

Optimisation du processus d'activation thermique par calcination flash – Cas de matériaux argileux

Rojo Amandine¹, Phelipot-Mardelé Annabelle¹, Lanos Christophe¹, Molez Laurent²

¹ LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, Université de Rennes 1, mail : amandine.rojo@univ-rennes1.fr, annabelle.phelipot@univ-rennes1.fr, christophe.lanos@univ-rennes1.fr

² LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA de Rennes, mail : laurent.molez@insa-rennes.fr

RÉSUMÉ. Le métakaolin, produit de cuisson du kaolin, est de plus en plus utilisé en substitution du ciment Portland pour développer des produits constructifs de performance acceptable tout en réduisant l'impact environnemental. Cette étude porte sur le kaolin activé par calcination flash. L'optimisation du procédé d'activation est envisagée en raffinant les produits crus et calcinés, et en adaptant les paramètres de cuisson. Quatre prélèvements argileux, provenant d'un même site mais de composition chimique et de distribution granulométrique différentes, sont soumis à différentes conditions de calcination. La qualité des produits de cuisson est évaluée via une caractérisation physico-chimique et des essais mécaniques réalisés sur des mortiers. L'interaction entre les conditions de cuisson, la composition et la granulométrie des produits crus, et son effet sur les propriétés mécaniques des mortiers obtenus sont identifiés. Dans le cadre de cette étude, il apparaît qu'un traitement post-calcination via un tri granulaire permet d'améliorer sensiblement les performances du produit.

ABSTRACT. The metakaolin, produced by thermal treatment of kaolin, is more and more used in substitution of Portland cement to develop construction products with acceptable performance while reducing the environmental impact. This study concerns the activation of kaolin by flash-calcination. The optimization of the activation process is carried out by refining the raw materials and calcined products, and by adapting the parameters of calcination. Four clays, extracted from the same quarry, characterized by different chemical composition and different grain size distribution, are calcined under various conditions. The quality of calcined products is estimated via physico-chemical characterization and mechanical tests are realized on mortars. The link between the conditions of calcination, the composition and the grain size distribution of clays, and its influence on the mortars mechanical properties are identified. In this study, it seems that a post-calcination treatment by a granular sorting allows to improve noticeably the performances of the product.

MOTS-CLÉS : Calcination flash, métakaolin, argile naturelle, activation thermique.

KEY WORDS: flash calcination, metakaolin, natural clay, thermal activation.

