



Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et Géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par

HALES ILHAM

MASSAID TASSADIT IMENE

Thème

**Caractérisations physico-chimiques et valorisation des rejets
de la raffinerie d'huile de CEVITAL**

Soutenu le 22/07 /2017 devant le jury composé de :

Président : Mme. Z.SOUICI	M .C.B	U.A.M. B
Promoteur : Mme.N. BOUZIDI	M.C.A	U.A.M. B
Examineur : Mr. B.AYADEN	M.A	U.A.M. B

Année Universitaire : 2016-2017

Remerciements

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur Mme N.Bouzidi maître de conférences à l'université de Bejaia qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et sa patience durant tout le long du travail. Nous tenons également à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance, tout particulièrement : Mme Z.SOUICI et Mr B. AYADEN pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous souhaitons exprimer notre gratitude à tous l'équipe de l'entreprise Cevital en particulier Mr HARFI Ismail et Mr Mebarki Nadir, nous vous remercions pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail et pour vos précieux conseils et remarques.

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui ont participé à réaliser ce mémoire ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

DÉDICACES

*À MES CHERS PARENTS, POUR TOUS LEURS SACRIFICES, LEUR AMOUR,
LEUR TENDRESSE, LEUR SOUTIEN ET LEURS PRIÈRES TOUT AU LONG DE
MES ÉTUDES,*

*À MES CHÈRES SŒURS AMINA ET IKHLAS POUR LEURS
ENCOURAGEMENTS PERMANENTS, ET LEUR SOUTIEN MORAL.*

*À MES CHERS FRÈRES, DAMINE ET RAYANE ... POUR LEUR APPUI ET LEUR
ENCOURAGEMENT.*

*À TOUTE MA FAMILLE POUR LEUR SOUTIEN TOUT AU LONG DE MON
PARCOURS UNIVERSITAIRE.*

*À TOUS MES AMIS, JUGURTA, FATEHT, HAND, MIDIET SA FEMME LAMIA,
FATMA, SOUMIA, IMEN, FAHIMA, SABIHA, CHAFIA ET EN PARTICULIER
BILOU.*

*QUE CE TRAVAIL SOIT L'ACCOMPLISSEMENT DE VOS VŒUX TANT
ALLÉGUÉS, ET LE FRUIT DE VOTRE SOUTIEN INFALLIBLE,*

MERCI D'ÊTRE TOUJOURS LÀ POUR MOI.

ILHEM

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très chers parents, votre courage, vos sacrifices ont été pour moi le meilleur soutien durant ce long Parcours, veuillez trouver dans ce travail une grande reconnaissance pour ce que vous avez entrepris à mon égard, et un fruit de toutes

Vos prières et vos efforts.

A mes chers frères et ma belle sœur

A ma très chère petite cerine

Je dédie tout particulièrement mes amies : Zakia et Ouissam, mes belles chères

Ghania et Sylia et Damia ,tina pour leur

Encouragements sans faille et leur patience.

Un grande merci pour ma binôme et amie Ilhem qui m'a aidée et soutenu.

A tous mes amis.

A tous mes collègues.

A toute ma famille.

Imene

Liste des abréviations

ODF : Oléine doublement fractionnée.

RN : Route nationale.

TDU : Les terres de décoloration usagées .

TWU : Des terres de winterisation usagées.

PME : Garages, pressing, entreprises de peintures.

DBO : Demande biochimique en oxygéné.

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO5 : Demande biochimique en oxygène sur cinq jours.

MES : L'analyse des matières en suspension

M.S : matières sédimentables.

PH : potentielle hydrogène.

STEP: Station de purification.

S.F.C : la société française de la céramique.

CDT : coefficient de dilatation thermique

PAF : Perte au feu.

H% : taux d'humidité.

IR: Spectroscopie infrarouge.

HCL : chlorure d'hydrogène.

DRX : L'analyse de diffractométrie des rayons.

Rm : retrait massique.

Rd : retrait dimensionnel.

RE : retrait en épaisseur.

Liste des abréviations

A% : pourcentage d'absorption.

Liste de tableaux

Tableau II.1 : les céramiques naturelles	29
Tableau III.1 : Composition chimique du kaolin KT2 [50]	36
Tableau III.2 : Résultats des taux d'humidité de la boue.....	39
Tableau III.3 : Résultat des pertes aux feux des boues	40
Tableau III.4 : Résultat d'analyse de la boue par spectrophotométrie IR.....	41
Tableau III.5 : Les pourcentages massiques de la matière première.....	43
Tableau IV.1: Pertes en masse des échantillons.....	51
Tableau IV.2: Retrait sur les diamètres des céramiques élaborées après cuisson.....	53
Tableau IV.3 : Retrait sur les diamètres des céramiques élaborées après cuisson.....	54
Tableau IV.4:L'absorption en eau des différentes éprouvettes selon leur pourcentage de rejet	56
Tableau IV.5: Perte en poids des pièces attaquées par HCl	58
Tableau IV.6 : Perte en poids des pièces attaquées par NaOH	59
Tableau IV.7 : les phases identifiées pour l'échantillon (0%R).....	61
Tableau IV.8 : les phases identifiées pour l'échantillon (5%R).....	62
Tableau IV.9 : les phases identifiées pour l'échantillon (10%R).....	63
Tableau IV.10 : les phases identifiées pour l'échantillon (15%R).....	64
Tableau IV.11 : Contraintes de compression et les modules de Young des différents échantillons.....	70
Tableau IV.12 : Résultats du HV des céramiques élaborées à base des rejets.....	71

Liste de figures

Figure III.1 : Diffractogramme X de l'échantillon de kaolin KT2 [50].....	36
Figure III.2 : spectre infrarouge de rejet.....	41
Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de rejet	42
Figure III.4: Kaolin de tamazert broyé.....	43
Figure III.5. : Phase solide et liquide de la boue	43
Figure III.6 : Composition des mélanges	45
Figure III.7 : Pastilleuse	46
Figure III.8 : L'effet du frittage sur les particules de la céramique [55].....	47
Figure III.9 : Photo d'une étuve et d'un four pour le frittage des pièces élaborer	47
Figure III.10 : Organigramme d'élaboration des céramiques a base des rejets	48
Figure III.11 : Présentation de pastilles cuites à 1300°C	48
Figure IV.1 : Retrait massique des échantillons après cuisson	52
Figure IV.2 : Pourcentage des retraits en diamètre des céramiques après cuisson	53
Figure IV.3 : Retrait d'épaisseur des céramiques après cuisson en %.....	55
Figure IV.4 :L'histogramme représentatif d'absorption en eau des céramiques	56
Figure IV.5 :L'histogramme des pertes en masses des pièces attaquées par HCl (1N).....	58
Figure IV.6 :L'histogramme de perte en poids des pièces attaquées par NaOH en %.	59
Figure IV.7. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (0% R).....	61
Figure IV.8. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (5% R).....	62
Figure IV.9. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (10% R).....	63
Figure IV.10. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (15% R).....	64
Figure IV.11 : Machine de traction universelle [56]	64
Figure IV.12 : Courbe de contrainte de compression en fonctionnement d'allongement de l'échantillon (0%rejet 100%kaolin)	66

Liste de figures

Figure IV.13 : Courbe de contrainte de compression en fonctionnement d'allongement de l'échantillon (5% rejet et 95% kaolin)	67
Figure IV.14 : Courbe de contrainte de compression en fonctionnement d'allongement de compression de l'échantillon (10% rejet et 90% kaolin)	68
Figure IV.15 : Courbe de contrainte de compression en fonctionnement d'allongement d'un échantillon (15% rejet et 85% kaolin).....	69
Figure IV.16 : Principe de la dureté Vickers HV [56]	71

Introduction général.....1

Chapitre I : Rejets issus du raffinage des huiles et issus de station d'épuration de Cevital

Introduction	3
I.1. les rejets issus du raffinage	3
I.1.1. La Fabrication des huiles végétales.....	3
I.1.1.1. Les rejets de la trituration.....	4
I.1.2. Raffinage des huiles alimentaires	5
I.1.2.1. Définition et rôle du raffinage.....	5
I.1.2.2. Les types de raffinage	6
A. La démulcination ou dégommege	7
B. La Neutralisation	8
C. Le lavage	10
D. Le séchage.....	10
E. La décoloration.....	11
F. La filtration	13
G. Le Décirage	14
H. Désodorisation	15
I. Lavage des effluents gazeux.....	16
I.2. Les rejets issus du traitement des effluents aqueux.....	17
I.2.1. Les eaux industrielles	17
I.2.2. Caractéristiques des eaux résiduaires	18
I.2.3. Traitement des eaux résiduaires	19
I.2.3.1. Description générale du procédé	20
I.2.3.2. Traitement physico-chimique.....	20
I.2.3.3. Traitement biologique	23
I.2.4. Soutirage des boues produites	24
I.2.4.1. Bassin de stabilisation	24
I.2.4.2. Procèdes de traitement des boues	24
I.2.5. Valorisation et élimination	26
I.2.5.1. Principales filières (en général)	26
Conclusion	27

Chapitre II : Généralité sur la céramique	
Introduction	28
II.1. Définition des céramiques	28
II.2. Types de céramiques	29
II.2.1. Céramiques naturelles	29
II.2.2. Céramiques traditionnelles	30
II.2.3. Céramique technique	30
II.3. Propriétés de la céramique	30
II.3.1. Propriétés physiques	30
II.3.2. Propriétés mécaniques	31
II.3.3. Propriétés chimiques	31
II.4. Fabrication et composition de la céramique.....	31
II.4.1. Composition des mélanges.....	31
II.4.2. procédés de fabrication	32
II.5. Domaines d'utilisations des céramiques	32
II.5.1. Application dans le secteur médical et optique	32
II.5.2. Applications dans le secteur aéronautique et spatial	33
II.5.3. Application dans le secteur de l'environnement.....	33
Conclusion	34

Chapitre III : Caractérisation physico-chimiques des matières premières	
Introduction.....	35
III.1. Caractérisations physico-chimiques des matières premières	35
III.1.1. Kaolin de Tamazert	35
III.1.1.1. Supposition chimique du kaolin.....	35
III.1.1.2. Analyse minéralogique	36
III.1.2. Rejet de station d'épuration de Cevital	37
III.1.2.1. Séparation solide/liquide.....	37
III.1.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	40
III.1.2.3. L'analyse de diffractométrie des rayons X (DRX)	41
III.2. Elaboration de la céramique à base des rejets de Cevital	43
III.2.1. Matières premières utilisés pour la fabrication de la céramique.....	43
III.2.2. Matérielles utilisés	43

III.2.3. Préparation de la matière première	43
III.2.4. Elaboration des céramiques à base des rejets.....	44
Conclusion	49

Chapitre IV : caractéristiques physico-chimique des céramiques élaborées .

Introduction	50
IV.1. Caractéristiques physiques.....	50
IV.1.1. Retrait après cuisson	50
IV.2. Caractéristiques chimiques	55
IV.2.1. Absorption en eau des céramiques élaborées	55
IV.2.2. Résistance des céramiques élaborées à l'attaque acide et basique	57
IV.3. Analyse minéralogique (DRX)	60
IV.4. Propriétés mécaniques	65
IV.4.1. Module de Young	65
IV.4.2. La dureté Vickers (Hv)	70
Conclusion.....	72
Conclusion générale.....	73

Introduction générale

La santé de l'homme et la qualité de l'environnement sont continuellement dégradées par la quantité croissante de déchets produits. Il est donc crucial d'améliorer la connaissance et l'information concernant l'économie de la prévention et de la gestion des déchets, y compris les effets en matière d'emploi et les avantages pour l'environnement [1]. On cherche aujourd'hui à valoriser les déchets, c'est-à-dire à les transformer pour être réutilisés, recyclés [2]. Désormais les déchets acquièrent une valeur d'échange positive sur les marchés et devient une ressource, une matière secondaire. Longtemps la gestion des déchets a été une affaire de proximité, elle est aujourd'hui au cœur des préoccupations politiques nationales et internationales.

Le groupe agroalimentaire Cevital de Bejaia fabrique et commercialise des huiles végétales, rejette à la fin de l'opération de raffinage un déchet qui a des caractéristiques et des filières de valorisation différentes.

Dans le but de la protection de l'environnement et l'économie de l'entreprise, l'usine de raffinage d'huile dispose d'une station d'épuration pour le traitement des effluents aqueux du site, à la fin de ce traitement il généré des déchets (boues) qui peuvent êtres valorisables dans plusieurs domaines (valorisation organique, énergétique...), Dans notre travail on s'intéresse à ce type de rejet pour le valorisé dans le domaine des céramiques.

La céramique se compose de matériaux naturels argileux tout en étant 100% recyclable. Ces matériaux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables.

De nos jours l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et en AL_2O_3 , connaissant un nouvel essor dans la céramique industrielle, artisanale, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des céramiques sanitaires ...etc. [3].

Cette étude s'intéresse à l'étape relative à la mise en forme, et plus précisément, celle correspondant à la stabilisation des mélanges. Il s'agit d'une étape déterminante dans le procédé de fabrication par voie sèche. Elle consiste à réaliser un mélange homogène de matières premières (kaolin, boue de station d'épuration).

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux matières premières locales actuellement exploitée par l'industrie de céramique, qui est le kaolin de tamazert. Et la boue de la station d'épuration de complexe Cevital.

Notre étude relève d'une démarche mixte de chimie minérale et de génie des matériaux. En effet, les travaux réalisés s'inscrivent dans une logique de compréhension des phénomènes physico-chimiques et cristallographiques ayant lieu durant les transformations de la céramique contenant les rejets de station d'épuration de Cevital.

A cet effet, l'objectif de notre travail porte sur deux axes :

Le premier axe porte sur les caractérisations physico-chimiques des matières premières.

Le second axe consiste à valoriser ce rejet en essayant d'élaborer des céramiques.

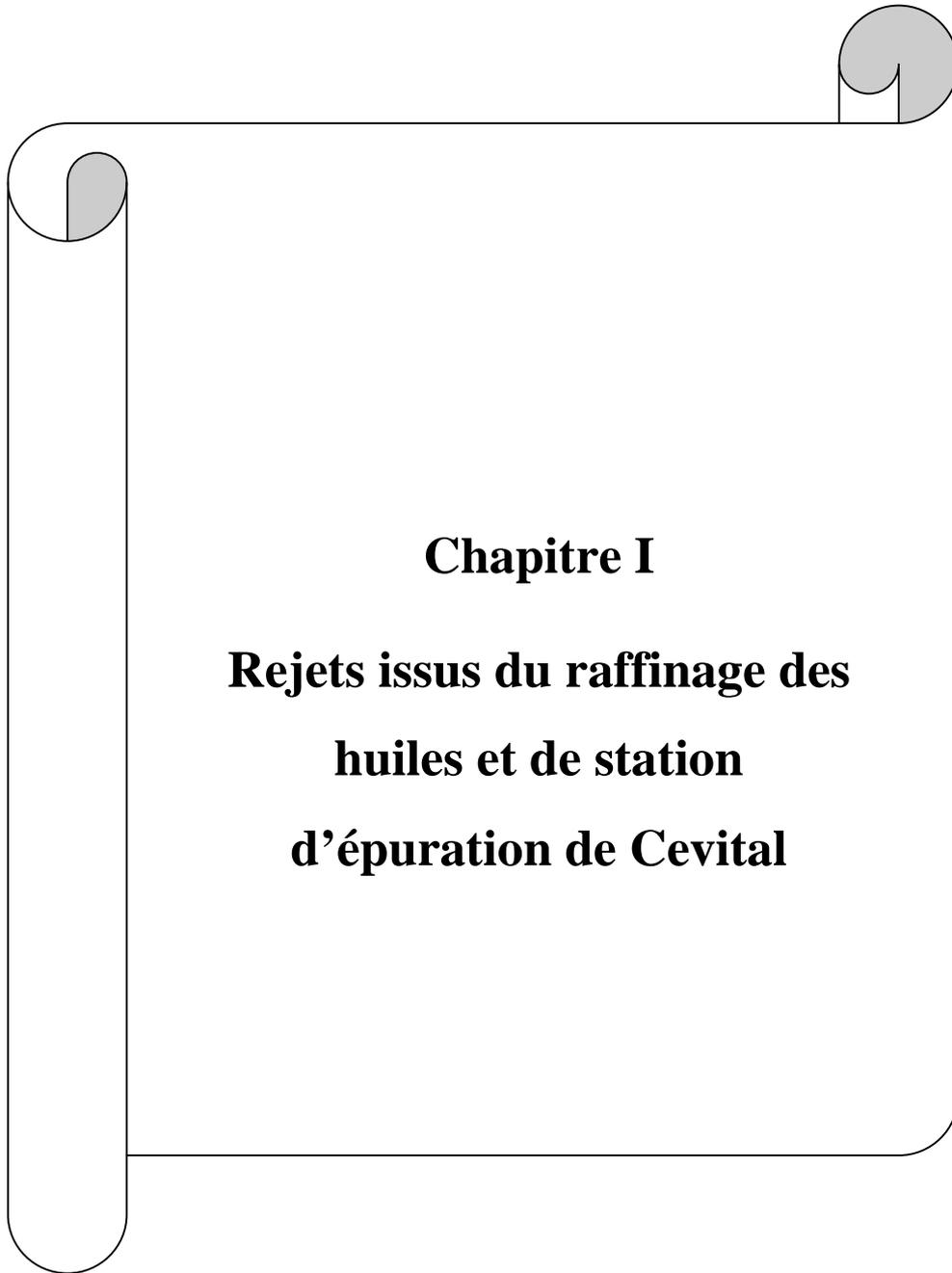
Ce présent travail réalisé sur cinq chapitres :

Après une introduction générale, on présentera dans le premier chapitre nous présentons les différents rejets issus de la fabrication et du raffinage des huiles alimentaires ainsi que les déchets de la station d'épuration (boues) et leurs domaines de valorisation.

Le deuxième chapitre comprend les résultats d'une étude bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des céramiques et leurs propriétés physiques et chimiques, leurs domaines d'utilisation...

Nous présentons dans le troisième chapitre les techniques expérimentales mises en œuvre pour les caractérisations des matières premières (kaolin de tamazert et les rejets). On présentera la technique de diffraction X (DRX), la spectroscopie infra rouge (IR), ainsi que l'humidité et les pertes au feu. En suite en passe à l'étape d'élaboration des céramiques a base des rejets par méthode de pressage d'un mélange en poudre afin d'effectuer le frittage des céramiques élaborées.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus des analyses physico-chimiques et minéralogiques comme l'attaque chimique (HCl, NaOH), l'absorption en eau, le retrait, la résistance mécanique et la diffraction par rayon X. nous terminons par une conclusion générale.



Chapitre I

**Rejets issus du raffinage des
huiles et de station
d'épuration de Cevital**

Introduction

La production d'huiles végétales génère un nombre important de rejets ayant des caractéristiques et des filières de valorisation différentes. La vente de certains rejets génère un gain financier non négligeable (tourteaux, huiles acides,...etc.), alors que la prise en charge des rejets peut entraîner des frais conséquents.

Les filières de valorisation de ces rejets sont en constante évolution. Elles dépendent de l'actualité réglementaire, mais également de l'émergence de nouvelles solutions techniques. Les industriels doivent sans cesse se tenir au courant des choix qui s'offrent à eux et déterminer la meilleure solution disponible pour leurs coproduits. Une valorisation efficace des rejets au sein des établissements peut être essentielle pour améliorer la performance économique des sites. On effectue l'épuration des eaux usées non seulement pour protéger la santé de la population et éviter les maladies contagieuses, mais aussi pour protéger l'environnement. Aujourd'hui, ce dernier but devient de plus en plus important et les techniques de traitement et les stations d'épuration évoluent constamment. Les traitements usuels (primaires et secondaires) ont été complétés par des traitements qui visent à éliminer le plus possible de substances nocives pour les écosystèmes (tertiaires).

Disposer de voies de valorisation pérennes économiquement viables et satisfaisantes au niveau environnemental est donc une préoccupation des industriels [4].

I.1. les rejets issus du raffinage

I.1.1. La Fabrication des huiles végétales

Le cycle de transformation des grains en huiles destinées à la consommation comporte les opérations suivantes [5] :

- La trituration : Après nettoyage des graines, elle donne par broyage et par pression d'une part de l'huile brute et d'autre part des tourteaux qui contiennent encore jusqu'à 12% d'huiles.
- L'extraction : Elle permet d'extraire le restant d'huile des tourteaux ;
- Le raffinage : Le raffinage des huiles brutes s'effectue en 3 opérations : la neutralisation, la décoloration et la désodorisation.

I.1.1.1. Les rejets de la trituration

Le rejet principal de la trituration est le tourteau (figure I.1). Le principal débouché de ce rejet est l'alimentation animale pour les tourteaux de colza, soja et tournesol [6]. Pour l'instant la demande en alimentation animale suit la croissance de production des tourteaux.

Cependant, la commercialisation des tourteaux à des fins alimentaires est soumise à de nombreuses réglementations.

Certains tourteaux peuvent être utilisés pour la production d'énergie. Le stockage des huiles brutes peut conduire à la sédimentation de particules solides appelées fonds de bac (figure I.1). Le gisement de ce rejet n'est pas constant, il dépend directement de la qualité de l'huile brute stockée. Les modes de valorisation sont variables, il peut être dirigé entre autre vers des filières de compostage ou d'incinération [7].

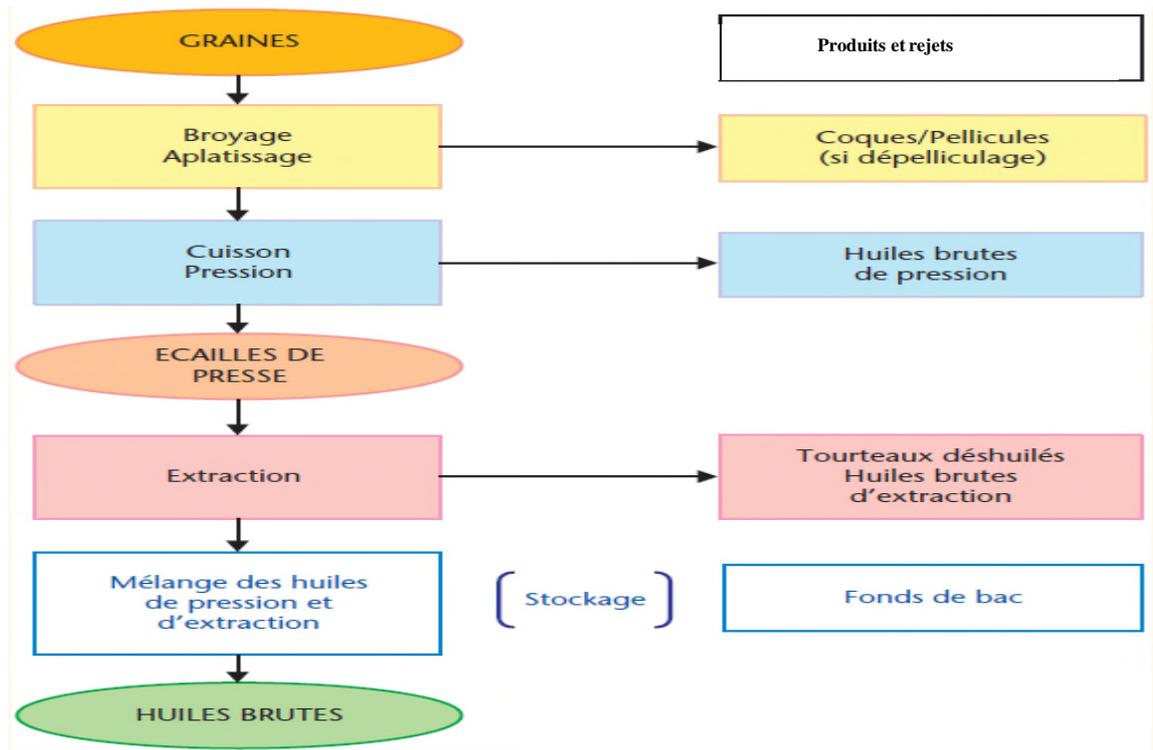


Figure I.1: Schéma du procédé de trituration.

I.1.2. Raffinage des huiles alimentaires

I.1.2.1. Définition et rôle du raffinage

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui servent à transformer l'huile brute en un produit comestible en éliminant les impuretés indésirables responsables du goût et de l'odeur désagréables et de leur mauvaise conservation [8].

En effet, les huiles contiennent de nombreux composés : certains sont très utiles (vitamines, insaponifiables, ...), d'autres sont nuisibles à leur qualité comme les acides gras libres, pigments, agents odorants, les produits d'oxydation, les produits toxiques (tels que pesticides, glycosides) mais également les phospholipides ainsi que les métaux (tels que fer et cuivre) présents à l'état de traces et généralement liés à des composés organiques [9].

Le raffinage consiste donc à éliminer au mieux ces composés afin d'obtenir une huile aux qualités organoleptiques et chimiques satisfaisantes.

I.1.2.2. Les types de raffinage

- **Raffinage physique**

Le raffinage physique des huiles brutes supprime les inconvénients de la neutralisation par la soude. Il s'agit en fait d'un entraînement à la vapeur des acides gras, sous vide poussée, à une température supérieure à 235°C. Les seules pertes du procédé résident dans les gouttelettes d'huile entraînée par le courant de vapeur, et d'une partie des acides gras distillés. Dans des appareils bien dimensionnés les pertes n'atteignent pas 10% de la qualité d'acides gras libres présents initialement dans l'huile brute [10].

- **Raffinage enzymatique**

Le dégomme enzymatique consiste à convertir les phospholipides non hydratables en phospholipides hydratables, qui peuvent être éliminés avec les mucilages par centrifugation [11].

- **Raffinage chimique**

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle. Dans les deux cas elles doivent être traitées tant pour leur donner la qualité correspondant au but poursuivi que pour faciliter leur conservation [12].

Les huiles comestibles subissent un raffinage chimique plus complet que les autres huiles à destination industrielle. Les opérations essentielles du raffinage sont les suivantes :

- La démucilagination.
- La neutralisation.
- Le lavage.
- Le séchage.
- La décoloration ou le blanchissement.
- La filtration.
- Le Décirage.
- La désodorisation

A. La démucilagination ou dégomme

Les mucilages sont les phospholipides, les protéines et les autres impuretés colloïdales présents dans l'huile brute. Cette étape consiste à hydrater les phospholipides et les matières mucilagineuses à une certaine température dans le but de réduire leur solubilité dans l'huile et ainsi faciliter leur élimination. Un acide du type phosphorique ou citrique est avantageusement ajouté à une température entre 60 à 90 °C [13] car il améliore la cinétique et permet la transformation des phospholipides non hydratables en hydratables.

L'élimination parfaite du phosphore est une opération très importante pour obtenir une bonne qualité de l'huile. Les principaux inconvénients des phospholipides sont présentés comme suit :

- Ils forment en présence d'eau des précipités peu souhaitables dans le produit fini.
- Les phospholipides sont souvent liés à des métaux lourds comme le fer et le cuivre qui sont de puissants catalyseurs d'oxydation, surtout le cuivre qui présente une activité dix fois supérieure à celle du fer.
- Ils présentent des propriétés émulsifiantes (pertes au raffinage).
- Ils réduisent le rendement lors de l'opération de filtration (colmatage des filtres).
- Ils réduisent l'activité des terres de blanchiment.
- Leur présence conduit à des phénomènes de mousse lors de l'opération de désodorisation.
- Ce sont de puissants inhibiteurs des catalyseurs d'hydrogénation.

