

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 541 671**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **83 02993**

⑤1 Int Cl³ : C 04 B 7/26.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 24 février 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 35 du 31 août 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : COUTURIER Jean. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean Couturier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cuer.

⑤4 Liant hydraulique à base de cendres de centrales thermiques.

⑤7 Le liant selon l'invention est constitué par un mélange homogène de cendres volantes silico-alumineuses provenant de la combustion du charbon, à caractère pouzzolanique, et de cendres hydrauliques sulfo-calciques riches en chaux libre comme par exemple les cendres de la centrale thermique de Gardanne. L'excédent de chaux de ces dernières se combine avec les cendres pouzzolaniques pour obtenir un équilibre heureux des temps de prise et des caractéristiques mécaniques des bétons obtenus. L'addition de gypse et éventuellement d'accélérateurs-durcisseurs peut être avantageuse et l'on utilise de préférence les fractions fines des cendres (0 à 40 microns).

Application à la fabrication de bétons hydrauliques pour le bâtiment et les utilisations routières.

La présente invention a trait au domaine des liants hydrauliques et concerne tout spécialement un nouveau liant à base de cendres de centrales thermiques, de faible coût, à prise progressive et modulable, apte à conférer aux matériaux dans lesquels il est incorporé
5 une bonne cohésion et des caractéristiques mécaniques élevées.

On a préconisé depuis longtemps l'utilisation de cendres volantes de centrales thermiques comme l'un des constituants possibles de compositions hydrauliques auxquelles on incorpore des ciments et/ou divers matériaux à pouvoir ou caractère pouzzolanique comme par
10 exemple des laitiers de haut-fourneaux et d'aciéries, ainsi que, éventuellement, des accélérateurs de prise tels que gypse naturel ou artificiel, phosphogypse, silice ou alumine activée...etc.

Toutefois les propriétés fortement hydrauliques de certaines cendres et le caractère pouzzolanique d'autres types de cendres doivent
15 être constamment compensés par des ajouts de façon à obtenir des temps de prise ni trop lents ni trop rapides et à réaliser des bétons, après mélange avec les agrégats habituels, fournissant des caractéristiques mécaniques convenables. Cette incorporation d'additifs, qui a donné lieu à une multitude de brevets d'invention, exige de nombreux essais
20 de tâtonnement et de multiples expérimentations pour la réalisation de compositions finales dont les caractéristiques sont axées vers des buts bien déterminés selon les types visés d'applications. Elle nécessite également souvent l'emploi de ciments de qualités particulières.

Il a maintenant été trouvé qu'un mélange judicieux de
25 certaines cendres de centrales thermiques permettait d'obtenir, à faible coût, une base de liant hydraulique donnant un bon compromis à la fois pour les temps de prise et pour l'obtention ultérieure de bétons d'excellentes caractéristiques mécaniques.

Selon la caractéristique générale de l'invention, on réalise
30 un mélange homogène et en des proportions convenables d'une part de cendres sulfocalciques de centrale thermique ayant une teneur d'au moins 20 % en SiO_2 , 30 % en CaO (dont une partie en chaux libre) et 10 % en Al_2O_3 et, d'autre part, de cendres volantes silico-alumineuses
35 provenant de la combustion de charbon.

Les cendres sulfo-calciques du premier type ont un fort

pouvoir hydraulique du fait de leur teneur élevée en chaux libre et donnent lieu, seules, lors de l'hydratation, à un gonflement important qui peut être fort gênant lors de la préparation d'un liant hydraulique.

5 Par contre, les cendres silico-alumineuses du second type ont des propriétés pouzzolaniques et ainsi, en présence d'eau, elles captent rapidement la chaux libre (en grande partie constituée par de la chaux vive) des cendres sulfo-calciques en évitant les phénomènes susvisés de gonflement. En outre, la prise lente des cendres silico-
10 alumineuses est compensée par l'effet de prise très rapide des cendres riches en chaux et l'on obtient ainsi un excellent compromis dans les phénomènes de solidification.

