

II.1. Structure minéralogique de la kaolinite :

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires microcristallisés) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale : $\text{Si}_2\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_2$ (figure II. 1). Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique. La kaolinite est un minéral à 7\AA formé de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques.[08]

On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

- Un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal ; il constitue la base des tétraèdres SiO_4 ,
- Un plan d'atomes silicium,
- Un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes) : ce plan est commun à la couche tétraédrique et à la couche octaédrique,
- Un plan d'atomes d'aluminium,
- Un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).

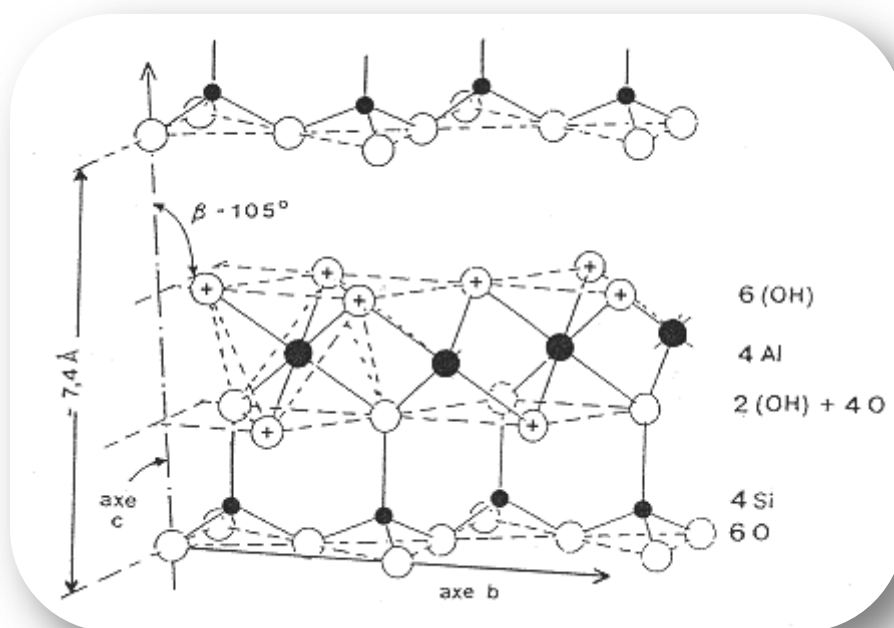


Figure II. 1 : Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_2$.

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, O. LIETARD (1977) a obtenu une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres SiO_4 (figure II. 2). On note différents types de liaisons :

- Des liaisons Si-O et Si-OH
- Des liaisons Al-O et Al-OH

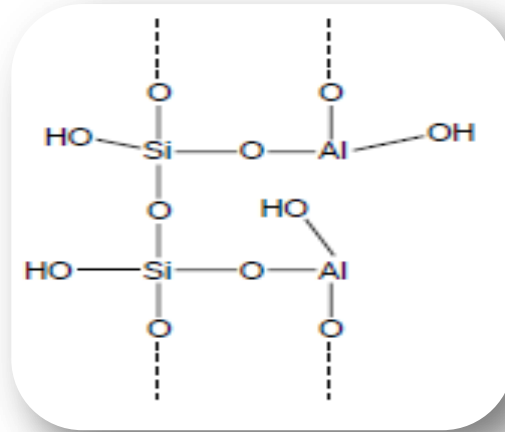


Figure II.2 : Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite.

➤ **Morphologie :**

La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

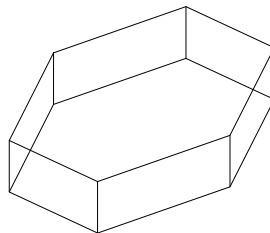


Figure II. 3 : Schéma d'une plaquette de kaolinite.

➤ **Composition chimique**

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $2[\text{Si}_2\text{Al}_5\text{O}_2(\text{OH})_2]$ est la suivante :

- $\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$
- $\text{H}_2\text{O} \approx 14\%$

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. On trouve ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles [09].

