RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 465 694**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 79 23737**

(54) **Procédé de fabrication de produits à base de silicates et/ou aluminates calciques.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 04 B 7/44.**

(22) Date de dépôt ..... 24 septembre 1979.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : LAFARGE, Société Anonyme et AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR), Etablissement public, résidant en France.

(72) Invention de : Jacques Moisset, Claude Bonet, Alain Rouanet, Alain Petit et Robert Delmas.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Harlé et Léchopiez,
21, rue de la Rochefoucauld 75009 Paris.

La présente invention est relative à un procédé industriel de fabrication de ciment Portland ou alumineux ou de produits contenant une forte proportion de silicates dicalciques ou monocalciques et à l'installation pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Dans le procédé classique de fabrication de clinker de ciment Portland ou alumineux ou de produits contenant une forte proportion de silicates dicalciques ou monocalciques,on chauffe le cru,contenant du carbonate de calcium,dans une première phase jusqu'à une température de l'ordre de 900°C pour le décarbonater. Dans le cas de la fabrication du ciment Portland,le cru décarbonaté est porté dans une seconde phase à une température de l'ordre de 1500°C dans un four en général rotatif où il est clinkérisé et où une partie,et une partie seulement,du produit fond. Dans le cas des produits du type ciments alumineux ou silicates monocalciques,la totalité du produit est frittée mais peut aussi être fondue. C'est le cas du ciment Fondu ou du silicate monocalcique.(Brevet FR 1.584.873). Dans le cas de la fabrication classique du ciment Portland,il est connu que,lorsqu'on utilise des matières premières contenant des impuretés telles que des alcalins,sodium ou potassium, du chlore,du phosphore,du soufre,ces impuretés se retrouvent en grande partie dans le produit fritté ,dont elles abaissent la qualité. Ces impuretés sont partiellement volatilisées dans les parties chaudes du four,mais,dans les procédés normaux classiques,le cru est décarbonaté en circulant à contre-courant des gaz chauds qui viennent du four de frittage,de clinkérisation ou de fusion et sont chargés de ces composants volatils. Ceux-ci se condensent en grande partie sur le cru froid et sont recyclés. Il se crée ainsi un circuit fermé dont les impuretés ne s'échappent qu'avec le produit traité,et qui peut en outre conduire à divers désordres tels que l'obturation de carneaux de gaz ou du four lui-même.

On peut diminuer les effets de ces recyclages en établissant des purges de gaz,mais cela entraîne une augmentation des consommations calorifiques et n'a qu'un effet limité sur les teneurs en impuretés du produit fini.

Des essais de laboratoire, cf.l'article de F.P. Glasser paru dans "Cement and Concrete Research",1975,vol.5 pp.55-61,ont montré qu'un traitement au four à plasma d'un cru de ciment Portland permettait d'abaisser à moins de 0,05% la teneur en potassium,au prix,il est vrai,d'une forte augmentation de la consommation d'énergie et sans amélioration nette des propriétés techniques du ciment obtenu. On a même dans la plupart des cas une détérioration de ces propriétés,par suite de la présence de phases vitreuses en quantité variable,mais souvent importante.

Diverses améliorations technologiques ont cependant été apportées aux fours à plasma. Il est permis notamment d'espérer obtenir des consommations d'énergie inférieures à celles des fours classiques.

Parmi les solutions avancées pour réduire la consommation d'énergie,en dehors de celles qui concernent la structure même du four à plasma,on a proposé d'utiliser une matière première contenant du carbone;celui-ci est transformé en CO dans le four,et le CO produit est envoyé dans une installation où on le brûle pour produire de l'électricité qui alimente le plasma. Une telle solution est ingénieuse, mais son rendement énergétique total est faible. On peut, plus simplement,faire passer les gaz produits dans une chambre d'un échangeur,l'autre chambre de celui-ci servant au préchauffage de la matière première.Une telle solution exige des investissements importants sans être parfaite au point de vue du rendement. Elle est donc inférieure au chauffage direct de la matière première par contact avec les gaz sortants,mais avec le chauffage direct,on retombe alors sur le problème du recyclage des impuretés qui a été exposé plus haut.

