

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Préparation de fabrication de verre et four de verrerie.

②② Date de dépôt : 09.07.21.

③⑦ Priorité :

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARC FRANCE SAS* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 13.01.23 Bulletin 23/02.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 21.06.24 Bulletin 24/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : *IBLED Xavier et CHARLES Hervé.*

⑦③ Titulaire(s) : *ARC FRANCE SAS.*

⑦④ Mandataire(s) : *NETTER.*

FR 3 125 033 - B1



Description

Titre de l'invention : Préparation de fabrication de verre et four de verrerie

- [0001] L'invention concerne le domaine de l'industrie verrière. La fusion des matériaux constitutifs du verre nécessite l'apport d'une grande quantité d'énergie. La température du bain de verre est de l'ordre de 1300 à 1500°C. Selon sa composition, le verre est destiné à un usage ménager direct, par exemple les verres à boire, le vitrage, ou indirect, par exemple les plaques vitrocéramiques, ou industriel.
- [0002] Le four est soumis à des contraintes thermiques et mécaniques très élevées. Le four est construit avec des revêtements réfractaires de haute qualité. Ces revêtements réfractaires sont onéreux et sensibles à certains constituants du verre susceptibles de réaction chimique. Les revêtements réfractaires étant de mauvais conducteurs de chaleur, le chauffage du bain de verre est effectué par le dessus.
- [0003] On dispose un brûleur à flamme à combustible liquide ou gazeux entre le bain de verre et le sommet du four appelé voûte. Le bain de verre est chauffé par radiation pour l'essentiel. La température de sortie des gaz est de 1300 à 1600 °C selon la famille de verre.
- [0004] Par ailleurs, la fabrication de verre dégage de grandes quantités de gaz. Le bain de verre est dégazé pendant plusieurs heures pour éviter la formation de bulles dans le verre. Pour faciliter le dégazage, des additifs d'affinage tels que des sulfates peuvent être utilisés. Le four fonctionne par lots de verre de composition choisie.
- [0005] Les gaz de sortie, issus du dégazage et issus de la combustion, sont évacués par une cheminée.
- [0006] La Demanderesse a poursuivi l'objectif d'une réduction majeure de la consommation d'énergie rapportée à la masse de verre produite.
- [0007] Dans un verre sodo-calcaire, les matériaux initiaux principaux sont du calcaire, de la soude par exemple sous forme de carbonate de sodium Na_2CO_3 et de la silice sous forme de sable de quartz. Le calcaire et le carbonate de sodium libèrent du CO_2 lors de l'affinage du verre.
- [0008] Le document JPS55100236 décrit l'utilisation de scories en vue de fabriquer du verre. Toutefois de nombreux obstacles techniques ne sont pas abordés. La Demanderesse n'a pas connaissance d'une réalisation industrielle d'une telle technologie.
- [0009] US 2 084 328 décrit une charge de four de verrerie élaborée à partir de dolomie et de kaolin mélangés en voie humide. La bouillie de dolomie et de kaolin est calcinée, puis mélangée avec de la cendre de soude, du sable et de la chaux vive.
- [0010] Le document US2005/0022557 décrit un pré-mélange Na_2CO_3 et SiO_2 et paral-

lèlement à un pré-mélange CaCO_3 et SiO_2 avec pré-réaction, suivi d'un mélange des deux pré-mélanges et d'un complément de SiO_2 puis de l'introduction dans un four de verrerie.

- [0011] Le document US2012/0216574 concerne un procédé de fabrication de verre comprenant la calcination du CaCO_3 pour former du CaO , la formation d'un verre Na_2SiO_3 en phase liquide, et le mélange en phase liquide du CaO et du Na_2SiO_3 pour former un verre sodo-calcique.
- [0012] Par ailleurs, la Demanderesse a eu connaissance d'un séminaire « Glass Trend Seminar » des 18 & 19 octobre 2012 à Eindhoven a vu MM. Hande Sesigür, Melek Orhon, Banu Arslan de la société SISECAM présenter un document « Alternative Raw Materials for Improving the Melting Properties in Glass Production » qui rapporte un essai d'introduction dans un four de verrerie de calcaire calciné aboutissant à une réduction légère de consommation d'énergie, à une fusion plus facile, à une augmentation de la tirée spécifique du four mais à un prix de revient plus élevé de la tonne de verre produite, à la présence forte de volages au-dessus du bain de verre, à une corrosion accrue des parois du four et à des problèmes d'adhésion entre particules.
- [0013] La Demanderesse a procédé à des essais. Le remplacement du calcaire par de la chaux vive dans les matériaux de fabrication du verre pose des difficultés, notamment liées à la réactivité de la chaux avec l'humidité de l'air. Le bilan économique de la chaux est moins favorable que celui du calcaire malgré un tonnage transporté et manipulé réduit. Par ailleurs, une chaux de forte granulométrie est lente à fondre dans le bain verrier et peut laisser des infondus. Une chaux de faible granulométrie génère des volages entraînés par les gaz de combustion. Une partie de la chaux est perdue et vient encrasser les conduits de fumée en aval du four.
- [0014] Malgré ces obstacles, la Demanderesse a poursuivi et mis au point un mélange de matières premières de verre. Une difficulté est apparue lors de la préparation du mélange. En l'absence d'eau, le mélange pulvérulent n'a pas de tenue et génère des volages en grande quantité. Mais l'eau et la chaux réagissent ensemble de manière exothermique. La température atteinte rend le mélange difficile à manipuler.
- [0015] La Demanderesse a mis au point un procédé de préparation d'un mélange précurseur fournissant un mélange à faible échauffement et à faible génération de volage, voir WO2019002802. La granulométrie des constituants apportés au mélange est sensiblement conservée à ceci près que les manipulations mécaniques de transfert peuvent générer un effet de broyage réduisant légèrement la granulométrie. Ledit mélange introduit dans un four verrier permet une réduction de l'énergie nécessaire à la production de verre et de la quantité de CO_2 dégagée de l'ordre de 3 à 6%. Par ailleurs, la durée de la fonte du mélange est inférieure à la durée constatée lors de l'utilisation de carbonate de calcium. Il en découle une augmentation de la productivité du four, se

traduisant aussi par une baisse supplémentaire de la consommation d'énergie de l'ordre de 4 à 6%.