1. Introduction

La valorisation des ressources naturelles et des sous-produits industriels destinés à la réalisation de produits constructifs est un domaine d'étude largement redynamisé dans un contexte de développement durable. Une façon d'aborder le problème consiste à réduire considérablement les teneurs en liants conventionnels dans les matériaux de construction [HAB 10] [SZA 06] [GAR 04]. Une possibilité est d'augmenter la performance des liants en travaillant sur l'optimisation de leur composition chimique ou sur des effets de changement d'échelle (micronisation ou nano ciment). L'ajout de composés minéraux réactifs en substitution aux liants hydrauliques constitue une solution alternative largement étudiée depuis plus de 30 ans en France, et maintenant plus généralement dans le monde. Ainsi, l'association de silice réactive issue de déchets ou de coproduits industriels devient courante (fumée de silice, cendre volante, laitier, ...) [ECO 10] [KOK 10]. Le cas particulier de la valorisation des sols argileux est fréquemment abordé car de telles ressources naturelles représentent un potentiel important. La stabilité de ces matériaux, en particulier vis-à-vis d'une sollicitation hydrique, constitue leur point faible. Différentes méthodes d'activation des argiles ont été envisagées afin de leur conférer un potentiel de réactivité minérale : les transformant en liants réactifs en milieu alcalin, conduisant à une stabilisation [BIC 09] [PER 98] [ORI 95]. Ainsi, le métakaolin, obtenu par cuisson lente de kaolinite (naturelle), a fait l'objet de nombreuses études dans le but de stabiliser des géocomposites et de produire (sans recours à une cuisson) des blocs constructifs en terre stabilisée. Il a été montré que l'utilisation de métakaolin en substitution d'une partie du ciment permet de concevoir des bétons à performances optimisées [SAN 14a] [SAN 14b] ou de réduire les quantités de ciment en conservant des performances similaires, tout en réduisant l'impact environnemental. Une technique d'activation des argiles consiste à éliminer l'eau interfoliaire par cuisson. Dans la présente étude, l'activation de sols argileux est réalisée par calcination flash. Cette technique de cuisson rapide et brutale permet d'obtenir des matériaux métastables, ou de morphologies complexes (grains multiphasiques stratifiés par exemple [ARA 14]) présentant souvent une meilleure réactivité comparée aux matériaux cuits par technique traditionnelle, plus coûteuse en énergie. Outre les effets générés par l'augmentation de température, le choc thermique augmente les défauts de surface des cristallites et ainsi, accroît le nombre de sites réactifs [BIC 05]. Cette méthode permet une activation du minéral plus efficace qu'une cuisson longue, en lui conférant plus de réactivité chimique et une finesse améliorée. Cette technique d'activation, déjà maîtrisée pour l'activation de minéraux purs (gypse et kaolin raffiné), est ponctuellement transposée aux cas de sols fins [PIN 05] [SAL 00]. Cette étude est consacrée à l'optimisation du processus d'activation thermique de matériaux argileux. Celle-ci est réalisée à l'aide d'un four prototype acquis récemment par le laboratoire. Ce calcinateur permet de produire une dizaine de kilogrammes de matière par heure. Les paramètres de cuisson sont nombreux : température, débit de matière, débit d'air... L'optimisation du procédé est réalisée en distinguant trois étapes. La première étape correspond à la sélection et au raffinage des matières premières. La seconde étape consiste à sélectionner les paramètres de cuisson les plus adaptés. La dernière étape consiste à analyser l'incidence d'un traitement par tri granulométrique ou minéralogique des matériaux cuits. Les matières premières et les produits de cuisson font l'objet de différentes analyses morphologiques (granulométrie, forme évaluée par microscopie électronique) et physico-chimiques (masse volumique, diffraction des rayons X, analyse élémentaire, analyses thermiques). La réactivité des produits de cuisson est analysée à l'aide de tests normalisés d'activité se référant à la norme produit NF P 18-513 [NF 12] liée à l'utilisation du métakaolin en addition pouzzolanique au ciment Portland.

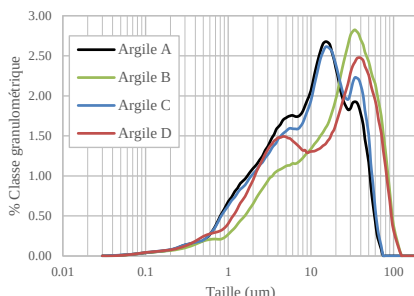
2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux étudiés

Les matériaux argileux retenus pour cette étude proviennent de l'exploitation d'une carrière. La sélection des prélèvements repose sur le choix de la composition minéralogique et la distribution granulométrique des particules. L'objectif est de cibler une ressource dont le dosage et la nature des argiles sont optimum au regard de la technique de cuisson utilisée. Les quatre prélèvements sélectionnés, dénommés argiles A, B, C et D, sont caractérisés par analyses thermogravimétriques, diffraction des rayons X, fluorescence X, granulométrie laser, ... Le recoupement des résultats de ces différentes techniques d'analyse nous permet d'identifier et de quantifier la teneur massique en minéraux à partir du croisement des résultats d'ATG et de fluorescence X (Tableau 1). Les prélèvements sont tous composés de kaolinite, d'illite et de quartz. Les prélèvements A et B sont riches en argiles (en tant que phyllosilicates) et contiennent environ 1,5 fois plus d'illite que de kaolinite. Les argiles C et D sont quant à elles pauvres en argiles (20% en masse) et contiennent 1,5 fois plus de kaolinite que d'illite. La distribution granulométrique de ces prélèvements est présentée sur la Figure 1. Ces argiles présentent trois classes granulométriques majoritaires, centrées sur 4, 15 et 35 μm . Les argiles A et C sont plus fines que B et D.

Tableau 1. Caractéristiques initiales des argiles étudiées (composition massique, taille moyenne de grain).