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients indiqués ci-dessus,et de fournir un clinker de ciment qui est débarrassé de la plupart des impuretés volatiles,ce résultat étant obtenu avec une consommation d'énergie peu importante,et comparable ou inférieure à celle des procédés classiques de préparation de clinker , grâce au faible volume des gaz plasmagènes comparé à celui du comburant nécessaire pour la combustion d'un

combustible organique.

Plus précisément, la présente invention fournit un procédé de fabrication de clinker contenant une proportion supérieure à 50% d'un des produits suivants : silicate tricalcique, silicate dicalcique, silicate monocalcique, aluminate monocalcique, ou de laitiers, dans lequel on chauffe une matière première solide jusqu'à une température élevée, ce chauffage étant obtenu au moins en partie à l'aide de gaz chauds, provenant par exemple d'une combustion, circulant à contrecourant de matières premières à chauffer et en contact direct avec elles, puis on refroidit le produit chauffé jusqu'à la température ambiante, procédé dans lequel, dans une première phase, on chauffe la matière première par lesdits gaz chauds, jusqu'à une température élevée mais inférieure à celle où les impuretés-métaux alcalins, chlore, soufre-sont volatilisées, puis, dans une seconde phase, on porte la matière première ainsi chauffée à une température plus élevée encore en présence d'une quantité de gaz réduite, et dans une troisième phase on refroidit la matière chauffée, les gaz mis en oeuvre au cours de la seconde phase n'étant pas mis en contact avec la matière première de la première phase, ou n'étant mis en contact avec cette matière première que lorsque leur teneur en impuretés pouvant diminuer les qualités du produit fini est à un niveau acceptable, ce niveau pouvant être abaissé par passage dans un condenseur par exemple.

De préférence, les gaz chauds produits au cours de la troisième phase sont envoyés sur le produit pour le chauffer au cours de la première phase, sans passer par l'enceinte où a lieu la seconde phase.

Suivant une réalisation avantageuse, dans la seconde phase, on utilise un four à plasma et les gaz sortant de ladite seconde phase sont utilisés au moins en partie comme gaz plasmagènes dans le four à plasma.

L'invention sera expliquée plus en détail à l'aide d'exemples pratiques non limitatifs illustrés par les figures, parmi lesquelles ;

Fig.1 est une vue schématique d'une installation simple, avec four à plasma, fonctionnant selon l'invention;

Fig.2 est une vue d'une installation analogue à celle de la figure 1, mais comportant en outre un recyclage des gaz plasmagènes,

Fig.3 est une vue d'une installation analogue à celle de la figure 1, mais comportant en outre l'utilisation des gaz plasmagènes pour le préchauffage du cru,

Fig.4 est une vue d'une installation analogue à celle de la figure 1 mais avec alimentation directe du four à plasma en cru décarbonaté par les fumées d'un four à fuel,

Fig.5 est une vue montrant les modifications d'une installation existante à four long entraînées par l'adoption du procédé de l'invention;

Fig.6 est une vue analogue à celle de la figure 5, mais pour une installation à échangeur vertical;

Fig.7 est une vue analogue à celle des figures 5 et 6 mais pour une installation à échangeur vertical et précalcinateur.

L'élément essentiel des dispositifs décrits ci-après à titre d'exemples est un four à chauffage à température élevée, et typiquement un four de fusion rotatif dont l'axe de rotation est incliné de 0 à 40° par rapport à l'horizontal et chauffé par plasma (repère 1 sur les figures) qui peut être préférablement du type ANVAR-FOEX avec une chauffe par plasma étiré ou par plasma triphasé.

Ce four peut être alimenté en cru décarbonaté ou en produits déjà frittés. Son rôle est de porter à fusion totale, à une température supérieure à 1800°C, et même 1950°C suivant le produit traité, le cru décarbonaté ou le clinker précuit dans un autre appareil. Il permet ainsi d'obtenir, avec une consommation électrique cinq à dix fois plus faible que celle obtenue dans les procédés de fusion par plasma déjà décrits, un produit totalement fondu et débarrassé d'une grande partie de ses impuretés.