- [0016] La Demanderesse a poursuivi ses recherches dans le but de comprendre le phénomène de génération des volages. Pour une cinétique élevée de fusion, une chaux fine était mise en œuvre en adéquation avec l'offre des chauffourniers. Toutefois dans l'atelier de préparation des mélanges et dans le circuit de convoyage de la composition préparée, l'inconvénient apparaissait des poussières émises dans l'air ambiant. Un circuit de dépoussiérage a été mis en place. Toutefois le circuit de dépoussiérage se trouvait colmaté par une chaux fine, collante, et donc instable dans la durée.
- [0017] L'invention vient améliorer la situation.
- [0018] Dans un mode de réalisation, ledit oxyde de calcium présente une granulométrie d10 comprise entre 0,5 et 2 mm et d90 comprise entre 3 et 4,5 mm.
- [0019] Dans un mode de réalisation, ledit oxyde de calcium est formé en grains d'épaisseur comprise entre 20 et 60% des longueur et largeur.
- [0020] Dans un mode de réalisation, ledit oxyde de calcium est formé en grains de largeur inférieure à 10 mm.
- [0021] Dans un mode de réalisation, ledit oxyde de calcium est formé en grains d'épaisseur inférieure à 3 mm.
- [0022] Dans un mode de réalisation, ledit oxyde de calcium est formé en grains de longueur inférieure à 15 mm pour 90% des grains.
- [0023] Dans un mode de réalisation, ledit mélange eau, sable, oxyde de calcium et carbonate de sodium à au plus 5% d'humidité.
- [0024] Dans un mode de réalisation, le carbonate de sodium présente une granulométrie avec moins de 5% passant au tamis de 0,075 mm, moins de 15 % passant au tamis de 0,150 mm et moins de 5% ne passant pas au tamis de 0,600 mm.
- [0025] Dans un mode de réalisation, ledit mélange eau, sable et carbonate de sodium présente au plus 3% d'humidité avec du carbonate de sodium de granulométrie majoritairement supérieure à 0,500 mm et inférieure à 1,000 mm.
- [0026] Dans un mode de réalisation, ledit mélange eau, sable et carbonate de sodium présente au plus 2% d'humidité avec du carbonate de sodium de granulométrie majoritairement inférieure à 0,250 mm.
- [0027] Dans un mode de réalisation, ledit oxyde de calcium comprend en masse moins de 1000 ppm de Fe_2O_3 , préférablement moins de 900 ppm, plus préférablement moins de 850 ppm.
- [0028] Dans un mode de réalisation, la température initiale des matières premières est d'au moins 30°C. La vitesse d'hydratation du carbonate de sodium est augmentée.
- [0029] Dans un mode de réalisation, l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus de 98% en masse ne passe pas au tamis de 0,08 mm.

- [0030] Dans un mode de réalisation, l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus de 97,5% en masse ne passe pas au tamis de 0,2 mm.
- [0031] Dans un mode de réalisation, l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus de 97,5% en masse ne passe pas au tamis de 0,5 mm.
- [0032] Dans un mode de réalisation, l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus 98 % en masse ne passe pas au tamis de 0,125 mm.
- [0033] Dans un mode de réalisation, l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus de 97 % en masse ne passe pas au tamis de 1 mm.
- [0034] Dans un mode de réalisation, l'oxyde de calcium présente une granulométrie d50 comprise entre 1,5 et 4 mm, préférablement entre 2 et 3,25 mm.
- [0035] Dans un mode de réalisation, ledit sable est sec. La quantité d'eau apportée est bien maîtrisée. Dans la variante sans apport d'eau, de préférence associée à une granulométrie moyenne ou forte, l'énergie consommée est réduite. Le sable est considéré comme sec à une humidité inférieure à 0,1%. Le sable peut être séché par chauffage à une température de 15 à 20°C au-dessus de la température ambiante.
- [0036] Dans un mode de réalisation, l'eau est présente dans ledit sable, préférablement 3 à 6% en masse. Le coût d'un apport d'eau volontaire est évité.
- [0037] Dans un mode de réalisation, l'oxyde de calcium est dépourvu d'addition volontaire d'oxyde d'aluminium. De l'oxyde d'aluminium peut être apporté lors du mélange.
- [0038] Dans un mode de réalisation, on ajoute du calcin au mélange de matières premières, avant ou après l'ajout d'oxyde de calcium, dans une proportion massique comprise entre 5 et 40 % du total. Le calcin peut provenir de lots de verre déclassés. Les lots sont de composition connue de sorte que les quantités des autres matières premières est ajustée à la qualité de verre souhaitée.
- [0039] Dans un mode de réalisation, le mélange de matières premières est préparé à l'état solide. On évite l'évaporation de l'eau dans le cas d'une bouillie. On évite la consommation d'énergie d'une fusion préalable des matières premières.
- [0040] Dans un mode de réalisation, le mélange de matières premières est préparé à une température comprise entre la température ambiante et la température ambiante augmentée de 20°C.
- [0041] Dans un mode de réalisation, le mélange de matières premières est préparé à une température comprise entre +0 et +35°C de la température préalable de l'eau, du sable, du carbonate de soude et de l'oxyde de calcium. Une moyenne pondérée peut être prise comme température préalable.
- [0042] Dans un mode de réalisation, le mélange de matières premières est préparé sans apport d'énergie thermique. On évite une dessiccation du mélange, génératrice de fines et donc de volages.
- [0043] Dans un mode de réalisation, ledit mélange est enfourné dans un four électrique.