La démucilagination sert à éliminer aussi les Sucres libres et glycolipides, les pigments et notamment les chlorophylles, les composés protidiques. Les matériaux hydratés précipitent dans l'huile après le refroidissement et sont éliminés par centrifugation.

Les principaux facteurs qui influencent l'efficacité de dégomme sont la concentration d'acide, la température et le temps d'opération [13].

L'huile brute (froide) venant du bac de stockage passe par un échangeur à plaques à contrecourant, elle est préchauffée à 70°C avec l'huile désodorisée (chaude), avant de la refouler à la cuve de lancement.

L'huile est ensuite filtrée dans un filtre à double corps contenant chacun d'eux un tamis pour éliminer les substances grossières, puis chauffée à 85 -90°C dans un échangeur à

Plaque avec de la vapeur des eaux adoucies venant de la chaudière, cette opération a pour but de diminuer la viscosité de l'huile qui va être pompée vers le bac de contact.

Ensuite, l'opération se poursuit par injection de l'acide phosphorique par une pompe doseuse. L'huile et l'acide sont ensuite fortement agités dans un premier mélangeur pour avoir un mélange intime, avant de le refouler vers le bac de contact dans lequel il va séjourner pendant 30 minutes, ce temps de séjour est suffisant pour le gonflement des mucilages afin d'obtenir une bonne séparation.

- **Les rejets issus de dégomme**

Un résidu appelé gomme est récupéré à l'issue de la centrifugation des huiles lors du dégomme acide. Ces gommes sont principalement valorisées pour leur contenu en lécithine [14].

B. La Neutralisation

Il convient également d'éliminer de l'huile les acides gras libres qui lui donnent un mauvais goût et nuisent à sa conservation. La neutralisation à la soude reste de loin la méthode la plus employée pour séparer les acides gras libres [7,15].

Outre son effet neutralisant, la soude permet de débarrasser l'huile de la quasi-totalité des phospholipides restant, et d'éliminer les traces métalliques (fer et cuivre) qui sont des catalyseurs d'oxydation, donc des accélérateurs du rancissement [13]

Enfin la soude a un effet décolorant parce qu'elle détruit un grand nombre de pigments et de composés colorés d'origine oxydative [16].

- **Le Procédé de réalisation**

- A l'aide d'une pompe doseuse, la soude est injectée dans l'huile sortante du bac de contact (le débit de la soude à injecter à l'huile est déterminé par le calcul).

- Pour éliminer tout risque de saponification parasite le mélange d'huile et de soude passe dans un mélangeur à grande vitesse avant d'être envoyé vers un premier séparateur destiné à séparer la pâte de neutralisation (phase lourde) de l'huile (phase légère).

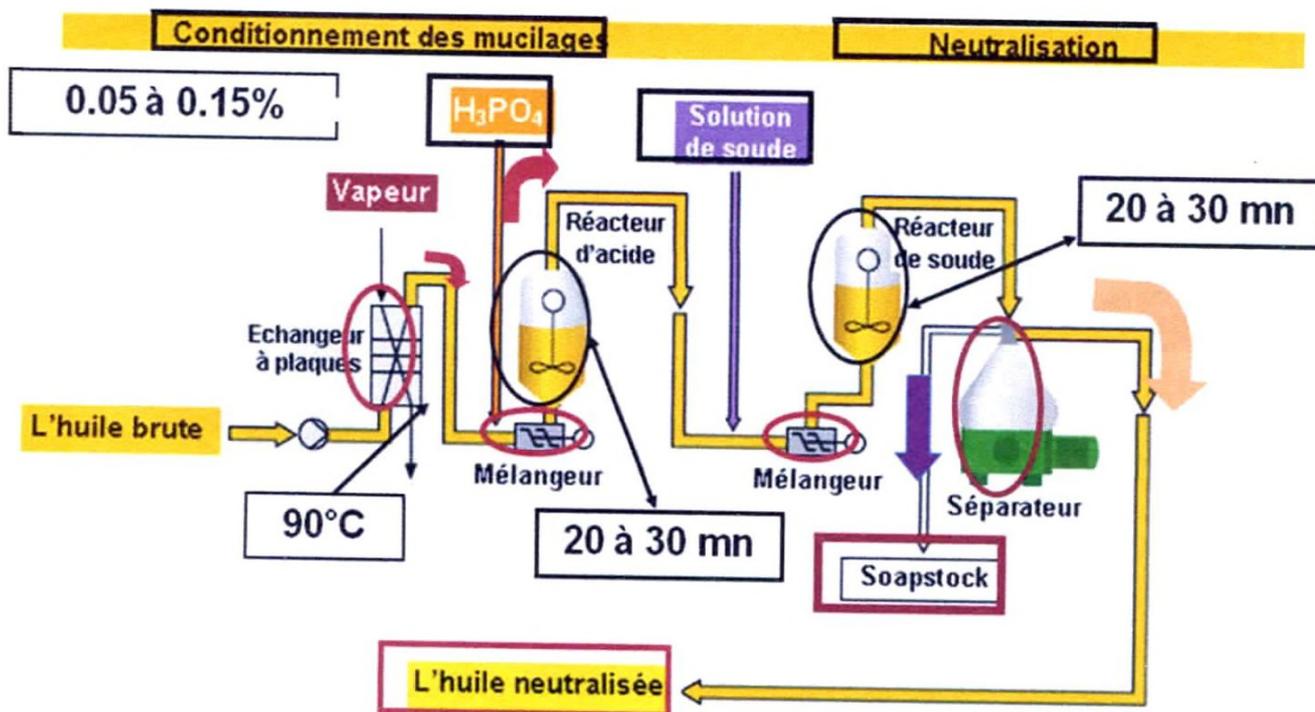


Figure I.2 : Schéma de la neutralisation de l'huile de soja [13].

- **Les rejets issus de neutralisation**

Les pâtes de neutralisation sont issues de la neutralisation des huiles à la soude. Le gisement national est difficile à évaluer étant donné que les quantités peuvent varier en fonction de la qualité des huiles brutes (acidité). Les pâtes de neutralisation sont généralement décomposées lors d'une opération dite de « cassage des pâtes ». Il s'agit d'une réaction consommatrice d'énergie délicate à mener, et générant des vapeurs sulfuriques. Ce traitement produit des « huiles acides », valorisées en alimentation animale. Cette opération peut être réalisée en interne directement sur le site de production d'huiles végétales ou par une entreprise extérieure. Les pâtes peuvent également être expédiées sans traitement préalable, pour être valorisées dans des entreprises extérieures (production de savons, alimentation animale, etc.). Cependant, ce mode de valorisation reste minoritaire [7].

C. Le lavage

Le lavage des huiles qui viennent de la neutralisation a pour but d'éliminer les substances alcalines (savons et soude en excès), ainsi que les dernières traces de métaux, de phospholipides et autres impuretés [17].

- **Le Procédé de réalisation**

L'huile neutralisée reçoit 7 à 15% d'eau chaude à 90°C acidifiée avec l'acide citrique (pour faciliter le lavage par action sur les savons et par augmentation de leur densité), Ensuite le mélange passe dans un mélangeur, puis subit une centrifugation pour séparer l'eau savonneuse de l'huile lavée dans séparateur auto-débordeur .

- **Les rejets issus de lavage**

Les eaux de lavage sont rejetées lors du lavage des huiles après neutralisation. Elles sont riches en savons. Elles sont traitées en station d'épuration [7].

D. Le séchage

Cette opération a pour but d'éliminer l'humidité présente dans l'huile lavée, car l'humidité diminue l'activité de la terre décolorante dans l'étape de décoloration et peut provoquer aussi un colmatage rapide des filtres dans l'étape de filtration, surtout en présence de savon. [18].

- **Le procédé de réalisation**

L'huile lavée à une température de 90°C est pulvérisée dans une tour verticale maintenue sous vide dite sécheur.

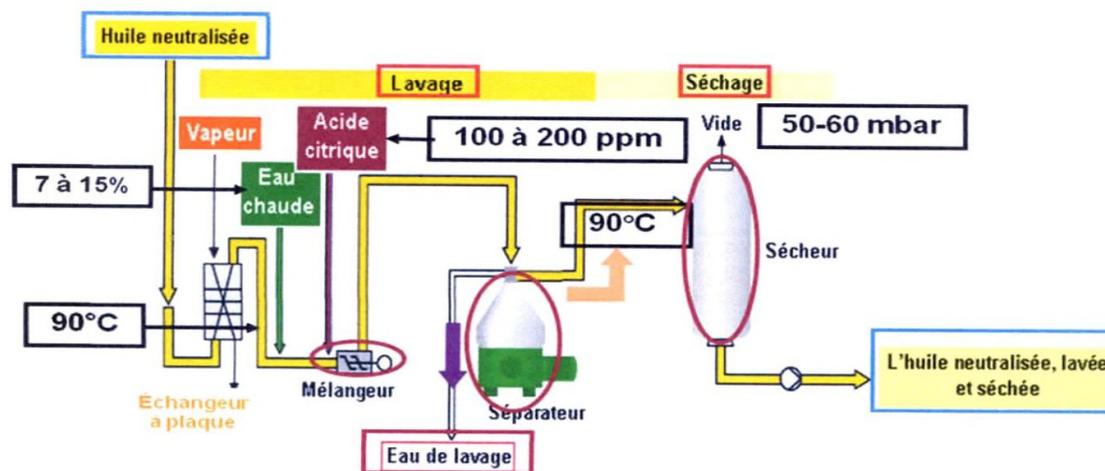


Figure I.3: Schéma de décoloration de l'huile de soja [13].

E. La décoloration

La décoloration est l'étape la plus critique et la plus importante car elle contribue à améliorer l'aspect, l'odeur, le goût et la stabilité des produits finis. Au cours de ce traitement, les substances indésirables encore présentes dans l'huile (démucilaginés et neutralisée) sont éliminées par adsorption. Ces substances, malgré leur faible concentration dans l'huile, dégradent sa qualité organoleptique par l'altération de son goût et de sa saveur et affectent aussi sa valeur marchande en lui donnant une couleur déplaisante pour le consommateur. Cette couleur de l'huile provient des pigments de chlorophylle et de carotène et leurs dérivés. Après ces traitements, des résidus de savons, d'acides gras libres, de phosphatides et des traces de métaux peuvent également rester dans l'huile [19].

Le rôle de l'étape de décoloration est de débarrasser l'huile de ses impuretés et lui rendre sa brillance et sa limpidité. Pour ce faire, les raffineries d'huile alimentaires font appel à des terres décolorantes et à moindre degré de charbons actifs qui sont des matériaux à grand pouvoir d'adsorption. Les terres décolorantes sont préférées pour leur faible coût d'achat et leur grand pouvoir d'absorption vis-à-vis des composants cationiques ou de nature polaire [19].

- **Procédé de réalisation**

L'huile séchée passe directement vers un échangeur pour atteindre une température de 90°C, puis dosée à nouveau par l'acide citrique pour décomposer les traces de savon qui restent.

Ensuite l'huile passe vers un mélangeur de la terre active afin d'adsorber les pigments colorés, pour avoir un bon mélange il faut un temps de contact de 20min.

L'opération se fait à une température de 105°C et un vide de 50-60 mbar (pour empêcher l'oxydation qui est favorisée par la dispersion de l'huile sur les particules de la terre). Une agitation efficace assure un bon contact entre l'huile et la terre, elle empêche aussi les dépôts au fond du décolorateur et permet de limiter le temps de réaction à 30 min.

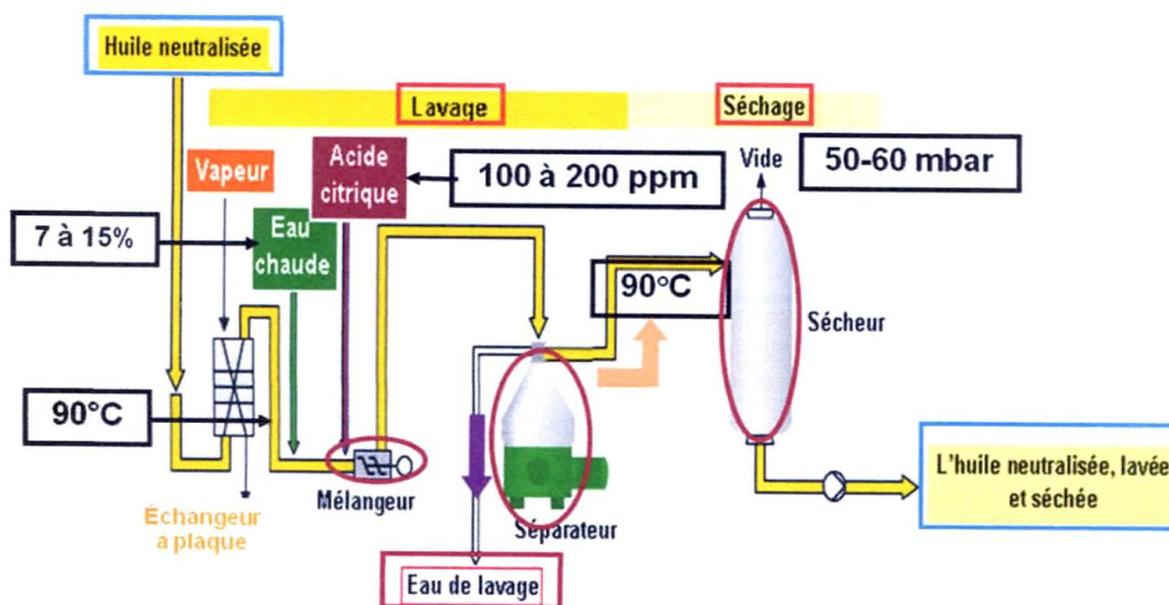


Figure I.4: Schéma de lavage et séchage [13].

- **Rejets issus de décoloration**

Les terres de décoloration usagées (TDU) sont des résidus de l'étape de décoloration permettant d'éliminer les pigments contenus dans les huiles. Du charbon actif est utilisé occasionnellement en mélange avec les terres de décoloration. La teneur en charbon actif est comprise entre 3,5 et 10 % de la terre usagée.

Ces terres sont généralement compostées ou valorisées en méthanisation [7].

F. La filtration

La filtration se fait dans des filtres à plaques, elle a pour but de séparer l'huile de la terre usée à travers un milieu poreux constitué de la toile filtrante, dont le diamètre des pores est inférieur au diamètre des particules de la terre ce qui empêchent le passage des matières solide en permettant l'écoulement du liquide seulement [20].

- **Procédé de réalisation**

-L'huile sortante de la décoloration doit être débarrassée de la terre usée qu'elle contient en suspension.

Au sein de Cevital, on utilise des filtres à plaques appelés NIAGRA. Deux filtres sont disponibles et s'alternent sur la réalisation de l'opération.

-Les plaques permettent la filtration de leurs deux côtés. Elles envoient ensuite l'huile par un canal central qui rejoint une conduite en provenance de toutes les plaques, après l'huile sort du filtre.

-Après la filtration sur plaques, et pour s'assurer que l'huile ne contient plus de terre ou des matières en suspension, on la fait passer dans un des deux filtres à poche «Filtration de sécurité», fonctionnant alternativement. L'huile filtrée est ensuite stockée dans un réservoir.

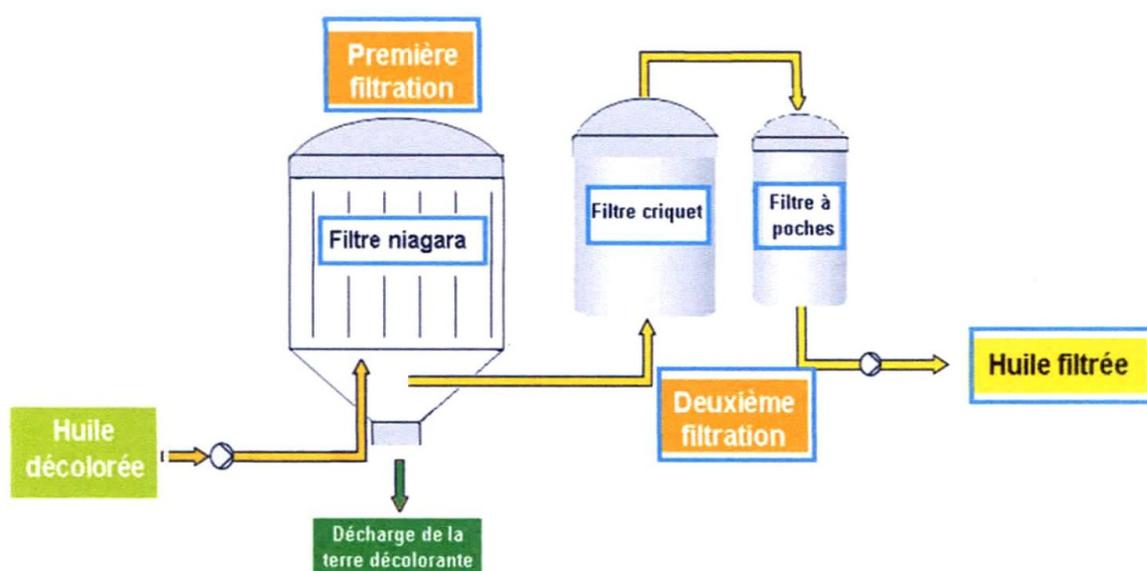


Figure I. 5 : Schéma de filtration des huiles alimentaire [13].

- **Les rejets issus de filtration**

Quand le filtre est chargé en terre usée, le gâteau se dépose sur les plaques et la filtration devient difficile, donc il doit être débarrassé de son gâteau. Pour cela, on envoie de la vapeur chaude pour le sécher, puis on envoie de l'air comprimé pour créer une vibration des plaques qui vont faire tomber le gâteau séché qui sera envoyé dans un bassin puis vers les déchets [21].

G. Le Décirage

Des huiles, telles l'huile de tournesol ou l'huile de grignon d'olive contiennent des cires qui sont des esters d'acides gras. A basse température, ces cires confèrent un aspect trouble à l'huile. Il est donc essentiel d'éliminer ces éléments avant l'embouteillage et la commercialisation de l'huile.

- **Procédé de réalisation**

Le raffinage de l'huile de tournesol diffère du raffinage de l'huile de soja par cette opération de purification, après les autres opérations sont les mêmes.

L'huile de tournesol neutralisée passe par les étapes suivantes :

- Un 1er refroidissement dans un échangeur 1 huile-huile (l'huile froide sortant du Décirage va refroidir l'huile chaude qui vient de neutralisation).
- Un 2^{ème} refroidissement dans un échangeur huile-eau jusqu'à 11°C.

Ensuite, l'huile froide est injectée par une 2^{ème} soude 15-16 degré baumé afin de créer plus de savons qui vont jouer le rôle de combinaison des cires.

- Un 3^{ème} refroidissement dans trois maturateurs avec l'ajout de l'eau pour bien cristalliser les cires sous forme de cristaux pour faciliter la séparation, sachant que l'huile passe d'un maturateur à l'autre dans un circuit plus long pour avoir un temps de séjour.
- L'huile sort à une température de 8°C du 3^{ème} maturateur et passe dans un échangeur thermique huile-eau à 25°C pour augmenter la température de l'huile à 15-16°C.

La séparation des cires (partie lourde) de l'huile (partie légère) se fait à l'aide de la force centrifugeuse du séparateur.

- **Les rejets issus de Décirage**

Cette étape génère des terres de winterisation usagées (TWU). Ces terres sont généralement mélangées avec les TDU [22].

H. Désodorisation

Le type de la désodorisation étant d'obtenir un produit sans odeur ni goût désagréable, de couleur clair, de faible acidité et exempt de peroxyde, la qualité de l'huile désodorisée doit reprendre à des valeurs normalisées en goût, couleur, acidité, indice de peroxyde et stabilité oxydative [20].

- **Procédé de réalisation**

-L'huile décolorée ou décriée venant du réservoir de stockage est pompée d'abord vers un filtre puis vers un échangeur à plaque (N°1) ou elle sera préchauffée par l'huile déjà désodorisée jusqu'à une température de 140°C. Elle est ensuite envoyée vers un dégazeur ou elle va subir une désaération et élimination des traces d'eau sous l'effet du vide. Puis l'huile passe par un échangeur à plaque (N°2) ou elle sera chauffée par l'huile désodorisée, après elle passe par un échangeur tubulaire (huile- vapeur jusqu'à une température de 190°C).

-Ensuite, l'huile s'écoule dans un réchauffeur d'huile qui permet son chauffage à 210-220°C par le fluide thermique de la chaudière.

Après, l'huile réchauffée entre dans le désodoriseur qui comporte 5 étages, il est de forme cylindrique verticale pour éliminer les composés odoriférants volatils, puis elle subit une injection de la vapeur sèche dans chaque étage sauf le 5ème de bas du désodoriseur, car elle est considérée comme un réservoir, afin de favoriser le barbotage de l'huile (agitation continue). L'opération se fait toujours sous vide et soumise à une haute température qui varie entre 220 et 260°C.

-L'huile désodorisée coule du dernier compartiment du désodoriseur vers un filtre pour empêcher les impuretés qui sont formées sous l'effet de haute température, puis elle passe par l'échangeur à plaque (N°2),

-Puis vers l'échangeur à plaque (N°1) pour diminuer sa température, ensuite elle se refroidit encore par son passage dans un échangeur à plaque (l'huile désodorisée - l'huile brute à 25°C), enfin l'huile passe par un 2ème échangeur à spirale ou le refroidissement est assuré par l'eau, elle sort avec une température inférieure à 50°C.

-Finalement, l'huile se dirige vers les filtres de sécurité qui permettent d'éliminer les dernières traces de terre usée ayant échappé aux filtres NIAGRA pour produire une huile fine et brillante. Cette dernière opération est appelée : polissage de l'huile.

- **Les rejets issus de désodorisation**

Les condensats de désodorisation sont obtenus lors du lavage des vapeurs issues de la désodorisation. Les condensats sont valorisés pour leur contenu en molécules d'intérêt (stérols, tocophérols, etc.) pour des applications alimentaires ou cosmétiques [7].

I. Lavage des effluents gazeux

Une récupération quasi complète des acides gras entraînés par les effluent gazeux est rendue possible par le lavage de ces effluents avec des acides gras refroidis dans le système combiné condenseur-séparateur.

Les acides gras recueillis dans le fond du séparateur sont envoyés par la pompe de circulation d'acides gras vers les atomiseurs placés dans le flux des gaz. L'excès d'acides gras accumulés est envoyé périodiquement vers la section 24 [17].

❖ Résultat de raffinage

Le raffinage permet d'obtenir une huile débarrassée de ses impuretés, dont la saveur est discrète et agréable, et qui présente toutes les garanties sur le plan de l'hygiène alimentaire.

I.2. Les rejets issus du traitement des effluents aqueux

I.2.1. Les eaux industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures [19].

Certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles sont mêlées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des usines de dépollution. Les grandes entreprises sont toutes équipées d'unités de traitement interne. En vingt ans, la pollution industrielle a été réduite de moitié. Ce sont actuellement les PME (garages, pressing, entreprises de peintures ...) qui produisent plus de 90% de la pollution par déchets toxiques [23].

L'eau est utilisée dans le raffinage des huiles en tant que :

- Eaux de processus : préparation des solutions acides et basiques des étapes de neutralisation.
- Du raffinage : étapes de lavage du raffinage.
- Eau de refroidissement : en systèmes fermé ou ouvert.
- Eau pour la production de vapeur.
- Eau de nettoyage.

L'usine de raffinage d'huile dispose d'une station d'épuration pour le traitement des effluents aqueux du site. Un traitement physico-chimique de type aéroflotateur est installé en amont de cette station.

I.2.2. Caractéristiques des eaux résiduaires

La composition de la plupart des eaux de rejets se définit comme suit :

- Durant la phase de traitement des eaux résiduaires par le système dit aux (boues activés), seule la partie organique et en particulier la fraction biodégradable sera assimilée et dégradée.
- La concentration des composés organique présent dans l'eau est exprimée en DCO (demande chimique en oxygène) et DBO (demande biochimique en oxygéné).
- La demande biochimique en oxygène (DBO) exprimée en mg d'oxygène par litre. Elle exprime la quantité de matières organiques biodégradables présentes dans l'eau. Plus précisément, ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie.
- Pour mesurer ce paramètre, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommé au bout de cinq jours. C'est la DBO5 demande biochimique en oxygène sur cinq jours.
- Le terme DCO comprend la partie oxydable par voie chimique .ceci comprend la fraction organique biodégradable ainsi que le gros de la fraction organique non biodégradable (mais oxydable), et certain autres molécules (oxydes,..).
- La fraction organique peut être présente sous forme dissoute (sucres,..) ou non dissoute, cette fraction est insoluble ou solide. Les solides sont présent soit en suspension (particules colloïdales telles que macromolécules, agrégats matériel cellulaire,..) dans l'eau, soit décantent (solides sédimentables).
- La fraction organique peut être présente sous forme d'émulsion (lipides, graisse...).
- La fraction peu ou non biodégradable en suspension (MES) peut être partiellement retenue dans une installation à boue activées.
- La fraction minérale se présente sous forme de matières insolubles (sables, argiles) ou de matières dissoutes (sels solubles).

- Une partie des sels minéraux et assimilée ou transformée par les boues activées (phosphate, ammonium) et est même indispensable pour une bonne activité des micro-organismes.
- En dehors des phosphates et de l'azote, seules des quantités minimales de minéraux sont nécessaires pour les boues activées de sorte qu'une très faible quantité de la fraction minérale dissoute (sulfates, métaux) est retenue par le traitement.
- La partie minérale insoluble non éliminée par le prétraitement éventuel, peut être retenue totalement ou partiellement dans le système à boues activées, suivant sa densité.
- Des composés minéraux importants pour le procédé à boues activées sont les fractions azotées et phosphorées .car elles doivent être présentes en concentration suffisante pour garantir le fonctionnement optimal de la population microbienne.
- Les composés insolubles, organiques ou minéraux, sont quantifiés par l'analyse des matières en suspension (MES). La fraction sédimentaire est décrite comme « matières sédimentables (M.S) ».
- Un autre paramètre important est le PH de l'eau résiduaire, sachant que les bactéries présentes dans le bioréacteur sont actives que dans une gamme de PH limités [24].

I.2.3. Traitement des eaux résiduaires

L'objectif d'un traitement physico chimique en tant que prétraitement est de séparer les matières grasses en suspension et en émulsion et aussi les matières en suspension de nature autre et de les ramener à des valeurs (MES) inférieure à 1000ppm au moins.

Le traitement biologique des eaux résiduaires est une induction forcée et contrôlée de procédés naturels. C'est un procédé de dégradation des composés organiques, azote et phosphore des micro-organismes.

Il est basé sur l'oxydation des composés organiques. Ces composés sont métabolisés en CO₂ et en cellules bactériennes (la biomasse) [24].