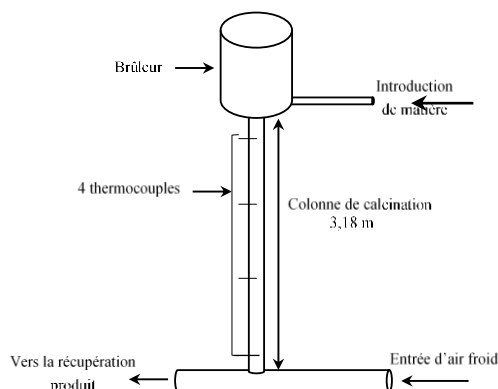
	Teneur massique (%)			Rapport K/I	Taille de grain moyen d_{50} (μm)
	Argiles	Kaolinite (K)	Illite (I)		
Argile A	60	24	36	0,67	15,6
Argile B	48	20	28	0,70	28,3
Argile C	22	14	8	1,80	17,1
Argile D	20	11	9	1,25	25,2

**Figure 1.** Distribution granulométrique des argiles A, B, C et D.

2.2. Méthodes de calcination et caractérisation des produits de cuisson

2.2.1. Calcinateur flash

L'activation thermique des matériaux est réalisée par calcination flash. Le four flash, prototype développé par le laboratoire, permet d'envisager différentes configurations de cuisson. Le schéma de fonctionnement général du four est présenté sur la Figure 2. L'implantation du four est verticale. Un brûleur à gaz propane, dont la puissance est réglable (12,5-50 kW), permet de réchauffer l'air de transport injecté dans la chambre d'alimentation. L'air chaud circule dans le tube vertical en inox de 80 mm de diamètre interne, à un débit choisi. La matière à calciner est introduite en partie haute de ce tube de plus de trois mètres de long. En extrémité basse du tube, un apport d'air froid (débit réglable) permet de rapidement diminuer la température du produit qui est récupéré par cyclonage et filtration. Ce four permet de calciner des matériaux pulvérulents de faible dimension ($d < 500 \mu\text{m}$) dans une gamme de températures allant de 150 à 900 °C.

**Figure 2.** Schéma de principe du four flash.

Les paramètres permettant de contrôler le four, et ainsi d'optimiser les produits de cuisson, sont nombreux : puissance du brûleur, débits d'air, débit de matière, pression, ... Ces paramètres sont mesurés à l'aide de différents capteurs et débitmètres situés le long du circuit de la matière. Toutes les données sont enregistrées à l'aide d'une centrale d'acquisition afin de pouvoir analyser l'évolution de ces données au cours du temps. Dans cette étude, seuls les effets de la température et de la pression dans le tube du calcinateur sont étudiés. La température est étudiée sur des plages de consigne variant de 600 à 760 °C. Trois pressions différentes sont étudiées, définies telles que $P1 < P2 < P3$. Le pilotage du four est réalisé en imposant une température de consigne dans la zone basse du tube par modulation de la puissance du brûleur. Un essai de calcination commence par une phase de mise en température du four (environ 1 h 30). Puis le four est alimenté en matériau. Le four est alors stabilisé en température, avant la phase de production de matériau calciné. En général, quelques kilogrammes de produit calciné sont produits avant d'envisager de passer à une autre consigne de température. La dernière étape de l'essai consiste à réduire puis arrêter le brûleur et refroidir le four en conservant la

circulation d'air froid dans le tube (environ 6 h). Afin d'interpréter les résultats des tests, on définit la température de colonne, pour chaque production d'échantillon, en calculant la moyenne pondérée des températures sur la longueur du tube et sur la durée de la phase de production stabilisée.

2.2.2. Caractérisation des produits de cuisson

Les produits de cuisson sont caractérisés par diffraction des rayons X, analyses thermiques, MEB, granulométrie. Des mortiers normaux sont réalisés en couplant le ciment Portland (CEMI 52.5 N – Lafarge, Saint Pierre La Cour) avec les produits de cuisson, mais également avec les argiles non calcinées (avec un taux de substitution de 15 % du liant, conformément à la norme NF P 18-513 [NF 12]). Les mortiers sont confectionnés et caractérisés selon la norme NF EN 196-1 [NF 06]. Les contraintes à la rupture en compression sont mesurées à 28 jours sur 3 éprouvettes par formulation (6 essais de compression).

3. Analyses des résultats

3.1. Etude des paramètres de cuisson

L'influence de différents paramètres de régulation du four sont étudiés dans ces travaux pour les argiles A, B et D. La corrélation entre la température de consigne et la température de colonne est présentée sur la Figure 3a. La dépendance entre ces deux grandeurs est linéaire, et s'avère peu affectée par la nature des matériaux. L'augmentation de la pression dans la colonne semble seulement traduire cette droite vers de plus haute température de colonne. Le paramètre de contrôle de l'essai correspondant à la température de consigne s'avère bien représentatif de la température de colonne.