- [0044] Dans un mode de réalisation, on fournit dans un four de verrerie un mélange d'eau, de sable, de soude et d'oxyde de calcium, l'oxyde de calcium étant dans une proportion massique comprise entre 1 et 20 % du total du mélange, et on met le mélange en fusion par au moins un brûleur à flamme dirigée vers le mélange. Ledit brûleur offre un bon rendement et un effet de glaçage des volages vers la surface du bain de verre en cours de fusion ou fondu.
- [0045] Dans un mode de réalisation, le comburant fourni au brûleur est de l'oxygène. L'effet de glaçage des volages est accru.
- [0046] Dans un mode de réalisation, l'eau, le sable, le carbonate de sodium et l'oxyde de calcium sont présents dans des proportions massiques comprises entre 0 et 5%, 40 et 65%, 1 et 25%, et 1 et 20 % respectivement pour 25% de calcin ajouté. Le taux de calcin peut varier en ajustant les proportions ci-dessus.
- [0047] Dans un mode de réalisation, la décarbonatation du Na_2CO_3 est effectuée dans le four de verrerie en phase liquide.
- [0048] De manière générale, le mélange de matières premières, s'entend de matières premières verrières.
- [0049] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée ci-après, et des dessins annexés, sur lesquels :
- [0050] [Fig.1] est un diagramme des mesures d'air ambiant réalisées à l'enfourneuse du four avec des lots de chaux vive d'essai.
- [0051] [Fig.2] est un diagramme des mesures d'air ambiant réalisées sous la trémie du four, au niveau des couloirs vibrants avec des lots de chaux vive d'essai.
- [0052] [Fig.3] est une courbe d'évolution en température des mélanges vitrifiables selon la chaux vive utilisée et le taux d'humidité du sable.
- [0053] [Fig.4] est une courbe d'évolution de la quantité de volages récupérés selon la chaux vive utilisée et le taux d'humidité du sable.
- [0054] Les dessins annexés pourront non seulement servir à compléter l'invention, mais aussi contribuer à sa définition, le cas échéant.
- [0055] En plus des essais rapportés dans WO2019002802, d'autres essais ont été conduits.
- [0056] La plupart des sous-secteurs d'activité de la verrerie ont recours à des mélanges humides de façon à limiter le volage des matières premières, notamment du carbonate de sodium ou du sable (silice cristalline). Le pourcentage d'humidité cible varie d'une installation à l'autre. En présence de l'humidité, la chaux vive réagit, ce qui se traduit par un dégagement de chaleur sous l'effet de la réaction d'hydratation exothermique, et par une génération accrue de poussières. La chaux hydratée est bien plus sujette à ce phénomène que la chaux vive ou chaux anhydre. Ces poussières sont émises à la fois lors de la préparation des mélanges de matières premières, dans les circuits de convoyage en amont du four, au moment de l'introduction du mélange dans

le four, mais aussi dans le four lui-même ; ce qui génère à terme une obstruction des régénérateurs par dépôt sur les empilages réfractaires an aval du four.

[0057] Par ailleurs, étant peu utilisées en verrerie, les chaux vives disponibles sur le marché sont souvent mal adaptées aux besoins spécifiques du verre transparent :

[0058] - Les caractéristiques chimiques : peu de chaux ont un niveau de teneur en fer adaptée à nos besoins, le fer étant un polluant du verre dégradant la décoloration et la transparence du verre produit.

[0059] - La granulométrie des chaux vives est souvent très fine (d50 compris entre 0,15 et 0,5mm) pour répondre aux besoins des applications existantes, par exemple métallurgiques, chimiques ou agricoles.

[0060] Au travers de son programme de recherche, la Demanderesse est parvenue à utiliser ce type de chaux vive sur ses fours de verrerie.

[0061] Il a été identifié que les particules de chaux inférieures à 0,100 mm posaient problème. Ensuite il a été identifié que réduire la proportion de particules de petite taille, le cas échéant en fixant la limite au-dessus de 0,100 mm s'avérait avantageux pour un résultat tangible, stable et reproductible sur l'émission de poussières. Plusieurs lots de chaux vive nous ont alors été testés :

[0062] 2 lots de granulométries très différentes : le lot n°1 présente une granulométrie d10 inférieure à 0,08 mm, d50 de 0,17 mm, et d90 de 3,18 mm alors que le lot 2 obtenait une granulométrie d10 inférieure à 0,08 mm, d50 de plus de 2,5 mm et d90 de 3,76 mm. Les particules présentaient une forme avec les trois dimensions approximativement égales. Le lot 2 semblait particulièrement impacté par la présence de particules très grossières, ne passant pas au tamis de 8 mm, d'où une fusion trop lente.

[0063] [Tableaux1]

Echantillon	Chaux vive lot 1	
diamètre de tamis	mesure	
mm	% refus	% cumulé
4	10,3	10,3
3,15	4,5	14,8
2	6,9	21,7
1	9,4	31,1
0,5	8,5	39,6
0,2	13,5	53,1
0,125	26,5	79,6
0,08	3,7	83,3
reste	16,6	99,9

[0064] [Tableaux2]

Echantillon	Chaux vive lot 2	
diamètre de tamis	mesure	
mm	% refus	% cumulé
4	34,9	34,9
3,15	15,2	50,1
2	12,4	62,5
1	10	72,5
0,5	5,4	77,9
0,2	4,6	82,5
0,125	2,5	85
0,08	2,4	87,4
reste	12,5	99,9

[0065] Après élimination en laboratoire des plus grosses particules par tamisage, le spectre granulométrique du lot 2 tamisé, avec une granulométrie d10 inférieure à 0,08 mm,

d50 de 0,19 mm, et d90 de 1,9 mm, est similaire à celui du lot 1.

[0066] [Tableaux3]

Echantillon	Chaux vive lot 2 tamisé 5 mm	
diamètre de tamis	mesure	
mm	% refus	% cumulé
4	2,5	2,5
3,15	4,3	6,8
2	10,8	17,6
1	15,4	33
0,5	12,4	45,4
0,2	14,2	59,6
0,125	7	66,6
0,08	8,3	74,9
reste	25	99,9

- [0067] Un lot n°3 de grains de chaux vive de granulométrie inférieure à 3,6 mm. Les particules présentaient une forme avec les trois dimensions approximativement égales. Le taux de fines est analogue à celui du lot n°4.
- [0068] Un lot n°4 de grains de chaux vive de forme plate. En d'autres termes, l'épaisseur est de l'ordre de 20 à 60% des longueur et largeur. La largeur est inférieure à 10 mm. L'épaisseur est inférieure à 3 mm. La longueur est en général inférieure à 15 mm.
- [0069] Essai industriel
- [0070] Pour confirmer sur site de production l'impact de ces granulométries, des essais ont eu lieu sur un four de production avec les lots 1 à 4 présentés ci-dessus.
- [0071] La chaux vive a été introduite conformément à WO2019002802. Les impacts sur les émissions de poussières dans l'environnement de travail ont été mesurés :