I.2.3.1. Description générale du procédé

Le traitement des effluents se subdivise en plusieurs étapes :

- Prétraitement physico-chimique.
- Bassin tampon.
- Traitement biologique.
 - Cuve d'aération des boues produites.
 - Compartiment de sédimentation (décanteur).
- Soutirage des boues produites.
- Bassin de stabilisation.
- Epaisseur.
- Table d'égouttage.

I.2.3.2. Traitement physico-chimique

L'influent brut est prétraité par coagulation-floculation-flottation afin d'éliminer les matières grasses.

Les matières grasses sont particulièrement néfastes au procédé biologique à cause d'une part de leur tendance de s'adhérer aux floccs (et entrainer ainsi leur flottation), à favoriser le développement de bactéries filamenteuses et d'entrainer la formation de mousse. D'autre part, les matières grasses dissoutes (phosphatides,..) ne constituent pas le substrat préféré des micro-organismes [24].

La figure 3 met en évidence les principes du traitement physico –chimique.

a. Coagulation

La coagulation provoque la déstabilisation des particules en suspension afin de faciliter leur agglomération [25].

Elle est assurée par des coagulants minéraux ou organiques qui neutralisent ou inversent les charges de surface des matières en suspension [26].

Les principaux facteurs influençant le processus de coagulation sont :

- Le PH

Ce paramètre influe considérablement sur le processus de coagulation, en effet pour chaque eau, il existe une gamme de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement.

Cette gamme dépend de la nature du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter [27].

- Les sels dissous

Les sels contenus dans une eau influent sur la coagulation car ils provoquent une modification de la gamme de pH optimal, une modification de la quantité de coagulant et une modification du temps requis pour la floculation [28].

La coagulation a pour but de casser l'émulsion des matières grasses en rompant l'équilibre entre la répulsion électrostatique et l'attraction moléculaire. Elle est effectuée par l'ajout de sels de fer ou d'aluminium, initiant ainsi la formation de micro floes. Cette réaction s'effectue généralement à pH acide ou neutre (4-7), suivant le coagulant utilisé. La cuve de coagulation est généralement munie d'un agitateur à grande vitesse afin de mélanger le coagulant (quantité réduite).

b. Floculation

La floculation a pour but l'augmentation de la probabilité de contact entre les particules déstabilisées afin de former des floes. Cette opération est assurée par des floclants constitués généralement de polymères à haut poids moléculaire possédant des groupes réactifs de charge inverse à celle de la suspension à traiter [29].

La floculation s'effectue par ajout de floclant (polyélectrolyte) à une eau préalablement coagulée. Le floclant induit la formation de grands floes, qui peuvent ensuite être séparés par décantation ou flottation. Le procédé s'effectue généralement à pH neutre (suivant le type de floclant). De nombreux types de polymères sont actifs dans une marge de pH passablement large. Elle est parfois effectuée dans une cuve munie d'un agitateur lent afin de favoriser la formation de grands floes. (Une agitation brusque risquerait de rompre les floes).

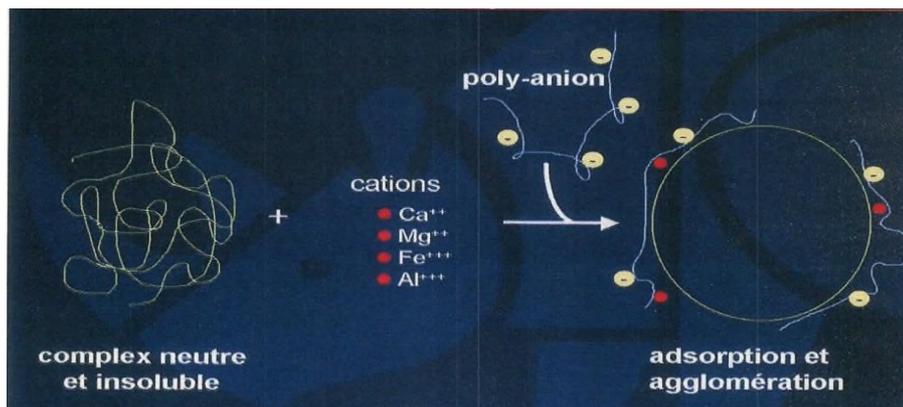


Figure I.6 : Principe de traitement physico-chimique [24].

c. Flottation à air dissous

Le système de flottation à l'air dissous est un procédé qui accélère à l'aide de microbulles la flottation des floccs et des solides en suspension non (ou difficilement) séparables par les procédés de séparation gravitaire. Les bulles sont formées en pressurant tout du débit traité dans un ballon de saturation, et en le saturant en air jusqu'à l'équilibre. L'eau pressurisée est ensuite dirigée vers le flottateur qui lui travaille à pression atmosphérique. Le différentiel de pression entre le ballon de saturation et le flottateur donne lieu, suivant la loi HENRY, à la formation de micro-bulles qui entraineront durant leur parcours vers la surface les particules de matières grasses et les solides en suspension difficilement séparables par simple gravité.

Les matières flottées s'accumulent à la surface du flottateur. Un réacteur des évacue régulièrement vers un bac de récolte.

L'objectif de ce procédé est donc de séparer les matières grasses en suspension et en émulsion [24].

d. Bassin tampon

La fonction du bassin tampon est l'homogénéisation des eaux brutes en ce qui concerne débit et la qualité (DBO, DCO, PH, nutriment).

Les eaux sont homogénéisées dans le tampon par agitation avec ou sans apport d'air selon le désir d'autorisé ou d'éviter phénomène de fermentation.

Les mélangeurs immergés sont utilisés dans le premier cas, des hydro-éjecteurs dans le second [24].

I.2.3.3. Traitement biologique

Dans le traitement biologique les eaux brutes sont mises en contact avec les boues activées. Les boues se composent d'une diversité énorme de micro-organismes.

La majorité de ces organismes sont captés dans des floccs qui se forment par la coopération entre bactéries floconneuses, filamenteuses et mucus. Ainsi que des protozoaires, rotifères, champignons, molécules organiques (polymères, protéines, hydrates de carbone,...) et composées inorganiques divers.

Boues activées se composent généralement de 60 à 80% de matières organiques (protéines, hydrates de carbone,...) et de 20 à 40% matières inertes (sels) [24].

a. Métabolisme

Le procédé de dégradation aux boues activées se compose de différentes phases :

- adsorption /absorption

Les produits organiques sont adsorbés par les floccs et sont ensuite absorbée par les cellules bactériennes.

- métabolisation

Les produits sont métabolisés, c'est-à-dire qu'une partie est oxydée (en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) pour la génération d'énergie et que l'autre partie est convertie en matériel cellulaire.

Les réactions biologiques se subdivisent en deux groupes principaux, l'assimilation et la dissimilation.

L'assimilation regroupe toutes les réactions qui ont pour but d'incorporer les composés dissous dans la biomasse.

La dissimilation, par contre est l'ensemble des réactions qui produisent de l'énergie en oxydant de la DBO en CO_2 et en H_2O . Cette énergie est utilisée dans la réaction de l'assimilation. L'oxydation de la DBO est appelée « respiration de substrat » [24].

I.2.4. Soutirage des boues produites

Les micro-organismes métabolisent les matières organique, croissent et la quantité des boues l'installation augmente. Afin de maintenir la concentration des boues constante, on procède régulièrement au soutirage des boues en excès du système.

Le soutirage s'effectue en général à partir du compartiment de sédimentation, ou la concentration des boues est plus élevée [24].

I.2.4.1. Bassin de stabilisation

L'excès de boues activées est déchargé vers le bassin de stabilisation ou les boues sont aérées continuellement sans alimentation afin d'obtenir une digestion des boues, elles se minéralisent (Dégradation de la partie organique des micro-organique).la quantité des boues diminue et les boues deviennent plus faciles à épaissir [24].

I.2.4.2. Procèdes de traitement des boues

À la sortie des filières de traitement des eaux, les boues contiennent environ 95-99% d'eau.

Cette dernière se présente normalement sous deux formes :

- Eau libre : faiblement absorbée, peut être éliminée par déshydratation mécanique.
- Eau liée : attachée avec des bactéries ou d'autres particules, peut être éliminée par séchage thermique ($>105^{\circ}\text{C}$).

Le traitement des boues consiste donc tout d'abord à diminuer leur teneur en eau et à réduire de manière efficace leur charge polluante et fermentescible. Il s'agit de les préparer à une étape ultime de valorisation ou d'élimination.

Il existe quatre principales techniques qui peuvent être complémentaires : l'épaississement, la stabilisation (souvent associée à une hygiénisation), la déshydratation et le séchage [30].

a. Epaississement

L'épaississement est généralement la première étape du traitement des boues. C'est un procédé simple, consommant peu d'énergie. Il sert principalement à réduire le volume des boues brutes et constitue une étape préalable aux traitements suivants. Quelle que soit la technique utilisée, l'eau récupérée doit être recyclée en tête de station.

La méthode utilisée pour épaissir les boues est épaississement gravitaire (la décantation ou sédimentation) [31].

Diverses méthodes sont utilisées pour épaissir les boues :

- Epaississement gravitaire : la décantation (ou sédimentation)
- Epaississement dynamique :
 - La flottation.
 - La centrifugation.
 - Un système de drainage (gilles et table d'égouttage).

Les boues (stabilisées) sont concentrées par décantation gravitaire et raclées pendant plusieurs jours dans l'épaississeur. la concentration des boues peuvent augmenter de 2 à 6% [24].

b. Déshydratation et conditionnement

La déshydratation constitue la seconde étape de réduction du volume des boues sur les boues épaissies, stabilisées ou non, afin d'obtenir une siccité des boues plus poussée (en moyenne comprise entre 20 et 30 % selon la nature des boues).

La déshydratation présente plusieurs avantages :

Elle facilite le stockage et réduit donc le coût du transport, elle améliore la stabilisation (temps de séjour augmenté) et facilite une utilisation en agriculture [31].

Il existe plusieurs techniques de déshydratation mécanique :

- Filtres presses (la technique utilisée a Cevital).
- Centrifugeuse.

❖ Les filtres presses

Le filtre-presse est une technique de déshydratation qui consiste à exercer mécaniquement une forte pression sur la boue. Cette dernière libère l'eau interstitielle au Travers d'un filtre. Il se forme alors avec les solides retenus un «gâteau» plus ou moins sec.

Des réactifs de coagulation / floculation sont utilisés, leur fonction principale étant d'augmenter l'agglomération des particules. Cela permet de faciliter la filtration de ces particules. Le chlorure ferrique et la chaux sont les conditionnements les plus souvent choisis, mais il est aussi possible d'utiliser des électrolytes polymères. L'emploi de polymères et de toiles spécifiques facilite la dépose du gâteau, étape cruciale de la déshydratation.

Il faut ensuite effectuer un lavage des toiles : plus la boue est «biologique», plus le lavage ne doit être puissant. Ce lavage génère d'ailleurs d'importantes quantités d'eaux chargées en MES, qui sont réintroduites en amont de traitement.

Il existe quatre techniques de filtres presse différentes : les filtres à bandes, les filtres à plateaux, les filtres à membrane et les presses à vis [32].

c. Séchage

Le séchage est une opération unitaire du traitement des boues consistant à évaporer de l'eau libre et liée.

❖ Procédé

Les boues sont traitées à l'aide d'une table de d'égouttage en combinaison d'une presse à bande. Avant l'alimentation de la table d'égouttage, un polymère est dosé.

Une fois les boues déshydratées, la chaux vive est ajoutée dans le malaxeur afin d'augmenter la matière sèche finale [24].

I.2.5. Valorisation et élimination

I.2.5.1. Principales filières (en général)

a. Valorisation organique

La valorisation agricole était la principale voie d'élimination des boues des STEP. Il s'agit de la solution la moins onéreuse mais également la plus fragile en raison des difficultés liées à l'acceptation par le monde agricole de ces «déchets» devenus «produits» [33].

- Epannage des boues.
- Valorisation sous forme de compost.

b. Valorisation énergétique

Après une première déshydratation, les boues sont incinérées dans des fours spécifiques (solution dédiée) ou peuvent être mélangées avec d'autres déchets tels que des déchets ménagers et traitées dans des installations de traitement thermique de déchets non dangereux [34].

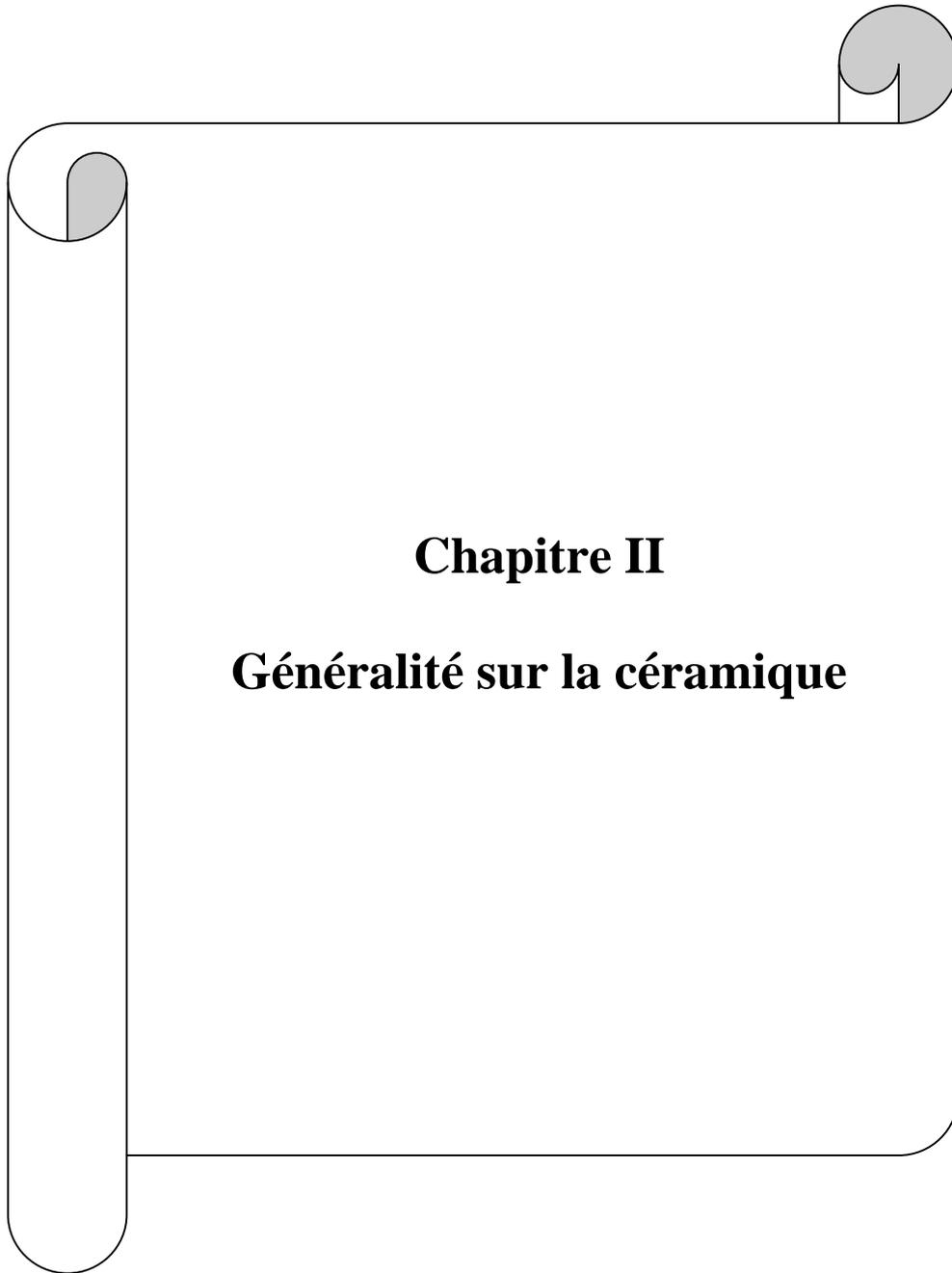
c. Stockage en ISDND

L'intérêt de cette voie d'élimination réside dans la valorisation éventuelle du biogaz produit par la fermentation anaérobie des boues dans l'ISDND (installation de stockage des déchets non dangereux) [32].

Conclusion

Le raffinage est un procédé de traitement des huiles brutes pour les rendre consommable, cette étape engendre des déchets qui peuvent être valorisés tel que les tourteaux, les terres décolorantes usagéesetc.

Dans le but de la protection de l'environnement et l'économie de l'entreprise, l'usine de raffinage d'huile dispose d'une station d'épuration pour le traitement des effluents aqueux du site, à la fin de ce traitement il généré des déchets (boues) qui peuvent êtres valorisables dans plusieurs domaines (valorisation organique, énergétique...), Dans notre travail on s'intéresse à ce type de rejet pour le valorisé dans le domaine des céramiques.



Chapitre II
Généralité sur la céramique

Introduction

Depuis l'existence l'être humain a pour but de satisfaire c'est besoin vitaux ; il c est consacré à la recherche et fabrication de nouveaux matériaux de plus en plus performants, tout d'abord pour son confort et son bien-être puis, pour des applications de plus en plus pointues.

L'art de fabriquer des poteries en modelant et en cuisant l'argile a été pratiquée par les Civilisations les plus anciennes (babyloniens, pharaonne, maya, grecque) et d'ailleurs l'examen des objets en terre cuite relevés au cours des fouilles est l'un des meilleurs outils dont disposent les archéologues (Bruno Fajal avec l'archéologie de la céramique).

La poterie remonte à au moins 15000 ans avant notre ère ; elle est devenue une industrie en Égypte depuis -5000ans et l'usage du kaolin est avéré en Chine depuis -4000 ans au moins. Le domaine des céramiques est traditionnellement lié à ceux des verres et des ciments [35].

II.1. Définition des céramiques

Les matériaux céramiques se composent principalement de matières plastiques : d'argile et de matières non plastiques : de feldspath et de quartz. Les minéraux argileux sont les composants principaux des matériaux céramiques [3].

Le terme céramique signifie souvent des objets rustique comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plus part des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mis en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (frittage).La plus part des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre microcristaux bien ordonnés (grains) reliaer par des zones moins ordonnées (joins de grains) [36].

La structure moléculaire des céramiques est parmi les plus complexes de toutes celles du monde minéral. Les liaisons entre les atomes, de type covalent ou ionique, sont très fortes.

En conséquence, du point de vue de la dureté, de la résistance thermique ou mécanique, les céramiques montrent une nette supériorité par rapport à la plupart des matériaux métalliques [35].

Cette définition ne concerne que la nature des matériaux céramiques, et ne décrit pas tant que procédé (ou art).

Les produits, l'art et les matériaux céramiques sont définis par la société française de la céramique (S.F.C) comme :

- Produit céramique : pièce constituée d'un matériau céramique, obtenue généralement par un procédé spécifique.
- Art céramique : procédé de fabrication consistant à façonner, à la forme désirée, un objet composé de poudres minérales, puis, par cuisson à haute température, à consolider cet objet dont la forme reste conservée.
- Matériau céramique : matériau solide, artificiel constitué de minéraux anhydrides cristallisés, éventuellement associés à une phase vitreuse formée par synthèse à haute température.

II.2. Types de céramiques

Il existe trois types de céramiques

- Céramique naturelle.
- Céramique traditionnelle.
- Céramique technique.

II.2.1. Céramiques naturelles

La pierre est la plus ancienne et la plus durable des matériaux et constitue la céramique naturelle. Le tableau II.1. Rassemble ces céramiques naturelles, ainsi que leur composition [37].

Tableau II.1 : les céramiques naturelles.

Céramique	Composition
Calcaire et marbre	Essentiellement du CaO
Grès	Essentiellement de SiO ₂
Granite	Silicate d'alumine

II.2.2. Céramiques traditionnelles

Elles sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine). Les céramiques "traditionnelles" sont présentes dans de nombreux secteurs d'activités (briques, carrelage ...).Leurs fabrications s'effectuent à partir de matières premières minérales silicatées naturelles [36,38].

II.2.3. Céramique technique

Les céramiques techniques sont présente dans des secteurs nouveaux et en pleine expansion comme l'électronique, l'aérospatiale, l'automobile, le biomédical. Leurs composés sont essentiellement non silicatés et les matières premières employées sont synthétiques (oxydes, carbures, nitrures, ...) [39, 40].

II.3. Propriétés de la céramique

La céramique se présente sous la forme d'un matériau dur, rugueux s'il n'a pas subi de glaçage. Sa composition minéralogique n'est pas modifiée pendant la cuisson, dont l'effet est seulement de faire fluer la phase vitreuse et d'assurer sa liaison chimique avec la phase cristalline. Les défauts du matériau (fissures et porosités) expliquent sa fragilité [45].

II.3.1. Propriétés physiques

- **Thermiques** : la structure des céramiques en fait des isolants thermiques. Leur coefficient de dilatation thermique (CDT) est adaptable en fonction de leur utilisation en modifiant la teneur en K₂O du verre.
- **Electriques** : dans ces matériaux, le déplacement des charges électriques ne pouvant se faire que par diffusion ionique, les céramiques sont donc des isolants électriques.
- **Optiques** : l'impression visuelle résulte de nombreux facteurs : surface, différentes couches, couleur et spectre de la lumière incident. Les rendus vont de l'opaque au translucide en fonction de la composition, de la nature chimique, de la taille des charges cristallines et des pigments répartis dans la phase vitreuse. Les propriétés optiques sont caractérisées par la réflexion, l'indice de réfraction, la fluorescence et la couleur.

II.3.2. Propriétés mécaniques

Les céramiques sont très résistantes en compression, nettement moins en traction et en flexion. Leur caractéristique principale est la rupture fragile, sans déformation plastique.

La résistance mécanique des céramiques est directement fonction du nombre, et de la taille des défauts issus de la mise en œuvre, du montage de la poudre de céramique, de la cuisson, du glaçage....On a comme propriétés :

- **Module d'élasticité** : il se situe, pour la céramique, entre 60 et 70 GPa.
- **Résistance à la compression** : elle est égale ou supérieure à celle de l'émail : 350 à 500 MPA, jusqu'à 1000 MPA pour les céramiques alumineuses.

II.3.3. Propriétés chimiques

La stabilité chimique des matériaux céramiques est bien connue, et les effets secondaires en rapport sont faibles. Cependant, les variations dans la composition et dans le processus de mise en forme peuvent induire une réduction de la stabilité du matériau. Les conditions environnementales peuvent aussi influencer sur la corrosion des matériaux céramiques [42].

Les céramiques présentent généralement une très grande inertie chimique et résistent bien aux attaques de substances agressives, à l'oxydation et aux agressions climatiques. Ce caractère de matériaux neutres et inertes fait qu'elles ne présentent pas de danger pour l'homme et pour la nature. On les utilise d'ailleurs largement pour les équipements sanitaires, médicaux ou alimentaires [43].

II.4. Fabrication et composition de la céramique

II.4.1. Composition des mélanges

Les matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et en Al_2O_3 , ou bien binaires-ternaires comme $(3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2)$, $(2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2)$, $(\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2)$ connaissent un nouvel essor dans la céramique industrielle, artisanale, la poterie, l'industrie pharmaceutique, l'industrie des céramiques sanitaires ...etc [44].

Les matières premières sont rarement pures et à côté des phases principales, par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouve d'autres éléments secondaires avec des pourcentages qui peuvent être assez importants, par exemple : les micas dans les kaolins et les argiles, les composés de faible concentration, le plus souvent : des oxydes métalliques, sont considérés comme des impuretés. La concentration et la nature de ces impuretés jouent un rôle très important sur les propriétés thermodynamiques et microstructurales de matériaux élaborés, et cela d'autant plus que leur élimination sélective ou totale est le plus souvent difficile et onéreuse [39].

II.4.2. procédés de fabrication

Avant de procéder à la cuisson des céramiques, il est nécessaire d'éliminer l'eau qui a servi au façonnage, surtout quand cette quantité est importante (cas des barbotines). Cette étape du séchage entraîne un retrait plus ou moins grand selon la nature du mélange. La cuisson est la phase finale et décisive de la fabrication et l'opération clé de la céramisation.

Les températures de cuisson sont très variables suivant les produits. De 800 à 1000°C pour les terres cuites et poteries communes, de 1100 à 1350°C pour les grès et porcelaines, 1500 à 2000°C et plus, pour les réfractaires et céramiques techniques. Les temps de cuisson sont également très variables, selon les types de produits et de fours (d'une demi-heure à plusieurs jours) [44].

Les méthodes de fabrication des céramiques techniques sont généralement définies par la géométrie et la complexité des formes à réaliser, ainsi que les volumes de production concernés [45].

II.5. Domaines d'utilisations des céramiques

Les céramiques, suite à la richesse et à la diversité de leurs propriétés, sont présentes dans de multiples branches d'activité depuis les industries les plus classiques comme la sidérurgie par exemple, jusqu'à l'aérospatiale où les propriétés exigées vont à l'extrême limite des technologies les plus modernes :

II.5.1. Application dans le secteur médical et optique

a. Les Propriétés spécifiques

- Neutralité chimique.
- Composition voisines de celles des tissus osseux.
- Tolérance biologique par l'organisme.

- Résistance à la torsion Résistance aux frottements.
- Propriétés optiques.
- Dureté.

b. Exemples d'applications

- Implants et prothèse dentaires.
- Chirurgie oculaire.
- Instrumentation médicale et d'analyse.
- Lasers...