Parmi les cendres sulfo-calciques aptes à être utilisées selon l'invention on peut citer avantageusement, quoique non exclusivement, les cendres pulvérulentes de la centrale thermique de Gardanne
15 (Bouches du Rhône, France) dont la composition chimique est sensiblement la suivante :

SiO_2 : 27 à 32 % ; CaO : 35 à 45 % (dont 10 à 25 % de chaux libre) ;

Al_2O_3 : 10 à 16 % ; Fe_2O_3 : 7 à 10 % ; SO_3 : 7 à 10 %.

Parmi les autres caractéristiques moyennes, on peut citer une masse
20 volumique de 2,5 à 3 g/cm³ et une surface spécifique BLAINE d'environ 2 400 à 3 000 cm²/g.

La cendre silico-alumineuse issue de la combustion des charbons en centrale thermique renferme essentiellement de la silice et de l'alumine sous forme de minéraux phylliteux (schistes) de
25 composition analogue à celle des argiles et renfermant un peu de quartz. Elle se présente sous forme pulvérulente avec des dimensions de grains s'échelonnant entre 0,5 et 200 microns et dont la finesse Blaine varie de 2 000 à 4 000 cm²/g.

La composition chimique de telles cendres volantes varie,
30 selon les charbons, entre les fourchettes suivantes :
 SiO_2 : 43 à 54 % ; Al_2O_3 : 22 à 32 % ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: 4 à 15 % ; CaO : 1 à 8 % ; MgO : 1 à 3 % ; K_2O : 2 à 5 % ; Na_2O : 0,5 à 1 % ; SO_3 : 0,2 à 2 %.

Lorsque les deux catégories de cendres précitées représentent
35 les seuls constituants dans les liants hydrauliques de l'invention, les proportions respectives peuvent varier de 30 à 70 parties (en poids)

de l'un pour 70 à 30 parties (poids) de l'autre et se trouvent le plus souvent en quantités sensiblement équivalentes.

En pratique, on peut être amené à ajouter au mélange du gypse finement broyé pour régulariser la prise et l'hydratation par exemple selon des quantités pouvant atteindre 30 parties (poids) pour 100 parties de liant total, les proportions des deux types de cendres se trouvant alors compris entre des fourchettes respectives de 25 à 60 parties et de 60 à 25 parties (poids). Le gypse est de préférence utilisé avec une finesse de 4 000 à 6 000 cm^2/g afin d'augmenter son efficacité.

Bien entendu, il peut être également avantageux d'utiliser en outre, dans certains cas, d'autres adjuvants classiques tels que des accélérateurs et/ou durcisseurs de prise (par exemple produits basiques tels que aluminates de sodium), des plastifiants et des agents tensioactifs, comme cela est bien connu.

Conformément à une autre caractéristique de l'invention, il a été trouvé particulièrement avantageux de broyer finement les cendres avant leur mélange de façon à faire passer leur finesse Blaine par exemple de 2 000-4 000 cm^2/g à 6 000-7 000 cm^2/g .

Selon une autre amélioration et/ou variante du procédé, au lieu de procéder à un broyage des cendres volantes, on peut fractionner ces dernières de façon à ne retenir et n'utiliser pour la réalisation du liant hydraulique que la partie la plus fine des cendres correspondant à des diamètres de grains variant de 0 à 40 microns. Une telle séparation granulométrique peut par exemple être réalisée par tamis à air pulsé.

Il a été constaté que, dans ces conditions, outre la finesse Blaine évidemment plus élevée de l'ordre de 7 000 à 9 000 cm^2/g , la fraction fine 0-40 microns des cendres présente une composition chimique notablement différente de celle du lot "tout-venant" de grains qui composent la cendre volante lors de sa récupération. En outre, cette fraction présente des caractéristiques hydrauliques ou pouzzolaniques, selon les cas, nettement améliorées. C'est ainsi par exemple que, pour des cendres de Gardanne, on a pu constater les importantes différences suivantes suivant la granulométrie ;

	Fraction 0/200 microns	Fraction 0/40 microns
Surface spécifique Blaine	2 600	9 275
CaO libre	26 %	13 %
SO ₃	8,6 %	18 %
5 Résistance à la compression d'échantillons de béton après 7 jours (en méga Pascals)	0,07	0,29

La résistance à la compression a été mesurée sur des éprouvettes, pressurisées sous 50 KN, de 50 mm de diamètre et 100 mm de hauteur réalisées à partir de béton obtenus par incorporation de 5 % de cendres volantes dans un sable de granulométrie 0-6 mm, avec humidification par 5 à 6 % d'eau.