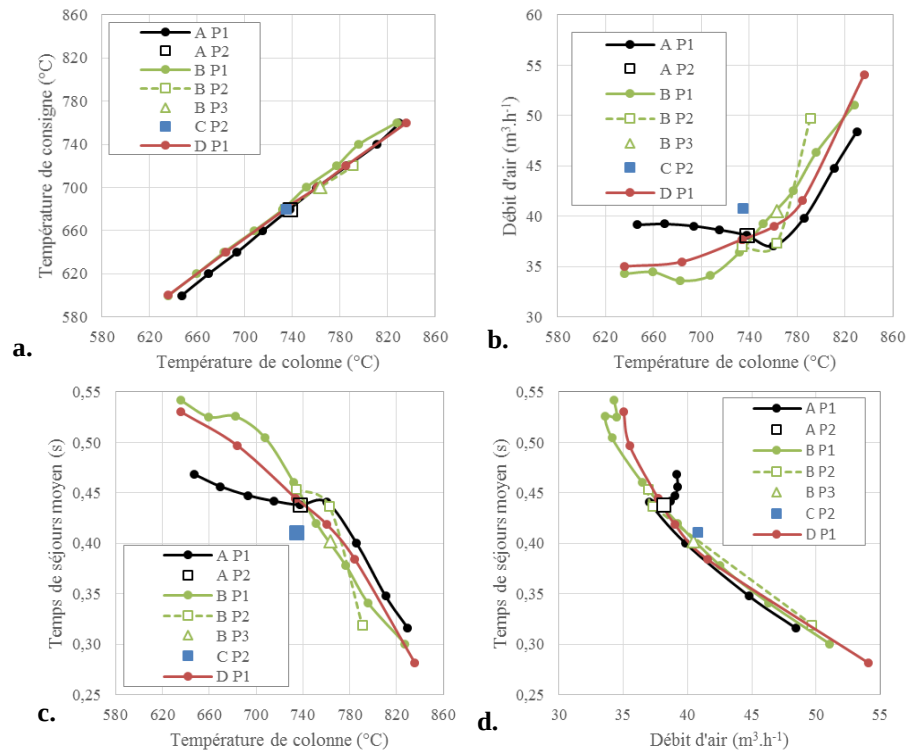


Figure 3. Evolution **a.** de la température de consigne **b.** du débit d'air de colonne et **c.** du temps de séjour moyen des particules dans la colonne de calcination en fonction de la température moyenne de la colonne. **d.** Evolution du temps de séjour moyen des particules dans la colonne de calcination en fonction du débit d'air de colonne. Comparaison des résultats obtenus pour les 4 argiles de référence A, B, C et D, et pour trois pressions P1, P2 et P3 ($P1 < P2 < P3$).

La Figure 3b présente l'évolution des débits d'air de colonne en fonction de la température de colonne. Le débit d'air est une fonction croissante de la température. En dessous d'une température de colonne de 740°C, la variation du débit d'air est faible autour de 35 m³.h⁻¹, voire constante pour l'argile A (autour de 39 m³.h⁻¹). A haute température et pour une température donnée, plus le matériau est fin, plus le débit d'air est faible ; la tendance s'inversant pour les températures < 740°C. Le temps de séjour des particules dans la colonne de

calcination est estimé pour chaque essai à partir des valeurs des températures et pressions dans le tube. Ce temps de séjour reste inférieur à la demie seconde ce qui justifie bien le terme de cuisson flash. Il est représenté en fonction de la température de colonne sur la Figure 3c. Le temps de séjour des particules s'avère très corrélé à la température de colonne. Pour les matériaux testés, on remarque que la dépendance en température est identique pour des températures de colonne supérieures à 740°C. En deçà de cette valeur, le temps de séjour semble dépendant de la taille des particules. La nature et le dosage en argile semblent peu pertinents pour interpréter ces effets. Plus les particules sont fines, plus le temps de séjour au sein de la colonne de calcination est court. La Figure 3d représente le temps de séjour des particules en fonction du débit d'air de colonne. La dépendance entre ces deux grandeurs semble unique et caractéristique du fonctionnement du four pour ce type de matériaux. Seule l'argile A qui est beaucoup plus fine présente un comportement différent à faible température. Le débit massique de matériau à l'entrée du four est calculé pour chaque essai (pesée dynamique). Celui-ci est propre à chaque matériau et varie très peu avec les changements de température et de pression. Sa valeur moyenne est de 5,25 kg.h⁻¹ pour l'argile A, 6,85 kg.h⁻¹ pour l'argile B et 8,00 kg.h⁻¹ pour l'argile D. Plus le milieu est fin et riche en phyllosilicates, plus le débit massique d'alimentation obtenu est faible. En conséquence, à pression donnée, l'augmentation de la température de colonne nécessite un débit d'air plus important afin de conserver un débit massique constant. Les conditions de cuisson du prélèvement C ont été choisies au regard de ces résultats. Nous nous plaçons à une température de colonne de 740°C, température correspondant à la convergence de tous les paramètres mesurés vers un comportement régulier du four. Une condition de pression moyenne, P2, a été retenue, celle-ci permet de limiter le coût énergétique de fonctionnement, sans trop pénaliser le temps de séjour et en facilitant la stabilisation du système. Le débit d'air nécessaire à l'alimentation en argile C est plus important, du fait de la finesse du matériau et de son rapport K/I élevé ; d'où un temps de séjour faible.