II.5.2. Applications dans le secteur aéronautique et spatial

- Anneaux accroche flamme
- Chambre de combustion
- Miroir de télescope spatial
- Capteur de niveau de carburants

II.5.3. Application dans le secteur de l'environnement**a. Les Propriétés spécifiques**

- Possibilité d'élaboration de couches très fines (filtres et membranes)

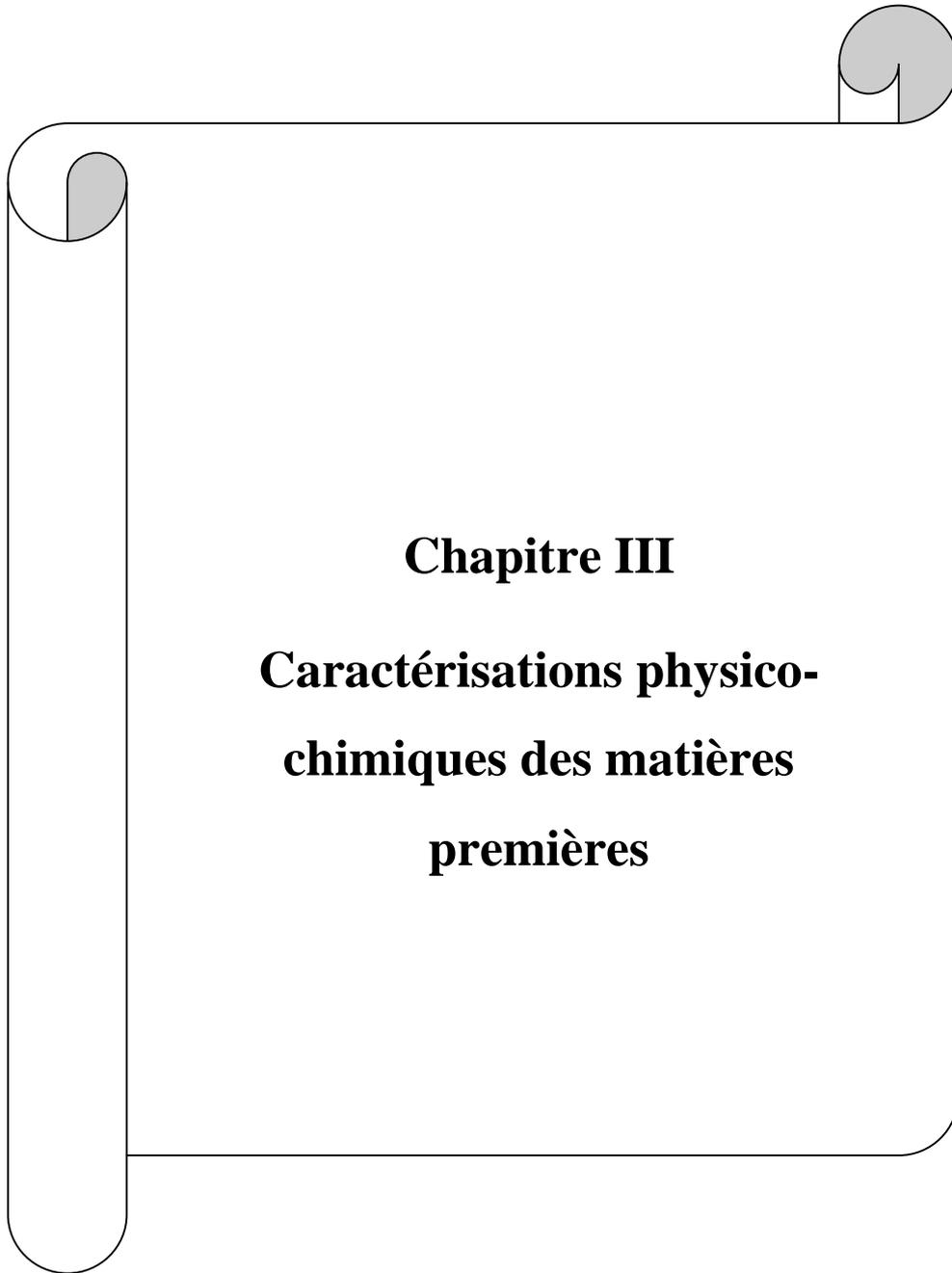
b. Exemples d'application

- Filtres pour l'agroalimentaire ou purification de l'eau.
 - Revêtement pour les incinérateurs de déchets ménagers.
 - Capteur de détection de gaz polluant.
- ❖ Il existe d'autre domaine d'utilisation tel que :
- Le domaine du transport (bougie d'allumage, freins...).
 - Domaine électronique et électrotechnique (isolateurs, capteur de pressions...).
 - Domaine de décoration et habitats (carrelage, vaisselles...).

Conclusion

Les matériaux céramiques se composent principalement de matières plastiques : d'argile et de matières non plastiques : de feldspath et de quartz. Les minéraux argileux sont les composants principaux des matériaux céramiques.

La céramique se présente sous la forme d'un matériau dur, rugueux s'il n'a pas subi de glaçage. Sa composition minéralogique n'est pas modifiée pendant la cuisson, dont l'effet est seulement de faire fluer la phase vitreuse et d'assurer sa liaison chimique avec la phase cristalline. Les défauts du matériau (fissures et porosités) expliquent sa fragilité.



Chapitre III
Caractérisations physico-
chimiques des matières
premières

Introduction

Avant tout procédé une valorisation des boues et de la réalisation dans le cycle de production il faut passer par le stade de caractérisations afin de connaître ces caractérisations physico-chimiques.

L'objectif de ce chapitre est de faire une étude générale des matières premières (le kaolin de Tamazert, boue de station d'épuration de Cevital) afin de proposer une méthode de valorisation dans le domaine des céramiques.

III.1. Caractérisations physico-chimiques des matières premières

III.1.1. Kaolin de Tamazert

Le kaolin de Tamazert est situé dans la région d'EL MILIA (Nord Est algérien). Découvert en 1925, il est exploité depuis 1932, c'est un gisement primaire, la roche brute est si pauvre en kaolinite (20%) que certain n'hésite pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la construction très élevée en quartz [46].

La roche primaire de feldspath orthose s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques avec une proportion appréciable d'oxydes de fer.

Il est exploité à ciel ouvert. Le kaolin est surtout utilisé dans l'industrie des céramiques.

Il est caractérisé par sa blancheur et une bonne cristallinité [46].

III.1.1.1. Supposition chimique du kaolin

La supposition chimique du kaolin est représenté dans le tableau suivant :

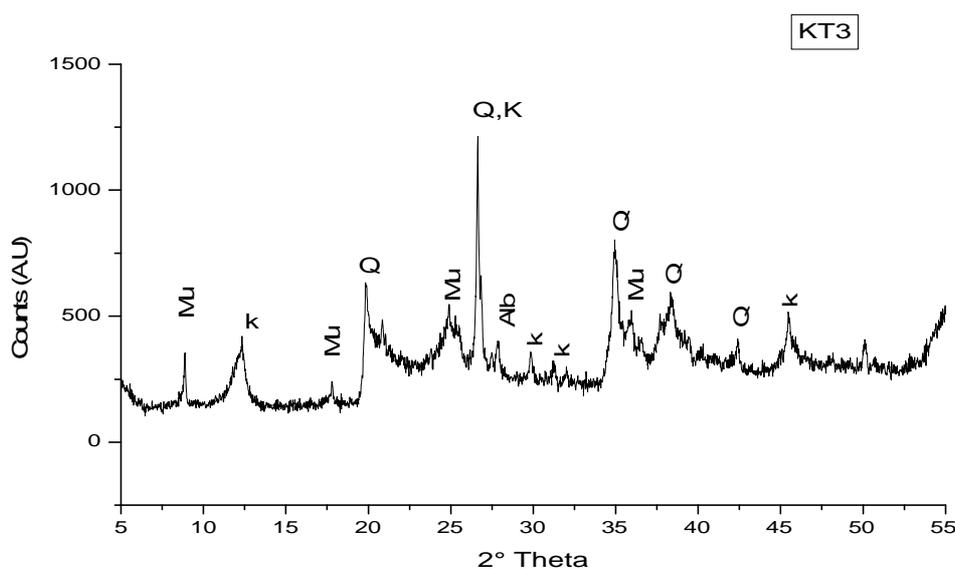
Tableau III.1 : Composition chimique du kaolin KT2 [46].

Oxydes (%)	KT2
SiO ₂	51,08
Al ₂ O ₃	30,79
Fe ₂ O ₃	2,37
MnO	0,01
MgO	0,53
CaO	0,14
Na ₂ O	0,37
K ₂ O	3,24
TiO ₂	0,49
P ₂ O ₅	0,12
P.F.	10,86

D'après le résultat obtenu de l'analyse sur la composition chimique du kaolin prise de la thèse de Mme Bouzidi, nous remarquons que le taux de SiO₂ est important ainsi que le taux d'Al₂O₃ ceci caractérise le kaolin par sa richesse en quartz et kaolinite.

Les pertes au feu sont relativement importantes, elles sont de 10% ceci les rapproche d'un bon kaolin qui possède généralement des pertes au feu d'environ 12%.

III.1.1.2. Analyse minéralogique

**Figure III.1** : Diffractogramme X de l'échantillon de kaolin KT2 [50].

Le spectre de DRX du kaolin a été obtenu sur le produit marchand brut pris de la thèse de Mme Bouzidi. L'échantillon a été d'abord broyé puis séché avant de le soumettre aux rayons X de l'appareil de diffraction.

III.1.2. Rejet de station d'épuration de Cevital

Le but des stations d'épurations est l'obtention des eaux non toxique et non polluées, cela s'effectue avec divers processus qu'on a déjà expliqué (prétraitement physico-chimique, bassin tampon...).

Selon les articles R211-25 à R211-47 du code de l'environnement, les boues sont définies comme « les sédiments résiduaire des installations de traitement ou de prétraitement biologique, physique ou physico-chimique des eaux usées » [47].

Après chaque épuration résulte différents types des rejets (les boues, les métaux lourds...) qui sont valorisé dans divers domaines, et cela dépend de leurs composition (boues organique valorisée dans l'agricole...).

Les résidus obtenus après traitement d'effluents les caractéristiques des boues sont extrêmement variables d'une source à l'autre. Elles dépendent de la nature des effluents et du type de traitement appliqué [48].

La raffinerie d'huile de Cevital a sa propre station d'épuration où on effectue un traitement pour les eaux utilisés dans le raffinage. Les rejets du raffinage se sont des boues grâces organique, cela est utilisé dans notre cas dans la fabrication des céramiques.

III.1.2.1. Séparation solide/liquide

- **But**

L'obtention de la phase solide des boues pour le mélange qui est la matière première de fabrication de la céramique.

- **Mode opératoire**

La séparation solide/liquide de l'échantillon s'effectue avec un chauffage du rejet à une température précise. Dans le cas du rejet de Cevital, il est chauffé à une température de 80°C pendant 72 heures dans une étuve, à la sortie de l'échantillon on remarque directement la matière liquide qui flotte elle est visqueuse pour être plus exacte et une matière solide comme le montre la figure III.5.

- a). **Le taux d'humidité**

La caractérisation des boues passe par la détermination des différents paramètres tel que le

pH, la siccité, le pourcentage de matière organique, le taux d'humidité...

Le Taux d'humidité correspond à la quantité d'eau perdue par une substance solide ou boueuse ou gélatineuse, lors d'un chauffage à 105°C pendant 24 heures. Le taux d'humidité s'exprime généralement en pourcentage pondéral.

- **Le But**

Le calcul du taux d'humidité a pour but de mesurer en fait la teneur en eau des substances se volatilisant par chauffage : huiles, solvants organiques, graisses, alcools, et autres...

- **Mode opératoire**

Après l'obtention des deux phases solide/liquide on utilise la phase solide pour calculer le taux d'humidité.

Dans un laboratoire on utilise le matériel suivant :

- Becher.
- Une balance de précision.
- Etuve (Mettler).

Avec une balance de précision on pèse 2g de l'échantillon dans un bécher ; L'échantillon est mis dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 105 °C. Les résultats sont représentés dans le tableau III.2

- **Résultats et discussions**

Tableau III.2 : Résultats des taux d'humidité de la boue.

/	Taré	Mt	Mt'	T(c°)	H%
1	32,86	34,60	33,70	105	51,41
2	36,31	38,07	37,05	105	57,65
Moyenne	/	/	/	/	54,53

Avec:

Mt : masse de l'échantillon avant l'étuve.

Mt' : masse de l'échantillon après l'étuve.

T : température de l'étuve en °C.

Moyenne H% = 54.53%

Taux d'humidité :
$$H\% = \frac{Mt - Mt'}{Mt - M_{t0}} * 100$$

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.2 on remarque que le taux d'humidité de l'échantillon est trop élevé.

On remarque un phénomène où le poids final (après 24 heures à 105°C) de l'échantillon est inférieur au poids initial ; nous expliquons cela par le fait que ces échantillons ont perdus leurs eaux physisorbées dans les poudres.

b). Les pertes au feu

Les pertes au feu des matières premières ont une influence beaucoup plus quantitative que qualitative, ce facteur doit être pris en compte avant l'élaboration et lors du dosage des matières premières, puisque les pertes au feu sont éliminées pendant la cuisson (à 1000°C en moyenne). Plus la perte au feu est grande plus la quantité de matière première à utiliser est supérieure.

- **Principe**

La mise au four à une température de 1300°C pendant une heure pour détermination de la quantité de la boue.

- **Mode opératoire**

Cette opération est réalisée une pesée de 2g de l'échantillon dans des creusets en porcelaine, après la boue est mise dans un four de marque CARBOLITE.

- **Résultats est discussions**

Tableau III. 3 : Résultat des pertes aux feux des boues

/	Taré	Mt1	Mt'	H%	PAF
1	22,01800	24,1980	22,0825	54,53	44,12
2	27,10030	29,1322	27,1384	54,53	44,61
3	30,12666	32,3639	30,1796	54,53	44,39
Total	/	/	/	/	44,22

Avec :

Mt1 : Masse de l'échantillon avant le mètre dans le four.

Mt' : masse de l'échantillon après l'avoir sortir du four.

PAF: perte au feu.

Avec:

$$\%PAF = S * \frac{100 - \%H}{100}$$

$$\%S = \left(\frac{Mt - Mt'}{Mt} \right) * 100$$

Moyenne de PAF= 44.22%

On remarque que les trois échantillons présente une perte au feu presque la même. Pour l'échantillon numéro deux est plus élevé que les deux autres, cette perte au feu est due à la disparition de la matière organique et une quantité d'eau.

III.1.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, basée sur l'étude d'absorption de l'échantillon, ainsi une méthode d'analyse quantitative et à la fois qualitative. C'est une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système à étudier [48].

- **Principe de l'analyse**

Les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire, si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence de vibration proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de

vibrations propres, il entre en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau, incident. Il y'a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types [49].

• **Résultats et discussions**

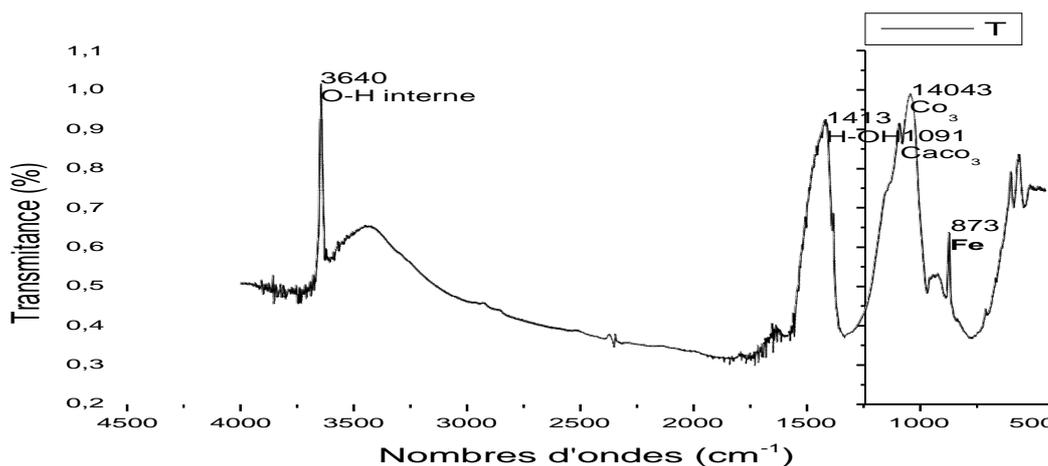


Figure III.2 : spectre infrarouge de rejet

Tableau III.4 : Résultat d'analyse de la boue par spectrophotométrie IR.

Fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
3640	O-H	Vibration d'elongation d'une bonde moyenne(OH)
1413	H-OH	Vibration d'elongation d'une bonde moyenne(HOH)
1091	CaCO ₃	Vibration d'elongation d'une bonde moyenne(CaCO ₃)
14043	CO ₃	Vibration d'elongation d'une bonde moyenne(CO ₃)
873	Fe	Vibration d'elongation d'une bonde faible (Fe)

III.1.2.3. L'analyse de diffractométrie des rayons X (DRX)

Cette analyse permet l'identification des phases plus ou moins cristallisées présentes dans une matrice solide. Lors de sa rencontre avec un réseau cristallin, un faisceau de rayons X est dévié (diffraction) selon un angle θ dépendant de la distance inter-réticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et de la longueur d'onde λ du faisceau incident (loi de Bragg).

- **Principe et fonctionnement de l'analyse**

La méthode généralement consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité des rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeurs d (h k l) qui constitue la signature d'un solide cristallisé.

Cette méthode permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein des cristaux [50].

- **Résultats et discussions**

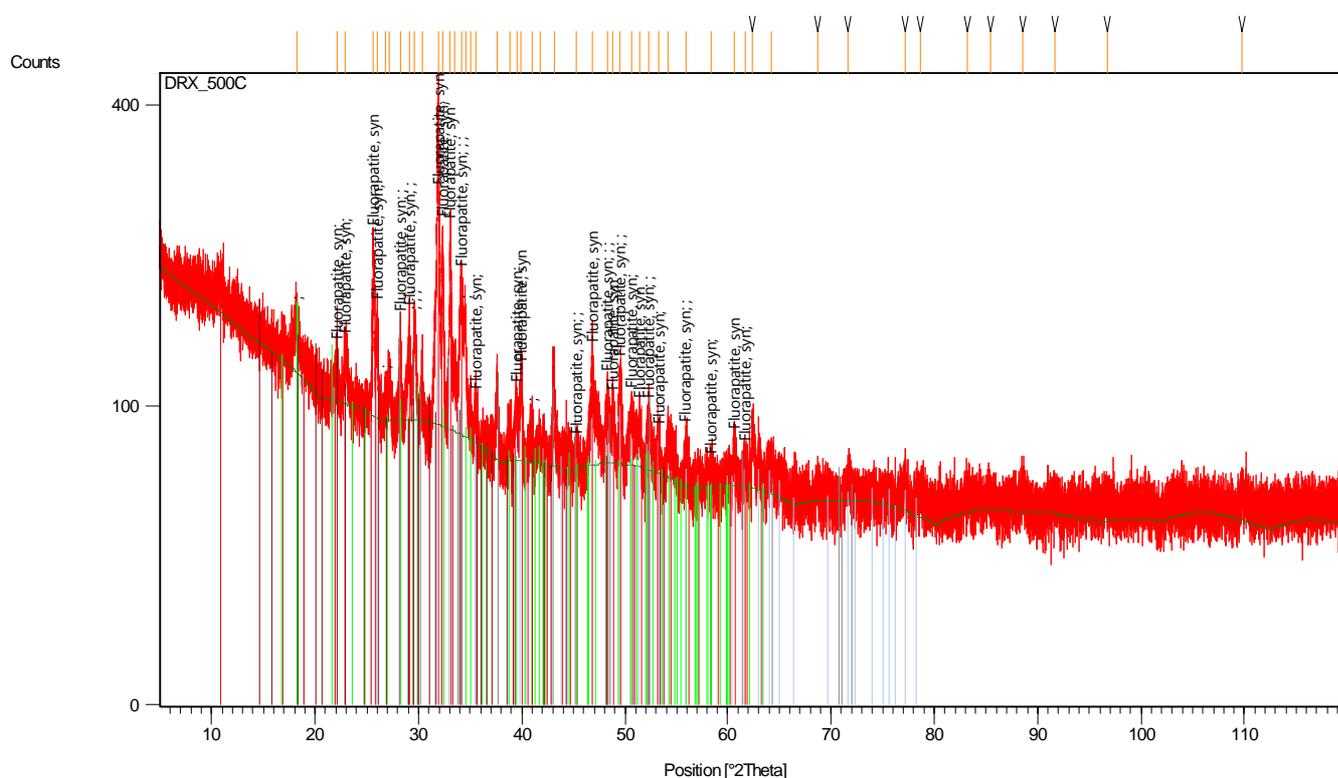


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X de rejet

La figure III.3 présente le diagramme de diffraction RX de l'échantillon de rejet de la station d'épuration de Cevital. Les phases majoritaires mises en évidence dans ces matériaux sont la fluorapatite et le Quartz.

III.2. Elaboration de la céramique à base des rejets de Cevital

III.2.1. Matières premières utilisés pour la fabrication de la céramique

Parmi les composants généraux constituent la fabrication de la céramique telle que le quartz, kaolin, feldspath, différent types de rejets... On a utilisé deux principaux composants:

- Le kaolin de tamazert.
- Les boues de station d'épuration de la raffinerie d'huile de Cevital.

Les pourcentages massiques qu'on a utilisés pour la fabrication des céramiques sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Les pourcentages massiques de la matière première.

Kaolin (tamazert) %	100	95	90	85
Rejet (boues) %	0	05	10	15

III.2.2. Matérielles utilisés

- Presse isostatiques
- Etuve de laboratoire
- Four tunnel électrique
- Outils et matériels de laboratoire (balance, les creuses, fiole jaugée, mortier, les béchers, balance de précision (0.01)...).

III.2.3. Préparation de la matière première

La préparation de la matière première qui consiste la préparation du kaolin et les boues par les processus suivant :

a) Broyage du kaolin

Le kaolin est bien broyer, il est sous forme de boules de quelques centimètres. Le broyage des boules se fait manuellement à l'aide d'un mortier jusqu'à obtenir une poudre trop fine.



Figure III.4: Kaolin de tamazert broyé.

b) Séparation de phase des boues

Après l'insertion de la boue dans une étuve (80C°) pendant 72 heures on obtient deux phases : une phase visqueuse (liquide) et une autre (solide).

Cette dernière phase (solide) sera utilisée dans notre mélange.



Figure III.5. : Phase solide et liquide de la boue.

III.2.4. Elaboration des céramiques à base des rejets

a) Mélange de la matière premier

La matière première est bien broyer manuellement après être mélangé pour avoir une bonne homogénéisation.

On prend des pourcentages massiques des deux composants et on obtient 4 mélanges bien homogènes pour une bonne configuration pour le frittage.

Les produits des mélanges sont représentés sur la figure III.6.



100% kaolin-0% rejet

95% kaolin-5% rejet



90% kaolin-10% rejet



85% kaolin-15% rejet

Figure III.6 : Composition des mélanges

On remarque que plus on ajoute la boue plus la couleur du mélange devient sombre.

a) La mise en forme

La mise en forme du mélange sert à créer un échantillon pressé de résistance suffisante pour qu'il soit manipulable, de forme proche de la forme final (sachant que le frittage entraîne en générale des variations dimensionnelles) et avec une porosité réduite par rapport à l'empilement des particules qui permettant une diminution de temps de frittage pour avoir une densité proche à celle théorique.

Dans notre cas on utilise la compression en matrice fermée pour fabriquer une forme déterminée par les outils (parois de la matrice ou poinçons) et la densification s'obtient par application d'une force axiale, qui génère des contraintes radiales, assurant le moulage de la poudre contre les parois verticales des outils.

Le procédé de compaction est constitué de plusieurs étapes : remplissage, fermeture de l'outil, application d'une force de 2 Bar, décharge et pour terminer l'éjection de l'échantillon après 1 min de l'application de la force.



Figure III.7 : Pastilleuse.

b) L'étuve

Une étuve de laboratoire est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique (parfois sous vide ou sous gaz neutre) et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température réglée (C°/min).

Elle permet d'évaluer le séchage ou la cuisson de produits (exemple : température et temps de déclenchement de la polymérisation d'une résine, d'une peinture). Le cycle de cuisson d'une étuve industrielle peut être simulé.

Pour notre échantillon après avoir préparé les pastilles à base du mélange des rejets et kaolin, on les met dans une étuve à une température de 500°C pendant 2h. Ce processus est réalisé pour l'élimination de l'humidité ou bien de l'eau de ce dernier.

c) Le frittage

Les céramiques sont plus fragiles, isolantes, mais résistent mieux à l'abrasion et aux hautes températures.

Le frittage peut être décrit « comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur ». Il consiste donc à obtenir un matériau solide à partir de poudres par un traitement thermique adapté. Le moteur global du frittage est la diminution de l'énergie de surface de l'ensemble des grains (les grains se soudent entre eux) [51].

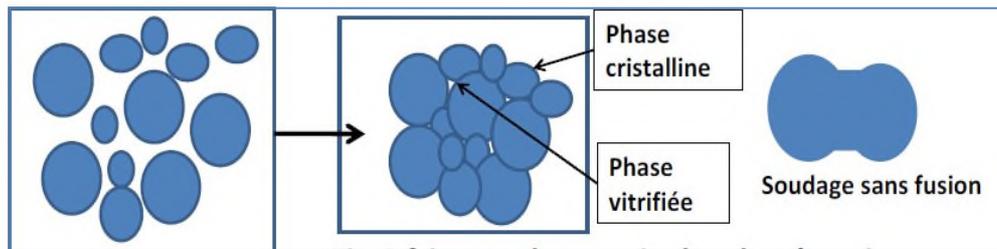


Figure III.8 : L'effet du frittage sur les particules de la céramique [51].

On dit que le frittage est le dernier traitement pour obtenir les échantillons de la céramique. Ce dernier se déroule à une température de 1300 °C ou tous les composants du mélange reste à l'état solide. Le frittage est utilisé pour obtenir la densification de matériaux céramiques :

- Il permet de maîtriser la densité de la matière, on peut maîtriser la taille des grains de poudre (granulométrie) et la densité du matériau, selon le degré de compactage initial des poudres et/ou l'utilisation de dopants, et/ou l'adjonction de liants...etc.
- Il permet d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique et bonne tenue aux corrosions) et thermiquement.
- Il permet de maîtriser les dimensions des pièces produites : comme il n'y a pas de changement d'état, les variations de volume, de dimensions, sont peu importantes par rapport à la fusion (absence de phénomène de retrait).



Figure III.9 : Photo d'une étuve et d'un four pour le frittage des pièces élaborer.