II.2. Transformations thermiques de la kaolinite :

Un des moyens les plus utilisés pour détecter les transformations thermiques d'un matériau est l'analyse thermique différentielle (ATD) qui met en évidence tous les phénomènes s'effectuant avec une variation d'énergie (figure II. 4).

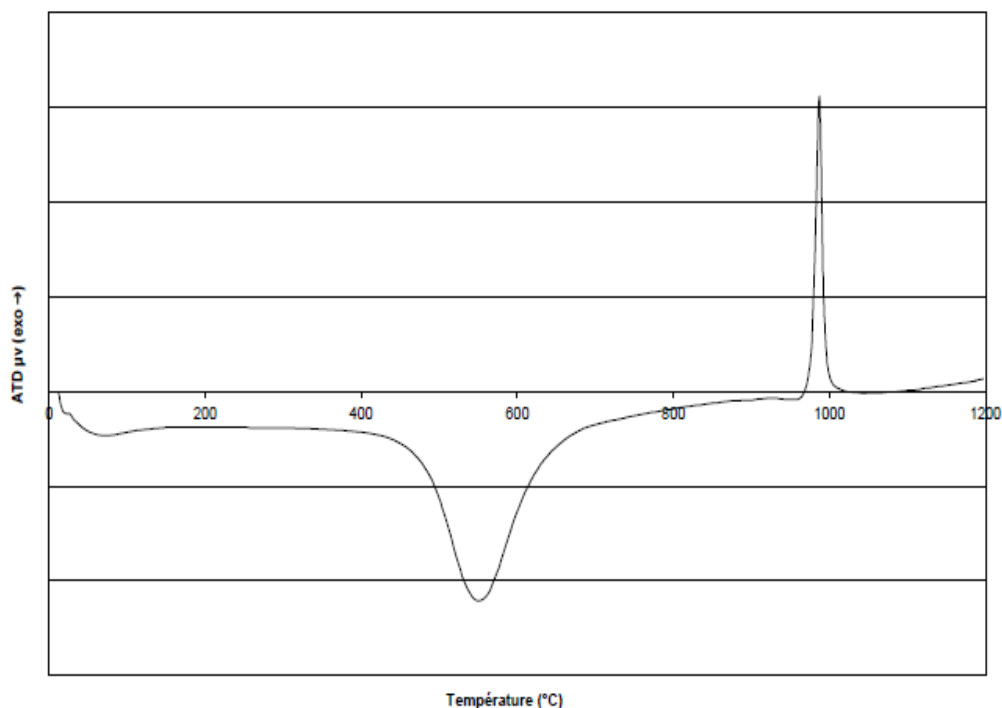


Figure II. 4 : ATD Kaolinite.

La courbe d'ATD d'une kaolinite met en évidence 3 phénomènes :

- **la déshydratation** (pic endothermique de faible amplitude vers 100°C)

Cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.

- **la déshydroxylation** (pic endothermique de grande amplitude vers 500°C)

Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite, [10][11]. La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de vapeur d'eau. Le maintien d'une pression partielle de vapeur d'eau influe sur la déshydroxylation [12].

La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser ainsi :



- **la recristallisation** (pic exothermique vers 1200°C)

La métakaolinite subit un réarrangement structural : elle se transforme en mullite : $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

II.3. Le métakaolin :

II.3.1. Structure chimique:

Les métakaolins, obtenus après conversion du kaolin vers 580°C, présentent une structure cristalline différente de celui-ci. La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite [1]. Certains auteurs se sont attachés à décrire la structure cristallographique et chimique de la métakaolinite et d'autres ont proposé des modèles de structure. G.W. BRINDLEY et al. (1959) ont suggéré une structure (figure II.5) à partir de leur observation en diffraction des rayons X : ils démontrent la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite.



Figure II.5 : Structure de Brindley et Nakahira (1959).