3.2. Caractérisation des produits de cuisson

L'efficacité de la cuisson est évaluée au regard des résultats de la caractérisation physico-chimique. La Figure 4 présente l'évolution de la perte de masse relative mesurée par perte au feu sur les produits de cuisson (associée à la déstructuration des argiles restantes) en fonction de la température de colonne. Une valeur de 1 correspond à la deshydroxylation totale du matériau cru. La perte de masse relative diminue avec l'augmentation de la température de colonne, attestant d'une meilleure cuisson des matériaux et potentiellement l'identification d'une température de cuisson maximale qui apparaît assez élevée (autour de 800°C). Une cinétique de cuisson propre à chaque matériau est visible. Le changement de pression ne vient pas modifier cette cinétique. Plus le matériau contient d'argiles (A et B) moins la deshydroxylation est avancée. La nature des argiles vient affecter ce constat. La deshydroxylation étant principalement liée à la réaction de la kaolinite, il est logique de retrouver un classement A, B et D sur ces courbes. Le positionnement du point caractéristique de l'argile C semble indiquer que la finesse du produit calciné et/ou le rapport K/I va affecter sensiblement la cinétique de cuisson (et le débit d'air associé).

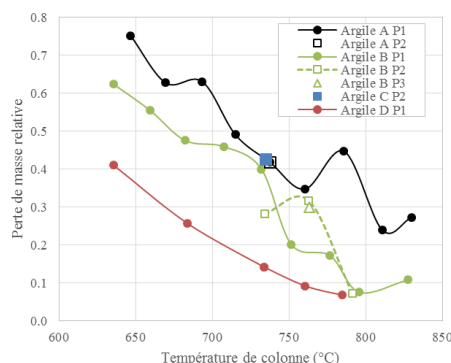


Figure 4. Evolution de la perte de masse en fonction de la température de colonne. 1 correspondant à la deshydroxylation totale du matériau cru.

Les matériaux crus et les produits de cuisson sont caractérisés par microscopie électronique à balayage. L'argile A non calcinée et calcinée à 740°C est présentée sur la Figure 5. On observe bien avant calcination la structure en feuillet propre aux argiles. Après calcination, une altération de ces feuillets est observée.

La réactivité des produits de cuisson est étudiée via l'étude des résistances mécaniques de mortiers normaux, obtenus avec une substitution de 15% du ciment Portland. L'évolution des résistances mécaniques en fonction de la température de colonne mesurée lors de la production des différents produits de cuisson est présentée Figure 6. Une référence est réalisée en confectionnant des mortiers avec une substitution de 15% par les matériaux crus.

Dans ce cas, la résistance en compression est comprise entre 41 et 47 MPa. Plus le matériau cru contient d'argiles et à un rapport K/I faible (soit A et B), plus la résistance en compression initiale est faible. Pour les produits calcinés, bien que des conditions optimales de calcination ne puissent être identifiées pour chacun de ces produits sur ce simple critère mécanique, la calcination permet d'améliorer sensiblement les résistances mécaniques des mortiers pour tous les produits. Pour les matériaux riches en éléments argileux (A et B) la cuisson est particulièrement bénéfique. Cette augmentation de résistance est comprise entre 2 et 15% pour l'argile A, et 8 et 20% pour l'argile B. Le gain est beaucoup plus faible pour les argiles C (2%) et D (1-8%). Cette différence de comportement est essentiellement à relier à la qualité des argiles présentes et à la qualité de cuisson. Pour des quantités d'argiles proches (A et B, C et D), les matériaux les plus gros (B et D) présentent de meilleures résistances. Une meilleure cinétique de cuisson de B contribue à expliquer ce résultat.