Les différentes étapes prises par l'élaboration des pastilles de céramiques sont représentées dans la figure suivante :

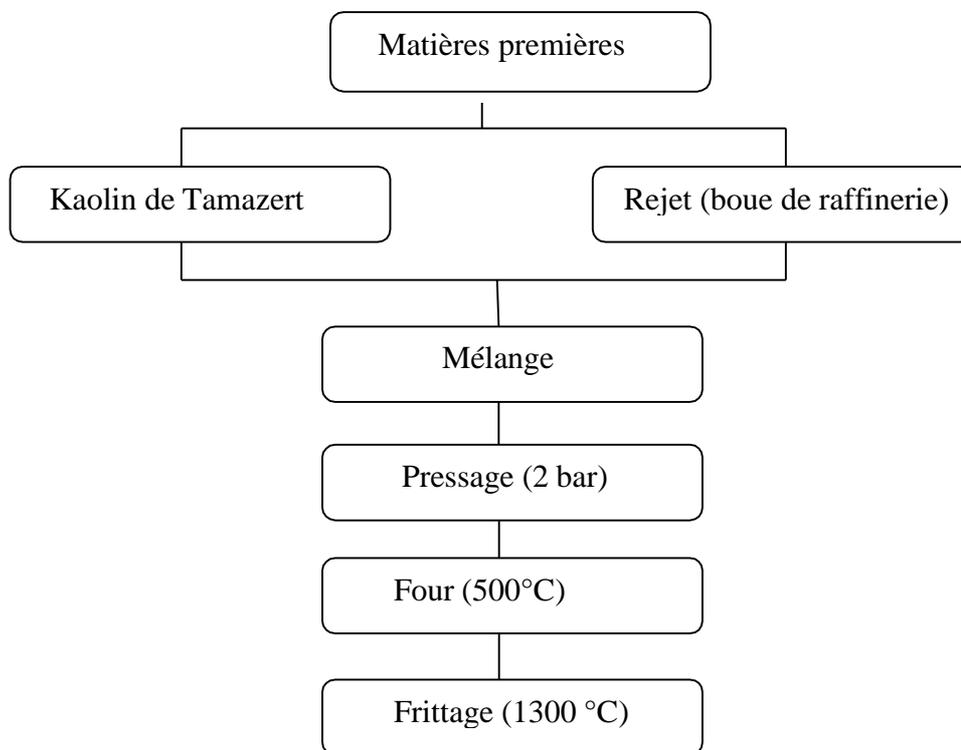


Figure III.10 : Organigramme d'élaboration des céramiques à base de rejets

d) Photos des pastilles élaborées



Figure III.11 : Présentation de pastilles cuites à 1300°C

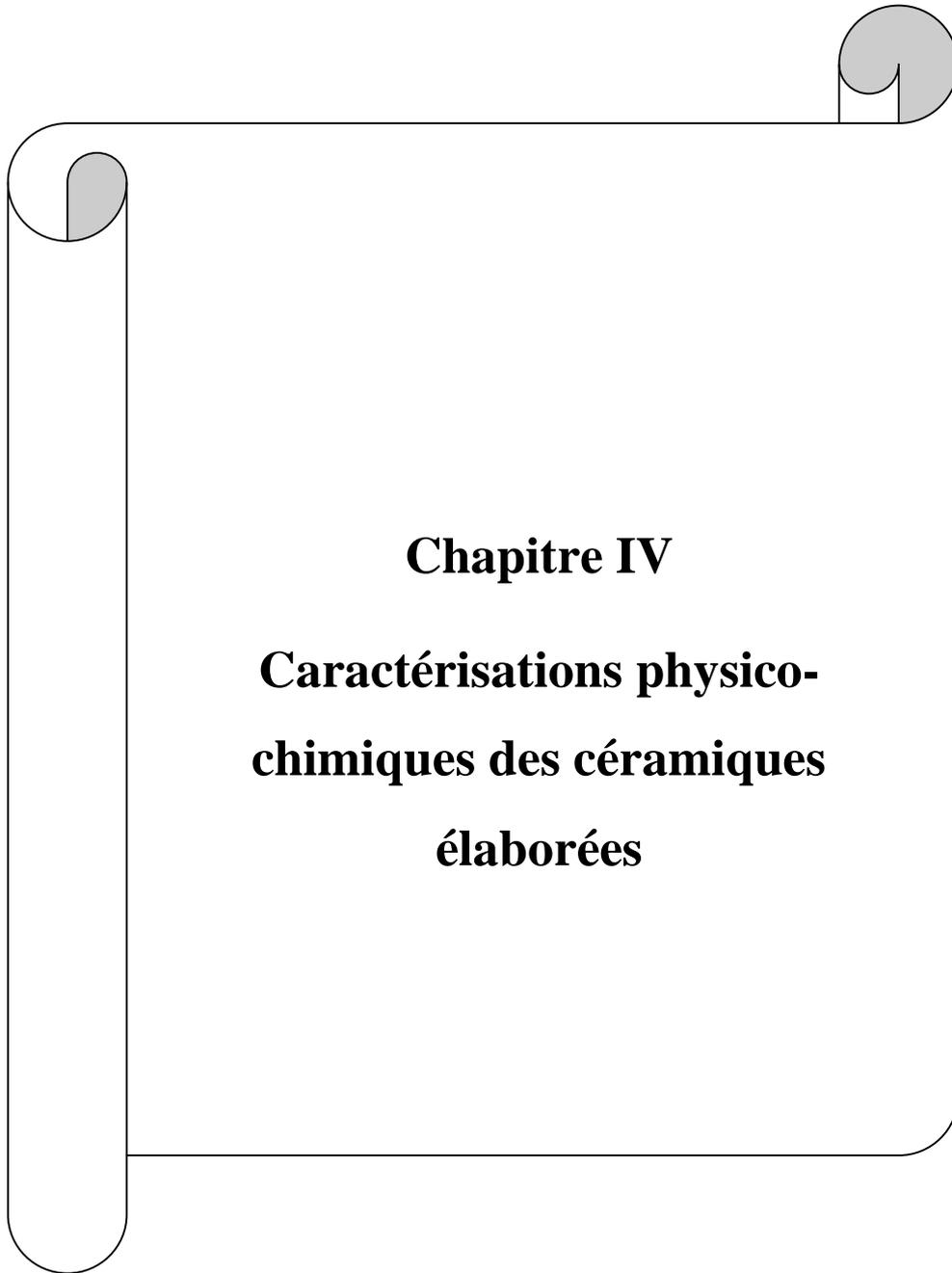
Conclusion

Au terme de cette partie relative à la caractérisation des matières premières il ressort que :

Le taux d'humidité de rejet est trop élevé et la perte au feu a fait apparaitre que le rejet utilisé perd beaucoup de poids à haute température (1050C°).

L'analyse par spectroscopie infrarouge des boues de la station d'épuration de Cevital mis en évidence la présence de la différent bonde d'absorption (O-H, H-OH, Fe).

L'analyse DRX sur les formulations a montré que la composition minéralogique de kaolin est principalement composée de Kaolinite, Quartz, Muscovite et Mica et les boues (le rejet) se compose principalement de la Fluorapatite et le Quartz.



Chapitre IV

Caractérisations physico- chimiques des céramiques élaborées

Introduction

Le domaine d'application des céramiques est déterminé par leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques. En effet la céramique est subit un contrôle physique (retrait sur cuit, poids, humidité, porosité), un traitement mécanique (résistance à la flexion) et un traitement chimique (la résistance chimique des céramiques).

IV.1. Caractéristiques physiques

IV.1.1. Retrait après cuisson

On comprend sous ce terme le changement des dimensions ou la diminution du volume que subissent les pastilles de céramique. La quantité de rejet utilisée dans les formulations des compositions de céramique affecte considérablement le comportement de frittage et les propriétés des céramiques cuites.

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'aspect physique des céramiques élaborés, Les pastilles crues sont frittées à différentes températures [800°C- 1300°C] avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et un temps de maintien d'une heure. Le refroidissement s'est fait à four éteint.

a) Pertes de masse

Après l'étape de frittage, on pèse la nouvelle masse des pastilles pour calculer le pourcentage de perte de masse (Tableau IV.1). Qui est calculé comme indiqué ci-dessous :

$$R = \left(\frac{M_0 - M_1}{M_0} \right) * 100 ; \quad Rm = \frac{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}{4}$$

M_0 (g) : La masse de l'échantillon crus.

M_1 (g) : La masse de l'échantillon cuit.

Rm (g) : Le pourcentage moyen des pertes en masse.

Tableau IV.1: Pertes en masse des échantillons

Composition des mélanges		N°	M ₀ (g)	M ₁ (g)	Retrait Rm (%)	Retrait moyen Rmc (%)
Kaolin (%)	Rejet(%)	1	3,3	3,07	6,97	7,30
100	0	2	3,2	3,00	6,25	
		3	3,1	2,87	7,42	
		4	2,8	2,56	8,57	
95	5	1	3,8	3,28	13,68	12,52
		2	3,7	3,29	11,08	
		3	3,7	3,23	12,70	
		4	3,8	3,32	12,63	
90	10	1	3,9	3,15	19,23	16,67
		2	3,7	3,10	16,22	
		3	3,6	3,05	15,28	
		4	3,7	3,11	15,95	
85	15	1	3,8	2,96	22,11	20,17
		2	3,7	2,93	20,81	
		3	3,6	2,90	19,44	
		4	3,6	2,94	18,33	

L'histogramme représentatif de ces résultats est présenté dans la figure ci-après :

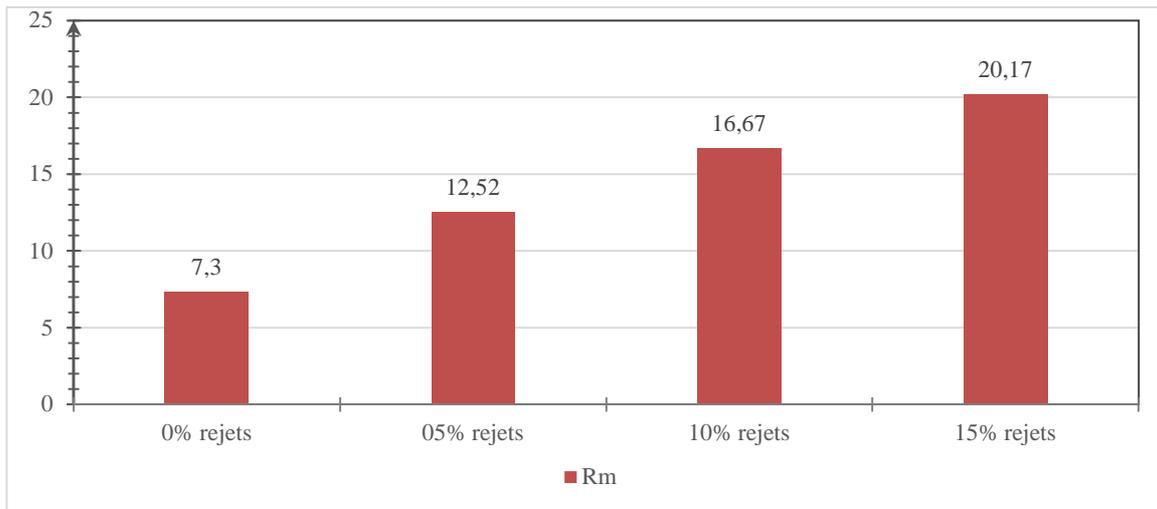


Figure IV.1 : Retrait massique des échantillons après cuisson.

On remarque que le retrait massique des céramiques augmente en fonction d'augmentation du pourcentage des rejets. Ceci est dû au départ des eaux d'hydratation et de constitution, décomposition des matières organiques et à la déshydratation du kaolin.

b) Retrait sur les diamètres

Le contrôle dimensionnel des pastilles de céramiques élaborées est fait à l'aide d'un pied à coulisse.

$$Rd = \left(\frac{\phi_0 - \phi_1}{\phi_0} \right) * 100 \quad Rdm = \frac{Rd1 + Rd2 + Rd3 + Rd4}{4}$$

Les résultats sont représentés sur le tableau IV.2 et l'histogramme relatif à ces résultats sont représentés sur la figure IV.2 qui suit :

Tableau IV. 2: Retrait sur les diamètres des céramiques élaborées après cuisson.

Composition des mélanges		N°	Ø 0 (mm)	Ø 1(mm)	Retrait Rd (%)	Retrait moyen Rdm (%)
Kaolin(%) 100	Rejet(%) 0	1	13,20	12,90	2,27	3,98
		2	13,20	12,90	2,27	
		3	13,20	12,80	3,03	
		4	13,20	12,10	8,33	
9	5	1	13,10	12,10	7,63	7,63
		2	13,10	12,10	7,63	
		3	13,10	12,10	7,63	
		4	13,10	12,10	7,63	
90	10	1	13,10	12,20	6,87	7,44
		2	13,10	12,10	7,63	
		3	13,10	12,10	7,63	
		4	13,10	12,10	7,63	
85	15	1	13,10	12,10	7,63	7,63
		2	13,10	12,10	7,63	
		3	13,10	12,10	7,63	
		4	13,10	12,10	7,63	

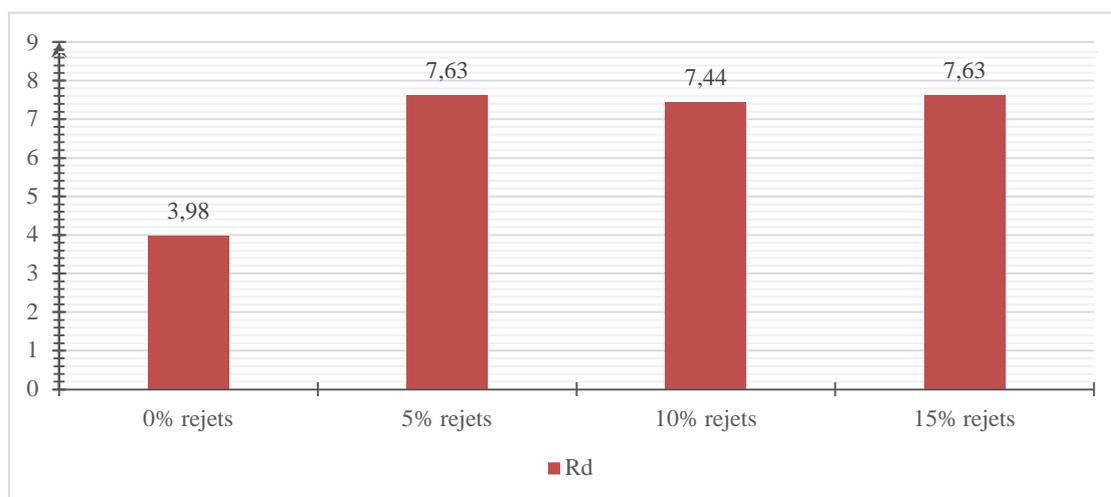


Figure IV.2 : Pourcentage des retraits en diamètre des céramiques après cuisson.

Le diagramme montre que la variation du diamètre des porcelaines élaborées augmente considérablement par rapport à la pièce de référence (0% Rejets). En effet les retraits dimensionnelles des diamètres quand il s'agit des rejets sont relativement les mêmes.

c). Retraits en épaisseurs

Le même travail par rapport au retrait des diamètres des pièces élaborées est réalisé sur les retraits en épaisseurs d'après les relations suivantes :

$$RE = \frac{E0 - E1}{E0} * 100 \quad ; \quad Rem = \frac{RE1 + RE2 + RE3 + RE4}{4}$$

Les résultats de ces retraits sont représentés sur le tableau suivant. L'histogramme relatif à ces résultats est représenté sur a figure V.3.

Tableau IV. 3 : Retrait sur les diamètres des céramiques élaborées après cuisson.

Composition des mélanges		N°	E 0 (mm)	E 1(mm)	Retrait RE (%)	Retrait moyen REM(%)
Kaolin(%) 100	Rejet(%) 0	1	15,10	13,80	13,21	13,51
		2	15,90	13,90	12,57	
		3	15,10	13,80	8,61	
		4	11,70	9,40	19,66	
95	5	1	15,10	13,20	12,58	12,23
		2	15,10	13,30	11,92	
		3	15,20	13,30	12,50	
		4	15,10	13,30	11,92	
90	10	1	15,20	13,30	12,50	12,54
		2	15,10	13,20	12,58	
		3	15,10	13,20	12,58	
		4	15,20	13,30	12,50	
85	15	1	15,20	13,30	12,50	12,50
		2	15,20	13,30	12,50	
		3	15,20	13,30	12,50	
		4	15,20	13,30	12,50	

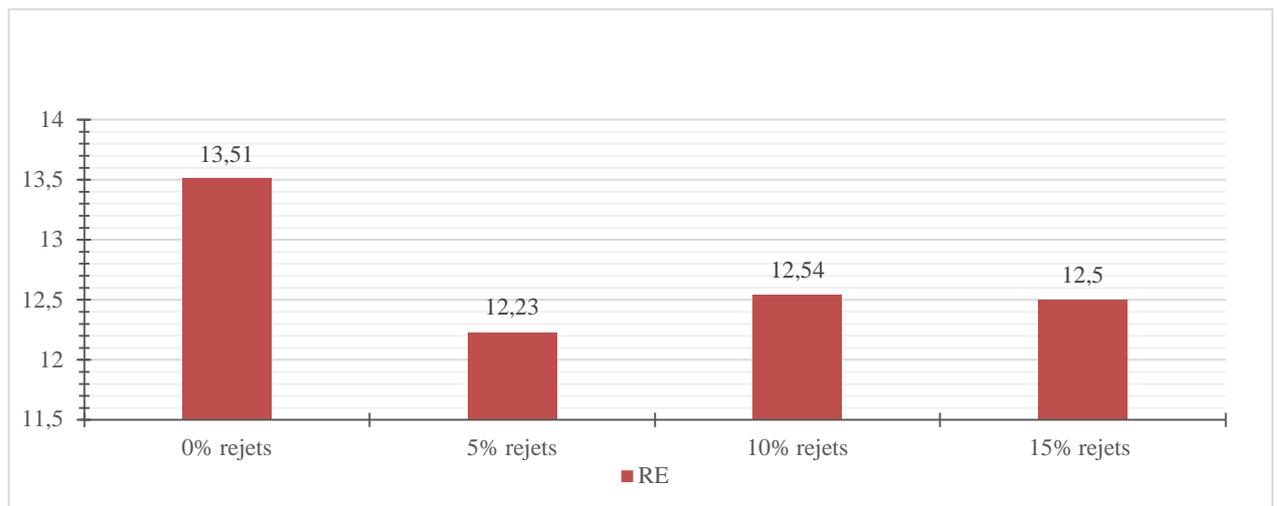


Figure IV.3 : Retrait d'épaisseur des céramiques après cuisson en %

Ce diagramme montre que la variation de l'épaisseur des porcelaines élaborées diminue considérablement par rapport à la pièce de référence (0% Rejets). En effet les retraits dimensionnelles de épaisseur quand il s'agit des rejets sont relativement les mêmes.

IV.2. Caractéristiques chimiques

IV.2.1. Absorption en eau des céramiques élaborées

C'est la capacité d'un matériau d'absorber et de retenir l'eau quand il est émergé pendant un temps dans l'eau.

a) Mode opératoire

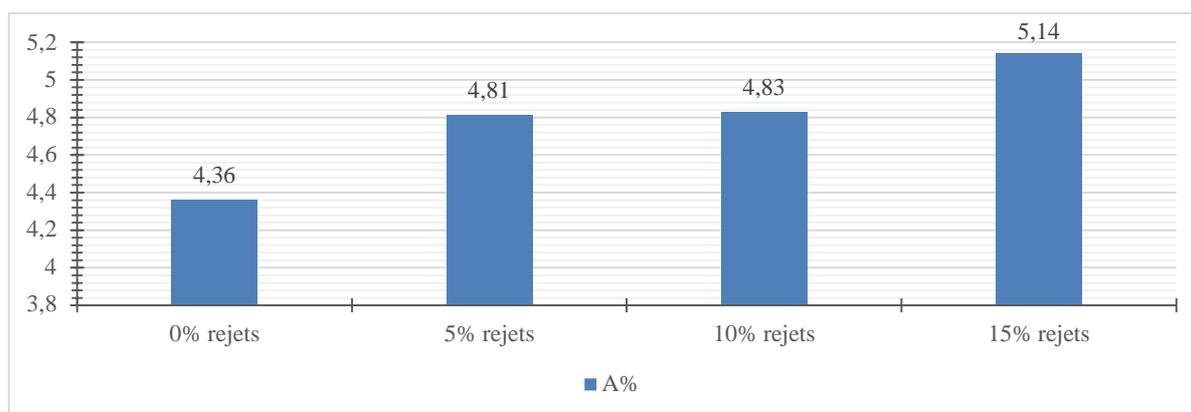
Nous avons pesé les échantillons (pastilles de céramiques) secs qu'and note p_0 puis on les a mis dans l'eau pendant 1 heure, on notera le poids par p_1 . Les pastilles sont d'abord essuyés puis on calcul la différence en poids et le pourcentage d'absorption d'après la relation suivante :

$$A\% = \frac{P_1 - P_0}{P_1} * 100$$

Les résultats de ces retraits sont représentés sur le tableau suivant, l'histogramme relatif à ces résultats est représenté sur la figure IV.4.

Tableau IV.4:L'absorption en eau des différentes éprouvettes selon leur pourcentage de rejet.

Composition des mélanges		Masse des éprouvettes sèches P ₀ (g)	Masse des éprouvettes humides P ₁ (g)	Le taux d'absorption en eau A(%)
Kaolin(%)	Rejets(%)			
0	100	3,07	3,21	4,36
5	95	3,28	3,32	4,81
10	90	3,15	3,31	4,83
15	85	2,96	3,12	5,14

**Figure IV.4 :**L'histogramme représentatif d'absorption en eau des céramiques.

L'absorption en eau nous renseigne directement sur la porosité (dimension des grains) de céramiques élaborées.

Nous remarquons que les pastilles de céramiques cuites ont une importante absorption d'eau, l'absorption augmente en fonction d'augmentation du pourcentage des rejets

IV.2.2. Résistance des céramiques élaborées à l'attaque acide et basique

L'objectif de cette étape est de pouvoir déterminer la résistance chimique de ces céramiques en contacte des acides et des bases risquant leurs destruction, pour cela on a choisi un échantillon de céramique de chaque élaboration (0%,5%,10%,15%) afin de déterminer leurs propriétés chimiques.

a). Attaque à HCl**➤ Préparation de la solution HCl**

On a préparé HCL (1N) à partir d'une solution concentrée en introduisant 0.62ml de la solution HCl concentrée dans une fiole de 20ml et on continu le reste avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on obtenant une solution de HCl (1N).

➤ Attaque des céramiques élaborées par HCl

Les céramiques étant préalablement séchés et pesés en notant leurs poids P0 respectifs, après deux heures d'attaque acide, on notera alors leurs poids finals P1 respectifs, les résultats de la différence en poids et le pourcentage des pertes en poids sont représentés dans le tableau IV.5 et figure IV.5.

$$\text{Avec: } \Delta P = \frac{(P_0 - P_1)}{p_0} * 100$$

➤ Résultats et discussions

Tableau IV.5: Perte en poids des pièces attaquées par HCl.

Composition des mélanges		Masse avant l'attaque (P ₀)	Masse après l'attaque (P ₁)	M%=(Δp/p)*100
Rejets (%)	Kaolin (%)			
0	100	3,15	2,90	7,93
5	95	3,32	3,20	3,61
10	90	3,21	3,10	3,43
15	85	3,14	3,02	3,21

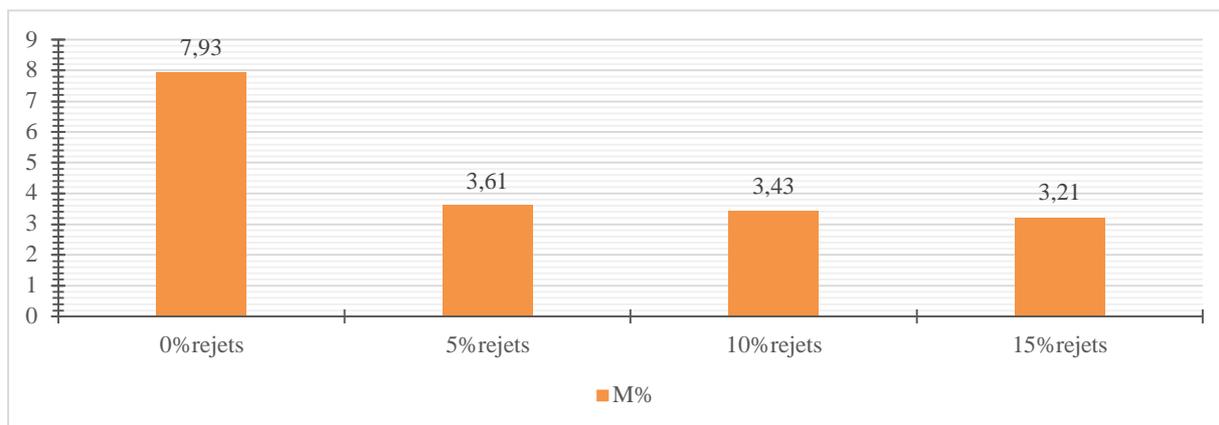


Figure IV.5 : L'histogramme des pertes en masses des pièces attaquées par HCl (1N)

D'après les résultats on remarque une perte en masse importante pour l'échantillon de référence (0% R) et la perte en masse des éprouvettes fabriquées à base des rejets varie d'une façon décroissante respectivement au pourcentage d'ajout des rejets. Ceci est dû au fait que la présence de phase vitreuse inhibe d'attaque acide.

b). Attaque NaOH

➤ Préparation de la solution NaOH (1N)

Cette solution a été préparée en faisant dissoudre une masse de 0.8g de soude dans une fiole de 20ml l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

➤ Attaque basique des céramiques

De la même manière que dans l'attaque par HCl, les pertes en masses ainsi que les pourcentages des pertes en poids sont mentionnées dans le tableau IV.6.

➤ Résultats et discussions

Tableau IV.6 : Perte en poids des pièces attaquées par NaOH.

Composition des mélanges		masse avant l'attaque NaOH P0.	Masse après l'attaque NaOH P	m2%
Rejets (%)	Kaolin (%)			
0	100	3,21	2,90	9,65
5	95	3,23	3,20	0,92
10	90	3,21	3,10	3,42
15	85	2,90	2,80	3,44

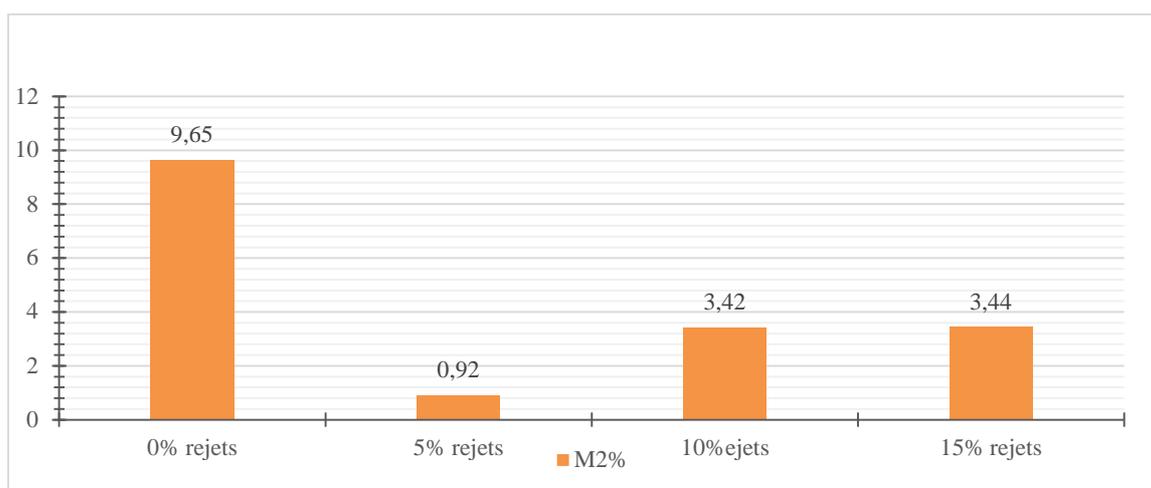


Figure IV.6 : L'histogramme de perte en poids des pièces attaquées par NaOH en %.

L'histogramme représente clairement la perte en masse après l'attaque des éprouvettes par NaOH et il y'a une perte importante de masse de l'échantillon de référence (0% rejets) , et une perte de masse d'une façon proportionnelle avec l'augmentation des pourcentages des rejets pour les échantillons à base des rejets.

Nous remarquons que la perte en masse à 5% de rejet est très petite. Ce mélange est vraiment influencé par la présence de ce rejet qui inhibe l'attaque basique (1N).

IV.3. Analyse minéralogique (DRX)

Après chaque traitement thermique, les échantillons sont soumis à l'analyse par DRX. L'analyse des spectres résultants permet d'évaluer les phases présentes dans les échantillons. Les spectres obtenus sont indexés par des méthodes conventionnelles de recherche des distances inter réticulaires des plans diffractant correspondants à chaque raie de diffraction des RX.