Il faut cependant noter que le four à plasma peut être remplacé par un four d'un autre type, à condition qu'il soit de puissance suffisante pour amener les produits aux températures élevées qui sont nécessaires, et avec un débit de gaz aussi réduit que possible.

On peut utiliser par exemple des fours à flammes oxygène, des fours à arc, etc.....Il faut ici mentionner spécialement les fours à rayonnement tels que les fours solaires.

La figure 1 représente en quelque sorte le schéma de base de l'installation qui comprend, dans l'ordre du parcours du produit, un préchauffeur-décarbonateur de cru 2, un four rotatif 3, le four de fusion 1 et un refroidisseur de clinker 4. Les gaz, à la différence des installations classiques, ne cheminent pas à contre-courant des produits dans toute l'installation, mais passent du refroidisseur 4 au four rotatif 3 et au préchauffeur-décarbonateur 2 en évitant le four de fusion 1. A la sortie du refroidisseur, l'air chauffé au contact du clinker va en partie au four rotatif, où il alimente la combustion du brûleur à fuel, et en partie au foyer 5 de chauffage du préchauffeur-décarbonateur 2. Comme indiqué à la figure 1, les gaz plasmagènes sortant du four de fusion 1 et qui représentent un volume de moins de 0,150 Nm3/Kwh, ce chiffre pouvant descendre à 0,08 Nm3/Kwh, sont évacués en entraînant pratiquement toutes les impuretés volatilisées, mais transportent beaucoup moins d'énergie que dans le cas des purges des gaz de combustion en particulier dans les procédés traditionnels de fabrication de clinker de ciment Portland (jusqu'à 6 fois moins).

A la figure 2, on a représenté une variante dans laquelle les gaz plasmagènes sont recyclés dans le four 1 après passage dans un condenseur 6, où les impuretés sont séparées.

A la figure 3, on a représenté une autre variante du procédé, où après passage dans le condenseur 6, les gaz plasmagènes vont apporter la chaleur sensible qui leur reste au préchauffeur-décarbonateur 2; en passant par le foyer 5, et sont ensuite évacués.

Il est évident que le choix entre ces deux variantes dépend du rapport des prix entre l'énergie électrique, utilisée dans le four 1, et le fuel, utilisé dans le foyer 5.

La figure 4 correspond à l'alimentation directe du four 1 en cru décarbonaté. Dans ce cas, les gaz sortant du refroidisseur 4 sont tous envoyés au foyer 5. Cette solution permet la suppression du four rotatif.

La disposition de la figure 4 peut être combinée avec celle de la figure 2, qui comporte un recyclage des gaz plasmagènes (sortant du four 1) à travers un condenseur 6, et avec celle de la figure 3, les gaz plasmagènes sortant du four 1 étant alors ramenés à travers le condenseur 6, dans le préchauffeur-décarbonateur 2. Le choix des diverses solutions illustrées par les figures est fonction de nombreux facteurs parmi lesquels, comme il a été dit plus haut, le rapport entre les prix du fuel et de l'électricité.

Un avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait que comme il n'y a pas à prévoir de passage du gaz entre le refroidisseur de clinker et le four à haute température, qu'il soit ou non à plasma, il est plus facile d'obtenir des refroidissements très rapides. Une autre particularité du procédé selon l'invention est de permettre l'emploi de sources avec lesquelles on peut atteindre de très hautes températures, nettement supérieures au point de fusion du produit sans que la consommation d'énergie en soit augmentée de façon prohibitive.

Il en résulte des possibilités accrues d'agir sur les propriétés finales du clinker en modifiant le mode de refroidissement: si le produit est porté à l'état liquide, on peut choisir entre un refroidissement lent, par coulée en lingotières, et un refroidissement rapide par trempe à l'air ou à l'eau. On sait qu'un refroidissement rapide ou très rapide augmente la teneur en chaux libre et diminue la teneur en aluminoferrites pour les produits contenant de la chaux, des alumines et des oxydes de fer.

On peut donc agir sur la rapidité de prise ou sur la résistance à longue échéance.