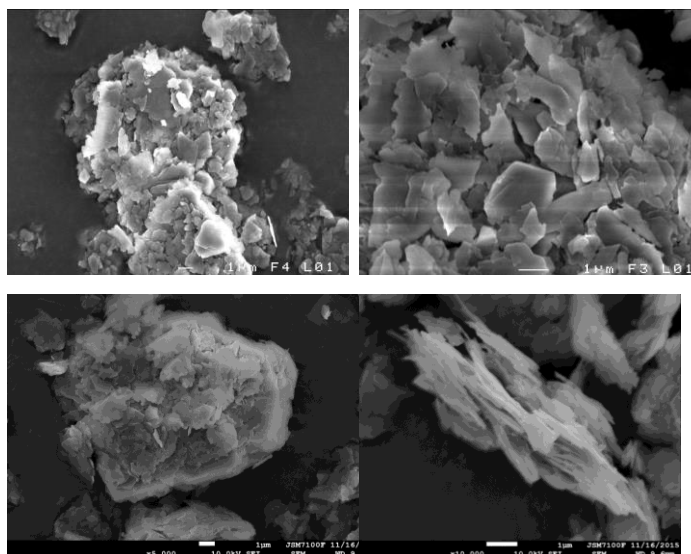


Figure 5. Photographie MEB de l'argile A **haut.** non calciné **bas.** calciné à 740°C.

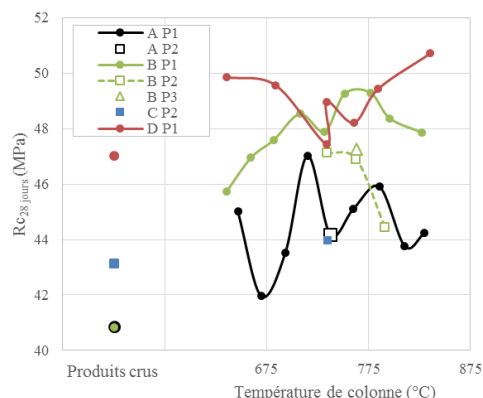


Figure 6. Résistances à la compression obtenues à 28 jours pour les produits non cuits et cuits sur un mortier normal dont le liant est substitué à hauteur de 15%.

3.3. Traitement des produits cuits

Afin d'améliorer la réactivité des produits de cuisson, différentes sélections granulométriques sont réalisées sur le produit de cuisson de l'argile C calcinée à une température de colonne de 740°C et avec une pression P2 (Argile C 740-P2). Trois traitements ont été testés. La Figure 7a présente la distribution granulométrique des différents produits obtenus et la Figure 8 présente les résultats de l'analyse élémentaire, obtenus par fluorescence X. Le produit Argile C 740-P2 a une composition similaire au produit non cuit. On observe une augmentation de la population centrée autour de 35 µm, le matériau ayant tendance à s'agglomérer ou à fripper lors de la calcination. Ceci induit une diminution de la surface active pouvant expliquer la faible augmentation des résistances obtenue en compression.

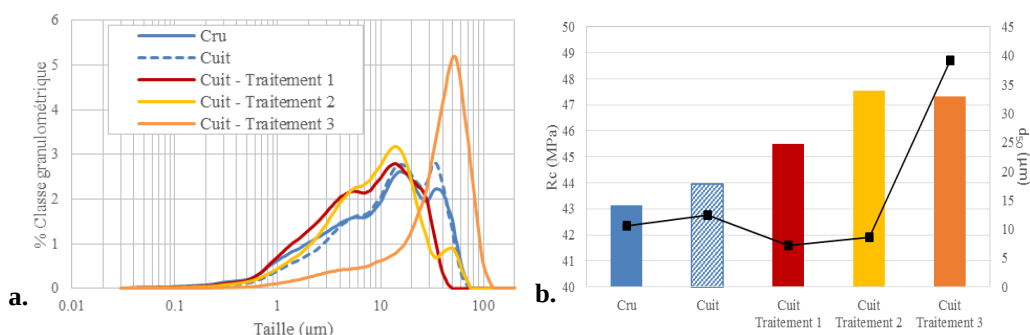


Figure 7. a. Distribution granulométrique de l'argile C, de son produit de cuisson (740°C et P2) avant et après traitement. **b.** Résistance en compression des mortiers normaux avec un taux de substitution du ciment de 15% par l'argile C, son produit de cuisson avant et après traitement.