Les compositions minéralogiques d'après les résultats de la diffraction par rayons X du produit fini selon les pourcentages en rejet est :

IV.3.1. (0% R)

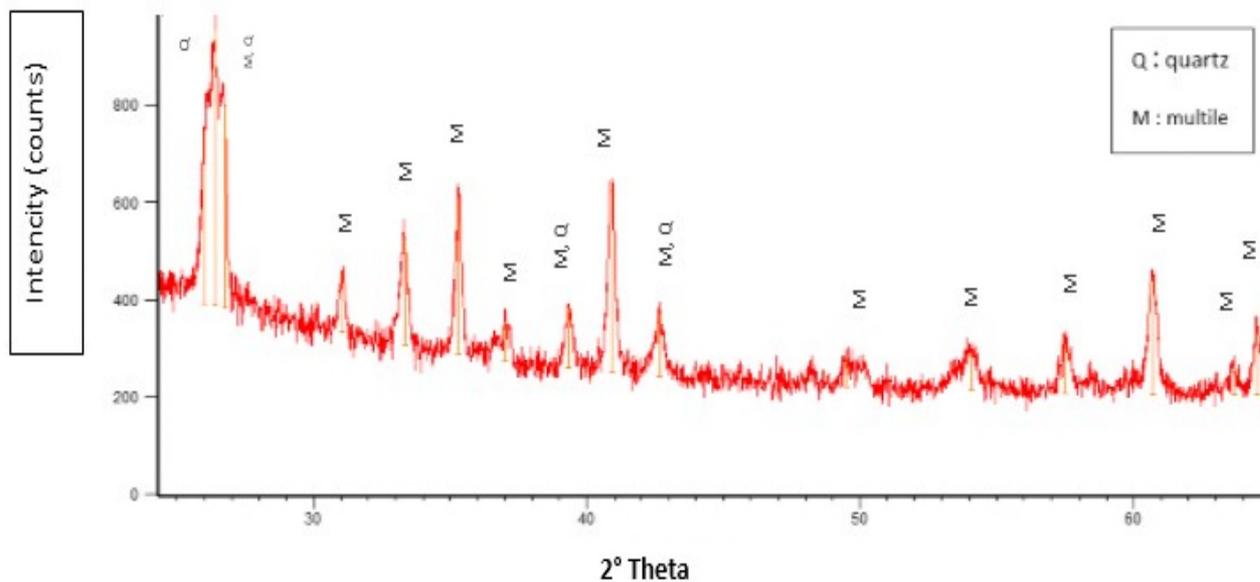


Figure IV.7. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (0% R)

Tableau IV.7 : les phases identifiées pour l'échantillon (0%R).

Les phases	Nom de phase	Angle 2theta
SiO ₂	Quartz	20,947 ; 26,386 ; 26,757. 39,334 ; 42,655
Al ₆ O ₁₃ Si ₂	Multite	16,596 ; 26,024 ; 26,386 ; 31,058 ; 33,337 ; 35,315 ; 39,334 ; 40,944 ; 42,655

Le spectrogramme obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence de plusieurs phases contenant les éléments chimiques tels que le quartz à des pics des diffractions $2\theta^\circ$: 20,947 ; 26,386 ; 26,757 39,334 ; 42,655, et le quartz à des pics des diffractions $2\theta^\circ$: 16,596 ; 26,024 ; 26,386 ; 31,058 ; 33,337 ; 35,315 ; 39,334 ; 40,944 ; 42,655.

IV.3.2. (5% R)

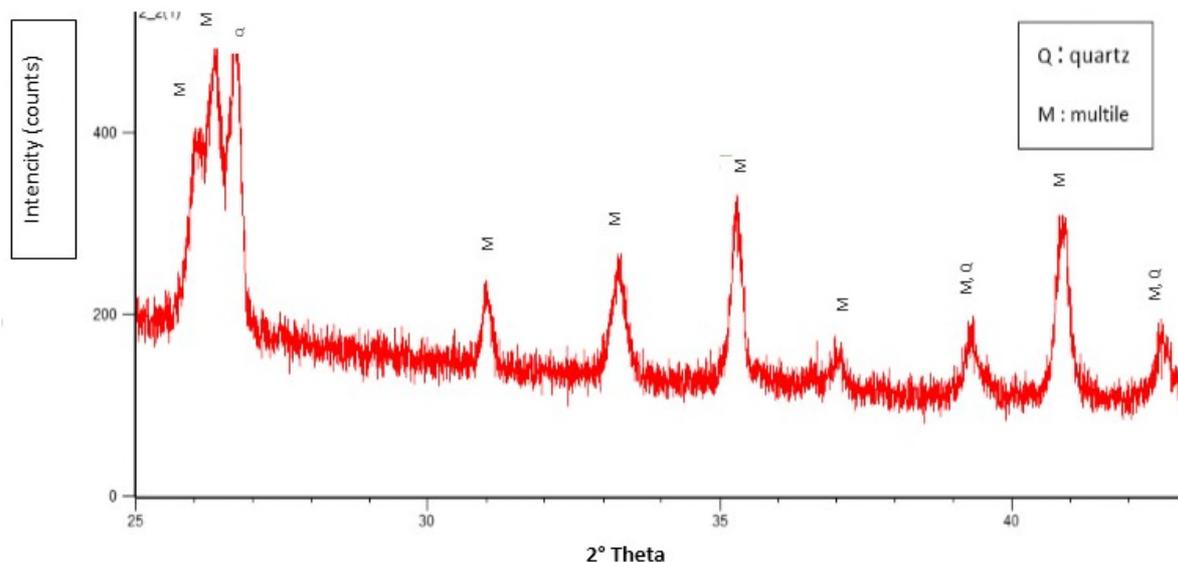


Figure IV.8. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (5% R)

Tableau IV.8 : les phases identifiées pour l'échantillon (5%R).

Les phases	Nom de phase	Angle $2\theta^\circ$
SiO_2	Quartz	26,752 ; 42,545
$\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$	Mulite	26,009 ; 26,359 ; 31,00 ; 33,283 ; 35,281 ; 36,988 ; 39,294 ; 40,922 ; 42,545.

L'interprétation des spectrogrammes DRX révèle la présence des majeurs à savoir la Mulite à des pics de diffraction $2\theta^\circ$: 26,009 ; 26,359 ; 31,00 ; 33,283 ; 35,281 ; 36,988 ; 39,294 ; 40,922 ; 42,545. Et la présence de quartz à des diffractions $2\theta^\circ$ 26,752 ; 42,545.

IV.3.3. (10% R)

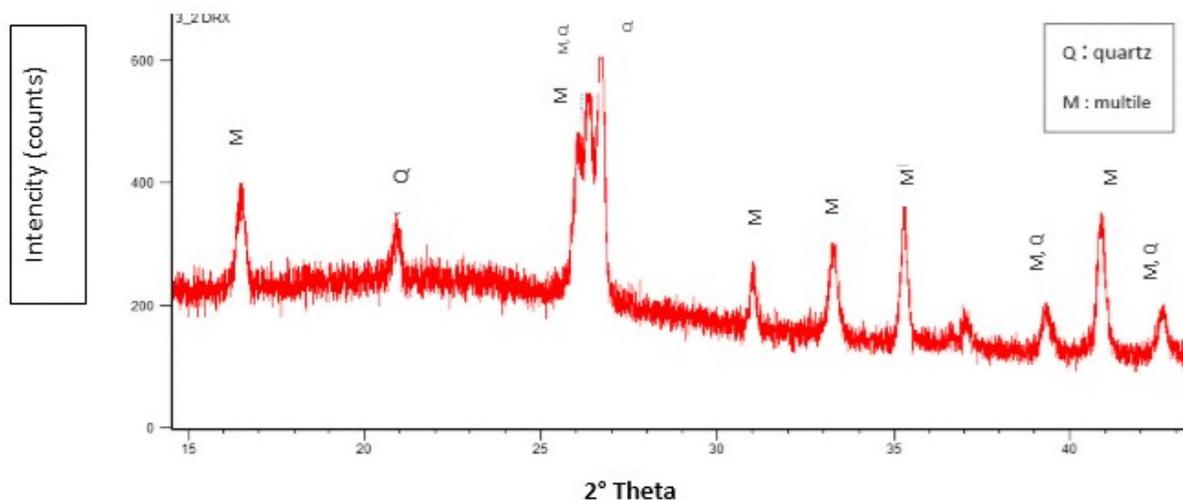


Figure IV.9. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (10% R)

Tableau IV.9 : les phases identifiées pour l'échantillon (10%R).

Les phases	Nom de phase	Angle $2\theta^\circ$
SiO_2	Quartz	20,917 ; 26,708 ; 39,319 ; 39,319 ; 40,845 ; 42,638
$\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$	Mulite	16,518 ; 26,028 ; 26,404 ; 31,051 ; 33,230 ; 35,276 ; 39,319 ; 40,845 ; 42,638.

Le diffractogramme à rayon X représenté par la figure IV.9 mis en évidence la présence des principaux minéraux majeurs dans la céramique élaborée avec (10%R) à savoir : le quartz (SiO_2), la Mulite ($\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$).

IV.3.4. (15% R)

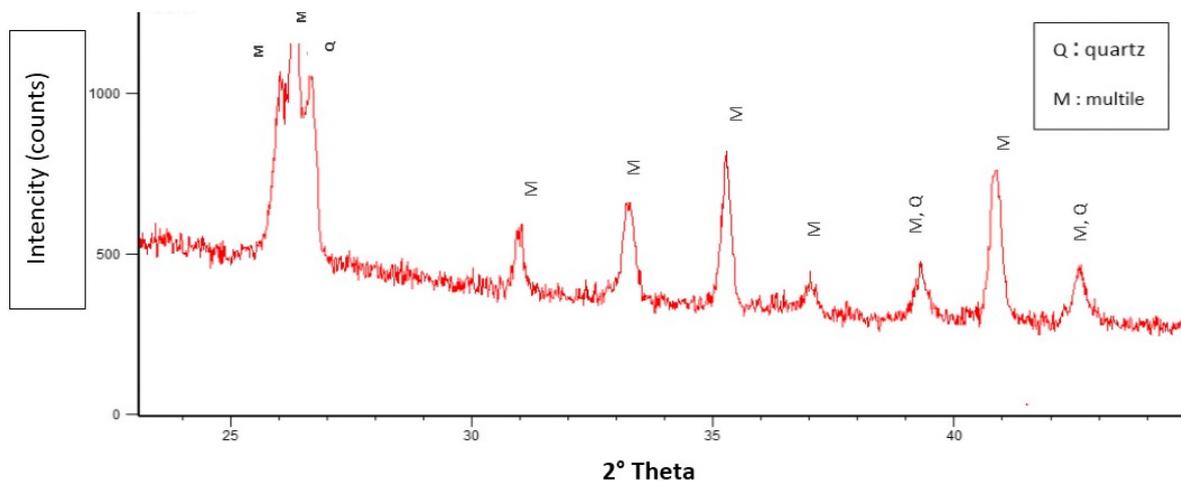


Figure IV.10. Diagramme de diffraction des rayons X de céramique (15% R)

Tableau IV.10 : les phases identifiées pour l'échantillon (15%R).

Les phases	Nom de phase	Angle $2\theta^\circ$
SiO_2	Quartz	26.667 ; 39.288 ; 42.604.
$\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$	Mulite	26,038 ; 26,330 ; 31,032 ; 33,173 ; 35,266 ; 37,031 ; 39,288 ; 40,821 ; 42,604.

La figure IV.10. Présente le diagramme de diffraction RX l'échantillon a (15 % R). Les raies ($2\theta^\circ = 26,667 ; 39,288 ; 42,604.$) sont caractérisées par le quartz (SiO_2). La mulite ($\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$) ($2\theta^\circ = 26,038 ; 26,330 ; 31,032 ; 33,173 ; 35,266 ; 37,031 ; 39,288 ; 40,821 ; 42,604.$).

IV.4. Propriétés mécaniques

IV.4.1. Module de Young

Le module de Young (module d'élasticité) est la constante qui relie la contrainte de traction est la déformation pour un matériau. Quand le module de Young est très élevé est dit rigide.

Il consiste à placer une éprouvette du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur le matériau jusqu'à sa rupture. On enregistre la force et l'allongement, que l'on peut convertir en contrainte déformation. Il est utilisé pour déterminer les contraintes de rupture des matériaux fragiles (béton, céramique...).

Pour une éprouvette cylindrique soumise à deux forces axiales opposées. On le calcule par la

loi de Hooke : $\sigma = E * \varepsilon$



Figure IV.11 : Machine de traction universelle [52]

a) Mode opératoire

On place la pastille sur une plaque en acier, ensuite on effectue le réglage de la force coaxiale entre le piston et le chapeau de la pastille. Le but de l'essai de traction est d'enregistrer l'évolution de l'allongement relatif de la longueur initiale L_0 en fonction de la force de traction ou contrainte σ ; avec une vitesse de 1mm/min jusqu'à la rupture de la pastille.

b) Résultats et discussions

Les quatre échantillons sont soumis à des forces de compression puis grâce à un indenteur en fonction du déplacement. Les résultats des forces sont représentés dans les figures suivantes respectivement pour les échantillons à 0%, 5%, 10% et 15%rejet :

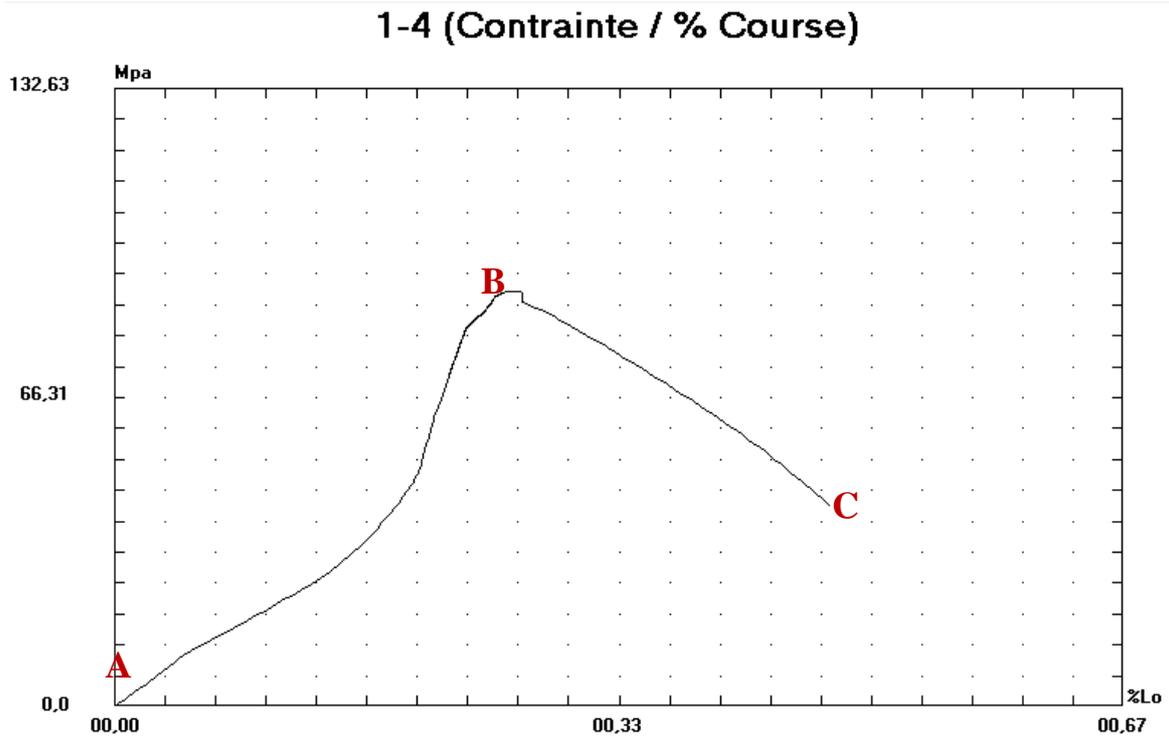


Figure IV.12 : Courbe de contrainte de compression en fonctionnement d'allongement de l'échantillon (0%rejet 100%kaolin)

Les domaines de déformation dans la figure IV.12 :

- AB : domaine de déformation élastique.
- BC : rupture (point de rupture c).

La contrainte maximale est 85.8 MPa.

❖ Le calcul de module de Young :

A Partir de la courbe d'attraction en utilisant la loi de Hooke et on calcule le module de Young.

$$\sigma = E * \varepsilon$$

σ : Contrainte en MPa

E : le module d'Young en Mpa /unité

ε : Allongement en pourcentage (%) $\varepsilon = \Delta L / L_0$

D'après cette équation le module d'Young est la pente de la courbe de traction et figureIV.12 (dans le domaine AB) :

$$E = tg\alpha = \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta l_0} \right) * 100 ; E = \frac{19,8-6,63}{0,09-0,03} * 100$$

Donc $E = 21,9$ GPA.

2-4 (Contrainte / % Course)

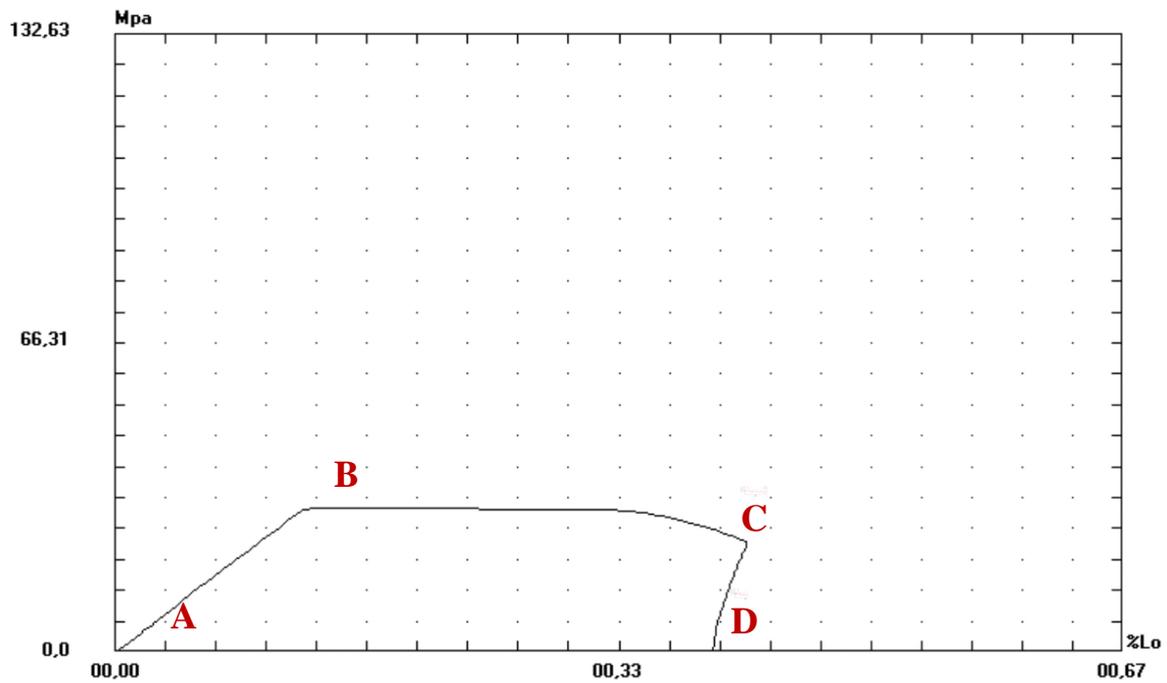


Figure IV.13 : Courbe de contrainte de compression en fonctionnement d'allongement de l'échantillon (5% rejet et 95% kaolin).

On distingue deux domaines déformation dans la figure IV.13 :

- AB : Domaine de déformation élastique. (BC déformation homogène).
- BC : Domaine de déformation plastique.
- CD : zone de striction avec D le point de rupture (contrainte maximal est 33.15 MPA).
- ❖ Le calcul de E :

$$E = tg\alpha = \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta l_0}\right) * 100 ; E = \frac{19,90 - 13,262}{0,09 - 0,035} * 100$$

Donc $E = 10,05$ GPa

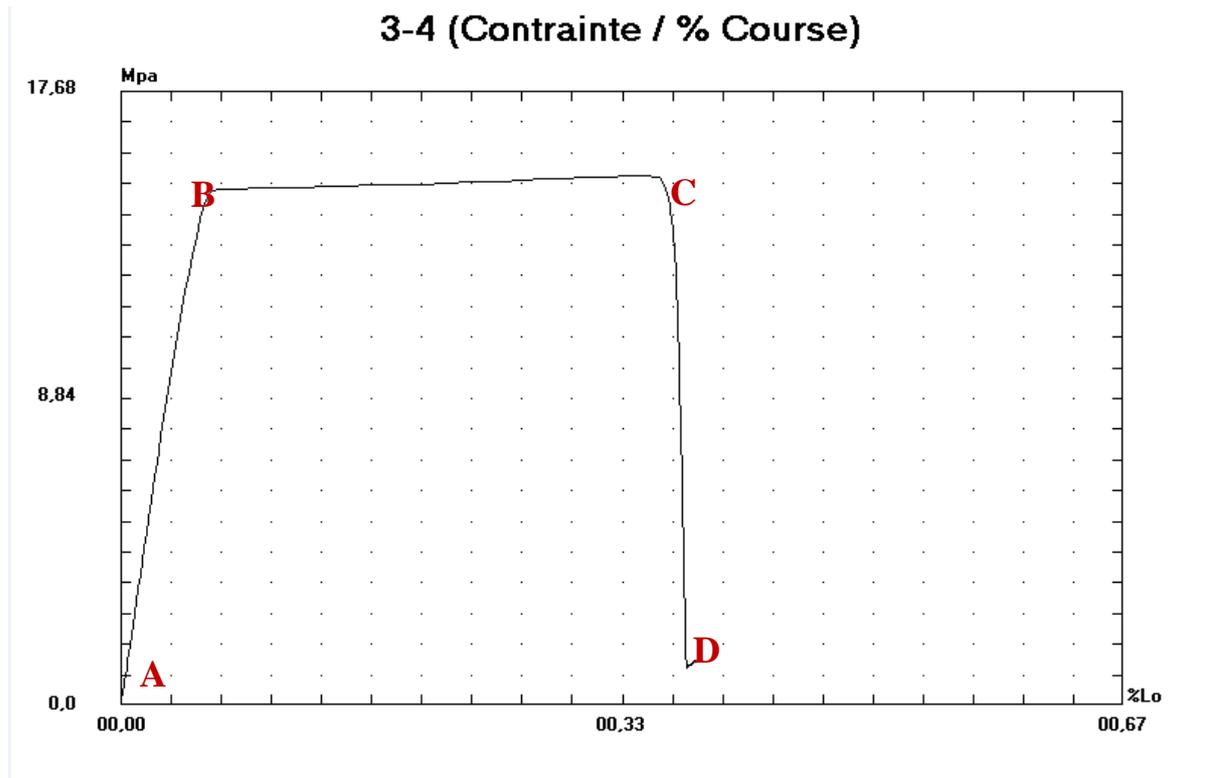


Figure IV.14 : Courbe de contrainte de compression en fonction de l'allongement de compression de l'échantillon (10% rejet et 90% kaolin).

Les domaines de déformations pour cet échantillon :

- AB domaine de déformation élastique (déformation homogène).
- BC : Domaine de déformation plastique.
- CD : zone de striction, le point de rupture est D (contrainte maximal est 15.02 MPA).

➤ Calcul de module de Young :

$$E = \tan \alpha = \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta l_0} \right) * 100 ; E = \frac{8,84 - 5,30}{0,03 - 0,03433} * 100$$

Donc

$$\text{Donc } E = 18,13 \text{ GPa}$$

Nous remarquons qu'il y a deux forces de compression ce qui explique le caractère hétérogène de la microstructure de l'échantillon due certainement à l'effet de la porosité.

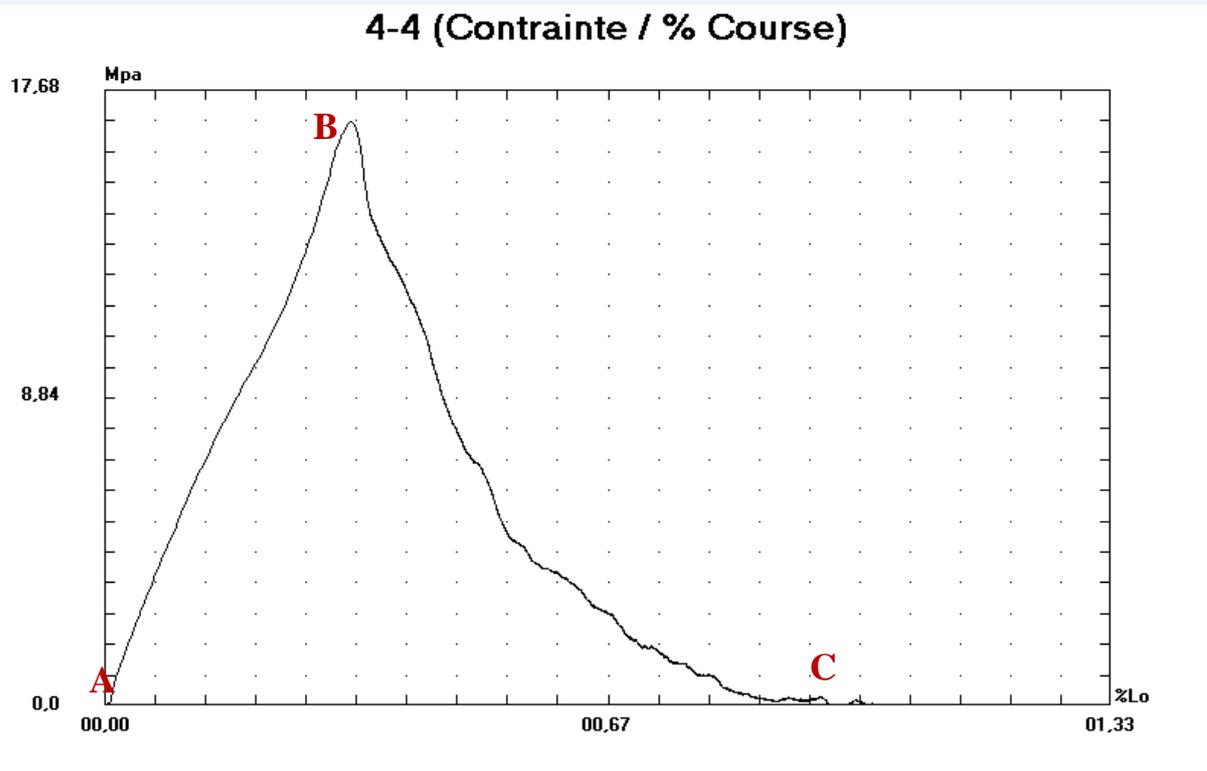


Figure IV.15 : Courbe de contrainte de compression en fonctionnement d'allongement d'un échantillon (15% rejet et 85% kaolin).

Les domaines de déformations pour cet échantillon sont :

- AB : Domaine de déformation élastique.
- BC : Zone de striction avec C est le point de rupture (contrainte maximal est 16.8 MPA).

➤ Calcule de module de Young :

$$E = tg\alpha = \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta l_0} \right) * 100 ; E = \frac{70,72 - 3,536}{0,134 - 0,067} * 100$$

Donc E= 5,27 GPa.