On donne ici,à titre d'exemple,les résistances de ciments Portland,en MPa,d'éprouvettes de ciment,préparées en pâte pure avec un rapport E/C (eau/ciment en poids)de 0,5:

A représente un témoin

B un ciment obtenu à partir du même clinker,fondu au four à plasma et trempé à l'eau

C le même ciment que B mais trempé à l'air

D le même ciment que B et C mais refroidi lentement

E un ciment obtenu à partir du même cru que les précédents,ce cru étant chauffé directement dans le four à plasma puis trempé à l'eau.

	Résistance en M. Pascal après		
	1 jour	7 jours	28 jours
A	4	24	40
B	4,5	26	44
C	4	23,5	50
D	6,5	35	53
E	8	28,5	58

Le procédé de l'invention permet de diminuer fortement la teneur en impuretés volatiles du clinker obtenu.

On donne ci-après,à titre d'exemples,les analyses obtenues dans

-le cas du traitement d'un cru industriel.

	cru d'usine ramené à 100	cru fondu et trempé à l'eau
Insolubles)	) 23,20	0,05
SiO_2)	)	23,10
Al_2O_3	4,65	4,65
Fe_2O_3)	) 2,90	2,40
FeO)	)	0,10
CaO	66,50	66,85
MgO	1,40	1,50
SO_3)	)	0,05
CO_2)	) 0,48	0,25
eau-MV)	)	0,40
K_2O total	0,72	0,11
Na_2O total	0,15	0,05
Total	100	99,51
CaO libre	-	1,55

-le cas du traitement d'un clinker industriel.

	clinker industriel	clinker traité et trempé à l'eau	clinker traité et refroidi à l'air
Insolubles	0,35	0,20	0,15
SiO_2	21,65	22,45	22,30
Al_2O_3	4,90	5,15	5,25
Fe_2O_3	3,15	3,18	3,35
FeO	0,10	0,18	0,06
MgO	1,75	1,40	1,50
CaO	66,00	66,50	66,46
Chaux libre	0,15	0 60	0,45
SO_3	0,75	0,10	0,15
K_2O total	0,70	0,18	0,20
Na_2O total	0.50	0.06	0,13
K_2O soluble	0,59	0,01	0,05
Na_2O soluble	0,07	0,01	0,08

Sur les figures 5 à 7 on a représenté la transformation de trois types d'installations préexistants pour les adapter au procédé de l'invention. La figure 5 montre une installation du type " à four long",le cru étant introduit directement dans un four rotatif 3. La transformation consiste à enlever l'extrémité de sortie 8, c'est-à-dire la plus chaude,du four 3,et à disposer à la place le four à plasma 1,suivi,si on le désire d'un granulateur 9 qui déverse le produit dans le refroidisseur 4 qui est conservé. Les gaz chauds sortant du refroidisseur sont envoyés directement dans le four tournant,conformément aux schémas des figures 1 à 4.

La figure 6 montre une installation avec un préchauffeur -décarbonateur vertical et un four rotatif .La transformation ici encore,consiste essentiellement à enlever la partie la plus chaude du four 3 et à la remplacer par le four à plasma 1,et éventuellement le granulateur de produit fondu 9.

La figure 7 montre une installation avec préchauffeur-décarbonateur vertical dont la partie inférieure constitue un pré-calcinateur et un four tournant de plus petite longueur. Dans ce cas, la transformation consiste en la suppression complète du four rotatif 3;le four à plasma et le granulateur éventuel,en raison de leurs faibles dimensions peuvent être placés sous le précalcinateur,et le refroidisseur 4 peut être placé en 4a sur la même verticale,ce qui donne un ensemble particulièrement compact.

Les mêmes installations permettent la fabrication de produits à base de silicate dicalcique,de silicate monocalcique,d'aluminate monocalcique. Pour ces deux derniers produits certains procédés conduisent à une fusion et le produit est coulé en lingotière ou granulé. Le nouveau procédé offre la possibilité d'obtenir rapidement de hautes températures ,ce qui diminue la viscosité du produit et en facilite ainsi la coulée, tout en réduisant très fortement les pertes par les parois et les fumées par rapport aux procédés classiques,ou ces pertes sont augmentées par le fait que les températures demandées sont à la limite de ce

qui peut être obtenu avec les combustibles fossiles brûlés à l'air. L'invention permet ainsi une réduction importante de la consommation calorifique liée à la fabrication de tels produits. Cette réduction n'était pas évidente puisqu'elle coincide avec une élévation des températures maximales. Elle peut atteindre 2.400 KJ/kg, soit 33%, dans le cas de ciments alumineux, à 14 000 KJ/kg,soit 85% dans celui de la fabrication par fusion de silicate monocalcique.