[0072] [Tableaux4]

	Enfourneuse			Couloirs vibrants		
	Inhalable [10 ⁻⁶ g/m ³]]	Thoracique [10 ⁻⁶ g/m ³]	Alvéolaire [10 ⁻⁶ g/ m ³]	Inhalable [10 ⁻⁶ g/m ³]]	Thoracique [10 ⁻⁶ g/m ³]	Alvéolaire [10 ⁻⁶ g/m ³]
Chaux de référence	2604	788	217	2065	1132	432
Chaux lots 1 et 2	936	519	154	4034	1740	453
Chaux lot 3	825	239	103	208	134	70
Chaux lot 4	121	68	38	379	174	78

- [0073] - Les lots 1 et 2 ne permettent pas de garantir une amélioration substantielle des émissions de poussières. Si le bilan est favorable à l'entrée des matières dans le four, le niveau d'émission au niveau des couloirs d'alimentation est inchangé ou dégradé comme illustré ci-dessus. La fraction de fines particules présentes a été identifiée comme étant à l'origine de ce souci.
- [0074] - Le lot 3 présente des émissions de poussières intéressantes, surtout à proximité des couloirs vibrants : entre 85 et 95% de baisse pour les poussières inhalables, et entre 80 et 90% de baisse pour les poussières alvéolaires définies selon l'aide-mémoire technique ed984 de l'INRS, 4^e édition, octobre 2016, ISBN 978-2-7389-2240-3.
- [0075] - Le lot 4 présente des émissions de poussières très intéressantes, quel que soit le lieu de mesure : plus de 80% de baisse pour les poussières inhalables, et plus de 80% de baisse pour les poussières alvéolaires définies comme ci-dessus.
- [0076] Au regard de ces résultats, le lot 4 a été retenu.
- [0077] Des essais de plus longue durée ont été organisés avec une granulométrie du lot 4 afin d'avoir également une vision plus complète du comportement de cette matière dans le four, et estimer l'impact de cette nouvelle granulométrie sur les performances de tonnage produit et de consommation énergétique observée avec sa variante fine broyée :
- [0078] Phase 1 : introduction conforme à WO2019002802.

[0079] [Tableaux5]

Echantillon	Chaux vive lot 4			
diamètre de tamis	mesure 1		mesure 2	
mm	% refus	% refus cumulé	% refus	% refus cumulé
4	9,4	9,4	22,3	22,3
3,15	23,6	33	41,6	63,9
2	45	78	31,9	95,8
1	19,3	97,3	2,5	98,3
0,5	0,4	97,7	0,5	98,8
0,2	0,2	97,9	0,2	99
0,125	0,2	98,1	0,1	99,1
0,08	0,3	98,4	0,2	99,3
reste	1	99,4	0,2	99,5

[0080] Les mesures 1 et 2 ont été effectuées par prélèvement dans deux subdivisions d'un même lot de chaux qui ont ensuite été mélangées puis enfournées. Le taux de fines inférieures à 0,20 mm est inférieure à 2,5%. Le taux de fines inférieures à 0,125 mm est inférieure à 2,0%.

[0081] Les principaux enseignements de cet essai sont les suivants :

[0082] Tonnage journalier atteint : hausse par rapport au même verre obtenu à partir de calcaire. La performance de tonnage journalier est préservée par rapport à une chaux fine malgré l'augmentation de granulométrie.

[0083] Consommation en énergie par tonne de verre fondu : absence de hausse de consommation four liée à l'augmentation de la granulométrie de la matière première, voire même une légère diminution de 3,46% avec la chaux vive du lot 4.

[0084] Les tableaux ci-dessous comparent 4 périodes différentes, utilisant de la chaux vive du lot de référence, du lot 3 et du lot 4. Toutes ces périodes de production sont au même taux de groisil (25%) et avec les mêmes autres matières premières : sable, carbonate de sodium, etc.. Au cours de ces 4 périodes, la production journalière a été fixée en fonction des besoins industriels sans rechercher de performance particulière, la production normale du four étant de 110 tonnes/jour en alimentation conventionnelle avec du calcaire et sans chaux vive.

[0085] Le lot de référence est une chaux vive présentant une granulométrie $d_{10} < 0,1$ mm ;

$d_{50} < 0,1 \text{ mm}$; $d_{90} < 0,92 \text{ mm}$.

[0086] [Tableau 6] Lot de référence

Jour	Tonnage	Conso d'énergie
1	127,1	100,1%
2	127,1	100,2%
3	127,3	101,7%
4	128,2	99,6%
5	128,2	98,0%
6	126,7	99,9%
7	132,1	100,8%
8	134,7	99,7%
Moyenne	128,9	100,0%

[0087] La production effectuée avec la chaux de référence a donné une tirée moyenne de 128,9 tonnes par jour sur 8 jours et une consommation d'énergie en équivalent gaz méthane corrigé en température et en pression normalisée à 100% pour comparaison avec les suivants. Les valeurs journalières sont peu représentatives en raison de l'inertie importante et du temps de séjour des matières dans le four, les moyennes sur 5 jours ou plus donnent des indications intéressantes.

[0088] [Tableau 7] Lot 3

Jour	Tonnage	Conso d'énergie
1	135,0	97,7%
2	134,0	102,1%
3	131,8	103,4%
4	131,3	100,4%
5	121,2	104,0%
6	133,7	96,1%
Moyenne	131,2	100,6%

[0089] La production effectuée avec la chaux du lot 3 a donné une tirée de 131,2 tonnes par jour sur 5 jours et une consommation d'énergie par tonne de verre fondu de 100,6% par rapport à la chaux de référence. La différence de consommation n'est pas très significative à ceci près que la consommation était attendue très légèrement inférieure à 100%. En effet à matières premières identiques, une production plus élevée implique

une cinétique de fusion plus élevée sans impliquer de pertes thermiques du four croissant dans la même proportion, donc une consommation d'énergie à la tonne de verre fondu plus faible. En poussant plus loin, l'on comprend qu'un maintien du four en température à production nulle consomme de l'énergie et que plus la production augmente plus cette valeur d'énergie de maintien est divisée par un nombre de tonnes plus élevé donnant une consommation globale d'énergie par tonne de verre fondu plus faible.