Le premier traitement réalisé post-calcination permet d'affiner la granulométrie du produit, tout en diminuant la teneur en éléments Al et K (plus légèrement), ce que l'on interprète par une augmentation de la proportion en illite. Ce produit voit donc sa proportion d'argile renforcée et son rapport K/I réduit à 0,89. Le second traitement permet également d'affiner la granulométrie du produit, de renforcer la teneur en argile ce qui correspond à l'augmentation des teneurs en éléments Al et K : se traduisant par une légère augmentation du rapport K/I (1,83). Le dernier traitement conduit à un produit plus grossier, ce qui se traduit par une diminution de la fraction argileuse et une forte diminution de la teneur en éléments Al et K, conduisant à une valeur de K/I = 0,38. Des mortiers normaux avec un taux de substitution du ciment de 15% sont réalisés pour chacun de ces produits. La Figure 7b présente les résultats de résistance à la compression. Pour l'ensemble des produits, les valeurs de résistance à la compression sont intéressantes et restent comprises entre 40 et 50 MPa. Le fait d'activer thermiquement l'argile C permet d'accroître les résistances à la compression de 2%. Le traitement post-calcination des produits de cuisson améliore la réactivité : la résistance en compression du produit de cuisson est augmentée jusqu'à plus de 8%. Il semble donc important de systématiser ce traitement post-cuisson. Le traitement numéro 3 conduisant à un matériau grossier peu argileux permet, par un effet de fines, correcteur de granulométrie du sable, d'obtenir des résultats assez semblables à ceux obtenus avec le produit de cuisson D présentant la même morphologie.

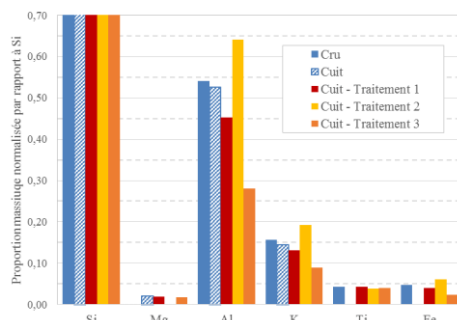


Figure 8. Teneur massique en Si, Mg, Al, K, Ti et Fe normalisée par rapport à celle en Si, déterminée par fluorescence X sur l'argile C, son produit de cuisson (740°C et P2) avant ou après raffinage.

4. Conclusion

L'activation d'argiles naturelles a été réalisée avec un four flash prototype dont les paramètres de pilotage sont nombreux. Ces cuissons sont caractérisées par des temps de séjour dans la colonne de calcination très brefs. Malgré la difficulté d'appliquer l'étude à des argiles naturelles, différentes approches ont permis d'optimiser la calcination et d'améliorer la réactivité des produits calcinés. Cette étude a montré qu'il était nécessaire de procéder au raffinage des produits de départ. En effet, la quantité et la qualité des argiles conditionnent les conditions de calcination. Un matériau avec un d_{50} proche de 25-30 µm, une teneur massique en phyllosilicates > 40 % et un rapport K/I > 1 est préférable pour garantir l'efficacité de la cuisson. Une température minimale de 740°C de calcination, permettant de se placer dans des conditions stables de cuisson, est identifiée. Cette température caractéristique est certainement à adapter au matériau étudié (nature et teneur en argiles). Les conditions de cuisson interfèrent directement avec la réactivité du produit de cuisson. Une mauvaise cuisson peut conduire à des résistances mécaniques sur mortiers normaux moindres. Néanmoins même lorsqu'elle est peu efficace au regard des résultats de perte au feu, la calcination permet d'améliorer les propriétés mécaniques par rapport au produit cru. Il est notable de constater que l'activation d'une argile

grossière assez bien dosée en phyllosilicates (environ 50%), mais caractérisée par un rapport K/I moyen (0,7, ex : argile B) conduit à la meilleure activation (gain de 20% sur les résistances). Un traitement post-calcination visant à renforcer le dosage et la qualité des argiles calcinées permet d'améliorer de façon non négligeable les résistances mécaniques. Industriellement, l'intérêt économique d'un tel traitement reste cependant à évaluer.