II.3.2. Utilisation

Le métakaolin est une pouzzolane de synthèse et sa première utilisation, antérieure à 1962, concerne le béton de barrage de Jupia Dam au Brésil [14]. L'introduction de matériaux à propriétés pouzzolaniques comme le métakaolin, en remplacement d'un pourcentage du ciment Portland dans les mortiers et bétons peut être envisagée car ces pouzzolanes sont utilisées pour réagir avec la Portlandite pour produire des hydrates de nature proche de ceux du ciment. La réglementation ASTM 618-71 sur le ciment indique qu'une pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux, ne possédant pas ou peu de propriétés liantes en lui-même, mais qui, lorsqu'il est finement broyé et en présence d'eau, peut réagir chimiquement avec l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à température et pression ordinaires pour former un liant.

Les pouzzolanes sont classées en deux groupes : naturelles et artificielles. Les pouzzolanes naturelles proviennent surtout des roches volcaniques dans lesquelles le constituant amorphe est le verre produit lors du refroidissement suivant la fusion. Les pouzzolanes artificielles les plus couramment utilisées sont les cendres volantes de centrales thermiques, les fumées de silice, la bauxite calcinée, les cendres de balles de riz et des latérites calcinées [15], [16]. Des travaux MIELENZ, R.G., et al. (1950), MAESSON, M., (1978), AMBROISE, J., (1984) ont montré que les argiles calcinées étaient des pouzzolanes de synthèse réactives.

II.3.3. Réactivité Hydroxyde de calcium – Métakaolin:

La réaction pouzzolanique est une réaction de dissolution-précipitation en milieu aqueux entre l'hydroxyde de calcium et un matériau pouzzolanique. Diverses études ont été menées sur l'analyse des différents produits de réaction d'un mélange métakaolin, hydroxyde de calcium et eau, les composés majoritairement présents sont la géhlénite

hydratée, des aluminates tétracalciques hydratés et des silicates de calcium hydratés [17], [18]. La réaction pouzzolanique peut se résumer comme suit :

Pouzzolane + Ca(OH)₂ + Eau \longrightarrow Silicates de calcium hydratés, Silico-aluminates de calcium hydratés.

II.3.4. Réactivité ciment – métakaolin:

Les mortiers contenant du ciment et du métakaolin sont plus visqueux que des mortiers contenant uniquement du ciment lorsqu'ils sont formulés avec un ratio eau/liant identique. Afin d'obtenir des consistances identiques, il est alors indispensable d'augmenter le dosage en superplastifiant [19], [20]. L'incorporation de métakaolin dans les ciments permet une meilleure hydratation des anhydres du ciment. Elle provoque l'apparition d'une porosité fermée favorable à la résistance mécanique et à la durabilité des matrices cimentaires, due à la formation d'une plus grande quantité de C-S-H et à l'absence de connexions des pores. A ce titre, le métakaolin, utilisé en substitution partielle du ciment Portland, permet d'améliorer, les performances mécaniques des bétons et mortiers. En effet, J. AMBROISE et al. (1994) obtiennent de bonnes résistances mécaniques à 28 jours sur des mortiers mixtes formulés avec un ciment Portland substitué à 10% ou à 20% avec du métakaolin : elles sont supérieures (107 MPa à 28 jours) à celles obtenues avec un mortier contenant 100% de ciment Portland (100 MPa). Ils observent également que la distribution des diamètres des pores d'un mortier mixte de ciment Portland et de métakaolin est déplacée vers de plus petites valeurs (0,01 μm pour les mortiers mixtes 80/20 contre 0,05 μm pour le mortier normalisé). Comme la porosité d'un mortier formulé en partie avec du métakaolin diminue, celui-ci permet d'augmenter la résistance des bétons et des mortiers aux agressions chimiques et continues d'un milieu saturé en chlorures et des milieux sulfatés en diminuant le coefficient de pénétration des ions chlorures et sulfates dans la matrice cimentaire. La consommation de l'hydroxyde de calcium contenu dans le ciment Portland par les métakaolins permet également de supprimer le phénomène des efflorescences qui rendent très délicate la coloration des bétons.