[0090] [Tableau 8] Lot 4

Jour	Tonnage	Conso d'énergie
1	116,4	99,4%
2	120,2	104,1%
3	128,3	97,0%
4	128,2	103,6%
5	125,7	100,1%
6	127,2	99,3%
Moyenne	124,3	100,6%

[0091] La production effectuée avec la chaux du lot 4 pendant les jours 1 à 6 a donné une tirée de 124,3 tonnes par jour et une consommation d'énergie par tonne de verre fondu de 100,6%. Par rapport à la chaux de référence, la consommation d'énergie à la tonne est très proche et la tirée inférieure de 3,57% alors que la consommation d'énergie à la tonne était attendue en hausse de plusieurs points. Par rapport au lot 3, la consommation d'énergie à la tonne est identique et la tirée baisse de 5,53%. Pour une telle baisse de tirée, la consommation d'énergie à la tonne était attendue en hausse significative.

[0092] [Tableaux9]

Jour	Tonnage	Conso d'énergie
7	138,0	92,3%
8	138,0	91,7%
9	120,0	106,5%
10	123,0	103,8%
11	132,0	101,4%
12	138,0	93,6%
13	138,0	93,8%
14	138,0	93,4%
15	135,0	93,5%
16	125,0	99,1%
17	125,0	99,8%
18	125,0	97,7%
Moyenne	131,3	97,2%

[0093] La production effectuée avec la chaux du lot 4 pendant les jours 7 à 18 a donné une tirée de 131,3 tonnes par jour et une consommation d'énergie par tonne de verre fondu de 97,2%. Par rapport à la chaux de référence, la consommation d'énergie à la tonne est en baisse de 2,8% et la tirée supérieure de 1,86%.

[0094] Par rapport au lot 3, la tirée est sensiblement identique et la consommation d'énergie à la tonne est en baisse de 3,40 points de pourcentage. Une telle baisse de consommation d'énergie à la tonne est inattendue.

[0095] D'un autre point de vue, en prenant pour hypothèse que la consommation d'énergie à la tonne évolue de manière linéaire avec la tirée, une tirée de 128,9 tonnes correspondrait à une consommation d'énergie à la tonne de 98,4% soit une baisse de 1,60 points de pourcentage. Or il est généralement considéré en verrerie qu'une matière première grossière est longue à fondre qu'une matière première fine et donc nécessite une énergie à la tonne de verre fondu plus élevée. Ce comportement attendu est illustré par le lot 3 lequel pour une tirée en hausse de 1,78% voit une consommation d'énergie à la tonne en hausse de 0,6%. Le même comportement était attendu du lot 4. Or la consommation d'énergie à la tonne du lot 4 baisse de 3,40 points de pourcentage par rapport au lot 3. Cet écart est considérable et difficilement explicable. Une hypothèse serait une meilleure transmission de la chaleur au sein des matières premières en lien avec la forme aplatie des grains de chaux.

- [0096] La température de composition dans la trémie journalière de composition est moins élevée avec le lot 4 qu'avec le lot de référence. La température est de l'ordre de 37/38°C. Les émissions de poussières dans l'air ambiant sont en nette diminution. Les émissions de poussières dans le four sont évaluées par une mesure sur 24h au moyen d'une palette refroidie placée en haut des régénérateurs.
- [0097] En moyenne, au cours de cet essai en chaux vive du lot 4, il a été récolté sur cette palette 84 mg de poussières par tonne de verre fondu, contre une moyenne en chaux vive du lot de référence de 100 mg/tonne de verre fondu. Par ailleurs, l'analyse chimique des poussières récoltées montre une baisse de 50% de leur teneur en CaO, preuve que cet écart de volage provient bien d'une évolution du comportement de la chaux vive dans le four.
- [0098] Puis un essai industriel A a été préparé. Des mélanges identiques ont été préparés avec de la chaux vive du lot n°4. Cette fois, la chaux vive a été introduite directement dans les mélangeurs, sans respecter le retard d'introduction stipulé par WO2019002802 et livrée au même four. La température de la composition a été mesurée à 22°C au niveau des mélangeurs, à 25°C dans le camion de livraison au départ de l'atelier, et à 27°C dans la trémie de réception des camions du four. Il n'y a pas eu d'émission remarquée de poussière à la vidange du camion dans la trémie. Ces mélanges ont été introduits dans le four, avec une température de composition mesurée à 37°C, sans occasionner de soucis dans le four. L'essai correspond à environ 2 h de fonctionnement du four.
- [0099] Lors d'un essai B, environ 30h d'alimentation du four ont été effectuées en continu à iso composition. La préparation des mélanges a été effectuée avec de la chaux vive du lot n°4, sans délai d'attente de mise en contact de la chaux vive avec le reste des matières premières humides. Cet essai de longue durée a permis de confirmer les bonnes conditions de manutention des mélanges aussi bien à l'atelier composition que sur le secteur de production (pas d'émissions de poussières le long des convoyeurs, élévateurs, couloirs vibrants, enfourneuse...) et l'absence d'élévation de température constatée, ni à l'atelier composition, ni sur le four, que la mesure soit faite en trémie de réception des chargements avec des températures mesurées allant de 25 à 31°C ou en trémie journalière avec des températures mesurées allant de 30 à 45°C. Cette observation est valable quel que soit le taux d'humidité visé dans la composition : 1,4% en début d'essai, 2,5% sur les 3 derniers chargements.
- [0100] L'enregistrement en continu de la température de la composition au niveau de la trémie immédiatement en amont du four montre en parallèle une stabilité accrue de ce paramètre par rapport à un fonctionnement avec chaux vive du lot de référence.
- [0101] Aucune anomalie dans le fonctionnement du four n'a été constatée au cours de cet essai.