5. Bibliographie

- [ALO 01] ALONSO S., PALOMO A., « Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio », *Materials Letters*, vol. 47, 2001, p. 55–62.
- [ARA 14] ARANDA B., GUILLOU O., LANOS C., DAIGUEBONNE C., FRESLON S., TESSIER C., LAURANS M., BAUX C., GREFFET H., « A New Calcium Sulfate-Based Plaster Composed of Composite Particles », *Materials and Structures*, Springer Verlag (Germany), 2014, sous presse 10.1617/s11527-014-0346-z.
- [BIC 05] BICH C., Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.
- [BIC 09] BICH C., AMBROISE J., PERA J., « Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin », *Applied Clay Science*, vol. 44, n°3-4, 2009, p. 194-200.
- [CIO 03] CIOFFI R., MAFFUCCI L., SANTORO L., « Optimization of geopolymer synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 40, 2003, p. 27–38.
- [CYR 98] CYR M., HUSSON B., CARLES-GIBERGUES A., « Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux », *Le journal de Physique IV*, vol. 08, n° PR5, 1998, p. 23-30.
- [ECO 10] Workshop on Concrete with High Content of Mineral Additions, Restitution of results of the "Ecobéton" project supported by The French National Research Agency, Nantes, France, November 5, 2010.
- [GAR 04] GARTNER E., « Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements », *CCR*, vol. 34, 2004, p. 1489–1498.
- [HAB 10] HABERT G., BILLARD C., ROSSI P., CHEN C., ROUSSEL N., « Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010, p. 820-826.
- [KOK 10] KHOKHAR M.I.A., ROZIERE E., TURCRY P., GRONDIN F., LOUKILI A., « Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimisation to improve early age strength », *Cem. and Con. Composites*, vol. 32, 2010, p. 377–385.
- [LAN 10] LANCELOTTI I., KAMSEU E., MICHELAZZI M., BARBIERI L., CORRADI A., LEONELLI C., « Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash », *Waste Management*, vol. 30, 2010, p. 673–679.
- [LEC 06] LECOMTE I., HENRIST C., LIEGEOIS M., MASERI F., RULMONT A., CLOOTS R., « (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, 2006, p. 3789–3797.
- [NF 06] Norme NF EN 196-1 « Méthodes d'essais des ciments Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques », 2006.
- [NF 12] Norme NF P 18-513 « Additions pour bétons hydraulique Métakaolin Spécifications et critères », 2012.
- [NF 13] Norme NF EN 933-9 « Essais pour déterminer les propriétés géométriques des granulats – Partie 9 : Qualification des fines – Essai au bleu de méthylène », 2013.
- [ORI 95] ORIOL M., PERA J., « Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n°2, 1995, p. 265-270.
- [PER 98] PERA J., AMROUZ A., « Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge », *Advanced Cement Based Materials*, vol. 7, n°2, 1998, p. 49-56.
- [PIN 05] PINAKOV V.I., STOYANOVSKY O.I., TANASHEV Y.Y., PIKAREVSKY A.A., GRINBERG B.E., DRYAB V.N., KULIK K.V., DANILEVICH V.V., KUZNETSOV D.V., PARMON V.N., « TSEFLAR(TM) - the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials », *Chemical Engineering Journal*, vol. 107, n°1, 2005, p. 157-161.
- [SAI 13] SAIDAT F., Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire, Thèse, Université de Toulouse, 2013.
- [SAL 00] SALVADOR S., PONS O., « A semi-mobile flash dryer/calcliner unit to manufacture pozzolana from raw clay soils - application to soil stabilisation », *Construction and Building Materials*, vol. 14, n°2, 2000, p. 109-117.
- [SAN 14a] SAN NICOLAS R., CYR M., ESCADEILLAS G., « Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement », *Construction and Building Materials*, vol. 55, 2014, p.313-322.
- [SAN 14b] SAN NICOLAS R., CYR M., ESCADEILLAS G., « Characteristics and applications of flash metakaolins », *Applied Clay Science*, vol. 83, 2014, p. 253-262.
- [SZA 06] SZABO L., HIGALDO I., CISAR, J.C., SORIA A., « CO₂ emission trading within the European Union and annex b countries: the cement industry case », *Energy Policy*, vol. 34, 2006, p. 72–87.