II.4. Les réacteurs :

II.4.1. La calcination du kaolin:

Qu'est-ce qu'une calcination ?

La calcination est un traitement thermique effectué en présence d'air sur des corps solides. Elle est utilisée en métallurgie pour transformer les métaux en oxydes ou pour la transformation du calcaire en chaux, pour la fabrication du ciment Portland.

II.4.1.1. La calcination flash:

La calcination flash est une calcination très rapide d'un solide, généralement sous forme fine en suspension dans un gaz. Les valeurs typiques sont des chauffages et refroidissements de l'ordre de 10^3 à 10^5 K.s⁻¹ et des durées d'exposition de l'ordre de quelques dixièmes de secondes jusqu'à quelques secondes. La représentation de l'évolution de la température en fonction du temps permet d'obtenir l'historique thermique des particules (figure II.6).

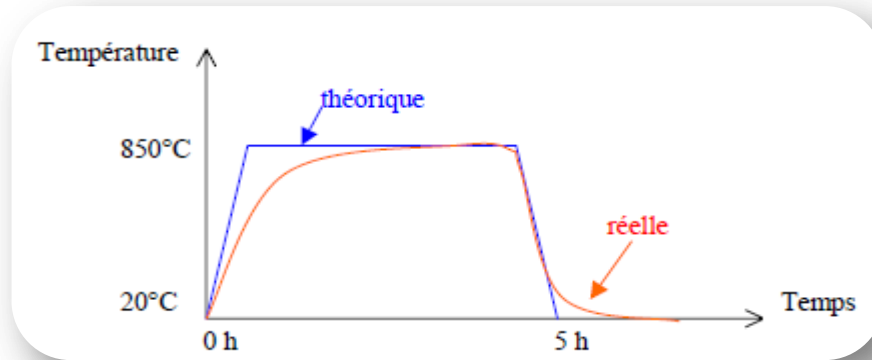
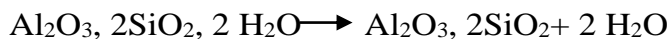


Figure II.6 : Température four flash en fonction du temps .

II.4.2.1. La calcination lente:

Le plateau isotherme de température dure en général, plusieurs heures. L'objectif de la calcination est la stabilisation des matériaux par déshydroxylation. Elle apparaît à partir de 550 à 600°C pour la kaolinite chauffée à vitesse normale. Le solide résultant est la métakaolinite selon la réaction :



II.4.2. Les fours existants:

II.4.2.1. Les fours flash:

La calcination flash offre de larges possibilités dans le traitement industriel de matières minérales. La nature des poudres utilisées (taille de la particule, forme, densité...), les transformations chimiques et minéralogiques subies pendant la calcination flash visant à obtenir des modifications de la structure chimique, varient considérablement et exigent des installations différentes. Quelques installations (à petite échelle) de productions de pouzzolanes artificielles par traitement thermique, ont été réalisées. (Figure II.7)

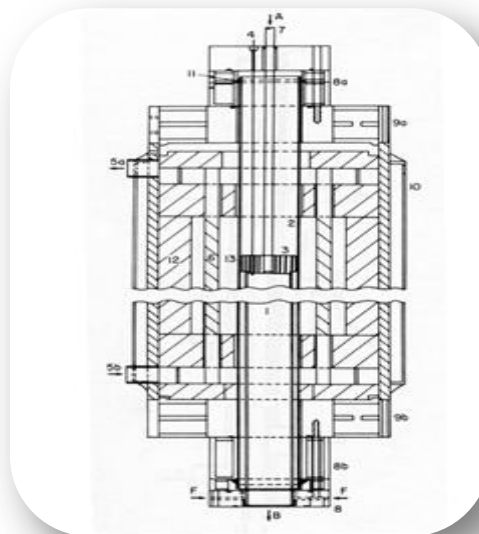


Figure II. 7 : Four de l'université Exeter.