Parmi les exemples de réalisation effectués conformément à l'invention on peut citer, à titre illustratif, la préparation des deux compositions suivantes :

- (a) Mélange à sec de 50 parties en poids de cendres de Gardanne et de 50 parties en poids de cendres de charbon de centrale thermique (compositions données ci-dessus)
- (b) Mélange à sec de 40 parties de cendres de Gardanne, 40 parties de cendres volantes de charbon et 20 parties de gypse.

Dans les deux cas, on a utilisé des fractions fines de cendres après un criblage ne retenant que des fines de 0 à 40 microns environ. A 5 parties en poids de chaque mélange on a ajouté 95 parties (poids) de sable de granulométrie 0-6 environ puis on a confectionné des éprouvettes de béton, avec humidification par 5-6 % (poids) d'eau, selon les indications précitées. Les résistances à la compression Rc, exprimées en méga-Pascal, étaient les suivantes :

	Cendres Gardanne seules	Mélange (a)	Mélange (b)
Rc à 7 jours	0,08	0,18	0,22
30 Rc à 90 jours	0,38	0,55	0,58

Les liants hydrauliques obtenus selon l'invention se prêtent à de nombreuses utilisations telles que, notamment, après incorporation d'agrégats : la fabrication de matériaux de construction comme des parpaings, des briques, des tuiles ; la construction de routes par incorporation aux graviers et cailloux ; la stabilisation et la consolidation de sols, etc. En général, la proportion de liant utilisée varie le plus souvent entre 5 et 20 % du poids total de béton hydraulique.

- R E V E N D I C A T I O N S -

5 1. Liant hydraulique à base de cendres de centrale thermique, caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange homogène de cendres volantes silico-alumineuses provenant de la combustion du charbon et de cendres sulfocalciques de centrale thermique ayant une teneur d'au moins 20 % en SiO_2 , 30 % en CaO (dont une partie en chaux libre) et 10 % en Al_2O_3 .

10 2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les cendres sulfocalciques sont des cendres pulvérulentes de la centrale de gardanne, de composition pondérale ; SiO_2 : 27 à 32 % ; CaO : 35 à 45 % (dont 10 à 25 % de chaux libre) ; Al_2O_3 : 10 à 16 % ; Fe_2O_3 : 7 à 10 % ; SO_3 : 7 à 10 % ; alors que les cendres silico-alumineuses ont une composition du type : SiO_2 : 43 à 54 % ; Al_2O_3 : 22 à 32 % ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: 4 à 15 % ; CaO : 1 à 8 % ; MgO : 1 à 3 % ; K_2O : 2 à 5 % ;
15 Na_2O : 0,5 à 1 % ; SO_3 0,2 à 2 %.

3. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre 30 à 70 parties et 70 à 30 parties (poids) de chacune des deux cendres pour 100 parties de mélange total.

20 4. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on ajoute auxdites cendres du gypse broyé finement de façon telle que l'on ait, pour 100 parties (poids) de liant total : 25 à 60 parties d'une cendre, 60 à 25 parties de l'autre cendre et jusqu'à 30 parties de gypse.

25 5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les matières premières pulvérulentes sont broyées pour avoir une finesse Blaine d'au moins $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

30 6. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les matières premières pulvérulentes sont criblées de façon à ne retenir, pour leur mélange, que les fractions fines de diamètre moyen de grains compris entre 0 et 40 microns.

7. Bétons hydrauliques obtenus par mise en oeuvre, sous humidification, de 5 à 20 parties en poids de liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et du complément à 100 parties (poids) d'agrégats.