REVENDICATIONS

1.Procédé de fabrication de clinker contenant une proportion supérieure à 50% d'un des produits suivants: silicate tricalcique,silicate dicalcique,silicate monocalcique,aluminate monocalcique,ou de laitiers,dans lequel on chauffe une matière première solide contenant du carbonate de calcium jusqu'à une température élevée permettant la décarbonatation du carbonate de calcium,ce chauffage étant obtenu au moins en partie à l'aide de gaz chauds,provenant par exemple d'une combustion,circulant à contre-courant de matières premières à chauffer et en contact direct avec elles, puis on refroidit le produit chauffé jusqu'à la température ambiante,caractérisé en ce que,dans une première phase,on chauffe la matière première par lesdits gaz chauds,jusqu'à une température élevée mais inférieure à celle où les impuretés,métaux alcalins,chlore,soufre sont volatilisées,puis dans une seconde phase,on porte la matière première ainsi chauffée à une température plus élevée encore,permettant d'obtenir la fusion de plus de 80% de la matière en présence d'une quantité de gaz réduite,et dans une troisième phase on refroidit la matière chauffée,les gaz mis en oeuvre au cours de la seconde phase n'étant pas mis en contact avec la matière première de la première phase.

2. Procédé selon la revendication 1,caractérisé en ce que les gaz chauds produits au cours de la troisième phase sont envoyés sur le produit pour le chauffer au cours de la première phase sans passer par l'enceinte où a lieu la seconde phase.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que,dans la seconde phase,on utilise un four à plasma.

4. Procédé selon la revendication 3,caractérisé en ce que les gaz utilisés dans ladite seconde phase sont utilisés au moins en partie comme gaz plasmagènes dans le four à plasma.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que,pendant la seconde phase,on chauffe le produit à une température dépassant son point de fusion.

6. Procédé selon la revendication 5,caractérisé en ce qu'on fait subir au produit fondu un refroidissement rapide ou très rapide à l'air ou à l'eau.

7. Procédé selon la revendication 5,caractérisé en ce qu'on fait subir au produit fondu un refroidissement lent en lingotière.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on recycle dans la seconde phase les gaz qui en sortent après en avoir séparé par condensation les impuretés volatilisées dans cette seconde phase.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on envoie dans la première phase les gaz sortant de la seconde phase après en avoir séparé par condensation les impuretés volatilisées dans cette seconde phase.