Les valeurs de contrainte de compression et des modules d'Yong des différents échantillons sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.11 : Contraintes de compression et les modules de Young des différents échantillons.

Echantillons	F(MPA)	E(GPa)
0%R	20900	21,9
5%R	28000	10 ,05
10%R	24110	18,13
15%R	5280	5,8

On remarque dans le tableau IV.11 que le module de Young diminue en fait et à mesure de la diminution du pourcentage du rejet ajouté, mais pas pour l'échantillon à 10% du rejet on remarque une augmentation. L'échantillon 3 à 10% du rejet représente une rigidité de 18,13 GPa supérieure aux autres échantillons.

IV.4.2. La dureté Vickers (Hv)

L'indice de dureté Vickers caractérise la dureté d'un matériau à partir d'un test de dureté. La dureté caractérise la résistance qu'un matériau oppose à la pénétration d'un corps dur et c'est pourquoi l'essai de dureté consiste à créer une empreinte sur une pièce par un pénétrateur soumis à une force déterminée.

L'essai consiste à appliquer une force F sur une pyramide à base carrée en diamant d'angle au sommet 136°. Il faut maintenir la pression pendant 15 s et enfin mesurer la diagonale de l'empreinte de la forme carré dans le matériau étudié produite par la pyramide. Une formule donne alors la valeur de l'indice de dureté Vickers [52].

L'empreinte a la forme d'un carré. On mesure donc les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté.

Le calcul de la dureté vickers se fait selon la formule suivante :

$$HV = \frac{2 * F * \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{gd^2}$$

F = Force appliquée [N]

d = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]

9,80665 : facteur de conversion entre Newton et kilogramme-force¹

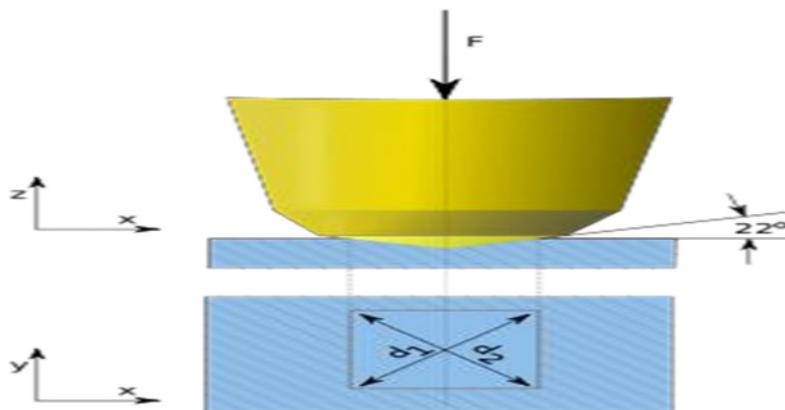


Figure IV.16 : Principe de la dureté Vickers HV [52]

Afin de calculer la dureté de nos échantillons on leurs a fait subir un polissage avec du papier abrasif de sic de grade 4000 pendant 5min ce procédé nous aidera à voir l'empreinte de laissée par l'indentation qui est de forme pyramidale. Pour une force appliquée de 300FF les résultats des duretés Vickers de nos échantillons sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.12 : Résultats du HV des céramiques élaborées à base des rejets.

	E1 (0%R)	E2 (5%R)	E3 (10%R)	E4 (15%R)
Diagonale (μm)	32,03	31,16	34,26	29,30
Vickers (HV)	545,33	573,33	462	655,33

D'après le tableau IV.12 nous remarquons l'échantillon avec 15% de rejet présente une meilleure dureté Vickers qui atteint 655,33 HV alors que l'échantillon 10% R présente la plus faible valeur qui est 462 HV.

Conclusion

D'après les résultats des propriétés des différents céramiques élaborées on conclut que :

Le retrait massique des céramiques élaborées augmente en fonction d'augmentation du pourcentage des rejets.

Le retrait en diamètres des céramiques à (5%R, 10%R, 15%R) sont relativement les mêmes.

Le retrait d'épaisseur diminue considérablement par rapport à la pièce de référence (0% Rejets). En effet les retraits dimensionnelles d'épaisseur quand il s'agit des rejets sont relativement les mêmes.

Absorption en eau des porcelaines élaborées est très élevée.

Après l'attaque HCl la perte en masse une perte en masse importante pour l'échantillon de référence (0% R) et la perte en masse des éprouvettes fabriquées à base des rejets varie d'une façon décroissante respectivement au pourcentage d'ajout des rejets.

L'attaque NaOH montre que la perte en masse à 5% de rejet est très petite. Ce mélange est vraiment influencé par la présence de ce rejet qui inhibe l'attaque basique (1N).

Les résultats de résistances mécaniques à la compression pour tous les échantillons mettent en avant que les propriétés mécaniques sont influencées par la présence de rejet en effet les propriétés mécaniques des composites augmentent jusqu'à 18%

L'échantillon avec 15% de rejet présente une meilleure dureté Vickers qui atteint 655,33 HV alors que l'échantillon 10% R présente la plus faible valeur qui est 462 HV.

Conclusion générale

Au cours de cette étude consacrée à la valorisation des boues de la station d'épuration du groupe agroalimentaire Cevital de Bejaia dans le domaine des céramiques, les résultats de caractérisation des matières premières ainsi ses élaborations et propriétés des céramiques nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

La composition chimique du kaolin de tamaezrt montre que le taux de SiO_2 et d' Al_2O_3 est important ce qui caractérise le kaolin par sa richesse en quartz et kaolinite.

L'analyse par la diffraction des rayons X de la matière première (kaolin de tamazert,) nous a permis de déterminer les différentes phases minéralogiques et l'existence de teneurs importante et majoritaires en quartz et mica et la muscovite et des faibles teneurs en Orthose et l'albite.

L'étude de la perte au feu a fait apparaitre que l'échantillon de boue de la station d'épuration perd beaucoup de poids à haute température (1050C°).

Le taux d'humidité des rejets utilisés est trop élevé. Nous expliquons cela par le fait que ces échantillons ont perdus leurs eaux physisorbées dans les poudres.

L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis d'observer principalement les bandes enregistrées dans le cas rejet de station d'épuration de Cevital mis en évidence la présence de la différent bande d'absorption (O-H, CO_3 , Fe, CaCO_3 , H-OH).

Le retrait massique des céramiques élaborées à base des rejets est supérieur au retrait de pièce de référence.

La variation du diamètre des porcelaines élaborées est supérieure par rapport à la pièce de référence, et les retraits dimensionnelles quand il s'agit des rejets sont relativement les mêmes.

La variation de l'épaisseur des porcelaines élaborées à base des rejets est relativement la mêmes.

L'absorption en eau montre que les céramiques élaborées ont une importante absorption d'eau, elle augmente en fonction d'augmentation du pourcentage des rejets ce qui est expliqué par l'augmentation probable de la porosité interne ou externe des pastilles.

L'attaque acide et base montre que les céramiques élaborées présente une résistance importante avec une perte en masse plus petite que celle de référence (0%R).

L'attaque acide montre que les céramiques élaborées présentent une résistance plus ou moins importante vis-à-vis HCL.

L'analyse par la diffraction X des différentes compositions (C1, C2, C3, C4) cuites à 1300C° ont montré que la présence des plusieurs phases cristallines distinctes, principalement le Quartz et la Mulite.

Les propriétés mécaniques obtenues, on constate que les modules d'Yong des céramiques élaborées à base de rejet (5%R-10%R) sont rigides par rapport aux céramiques ordinaires qui sont de l'ordre de 10 à 30 GPa.

En ce qui concerne celles de flexion, nous remarquons que celle-ci varie d'une façon décroissante respectivement au pourcentage des rejets.

La dureté Vickers des céramiques à (10%R) est faible par rapport aux autres céramiques (5%R, 15%R).

- [1] **A.BRAZANE, C.SLIMANI.** Conformité réglementaire sur la gestion des déchets à sonatrach (direction de Bejaia), mémoire de fin d'étude, université de Bejaia(2013).
- [2] **Manuelle** de station d'épuration du groupe (cevital).
- [3] **A.Fekraoui, H.Fekraoui,** mémoire master deux en valorisation des ressources minérales « Etude de l'influence des rejets de traitement de surface sur les propriétés de la céramique », Université de bejaia soutenu en 2016.
- [4] **L. Badey.** « La valorisation des coproduits de l'huilerie ». OCL 2012
- [5] **J. DENISE,** « Le raffinage des corps gras », Editions des BEFFROIS, (1983).
- [6]**Y. Boloh.** « Valoriser les coproduits avec précaution ». Agro distribution 2002.
- [7] **M. Torrijos, Sousbie P, Badey L, Bosque F,Steyer JP.** «Effect of the addition of fatty byproducts from the refining of vegetable oil on methane production in codigestion». Water Science &Technology 2012.
- [8] **J. DENISE,** « Le raffinage des corps gras », Editions des BEFFROIS, (1983).
- [9] **J.P. WOLF,** « Manuel chis corps gras », A. KARLESKIND - éd, Lavoisier Paris (1992).
- [10] **A. karleskind, et wolntqtion. Chapitre 2. J.p et guthman,.** « Analyse des corps gras determination de la caractérisation physique » .in : manuel des corps gras. Tome 2 techniques et documentation lavoisuer, paris (1992).
- [11]**Dalila.Ben Masoud, S.B,** « étude comparative entre deux procédé de raffinage enzymatique d'huile de soja au niveau du complexe Cevital », Memoir de fin cycle.2011.
- [12] **K. ESSID, F. LADHAR, M.H. FRIKHA, J.Soc .Chim. De Tunisie,** 9,1. 1015 (2001).
- [13] **F.MEZIDI, N.BELAID,** « Identification des aspects et impactes environnementaux du raffinage d'huile de sija », Memoir fin de cycle.2014.
- [14] **R (Ed.), Moletta** La m_ethanisation. Paris : Lavoisier, 2008.
- [15] **Xavier Pages, Odile Morin, Céline Birot, Marie Gaud, Stéphane Fazeuilh, Morgan Gouband, ITERG,** « Institut des corps gras »,11 Rue gaspard-Monge (www.iterg .com).
- [16]**Manuel** des notions de base des corps gras, Cevital. (2009).
- [17]**Manuel** des notions de base des corps gras. Cevital _servise mécanique raffinerie (2009).
- [18]Technologies des corps gras « huiles et graisses végétales », Xavier PAGÈS-XATART-PARÈS Responsable du département Technologie et environnement de l'ITERG « Institut des corps gras », Ingénieur-chimiste, 10/07/2012
- [19]**Chafika.MEZITI,** «Mise en valeur d'un dechet prévenant d'une raffinrie d'huile alimentaire »,Thèse doctorat, université de bejaia 2016.

- [20] **J .C. CHEFTEL, B. CHEFTEL**, « Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments ». Technique et documentation, Entreprise moderne, 1, 303 (1978).
- [21] **I. Angelidaki, Sanders W.** « Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants ». Rev Environ Sci Biotechnol 2004.
- [22] **A. KARLESKIND** « Manuel des corps gras », tome II, édition Lavoisier, p 1174. [32] **L. Barideau**, « Les Boues d'épuration, Menaces pour l'Environnement ou Matière Première pour l'Agriculture », Bull. Rech. Agro., pp.369-382, 1986.
- [23] **A. katsoyiannis, C. Samara**, « persistent organique polluante in the conventional activated sludge treatment processe : fate and masse balance ». Environmental research. 2005
- [24] **DUO-UNITANK**. –manuel opératoire, client/Project : 5413 Cevital (2000-2001).
- [25] **A. Ammar et F. Mahmahi**, « L'optimisation des coagulants flocculant dans le traitement des eaux huileuses de Hassi Messoud ». Mémoire Ingénieur Génie d'environnement, Université d'Ouargla, p13 (2005).
- [26] **I. Chihani, et S. Karoui**, « Optimisation des produits de traitement de la station de déshuilage de Haoud Berkaoui ». Mémoire licence Génie des procédés, Université d'Ouargla (2010).
- [27] **Chiani**, « Etudes des procédés de déshuilage des eaux huileuses issues des centres de production des hydrocarbures de SONATRACH ». Université d'Ouargla. (Régions Haoud Berkaoui et Oued Noumer) Mémoire master académique licence Génie des procédés (2013).
- [28] **Raymond Desjardins janvier**, « Le traitement des eaux » ,2eme édition, p 35 (1990).
- [29] **Claude Cardot**, « Les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques cours et problèmes résolus », p22 (1999).
- [30] **F. Letacon**, « Valorisation des Boues Résiduaire de Stations d'Épuration Urbaines en Sylviculture, Conséquences sur l'Environnement », I.N.P., Lorraine, 144 p., 1978
- [31] **V. GAÏD**, « Traitement des boues », [en ligne] disponible sur <<http://www.techniquesingenieur.fr/base-documentaire/construction-th3/genie-civil-gestion-de-l-eau-42234210/traitement-des-boues-c5221/>>, consulté le 19/04/2012 2008.
- [32] **JC. Boeglin**, « Traitements et destinations finales des boues résiduaire 2000 ».
- [33] **SYPREA**, Synthèse réglementation épandage SYPREA, mars 2012.

- [34] **ADEME**, Mise en décharge et incinération : techniques et contraintes réglementaires, 2003.
- [35] **Cours** « Chapitre-II-produit-céramique » département génie civile université de Sétif 2015.
- [36] **Kourat Djedjiga**, « Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques a haute teneur en alumine soumises a des contraintes électriques » Magister université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2012).
- [37] **W.Kingery**, « Introduction to ceramics ».John Wiley and Sons éd. New York.1960.
- [38] **N.Aklouche**, « Préparation et étude des composés cordiérite anorthite ».Thèse de doctorat de l'université Mentouriconstantine, (2009).
- [39] **J.cnieppce et J.mhaussone**, batio3 : « materiau de base pour les conducteur ceramiques ».
- [40] **F .Benzilidia**, « Etude des phénomènes de rupture a long terme des isolants pour câbles d'énergie sous pression ».Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier.
- [41] **Maxime Helfer**, « Etude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle ». Thèse doctorat de l'université de Lorraine (2012).
- [42] **J.ZIVKO-BABIC., D.LISJAK. L. CURKOVIC., M.JAKOVAC.** «Estimation of chemical resistance of dental ceramics by neural network Dent. Mater», 2008, 24, 18-27.
- [43] **Etude réalisée par la CARMA** "centre d'animation régional en matériaux avancés" « les céramiques Industrielles », les Alpes-Maritimes, (1999).
- [44] **K.Devineau**, « Destabilisation haute temperature de poudres granitiques : evolution des propriétésminéralogiques et physiques ».Thèse doctorat de l'université de lorraine, (2002).
- [45] **Manuelle de CERAM céramique** sur « technique de fabrication de la céramique »
- [46] **N.Bouzidi**, « Caractérisations et valorisation des sous-produits du kaolin de tamazert », Université de Bejaïa soutenu en 2006.
- [47] **LOZAC'H MC**, « Traitement et valorisation des boues des stations d'épuration », juin 2004, pages consultés : p8-10.
- [48] **J.FAERBER**, « microscopie électronique à balayage, microanalyse X par sonde électronique, IPCMS », institut de physique et chimique des matériaux de Strasbourg, 2004.
- [49] **F.ROUSSAC, A.ROUSSAC, D.CRUCHE**, « analyse chimique, méthodes et techniques instrumental modernes », Edition DUNOD, 2004 ».

[50] **THANH SON.N**, « influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorure dans les matériaux cimentaire », thèse doctorat/université de Toulouse, soutenue le 21 Septembre 2006.

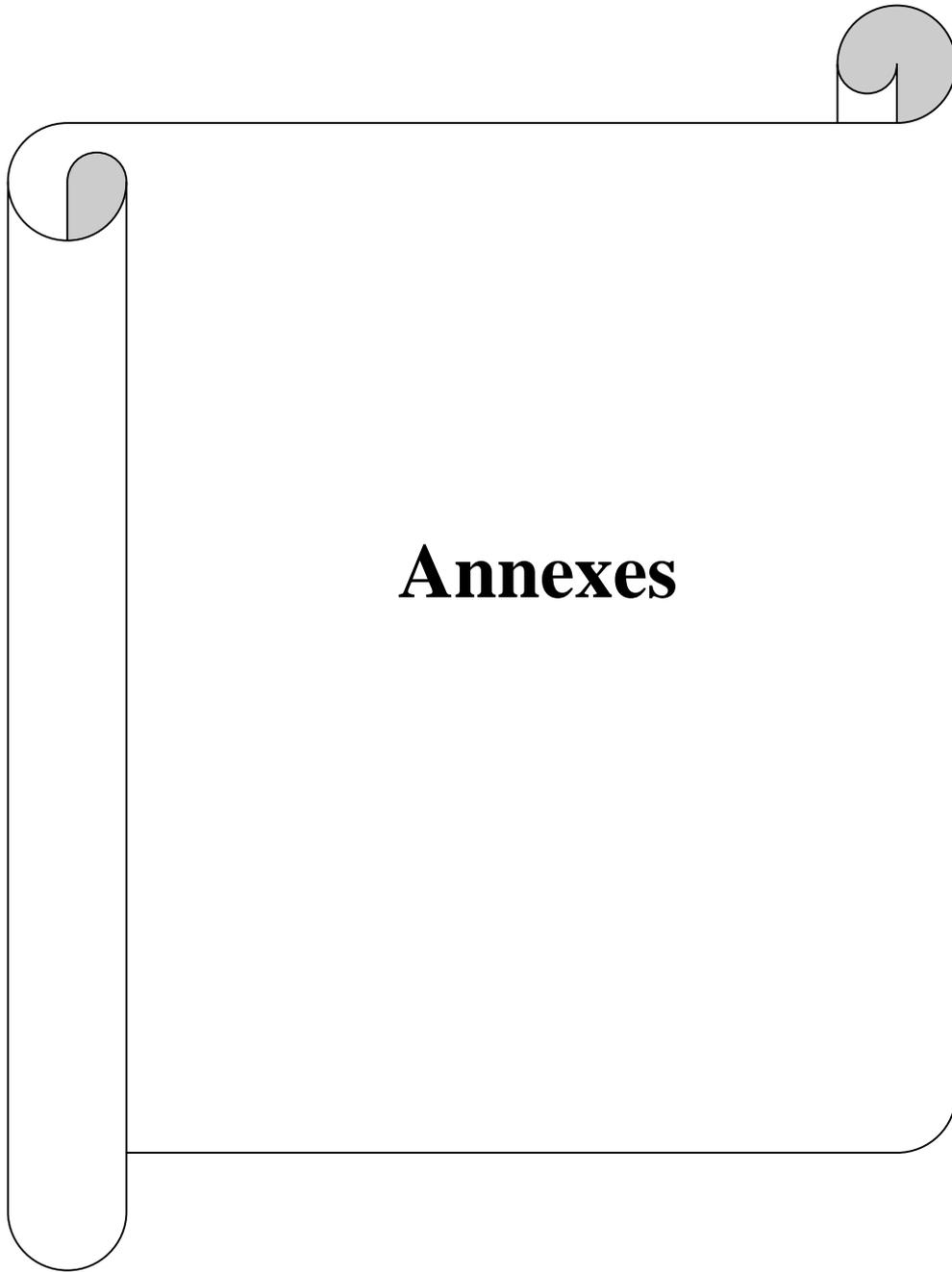
[51] **Jean-Marc AUGER**, « Etude de la frittabilité de composites céramiques-métal (alumine-acier inoxydable 316L)-Application à la conception et à l'élaboration de pièces multi matériaux multifonctionnelles architecturées », thèse doctorat, l'école supérieure des mines de Saint-Etienne.

[52] Lycée Édouard Branly de Créteil – cours de technologie,. « Essai de dureté de vickers », <http://www.ac-creteil.fr/lycees/94/ebanlycreteil/cours/techno/index.htm>.

[53] **Cevital SPA, Rapport d'audite**, « le compte établis selon les normes internationales(IFRS) », janvier 2003.

[54] **A.BOURICHE, F.BRAHIMI**.Étude de renforcement du sol de fondation de deux bacs des huiles brute capacité 12265 m³, mémoire fin d'étude, matériaux et structure, université de Bejaia(2011).

[55] **Mouhamed Akli.ACHABOU**, « stratégie d'internationalisation de l'entreprise Cevital. » Cread, 2013.



Annexes

Annexe1

Introduction

Le groupe Cevital est parmi les entreprises Algériennes qui ont vu le jour dès l'entrée de notre pays en économie de marché. Elle a été créée par des fonds privés en 1998. Son complexe de production se situe dans le port de Bejaïa et s'étend sur une superficie de 45000m². Le groupe contribue largement au développement de l'industrie agroalimentaire nationale. Elle vise à satisfaire le marché national et exporter le surplus, en offrant une large gamme de produits de qualité [53].

En effet les besoins du marché national sont de 1200t/j d'huile l'équivalent de 12 litres par personne et par an. Les capacités actuelles de Cevital sont de 1800t/j, soit un excédent commercial de 600t/j.

Les nouvelles données économiques nationales dans le marché de l'agroalimentaire, font que les meilleurs sont ceux maîtrisent d'une façon efficace et optimale les coûts, les charges et ceux qui offrent le meilleur rapport qualité/prix. Ceci est nécessaire pour s'imposer sur le marché que Cevital négocie avec les grandes sociétés commerciales internationales, ces produits se vendent dans différentes villes africaines (Lagos, Niamey, Tunis, Tripoli...) [54].

1.1. Situation géographique

Le groupe Cevital est implanté au niveau du nouveau quai du port de Bejaia à 3 km du sud-ouest de cette ville, à proximité de la RN 26. Cette situation géographique de l'entreprise lui a beaucoup profité étant donné qu'elle lui confère l'avantage de proximité économique. En effet elle se trouve proche du port l'aéroport, et il s'étend sur une superficie de 14 hectares.

1.2. Mission et objectifs

Le groupe a pour mission principale de développer la production et d'assurer la qualité et le conditionnement des huiles, des margarines et du sucre à des prix nettement plus compétitifs et cela dans le but de satisfaire le client et fidéliser.

Les objectifs visés par Cevital peuvent se présenter comme suit :

- L'extension de ses produits sur tout le territoire national.

- L'importation de graines oléagineuses pour l'extraction directe des huiles brutes.
- L'optimisation de ses offres d'emploi sur le marché du travail.
- L'encouragement des agriculteurs par des aides financières pour la production locale de graines oléagineuses.
- La modernisation de ses installations en termes de machines et technique pour augmenter le volume de sa production.
- Le positionnement de ses produits sur le marché étranger par leurs exportations.

1.3. Les activités de Cevital

Lancé en mai 1998, le groupe Cevital a débuté son activité par le confinement d'huile en décembre 1998. En février 1999, les travaux de génie civil de la raffinerie ont débuté, cette dernière est devenue fonctionnelle en août 1999, l'ensemble des activités de Cevital est concentré sur la production et la commercialisation des huiles végétales, de margarine et de sucre se présente comme suit [55] :

- Raffinage des huiles (1800 tonnes/jour).
- Conditionnement d'huile (1400 tonnes/heure).
- Production de margarine (600 tonnes/jour).
- Fabrication d'emballage (pet) : poly-éthylène-téréphtalate (9600 unités/heure).
- Raffinage du sucre (4600 tonnes/jour).
- Stockage des céréales (120000 tonnes).

1.4. Les différents produits du groupe Cevital

Les produits de Cevital disponibles sur le marché sont :

a. Huile

- FLEURIAL : 100% tournesol commercialisé depuis août 1999.
- SOYA : 100% tournesol commercialisé depuis août 1999.
- CANOLA : 100% colza commercialisé depuis fin septembre 1999.
- OLEOL 2: 60% tournesol ET 40% soja.
- ELEO: 100% soja commercialisé depuis 1999.
- FRIDOR : fraction tournesol+ ODF (oléine doublement fractionnée) selon la saison
- OLIVIA: 100% huile d'olive raffinée.

b. Margarine

- Fleurial.
- Mâtina.
- La parisienne.
- Shortening.

c. Sucre

- Blond cristallines liquide

1.5. Les unités de production

Le complexe Cevital est composé de plusieurs unités et production agro-alimentaire :

a. Corps gras (raffinerie d'huile, conditionnement d'huile et margarine)

Elle a été mise en chantier en mai 1998, l'adaptation d'une technologie de dernière génération lui a permis de rentrer en production en un temps record soit à août 1999. Elle est considérée parmi les plus modernes au monde [55].

Actuellement sa capacité de production est de 1800 tonnes par jour. Cette raffinerie est conçue pour les traitements et conditionnement de toutes les qualités d'huile comestible telles que : le colza, le tournesol, le soja, le palme, ...etc [55].

b. Margarinerie

Mise en chantier en mars 2000, puis rentrée en production en juillet 2001. Cette margarine construite par le groupe lui-même représente une offensive considérable sur le marché à grande consommation. Sa capacité de production est de 100t/j pour chaque chaîne de production qui sont au nombre de six [55].

c. Sucre (raffinage et conditionnement, sucre roux et sucre liquide)

Elle est mise en chantier en octobre 2000, devenue fonctionnelle en octobre 2002. Elle est dotée d'un équipement industriel très modernisé qui répond aux besoins du marché, sa capacité de production actuelle est de 4600t/j [55].

d. Stockage de la matière première

Les silos de stockage sont opérationnels depuis juin 2003, ce sont des gigantesques récipients cylindriques construits en béton, destinés au stockage des céréales et des graines oléagineuses. Au nombre de 24, la capacité de stockage de chaque cellule est de 5000 tonnes, ce qui offre une capacité de 120000 tonnes (la plus grande capacité de stockage en Afrique) [55].