- [0102] Pour compléter ces essais industriels, des expériences ont été réalisées en laboratoire pour confirmer le comportement de cette chaux vive du lot n°4.
- [0103] Ces études ont été menées en préparant dans un mélangeur d'essai (bétonneuse) un mélange vitrifiable de verre sodocalcique selon le mode opératoire suivant :
- [0104] - Humidification d'un sable sec au taux d'humidité souhaité par ajout d'eau, et mélange pendant 180 s.
- [0105] - Ajout simultané du carbonate de sodium, de l'alumine, de la dolomie et de la chaux vive au sable humidifié, et mélange pendant 120 s, avec couvercle sur la bétonneuse.
- [0106] Toutes les matières ont été pesées de façon à reproduire à échelle réduite un mélange sodocalcique standard de la Demanderesse.
- [0107] Deux approches distinctes et complémentaires ont été menées :
- [0108] - Etude de réaction chaux vive / matières premières humides : la température du mélange vitrifiable après sa préparation a été enregistrée par insertion d'un thermocouple au cœur de la matière. Pour un taux d'humidité du sable faible de 1,3%, aucune réaction n'est à noter (courbe [Fig.3]), ce qui conforte les essais industriels. En visant une humidité plus élevée à 4,8%, une réaction exothermique se met en place (courbe en [Fig.3]) plus lente que pour la chaux vive du lot de référence
- [0109] Mesure des envols / émissions de poussières : selon le même mode opératoire, des mélanges ont été préparés. Les émissions de poussières issues de la bétonneuse ont été mesurées, en effectuant régulièrement (toutes les 15 minutes) une mise en rotation de celle-ci afin de simuler une manipulation de la composition (convoyage, passage dans un couloir vibrant...). Cette mesure s'est faite au moyen d'un appareil de mesure de poussières, et sur une durée totale de 3h30 environ ; durée permettant de prendre en considération un stockage momentané de la composition dans les organes de stockage avant alimentation du four.
- [0110] La comparaison des relevés effectués entre chaux vive du lot de référence et chaux vive du lot 4 montre une très nette amélioration en ayant recours à la chaux vive du lot 4: gain d'au moins 50%, voire 90%, des émissions des poussières (les graphiques de la [Fig.4] sont à la même échelle ; la diminution de l'amplitude des pics indiquant une moindre émission de poussières) quel que soit le pourcentage d'eau dans le sable.
- [0111] La chaux vive à faible taux de fines apporte donc des avantages pour la préparation et la manipulation des mélanges vitrifiables en réduisant considérablement les émissions de poussières dans l'air ambiant. Sa granulométrie élevée permet de limiter la réaction exothermique d'hydratation en raison de la moindre surface exposée. De manière non prévue, la couche de chaux hydratée créée en surface des grains de chaux vive par contact avec l'eau présente dans les autres matières, notamment le sable, semble ne pas participer aux envols dans les organes d'alimentation et de stockage situés en amont du four. De ce fait, une telle matière première peut être mise en œuvre sans respecter un

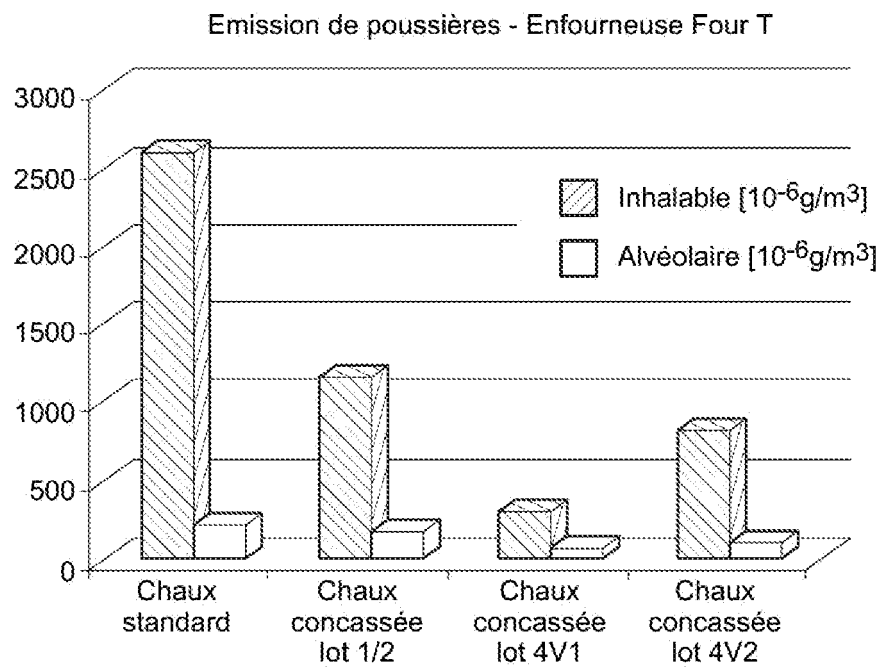
temps d'attente de mise en contact de la chaux vive avec le reste des matières premières humides.