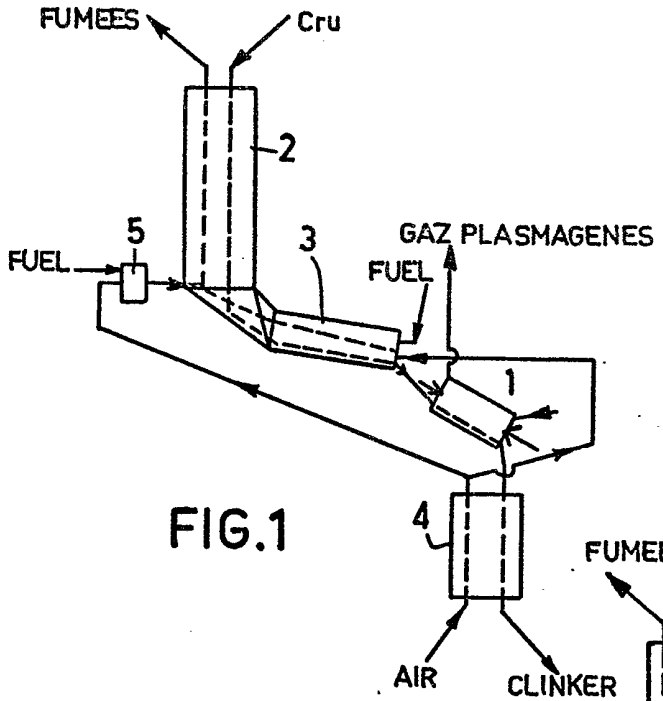

FIG.1

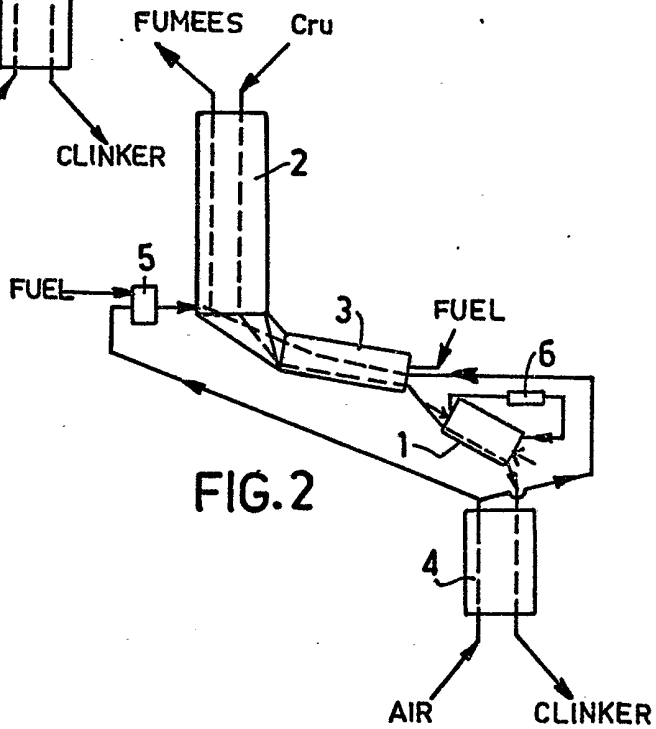

FIG.2

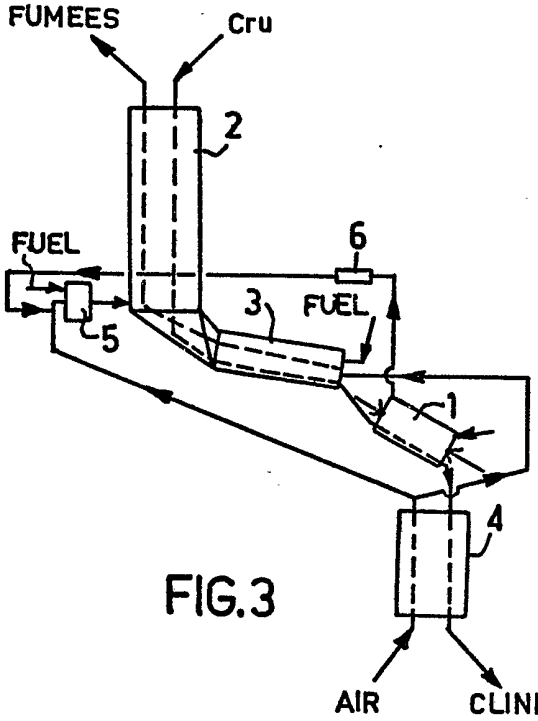

FIG.3