II.4.2.2. Les fours traditionnels :

➤ Les fours à vis

Les fours à vis sont généralement utilisés pour le traitement de déchets industriels (FACME – TUBINSA – Spain). Les principaux avantages sont un bon mélange interne du déchet ainsi qu'un coefficient d'échange thermique bien meilleur que les fours verticaux. En revanche, il existe des inconvénients à l'utilisation du four à vis, le criblage préalable des produits est nécessaire. De plus, les réfractaires présentent un fort taux d'usure, et des fuites aux joints peuvent apparaître et entraîner une arrivée d'air qui parasite le traitement thermique. Ce genre d'équipement est utilisé dans le traitement des boues de stations d'épuration des eaux usées à CAPBRETON.

➤ Les fours rotatifs

Le premier four rotatif utilisé dans l'industrie cimentière fût construit et exploité par l'anglais Frederick Ransome. C'est l'installation industrielle couramment utilisée pour les ciments, elle nécessite une première opération de broyage des matériaux. Les fours rotatifs sont également utilisés dans la calcination de matériaux minéraux et dans la pyrolyse des déchets [21]. Pour le traitement thermique, la matière crue est introduite dans un four tournant long de 60 m à 90 m et de 4 m à 6 m de diamètre. Le cylindre rotatif est un tube en acier pourvu d'un revêtement intérieur réfractaire, incliné sur l'horizontale de quelques degrés et tournant autour de son axe. La rotation et l'inclinaison font que la matière progresse suivant l'axe. Ces fours génèrent des temps de chauffe de nombreuses heures afin de garantir une calcination satisfaisante des matériaux. D'autre part, le tube est porté à haute température. Les paliers qui maintiennent l'ensemble du four, doivent présenter une bonne coaxialité pour ne pas provoquer des contraintes mécaniques cycliques au tube lors de sa rotation. Le contrôle du profil de température est très difficile dans un four tournant. Ce type d'installation génère de gros volumes de poussière. Son utilisation est confrontée aux problèmes de durée de vie des réfractaires, de la dispersion thermique, des longs temps de séjour...

➤ Les fours à lit fluidisé :

Le lit fluidisé permet, au moyen d'un flux de gaz ascendant, de porter un produit à l'état fluide. On obtient de cette manière un mélange intense de gaz et de matériaux permettant d'atteindre une cinétique chimique élevée. Le principal avantage réside dans une bonne homogénéité de la température du lit. Les particules minérales sont maintenues en suspension et elles sont agitées par un courant de fluide réactionnel ascendant. Cette installation permet une maniabilité sur le temps de traitement ce qui lui confère une grande souplesse d'exploitation. Par contre, les inconvénients majeurs sont la nécessité de calibrer les particules ainsi que la création d'un fort taux de poussières dans les affluents gazeux qui nécessite un dépoussiérage intense. Les fours à lit fluidisé sont également utilisés dans la calcination de boues, développant ainsi de bons matériaux pouzzolaniques (DINAMEC belgium) [22].

➤ Les fours à multi-foyers ou fours à étages

Les fours à étages sont constitués d'une série de plateaux que les matériaux parcourent en descendant. Ces fours travaillent à contre-courant : les matériaux descendent tandis que les gaz montent. Il a donc un bon rendement thermique. C'est une technique assurant une bonne calcination mais qui manque de flexibilité. En effet, elle présente une inertie très grande et exige des temps de séjour assez longs. Ces types de

fours (NESA Belgique) ont commencé à se développer avec les techniques d'incinération de boues et de déchets industriels. Ces fours sont constitués d'un cylindre vertical en acier et d'une couche de matériaux réfractaires. Les matériaux entrent dans le réacteur en haut du four, descendent le long du tube et passent au travers de la série de foyers. Les cendres sont déchargées en bas du four. C'est un procédé qui permet d'obtenir une bonne stabilité des paramètres et un produit calciné très réactif.