Revendications

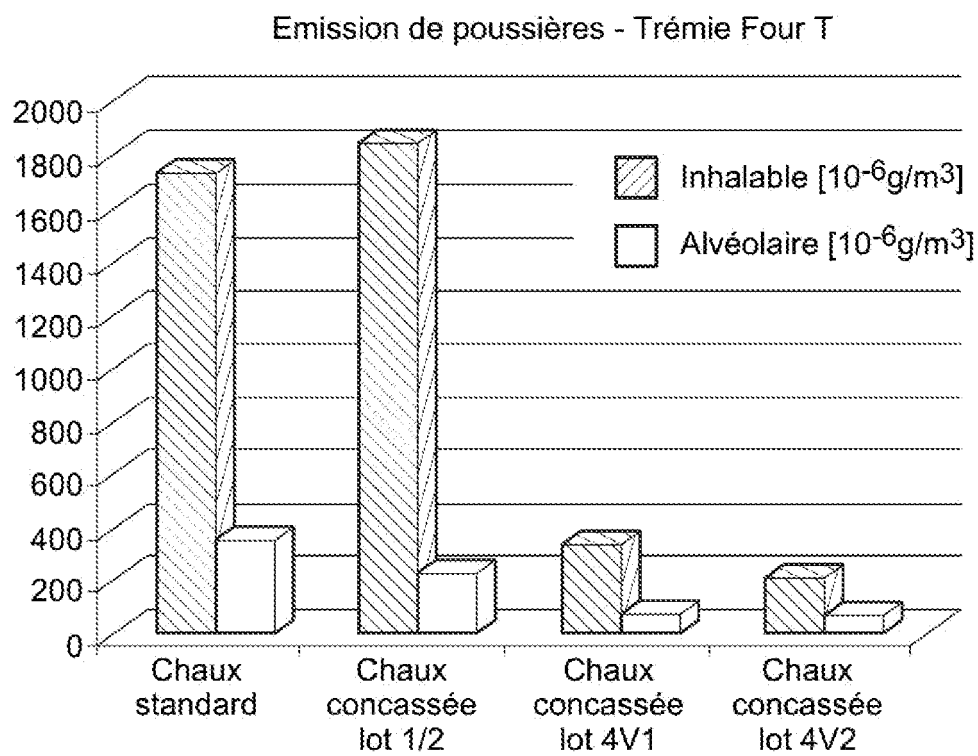
- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un mélange de matières premières de verre pour four verrier en vue de la fabrication de verre, dans lequel on mélange de l'eau, du sable, du carbonate de sodium dans des proportions massiques comprises entre plus de 0 et 5 %, 40 et 65 %, et plus de 0 et au plus 25 % respectivement, et des matières premières verrières secondaires, et, dans un délai de moins de 10 minutes, de préférence simultanément, on ajoute de l'oxyde de calcium et éventuellement du carbonate de calcium, dans une proportion massique comprise entre 1 et 20 % du total, l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus 97 % en masse ne passe pas au tamis de 0,125 mm, plus de 96 % en masse ne passe pas au tamis de 0,5 mm, préférablement plus de 95 % en masse ne passe pas au tamis de 1 mm.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit oxyde de calcium est formé en grains d'épaisseur comprise entre 20 et 60% des longueur et largeur, préférablement la largeur étant inférieure à 10 mm, l'épaisseur étant inférieure à 3 mm et la longueur étant en général inférieure à 15 mm pour 90% des grains.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit mélange eau, sable, oxyde de calcium et carbonate de sodium a au plus 5% d'humidité.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le carbonate de sodium présente une granulométrie avec moins de 5% passant au tamis de 0,075 mm, moins de 15 % passant au tamis de 0,150 mm et moins de 5% ne passant pas au tamis de 0,600 mm.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit oxyde de calcium comprend en masse moins de 1000 ppm de Fe_2O_3 , préférablement moins de 900 ppm, plus préférablement moins de 850 ppm.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température initiale des matières premières est d'au moins 30°C.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus de 98% en masse ne passe pas au tamis de 0,08 mm, préférablement plus de 97,5% en masse ne passe pas au tamis de 0,2 mm, plus préférablement plus de 97,5% en masse ne passe pas au tamis de 0,5 mm.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de calcium présente une granulométrie telle que plus 98 % en masse ne

- ne passe pas au tamis de 0,125 mm, préférablement plus de 97 % en masse ne passe pas au tamis de 1 mm.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de calcium présente une granulométrie d50 comprise entre 1 et 4 mm, préférablement entre 1,5 et 4 mm, plus préférablement entre 2 et 3,25 mm.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit sable est sec.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel l'eau est présente dans ledit sable, préférablement 3 à 6% en masse.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde de calcium est dépourvu d'addition volontaire d'oxyde d'aluminium, et on ajoute du calcin au mélange de matières premières de verre, dans une proportion massique comprise entre 5 et 40 % du total.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange de matières premières de verre est préparé à l'état solide.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange de matières premières de verre est préparé à une température comprise entre la température ambiante et la température ambiante augmentée de 20°C, et le mélange de matières premières de verre est préparé sans apport d'énergie thermique.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit mélange est enfourné dans un four électrique.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel le comburant fourni au brûleur est de l'oxygène.
- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 15 ou 16, dans lequel l'eau, le sable, le carbonate de sodium et l'oxyde de calcium sont présents dans des proportions massiques comprises entre 0 et 5, 40 et 65, 1 et 25, et 1 et 20% respectivement.

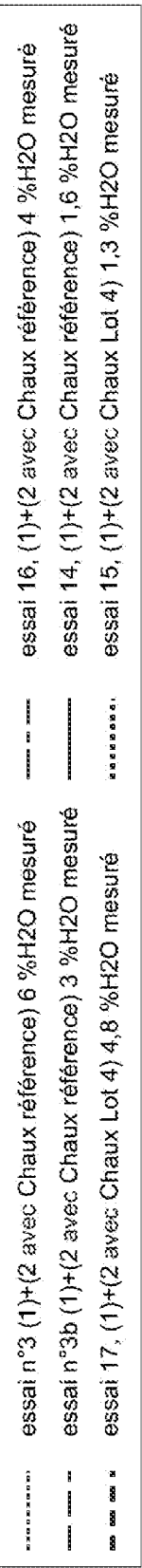
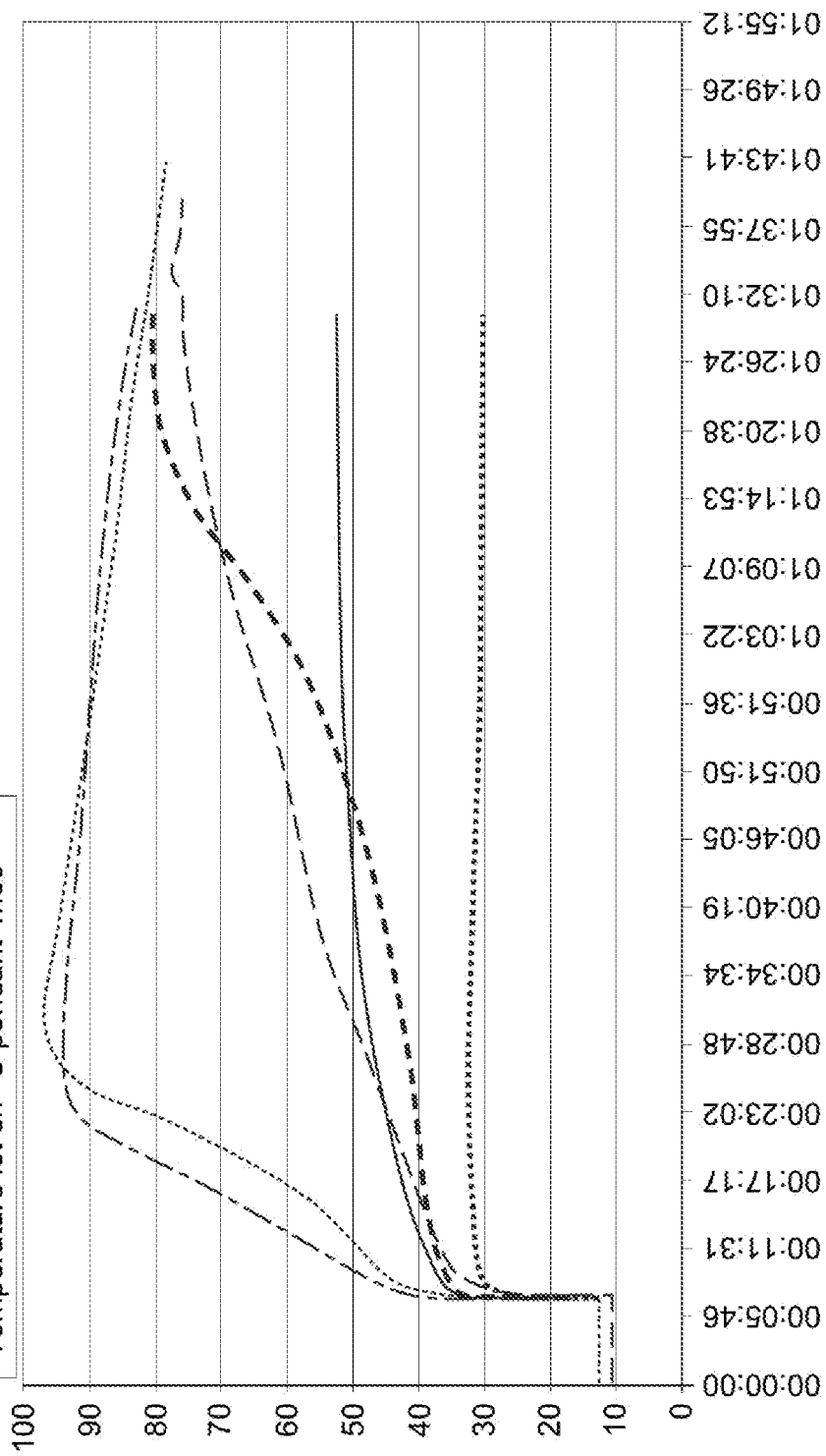
[Fig. 1]