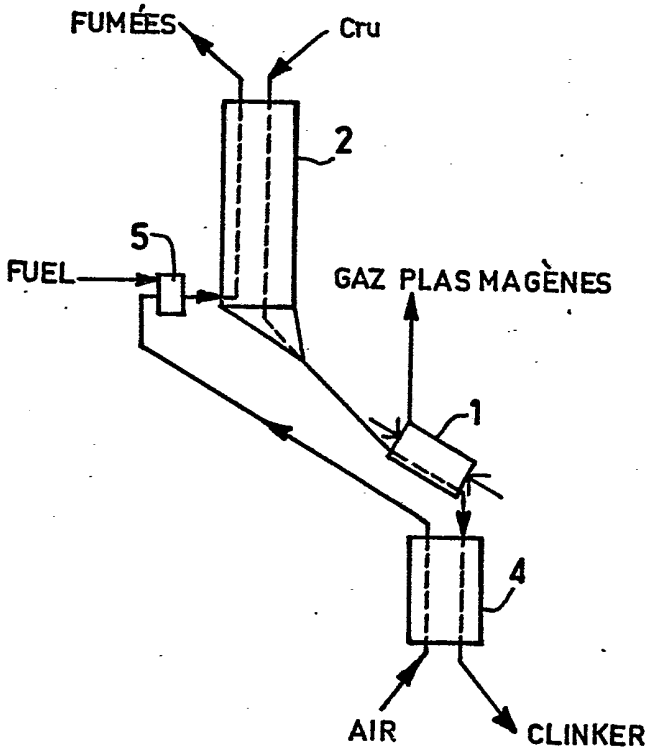

FIG.4

FIG.5

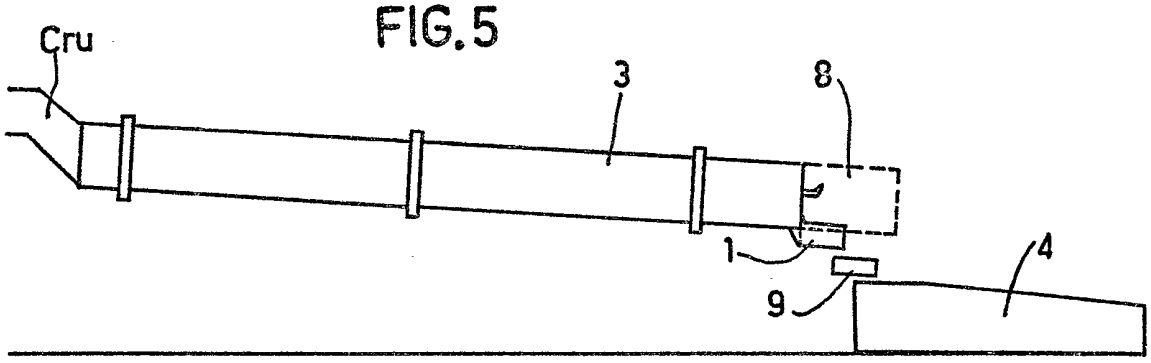

FIG.6

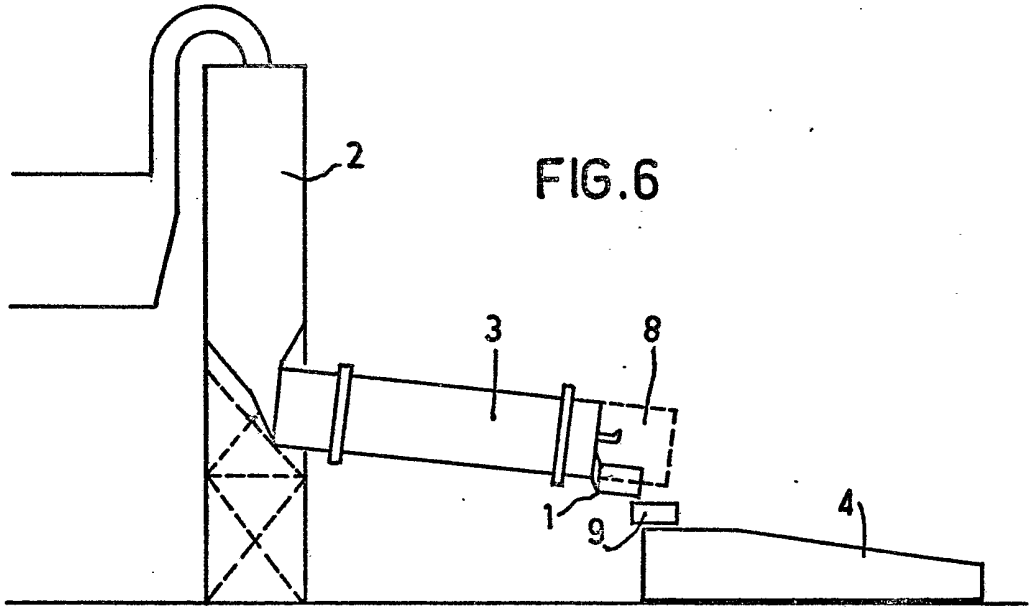

FIG.7