Annexe7**Name and formula**

Reference code: 00-001-0613

Mineral name: Mullite
PDF index name: Aluminum Silicate

Empirical formula: $\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$
Chemical formula: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Second chemical formula: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

Measured density (g/cm³): 3,16

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: see Brindley's comments February 1955, see 6-0259, 10-394.
Color: Colorless
General comments: Reference reports orthorhombic.
Optical data: A=1.659, B=1.660, Q=1.680, Sign=+, 2V=45-50°
Melting point: 1830

References

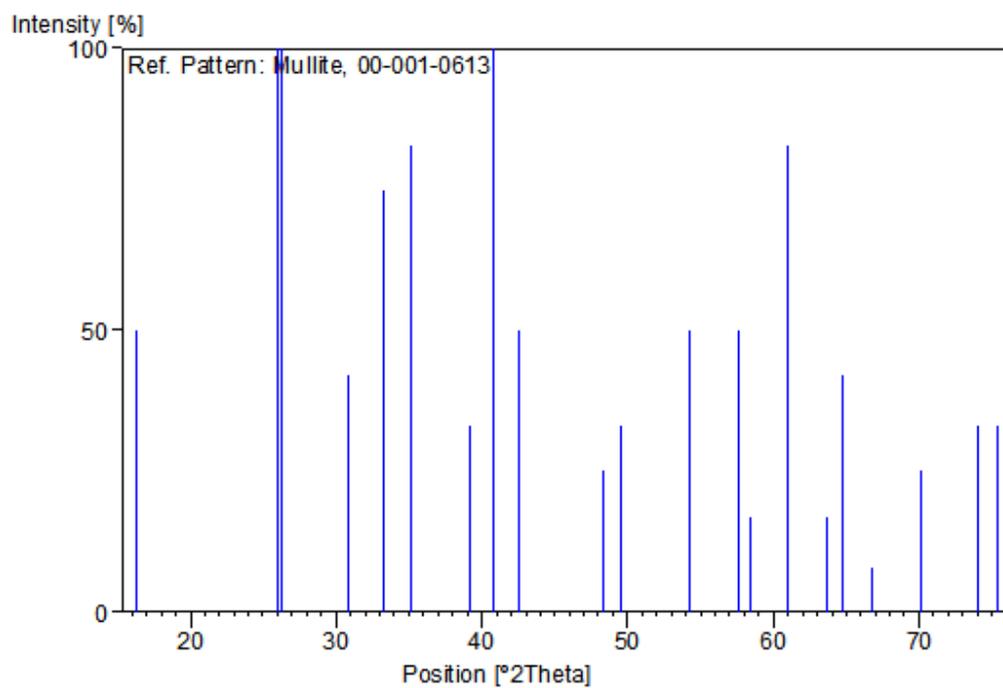
Primary reference: Hyslop, Rooksby., *J. Soc. Glass Technol.*, **10**, 412, (1926)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				5,41000	16,372	50,0
2				3,42000	26,033	100,0
3				3,39000	26,268	100,0
4				2,89000	30,917	42,0
5				2,69000	33,280	75,0

6	2,55000	35,165	83,0
7	2,30000	39,135	33,0
8	2,21000	40,798	100,0
9	2,12000	42,612	50,0
10	1,88000	48,376	25,0
11	1,84000	49,498	33,0
12	1,69000	54,233	50,0
13	1,60000	57,559	50,0
14	1,58000	58,357	17,0
15	1,52000	60,899	83,0
16	1,46000	63,687	17,0
17	1,44000	64,678	42,0
18	1,40000	66,763	8,0
19	1,34000	70,178	25,0
20	1,28000	73,997	33,0
21	1,26000	75,374	33,0

Stick Pattern



Annexe2

❖ Céramiques traditionnels

Céramiques traditionnelles			
Nuances	Matières premières	Exemples d'emploi	
terre-cuite	marnes, argiles	tuiles, briques, horticulture, art	
Faïence	argile, silice, quartz	vaisselles, carrelage (mur), art	
produits grésés	argile, kaolin, feldspath	Carrelage (sol)	
Réfractaires	argile réfractaire, silice, chamotte, alumine, magnésie, carbone-graphite...	Ciment, béton, brique pour four, produits frittés	
grés cérame	argile, chamotte, silice	Eviders, lavabos, baignoires	
<u>Vitrèous</u>	argile, kaolin, feldspath, silice		
Porcelaine	Kaolin, argile, feldspath, quartz	Vaisselle, art, optique	
Verres	silice alumine oxydes chaux magnésie	silico-calcique	Vitres, flacons, ampoules
		(oxyde de plomb)	Vaisselle, art, optique
		borosilicate	Résistants aux chocs thermiques
		aluminosilicates	Résistance à la chaleur
		spéciaux	Optique, laser, fibre optique
Abrasifs	Oxydes, carbures, diamant	Meules, papiers abrasifs	

Annexe6

Name and formula

Reference code: 00-005-0490
Mineral name: Quartz, low
PDF index name: Silicon Oxide
Empirical formula: O₂Si
Chemical formula: SiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P3121
Space group number: 152
a (Å): 4,9130
b (Å): 4,9130
c (Å): 5,4050
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000
Volume of cell (10⁶ pm³): 112,98
Z: 3,00
RIR: 3,60

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Forensic
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

Deleted by: Deleted by 33-1161.
Additional pattern: To replace 1-649.

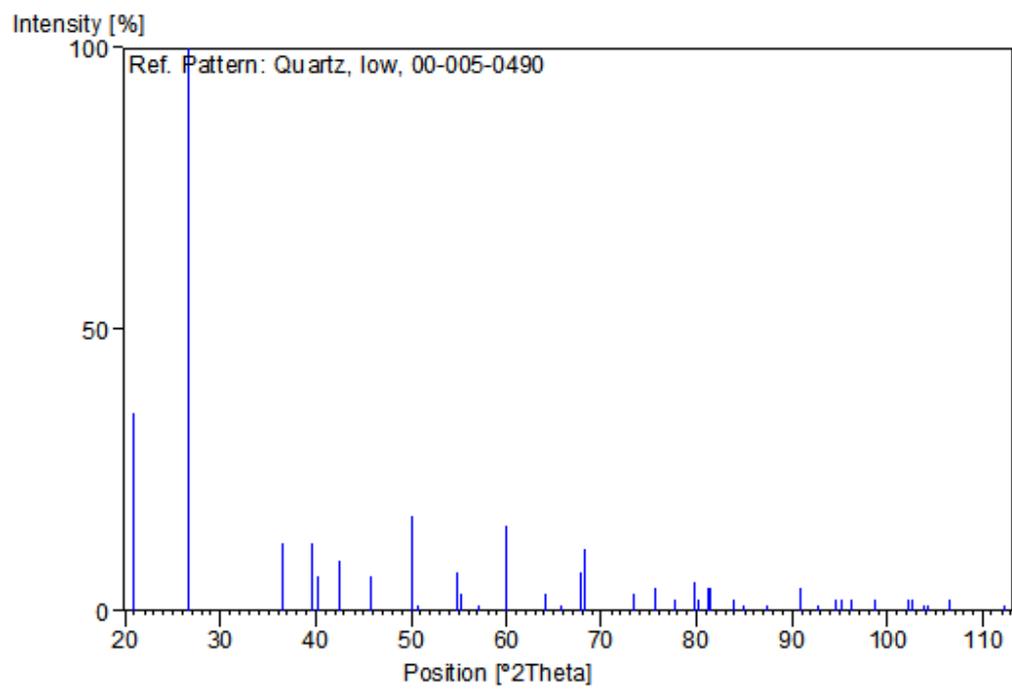
References

Reference on old PDF card: *For original reference see PDF card set prior to 1980.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,26000	20,835	35,0
2	1	0	1	3,34300	26,644	100,0
3	1	1	0	2,45800	36,527	12,0
4	1	0	2	2,28200	39,456	12,0
5	1	1	1	2,23700	40,284	6,0
6	2	0	0	2,12800	42,444	9,0
7	2	0	1	1,98000	45,790	6,0
8	1	1	2	1,81700	50,167	17,0
9	0	0	3	1,80100	50,644	1,0
10	2	0	2	1,67200	54,865	7,0
11	1	0	3	1,65900	55,332	3,0
12	2	1	0	1,60800	57,246	1,0
13	2	1	1	1,54100	59,983	15,0
14	1	1	3	1,45300	64,030	3,0
15	3	0	0	1,41800	65,808	1,0
16	2	1	2	1,38200	67,750	7,0
17	2	0	3	1,37500	68,142	11,0
18	3	0	1	1,37200	68,311	9,0
19	1	0	4	1,28800	73,462	3,0
20	3	0	2	1,25600	75,656	4,0
21	2	2	0	1,22800	77,699	2,0
22	2	1	3	1,19970	79,894	5,0
23	2	2	1	1,19730	80,086	2,0
24	1	1	4	1,18380	81,189	4,0
25	3	1	0	1,18020	81,489	4,0
26	3	1	1	1,15300	83,839	2,0
27	2	0	4	1,14080	84,944	1,0
28	3	0	3	1,11440	87,454	1,0
29	3	1	2	1,08160	90,826	4,0
30	4	0	0	1,06360	92,811	1,0
31	1	0	5	1,04770	94,653	2,0
32	4	0	1	1,04370	95,131	2,0
33	2	1	4	1,03460	96,239	2,0
34	2	2	3	1,01490	98,751	2,0
35	1	1	5	0,98960	102,228	2,0
36	3	1	3	0,98720	102,574	2,0
37	3	0	4	0,97810	103,914	1,0
38	3	2	0	0,97620	104,199	1,0
39	3	2	1	0,96070	106,607	2,0
40	4	1	0	0,92800	112,211	1,0

Stick Pattern



Annexe3

Direction générale

Secrétariat de direction

Direction sécurité
Et hygiène

Direction Projet

Direction
des
ressources
humaines

Direction
de
production

Direction
technique

Direction de
contrôle de
qualité

Direction
logistique

Direction
commerciale

Direction
des finance
et
comptabilité

Direction
de
distribution
directe

Sec
transport

Sec
paie
et social

Sec
moyenne
généraux

Sec
raffinage

Sec
de
maintenance
mécanique

Sec
maintenance
électrique

Sec
utilité

Sec
pièces de
recharge

Sec
contrôle
de qualité
et
condition

Sec
contrôle
de qualité
au
raffinage

Sec
approvisio-
nnement

Sec
transite

Sec
des
ventes

Sec
gestion des
stockage

Sec
marketing
export

Sect
comptabilité

Sec
analytique

Sec
matériels

Annexe4

Name and formula

Reference code:	00-046-1045
Mineral name:	Quartz, syn
PDF index name:	Silicon Oxide
Empirical formula:	O ₂ Si
Chemical formula:	SiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P3221
Space group number:	154
a (Å):	4,9134
b (Å):	4,9134
c (Å):	5,4052
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	2,65
Measured density (g/cm ³):	2,66
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	113,01
Z:	3,00
RIR:	3,41

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Cement and Hydration Product Common Phase Forensic
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	White
General comments:	Low temperature quartz. 2θ determination based on profile fit method.
Optical data:	B=1.544, Q=1.553, Sign=+
Additional pattern:	To replace 33-1161.

Temperature: Pattern taken at 23(1) C.

References

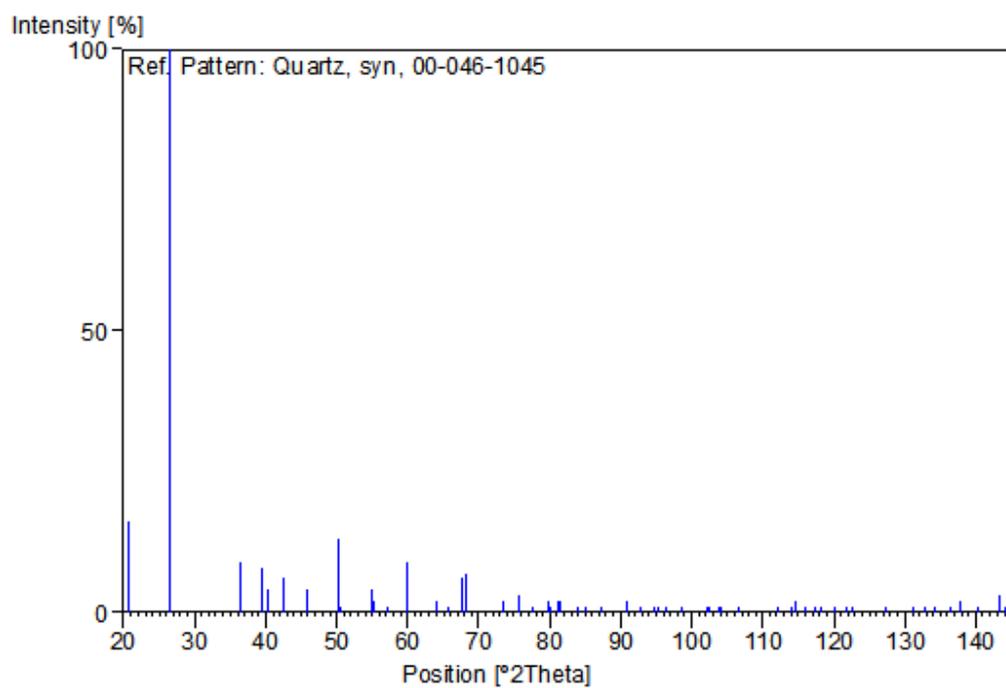
Primary reference: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., *ICDD Grant-in-Aid*, (1993)
 Structure: *Z. Kristallogr.*, **198**, 177, (1992)
 Optical data: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539, **3**, 24, (1954)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,25499	20,860	16,0
2	1	0	1	3,34347	26,640	100,0
3	1	1	0	2,45687	36,544	9,0
4	1	0	2	2,28149	39,465	8,0
5	1	1	1	2,23613	40,300	4,0
6	2	0	0	2,12771	42,450	6,0
7	2	0	1	1,97986	45,793	4,0
8	1	1	2	1,81796	50,139	13,0
9	0	0	3	1,80174	50,622	1,0
10	2	0	2	1,67173	54,875	4,0
11	1	0	3	1,65919	55,325	2,0
12	2	1	0	1,60827	57,235	1,0
13	2	1	1	1,54153	59,960	9,0
14	1	1	3	1,45289	64,036	2,0
15	3	0	0	1,41841	65,786	1,0
16	2	1	2	1,38210	67,744	6,0
17	2	0	3	1,37496	68,144	7,0
18	3	0	1	1,37188	68,318	5,0
19	1	0	4	1,28791	73,468	2,0
20	3	0	2	1,25595	75,660	3,0
21	2	2	0	1,22832	77,675	1,0
22	2	1	3	1,19982	79,884	2,0
23	2	2	1	1,19779	80,047	1,0
24	1	1	4	1,18399	81,173	2,0
25	3	1	0	1,18017	81,491	2,0
26	3	1	1	1,15298	83,840	1,0
27	2	0	4	1,14065	84,957	1,0
28	3	0	3	1,11455	87,439	1,0
29	3	1	2	1,08155	90,831	2,0
30	4	0	0	1,06380	92,788	1,0
31	1	0	5	1,04772	94,651	1,0
32	4	0	1	1,04380	95,119	1,0
33	2	1	4	1,03461	96,238	1,0
34	2	2	3	1,01490	98,751	1,0
35	1	1	5	0,98958	102,231	1,0
36	3	1	3	0,98725	102,567	1,0
37	3	0	4	0,97834	103,877	1,0
38	3	2	0	0,97617	104,203	1,0
39	3	2	1	0,96078	106,593	1,0
40	4	1	0	0,92853	112,114	1,0
41	3	2	2	0,91816	114,061	1,0
42	4	0	3	0,91606	114,467	2,0

43	4	1	1	0,91518	114,639	2,0
44	2	2	4	0,90889	115,885	1,0
45	0	0	6	0,90085	117,537	1,0
46	2	1	5	0,89719	118,313	1,0
47	3	1	4	0,88891	120,124	1,0
48	1	0	6	0,88135	121,853	1,0
49	4	1	2	0,87817	122,605	1,0
50	3	0	5	0,85980	127,251	1,0
51	1	1	6	0,84584	131,203	1,0
52	5	0	1	0,84075	132,756	1,0
53	4	0	4	0,83592	134,293	1,0
54	2	0	6	0,82956	136,424	1,0
55	4	1	3	0,82539	137,895	2,0
56	3	3	0	0,81891	140,318	1,0
57	5	0	2	0,81168	143,251	3,0
58	3	3	1	0,80967	144,119	1,0

Stick Pattern



Annexe5

Name and formula

Reference code: 00-003-0427
Mineral name: Quartz
PDF index name: Silicon Oxide
Empirical formula: O₂Si
Chemical formula: SiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P3121
Space group number: 152
a (Å): 4,9030
b (Å): 4,9030
c (Å): 5,3930
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000
Measured density (g/cm³): 2,65
Volume of cell (10⁶ pm³): 112,28
Z: 3,00
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS.
Color: Colorless
General comments: Phase transformation to b-form = 573 C.
Sample source: Specimen from Minas Geraes, Brazil.

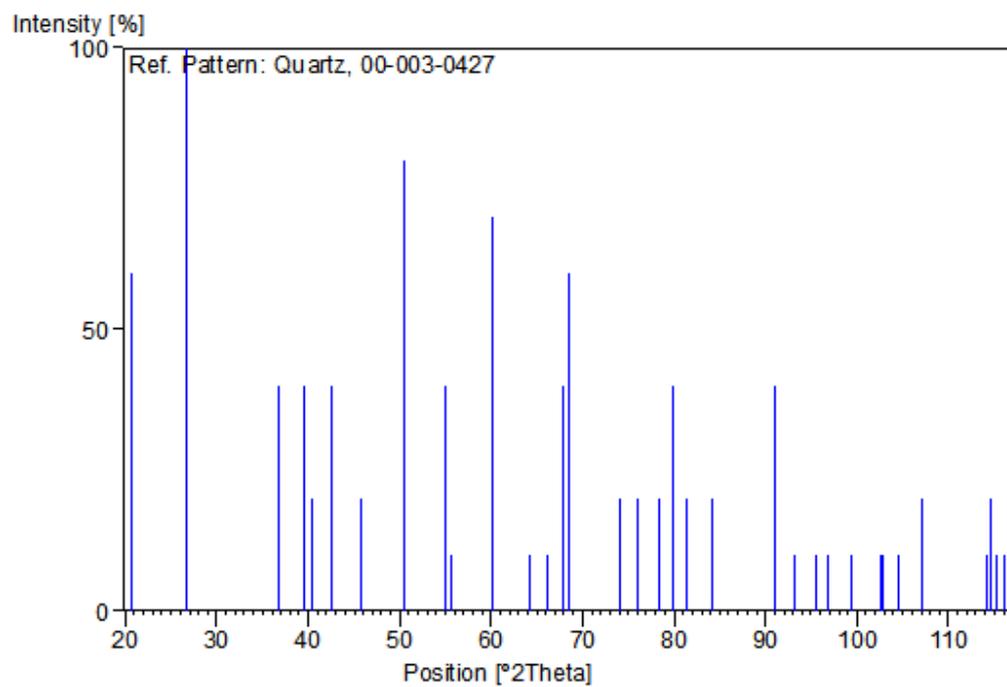
References

Primary reference: Clark, C., *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, 25, (1946)
Unit cell: Wyckoff., *The Structure of Crystals*, 1st Ed.

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,26000	20,835	60,0
2	1	0	1	3,35000	26,587	100,0
3	1	1	0	2,45000	36,650	40,0
4	1	0	2	2,27000	39,673	40,0
5	1	1	1	2,23000	40,416	20,0
6	2	0	0	2,12000	42,612	40,0
7	2	0	1	1,98000	45,790	20,0
8	1	1	2	1,81000	50,375	80,0
9	2	0	2	1,67000	54,937	40,0
10	1	0	3	1,65000	55,660	10,0
11	2	1	1	1,54000	60,026	70,0
12	1	1	3	1,45000	64,179	10,0
13	3	0	0	1,41000	66,229	10,0
14	2	1	2	1,38000	67,861	40,0
15	3	0	1	1,37000	68,425	60,0
16	1	0	4	1,28000	73,997	20,0
17	3	0	2	1,25000	76,084	20,0
18				1,22000	78,306	20,0
19	2	1	3	1,20000	79,870	40,0
20	1	1	4	1,18000	81,506	20,0
21	3	1	1	1,15000	84,107	20,0
22	3	1	2	1,08000	90,998	40,0
23	4	0	0	1,06000	93,221	10,0
24	4	0	1	1,04000	95,578	10,0
25	2	1	4	1,03000	96,811	10,0
26				1,01000	99,401	10,0
27	1	1	5	0,98700	102,603	10,0
28	3	1	3	0,98500	102,894	10,0
29	3	2	0	0,97400	104,532	10,0
30	3	2	1	0,95800	107,041	20,0
31	3	2	2	0,91700	114,285	10,0
32				0,91500	114,674	20,0
33				0,91200	115,264	10,0
34				0,90800	116,065	10,0

Stick Pattern



Annexe8**Name and formula**

Reference code:	00-015-0776
Mineral name:	Mullite, syn
PDF index name:	Aluminum Silicate
Empirical formula:	$\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$
Chemical formula:	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pbam
Space group number:	55

a (Å):	7,5456
b (Å):	7,6898
c (Å):	2,8842
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	3,17
Measured density (g/cm ³):	3,00
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	167,35
Z:	0,75

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern
Quality:	Indexed (I)

Comments

Color:	Colorless
Sample preparation:	Sample was prepared from stoichiometric mixture of Al_2O_3 and $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Sample was repeatedly ground and heated up to temperature of 1725 C.
Analysis:	Spectrographic analysis: 0.01 to 0.1% Fe, and 0.001 to 0.01% each of

Ca, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti and Zr.

Chemical analysis showed Al₂O₃ 61.6, SiO₂ 38 (mole%).

Optical data:

A=1.637, B=1.641, Q=1.652, Sign=+, 2V=45-50°

Temperature:

Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference:

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 3, (1964)

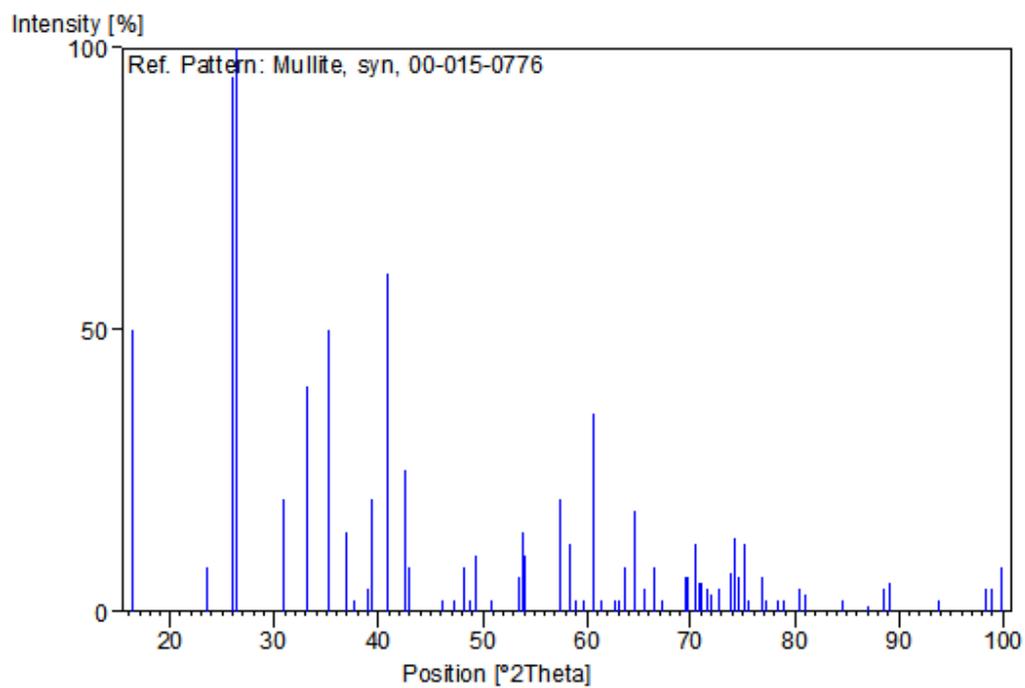
Optical data:

Winchell., *Elements of Optical Mineralogy*, 2, 401**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	5,39000	16,433	50,0
2	2	0	0	3,77400	23,554	8,0
3	1	2	0	3,42800	25,971	95,0
4	2	1	0	3,39000	26,268	100,0
5	0	0	1	2,88600	30,961	20,0
6	2	2	0	2,69400	33,229	40,0
7	1	1	1	2,54200	35,279	50,0
8	1	3	0	2,42800	36,994	14,0
9	3	1	0	2,39300	37,555	2,0
10	0	2	1	2,30800	38,993	4,0
11	2	0	1	2,29200	39,277	20,0
12	1	2	1	2,20600	40,875	60,0
13	2	3	0	2,12100	42,591	25,0
14	3	2	0	2,10600	42,909	8,0
15	2	2	1	1,96900	46,060	2,0
16	0	4	0	1,92300	47,228	2,0
17	4	0	0	1,88700	48,185	8,0
18	1	4	0	1,86300	48,846	2,0
19	3	1	1	1,84100	49,469	10,0
20	3	3	0	1,79540	50,813	2,0
21	2	4	0	1,71250	53,463	6,0
22	3	2	1	1,70010	53,884	14,0
23	4	2	0	1,69400	54,094	10,0
24	0	4	1	1,59990	57,563	20,0
25	4	0	1	1,57860	58,414	12,0
26	1	4	1	1,56440	58,996	2,0
27	4	1	1	1,54610	59,765	2,0
28	3	3	1	1,52420	60,713	35,0
29	1	5	0	1,50670	61,494	2,0
30	5	1	0	1,48110	62,676	2,0
31	2	4	1	1,47310	63,055	2,0
32	4	2	1	1,46050	63,663	8,0
33	0	0	2	1,44210	64,573	18,0
34	2	5	0	1,42400	65,495	4,0
35	5	2	0	1,40460	66,516	8,0
36	1	1	2	1,39320	67,132	2,0
37	2	0	2	1,34940	69,619	6,0
38	4	4	0	1,34620	69,808	6,0
39	1	5	1	1,33560	70,444	12,0
40	1	2	2	1,32900	70,846	5,0
41	2	1	2	1,32660	70,994	5,0

42	5	1	1	1,31720	71,578	4,0
43	3	5	0	1,31200	71,906	3,0
44	5	3	0	1,30040	72,649	4,0
45	0	6	0	1,28140	73,903	7,0
46	2	5	1	1,27710	74,194	13,0
47	2	2	2	1,27140	74,583	6,0
48	5	2	1	1,26300	75,164	12,0
49	6	0	0	1,25740	75,557	2,0
50	1	3	2	1,23960	76,838	6,0
51	3	1	2	1,23490	77,185	2,0
52	4	4	1	1,21990	78,314	2,0
53	2	6	0	1,21310	78,838	2,0
54	2	3	2	1,19240	80,483	4,0
55	5	3	1	1,18550	81,048	3,0
56	4	0	2	1,14570	84,496	2,0
57	2	6	1	1,11900	87,004	1,0
58	2	4	2	1,10320	88,572	4,0
59	4	2	2	1,09810	89,092	5,0
60	2	7	0	1,05480	93,820	2,0
61	1	7	1	1,01720	98,449	4,0
62	2	5	2	1,01330	98,962	4,0
63	3	7	0	1,00650	99,872	8,0

Stick Pattern



Le groupe Cevital est l'une des plus grandes entreprises en Algérie productive de plusieurs produits alimentaires, comme toute entreprise elle a ces inconvénients qui sont les rejets de la station d'épuration issue de la raffinerie d'huile.

Pour une protection de l'environnement on a proposée une valorisation en céramique qui est un matériau dur qui a une résistance à la compression et qui est utilisé dans divers domaines. Une série d'analyse est effectuée pour la matière première utilisée pour la fabrication de cette céramique (boues et Kaolin de Tamazert) et cela pour faire une caractérisation physico-chimique telle que spectre infrarouge (IR), microscopique au MEB, diffraction des rayons X (DRX), perte au feu (PAF), le taux d'humidité (H%).

Après la préparation et caractérisation de la matière première une élaboration des échantillons est effectuée après avoir mélangé les deux matières avec plusieurs méthodes tel que le broyage, pressage, frittage ...les pastilles obtenues subissent un contrôle physique (retrait après cuisson), un contrôle chimique (attaque au NaOH et HCl, absorption en eau), contrôle mécanique (module de Young et dureté de Vickers) et enfin une analyse minéralogique où on remarque la présence de deux minéraux la Mullite et le Quartz.