[Fig. 2]

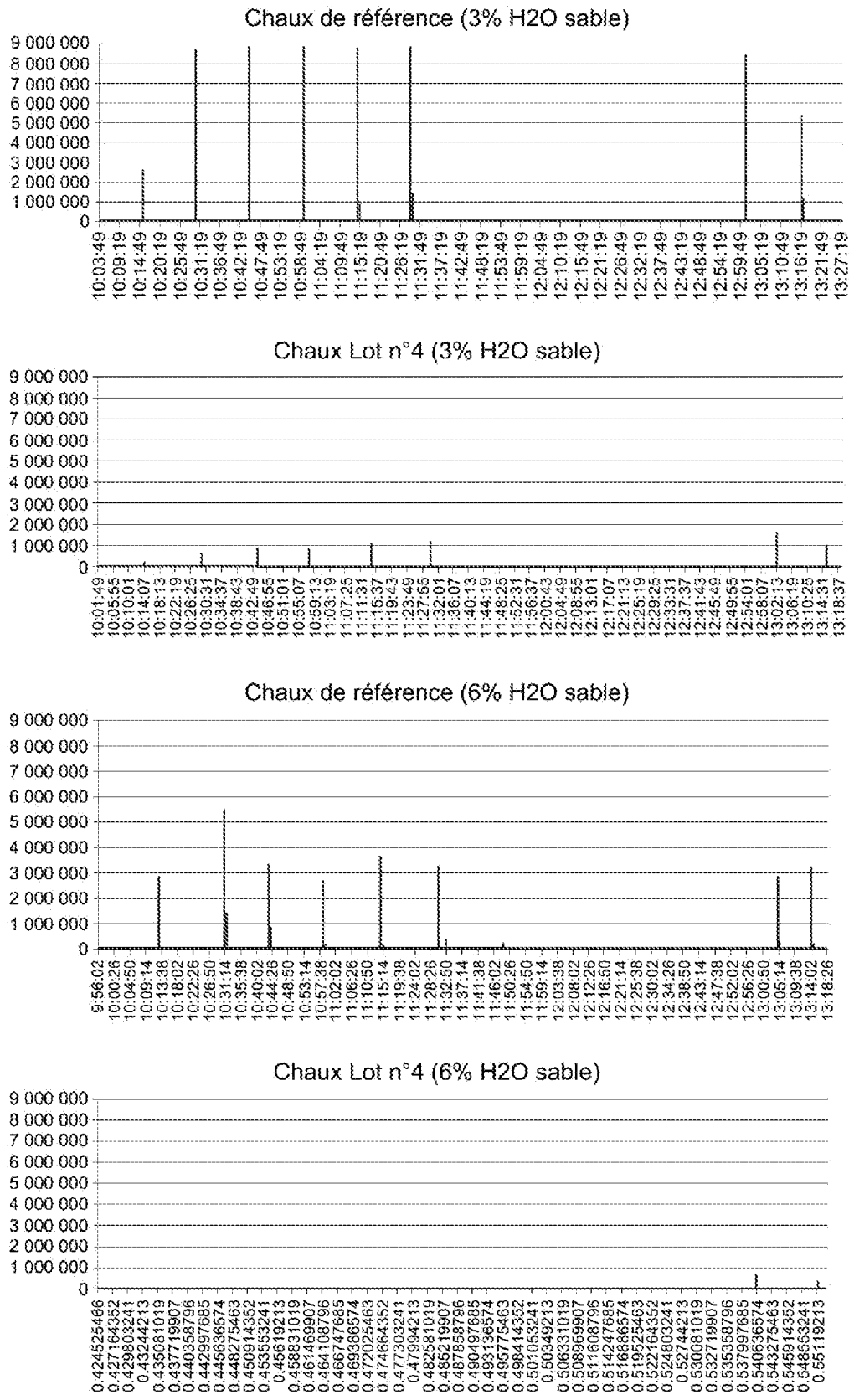


Température lot en °C pendant 1h30



[Fig. 3]

[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**WO 2019/002802 A1 (ARC FRANCE [FR])
3 janvier 2019 (2019-01-03)**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT