

N° d'ordre : 875

50376
1980
210

50376
1980
210

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
MENTION**

GEOLOGIE APPLIQUEE

par

Gérard SEGARD

ETUDE DE L'EXPANSION D'ARGILES
DANS UNE FLAMME

Soutenue le 17 décembre 1980 devant la COMMISSION D'EXAMEN

M.M. J. PROUVOST, Professeur

L. PONSOLE, Professeur

E. MERIAUX, Professeur

A. JEANNETTE, Ingénieur en Chef des carburants

J. BOUTILLON, Ingénieur E.D.F.



Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

A mes Parents

PREAMBULE

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Minéralogie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le cadre de recherches relatives au domaine particulier des matériaux de construction.

Je sais gré à Monsieur le Professeur Jean PROUVOST de m'avoir laissé toute latitude dans le choix des méthodes, tout en me conseillant et en m'aidant à dégager les conclusions les plus importantes.

Je veux ici remercier la Délégation à la Recherche Scientifique et Technique qui, au cours de ces deux dernières années de recherches, m'a permis de mener à bien mes travaux, dégagé de tout souci financier.

Monsieur le Professeur L. PONSOLE a accepté d'être le rapporteur de mon travail, je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude.

Je remercie Messieurs E. MERIAUX, A. JEANNETTE et J. BOUTILLON d'avoir bien voulu faire partie du jury en qualité d'examineurs.

Je tiens aussi à remercier le Laboratoire du Gaz de France et notamment Monsieur GAURIER de m'avoir accueilli pour effectuer des essais avec le procédé " Gaz Contact ".

La Société " Tuilerie Briqueterie Française " m'a fourni gracieusement une quantité importante de granules crus sans lesquels une partie de mes expériences n'aurait pu être menée à bien. Aussi tiens-je à exprimer toute ma gratitude à Messieurs MAURI LARIBIERE J.L. et TIXIER.

Tous mes remerciements vont à Monsieur CORNU, Directeur de l'Équipement Thermique du Nord qui m'a permis l'accès à une

des centrales thermiques de l'E.D.F. J'ai reçu un accueil cordial de la part de Monsieur J. BOUTILLON, sous-directeur de la centrale E.D.F. des ANSEREUILLES et de Monsieur l'Ingénieur MARTIN. Ils m'ont accordé aimablement leur temps et ont mis à ma disposition, matériels et personnels techniques. Je veux ici leur exprimer toute ma reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier pour les différents conseils et renseignements qu'ils m'ont fournis :

- Monsieur ARLE, Directeur technique des Comptoirs Tuilers du Nord.
- Monsieur BERGER, Président de la Fédération Française des Tuiles et Briques.
- Monsieur LAQUERBE, Chef du Département Génie Civil de l'I.N.S.A. de RENNES.
- Monsieur ALBENQUE, Chef adjoint du Laboratoire du Centre Technique des Tuiles et Briques.

Le travail expérimental a été facilité grâce à l'expérience et au savoir faire de Monsieur Jean-Pierre LECLERCQ, auquel j'adresse mes remerciements cordiaux.

Que Mesdames DUMOULIN, BREBION, sans lesquelles la reproduction de ce travail n'aurait pu être menée à bien, trouvent ici l'expression de ma gratitude. Je rappelle que les photographies sont dues au talent de Monsieur Jean CARPENTIER.

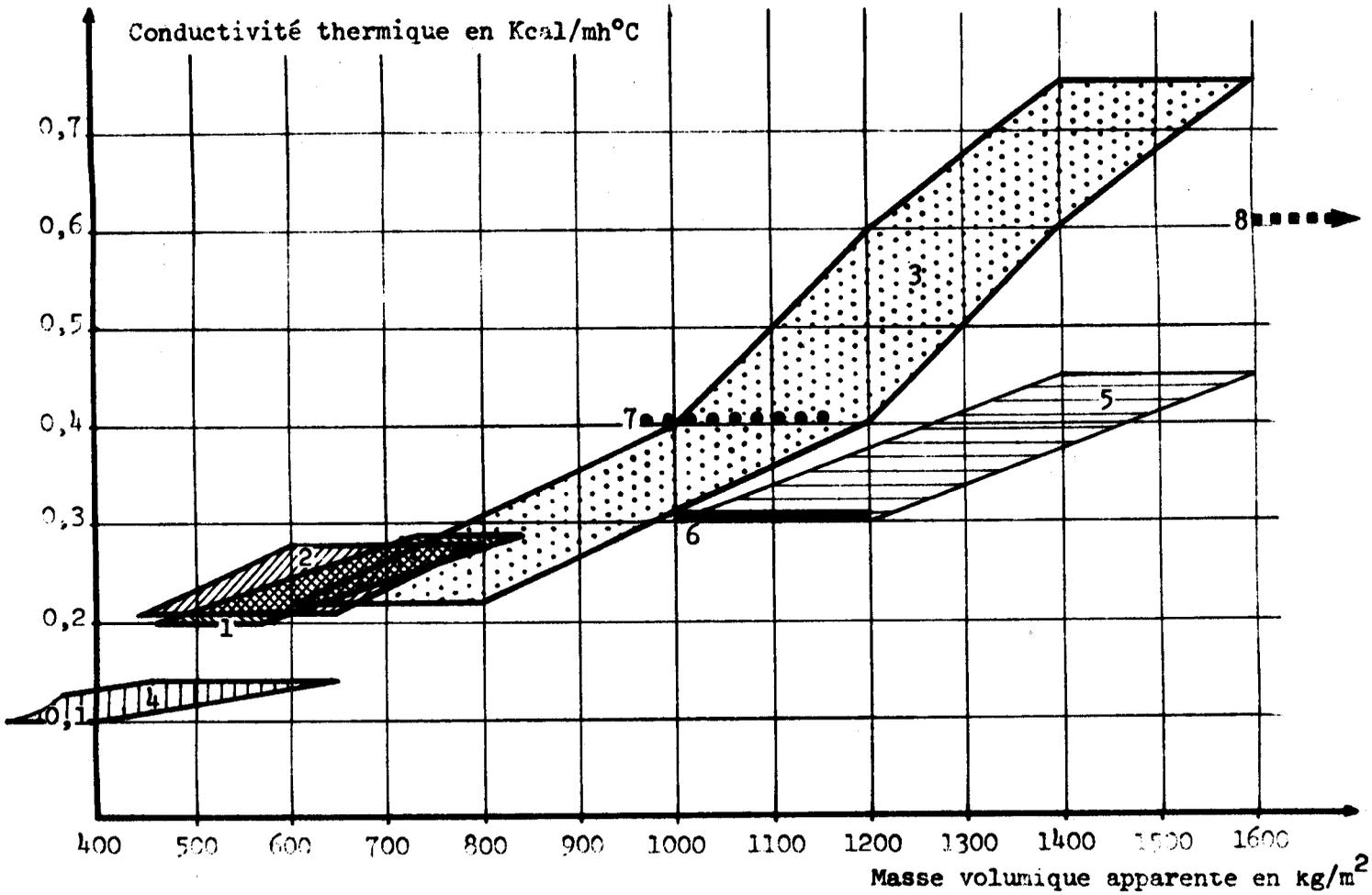
Je tiens, enfin, à remercier tout particulièrement, les membres de ma famille et tous mes camarades qui durant ces deux dernières années de recherches m'ont apporté par leur affection et leur amitié un soutien moral des plus efficaces.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis des millénaires, un des problèmes auxquels se trouve confronté l'homme est celui du gîte. Dans les temps les plus reculés, il vivait soit dans des cavernes soit dans des abris précaires faits de branchages sommairement recouverts de peaux de bêtes. Avec le développement de l'agriculture, qui entraîna une sédentarisation, l'habitat se transforma et l'on vit apparaître des édifices à caractère permanent, solides, faits de terre séchée. Il faudra attendre l'éclosion des cités pour qu'il y ait une nouvelle évolution avec l'utilisation de la brique crue dans les constructions notamment avec la civilisation mésopotamienne. Plus tard, avec les Egyptiens c'est la pierre taillée qui est utilisée pour les palais et les temples. Mais, la brique crue est toujours employée pour les constructions plus communes. C'est durant la civilisation romaine, et plus précisément, au temps d'Auguste que la brique cuite, jusque là pratiquement inconnue commence à concurrencer la pierre. Pendant de longs siècles, les matériaux de base de l'industrie du bâtiment évolueront très peu. Il faudra attendre l'apparition du béton vers le milieu du dix neuvième siècle (LAMBOT - 1848) pour assister à une évolution importante. Evolution qui depuis la fin de la 2^{ème} guerre mondiale se transforme en révolution car le béton prend une place de plus en plus grande dans notre environnement, au point qu'il est considéré par certains comme le symbole de l'architecture moderne.

Parmi les bétons, il est une classe, celle des bétons légers qui devrait être amenée à prendre son essor. En effet sur le tableau n°1 qui montre la répartition des conductivité thermiques des bétons légers en fonction de la masse volumique, on peut constater tout de suite que les bétons d'argile et de schiste expansés occupent un domaine très large allant des conductivités thermiques faibles (0,2) jusqu'à des valeurs plus importantes (0,7). Le tableau n°2, quant à lui, nous montre la classification des bétons légers suivant leurs masses volumiques apparentes et leurs utilisations. On note là aussi que les bétons à base d'argile et de schiste expansés ont un domaine très étendu d'utilisation allant des grands pouvoirs isolants jusqu'aux fortes résistances. A la vue de ces tableaux, on comprend bien l'intérêt que présente l'utilisation des granulats légers d'argile ou de schiste expansés. Ils leur



TABEAU n°1 : CONDUCTIVITE THERMIQUE DES DIFFERENTS TYPES DE BETONS LEGERS. (18)

- 1) Béton cellulaire autoclavé.
- 2) Béton de perlite et vermiculites.
- 3) Béton d'argile et schiste expansés.
- 4) Béton de bois.
- 5) Béton de pouzzolane ou de laitier expansé à structure caverneuse.
- 6) Béton de cendres volantes frittées.
- 7) Béton de ponce.
- 8) Béton caverneux de granulats normaux comportant moins de 10% de sable de rivière.



confèrent des qualités d'isolation thermique et de légèreté qu'il semble être avantageux d'employer pour diminuer les dépenses de chauffage, réduire les poids propre des structures. Corrélativement on est conduit à des allègements de coffrage et de ferrailage des éléments en béton armé ou précontraint.

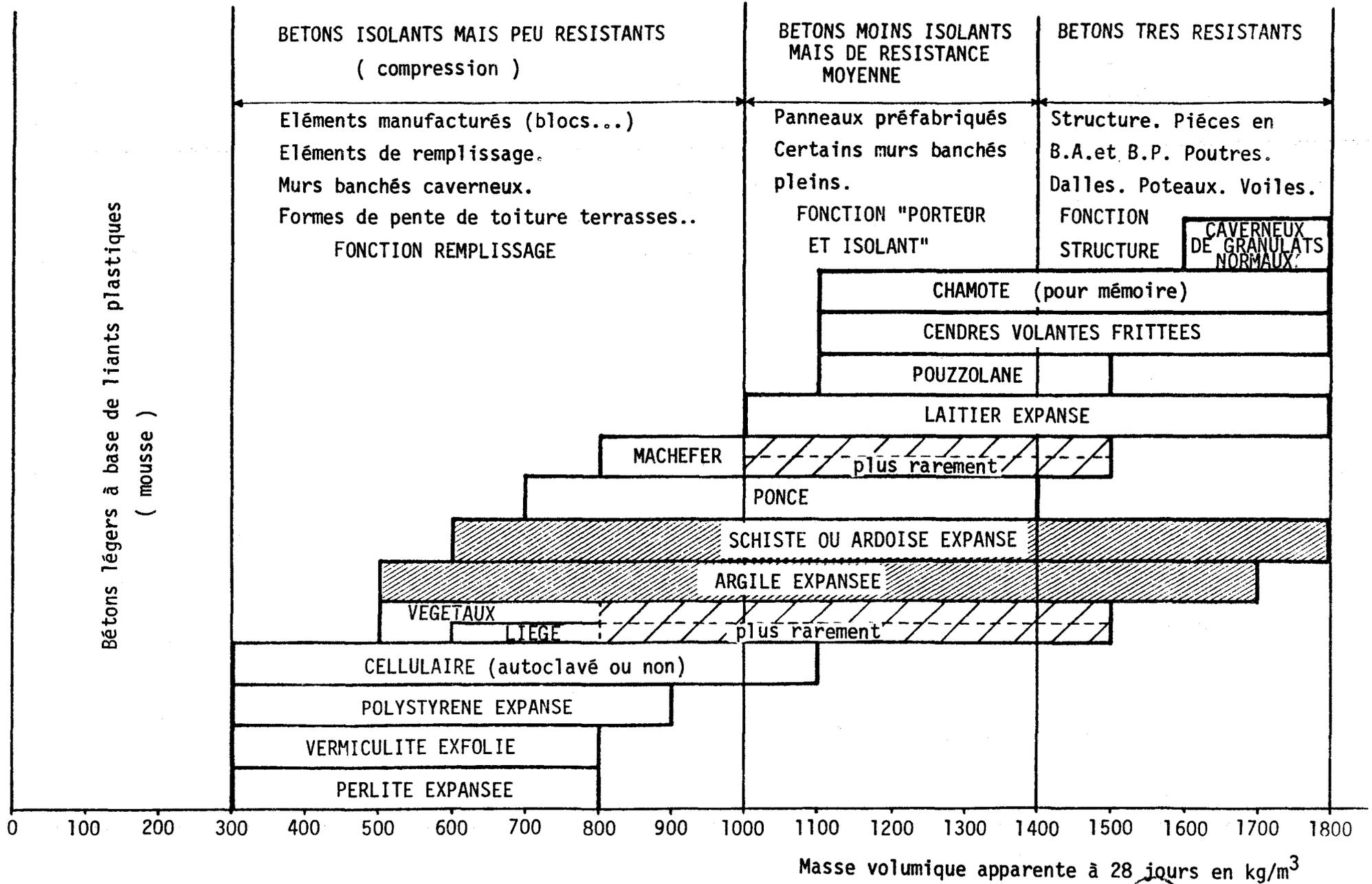
Mais l'emploi des agrégats d'argile expansée ne se limite pas qu'aux bétons, ces granules présentent de nombreuses autres applications :

- * isolation thermique des planchers sur terre-plein,
- * parpaings, blocs de construction,
- * éléments préfabriqués, panneaux, trumeaux,
- * bétons réfractaires
- * et même hydroculture.

Que sont ces granulats d'argile expansée? Sous l'action de fortes températures, à la suite d'un ramollissement de la matière, accompagné d'un dégagement de gaz, certaines argiles possèdent la propriété de gonfler. Parallèlement une pellicule extérieure s'individualise à la suite de la fusion partielle de la surface du matériau. Après refroidissement, on obtient un produit léger dur, à texture cellulaire très marquée dont la masse volumique réelle varie de 750 à 1200 kg/m³. La future norme française NFP 18309, concernant les granulats d'argile expansée fabriqués au four rotatif, donne la définition suivante : "granulats constitués de grains de forme généralement arrondie, présentant une peau brun-rouge enveloppant une texture alvéolaire noirâtre, obtenus par cuisson au four rotatif d'une argile de caractéristiques appropriées, à une température de l'ordre de 1000°C"

La découverte de l'argile expansée remonterait, selon certains, à l'année 1885. Mais, en fait, ce fut S.J. HAYDE (18) qui réalisa la première unité de fabrication en 1917-1918 et devint ainsi le grand "pionnier" de l'argile expansée. Cette unité, installée à Kansas-City, était de taille suffisamment grande pour qu'on puisse la considérer comme industrielle. Le granulat dénommé "Haydite", en l'honneur de son "inventeur", provenait d'un four rotatif dont le principe était particulièrement valable puisque c'est encore aujourd'hui la technique la plus utilisée. En effet 70% de toute l'argile expansée produite dans le monde provient de ce type de four.

TABLEAU n°2 : CLASSIFICATION DES BETONS LEGERS SUIVANT LEURS MASSES VOLUMIQUES APPARENTES ET LEUR UTILISATION. (18)



- 4 -

Bétons légers à base de liants plastiques (mousse)



La véritable production commerciale ne débutera réellement qu'une dizaine d'années après, c'est à dire en 1928. Depuis, les usines se sont multipliées un peu partout.

En Europe Occidentale, le véritable développement de ces granulats ne survint que beaucoup plus tard, après la 2^{ème} guerre mondiale. Les raisons du développement rapide des granulats légers artificiels aux U.S.A. et en U.R.S.S. sont diverses, mais celle qui est citée le plus souvent est que ces pays manquent de granulats naturels. Qu'ils proviennent de gravières ou qu'ils soient constitués de matériaux de carrière concassés. La nécessité de développer une production de granulats artificiels se fit ainsi ressentir pour pallier cette carence. Les premiers pays européens à suivre cet exemple furent le Danemark et la R.F.A.

Par ailleurs, dans les pays relativement "riches" en granulats naturels, on assiste depuis quelques années à un épuisement des sablières et des gravières situées autour des grands centres de consommation. Il faut donc aller beaucoup loin pour obtenir les matériaux recherchés, ce qui augmente fortement le prix. L'importance croissante qu'attachent les municipalités à la protection de l'environnement entrave considérablement l'ouverture et même l'extension des gravières et des carrières en imposant notamment la remise en l'état du site, ce qui n'est pas sans répercussion sur les prix.

En France, le démarrage de la production d'argile expansée a été long pour différentes raisons:

- * bas prix et abondance des granulats naturels,
- * climat tempéré n'exigeant pas une isolation thermique importante

La crise de l'énergie, en favorisant l'utilisation des matériaux thermo-isolants aurait dû favoriser la production d'argile expansée. En fait elle en a plutôt ralenti le développement. Certaines usines ont dû arrêter la fabrication à cause du prix de revient trop élevé du combustible. Ainsi, les Comptoirs Tuiliers du Nord qui fabriquaient des argiles expansées sous la licence LEICA ont mis fin à leur production en 1977.

Il existe en France à l'heure actuelle quatre usines de fabrication de granulats légers.

- * l'usine de Hochfelden, près de Strasbourg, produisant l'ARGILEXPAN,
- * l'usine de Roumazières, de la Tuilerie et Briqueterie Française, produisant l'ARGI16,
- * l'usine de S^t Méen Le Grand, des établissements Rivière-Letort produisant l'ARGI-OUEST,
- * l'usine de Fouquières-les-Lens des houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais produisant des schistes expansés SUREX.

Ces installations utilisent des procédés différents et ont, en outre, des productions et des capacités de fabrication variables.

L'ARGILEXPAN est élaborée dans un four rotatif monotube qui reçoit des granules préalablement séchés sur une grille mobile. Les possibilités de production maximum sont de 300 m³ par jour, soit environ 100 000 m³ par an.

Les trois autres usines citées utilisent des fours rotatifs en cascade. La plus importante est celle qui produit l'ARGI-OUEST avec une capacité de production journalière de 800 m³, soit environ par an 280 000 m³. La production d'ARGI16, est plus faible, 100 000 m³ par an. Enfin celle de SUREX est de l'ordre de 350 000 m³ par an.

On peut donc estimer la capacité de production de la France à environ 800 000 m³ de granulats légers d'argile ou de schiste expansés. En réalité, elle est largement sous employée puisque la production réelle est de :

211 497 m³ en 1973
269 377 m³ en 1974
216 037 m³ en 1975
267 004 m³ en 1976

A la faveur d'incidents survenus dans des centrales thermiques, utilisant le charbon pulvérisé comme combustible, on a pu remarquer que le cendrier pouvait, en l'espace de quelques minutes, se remplir de fins débris scoriacés. Ces cendres présentaient un aspect voisin des argiles expansées, avec de nombreuses vacuoles se développant dans une masse plus ou moins vitrifiée, ce qui leur conférait une faible densité. De plus, lors de leur formation, ces éléments ne s'étaient

pas agglomérés.

Un tel phénomène nous a donné l'idée de provoquer l'expansion d'échantillons argileux durant leur passage dans la flamme.

Un procédé d'expansion d'argile basé sur ce principe devrait permettre d'éviter les problèmes dus à la fusion partielle qui dans les procédés classiques nécessitent un traitement spécial.

En effet, dans les fours rotatifs, les granules d'argile portés à haute température deviennent superficiellement pâteux, ce qui entraîne leur coalescence d'une part et des phénomènes de collage à la paroi des tubes d'autre part. On est alors obligé d'introduire dans le four, en même temps que les granules, du quartz broyé. Pour éviter le collage des nodules entre eux, on injecte du sable fin siliceux à l'entrée du four. Tandis que des grains de quartz plus gros entravent l'adhérence sur les parois des appareils de production.

Cet ajout de quartz présente certains inconvénients:

- * nécessité d'un approvisionnement,
- * la quantité de quartz ne se retrouve pas intégralement à la sortie du four ce qui nécessite un apport continuuel,
- * le quartz ajouté est porté à haute température ce qui entraîne une consommation d'énergie supplémentaire,
- * le quartz aggloméré aux granulats augmente la densité de ceux-ci,
- * cet ajout peut aussi, à la longue, entraîner l'abrasion du revêtement réfractaire des fours.

Nous nous proposons donc d'étudier les possibilités de fabrication de matériaux expansés dans une flamme.

Tout d'abord, un rappel très complet des principales lois qui régissent le phénomène d'expansion nous permettra d'avoir une meilleure connaissance des phénomènes, notamment des critères de sélection des matériaux qui, à bien des égards, ne nous semblent pas définis d'une manière assez nette, des paramètres tels que la température, le temps de cuisson et les dimensions des granules traités, étant le plus souvent écartés.

Après une brève présentation des matériaux et du matériel employés, nous envisagerons l'étude des minéraux argileux dans une flamme. Nous examinerons les possibilités d'expansion des schistes houillers

dans la flamme en nous intéressant tout particulièrement à la possibilité d'un apport calorifique de la part du charbon que ces schistes contiennent. Nous envisagerons aussi la comparaison entre le mode de cuisson au four et à la flamme, et leurs effets respectifs sur les phénomènes à l'origine de l'expansion.

A partir de ces résultats nous étudierons la fabrication de matériaux expansés en laboratoire en nous intéressant plus particulièrement à l'influence de la viscosité des produits cuits et la relation viscosité , temps de cuisson.

Dans un dernier temps nous procéderons à des essais de cuisson d'argile dans des flammes de type industriel. Avec un tel mode de cuisson nous devrions pouvoir éviter les problèmes de collage des granulats que l'on rencontre généralement. Mais par contre nous ne devrions pouvoir obtenir que des granulats de faibles dimensions.

C H A P I T R E P R E M I E R

LE PHENOMENE D'EXPANSION.

LE PHENOMENE D'EXPANSION

Avant d'entamer l'étude sur l'expansion d'argiles, ou de matériaux argileux, au sein d'une flamme, il nous a paru utile de rassembler les diverses données bibliographiques concernant le phénomène d'expansion et d'apporter, le cas échéant, des remarques sur certains points.

Le gonflement de certaines argiles, lors d'une cuisson rapide à haute température, ne relève pas de réactions simples. Il faut chercher l'origine de l'expansion dans un dégagement gazeux, au sein de la matière devenue visqueuse, à la suite de l'apparition d'une série de réactions chimiques provoquées par une augmentation importante de la température.

Pour que l'expansion ait lieu, il est nécessaire que les conditions suivantes soient requises :

- le matériau utilisé doit comporter une quantité suffisante de composés minéraux ou organiques susceptibles de provoquer des dégagements gazeux à des températures voisines de la fusion.

- apparition à ces températures d'une phase fluide dont la viscosité est suffisamment élevée pour pouvoir emprisonner les gaz qui se dégagent.

I - LES DEGAGEMENTS GAZEUX

L'étude des minéraux en tant que générateurs de gaz a généralement été faite sans liaison avec la viscosité.

L'origine de la principale source de gaz varie suivant les auteurs.

C'est ainsi que E.B. EHLERS (1958) (25) note que les argiles et les schistes traités par HCl ne présentent plus de phénomène d'expansion. Il en conclut que le gonflement trouve son origine dans le CO₂ issu des carbonates. En fait, la destruction de la calcite par HCl entraîne tout à la fois la disparition du CO₂ et du calcium passé sous forme de chlorure de calcium soluble et donc probablement lessivé. On peut donc conclure que la perte de pouvoir d'expansion peut trouver son origine soit dans la disparition du gaz CO₂ soit dans celle de CaO qui associé aux autres oxydes (SiO₂, Al₂O₃) favorise la mise en place d'une phase fluide (41) R W UTLEY (1964) (58), quant à lui, élimine la pyrite d'un schiste et

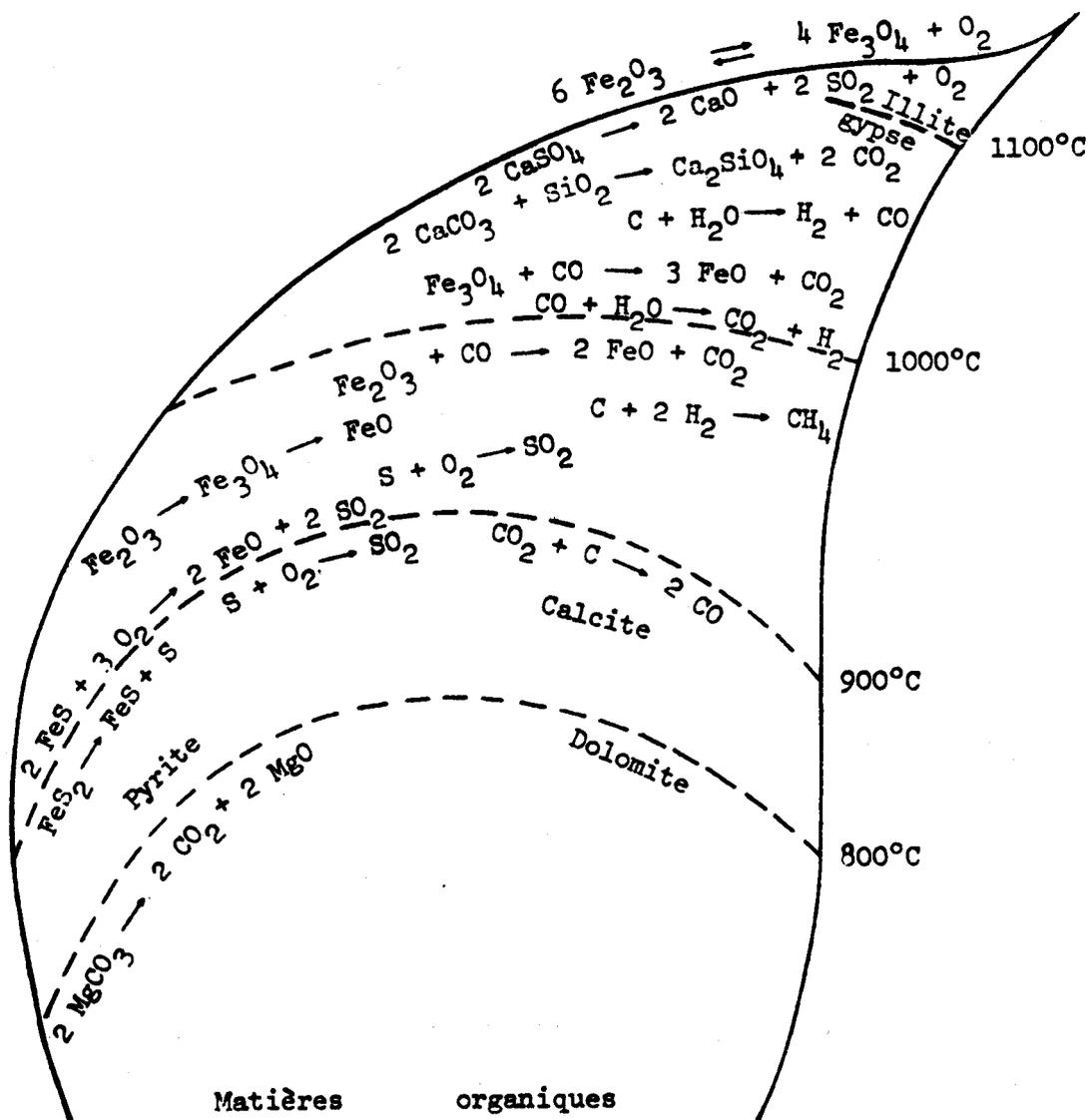


FIGURE n°1 : REACTIONS PRODUISANT DES DEGAGEMENTS GAZEUX AU COURS DE LA CUISSON. (47)



constate la perte du pouvoir de gonflement, il en conclut que la pyrite est le seul générateur de gaz. Il faut tout de même noter, que la disparition de la pyrite entraîne celle des oxydes de fer dont elle est à l'origine, oxydes de fer qui sont des fondants puissants. Cette fois encore la perte du pouvoir d'expansion peut être attribuée à l'absence de gaz ou à l'appauvrissement en fondant.

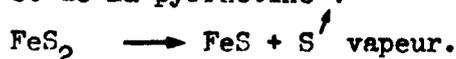
On peut remarquer que le rôle des minéraux générateurs de gaz est souvent double. En réalité, l'origine des dégagements gazeux n'est pas à chercher dans un seul minéral, l'ensemble des travaux ont permis de déterminer la nature des minéraux qui provoquent l'expansion, les gaz proviennent de la dissociation, aux températures élevées, des argiles mais surtout de divers minéraux accessoires qu'elles renferment. Parmi les minéraux accessoires, on peut citer, les sulfates et les sulfures, les oxydes de fer, les carbonates de calcium et de magnésium et aussi le carbone amorphe.

Il ne s'agit pas de réactions avec l'atmosphère environnante car l'expansion se fait à l'intérieur du grain protégé de l'excès d'air du four par la pellicule superficielle. (18)

Il est donc nécessaire de sélectionner les argiles qui contiennent des éléments pouvant se dissocier ou s'oxyder pour donner naissance à des gaz. Ceux-ci sont essentiellement constitués de H_2 , O_2 , H_2O , SO_2 , CO_2 et S. Les principales réactions qui président aux dégagements gazeux et qui sont résumées dans les figures 1 et 2, peuvent être décrites de la manière suivante :

1) La pyrite

De $595^\circ C$ à $1000^\circ C$ la pyrite se dissocie et donne naissance à du soufre et de la pyrrhotine :



Ces deux corps s'oxydent en dégageant de l'anhydride sulfureux



L'oxyde de fer formé (FeO) qui est instable en présence de silice se combine et aboutit à la formation de silicate de fer.

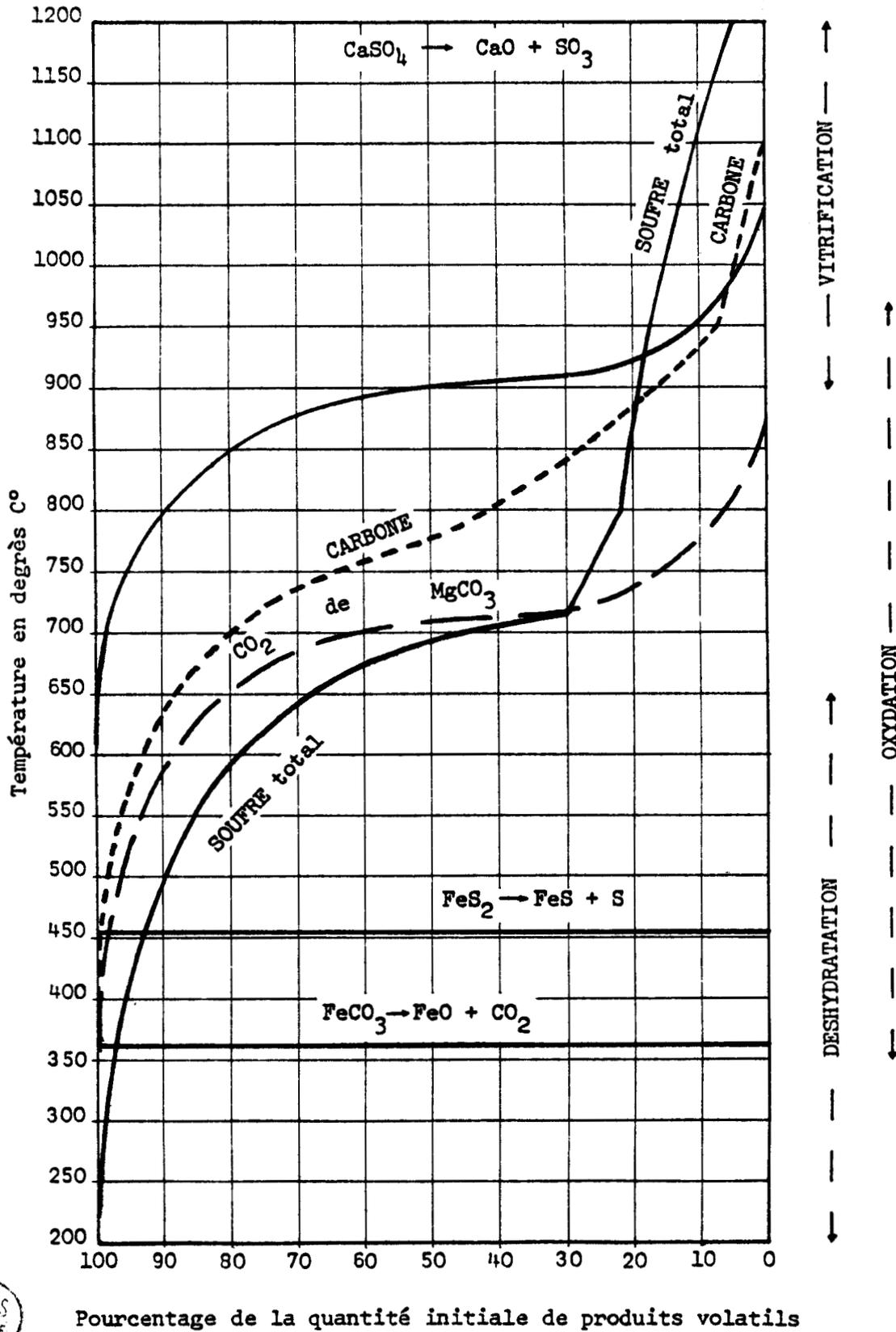
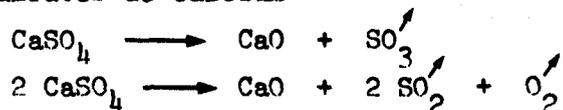


FIGURE n°2 : POURCENTAGE DE LA QUANTITE INITIALE DE PRODUITS VOLATILS RESTANT DANS LES ARGILES POUR CHAQUE TEMPERATURE.

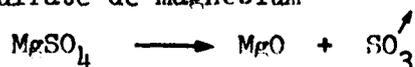
2) Les sulfates.

Vers 1100°C les sulfates libèrent SO_2 , SO_3 et O_2

- Sulfates de calcium

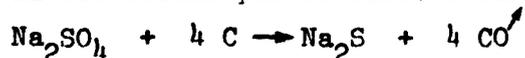


- Sulfate de magnésium

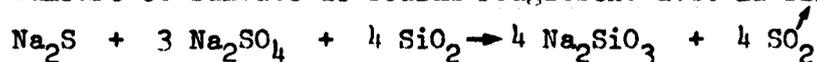


- Sulfate de sodium

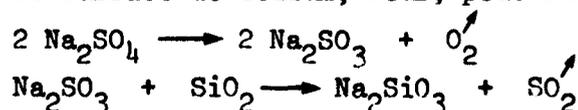
Il est réduit par le carbone en sulfure



Sulfure et sulfate de sodium réagissent avec la silice libre.

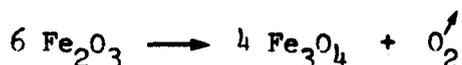


Le sulfate de sodium, seul, peut réagir avec la silice libre



3) Hématite et limonite.

Dès 1000°C ils se transforment en oxyde ferrique (Fe_3O_4) cette réaction libère de l'oxygène qui peut participer à l'oxydation d'autres minéraux.



4) Les carbonates.

- A 900°C la calcite pure se décompose en libérant de l'anhydride carbonique, la présence d'autres phases abaisse la température de la réaction.

- A 400°C, et en présence de silice, le gaz carbonique est libéré.

- 750°C et 890°C sont les deux étapes de la décomposition de la dolomite.

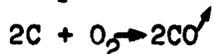
- Pour l'ankérite $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$, il y a aussi deux stades dans la destruction. Une partie du carbonate est décomposé à 690°C, l'autre est transformée à 900°C.

- Toutes ces réactions aboutissent au dégagement d'anhydride carbonique.

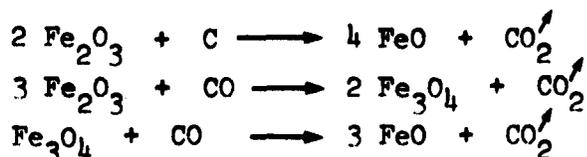
5) Le carbone libre.

Fréquent dans les formations argileuses sous forme de lignite, le carbone est aussi utilisé comme ajout.

Il peut être partiellement oxydé.



Il peut aussi favoriser la réduction des oxydes de fer selon les réactions suivantes qui se produisent entre 900 et 1000°C



6) Dehydration des minéraux argileux.

Dans la mesure où elle est retenue à l'intérieur de l'argile, la vapeur d'eau qui provient de la recombinaison des groupements hydroxyles libérés lors de la cuisson, peut participer à l'expansion. La perte des groupements hydroxyles se produit de 500 à 900°C. Le domaine des températures et la rapidité de cette réaction dépendent de la nature de l'argile et de la taille des particules. La diminution de la taille des particules entraîne la diminution de la température de libération des groupements (OH).

La kaolinite et l'halloysite libèrent leurs groupements hydroxyles rapidement entre 450°C et 600°C. La température de libération pour l'illite et la montmorillonite varie avec la structure et la composition. Pour les formes dioctaédriques, le domaine de température s'étend de 450 à 650°C. La présence de fer dans les lacunes réduit la température de déhydroxylation, alors que le magnésium l'augmente. Pour les formes trioctaédriques, la perte des groupements (OH) est plus graduelle et peut se poursuivre jusqu'à des températures de l'ordre de 850°C.

Pour la chorite, c'est en deux étapes que s'effectue la perte des groupements hydroxyles.

- Perte brutale d'(OH) à partir des feuillets brucitiques de 450°C à 650°C.

- Perte des groupements (OH) à partir des feuillets micassés.

Pour l'attapulгите, les groupements (OH) sont libérés entre 400°C et 700°C.

Pour la sépiolite, la déhydroxylation se produit jusqu'à 700°C.

7) Conclusions

- La majorité des dégagements gazeux, qui se produisent dans les réactions précédemment décrites, se font à des températures auxquelles les matériaux deviennent pyroplastiques, puisque le domaine de fusion s'étend de 1000 à 1500°C, pour la plupart des minéraux argileux. Il est probable qu'une partie des gaz est retenue du fait des conditions de non équilibre qui règnent lors d'un chauffage brutal.

H. HOFFMAN (1971) (37) a montré qu'un choc thermique peut déplacer l'apparition des phases gazeuses vers les hautes températures.

L'élévation rapide de la température provoque la formation d'une pellicule visqueuse à la surface de l'échantillon avant que l'intérieur n'atteigne la température régnant dans l'enceinte de chauffage. La partie interne de l'échantillon voit sa température croître, ce qui s'accompagne de dégagement gazeux. Ces gaz sont alors piégés dans l'enveloppe quasi imperméable en même temps que la masse commence à fondre ce qui engendre une structure poreuse régulière.

- Lors de l'expansion d'une argile toutes les réactions que nous venons d'étudier ne se produisent pas ensemble, seules quelques unes entrent en jeu, cela dépend essentiellement de la nature de l'argile et des minéraux accessoires. A la limite, il peut n'y avoir qu'une ou deux réactions à l'origine des gaz expanseurs. Ainsi pour les essais que nous avons effectués sur la bentonite(53) qui est une argile pure ne comportant qu'un peu de carbonates (0,5%) la principale source de gaz expanseurs, ne peut être recherchée que dans la perte des groupements hydroxyles. La destruction des carbonates ne libère que peu de gaz.

L.M. BLUMEN (1960) (29) note qu'une bentonite perd tout pouvoir d'expansion après chauffage à 600 ou 900°C c'est-à-dire après la perte de l'eau de constitution du réseau cristallin (groupement OH) qui peut donc être considéré comme seule source de gaz susceptible de provoquer l'apparition de vacuoles.

II - LA PHASE DE FUSION.

Il faut donc que cette phase de fusion se développe dans un domaine de température restreint, ce qui dépend de la viscosité et de la tension superficielle du matériau argileux porté à haute température.

1) La viscosité

- Il n'est plus à démontrer que si les gaz s'échappent avant la formation de la phase pâteuse, il n'y aura pas d'expansion. De même, si les gaz rencontrent de la part de la masse fondue une résistance trop grande, due à une viscosité trop élevée, ou s'ils se dégagent alors que la viscosité est trop faible pour les retenir, il n'y aura pas d'expansion.

- KITERIGORODSKI et KECHIANE (1953)(47) dans le cas de verre "écume" donnent comme valeur optimale de la viscosité de la masse en fusion des valeurs de l'ordre de 10^7 à 10^8 N.s/m². Dans le cas des matériaux argileux, la viscosité serait un peu plus élevée que pour les verres. (10^8 N.s/m² pour DEMANDER).

- Les facteurs qui régissent l'évolution de la viscosité sont la composition chimique et la température.

L'alumine et la silice augmentent la viscosité de la masse en fusion. Pour une concentration en silice donnée, la viscosité croît au fur et à mesure que l'oxyde de calcium est remplacé par l'alumine jusqu'à ce que le rapport molaire Al_2O_3/CaO atteigne à peu près 1.0, mais au-dessus de cette valeur, une augmentation de la concentration en alumine entraîne une diminution de la viscosité.

- Pour TURKDOGAN et BILLS (1960)(57), la viscosité moyenne d'un mélange vitreux, en fonction de la composition chimique, ne peut être trouvée que si elle est exprimée en fonction du nombre de molécules de silice auquel on ajoute l'équivalent en silice de l'alumine, noté $N_{SiO_2} + N_a$. (figure n°3). L'équivalent en silice de l'alumine peut être déduit à partir de la valeur de la viscosité des laitiers $CaO-SiO_2$ et $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Pour une température et une viscosité donnée, l'équivalent en silice de l'alumine (N_a) est donné par la différence entre les concentrations en silice des mélanges binaires et ternaires.

$$N_a = N_{SiO_2} \text{ binaire} - N_{SiO_2} \text{ ternaire}$$

Grace à la présence d'eutectiques, MgO plus encore que CaO communique aux argiles une fusion fluide, avec une nette diminution de l'intervalle de cuisson.

- Les résultats de BOCKRIS, MACKENZIE et KITCHENER, et MACKENZIE (57) montrent que les oxydes alcalino terreux sont interchangeables dans leurs effets sur la viscosité du mélange fondu binaire, on peut penser qu'ils ont un comportement similaire pour des mélanges fondus plus complexes.

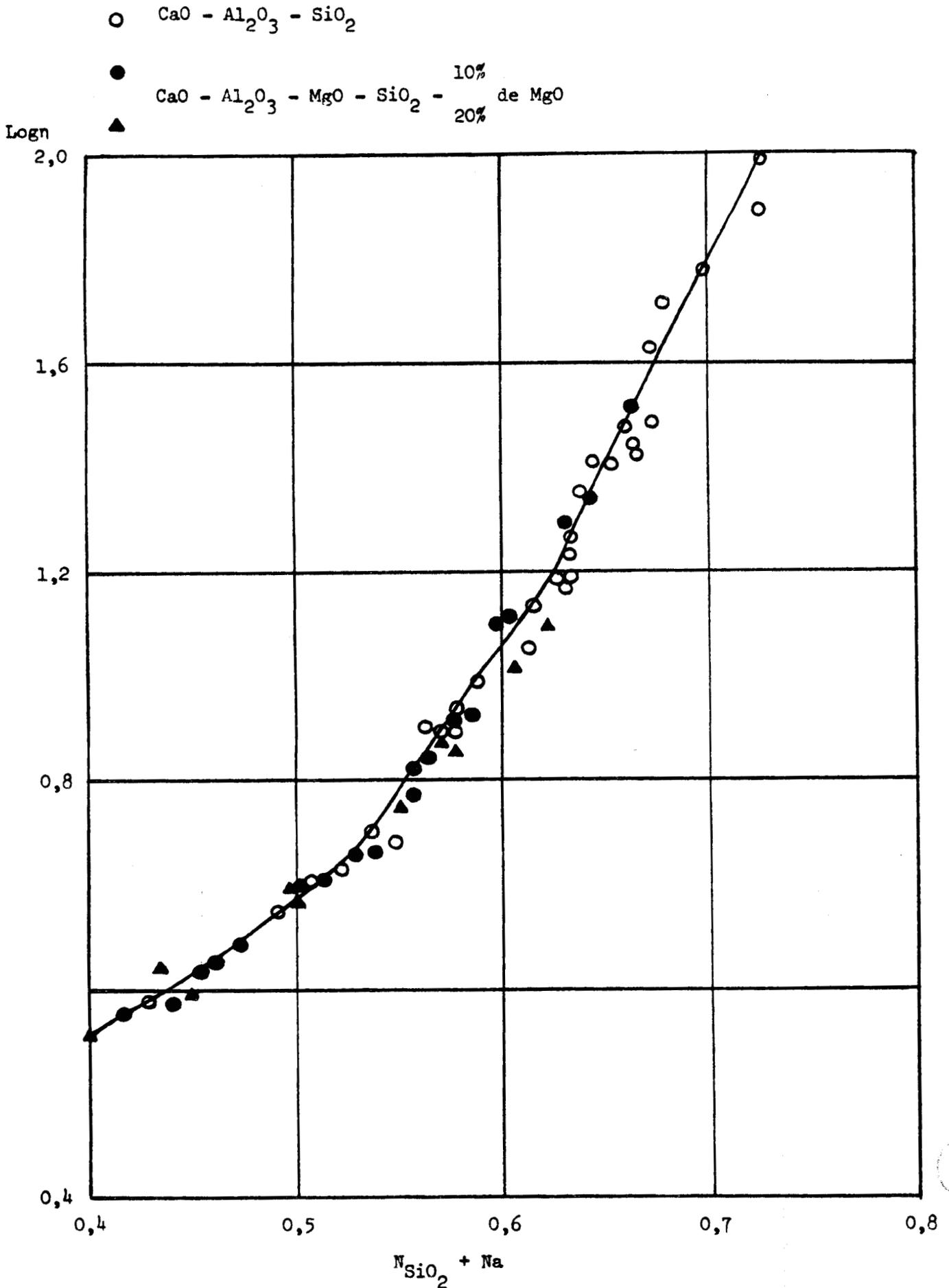


FIGURE n°3 : VARIATION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES MELANGES CaO - MgO - Al₂O₃ à 1500° C. (TURKDOGAN et BILLS) (57)

- Un autre auteur (G. COUGNY (1972)) (29) a montré grâce à des études expérimentales l'influence de certains oxydes sur la viscosité. SiO_2 tend à l'augmenter. Al_2O_3 élève la température de fusion et communique au matériau un long palier de fusion visqueuse. CaO provoque, quant à lui, un raccourcissement du palier de ramollissement et induit une fusion fluide. K_2O et Na_2O sont d'excellents fondants.

- MACHIN et Al et de KOZAKEVITCH (57) ont relevé la viscosité ($\log \eta$) en fonction de $N_{\text{SiO}_2} + N_a$ pour des températures situées dans un domaine allant de 1150°C à 1500°C . A partir de ces relevés, l'effet de la température est montré dans la figure n°4. A l'intérieur d'un étroit domaine de température la relation peut être considérée comme linéaire. La viscosité diminue lorsque la température croît pour une même valeur de $N_{\text{SiO}_2} + N_a$. Pour une même température, la viscosité diminue lorsque $N_{\text{SiO}_2} + N_a$ diminue.

- WINTER-KLEIN (27) a tracé la courbe théorique de la viscosité en fonction de la température (figure n° 5).

- Il semble nécessaire, pour favoriser l'expansion, que le domaine de la viscosité, s'étende sur un intervalle de températures assez grand car si la viscosité diminue brutalement lorsque la température augmente la phase liquide ne retient pas les gaz qui se dégagent.

Certaines argiles contenant des alcalis (sodium et potassium) donnent des mélanges trop visqueux ou plus précisément des mélanges dont les paliers de viscosité sont trop étroits. Inversement celles contenant du calcium et du magnésium donnent des mélanges à trop faible viscosité (les gaz peuvent donc s'échapper avant vitrification).

On estime que pour une bonne vitrification, le rapport

$\frac{\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{CaO} + \text{MgO}}$ doit être supérieur à 1 (critère de vitrification de MATHEWS (42))

2) La tension superficielle

KAINARSKI et GAODU (1967) (47) ont montré l'importance de la tension superficielle du granule en fusion. Celle-ci doit être la plus faible possible afin de ne pas s'opposer à l'accroissement volumique des vacuoles.

La tension superficielle varie en fonction de la température et de la composition chimique. Elle croît avec l'augmentation de la concentration en alumine et en silice.

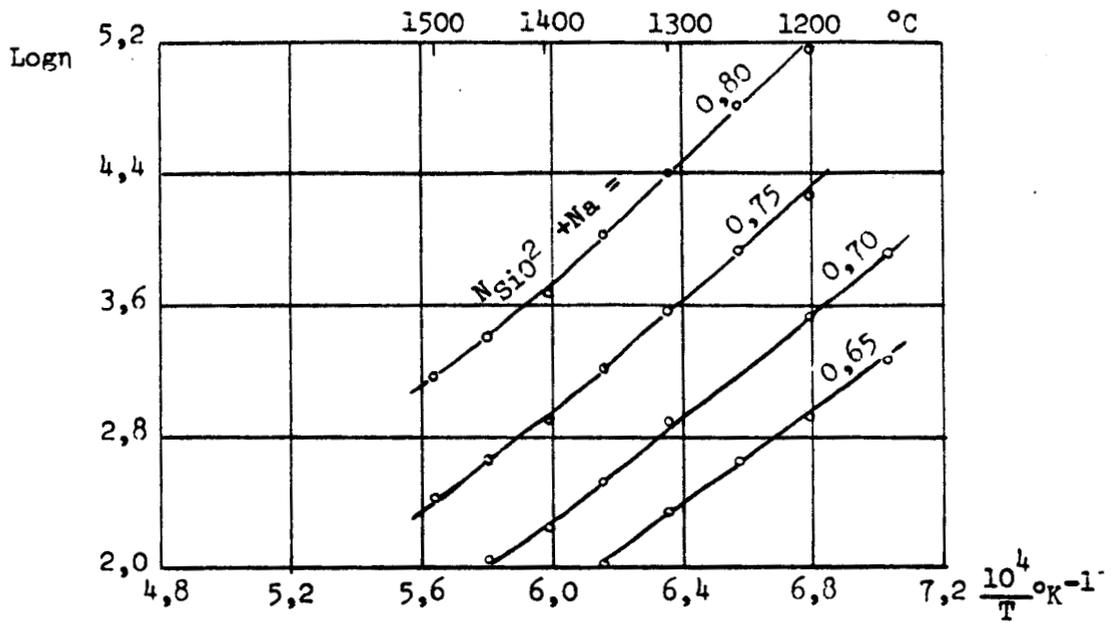


FIGURE n°4 : VARIATION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
ET DE LA COMPOSITION DES SILICATES ET ALUMINO-SILICATES.
(MACHIN et AL) (57)

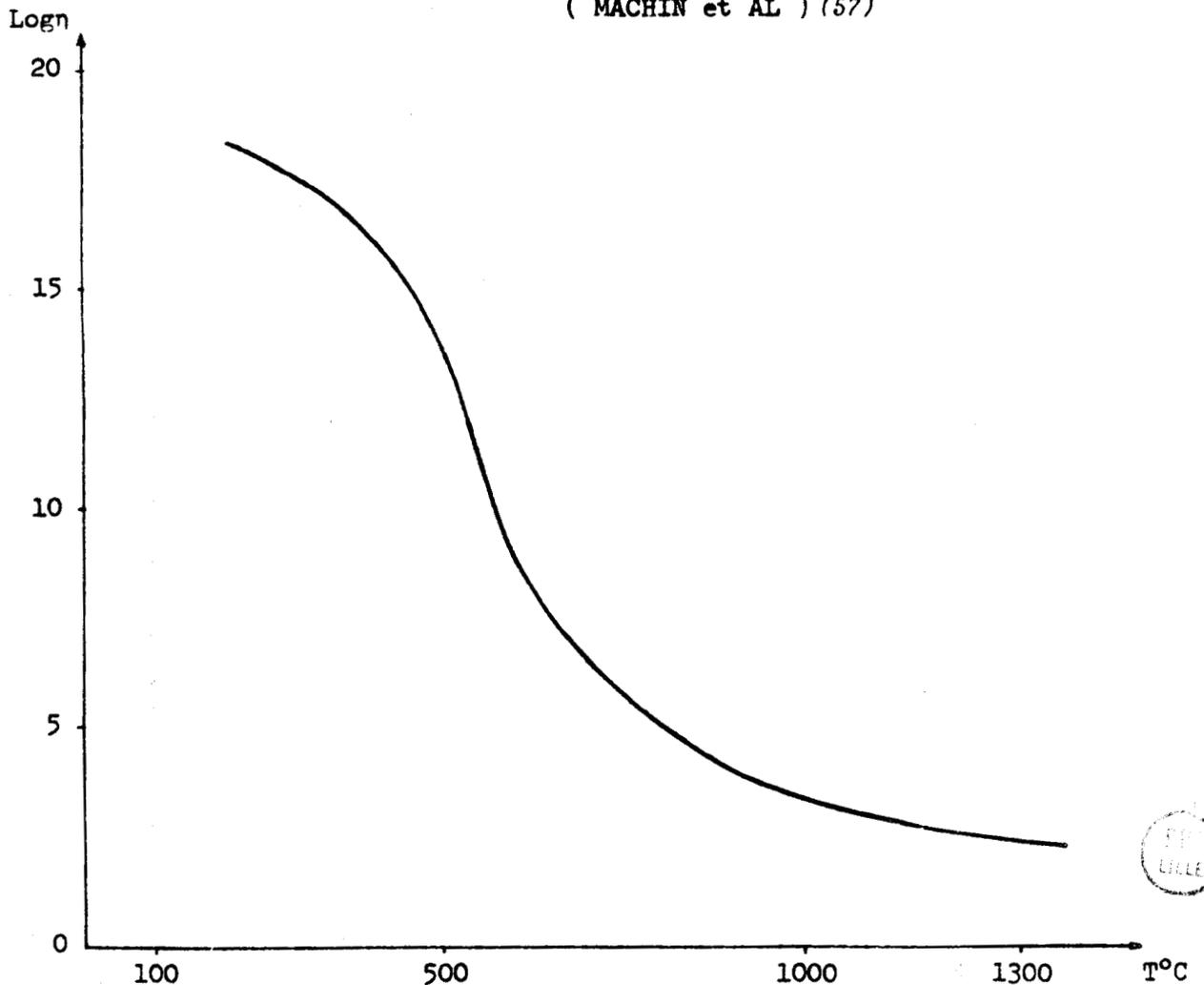


FIGURE n°5 : LA COURBE THEORIQUE DE LA VISCOSITE EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE (WINTER-KLEIN) (27)



Il faut toutefois noter, que les phénomènes physico-chimiques qui régissent la tension superficielle, ne sont pas parfaitement connus bien que leur compréhension puisse présenter un grand intérêt.

III - CONDITIONS D'EXPANSION.

L'obtention de l'expansion optimale, d'un échantillon d'argile, consécutive à un dégagement gazeux important et d'une viscosité idéale, ne dépend que d'un nombre limité de paramètres :

- la température et le temps de cuisson,
- la composition chimique et minéralogique des matières premières,
- la granulométrie de ces matières premières.

I) La température et le temps de cuisson.

L'argile doit être portée rapidement à une température élevée pour qu'une pellicule protectrice, empêchant le départ des gaz, se forme. La température doit être telle que la viscosité de l'échantillon ne soit ni trop forte ni trop faible.

Lors du traitement industriel, les températures d'expansion varient entre 1000° et 1350°C pour les argiles et peuvent aller au-dessus de 1400°C pour les schistes.

Les courbes déformation-température qui sont caractéristiques de chaque matériau permettent de déterminer les températures optimales pour l'expansion. En effet, au-delà du point de frittage caractérisé par une diminution de volume, consécutive à la fermeture des pores, la zone où la pente est la plus faible délimite un domaine de température favorable à la meilleure expansion.

Les figures n° 6 et 7 nous donnent deux exemples de courbes déformation température, l'une pour une argile, l'autre pour les schistes des H.B.N.P.C.

Les matériaux ne sont portés aux températures entraînant l'expansion que pendant quelques minutes mais il faut noter qu'ils ont subi avant une élévation de la température par paliers successifs pouvant durer plusieurs heures.

La figure n° 8 nous donne un exemple de ligne thermique pour les schistes de H.B.N.P.C.

En règle générale, plus la température est élevée et plus le temps d'exposition est court et inversement. Mais des considérations économiques limitent la température d'expansion des granulats légers commercialisés. Avant la crise pétrolière cette limite était fixée à 1315°C aux U.S.A.

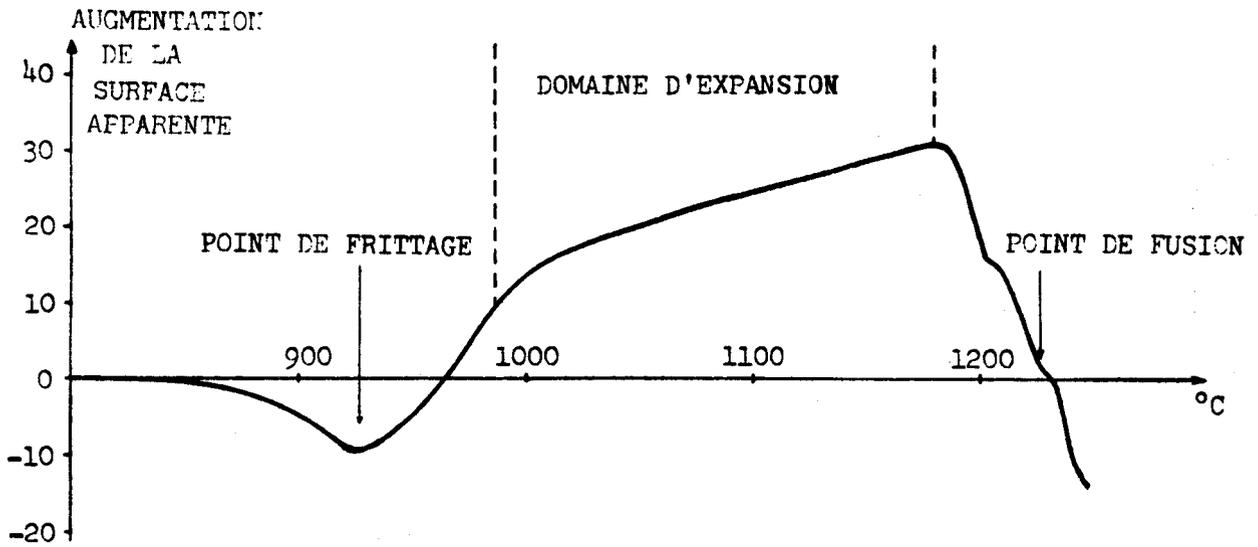


FIGURE n°6 : COURBE DEFORMATION - TEMPERATURE (d'après H. HOFFMANN -1971-) (37)

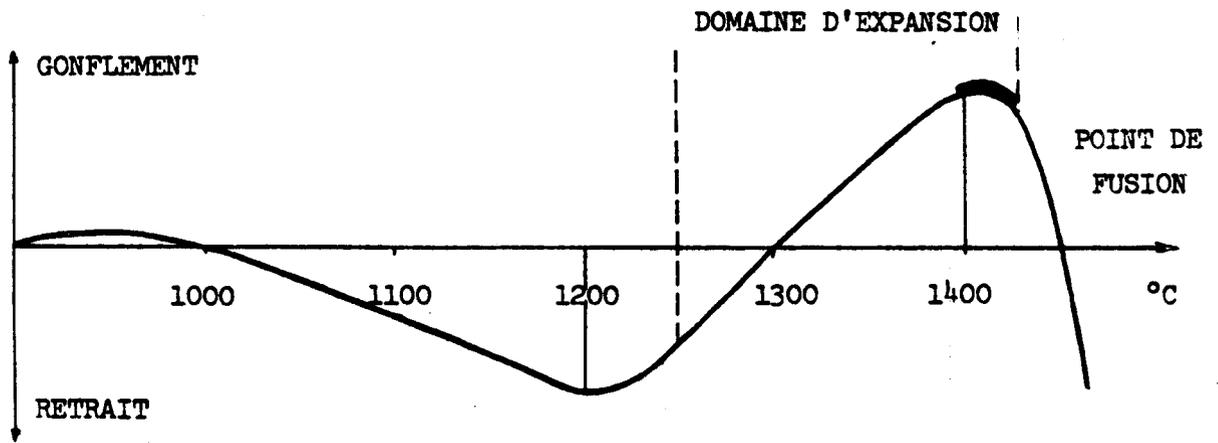


FIGURE n°7 : COURBE DEFORMATION - TEMPERATURE DES SCHISTES HOUILLERS. (H.B.N.P.C.) (7)

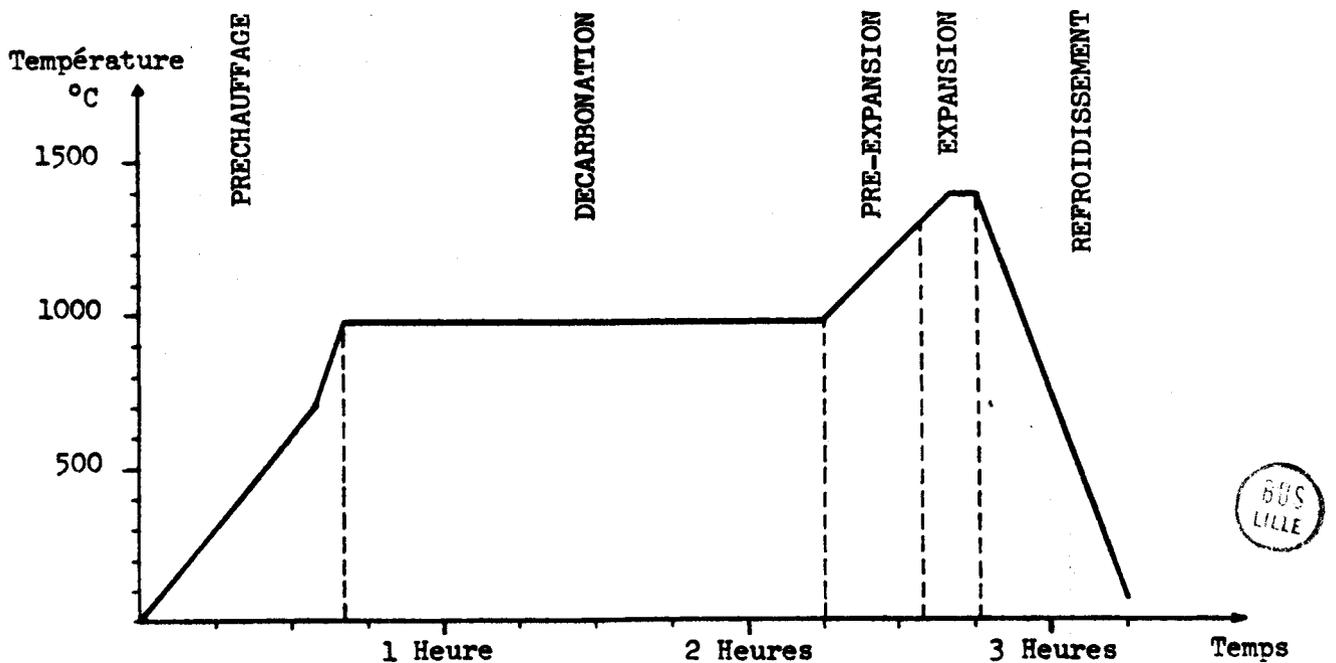


FIGURE n°8 : LIGNE THERMIQUE SUIVIE LORS DE L'EXPANSION DES SCHISTES HOUILLERS. (H.B.N.P.C.) (7)

et à 1250°C en France où le fuel est plus cher.

2) Composition chimique

- Il existe, dans les proportions de silice, alumine et oxydes métalliques, des limites au-delà desquelles, aux températures industrielles, le matériau ne fondra pas ou fondra en masse trop fluide pour piéger les gaz.

Il est difficile de donner une composition chimique type d'argile susceptible de s'expanser, les pourcentages des différents constituants variant beaucoup d'un auteur à l'autre.

Ainsi, C.M. RILEY (1951) (51) publie dans " the Journal of the American Ceramic Society" une étude sur les relations entre les propriétés chimiques et l'expansion des argiles. En utilisant un grand nombre d'analyses chimiques, faites sur des échantillons d'argile et de schiste, expansibles ou non, dont il reporte les valeurs sur un diagramme triangulaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO, MgO, FeO et Fe}_2\text{O}_3$, il montre l'existence d'un domaine d'expansion (figure n° 9). Par des ajouts convenablement choisis il prouve que l'on peut faire entrer dans ce domaine des matières premières dont le point représentatif est situé initialement en dehors.

Ce domaine d'expansion a été étudié par d'autres auteurs, W.S. WILSON (1954) (17), W.A. WHITE (1960) (29) et R.W. UTLEY (1964) (58), qui ont du élargir le domaine d'expansion, à partir d'analyses de différents matériaux dont les schistes houillers.

Ces différentes extensions du domaine d'expansion, sont représentées sur la figure n°9.

On remarque que dans un tel type de diagramme, en dehors de SiO_2 et Al_2O_3 , tous les éléments sont groupés sur le troisième pôle du diagramme, ce qui ne permet pas de distinguer leur rôle propre. De plus il existe des argiles situées en dehors des domaines d'expansion et qui pourtant présentent une expansion naturelle.

D'autres auteurs tiennent compte du rôle précis joué par chaque oxyde et expriment les possibilités d'expansion par différents rapports de teneur d'oxyde.

Les limites de F.H. CLEW (1955) (29) sont représentées sur la figure n° 10.

JAVEY (1960) (39) quant à lui donne un ordre de grandeur pour les pourcentages des différents constituants, à savoir :

- moins de 25 % d'alumine,
- environ 5 à 8 % d'oxyde de fer,
- moins de 6 % d'alcalins et alcalino-terreux,

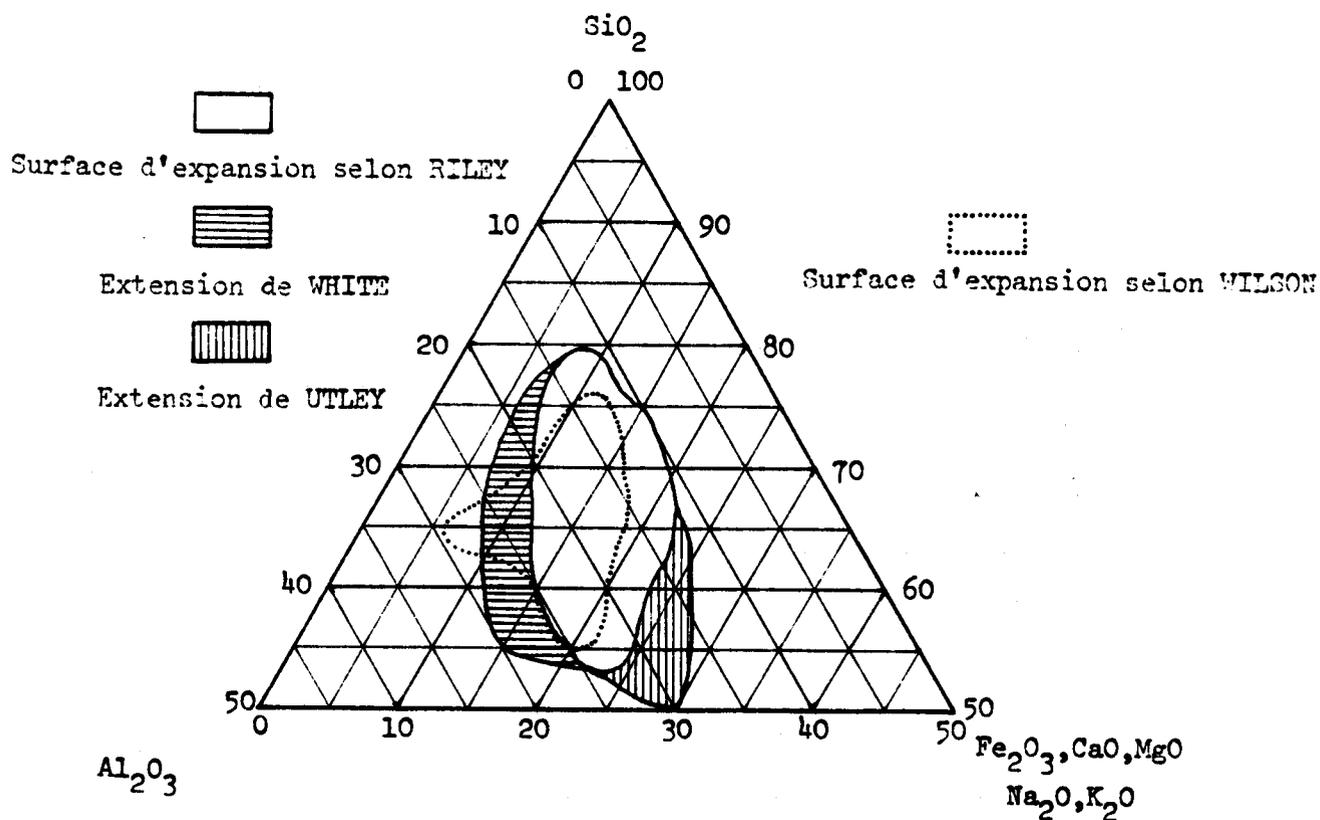


FIGURE n°9 : DOMAINE D'EXPANSION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OXYDES.

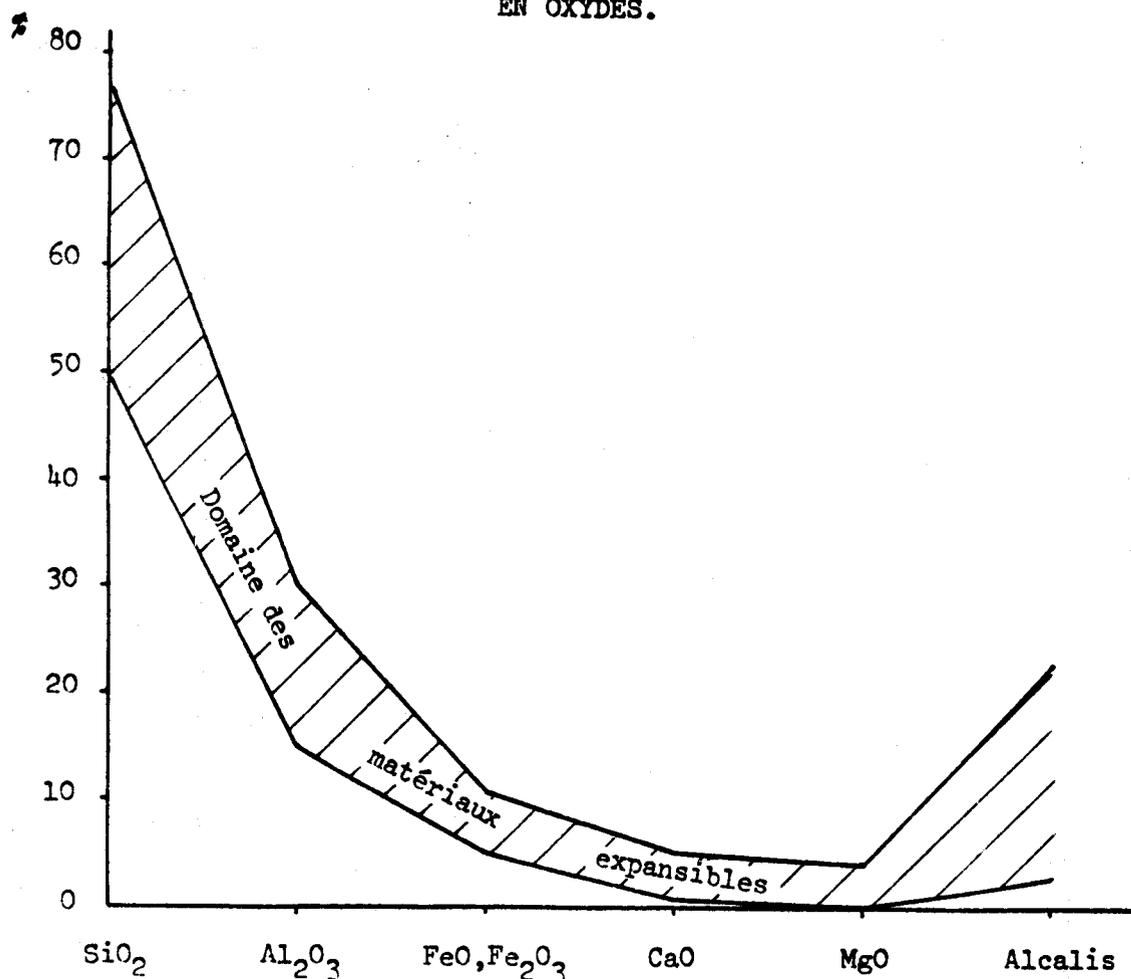


FIGURE n°10 : LIMITE DE COMPOSITION DES ARGILES ET SCHISTES EXPANSIBLES.

(CLEW) (29)

- un certain pourcentage de silice libre est souhaitable
- une petite quantité de potassium est particulièrement favorable.

Plus récemment des travaux ont essayé de préciser les compositions chimiques des argiles expansibles.

SOLOVIEVA (1966) (54), ALVISET (1) et BAUDET (1970) (3) donnent chacun les pourcentages en oxydes les plus favorables à une bonne expansion. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau n°3.

BURNET et EHLERS (1967) (47) donnent le pourcentage des rapports entre différents oxydes (tableau n° 4).

- Les domaines et les limites définis par différents auteurs, nous semblent trop flous et trop stricts.

Trop flous dans le fait qu'elles ne sont pas définis pour des températures et des temps de cuisson précis ni pour des tailles déterminées d'échantillons.

Trop stricts car on peut obtenir une bonne expansion à partir de matériaux dont les points représentatifs se situent en dehors des domaines d'expansion.

Nous verrons (chapitre 4 : D), qu'à partir d'argiles, situées dans les domaines d'expansion, auxquelles on ajoute des quantités données de différents oxydes, on peut obtenir une bonne expansion en dehors des domaines définis, pour une cuisson à 1300°C.

En fait, la température de cuisson joue un grand rôle dans la délimitation des domaines d'expansion, de même que le temps de cuisson. L'augmentation de la température de cuisson permet d'étendre le domaine d'expansion vers les pôles SiO_2 et Al_2O_3 et, si on diminue le temps de cuisson l'expansion reste possible pour des matériaux riches en fondants.

- A partir d'un verre (dont la composition chimique est donnée dans le chapitre n°2) qui est pauvre en Al_2O_3 et par ajout d'alumine et de schiste houiller, (composition chimique, voir chapitre n° 2) on peut obtenir une très bonne expansion pour une composition chimique nettement en dehors des domaines d'expansion (45,6 % SiO_2 et 35 % Al_2O_3) avec des vacuoles bien développées, séparées par des fines parois. L'alumine, ajoutée dans la proportion de 33,33 % augmente la viscosité du verre, quant au schiste houiller, il n'est ajouté dans la proportion de 4 % que pour fournir, grâce au charbon qu'il contient, les gaz expansiveurs. (Photo n° I)

- A partir des différents oxydes finement broyés (inférieur à 0,05 mm) ajoutés dans la proportion

	ALVISET	BAUDET	SOLOVIEVA
SiO_2	55 %	68,50%	50 % à 68 %
Al_2O_3	20,40%	14,50%	13 % à 24 %
Fe_2O_3	7,08%	5,55%	4,8% à 13,5%
CaO	1,74%	0,25%	0,2% à 3,7%
MgO	2,49%	0,80%	1,5% à 3,5%
K_2O	3,56%	0,70%	1,5% à 4,5%
Na_2O	0,35%	0,10%	maximum 7%
SO_3	1,48%	0,05%	0 % à 1,5%
TiO_2	0,94%	0,80%	
Perte au feu	8,25%	7,75%	6 % à 8 %

TABLEAU n°3 : COMPOSITIONS EN OXYDES PERMETTANT UNE BONNE EXPANSION.



	BURNETT & EHLERS	ALVISEN	BAUDET	SOLOVIEVA
$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,111% à 1,0 %	0,371%	0,211%	0,19 % à 0,48 %
$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	0,04 % à 0,14 %	0,056%	0,013%	0,02 % à 0,114%
$\frac{K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3}$	0,02 % à 0,06 %	0,052%	0,01 %	0,016% à 0,07 %
$\frac{Fe_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3}$	0,04 % à 0,13 %	0,094%	0,066%	0,052% à 0,21 %

TABIEAU n°4 : LIMITES ADMISES PAR BURNETT & EHLERS COMPAREES AVEC LES VALEURS OBTENUES A PARTIR DES DONNEES DE ALVISEN , BAUDET ET SOLOVIEVA.



SiO ₂	50 %
Al ₂ O ₃	15 %
Fe ₂ O ₃	15 %
CaO	5 %
MgO	5 %
Na ₂ O ₂	10 %

et dont le mélange se situe dans les domaines d'expansion, on obtient un début d'expansion avec une vitrification poussée, des vacuoles séparées par des parois épaisses. (Photo n°2)

La composition chimique n'est donc pas un critère idéal puisque, suivant le mode de combinaison des oxydes, on peut obtenir des résultats différents donc des domaines d'expansion différents.

3) Composition minéralogique

- Là aussi, les divergences sont assez marquées. On peut noter que certaines argiles, du type illite ou illite-kaolinite, possèdent un long palier de vitrification, une phase vitreuse assez visqueuse qui apparaît à basse température.

En déterminant sur diffractogramme de rayons X le rapport des quantités illite-kaolinite, J.O. EVERHAR et Al (1958) (29) montrent qu'un matériau argileux doit posséder un rapport illite sur kaolinite supérieur à 1,6 pour pouvoir expander, l'optimum étant semble-t-il de 2,7.

Les argiles qui contiennent une proportion importante d'illite sont favorables à l'élaboration de matériaux expansés grâce à l'apport des oxydes alcalins particulièrement K₂O, inclus dans leur réseau cristallin. De même, les argiles contenant des éléments fondants incorporés au réseau argileux : alcalino-terreux, alcalins, telles que la montmorillonite, la chorite et la vermiculite peuvent convenir. Par contre, les argiles à prédominance de minéraux type kaolinite, fire clay, halloysite, doivent être écartées car trop réfractaires.

Les feldspaths, les syénites népheliniques, les minéraux ferri-fères peuvent améliorer l'aptitude à l'expansion du matériel argileux. Les carbonates alcalino-terreux qui provoquent une fusion brutale accompagnée d'une phase vitreuse fluide, ne peuvent dépasser une teneur limite. Ainsi la teneur en CaCO₃ doit être inférieure ou égale à 8 %.

Le quartz est présent dans presque tous les matériaux étudiés par les différents auteurs. Au-delà d'une teneur en quartz de 40 à 45 % un matériau argileux n'expande plus. En général les argiles expansibles contiennent de 5 à 10 % de quartz, exceptionnellement 18 %.

- La composition minéralogique n'est pas non plus un critère idéal, nous avons vu que l'on pouvait obtenir un matériau expansé à partir de mélange d'oxydes.

De plus, en mélangeant à de la kaolinite une forte proportion de verre (déjà défini) de l'ordre de 50 %, on obtient un produit bien expansé, riche en vacuoles. (Photo n° 3)

Il nous semble que les limites de composition minéralogique ne sont en fait induites que par les limites de composition chimique.

4) La granulométrie

La finesse des matériaux utilisés a une grande influence sur le phénomène d'expansion, en effet, la réactivité des minéraux est largement tributaire de leur taille.

S'il y a une quantité trop importante de gros éléments on s'expose aux inconvénients suivants :

- trop forte viscosité de l'argile à certaines températures
- trop grande perméabilité de l'argile aux gaz qui s'échappent trop rapidement avant la phase normale de l'expansion.

Inversement, s'il y a trop de petits éléments, trop de fines, on risque :

- une préparation difficile des modules,
- des éclatements au cours du séchage et du préchauffage dûs à l'élimination de l'eau.

On constate, cependant, que les possibilités d'expansion augmentent considérablement avec la finesse des éléments utilisés. Des essais ont été faits pour déterminer les limites granulométriques entre lesquelles les argiles pouvaient s'expanser. Mais encore une fois les avis diffèrent. BAUDET (1970) (3), indique que les éléments non argileux, comme le quartz, les carbonates et les minéraux ferrifères doivent avoir une taille inférieure à 100 μ . Quant aux argiles, elles doivent être assez fines. Les colloïdes de dimensions inférieures à 0,1 μ , jouent un rôle important dans l'expansion et une proportion de 40 % est souhaitable.

L'explication du gonflement de certains matériaux qui apparemment ne se situent pas dans les limites des compositions favorables à l'expansion peut être recherchée dans la forte proportion de ces éléments colloïdaux argileux.

Selon certains spécialistes (russes en particulier) il est souhaitable de respecter les règles suivantes :

- moins de 30 % d'éléments supérieurs à 0,05mm avec moins de 5 % de cette quantité d'éléments supérieure à 2,5 mm.
- au moins 70 % d'éléments inférieurs à 0,05 mm avec au moins 40 % de cette quantité d'éléments inférieurs à 0,005 mm.

SOLOVIEVA (1966) (54) signale que les argiles russes s'expansant bien ont une teneur de 50 à 75 % de particules inférieures à 0,01 mm.

Les éléments colloïdaux inférieurs à 0,1 micron donnent à la masse et à la surface du granule une texture très serrée, presque imperméable aux gaz de combustion et à ceux dégagés dans les granules. Ajoutons que la vitrification aura lieu à une température plus basse même si les argiles ont la même composition chimique.

CONCLUSION

L'expansion d'une argile, ou d'un schiste, ou de tout autre matériau est un phénomène physico-chimique complexe qui se développe dans un cadre bien déterminé où interviennent la viscosité, la tension superficielle, le dégagement de gaz d'une part, la nature chimique des argiles et adjuvants, la température et le temps de cuisson d'autre part.

Chacun de ces paramètres influe largement sur l'ensemble des autres caractères physico-chimiques assurant le phénomène d'expansion.

Parmi ces caractères physico-chimiques, la température est un facteur important, plus la température est élevée et plus le domaine d'expansion s'élargit, seuls des impératifs économiques limitent l'utilisation de hautes températures.

La viscosité est aussi un facteur important, à la température d'expansion, elle doit être suffisamment forte pour permettre au matériau de piéger les bulles de gaz mais suffisamment faible pour ne pas entraver leur dilatation.

L'expansibilité qui implique la présence d'une phase pâteuse à une température, la plus faible possible, est donc contrôlée en grande partie par la composition chimique.

C H A P I T R E D E U X I E M E

LES MATERIAUX UTILISES POUR LES DIFFERENTS

ESSAIS D'EXPANSION.

*LES MATERIAUX UTILISES POUR LES DIFFERENTS
ESSAIS D'EXPANSION.*

La poursuite de notre étude sur la possibilité d'expansion d'argile, ou de matériaux argileux, au sein d'une flamme, nous a amenés durant nos essais à utiliser divers matériaux de base. Nous avons aussi eu recours à deux types de cuisson, à la flamme, mais aussi au four. Il est donc nécessaire de préciser la nature exacte des matériaux utilisés et les caractéristiques essentielles des procédés de cuisson.

I - LES MATERIAUX D'EXPANSION.

Avant de donner les principales propriétés des matériaux de base, il convient de préciser que leurs choix est tout à fait arbitraire. En effet nous nous proposons d'étudier les possibilités d'expansion rapide d'argile dans une flamme, et nous n'attachons que peu d'importance à la nature de cette argile, il ne nous suffit, qu'elle présente une bonne expansion.

Notre critère de selection étant soit la disponibilité dans le laboratoire, soit la facilité d'approvisionnement en grande quantité pour les essais dans une flamme de grande dimension.

1) Le schiste houiller (S.H.)

a) Origine

Il s'agit de schistes houillers de lavoir provenant du bassin du Nord et du Pas-de-Calais et plus précisément du siège 1^B de Lens, qui constitue la source d'approvisionnement de l'usine des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais SUREX d'Hulluch.

Les schistes représentent 61% du complexe sédimentaire houiller, ils dominent tandis que la houille ne représente que 4%, les grès 34% et d'autres roches 1%.

Le tout venant extrait de la mine contient principalement du charbon et une faible quantité de schistes et de grès. La préparation des charbons met en jeu un ensemble de procédés permettant de séparer les charbons des stériles. La séparation se fait soit par tri manuel soit par des méthodes gravimétriques. Les stériles ainsi obtenus sont appelés schistes houillers de lavoir.

b) Nature minéralogique.

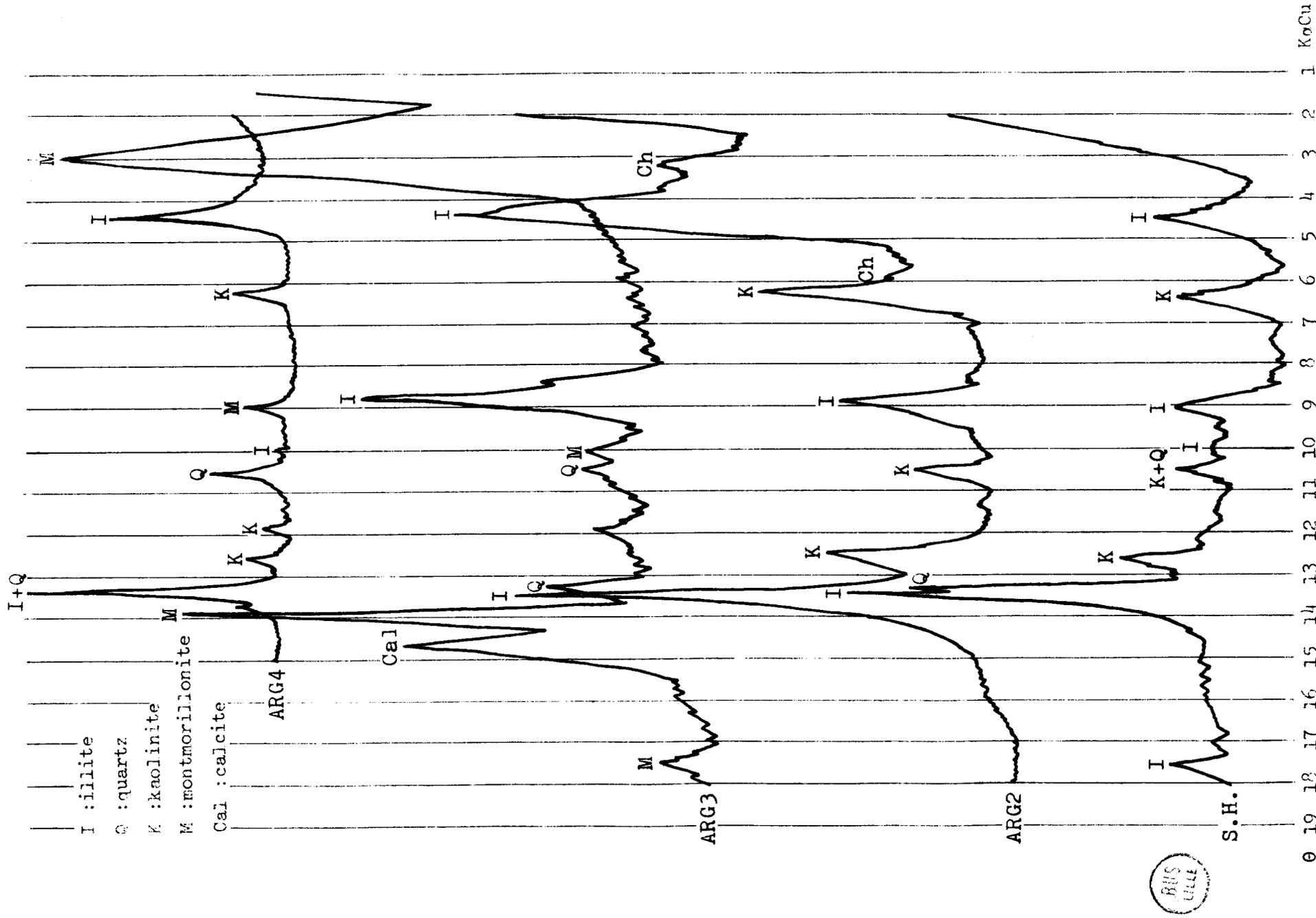


FIGURE n°11 : DIFFRACTOGRAMMES DES PRODUITS UTILISES POUR LES ESSAIS.

- Les études au microscope faites par DUPARQUE (1946) (24) ont montré que :

* la plupart des sédiments argilo-schisteux se révèlent comme étant relativement riches en poussières de quartz formées de très petits éclats de ce minéral à angles vifs et arêtes tranchantes,

* ces poussières quartzeuses plus ou moins abondantes sont disséminées dans une substance argileuse complexe où l'on distingue de nombreuses lamelles phylliteuses. Celles ci peuvent être rapportées aux types suivants, de dimensions sensiblement égales:

.des lamelles à teinte de polarisation très vives devant être rapportées à un mica blanc du groupe de la séricite,

.des lamelles à biréfringence moins forte dont les caractéristiques se rapprochent de celles de la kaolinite,

.des éléments à peu près semblables aux précédents mais monoréfringents et pouvant être rapportés aux variétés d'argiles amorphes.

* Les trois types d'éléments phylliteux et les poussières quartzeuses sont uniformément répartis dans un fond de substances d'apparence amorphe homogène, représentant des phyllites analogues aux précédentes, mais dont l'état de division est poussé très loin.

- L'analyse minéralogique des fractions argileuses par diffractogramme de rayons X permet de différencier principalement (figure n°:11) du quartz, de l'illite (séricite) et de la kaolinite.

- L'analyse au microscope optique et aux rayons X permet aussi de noter la présence de paillettes de magnétite et de petits nodules de pyrite et de sidérite.

c) Composition chimique

La composition chimique des schistes est remarquablement constante pour un même siège d'extraction. Ainsi pour le siège 18 de Lens, l'analyse obtenue par les Houillères, après calcination donne la composition moyenne suivante exprimée en pourcentage d'oxydes (36):

silice	SiO ₂	55%
alumine	Al ₂ O ₃	30%
oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	8%
fondants et divers	CaO	0,5%
	MgO	1,5%
	K ₂ O	1%
	Na ₂ O	3,5%

anhydride sulfurique	SO ₃	0,5%
Total		100%

Il faut aussi noter que les schistes houillers de lavoir contiennent de 3 à 10% de carbone.

d) Analyse granulométrique

- Pour pouvoir façonner des petits granules cylindriques avec du schiste houiller, celui ci est finement broyé et c'est la granulométrie de la farine obtenue que nous étudions. Le broyage aboutit à une granulométrie assez étendue, nous allons donc avoir recours à deux méthodes.

* la méthode par tamisage pour les particules supérieures à 0,1 mm.

* la méthode par sédimentation pour les particules inférieures à 0,1 mm. (59)

- La présence de particules de charbon de très faible densité peut introduire des causes d'erreur notamment pour la méthode par sédimentation. Nous étudierons donc la granulométrie des schistes après décarbonation.

- Une série de tamis permet d'apprécier le poids des fractions supérieures à 0,1 mm. Pour 50g de schiste on obtient:

Maille du tamis	Poids du refus en g	%
0,280mm	0,1206	0,24%
0,160mm	5,3519	10,70%
0,100mm	4,2840	8,6%

- Pour les fractions inférieures à 0,1mm nous utiliserons la méthode internationale modifiée Robinson. Elle est basée sur les différences de vitesse de chute des particules de tailles différentes. Cette vitesse de chute dans un liquide en fonction du rayon obéit à la loi de Stokes,

$$v = \frac{2 g r^2 (\sigma - \rho)}{2 \eta} = K r^2 \quad (r = \text{rayon des particules. })$$

La valeur à attribuer aux divers coefficients est dans le cas de la sédimentation dans l'eau à 20 °C:

$$\begin{aligned} g \text{ (accélération de la pesanteur)} &= 9,81 \text{ m/s}^2 \\ \sigma \text{ (densité des particules)} &= 2,62 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \\ \rho \text{ (densité du liquide)} &= 0,99827 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \\ \eta \text{ (viscosité du liquide)} &= 0,001 \text{ N.s/m}^3 \end{aligned}$$

d'où l'on obtient $K_{20^\circ\text{C}} = 3540 \text{ mm}^{-1} \text{s}^{-1}$.

En appliquant l'équation de Stoke, l'on peut déduire le diamètre

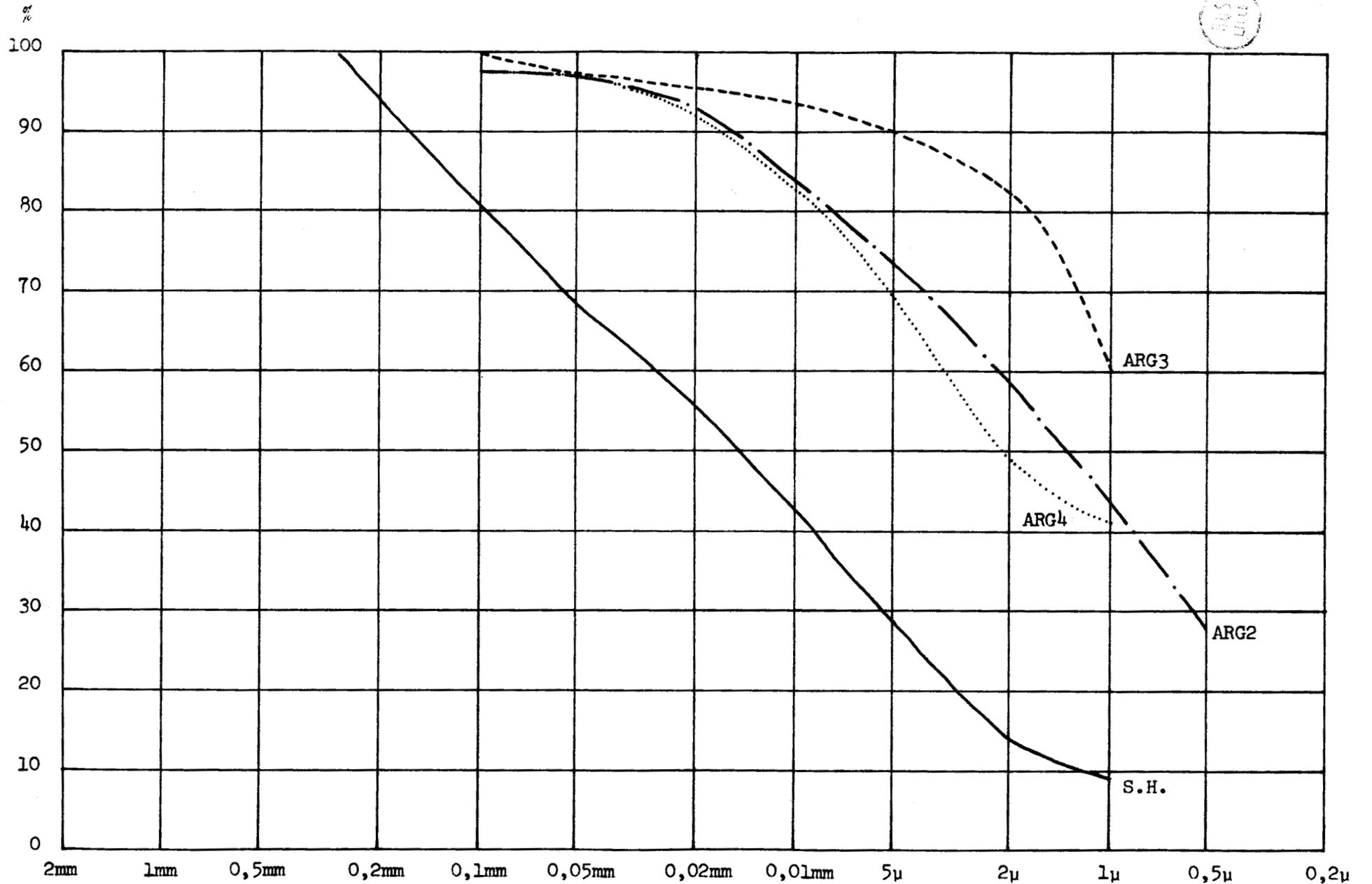


FIGURE n°12 : COURBES GRANULOMETRIQUES DES ARGILES ET DU SCHISTE UTILISES

POUR LES ESSAIS D'EXPANSION.

Diamètre des particules

des particules qui seront contenues dans une tranche d'eau de 10 cm pour des temps de sédimentation donnés.

Diamètre des particules en mm	Vitesse de chute en mm/s	Temps
0,001	0,000985	31 h 23 mn
0,002	0,00354	8 h
0,005	0,022	1 h 15 mn
0,02	0,354	4 mn 42 s
0,05	2,2125	45 s

Après 45s à 10cm de profondeur on prélève toutes les particules inférieures à 0,05mm contenues dans 10cm³ de suspension on recueille un poids P₁ après dessiccation. De même après 4mn 42s on recueille P₂ particules inférieures à 0,02mm, après 1h 15mn P₃ particules inférieures à 0,005mm, après 8h P₄ particules inférieures à 0,002mm et après 31h 23mn P₅ particules inférieures à 0,001mm.

Pour séparer les plaquettes argileuses on utilise un défloculant le citrate de sodium, 10cm³ d'une solution de citrate à 119 g/l sont ajoutés à un litre d'eau ce qui représente une surcharge P₆ = 0,0119g. Pour un échantillon de 10g de schiste houiller décarboné, dans un litre de solution, les différentes pesées ont donné les valeurs: P₁ = 0,0965g, P₂ = 0,081g, P₃ = 0,047g, P₄ = 0,0293g et P₅ = 0,0233g.

Le pourcentage cumulé des particules inférieures à une dimension donnée peut être calculé:

Diamètre des particules	Poids des particules inférieures à	% cumulé
0,1 mm	-	100%
0,05 mm	P ₁ -P ₆ = 0,0846g	84,6%
0,02 mm	P ₂ -P ₆ = 0,0691g	69,1%
0,005 mm	P ₃ -P ₆ = 0,0351g	35,1%
0,002 mm	P ₄ -P ₆ = 0,0174g	17,4%
0,001 mm	P ₅ -P ₆ = 0,0114g	11,4%

- A partir des valeurs obtenues par tamisage et par sédimentation on peut tracer la courbe cumulative sur un graphique. (figure n°:12)

e) Aptitude à l'expansion

- Sur la figure n°:13 la courbe représentative du schiste houiller est placée dans le diagramme de CLEW. Sur la figure n°:14 le point représentatif du schiste houiller est noté dans les différents domaines

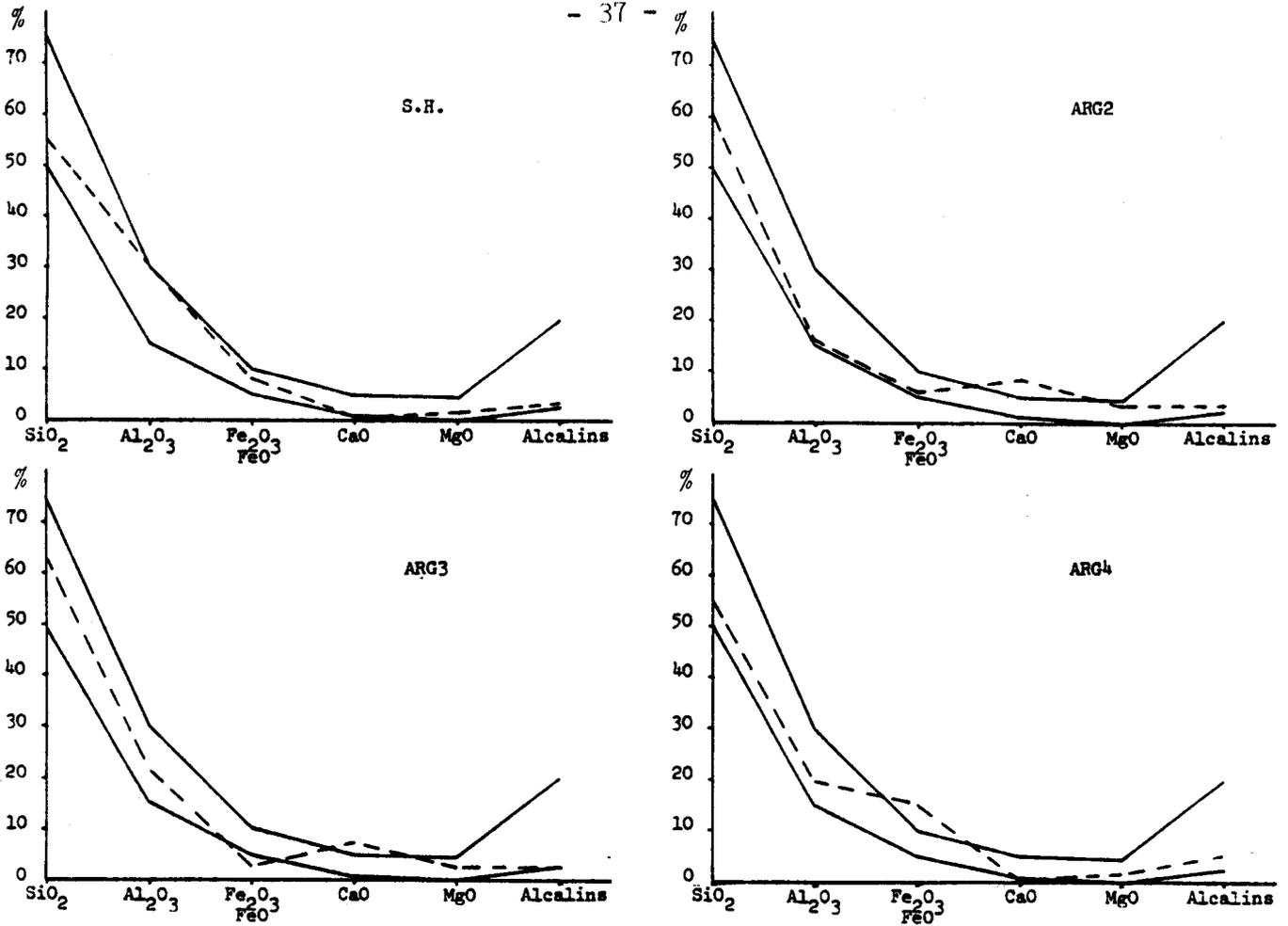
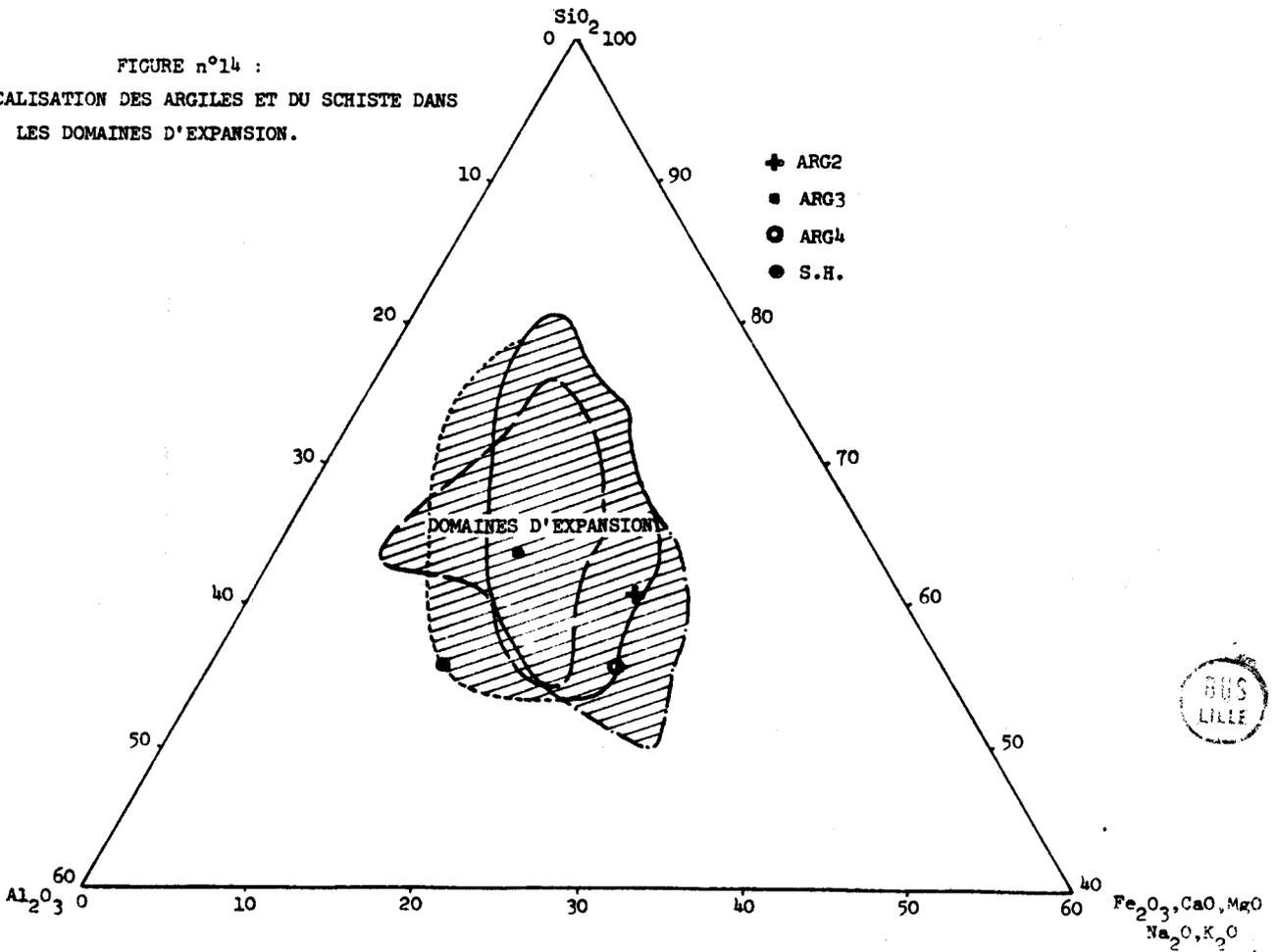


FIGURE n°13 : LOCALISATION DES ARGILES ET DU SCHISTE DANS LE DIAGRAMME DE CLEW.

FIGURE n°14 : LOCALISATION DES ARGILES ET DU SCHISTE DANS LES DOMAINES D'EXPANSION.



d'expansion définis par RILEY, WHITE, UTLEY et WILSON. Ce schiste se trouve dans les limites de Clew, il est assez riche en Al_2O_3 et pauvre en CaO et alcalins. D'après P. GAUDON (1975) (29) le traitement d'un tel matériau se caractérise par une élévation de la température de fusion et détermine un long palier de fusion visqueuse. Il est situé à la limite des domaines d'expansion avec une nette tendance à la richesse en Al_2O_3 .

Notons que le critère de vitrification de MATHEWS (42) est respecté puisque $\frac{K_2O + Na_2O}{CaO + MgO} = 2,25$, il correspond à une viscosité assez élevée.

- Du point de vue nature minéralogique, la présence de l'illite en quantité importante est favorable au phénomène d'expansion.

- En ce qui concerne la granulométrie, le broyage qui aboutit à une granulométrie où 70% des particules sont inférieures à 0,05mm, doit assurer une bonne expansion.

- Les études menées par les Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais (HANQUEZ, BOUTY, CHAUVIN (1972)) (34) ont montré que les schistes houillers s'expansaient correctement dans un four rotatif, mais que leur traitement nécessitait une décarbonation poussée.

- L'étude de l'expansion dans la flamme devra être entreprise, pour préciser si la décarbonation avant le choc thermique est nécessaire.

2) Marnes vertes d'âge sannoisien (ARG2)

a) Origine

Cette argile a été prélevée dans la carrière de Cormeilles-en-Parisis par R. PAWLOWSKI (1974) (47). La figure n°:15 donne la localisation des marnes vertes dans la succession des terrains affleurant dans la carrière.

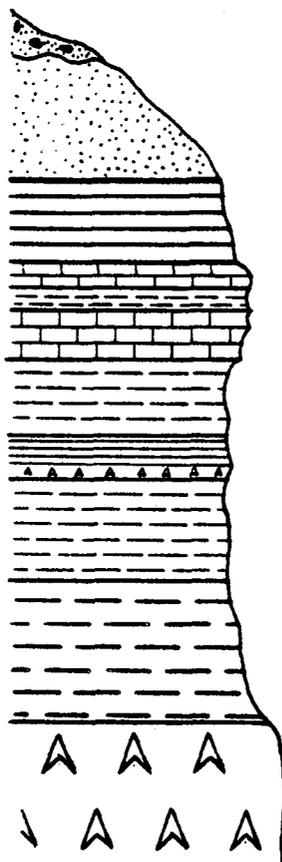
b) Nature minéralogique

- L'analyse calcimétrique montre que les marnes vertes contiennent une proportion de carbonates voisine de 10%.

- L'étude aux rayons X par diffractogramme a été faite (figure n°:11). L'argile ARG2 montre les pics de l'illite, très bien développés et les pics de la kaolinite. Ces deux minéraux sont bien cristallisés, leur proportion respective a été évaluée approximativement par PAWLOWSKI (47), le rapport illite sur kaolinite est égal à 9/3. On peut voir sur le diagramme des pics faibles, caractéristiques de la chlorite.

c) Composition chimique

FIGURE n°15 : CARRIERE DE CORMEILLES-EN-PARISIS



meulière de Montmorency

sable de Fontainebleau

marnes à huitres

calcaire de Sannois

marnes vertes ARG2

glaises à Cyrènes

marnes blanches de Pantin

marnes bleues d'Argenteuil

haute masse de gypse



10 mètres

L'analyse de l'argile ARG2 a été faite par PAWLOWSKI (47). Il utilise pour cela un spectromètre sous vide à fluorescence X. Le choix du cristal analyseur s'est porté sur le gypse qui présente une maille de grande taille. Ce type de cristal convient bien à l'étude des minéraux phylliteux.

La composition chimique exprimée en pourcentage d'oxydes est :

silice	SiO ₂	60,88%
alumine	Al ₂ O ₃	15,80%
oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	5,70%
fondants et divers	CaO	8,48%
	MgO	3,60%
	K ₂ O	3,80%
	Na ₂ O	0,25%
	TiO ₂	0,55%
anhydride sulfurique	SO ₃	0,95%
Total		99,06%

la perte au feu étant de 10,35%

d) Analyse granulométrique

L'étude de la granulométrie de l'argile ARG2 a été faite par PAWLOWSKI (47). Il utilise pour cette étude, la méthode de la balance Martin, par compensation automatique et enregistrement en continu de la variation de la densité. Il en déduit ensuite la taille des particules argileuses. La courbe cumulative est tracée sur le graphique de la figure n°:12.

e) Aptitude à l'expansion

- La droite et le point représentatifs de l'argile ARG2 sont reportés dans le diagramme de CLEW et dans les domaines d'expansion. (figures n°:13 et n°:14).

L'argile se trouve dans les limites de CLEW à l'exception d'une trop forte proportion en CaO qui favorise la fusion rapide de l'argile.

Le critère de vitrification de MATHEWS n'est pas respecté puisque

$$\frac{K_2O + Na_2O}{CaO + MgO} = 0,33, \text{ ce qui fait que l'on aboutit à une viscosité faible}$$

à des températures relativement basses.

- Du point de vue composition minéralogique, la forte proportion en illite et la présence de chlorite sont favorables à l'expansion. L'exis-

tence de kaolinite en faible quantité ne devrait pas entraver le phénomène de gonflement.

- En ce qui concerne la granulométrie la forte proportion (plus de 95%) de particules inférieures à 0,05mm doit assurer une bonne expansion.

- L'étude de l'expansion de l'argile ARG2 entreprise par PAWLOSKI (47) a montré qu'elle était tout à fait apte au développement de vacuoles gazeuses.

- Les essais que nous avons fait dans la flamme (53) ont établi les possibilités d'expansion malgré une tendance à une fusion rapide.

3) La montmorillonite

a) Origine

Il s'agit d'une bentonite de laboratoire. Elle est très pure ce qui exclut la présence des minéraux accessoires généralement rencontrés dans les argiles.

b) Composition minéralogique (ARG3)

- L'analyse calcimétrique montre que l'argile ARG3 contient une très faible proportion de carbonates de l'ordre de 0,5%.

- Le diffractogramme (figure n°:11) montre les pics de la montmorillonite qui est bien cristallisée. On note aussi la présence des pics du quartz et le pic d'intensité maximum de la calcite.

c) Composition chimique

La composition chimique exprimée en pourcentage d'oxydes est:

silice	SiO ₂	63,70%
alumine	Al ₂ O ₃	21,73%
oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	2,58%
fondants et divers	CaO	7,32%
	MgO	2,52%
	K ₂ O	0,35%
	Na ₂ O	1,66%
	TiO ₂	0,15%
Total		100,01%

la perte au feu est de 17,87%.

d) Analyse granulométrique

La granulométrie de la montmorillonite n'est pas très étendue, aucun refus dans le tamis 0,1 , ce qui fait que nous avons étudié la

granulométrie par la méthode de sédimentation internationale modifiée Robinson.

Diamètre des particules	Poids des particules inférieures à	% cumulé
0,1mm	-	100%
0,05mm	$P_1 - P_6 = 0,097g$	97%
0,02mm	$P_2 - P_6 = 0,0954g$	95,4%
0,005mm	$P_3 - P_6 = 0,0335g$	93,5%
0,002mm	$P_4 - P_6 = 0,0824g$	82,4%
0,001mm	$P_5 - P_6 = 0,0602g$	60,4%

A partir des valeurs obtenues on peut tracer la courbe cumulative sur un graphique (figure n°:12).

e) Aptitude à l'expansion

- La droite et le point représentatifs de l'argile ARG3 sont tracés dans le diagramme de CLEW (figure n°:13) et dans les domaines d'expansion (figure n°:14).

Sur le diagramme de CLEW, si les proportions en SiO_2 , Al_2O_3 , MgO et alcalins sont correctes, on note une faible teneur en oxydes de fer et une trop forte proportion en CaO. L'argile ARG3 se trouve en plein dans les domaines d'expansion et doit présenter un bon gonflement.

Le critère de vitrification de MATHEWS n'est pas respecté puis-

que $\frac{K_2O + Na_2O}{CaO + MgO} = 0,2$. On devrait aboutir à une viscosité très faible.

Nos essais (53) nous ont montré que tel n'est pas le cas. En fait il faut aussi tenir compte de la pauvreté de cette argile en oxydes de fer qui sont des fondants. Donc la forte proportion en CaO + MgO est compensée par le déficit en oxydes de fer. On aboutit donc à une viscosité qui n'est pas trop faible.

- Du point de vue composition minéralogique, la montmorillonite est une argile parfaitement adaptée au développement de l'expansion.

- En ce qui concerne la granulométrie la forte proportion (95%) de particules inférieures à 0,05mm et (90%) de particules inférieures à 5μ , est un très bon facteur d'expansion.

- Nos essais (53) ont montré la très bonne expansion de l'argile ARG3.

4) Argile des Tuileries Briqueteries Françaises (ARG4)

a) Origine

Il s'agit de l'argile que cette société utilise pour fabriquer des granules d'argile expansée commercialisés sous le nom de ARG1-16.

b) Composition minéralogique

- L'analyse calcimétrique montre que l'argile ARG4 ne contient pratiquement pas de carbonates.

- Le diffractogramme (figure n°:11) montre de très beaux pics de l'illite, on note la présence des pics du quartz et de la kaolinite.

- L'analyse à la loupe binoculaire des particules les plus grossières permet de noter la présence d'oolithes qui étudiées aux rayons X montrent une composition essentiellement ferrugineuse avec de la sidérite, de l'hématite et de la goethite. Ceci explique la forte teneur en oxyde de fer.

c) Composition chimique

La composition chimique sur cuit à 1050 °C, exprimée en pourcentage d'oxydes est :

silice	SiO ₂	55,43%
alumine	Al ₂ O ₃	19,72%
oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	15,50%
fondants et divers	CaO	0,49%
	MgO	1,74%
	K ₂ O	5,17%
	Na ₂ O	0,18%
	MnO ₂	0,37%
	TiO ₂	1,10%
Total		99,70%

la perte au feu est de 5,85%.

d) Analyse granulométrique

La granulométrie de l'argile ARG4 a été étudiée par tamisage et par la méthode de sédimentation. Par tamisage, on sépare les particules supérieures à 0,1mm, elles constituent 2,3% de l'ensemble des fractions. Par la méthode de sédimentation, on étudie la fraction inférieure

à 0,1mm.

Diamètre des particules	Poids des particules inférieures à	% cumulé
0,1mm	-	100%
0,05mm	$P_1 - P_6 = 0,0996g$	99,6%
0,02mm	$P_2 - P_6 = 0,0941g$	94,1%
0,005mm	$P_3 - P_6 = 0,0709g$	70,9%
0,002mm	$P_4 - P_6 = 0,0501g$	50,1%
0,001mm	$P_5 - P_6 = 0,0420g$	42 %

A partir des valeurs obtenues on trace la courbe cumulative sur un diagramme (figure n°:12).

e) Aptitude à l'expansion

- La position de la droite et du point représentatifs de l'argile ARG4 dans le diagramme de CLEW et dans les domaines d'expansion est donnée par les figures n°:13 et 14.

Sur le diagramme de CLEW, à part la très forte proportion en oxydes de fer, les autres valeurs sont dans les limites admises. Le cri-

tère de vitrification $\frac{K_2O + Na_2O}{CaO + MgO} = 2,40$ est respecté, mais la forte te-

neur en Fe_2O_3, FeO favorise l'apparition précoce d'une faible viscosité. L'argile ARG4 se trouve dans les domaines d'expansion, avec une tendance à la richesse en fondants.

- Du point de vue composition minéralogique, la nature essentiellement illitique de cette argile, assure une bonne réponse à l'expansion. La richesse en oxyde de fer des minéraux accessoires est aussi favorable au gonflement.

- En ce qui concerne la granulométrie, la forte proportion de particules inférieures à 0,05mm (plus de 95%) est un facteur favorable à l'expansion.

- L'utilisation dans l'industrie de cette argile pour la fabrication de granulats légers, témoigne de la très bonne aptitude de cette argile au gonflement. Des essais préliminaires dans la flamme ont confirmé cette bonne aptitude pour cet autre mode de cuisson.

5) Verre utilisé comme ajout (V)

Lors de nos essais nous utilisons comme ajout une poudre de verre. La proportion de cet ajout pourra être très importante c'est pour

cela que nous donnons les caractéristiques essentielles de ce verre.

a) Composition chimique

La composition chimique exprimée en pourcentage d'oxydes est:

silice	SiO ₂	69,40%
alumine	Al ₂ O ₃	0,44%
oxydes ferriques	Fe ₂ O ₃	0,54%
fondants et divers	CaO	10,32%
	MgO	3,63%
	K ₂ O	0,19%
	Na ₂ O	12,00%
	TiO ₂	0,05%
Total		96,57%

b) Analyse granulométrique

Le verre est broyé très finement. Nous ne nous intéressons qu'à la fraction inférieure à 0,1mm qui, après tamisage, représente 50,4% de l'ensemble des particules. Nous utilisons la méthode de sédimentation pour l'étude de la granulométrie, mais cette fois nous n'ajoutons pas de défloculant.

Diamètre des particules	Poids des particules inférieures à	% cumulé
0,1mm	-	100%
0,05mm	0,0583g	58,3%
0,02mm	0,0289g	28,9%
0,005mm	0,0029g	2,9%
0,002mm	0,0021g	2,1%

c) Rôle d'ajout

- Ce verre est très riche en CaO et MgO ce qui lui assure un bas point de fusion, voisin de 1000°C. Nous cherchons à diminuer le plus possible le temps de cuisson dans la flamme, nécessaire à l'expansion d'argile. L'ajout du verre en quantité importante, jusqu'à 50%, à une argile, entraînant la diminution du point de fusion, favorise l'apparition précoce d'une phase visqueuse. De plus la teneur en Na₂O qui est importante dans le verre conserve à cette phase une viscosité élevée. On aura donc possibilité de formation de vacuoles à une température plus basse.

- La granulométrie est relativement bonne puisque 58% des parti-

cules sont inférieures à 0,05mm.

Après l'étude des matériaux utilisés pour l'expansion, nous allons voir les modes de cuisson que nous aurons l'occasion d'utiliser.

II - MATERIEL DE CUISSON EN LABORATOIRE.

Lors de nos essais en laboratoire nous utiliserons deux modes de cuisson des argiles.

1) Cuisson au four

Le four utilisé est un four électrique à tube cylindrique en silite permettant d'atteindre des températures voisines de 1500°C, en marche continue. Il possède une zone de haute température assez étroite, le gradient de température varie rapidement à l'intérieure du tube.

a) Mesure de la température

Elle est faite par l'intermédiaire d'un thermocouple situé à l'extérieur du tube dans la zone où la température est la plus haute. La figure n°:16 permet d'obtenir, à l'aide de la correction, la température à l'intérieur du tube au même niveau c'est à dire dans la zone chaude.

b) Mode de cuisson

Les échantillons à expander sont posés dans un godet réfractaire dont le fond est rempli d'alumine finement broyée, ce qui évite les phénomènes de collage des granules avec la paroi. Le godet est introduit dans le tube. La cuisson des échantillons est assez homogène, seule la zone en contact avec l'alumine est légèrement moins cuite. Le gradient de température variant très fort le long du tube, la coupelle réfractaire est toujours placée au niveau de la zone de mesure des températures, à la même distance d'un des bord du tube. Au maximum deux échantillons sont cuits à la fois, ils sont toujours placés aux mêmes endroits dans le godet.

La circulation de l'air se fait facilement dans le tube ce qui implique que l'atmosphère de cuisson est oxydante.

2) Cuisson à la flamme

La flamme utilisée est celle d'un brûleur (Meker) pipe à air

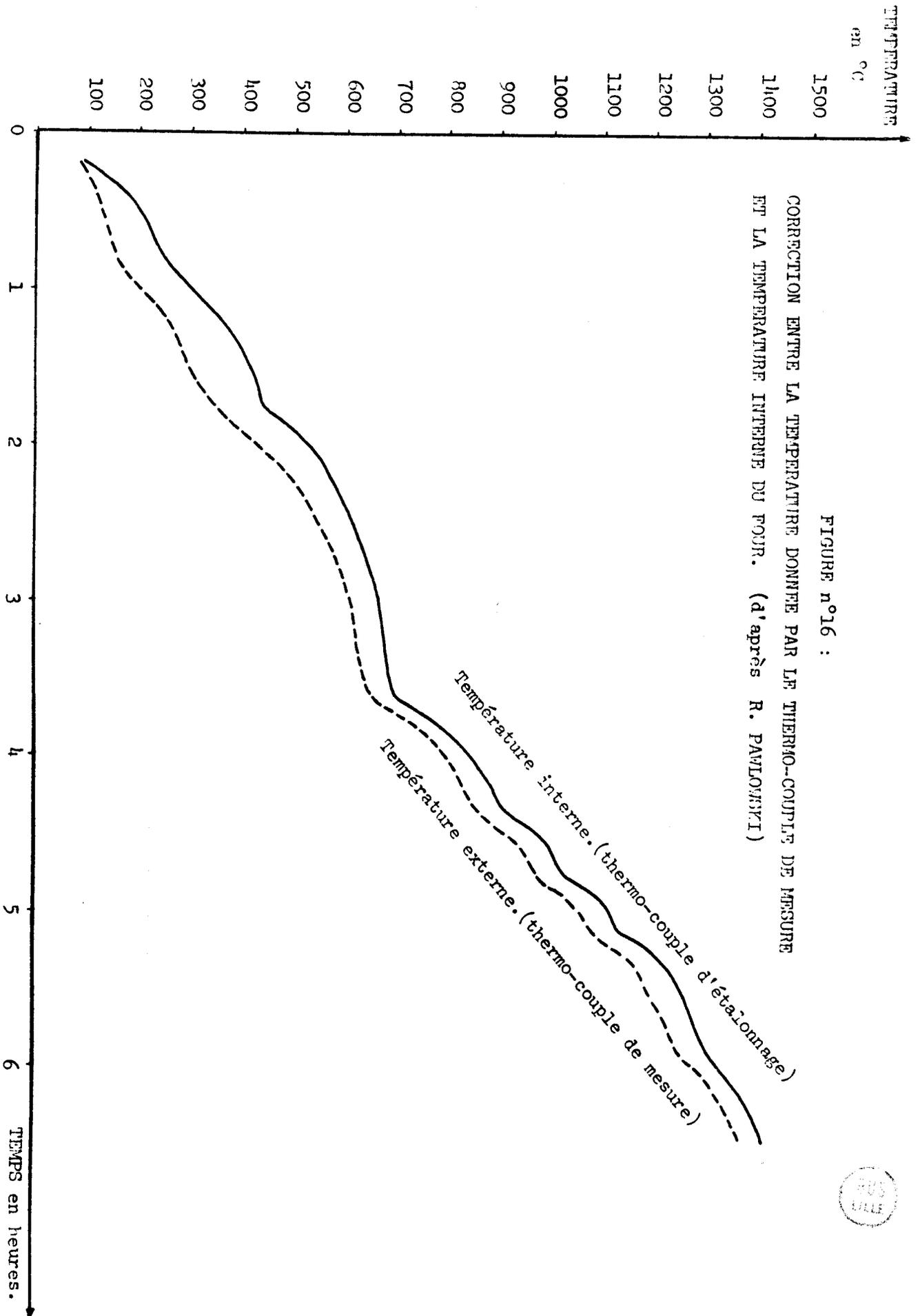


FIGURE n°16 :
CORRECTION ENTRE LA TEMPERATURE DONNEE PAR LE THERMO-COUPLE DE MESURE
ET LA TEMPERATURE INTERNE DU FOUR. (d'après R. PAVLOVSKI)



soufflé. La température maximale de la flamme est voisine de 1300°C mais elle n'est représentée que dans un très petit volume de celle-ci.

a) Température de cuisson

La figure n°:17 donne les courbes isothermes de la flamme que nous utilisons. Une mesure plus précise de la température a été faite avec le thermocouple utilisé précédemment. Elle a été effectuée après plusieurs dizaines de minutes de fonctionnement du brûleur, lorsqu'il a atteint son rendement maximum. On vérifie que cette température reste constante durant une demi-heure.

La valeur maximum déterminée est voisine de 1300°C. Elle est obtenue uniquement lorsque la flamme ne se trouve pas dans des conditions d'excès d'air, d'où le caractère faiblement oxydant de l'atmosphère de cuisson.

b) Mode de cuisson

Les échantillons sont fixés à l'extrémité d'un fil de chromel et sont placés dans la zone la plus chaude de la flamme là où se trouvait le thermocouple de mesure. Pour homogénéiser la cuisson, les échantillons sont animés d'un mouvement de rotation, ainsi toute la surface reçoit le flux de gaz chaud. Ce mode de cuisson sera utilisé pour les essais décrits dans les chapitres 3 et 4.

Nous avons vu dans la description des matériaux utilisés pour nos essais, qu'ils convenaient parfaitement pour l'expansion mais qu'il était nécessaire de préciser les possibilités de cuisson des schistes houillers dans la flamme et notamment l'expansion sans décarbonation préalable.

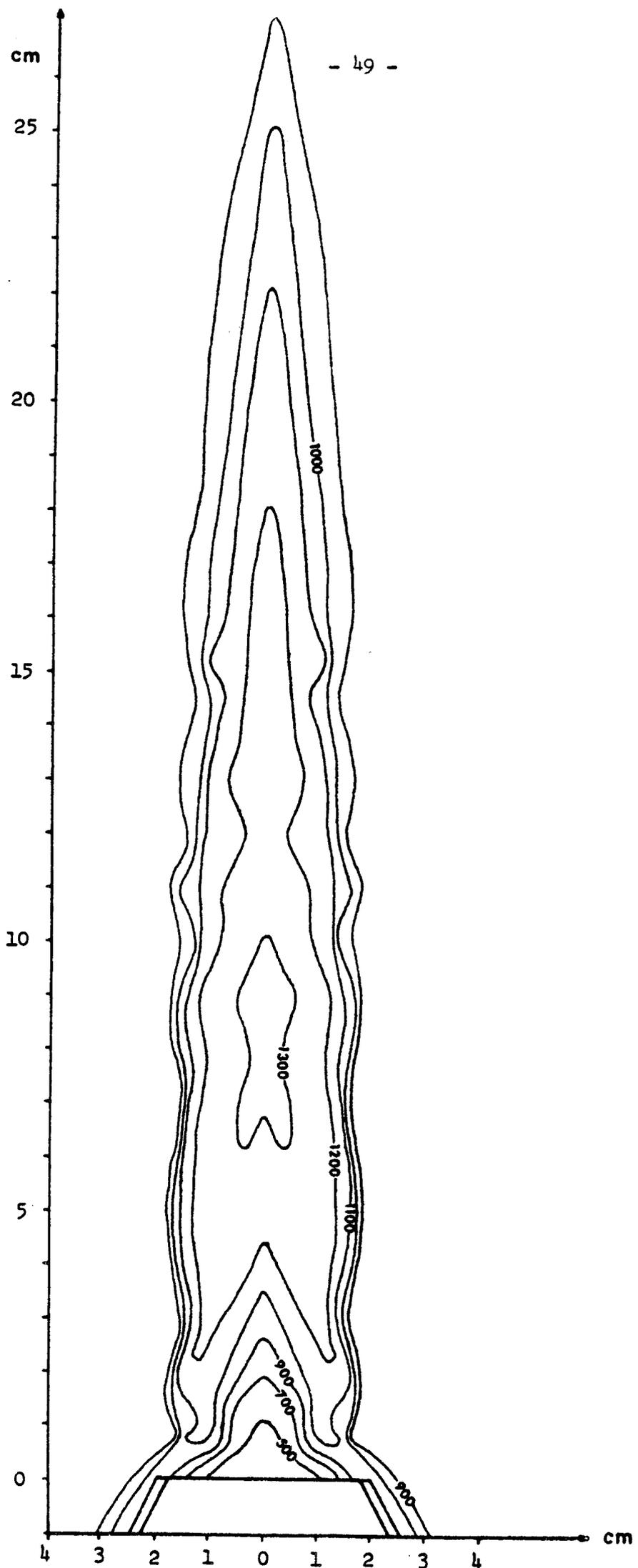


FIGURE n°17 : CARACTERISTIQUES THERMIQUES DE LA FLAMME DU BRULEUR MEKER SOUFFLE HAUTE PRESSION.



CHAPITRE TROISIEME

EXPANSION DES SCHISTES HOILLERS DANS LA FLAMME

EXPANSION DES SCHISTES HOUILLERS DANS LA FLAMME

Les essais effectués par les houillères du bassin du Nord et du Pas de Calais sur les possibilités d'expansion des schistes houillers, ont montré, entr'autres, que la combustion du charbon contenu dans les schistes, lors de l'expansion, aboutissait à un gain sur la consommation thermique, en effet celle-ci représente la moitié de celle nécessaire à l'expansion d'une argile.(8)

Mais l'expansion des schistes houillers, dans un four rotatif, se fait en suivant une ligne thermique assez complexe durant la cuisson.

Pour un schiste déterminé, il faut suivre un diagramme thermique précis.(7)

1er four :

Températures, 0 à 700°C ; Durée 0 à 35 mn (Préchauffage)

2 ème four :

Températures, 700°C à 980°C ; Durée 5 mn)
Température constante 980°C ; Durée 95 mn) (Décarbonation)

3 ème four :

Températures, 980°C à 1300°C ; Durée 20 mn (Préexpansion)

4 ème four :

Températures, 1300°C à 1400°C ; Durée 5 mn)
Température, 1400°C ; Durée 5 mn) (Expansion)

Dans le but de trouver un matériau s'expansant rapidement dans la flamme nous allons étudier la possibilité d'expansion directe des schistes houillers dans la flamme sans décarbonation préalable. L'apport thermique que le carbone du schiste est susceptible de nous fournir permettra peut-être d'obtenir une expansion rapide.

Si l'expansion s'avère difficile ou même impossible, nous étudierons tout d'abord l'influence de certains ajouts et les possibilités d'expansion des schistes dans la flamme après décarbonation.

I - CUISSON DIRECTE DES SCHISTES HOUILLERS DANS LA FLAMME.

- La décarbonation des schistes ne peut se faire qu'à une température où la porosité du granule est encore suffisamment ouverte pour que les cheminements gazeux puissent se faire encore aisément.

- Les essais de P. GAUDON (1975) (29) d'expansion de schistes houillers de terrils de St Etienne, par choc thermique au four, sans préchauffage, en

atmosphère oxydante, ont montré que l'expansion ne se faisait pas.

- Pour nos essais, nous allons nous mettre dans des conditions différentes.

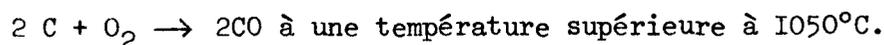
+ Nous allons utiliser pour la cuisson une flamme dont l'atmosphère est nettement moins oxydante que celle du four.

+ Nous utiliserons aussi des granules de taille plus réduite.

- Ces conditions de cuisson devraient normalement aboutir aux faits suivants :

+ Le fer est relativement abondant dans les schistes houillers, essentiellement sous forme de sidérite, de pyrite, de magnétite et d'hématite.

En atmosphère de cuisson peu oxydante, il y a quand même oxydation du carbone qui libère du gaz carbonique (CO_2) et de l'oxyde de carbone (CO) qui sont des réducteurs puissants.



Le fer est réduit.



La sidérite est rapidement transformée en wustite

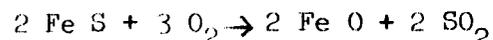


Lors d'une cuisson lente la wustite peut être oxydée en hématite et en magnétite, mais durant un choc thermique cette série de réactions se produit plus difficilement.

La pyrite, elle, se dissocie en pyrrothine



La pyrrothine peut, dans la mesure où l'oxygène est présent, s'oxyder.



La wustite (FeO) a une température de fusion relativement faible 1350°C , mais, surtout, on note que le système ternaire FeO, Fe_2O_3 , SiO_2 , possède une ligne cotectique à 1178°C pour le couple FeO - SiO_2 .

Le fer, à l'état divalent, devrait donc faciliter la fusion, on pourra obtenir rapidement une phase visqueuse où des vacuoles gazeuses se développeront.

+ La taille réduite des échantillons, quant à elle, permettra d'obtenir un choc thermique très violent diminuant le plus possible le gradient de température à l'intérieur des granules. De plus la température de cuisson qui est plus élevée 1300°C (au lieu de 1250°C des expériences de GAUDON) doit encore accentuer les effets du choc thermique.

Comme l'a noté HOFFMAN (1971) (37) un choc thermique violent peut déplacer les réactions libératrices de gaz vers les hautes températures.

La décarbonation sera, certes, incomplète mais la quantité de gaz dégagée devrait toutefois être suffisante.

- Donc la cuisson, à la flamme, par choc thermique devrait aboutir, à l'abaissement de la température d'apparition de la phase visqueuse, à l'augmentation des températures de dégagement gazeux, ce qui devrait avoir pour résultat l'obtention de granules bien expansés.

1) Préparation des granules

Les schistes houillers, finement broyés, sont mélangés à de l'eau. La pâte obtenue est extrudée au travers d'une filière. Le cylindre réalisé est découpé en tronçons dont la longueur est voisine du diamètre.

GAUDON (1979) (29) avait utilisé des granules dont le diamètre était de 8 mm et la hauteur de 10 mm. Pour les raisons données ci-dessus nous avons diminué, de manière importante, les dimensions des granules. Pour des facilités de manipulation, mais surtout d'observation des échantillons cuits nous avons fixé les dimensions des granules à 3 mm de diamètre et à une hauteur variant de 2 à 4 mm.

Les échantillons, ainsi préparés, sont fichés sur un fil de chromel et présentés à la flamme.

2) Cuisson des schistes

Des essais préliminaires nous ont montré que les granules cuits sont fortement magnétiques. Ils sont attirés par un petit aimant et, même, certains adhèrent à cet aimant.

Ce magnétisme est essentiellement dû à la présence de magnétite dans les granules.

La magnétite témoigne de l'état de réduction du fer, lors de la cuisson. Ce phénomène magnétique va donc pouvoir nous donner des indications sur le développement des réactions après la cuisson.

Par une manipulation simple, nous aurons donc une idée de l'intensité du magnétisme en estimant l'intensité de l'attraction entre aimant et granules cuits.

Nous considérons que :

+ l'attraction est forte lorsque tous les échantillons sont retenus par l'aimant.

+ L'attraction est moyenne lorsque seulement quelques échantillons

sont retenus par l'aimant.

+ L'attraction est faible lorsque les échantillons ne sont qu'attirés par l'aimant.

Nos essais sont faits pour différents temps de cuisson allant de 30 s à 10 mn. Plusieurs granules sont cuits à chaque fois.

a) 30 s de cuisson

- Extérieurement, les échantillons ont perdu leur couleur foncée. La surface peut être grésifiée, elle présente alors des fentes de retrait ou elle peut être vitrifiée et montre des cicatrices de vacuoles éclatées. Par endroits, on note des taches plus sombres, elles correspondent à des éléments bien vitrifiés.

- En section, on voit une fine pellicule externe de teinte claire, ensuite il y a une couche peu épaisse où la grésification est bonne enfin le coeur est fritté. Donc, seule, la pellicule superficielle s'est trouvée à l'état visqueux, le coeur n'a été que fritté. L'attraction de l'aimant est moyenne.

b) 60 s de cuisson

- La surface des granules est bien vitrifiée avec un verre à éclat brillant. Elle est fortement irrégulière avec présence d'éléments très clairs en relief et de traces de vacuoles éclatées.

- En coupe on distingue toujours une fine pellicule claire renfermant de fines vacuoles gazeuses. Dans le coeur, qui est grésifié, on peut noter la présence d'éléments plus clairs dans une matrice sombre.

- L'attraction de l'aimant est moyenne.

c) 3 mn de cuisson

- La surface des échantillons présente toujours le même aspect, le verre est un peu moins brillant.

- En coupe, la pellicule superficielle est plus épaisse et renferme des vacuoles un peu plus grosses. Au voisinage de cette pellicule, le coeur sombre présente quelques vacuoles. Au centre la masse est grésifiée, les éléments plus clairs, déjà différenciés pour 60 s de cuisson, renferment de petites vacuoles gazeuses.

- L'attraction de l'aimant est forte.

d) 5 mn de cuisson

- Extérieurement, l'aspect est identique.

- En coupe, on note surtout le léger développement de la pellicule superficielle

qui renferme des vacuoles plus grosses.

- L'attraction de l'aimant est forte.

e) 10 mn de cuisson

- La surface est très fortement vitrifiée avec un verre plutôt mat. La coloration est plus sombre. Les cicatrices de vacuoles éclatées sont moins nombreuses. Mais il y a toujours présence d'éléments clairs en relief.

- En coupe, la pellicule superficielle est plus épaisse et renferme des vacuoles de taille importante. Le coeur est plus restreint, on ne distingue plus les éléments plus clairs.

- L'attraction de l'aimant est forte.

f) Commentaires

- Comme nous le voyons, l'expansion des schistes houillers directement dans la flamme est excessivement difficile. Ce n'est qu'au bout de 10 mn de cuisson que l'épaisseur de la pellicule superficielle devient assez importante. Mais ce temps de cuisson est très long et nous éloigne de ce que nous recherchons, c'est-à-dire une cuisson dont le temps ne dépasse pas la minute.

- Le déroulement des réactions physicochimiques que nous avons envisagé ne s'est donc pas produit. Les phénomènes d'expansion ne se développent que dans la pellicule superficielle et aux abords de celle-ci.

- Le coeur des granules n'a pas atteint une viscosité suffisante. Les réactions qui auraient dû aboutir à une diminution de la viscosité n'ont pas eu lieu, les échantillons sont dans l'ensemble fortement magnétiques ce qui témoigne de l'abondance de la magnétite, qui n'a pas du être transformée en wustite, wustite qui, rappelons le, favorise l'apparition précoce d'une faible viscosité.

- Le développement en épaisseur de la pellicule superficielle bien vitrifiée est très lent. En fait, contrairement à ce que nous espérions, il semble qu'il y ait, à l'intérieur des granules, durant la cuisson, un très fort gradient de température. Ce gradient nous semble en relation directe avec la présence du charbon contenu dans les schistes. La baisse de la viscosité et les dégagements gazeux n'ayant lieu que dans la zone claire, c'est-à-dire dans la zone décarbonée.

La conductibilité thermique nettement plus faible du carbone amorphe peut être à l'origine de ce fort gradient. Le tableau ci-dessous permet de voir que le carbone amorphe est 10 fois moins conducteur que le schiste.

Conductibilité thermique	: du carbone amorphe	: du schiste
à 273,2 K	: $1,5 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$: $1,9 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
à 373,2 K	: $1,82 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$: $1,54 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Ce carbone, gênant, n'a pu être oxydé en profondeur, car très rapidement, par la formation d'une pellicule externe très fluide, le coeur des échantillons se trouve plus difficilement en relation avec l'atmosphère de la flamme.

- L'oxydation du charbon qui aurait pu nous fournir un apport calorifique supplémentaire est une réaction beaucoup trop lente pour le but que nous recherchons.

- Comme nous avons tout de même obtenu un début d'expansion pour 10 mn de cuisson, nous allons envisager l'influence d'ajout et notamment nous allons voir si par des ajouts judicieux, il est possible de diminuer le temps de cuisson tout en améliorant l'expansion. GAUDON (1975) a montré que l'ajout de chlorure de calcium facilite l'expansion des schistes houillers décarbonés. Nous allons donc envisager ce type d'ajout pour nos essais de cuisson directe dans la flamme.

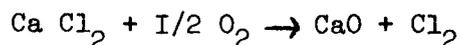
3) Cuisson du schiste avec ajouts

a) Ajout de chlorure de calcium

- GAUDON (1975) (29) a montré que jusqu'à 5 % le chlorure de calcium se prêtait bien au rôle d'ajout d'expansion.

- Le chlorure de calcium est un sel à bas point de fusion, 782°C.

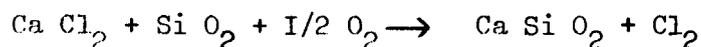
Selon P. PASCAL (1967) (46) le chlorure de calcium se décompose dès sa température de fusion.



Dès 425°C et en présence d'eau,



Dès 800°C on peut avoir formation de silicates monocalciques.



Donc, aux températures d'expansion, il est probable que la plus grande partie de chlorure de calcium a disparu pour donner de la chaux, libre ou combinée, ce qui favorise une fusion rapide.

- L'ajout de chlorure de calcium devrait permettre d'obtenir une diminution plus rapide de la viscosité, notamment dans le coeur des échantillons cuits, qui sans ajout n'était que fritté. Nous nous sommes arrêtés à deux proportions d'ajout 5 % considéré par GAUDON comme un maximum et 2 % qui est une valeur intermédiaire.

α) 2% de chlorure de calcium

- Les premiers essais ont été faits pour une minute de cuisson.

Extérieurement, les échantillons sont très sombres, la vitrification est très nette. La surface est très tourmentée avec de nombreuses cicatrices de vacuoles éclatées et la présence d'éléments clairs en relief renfermant des vacuoles visibles par transparence.

En coupe, les échantillons sont caractérisés par une pellicule externe claire où se développent de petites vacuoles dans les renflements. Le coeur est sombre, il est fritté et présente de petites veinules un peu moins sombres renfermant de fines vacuoles.

L'attraction de l'aimant est forte.

- Ensuite, des essais pour cinq minutes de cuisson ont été faits.

La surface des échantillons est fortement vitrifiée. La coloration, peut être un peu moins sombre, est plus uniforme. Les éléments clairs étant difficilement discernables. Il y a de nombreuses traces de vacuoles éclatées.

En coupe, les échantillons présentent un coeur sombre fritté entouré par une masse claire et vitreuse dans laquelle se développent des vacuoles de dimensions variables.

L'attraction de l'aimant est moyenne.

- L'expansion est toujours excessivement difficile et longue mais on peut noter que la présence de veinules plus claires renfermant de petites vacuoles pour 1 mn de cuisson témoigne tout de même une tendance à une meilleure expansion. Pour 5 mn de cuisson la pellicule superficielle, fortement vitrifiée, est plus développée que pour les échantillons sans ajout. De plus le magnétisme plus faible, témoignant d'une plus grande transformation de la magnétite, semble en accord avec le développement de la phase vitreuse.

- L'ajout de 2 % de CaCl_2 a un effet bénéfique sur l'expansion mais la durée de la cuisson est toujours beaucoup trop importante ce qui nous éloigne de notre impératif essentiel un temps de cuisson très court.
- Nous allons voir si l'ajout d'une quantité plus importante de chlorure de calcium nous rapproche de cet impératif.

β) 5% de chlorure de calcium

- Comme nous recherchons une expansion rapide, nous n'étudierons que les effets d'un temps de cuisson très court, 30 secondes.
- Extérieurement l'aspect est très proche de celui des échantillons additionnés de 2 % de CaCl_2 cuits 1 mn. L'ensemble de la surface est bien vitrifiée. En section on distingue la pellicule bien vitrifiée et dans le coeur fritté et sombre, il existe des îlots de teinte légèrement plus claire dans lesquels se développent des fines vacuoles.
- L'attraction de l'aimant est forte.
- L'ajout de 5 % de Ca Cl_2 ne nous a pas permis d'obtenir une expansion rapide. On peut quand même noter que cette quantité d'ajout aboutit en un temps plus court à un résultat similaire à celui obtenu pour 2 % d'ajout et 1 mn de cuisson.

b) Commentaires

Nous pensons par l'adjonction de chlorure de calcium favoriser l'apparition d'une phase à viscosité relativement faible à des températures légèrement plus basses. En fait nous n'avons que favorisé l'apparition d'une phase plus fluide à la périphérie des échantillons. Le coeur reste fritté.

Il semble donc que le gradient de température reste toujours important. Nous pouvons même nous demander si les effets bénéfiques de l'ajout, apport de fondant, ne sont pas compensés par la mise en place précoce d'une phase vitreuse à la périphérie. En effet cette phase vitreuse qui se développe très tôt, isole rapidement le coeur des échantillons de l'atmosphère de la flamme et donc ralentit entr'autres l'oxydation du carbone. De plus, le verre, qui a une conductibilité thermique faible, et, qui se forme très rapidement à la surface des granules, peut aussi participer à la mise en place du gradient de température au sein des échantillons.

4) Conclusions

- Ces essais d'expansion des schistes houillers directement dans la flamme n'ont pas donné les résultats escomptés.
- La présence de carbone en trop grande quantité est le facteur prédominant de cette mauvaise expansion. Il entraîne la mise en place d'un important gradient de température au sein des échantillons ce qui ne permet pas durant une cuisson rapide le développement d'une expansion homogène.
- L'apport d'ajout favorable à l'expansion n'entraîne que de minimes améliorations. Le temps de cuisson nécessaire à un début d'expansion restant exclusivement long.
- On peut tout de même noter que le traitement que nous avons envisagé est plus efficace que la cuisson au four. En effet GAUDON (1975) (29) pour 20 mn de cuisson au four électrique à 1250°C n' avait obtenu que des échantillons compacts et denses présentant une fine peau noire avec des grosses bulles et cette peau était très fragile.

Nos essais ont abouti après 10 mn de cuisson à la flamme à 1300°C à l'obtention de granules caractérisés par une pellicule superficielle claire, renfermant des vacuoles gazeuses, fortement vitrifiée et d'épaisseur relativement importante par rapport au diamètre des échantillons (de l'ordre de 1/4 du diamètre) ce qui lui confère une assez bonne résistance.

Donc, le carbone en trop grande quantité est néfaste à l'expansion. Il serait intéressant de voir si après décarbonation, les schistes peuvent constituer un matériau dont l'expansion dans la flamme est rapide et importante.

II - CUISSON DES SCHISTES HOUILLERS DANS LA FLAMME APRES DECARBONATION

- Pour la décarbonation des schistes houillers, plusieurs modes opératoires peuvent être envisagés.
- La décarbonation au four permet de faire varier la température et l'atmosphère de cuisson. Le milieu oxydant devrait aboutir à une oxydation du carbone homogène dans tout l'échantillon. Le milieu réducteur devrait permettre, quant à lui, d'obtenir du fer à l'état divalent dans l'ensemble du granule.

- La décarbonation dans la flamme, dans la partie haute à températures plus faibles, avec une atmosphère de cuisson faiblement oxydante devrait aboutir à un compromis entre les deux modes de décarbonation au four.

1) Décarbonation au four

- Il s'agit d'un four électrique tubulaire qui permet, grâce à un thermostat, d'avoir des températures constantes.
- Les échantillons sont mis dans une coupelle pour être introduits dans le four. Pour que la décarbonation soit efficace il faut qu'elle soit faite à une température inférieure à celle du point de frittage, ainsi la porosité des granules reste ouverte. Pour les schistes houillers du bassin du Nord et du Pas de Calais, le point de frittage est proche de 1200°C, nous avons donc choisi des températures inférieures. Nous nous sommes limités à 4 températures, 500°C, 600°C, 700°C et 900°C.
- Des essais préliminaires nous ont conduit à fixer le temps de décarbonation à une heure. On obtient ainsi, pour les différentes températures que nous envisageons, des granules homogènes bien décarbonés.
- La décarbonation en milieu oxydant se fait dans le four où circule un fort courant d'air, les échantillons sont placés dans une coupelle dont le fond, spécialement ajouré, facilite cette circulation d'air entre les échantillons.
- Pour la décarbonation en milieu réducteur, les deux extrémités de l'enceinte du four sont fermées et les échantillons sont préchauffés en présence d'une coupelle remplie de charbon.

a) Atmosphère oxydante

L'air qui circule dans le tube du four, assure une bonne oxydation du carbone. Nous allons ici aussi envisager l'étude d'échantillons sans ajout et avec ajout de chlorure de calcium.

∞) Schiste sans ajouts

- Après cuisson à la flamme et quelque soit le temps de décarbonation, la coloration générale des échantillons est gris clair, la surface est très tourmentée, avec des éléments plus clairs en relief et des cicatrices de vacuoles éclatées.
- Nous avons fait des essais pour différentes températures de décarbonation et pour différents temps de cuisson.

Pour chaque cas étudié, nous notons les caractéristiques suivantes des granules :

intensité de la vitrification de la surface.

- + faible : lorsque la pellicule vitrifiée est peu épaisse et les cicatrices de vacuoles éclatées sont rares.
- + moyenne : lorsque la pellicule vitrifiée est plus épaisse et les cicatrices de vacuoles éclatées sont plus nombreuses et plus profondes.
- + forte : lorsque la pellicule vitrifiée est épaisse, le verre transparent est riche en très petites vacuoles et lorsque les cicatrices sont profondes et nombreuses.

Taille des vacuoles

- + petites : lorsque leur taille est voisine du $1/10$ du rayon du granule.
- + moyennes : lorsque leur taille est voisine du $1/5$ du rayon.
- + grosses : lorsque leur taille est voisine du $1/3$ du rayon

Densité des échantillons

Pour obtenir la densité, nous avons déterminé les dimensions moyennes des granules et mesuré leur poids ce qui nous a permis de calculer les densités approchées.

Attraction magnétique

- définie dans ce chapitre I.2.

Ces éléments, qui sont en fait ceux qui varient le plus et donc différencient les granules, sont reportés dans le tableau n° 5 et donnent une idée satisfaisante de l'intensité de l'expansion.

- A partir de ce tableau, nous pouvons tirer quelques conclusions.

. L'intensité de la vitrification de la surface ne semble dépendre que de la durée d'exposition à la flamme, plus le temps de cuisson est long, plus la vitrification de la surface est forte, généralement associée à la présence de vacuoles éclatées.

. Les autres paramètres sont liés à la fois au temps de cuisson et à la température de décarbonation.

. On peut noter tout de suite que la décarbonation à 900°C ne permet pas d'obtenir des granules expansés, la densité est nettement supérieure à I, les vacuoles sont peu nombreuses, le magnétisme est fort. La cuisson à 900°C a entraîné la perte du pouvoir d'expansion. L'étude aux rayons X des granules préchauffés montre que l'hématite est abondante, ce

Température de décarbonation	Temps de cuisson	Vitrification de la surface	Taille et nombre de vacuoles	Densité	Magnétisme
500 °C	10 s	faible	-petites nombreuses, plus grosses à la périphérie.	sup. 1	fort
	15 s	moyenne	-petites nombreuses, quelques moyennes.	0,95	fort
	30 s	forte	-petites, moyennes.	0,87	moyen
600 °C	15 s	moyenne	-petites et moyennes.	0,87	fort
	30 s	forte	-moyennes nombreuses.	0,87	moyen
700 °C	30 s	forte	-petites nombreuses, quelques moyennes.	1	fort
	60 s	très forte	-moyennes nombreuses, quelques grosses.	0,7	moyen
900 °C	60 s	très forte	-quelques petites, surtout des fentes de retrait.	très sup. 1	fort

TABLEAU n°5 : EVOLUTION DE L'EXPANSION DES SCHISTES HOUILLERS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DECARBONATION ET DU TEMPS DE CUISSON. (décarbonation oxydante)

% d'ajout Température de décarbonation	Temps de cuisson	Vitrification de la surface	Taille et nombre de vacuoles	Densité	Magnétisme
2% CaCl ₂ 600 °C	10 s	faible	-petites nombreuses	0,90	fort
	15 s	moyenne	-moyennes assez nombreuses	0,87	moyen
	30 s	forte	-moyennes assez nombreuses	0,80	faible
5% CaCl ₂ 700 °C	10 s	faible	-nombreuses moyennes	0,70	moyen
	15 s	moyenne	-nombreuses moyennes quelques grandes	0,65	faible
	30 s	forte	-très nombreuses moyennes	0,52	Faible à très faible
5% CaCl ₂ 900 °C	30s	forte	-nombreuses petites	0,67	moyen

TABLEAU n°6 : EVOLUTION DE L'EXPANSION DES SCHISTES HOUILLERS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DECARBONATION, DU POURCENTAGE D'AJOUT EN CaCl₂ ET DU TEMPS DE CUISSON. (Décarbonation oxydante)

BUS
LILLE

qui entraîne l'augmentation de la température de mise en place de la phase visqueuse. Lors de la cuisson à la flamme, l'hématite très abondante est réduite en magnétite tandis que la magnétite peu abondante est réduite en wustite. Ce qui fait que l'on obtient des granules fortement magnétiques.

. Pour les autres températures de décarbonation, l'hématite est moins abondante et la magnétite l'est plus dans les granules préchauffés, durant la cuisson dans la flamme, la magnétite est réduite en wustite qui favorise l'apparition d'une phase visqueuse à basse température. Plus la cuisson est longue, plus le magnétisme est faible et meilleure est l'expansion.

. La décarbonation à 600°C donne des résultats satisfaisants puisque pour des temps de cuisson relativement courts, 15 s et 30 s, on obtient une assez bonne expansion avec des granules dont la densité est voisine de 0,8.

β) Schistes houillers avec ajout de Ca Cl₂

- Le chlorure de calcium étant un fondant puissant, doit permettre de faciliter le développement d'une faible viscosité lors de la cuisson. Nous avons conservé comme ajout les valeurs de 2 % et 5 %

Pour 2 % d'ajout, nous avons pris comme température de décarbonation 600°C qui a donné de bons résultats pour les essais sans ajouts.

Pour 5 % d'ajout, nous avons augmenté la température de décarbonation (700°C). En effet, l'ajout plus important de Ca Cl₂ entraîne une diminution de la porosité des granules, ce qui nous amène à augmenter la température de décarbonation pour assurer une bonne oxydation du carbone.

- Les échantillons obtenus après cuisson à la flamme ont dans l'ensemble le même aspect, la coloration est gris clair. Les caractéristiques essentielles qui permettent de les différencier sont rassemblées dans le tableau n° 6.

- L'essai de cuisson d'échantillons de schiste houiller plus 5 % de CaCl₂ décarboné à 900°C n'a été fait que pour préciser les effets de la décarbonation à cette température. Il semble bien qu'on aboutisse à la formation de granules décarbonés à caractère plus réfractaire mais où les réactions libératrices de gaz sont toujours potentielles puisqu'il suffit d'un ajout de fondant pour obtenir l'expansion.

- La vitrification est plus poussée pour 5 % d'ajout mais elle dépend surtout du temps de cuisson.

- Plus le temps de cuisson est long, meilleure est l'expansion et plus

faible est le magnétisme. La diminution du magnétisme est sans aucun doute liée à la réduction de la magnétite en wustite qui favorise la mise en place d'une phase faiblement visqueuse où les vacuoles peuvent se développer.

- L'ajout de chlorure de calcium permet d'obtenir des granules parfaitement bien expansés surtout avec 5 % d'ajout. Le chlorure de calcium a parfaitement joué son rôle de fondant et a ainsi permis le développement plus important des vacuoles gazeuses.

La décarbonation en atmosphère oxydante donne des granules qui, après cuisson à la flamme, présentent une expansion relativement bonne. L'ajout de chlorure de calcium (5 %) permet d'obtenir une très bonne expansion pour un temps de cuisson n'excédant pas 30 s.

Des granules de schistes houillers additionnés de 5 % de Ca Cl_2 , décarbonés en atmosphère oxydante à 700°C pendant une heure, pourront constituer un bon matériau de base pour des essais d'expansion dans la flamme, que ce soit en laboratoire ou dans une flamme de type industriel.

b) Atmosphère réductrice

- La présence de charbon dans l'enceinte du four, fermé aux deux extrémités assure une bonne réduction de l'atmosphère du four et donc une bonne précuisson réductrice des granules.

- Nous avons aussi étudié la cuisson à la flamme pour des échantillons avec et sans ajout de chlorure de calcium.

Sans ajout, la décarbonation a été faite à 600°C , les temps de cuisson à la flamme sont de 10 s, 15 s et 30 s.

Avec ajout de 5 % de Ca Cl_2 , la décarbonation a été faite à 700°C , les temps de cuisson dans la flamme sont de 10, 15 et 30 s.

- Extérieurement les échantillons présentent le même aspect que ceux préchauffés en atmosphère oxydante. Quelque soit le type d'échantillon avec ou sans ajout, la vitrification de la surface augmente avec le temps de cuisson dans la flamme. La densité est voisine de 1 pour les granules sans ajout et proche de 0,75 pour les granules avec ajout et ce, sans grande variation pour les différents temps de cuisson. Le magnétisme est fort pour tous les échantillons sans ajout et faible pour ceux additionnés de chlorure de calcium.

- Ce que l'on doit surtout noter, c'est que la répartition et le développement des vacuoles varient pour les mêmes conditions d'un échantillon à l'autre. Ainsi pour les schistes houillers plus 5 % Ca Cl_2 décarbonés à 700°C pendant une heure et cuits pendant 30 s à la flamme, certains échantillons présentent un coeur très sombre non expansé, autour il y a une zone plus claire où se développent des vacuoles de tailles moyennes et ensuite on trouve une zone périphérique plus claire encore, dans laquelle les vacuoles sont plus petites, d'autres échantillons ne présentent qu'une zone centrale plus sombre où les vacuoles sont plus petites.
- L'hétérogénéité des granules cuits laisse à penser que la décarbonation n'est pas parfaite notamment dans la zone centrale, et surtout qu'elle varie d'un échantillon à l'autre pour une même température de pré-cuisson.

La réduction incomplète de l'hématite lors du préchauffage au four se poursuit lors de la cuisson dans la flamme ce qui explique le fort magnétisme des granules obtenus sans ajout.

L'ajout de chlorure de calcium en favorisant l'apparition d'une phase vitreuse accélère la disparition de la magnétite.

- Les granules obtenus après décarbonation en atmosphère réductrice et cuisson à la flamme, du fait de leur trop grande hétérogénéité ne semblent pas pouvoir être utilisés pour des essais ultérieurs d'expansion. En effet nous devons pouvoir être sûrs que tous granules utilisés pour un type d'expérience sont identiques ce qui n'est pas le cas après décarbonation dans une atmosphère qui devrait être réductrice.

c) Conclusions

De cette étude de décarbonation au four nous pouvons retenir plusieurs éléments.

. Si l'obtention d'une atmosphère de décarbonation parfaitement oxydante est sûre, celle d'une atmosphère fortement réductrice est beaucoup moins évidente, vu les différences que peuvent présenter des échantillons décarbonés à la même température. Ce qui fait que les granules décarbonés en atmosphère oxydante, plus homogènes, s'expansent mieux.

. Ensuite il faut noter que l'ajout de chlorure de calcium entraîne une très nette amélioration de l'expansion. Comme nous l'avons déjà remarqué, les granules de schistes houillers additionnés de 5 % de Ca Cl_2 et décarbonés à 700°C en atmosphère oxydante pendant une heure

Temps de préchauffage	Durée de cuisson	Coeur			Zone périphérique		Magnétisme
		Coloration	Taille et nombre de vacuoles	Taille	Coloration	Taille et nombre de vacuoles	
10 mn	30 s	Sombre	Pas de vacuoles (la masse est frittée)	sup.R/2	De plus en plus claire vers la périphérie	Petites peu nombreuses	Moyen
	45 s	Sombre	Pas de vacuoles	R/2	Claire	Petites plus nombreuses	Moyen
20 mn	30 s	Sombre	Pas de vacuoles	inf.R/2	Claire	Moyennes nombreuses	Moyen
	45 s	Un peu moins sombre	Pas de vacuoles	inf.R/2	Claire	Petites près du coeur, moyennes nombreuses à la périphérie	Faible
30 mn	30 s	Légèrement plus claire que la périphérie	Quelques moyennes	R/4	Claire	Petites rares	Fort
	45 s	Légèrement plus claire que la périphérie	Quelques moyennes	inf.R/4	Claire	Petites rares	Fort
40 mn	30 s	Légèrement plus claire que la périphérie	Quelques moyennes	inf.R/4	Claire	Petites très rares	Fort
	45 s	Légèrement plus claire que la périphérie	Quelques moyennes	inf.R/4	Claire	Petites très rares	Fort

TABLEAU n°7 : EVOLUTION DE L'EXPANSION EN FONCTION DU TEMPS DE DECARBONATION A LA FLAMME ET DE LA DUREE DE CUISSON

Durée du préchauffage	Coeur		Zone périphérique		Magnétisme
	Coloration	Taille et nombre de vacuoles	Coloration	Taille et nombre de vacuoles	
5 mn	Très sombre	Pas de vacuoles (la masse est frittée)	De plus en claire vers la périphérie	Petites de plus en nombreuses vers la périphérie	Moyen
10 mn	Très sombre	Grandes peu nombreuses	Claire	Moyennes nombreuses	Faible
15 mn	Légèrement plus sombre que la périphérie	Moyennes nombreuses	Claire	Moyennes nombreuses	Faible
20 mn	Légèrement plus sombre que la périphérie	Moyennes plus grandes vers le pourtour du coeur	Claire	Moyennes nombreuses	Faible

TABLEAU n°8 : EVOLUTION DE L'EXPANSION DES SCHISTES HOUILLERS ADDITIONNES DE 2% DE CaCl₂ EN FONCTION DU TEMPS DE DECARBONATION. (30 secondes de cuisson à la flamme, décarbonation oxydante.)



constitueront un bon matériau de base pour des essais ultérieurs.

2) Décarbonation à la flamme

a) Résultats

- Pour la décarbonation à la flamme, les échantillons sont placés sur une grille située dans la partie haute de la flamme. La température est comprise entre 700 et 800°C. Comme il est difficile de la faire varier nous ferons évoluer le temps de préchauffage. L'atmosphère de la flamme, surtout dans la partie haute est peu oxydante. Il se peut que nous rencontrions les mêmes problèmes que pour la décarbonation au four en milieu réducteur.
- De façon générale l'aspect externe des échantillons est à peu près identique, en coupe on différencie toujours un coeur et une zone périphérique.
- Nous avons regroupé les caractéristiques essentielles dans deux tableaux, un pour les échantillons sans ajouts, l'autre pour les échantillons additionnés de 2 % de Ca Cl_2 . Dans ces tableaux nous avons différencié le coeur de la zone périphérique.

b) Commentaires

- On aboutit à la même zonation des échantillons que pour la décarbonation au four en milieu réducteur. Mais cette zonation se retrouve plus régulièrement d'un échantillon à l'autre.
- Pour les échantillons sans ajout (tableau n° 7).

Si le préchauffage est peu poussé, le coeur est mal décarboné et reste fritté. Si le préchauffage est suffisant pour obtenir la décarbonation du coeur, puis par la suite son expansion dans la flamme, la zone périphérique perd ses possibilités d'expansion et comme elle représente la plus grande partie du granule celui-ci n'est pas expansé. Il est à noter que la perte des possibilités d'expansion de la zone périphérique correspond à une augmentation du magnétisme des granules.
- Pour les échantillons additionnés de Ca Cl_2 (tableau n° 8) nous n'avons conservé que les temps de décarbonation inférieurs à 30 mn, temps qui lors des essais sans ajouts avaient donné les meilleurs résultats. L'expansion est nettement meilleure mais il y a toujours une différence de coloration entre coeur et zone périphérique.
- Les essais de décarbonation des schistes houillers à la flamme ne nous ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats que pour la décarbonation en atmosphère oxydante. Nous utiliserons donc pour nos expériences futures

notamment pour les essais de cuisson dans une flamme de type industriel, des schistes décarbonés au four en atmosphère oxydante.

Nous avons vu dans le phénomène d'expansion des schistes houillers, l'importance des réactions chimiques comme l'oxydation du carbone, la réduction et l'oxydation du fer. Un des moyens de faciliter ces réactions consiste à augmenter les surfaces d'échanges entre les différents éléments constitutifs des schistes c'est-à-dire à augmenter la finesse des particules utilisées pour la fabrication des granules.

III - CUISSON DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES FINES DES SCHISTES HOUILLERS DANS LA FLAMME.

Les schistes houillers que nous avons broyés, contiennent des particules inférieures à 0,2 mm. Nous allons nous intéresser aux fractions inférieures à 0,1 mm et inférieures à 0,05 mm. Environ 85 % des particules des schistes broyés sont inférieures à 0,1 mm tandis que 80 % sont inférieures à 0,05 mm.

La préparation des granules reste la même, on a des boudins de 3 mm de diamètre et de 3 à 4 mm de hauteur. Les granules sont décarbonés à 600°C en atmosphère oxydante.

1) Fraction inférieure à 0,1 mm

- Les schistes houillers après décarbonation ont été cuits dans la flamme durant 10, 15, 30 et 60 secondes.

- On retrouve l'aspect des granules comportant toutes les fractions granulométriques, avec notamment la surface tourmentée présentant des éléments plus clairs en relief.

- Après 10 s de cuisson, seule la périphérie montre de petites vacuoles le reste des granules étant grésifié.

- Pour 15 s de cuisson, on note l'augmentation du nombre de vacuoles, on obtient des granules dont la densité est inférieure à 1.

- Après 30s de passage dans la flamme, la surface est bien vitrifiée, les vacuoles sont nombreuses et bien réparties dans tout le granule, la densité est inférieure à 1.

- Enfin après 60 s de cuisson, la surface est fortement vitrifiée, la densité est inférieure à 1, les vacuoles sont nombreuses mais les parois restent tout de même relativement épaisses.

- Le magnétisme est moyen.
- L'utilisation de la fraction granulométrique inférieure à 0,1 mm permet d'améliorer les possibilités d'expansion des schistes houillers dans la flamme après décarbonation au four en atmosphère oxydante.

2) Fraction inférieure à 0,05 mm

- On peut noter tout de suite que la décarbonation est plus rapide et plus parfaite.
- L'aspect des échantillons est très différent de celui des échantillons obtenus à partir de toutes les fractions granulométriques. Une fois passés dans la flamme, les granules sont très clairs, la surface est presque lisse, avec des traces de vacuoles éclatées très fines, ils ont un aspect très proche des échantillons de montmorillonite expansée. Une bonne expansion est vite obtenue (30 s), l'augmentation du temps de cuisson n'entraîne pas d'évolution spectaculaire de l'expansion.
- Le magnétisme est faible.
- Si l'on ajoute du chlorure de calcium, l'expansion est très bonne, les vacuoles sont nombreuses, séparées par de fines parois, la densité est très faible voisine de 0,5. Les granules ne sont plus magnétiques.
- En utilisant la fraction inférieure à 0,05 mm l'expansion devient nettement plus facile.

Comme nous le pensions, la diminution de la taille des particules de schistes, augmentant les surfaces d'échanges, accélère les réactions qui se produisent dans les granules.

La décarbonation est plus rapide lorsque la granulométrie diminue.

La réduction du fer se fait mieux lorsque les particules sont plus fines, la baisse du magnétisme des granules en est une preuve.

On aboutit donc à une meilleure expansion lorsque la granulométrie est plus fine, mais comme, de façon générale, dans l'industrie on utilise des poudres dont la fraction est inférieure à 0,08 mm nous n'envisagerons dans nos futurs essais que l'emploi de la fraction inférieure à 0,1 mm qui apporte déjà un meilleur résultat.

CONCLUSIONS

Les différents essais que nous avons faits, nous permettent de dégager un certain nombre de points importants.

- En premier lieu, la nécessité de la décarbonation des schistes, car cuits directement dans la flamme, la mise en place dans les granules d'un fort gradient de température empêche le développement des réactions à l'origine de l'expansion.
- Nous avons vu que, pour qu'elle soit efficace, cette décarbonation devait avoir lieu en milieu oxydant.
- L'ajout aux schistes houillers de fondant tel que le chlorure de calcium permet de réaliser une meilleure expansion des granules dans la flamme.
- Le choix d'une granulométrie relativement fine aboutit à l'amélioration de la qualité de l'expansion.
- Un dernier point à dégager est le rôle du mode de cuisson dans la réalisation des granules expansés.

En comparant les résultats de cuissons au four de schistes houillers obtenus par GAUDON (1975) (29) et les résultats que nous obtenons lors de la cuisson dans la flamme, on peut noter un certain nombre de différences.

+ Lors de l'expansion directe par choc thermique au four à 1250°C, sans préchauffage, après 20 mn de cuisson, les échantillons présentent une peau noire très fine, le coeur étant noir et fritté. Dans la flamme, par choc thermique à 1300°C, sans préchauffage, la pellicule superficielle est claire et le coeur est noir et fritté, l'épaisseur de la pellicule augmentant lorsque le temps de cuisson augmente.

+ Lors de l'expansion après préchauffage en milieu oxydant, on retrouve pour le traitement au four une coloration foncée des échantillons de schiste, tandis qu'à la flamme les granules sont clairs.

Nous voyons donc qu'il y a des différences entre ces deux modes de cuisson au four et à la flamme peut être dues à la différence du degré d'oxydation du milieu de cuisson.

Il serait intéressant de préciser les effets de ces deux types de cuisson, notamment sur l'expansion d'échantillons contenant du charbon, aussi sur la nature de la pellicule superficielle et, enfin sur la composition chimique des matériaux que nous devons utiliser pour l'expansion.

C H A P I T R E Q U A T R I E M E

*INFLUENCE DU MODE DE CUISSON SUR LES PHENOMENES
A L'ORIGINE DE L'EXPANSION*

*INFLUENCE DU MODE DE CUISSON SUR LES PHENOMENES
A L'ORIGINE DE L'EXPANSION.*

Nous avons vu, dans le précédent chapitre, qu'il existait des différences entre la cuisson des schistes houillers dans une flamme et dans un four. Elles se situaient essentiellement au niveau, des réactions libératrices de gaz, notamment l'oxydation du carbone, et de la vitrification de la pellicule superficielle.

Avant d'entreprendre des essais d'expansion dans la flamme, et, pour mieux comprendre les caractéristiques de ce mode de cuisson, nous allons étudier la variation de l'expansion induite par la différence entre ces deux types de chauffe. Nous nous intéresserons, surtout, à l'influence du mode de cuisson sur différents phénomènes. Tout d'abord sur l'ajout de charbon dans une argile, le charbon étant un apport fréquent dans la fabrication industrielle des argiles expansées. Puis nous étudierons les effets de ces deux processus de chauffage sur la vitrification de la surface et les conséquences sur le développement des vacuoles dans le reste des granules. Enfin nous verrons l'influence du type de traitement thermique sur les possibilités de gonflement de matériaux argileux en fonction de leur composition chimique.

A) *MODES OPERATOIRES*

Avant d'entamer cette étude, nous allons présenter les différentes méthodes expérimentales que nous emploierons tout au long de ce chapitre.

I - *PREPARATION DES ECHANTILLONS*

Les échantillons que nous utiliserons sont préparés par voie sèche à partir d'argile finement broyée. Deux grammes d'argile ou de mélange argile plus ajout - dans ce cas les deux poudres sont correctement homogénéisées - sont comprimés en une pastille de 2 cm de diamètre sous une pression de 4 tonnes. Les pastilles obtenues sont découpées en petits échantillons plus ou moins cubiques. Seuls, les éléments dont le poids est compris entre 0,05 et 0,08 g sont utilisés pour les essais d'expansion. Les granulats ainsi réalisés ne nécessitent pas d'étuvage

avant cuisson et sont donc directement utilisables, il n'y a pas le risque d'explosion des granules, tel qu'on le rencontre avec des échantillons préparés par voie humide, explosion due à la difficulté d'une dessiccation suffisante.

II - LA CUISSON

Les caractéristiques de la flamme et du four ainsi que les modes opératoires, sont décrits précédemment dans le chapitre n° 2-II.

Trois températures de cuisson au four ont été retenues, 1200°C, 1300°C et 1400°C. A la flamme l'obtention de plusieurs températures, parfaitement fixes, est beaucoup plus difficile. Nous n'en avons retenu qu'une, 1300°C. Elle est à peu près constante car il s'agit de la valeur maximum réalisable avec notre brûleur. Les échantillons sont placés dans la zone la plus chaude, mais il ne faut pas oublier que, seule, la partie exposée au flux gazeux est portée à 1300°C, celle qui lui est opposée est un peu moins cuite. La mise en rotation des granules, vu la brièveté de la cuisson, ne suffit peut être pas pour qu'ils soient portés uniformément à la température désirée. Cependant, on peut envisager la comparaison avec la cuisson au four à 1300°C.

Afin de pouvoir obtenir une vue générale des phénomènes, pour chaque type d'essais, nous cuisons une vingtaine d'échantillons au four et 15 dans la flamme.

III - DETERMINATION DE LA DENSITE

La densité, qui traduit bien l'importance du développement de l'expansion à l'intérieur des granules cuits, a été choisie pour témoigner de l'intensité du gonflement, lors des différentes études que nous allons entreprendre.

Elle est obtenue à l'aide de la méthode décrite par STAMBOLIEV (1961) (55). Nous utiliserons pour cela un picnomètre rempli d'eau.

La densité est donnée par la relation :

$$D = \frac{M_E}{M_{ed} - \frac{M_{EP} - M_E}{\rho_P}}$$

avec

M_E = masse des échantillons secs,

M_{EP} = masse des échantillons paraffinés,

M_{ed} = masse d'eau déplacée,

ρ_p = densité de la paraffine = 0,914.

La masse d'eau déplacée peut être calculée:

$$M_{ed} = M_{P1} - M_{P2} + M_{EP}$$

où M_{P1} est la masse du picnomètre rempli d'eau et M_{P2} est la masse du picnomètre rempli d'eau dans lequel les échantillons paraffinés sont immergés. Pour chaque type d'essai, les échantillons sont paraffinés en prenant bien soin que la paraffine constitue une couche homogène et qu'elle pénètre peu dans les pores. L'erreur que l'on commet dans le calcul de la densité peut être estimée à :

$$\Delta D \leq \frac{D}{M_E} ((1+D)\Delta m + 2D\Delta M)$$

avec Δm , erreur de mesure de la masse des échantillons, essentiellement due à la précision de la balance qui est voisine de 2×10^{-4} g et ΔM , erreur sur la masse du picnomètre qui fait intervenir des variations dues au remplissage, à qui on attribue la valeur de 10^{-2} g.

B) INFLUENCE D'UN AJOUT DE CHARBON SUR L'EXPANSION DE L'ARGILE;

COMPARAISON ENTRE CUISSON AU FOUR ET CUISSON A LA FLAMME.

L'adjonction de charbon dans les argiles entraîne une augmentation importante de la quantité de gaz dégagés au cours de la cuisson. Et par conséquent favorise l'expansion.

Le choix de la quantité d'apport est important. Un ajout trop élevé en charbon est néfaste, les essais effectués sur les schistes houillers par les Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais (33) ont montré qu'une trop forte teneur en carbone entravait l'expansion, et le traitement des schistes, nous l'avons vu, nécessite un important palier de décarbonation. La cuisson directe d'échantillons de schistes ne permet que très difficilement d'obtenir des granulats expansés. La surface se vitrifie assez rapidement, ce qui entraîne la fermeture de la porosité et retarde considérablement la décarbonation du coeur.

Nous allons étudier le gonflement d'argile additionnée de charbon. Cela nous permettra d'une part de préciser la proportion d'ajout, la plus favorable et d'autre part de comparer les effets des deux modes de cuisson. Les ajouts industriels ne dépassant généralement pas 5%,

nous nous sommes limité à cette valeur. Les concentrations d'ajout, données en fonction du poids, sont comprises entre 0 et 5%. La poudre de charbon qui est additionnée, est constituée de coke finement broyé dont les particules sont inférieures à 50μ .

Dans un premier temps, nous avons choisi, pour cette étude, l'argile ARG3, qui, nous l'avons vu, est, parmi les matériaux phylliteux dont nous disposons, celui qui renferme le moins de minéraux accessoires. Les réactions libératrices de gaz doivent donc être peu nombreuses, les phénomènes dus à la présence de charbon risqueront moins, dans ces conditions, d'être masqués. Ensuite nous utiliserons l'argile ARG4 qui est beaucoup plus riche en minéraux accessoires.

I - CUISSON DE LA MONTMORILLONITE.

Lors de notre étude précédente (53) , nous avons vu que l'expansion à la flamme de granules de montmorillonite (0,05 à 0,08 g) à 1300°C était déjà très bonne pour 20 s de cuisson. Aussi, conserverons nous ces conditions pour les premiers essais à la flamme. Mais, étant donné que la température à laquelle sont portés les échantillons lors d'une telle cuisson, n'est pas déterminée avec précision, nous avons choisi 1300°C pour le traitement au four et 1200°C et 1400°C qui encadrent cette valeur.

1) 20 s de cuisson

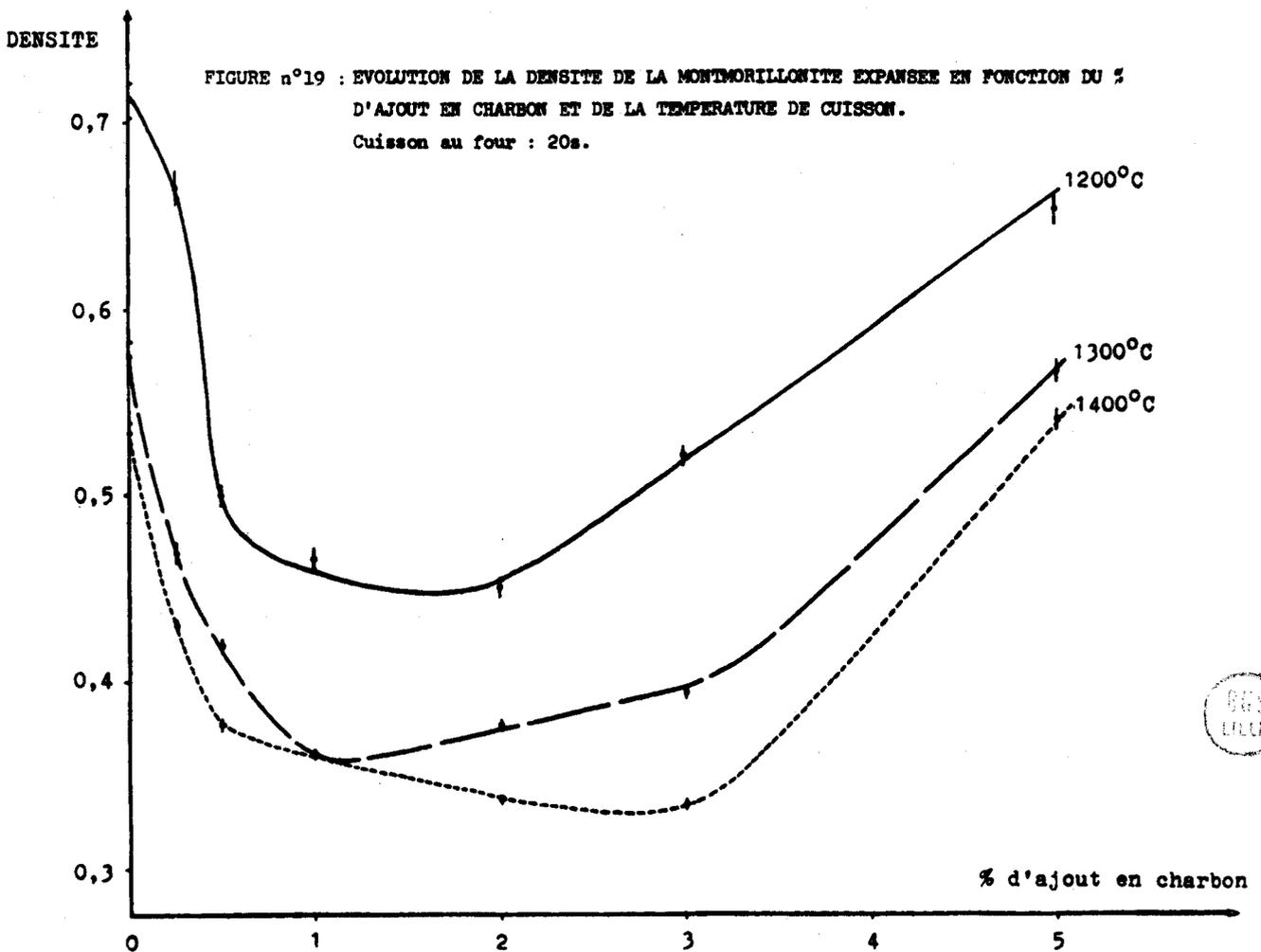
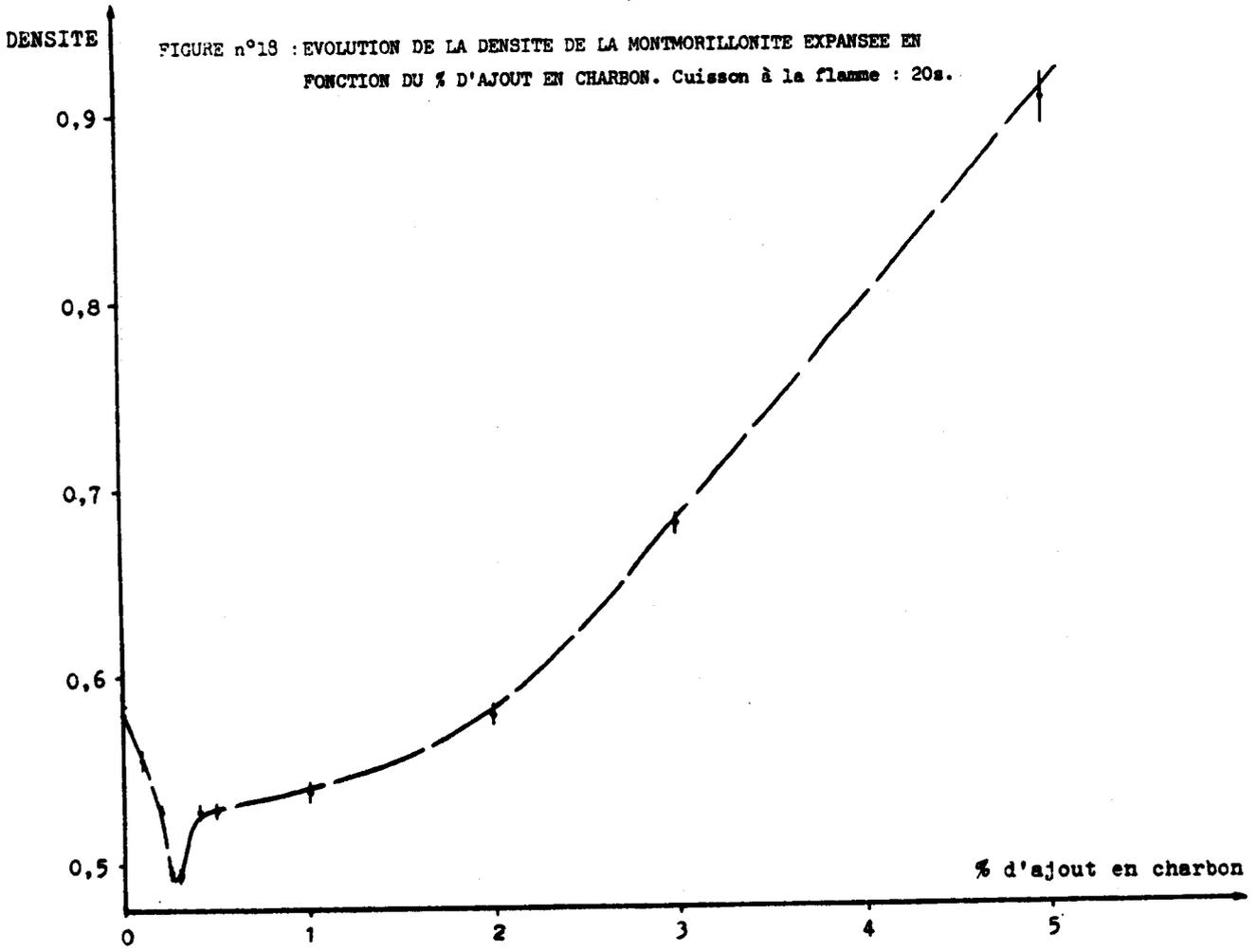
a) Allure des courbes

α) Cuisson à la flamme (figure n°: 18)

La courbe représentative de l'évolution de la densité, en fonction de la teneur en charbon, a la forme suivante:

- * densité voisine de 0,58 pour l'argile sans ajout,
- * diminution rapide de la densité pour de très faibles ajouts avec un minimum de 0,49 au voisinage de 0,3% d'ajout,
- * ensuite la densité croît rapidement entre 0,3 et 0,5% d'ajout, pour atteindre une valeur de 0,53,
- * présence d'un palier s'étendant de 0,4 à 1,5% où la densité reste comprise entre 0,53 et 0,54,
- * enfin la densité croît lentement, atteint la valeur 0,58 pour 2% et devient égale à 0,9 pour 5% d'ajout.

β) Cuisson au four (figure n°: 19)



Les trois courbes ont des allures très voisines, l'augmentation de la température entraîne une baisse de la densité. Pour une teneur croissante en charbon on constate:

- * une diminution importante de la densité tout d'abord pour de faibles ajouts (0,5 à 1%)
- * ensuite, il y a un palier, jusqu'à 3% de charbon,
- * puis la densité remonte. Le dépassement de valeur obtenue sans ajout a lieu au voisinage de 5%.

b) Causes de l'évolution de la densité

L'observation du développement des vacuoles à l'intérieur des granules, peut apporter des indications sur l'évolution de l'expansion.

- Lors de la cuisson à la flamme, pour de faibles ajouts en charbon (0 à 0,3), il y a un développement de la taille et du nombre des vacuoles. Ce qui entraîne la diminution de la densité. Ensuite lorsque le charbon est plus abondant, les échantillons commencent à s'assombrir, l'expansion devient moins complète, on note la présence de fentes de retrait qui montrent bien que les granules n'ont pas atteint la viscosité idéale.

Lorsque le charbon est peu abondant, il y a une augmentation de la quantité de gaz dégagés, sans que la viscosité soit influencée. On a donc diminution de la densité. Pour des teneurs plus élevées en ajout, le rôle néfaste du carbone que nous avons déjà décelé, se fait sentir. Sa faible conductibilité thermique empêche une cuisson homogène de l'argile. Ce qui entraîne, d'une part, l'augmentation de la viscosité et, d'autre part, le ralentissement des réactions libératrices de gaz. Il y a donc moins de dégagement gazeux et les vacuoles ont plus de difficulté à se développer. L'expansion est beaucoup moins complète. Plus la quantité de charbon est importante et plus le phénomène s'accroît.

- Pour la cuisson au four, lorsque l'ajout est faible, on a une augmentation importante de la taille des vacuoles, les échantillons restent clairs, la vitrification est développée. Si on augmente la quantité de charbon, les vacuoles sont toujours de grande taille, mais la masse des granules devient plus sombre, moins bien vitrifiée. Pour des concentrations élevées (5%), les vacuoles sont réduites, le coeur des échantillons est sombre la vitrification moins nette.

Donc, pour des teneurs faibles en charbon, il y a une augmentation des dégagements gazeux ce qui entraîne une meilleure expansion et une diminution rapide de la densité. Avec des quantités de plus en plus importantes de charbon, les dégagements gazeux augmentent, mais la présence en proportion croissante de carbone accroît la viscosité. Ces deux phénomènes pourraient pendant un temps se compenser. On peut ainsi expliquer la présence d'un palier dans les courbes pour des ajouts allant de 1 à 3%. Mais comme nous l'avons vu, pour la cuisson à la flamme, la présence en trop quantité de charbon entraîne à la fois l'augmentation de la viscosité et la baisse des dégagements gazeux. Dans de telles conditions, le gonflement des granules est moins important et la densité croît.

c) Comparaison entre cuisson à la flamme et au four à 1300°C

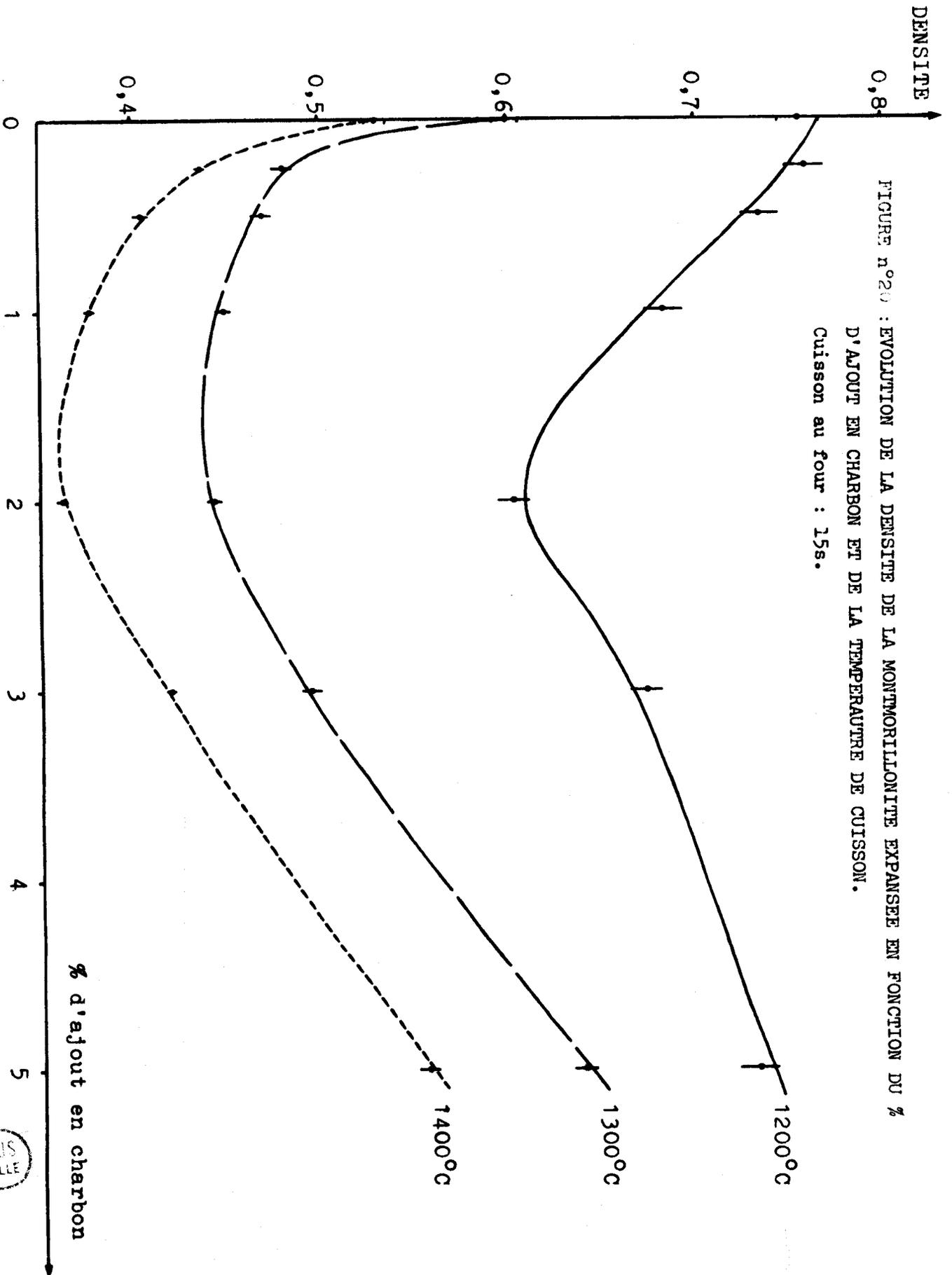
L'allure générale des courbes est identique, la densité diminue tout d'abord, puis atteint un palier avant d'augmenter. Mais l'amplitude des phénomènes est notablement différente. La densité est nettement plus élevée et son évolution se fait plus brutalement, pour la cuisson à la flamme.

Cette différence ne semble pas liée à un écart de température, puisqu'au four, pour les trois températures, les courbes présentent une amplitude similaire.

Elle est peut être en relation avec la différence qui peut exister dans les temps exacts de cuisson. Nous avons vu précédemment que, dans la flamme, ceux-ci n'étaient pas déterminés avec précision. En effet, il se peut, malgré la rotation des échantillons, que le temps effectif de cuisson à 1300°C ne corresponde pas tout à fait au temps de passage dans la flamme mais soit légèrement plus faible. Ce qui pourrait expliquer la différence qui existe dans l'évolution de la densité entre les deux types de traitement des échantillons. Pour vérifier si tel n'est pas le cas, nous allons étudier l'évolution de la densité en fonction du pourcentage de charbon pour une cuisson au four durant 15 s.

2) 15 s de cuisson au four (figure n°: 20)

Les courbes obtenues ont la même allure que celles réalisées à partir des échantillons cuits au four pendant 20 s, avec, naturellement des densités plus élevées. Pour la cuisson à 1200°C la courbe



est un peu différente, la diminution de la densité est progressive. Cela doit être dû à la forte viscosité des granules à cette température. De façon générale, la densité diminue lorsque la température croît.

Ces courbes ne présentent aucune similitude du point de vue amplitude des phénomènes, avec la courbe réalisée à partir des échantillons cuits à la flamme pendant 20 secondes.

Il ne semble donc pas qu'il faille chercher dans un écart entre les temps de cuisson, l'origine de la différence qui existe entre l'expansion au four et à la flamme.

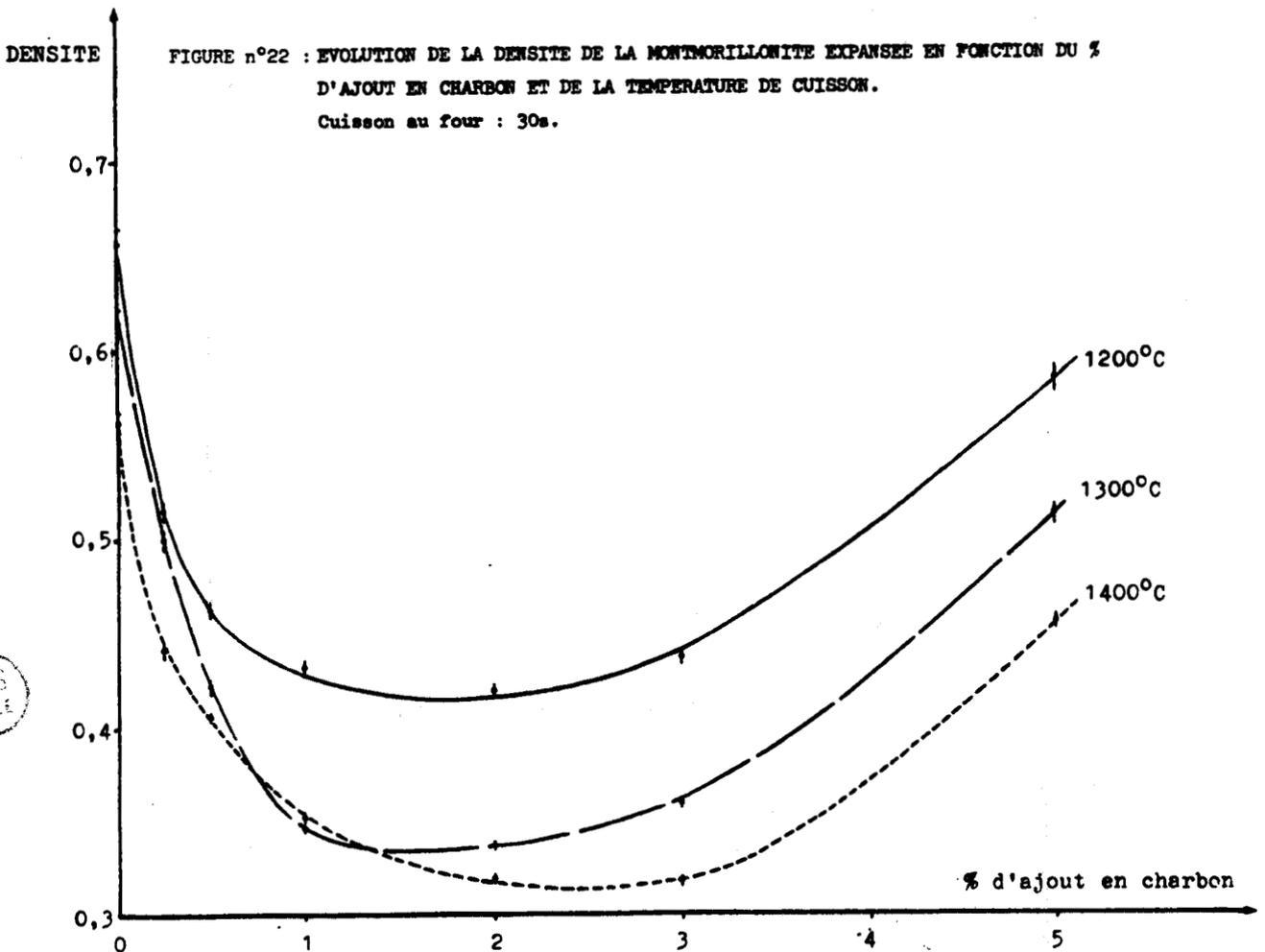
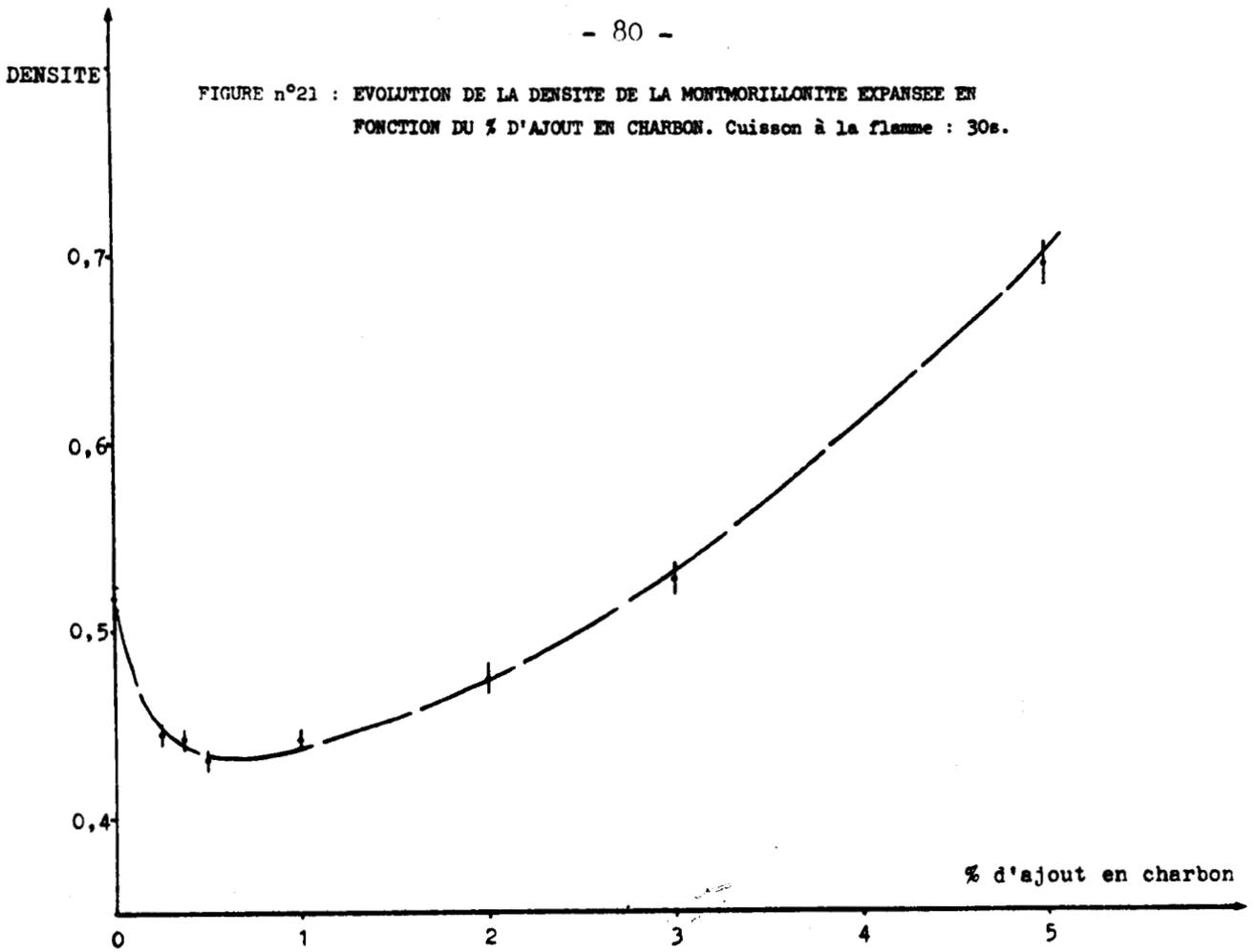
Il faut plutôt la rechercher dans l'influence du carbone, en tant que mauvais conducteur thermique; celle-ci semble plus forte, ou du moins renforcée, pour la cuisson à la flamme. Il faut noter, qu'extérieurement, les échantillons cuits dans de telles conditions présentent une pellicule superficielle, très fortement vitrifiée relativement épaisse, due à l'atmosphère plus réductrice de la flamme. Au four, la pellicule est plus fine et moins fortement vitrifiée. Comme nous l'avons déjà envisagé, cette pellicule vitreuse, qui présente une conductibilité thermique assez mauvaise, doit se mettre en place très tôt étant donné son développement et doit gêner le phénomène d'expansion. Cette mauvaise conductibilité pourrait se conjuguer à celle du carbone. On expliquerait ainsi le gonflement moins important des échantillons additionnés de carbone et cuits dans la flamme.

Nous allons pouvoir, maintenant, envisager l'évolution des phénomènes que nous avons décrits pour une durée de cuisson plus longue, en étudiant l'évolution de la densité pour un traitement thermique de 30 s à la flamme et au four.

3) 30 s de cuisson

Les figures n° 21 et 22 donnent l'évolution de la densité pour les deux types de cuisson.

L'explication de la forme des courbes est identique à celle donnée pour 20 secondes. La meilleure densité, à 30 secondes, pour un ajout est due à la diminution de la viscosité, consécutive à l'augmentation du temps de cuisson. Mais l'évolution générale reste



la même. On retrouve les minimums de densité pour des concentrations en ajout identiques.

Il faut noter que l'allure de la courbe obtenue à la flamme et celle obtenue au four à 1300°C se rapprochent nettement plus que pour 20 s. La valeur de la densité sans ajout est plus faible pour le traitement à la flamme mais lorsque la quantité de charbon augmente, elle devient plus élevée. Les variations restent toujours plus brusques à la flamme, la chute de densité est plus accentuée, le palier plus réduit et la remontée plus franche.

L'augmentation du temps, atténue les différences entre les deux modes de cuisson en diminuant les effets de la mauvaise conductibilité du carbone et en augmentant la vitrification de la surface des échantillons cuits au four. Le phénomène est particulièrement net pour les faibles ajouts où les granules traités à la flamme ont une densité plus faible que ceux passés au four.

4) Conclusions

L'ajout de charbon à la montmorillonite aboutit à une meilleure expansion pour la cuisson au four. Dans ce cas la valeur minimale de la densité est obtenue pour un ajout compris entre 2 et 3% tandis que pour la cuisson à la flamme elle se produit pour une teneur en charbon de 0,25%.

La différence de comportement, de la montmorillonite additionnée de charbon, pour les deux modes de cuisson doit être recherchée en grande partie dans la différence qui existe dans le degré d'oxydation des atmosphères de cuisson. Au four, le milieu est oxydant, tandis qu'à la flamme il est plutôt réducteur.

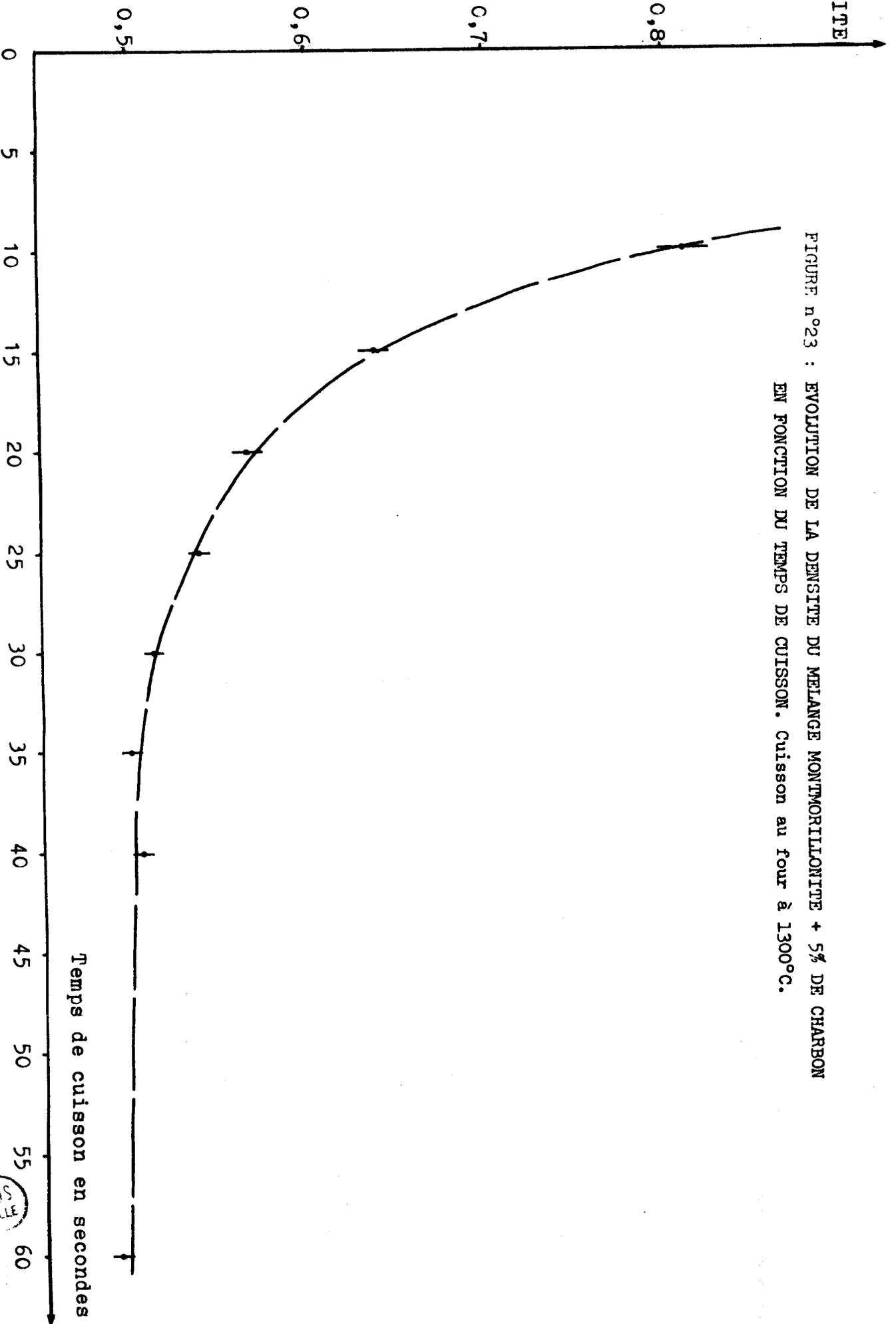
En atmosphère oxydante, la vitrification a lieu à une température plus élevée qu'en atmosphère réductrice (BIELER (1952) (6)).

Donc lors de la cuisson à la flamme, la fusion de la surface se fait très rapidement. Ce qui a pour effet de ralentir l'oxydation du carbone dû à la fermeture de la porosité. Ce ralentissement de l'oxydation du carbone, dans la mesure où la proportion d'ajout est élevée, entraîne l'augmentation de la viscosité et donc la diminution du phénomène d'expansion.

Lors de la cuisson au four, pour un même ajout, la fusion de la surface se produit plus tardivement, ce qui permet une oxydation plus poussée du carbone. On aboutit alors à un meilleur dégage-

DENSITE

FIGURE n°23 : EVOLUTION DE LA DENSITE DU MELANGE MONTMORILLONITE + 5% DE CHARBON EN FONCTION DU TEMPS DE CUISSON. Cuisson au four à 1300°C.



Temps de cuisson en secondes



ment de gaz, à une phase moins visqueuse et donc à une expansion plus complète. En fait plus le temps de cuisson augmente, plus l'oxydation du carbone est poussée, plus le dégagement gazeux est important et plus la densité est faible. (figure n°: 23)

Nous avons étudié l'influence d'un ajout de charbon sur l'expansion d'une argile relativement pure où les réactions, à l'origine du gonflement sont peu nombreuses. Nous allons maintenant envisager l'étude d'un ajout de charbon sur l'expansion d'une argile où les sources de gaz expanseurs sont plus diversifiées et où il risque d'y avoir des interactions entre les réactions à l'origine de l'expansion et l'oxydation du carbone.

II - CUISSON DE L'ARGILE ARG⁴

- Cette argile présente une autre caractéristique, c'est sa richesse en fondant, notamment en oxyde de fer, qui va certainement jouer un rôle lors de la cuisson, que nous avons fixé à 20 secondes.

- L'allure des courbes est totalement différente de celles obtenues avec la montmorillonite. A la flamme, la densité croît lentement de 0,58 à 0,82 (figure n°: 24). Au four on a la même augmentation de 0,4 à 0,65 pour 1300 et 1400°C (figure n°: 25). Pour le traitement à 1200°C on obtient une courbe tout à fait différente puisque la densité croît légèrement jusqu'à 0,25% d'ajout, puis diminue lentement (figure n°: 25).

- Une fois encore l'observation des granules cuits donne des indications sur l'évolution de l'expansion.

Pour la cuisson à la flamme, extérieurement, les échantillons sont fortement vitrifiés, ils présentent des cicatrices de vacuoles éclatées profondes. En coupe, on note un assombrissement léger et progressif de la masse des échantillons, accompagné d'une diminution de la taille des vacuoles, en passant de 0 à 5% de coke.

Le principe de l'évolution de la densité est toujours le même, mais la richesse en fondant de l'argile ARG⁴ induit le développement encore plus important de la pellicule fluide, ce qui entraîne, même pour des ajouts très faibles un développement moins important de l'expansion.

Pour la cuisson au four, ce qui caractérise les échantil-

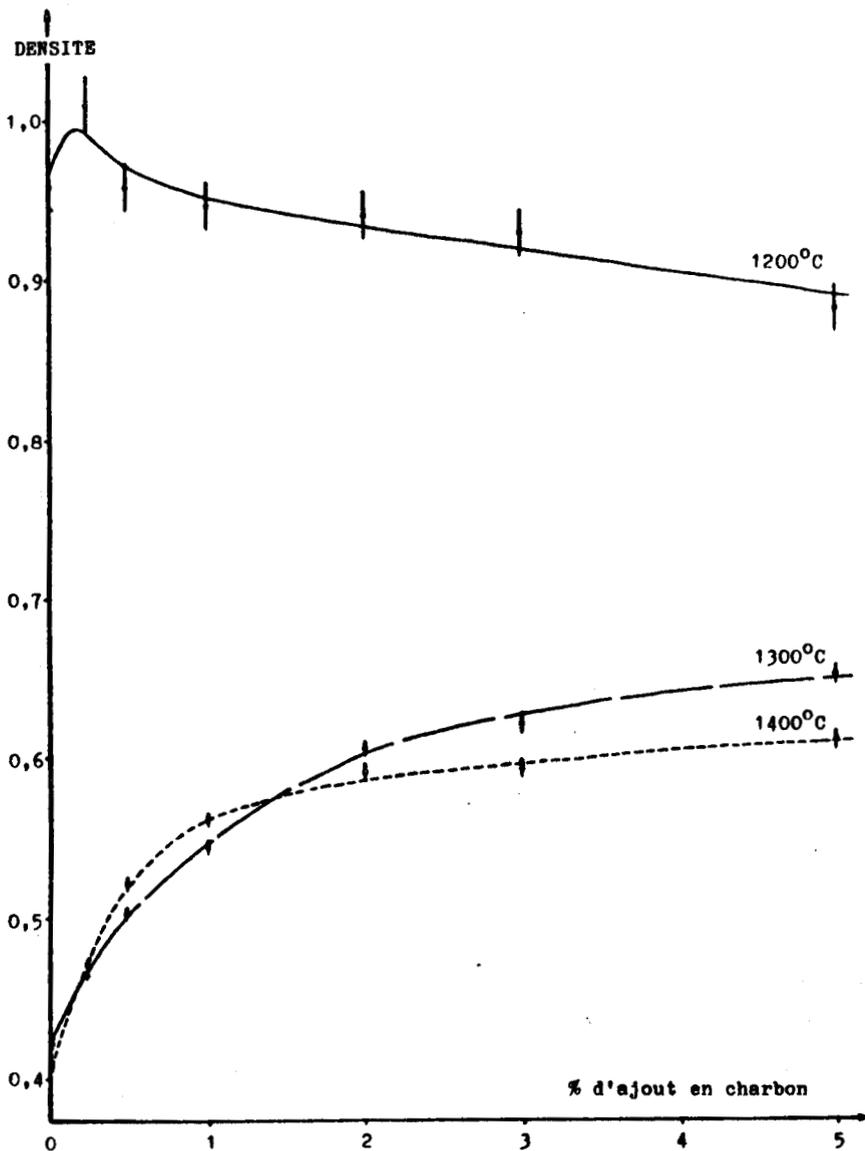
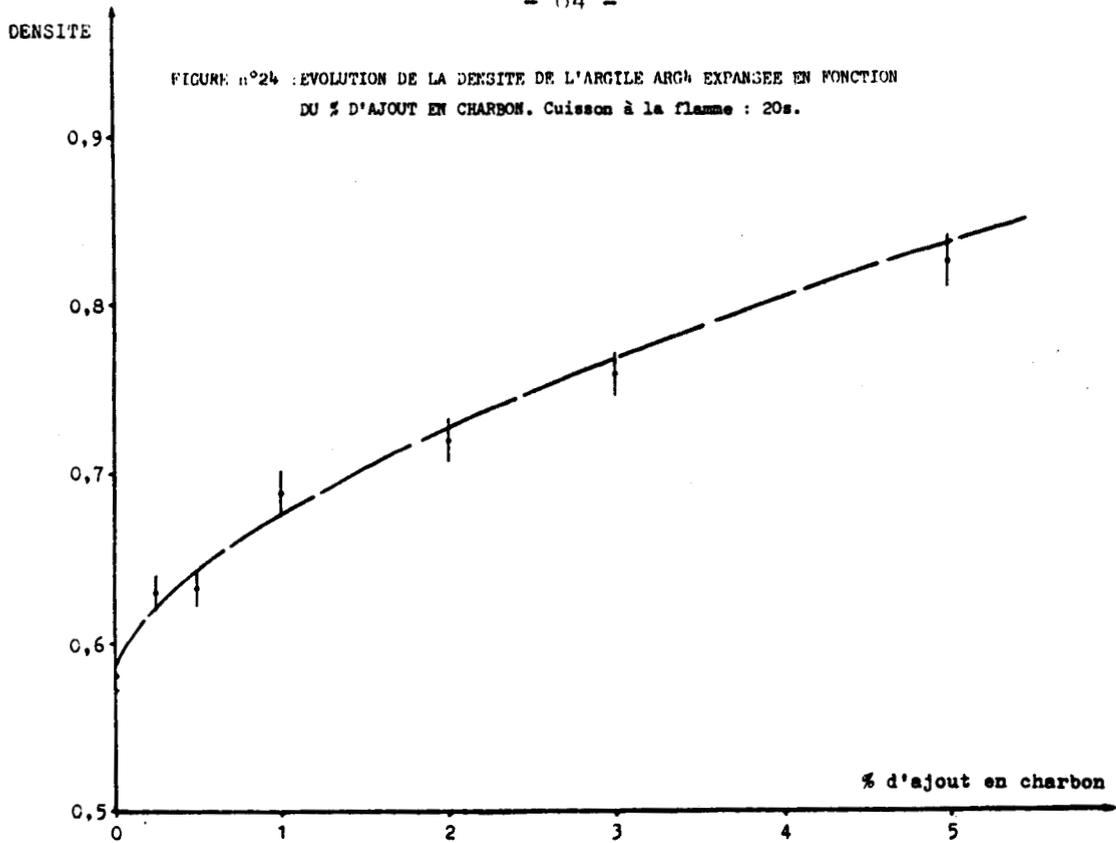


FIGURE n°25 : EVOLUTION DE LA DENSITE DE L'ARGILE ARG4 EXPANSEE EN FONCTION DU % D'AJOUT EN CHARBON ET DE LA TEMPERATURE DE CUISSON. Cuisson au four : 20s.

lons traités à 1200°C, c'est la présence d'une pellicule superficielle de teinte orangée, faiblement vitrifiée et poreuse. On note aussi l'augmentation de la taille des vacuoles lorsque la teneur en charbon croît. Pour les granules cuits à 1300°C et 1400°C, la surface est nettement vitrifiée, les vacuoles diminuent de taille quand le pourcentage en ajout croît.

L'évolution des courbes à 1300°C et 1400°C, s'explique de la même manière que pour la cuisson à la flamme, le développement de la pellicule fluide entrave, même pour de faibles ajouts, l'oxydation du carbone et donc l'expansion. A 1200°C, la faible vitrification de la surface montre que l'oxydation du carbone a pu se faire correctement. Lors de l'accroissement de la teneur en charbon, l'augmentation du dégagement de gaz n'est pas tout à fait compensée par l'élévation de la viscosité ce qui explique la lente diminution de la densité.

- L'allure des courbes obtenues à la flamme et au four à 1300°C est assez semblable. On a une augmentation continue de la densité au fur et à mesure que le pourcentage de charbon augmente. Les valeurs sont plus élevées à la flamme (0,58 à 0,82) qu'au four (0,42 à 0,63).

- L'ajout de charbon à l'argile ARG4 n'aboutit pas à une meilleure expansion des granules. Il ne semble pas que l'interaction entre les différentes réactions chimiques soit à l'origine de la mauvaise expansion. Ce serait plutôt la richesse de l'argile en fondants, notamment en oxyde de fer, qui produirait cet effet néfaste. Que ce soit à la flamme ou au four (1300°C et 1400°C), on aboutit à la formation rapide d'une pellicule superficielle fluide, qui ferme la porosité et ralentit fortement l'oxydation du carbone. Lorsque la quantité d'ajout croît, il finit par y avoir une proportion de plus en plus importante de charbon imbrûlé ce qui entraîne l'augmentation de la viscosité et qui accroît donc la densité.

- Pour montrer l'importance du rôle de la couche externe plus fluide, il suffit d'augmenter le temps de cuisson au four à 1200°C, de 20 à 30 secondes (figure n°: 26). Les échantillons obtenus voient se développer la vitrification en surface et la courbe a une forme semblable à celles réalisées à 20 s pour 1300°C et 1400°C.

CONCLUSIONS

- La différence essentielle entre cuisson au four et cuis-

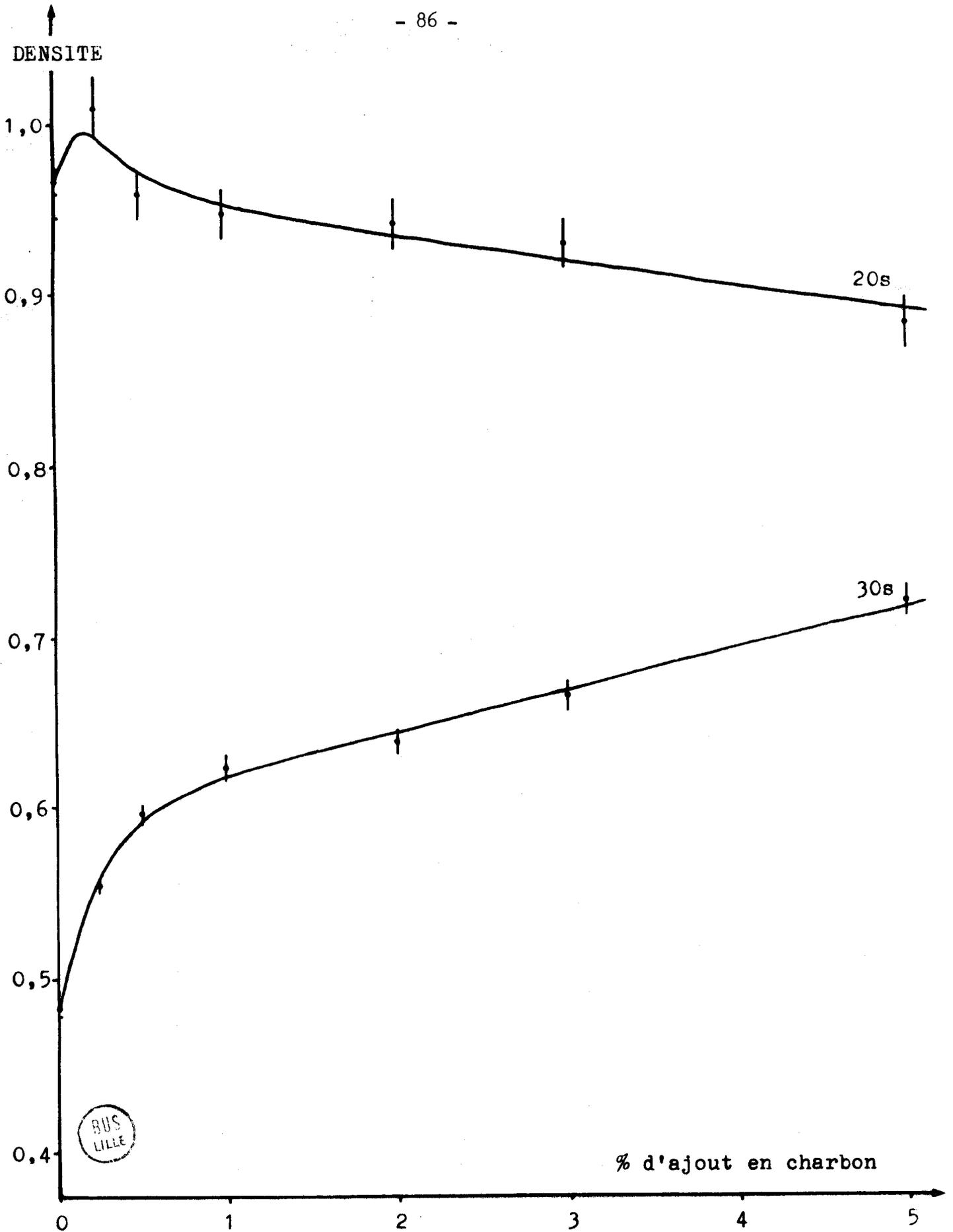


FIGURE n°26 : EVOLUTION DE LA DENSITE DE L'ARGILE ARG⁴ EXPANSEE EN FONCTION DU % D'AJOUT EN CHARBON ET DU TEMPS DE CUISSON. Cuisson au four à 1200°C.

son à la flamme est la mise en place précoce d'une pellicule superficielle, très fluide, due à l'atmosphère plus réductrice de la flamme. Cette pellicule va entraîner la fermeture de la porosité beaucoup plus rapidement pour ce second type de traitement et l'oxydation du carbone sera de ce fait ralentie. On aura alors du charbon imbrûlé qui entraînera l'augmentation de la viscosité.

- L'influence de l'ajout de charbon dans l'expansion des argiles dépend, également, pour une grande part, de la nature des argiles utilisées.

L'argile ARG⁴, plus riche en fondants, voit la pellicule superficielle fluide se former plus rapidement, au four comme à la flamme, ce qui a pour effet d'arrêter l'oxydation du carbone et de réduire le phénomène d'expansion, pour des concentrations de plus en plus élevées en charbon.

Pour la montmorillonite, moins riche en éléments fondants, la pellicule plus fluide se développe plus tardivement, surtout au four, ce qui permet une oxydation plus poussée du carbone et donne de meilleurs résultats.

Dans cette étude, nous avons vu le rôle joué par la vitrification de la surface sur l'expansion lors d'un ajout de charbon. Nous allons maintenant essayer de mieux connaître l'influence de la nature de la pellicule superficielle sur le phénomène d'expansion.

C) VITRIFICATION DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS EXPANSES EN FONCTION
DU TYPE DE CUISSON : ROLE DANS LE PHENOMENE D'EXPANSION.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que, l'influence de l'ajout de charbon sur l'expansion dépend:

- * du mode de cuisson,
- * du type d'argile utilisé.

Le mode de cuisson a un effet sur la viscosité de la pellicule superficielle. En atmosphère réductrice, la vitrification a lieu à des températures plus basses qu'en atmosphère oxydante. Ce qui entraîne, pour une même température, la mise en place plus rapide d'une pellicule superficielle de faible viscosité. La nature de l'argile joue aussi un rôle dans le développement de la viscosité de l'ensemble des échantillons et notamment sur celle de la surface.

Il est donc intéressant d'étudier la relation entre rapidité d'apparition de la vitrification de la surface et expansion d'un échantillon d'argile.

I - INFLUENCE DU MODE ET DU TEMPS DE CUISSON SUR LA VITRIFICATION DE LA SURFACE.

L'augmentation de la température de cuisson entraîne une meilleure expansion et une meilleure vitrification de la surface des échantillons. Mais l'apparition de cette vitrification poussée dépend aussi de la durée de l'opération.

Nous allons étudier maintenant l'évolution de la vitrification en fonction du temps, à la flamme et au four. Nous continuerons à utiliser les argiles ARG 3 et ARG 4, car elles présentent des proportions différentes d'éléments fondants. La température choisie est toujours de 1300°C, pour les mêmes raisons que ci-dessus. Les temps de cuisson s'échelonnent entre 10 et 50 secondes. Les échantillons sont de petits parallélépipèdes aux arêtes et aux faces bien marquées.

1) Argile ARG 4

a) Cuisson à la flamme

Dès 10 secondes de traitement, les arêtes des échantillons sont bien vitrifiées et présentent de fines vacuoles éclatées en surface. Les faces ne sont que grésifiées. En masse, les granules commencent à s'expanser, les vacuoles sont surtout nombreuses à la périphérie.

Au fur et à mesure que le temps augmente, la vitrification des arêtes se développe vers le milieu des faces, elle recouvre toute la surface pour 20 s. Les cicatrices des vacuoles éclatées sont plus grandes, plus nombreuses et aussi plus profondes. Intérieurement, les vacuoles se développent et l'expansion devient meilleure.

Les échantillons ont une coloration gris verdâtre ; leur forme reste plus ou moins parallélépipédique ; l'éclat du verre est brillant.

b) Cuisson au four

Pour 10 secondes de cuisson, la forme parallélépipédique n'est que peu conservée, l'expansion est déjà importante. La surface est peu vitrifiée. Elle constitue une pellicule superficielle de couleur orangé-sale. Elle est parcourue par de petites et nombreuses fissures, ce qui lui donne un aspect très tourmenté.

Lorsque le temps de cuisson croît, la coloration rouge-orangé est plus sombre, la vitrification se développe mais l'éclat du verre reste assez mat. La pellicule superficielle se craquelle, laissant apparaître une zone interne plus sombre, plus vitrifiée et présentant des cicatrices de vacuoles très peu profondes. Intérieurement les vacuoles augmentent de taille.

Une cuisson durant un temps très long (2mn) ne permet d'obtenir qu'un verre très mat avec des cicatrices très profondes, les échantillons ne présentent que 3 ou 4 vacuoles de très grande taille.

2) Argile ARG 3

Pour la cuisson à la flamme, on a la même évolution de la vitrification que pour l'argile ARG 4. La seule différence se situe au niveau de la coloration. Elle est très claire ce qui fait que pour une cuisson poussée, le verre est transparent. On peut alors distinguer de très nombreuses micro-vacuoles. Dès 20 s de cuisson, l'ensemble de la surface est bien vitrifié, et le verre a un éclat brillant.

Pour la cuisson au four, l'évolution de la vitrification est nettement différente de celle de l'argile ARG 4. Les échantillons conservent une forme parallélépipédique. Pour des temps de chauffe courts, la surface est peu vitrifiée mais on n'observe pas d'individualisation d'une pellicule de coloration différente. Il faut attendre 50 s de traitement pour voir une vitrification bien développée avec des traces de vacuoles éclatées qui restent pourtant très peu profondes. Le verre a un éclat faiblement brillant. Seule une cuisson prolongée jusqu'à 2 mn, permet d'obtenir des échantillons dont la surface présente un verre transparent relativement brillant, renfermant des micro-vacuoles et quelques traces de vacuoles éclatées très profondes.

3) Conclusions

On constate que la vitrification de la pellicule superficielle débute très rapidement lors de la cuisson à la flamme et cette vitrification se développe sur une épaisseur relativement importante.

Lors de la cuisson au four, la vitrification en surface se produit plus tardivement, moins profondément et la pellicule superficielle semble être, du moins, pour les échantillons ARG 4, moins fluide à haute température.

Le verre obtenu en surface, pour une cuisson assez longue, est caractérisé, à la flamme, par un éclat brillant, une richesse en micro bulles de gaz et la présence de profondes cicatrices de vacuoles éclatées (photo n° 4 et 6). Au four, l'éclat est plus mat, les micro-vacuoles sont peu nombreuses et les cicatrices sont peu profondes. (photo n° 5 et 7)

Ceci montre bien que, lors de la cuisson à la flamme, la couche superficielle des granules est rapidement portée à un état de faible viscosité et sur une épaisseur relativement importante.

Lors de la cuisson au four, pour un même temps et une même température, le développement de la pellicule de faible viscosité est moins rapide et surtout s'étend nettement moins en profondeur.

Intérieurement, l'expansion, bien développée avec les deux types de cuisson, est meilleure et plus rapide au four, en particulier pour l'argile ARG 4.

Il convient maintenant de rechercher si ces résultats favorables sont liés à l'absence d'une importante vitrification à la surface des granules.

II - INFLUENCE DE LA FUSIBILITE DE LA SURFACE SUR L'EXPANSION DE GRANULES D'ARGILE.

Pour cette étude, nous n'avons utilisé que l'argile ARG 4 qui présente bien ce phénomène lors de la cuisson à la flamme. Ce mode

de cuisson sera donc le seul utilisé pour cette série d'essais.

Nous allons étudier maintenant le comportement des échantillons en fonction du point de fusion de la pellicule superficielle.

1) Préparation des échantillons

Pour obtenir des échantillons présentant une surface plus réfractaire, il faut fabriquer des échantillons hétérogènes.

Pour cela nous sommes partis de petits parallélépipèdes d'argile de 0,05 à 0,08 g, préparés à partir de pastilles comprimées à la presse.

Une boue d'argile enrichie en alumine est préparée.

Les échantillons sont trempés dans cette boue, puis séchés. On renouvelle l'opération deux ou trois fois.

On obtient donc des granules hétérogènes, plus ou moins sphériques, possédant une pellicule superficielle plus réfractaire dont l'épaisseur varie de 0,5 à 1 mm.

2) Essais préliminaires

Les échantillons fixés au bout d'un fil de chromel sont cuits 30 s dans la flamme.

a) ARG 4 recouverte d'une pellicule plus réfractaire

- La surface présente des zones peu vitrifiées, claires et mates à l'oeil nu, qui proviennent de la pellicule plus réfractaire qui s'est craquelée. Entre ces zones peu vitrifiées apparaît le coeur plus aisément fusible, il est bien vitrifié, de teinte plus sombre et présente des traces de vacuoles éclatées.

- En coupe, la pellicule superficielle, plus claire, moins bien vitrifiée et très pauvre en vacuoles, se distingue nettement du reste de l'échantillon qui est bien expansé. (photo n° 8)

- La différence essentielle entre granules homogènes et granules hétérogènes ne se situe qu'au niveau de l'écorce plus claire. En effet, l'observation visuelle permet difficilement de comparer le coeur des échantillons qui dans les deux cas présentent une bonne expansion.

- Nous avons vu que, pour les échantillons d'argile ARG 4 renfermant un ajout de charbon, la pellicule superficielle vitrifiée entravait l'expansion. Nous allons étudier l'influence de la mise en place d'une pellicule plus réfractaire, sur l'expansion de granules renfermant un ajout important de charbon.

b) ARG 4 + 5 % de charbon recouverte d'une pellicule plus réfractaire. -----

- La surface, d'aspect mat à l'oeil nu, est faiblement vitrifiée, mais par places, la pellicule superficielle plus réfractaire est craquelée et laisse voir le coeur bien vitrifié avec des traces de vacuoles éclatées.

- En coupe, on note la présence d'une pellicule superficielle plus claire moins bien vitrifiée avec de petites vacuoles. Le coeur des échantillons est sombre et présente de grandes vacuoles séparées par de fines parois. (photo n° 9)

- Comparée à celle des échantillons sans pellicule plus réfractaire, l'expansion semble meilleure, les vacuoles plus développées, l'extension de la zone sombre est nettement plus importante.

- Pour préciser l'intérêt de cette pellicule plus réfractaire, nous allons déterminer l'évolution de la densité de granules hétérogènes dont le coeur renferme une quantité croissante de charbon.

3) Evolution de la densité d'échantillons d'argiles, recouverts d'une pellicule plus réfractaire en fonction du pourcentage d'ajout en charbon

a) Mode opératoire

- L'enveloppe plus réfractaire est constituée d'un mélange de 70 % d'argile ARG 4 additionnée de 30 % d'alumine.

La granulométrie de l'alumine est inférieure à 0,01 mm.

- Les ajouts de charbon retenus sont 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % et 5 % de la masse totale. Seul le coeur des échantillons reçoit les ajouts de charbon.

- Le temps de cuisson est de 20 s

- A partir du mélange 70 % d'ARG4 + 30 % d'alumine, on prépare quelques échantillons qui sont ensuite cuits à la flamme durant 20 s. Ces échantillons sont faiblement vitrifiés, ils présentent, à l'oeil nu, un aspect mat. Leur densité est voisine de 0,98.

Le mélange 70 % ARG 4 + 30 % alumine est nettement moins fusible que l'argile seule et constituera donc bien une enveloppe plus réfractaire.

- Pour chaque type d'ajout de charbon, la densité de 10 échantillons est déterminée. La courbe obtenue est comparée à celle réalisée dans les mêmes conditions mais sans pellicule plus réfractaire, dans le paragraphe B, II (figure n° 25).

b) Comparaison entre les deux courbes (figure n° 27)

- Il faut, tout de suite, noter la grande différence qui existe entre le poids des deux types d'échantillons. Après cuisson, le poids moyen des granules hétérogènes est de 0,11 g, tandis que celui des granules homogènes est de 0,055 g.

- Sans ajout la densité est de 0,65, elle croît lentement jusqu'à 0,8 pour 5 % d'ajout.

La courbe réalisée à partir des granules hétérogènes a une allure voisine de celle obtenue avec les granules simples. Sa pente est légèrement inférieure. La densité faiblement supérieure, jusqu'à 3 % d'ajout, devient un peu inférieure pour 5 % d'ajout.

- On aurait pu s'attendre, vu la différence importante entre les poids des échantillons, du simple au double, à des densités nettement plus importantes pour les échantillons hétérogènes.

c) Conclusions

Dans nos essais de nombreuses causes d'erreur peuvent intervenir.

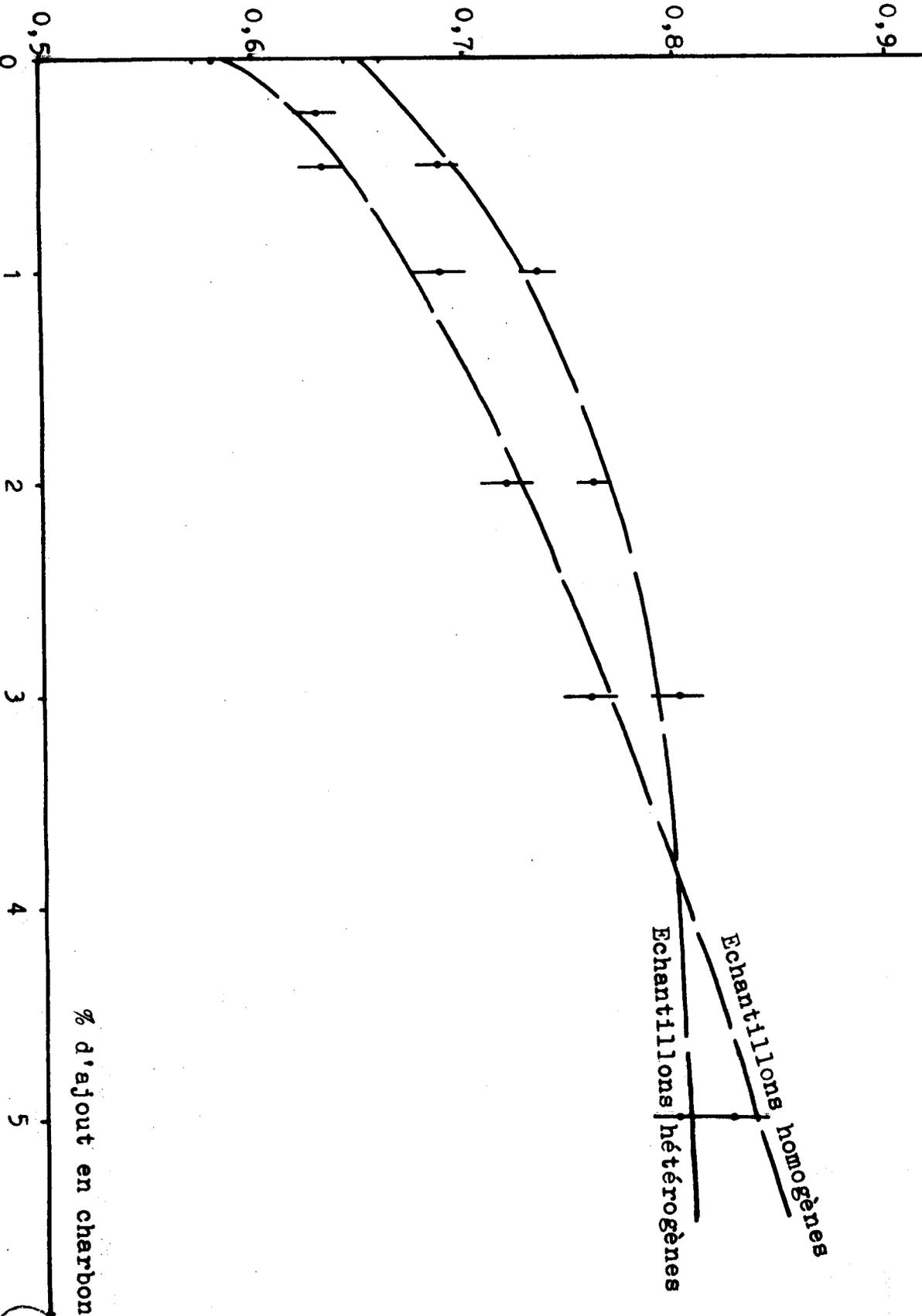
+ Les échantillons se fracturent assez souvent durant la cuisson et la pellicule superficielle plus réfractaire n'est pas partout présente.

+ La répartition homogène de la couche enrichie en alumine sur toute la surface est difficile à réaliser.

Cependant, nous pouvons dire que la présence d'une couche superficielle qui se fluidifie assez difficilement, lors de la cuisson

DENSITE

FIGURE n°27 : COMPARAISON ENTRE L'EVOLUTION DE LA DENSITE D'ECHANTILLONS D'ARGILE ARG4, AVEC ET SANS PELLICULE PLUS REFRACTAIRE EN FONCTION DU % D'AJOUT EN CHARBON. Cuisson à la flamme : 20s.



BHS
LILLE

à la flamme, est un facteur favorable à la bonne expansion d'échantillons d'argiles additionnées de charbon.

Cette couche superficielle retarde la fermeture de la porosité et permet aussi une bonne oxydation du carbone et conduit à une meilleure expansion.

Il apparaît que le mode de cuisson, en fait le degré d'oxydation de l'atmosphère, influe beaucoup moins sur les réactions qui libèrent des gaz lors de la cuisson que sur la formation précoce d'une pellicule superficielle fluide. C'est le traitement à la flamme qui entraîne la formation la plus rapide d'une telle couche à la surface du granule.

Il semble se confirmer que la potentialité des réactions libératrices de gaz est équivalente pour les deux types de traitement, mais que la mise en place d'une enveloppe plus fluide, lors de la cuisson à la flamme, entraîne un développement moins important de certaines de ces réactions. Lorsque cette surface est rendue artificiellement plus visqueuse, le dégagement gazeux n'est pas ralenti. Ces phénomènes sont particulièrement visibles pour les échantillons auxquels du charbon a été ajouté.

Nous avons étudié l'influence du mode de cuisson sur l'expansion d'une ou deux argiles, nous allons pouvoir maintenant envisager d'étendre notre étude à un nombre plus grand de matériaux dont les compositions chimiques sont beaucoup plus diversifiées. Pour chacun d'entr'eux, nous déterminerons la densité obtenue à la flamme et au four. Les différentes valeurs seront placées sur un diagramme triangulaire de type RILEY.

D) DENSITE EN FONCTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DU MODE DE CUISSON :

ETABLISSEMENT DE COURBES D'ISODENSITE DANS LE DIAGRAMME TRIANGULAIRE

SI O_2 , $Al_2 O_3$ et $Fe_2 O_3$ + $Ca O$ + $Mg O$ + $Na_2 O$ + $K_2 O$.

Nous avons vu les conséquences du mode de cuisson, d'une part, sur l'expansion d'échantillons additionnés de charbon et, d'autre part, sur la viscosité de la pellicule superficielle. Nous en avons déduit l'importance du développement de la vitrification de la surface des granules sur une réaction libératrice de gaz, en l'occurrence, l'oxydation du carbone.

Nous allons maintenant essayer d'étudier l'influence du développement plus ou moins important de la couche fluide superficielle, lié au mode

de cuisson, sur l'ensemble des phénomènes d'expansion. Pour cela nous allons observer l'évolution de la densité en fonction de la composition chimique des échantillons, pour les deux types de traitement.

I - MODE OPERATOIRE

Cette étude sera effectuée à une température voisine de 1300°C et durant 30 s de cuisson. Ces conditions permettent de réaliser des échantillons bien expansés.

Nous sommes partis du diagramme triangulaire SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O utilisé par certains auteurs (RILEY, WILSON, WHITE, UTLEY) pour définir le domaine d'expansion.

Ne disposant pas d'un nombre important d'argiles différentes, nous devons avoir recours à des ajouts pour faire varier la composition chimique des matériaux de départ. En choisissant judicieusement ces ajouts, nous pourrons cuire des échantillons dont les points représentatifs sont régulièrement répartis sur le diagramme triangulaire et nous pourrons ensuite déterminer leur densité.

Nous définissons donc sur ce diagramme, à partir des sommets du triangle, une maille dont le pas est de 0,05 (voir figure n° 28). Les compositions chimiques seront ajustées pour que les points représentatifs des matériaux expansés se trouvent sur les noeuds de cette maille. La composition de chaque point choisi sera définie par trois valeurs qui seront des multiples de cinq.

1) Nature des composants utilisés

a) Les ajouts

Ils sont de trois types, en relation directe avec la nature des trois pôles du diagramme triangulaire. Ils'agit, dans tous les cas, de poudres dont les particules sont inférieures à 0,05 mm.

Nous avons utilisé de la silice, de l'alumine et, pour le troisième pôle, nous avons préparé un mélange. Normalement à ce pôle sont réunis les oxydes, de fer, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium. Lorsqu'ils sont associés sous forme de minéraux phylliteux à l'alumine et à la silice, ils favorisent la fusion des granules. Toutefois nous avons préféré ne pas utiliser Na_2O et K_2O . Ces deux oxydes, nous l'avons vu dans le chapitre premier, ont tendance à donner des mélanges

dont les paliers de viscosité sont très étroits. Une telle propriété est, certes, intéressante pour la fabrication industrielle des granules mais, pour notre étude, nous préférons disposer d'un domaine visqueux moins restreint qui favorisera les réactions entre les ajouts et les minéraux argileux. Une fois les alcalins écartés, il nous reste Fe_2O_3 , CaO et MgO . Si l'on observe le diagramme de CLEW (chapitre 1 figure n° 10), on note que pour ces trois oxydes, la proportion relative de Fe_2O_3 est voisine de 60 %. Nous choisissons donc de donner à notre mélange une teneur en oxyde ferrique de 60 %. Les deux autres oxydes sont en quantités à peu près égales. Mais la présence d'une teneur trop importante en chaux vive dans notre mélange, entraîne des phénomènes d'hydratation à l'air, de la poudre, qui devient alors très difficile à homogénéiser. Nous avons pu diminuer la teneur en CaO et accroître celle en MgO , car ces deux oxydes ont, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les mêmes effets sur la viscosité. Finalement les proportions retenues sont de 5 % de CaO et 35 % de MgO .

b) Les argiles

Nous utilisons les argiles ARG 3 et ARG 4 qui se situent, à peu près, au centre des domaines d'expansion. De plus nous emploierons un mélange en égales proportions de ces deux corps noté ARG 3 + 4.

La composition chimique ramenée à 1 est exprimée en fonction des trois pôles. Les valeurs sont données dans le tableau suivant

	Si O_2	$\text{Al}_2 \text{O}_3$	$\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$ $+ \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2$
ARG 3	0,6370	0,2173	0,1457
ARG 4	0,5560	0,1978	0,2462
ARG 3 + 4	0,5965	0,20755	0,19595

La perte au feu varie suivant le type de traitement. Nous aurons besoin, dans nos calculs, de connaître celle-ci, pour déterminer les masses d'oxydes à ajouter. Pour chaque type de cuisson et pour chaque argile, cette valeur est déterminée. Pour le mélange nous avons déduit,

par le calcul, les pertes au four et à la flamme, en supposant qu'associées les argiles gardent les mêmes réactions au traitement thermique.

argile perte au feu	ARG 3	ARG 4	ARG 3 + 4
Four	0,1601	0,0550	0,1108
Flamme	0,1787	0,0682	0,1270

Pour la réalisation des mélanges avec ajouts, nous ne tiendrons compte que de la valeur la plus forte, c'est à dire à la flamme. Lors des essais au four, il faudra faire intervenir la différence de pertes au feu et recalculer la composition de chaque point.

2) Choix des points de mesure de la densité

Le choix des points de mesure a été fait en tenant compte de certains impératifs :

Il ne faut pas qu'ils soient trop éloignés des valeurs de ARG 3 et ARG 4 pour éviter des quantités trop fortes d'ajouts, et, ils doivent être voisins des domaines d'expansion.

Dans un premier temps, lors des essais à la flamme, nous avons calculé la densité des mélanges argileux dont les points représentatifs sont les plus proches de ARG 3 et ARG 4. C'est-à-dire, dans le réseau que nous avons défini, pour les 7 noeuds entourant ARG 3 et pour les 6 noeuds entourant ARG 4. Ensuite nous avons choisi ceux situés autour des valeurs les plus faibles de la densité et, ceci, de proche en proche. Au total, en plus des points représentatifs de ARG 3 et ARG 4, 28 autres points ont été sélectionnés.

Les coordonnées des points sont données dans le tableau n° 9. Elles sont comprises entre :

0,40 à 0,75 pour SiO_2
0,10 à 0,40 pour Al_2O_3
et 0,10 à 0,35 pour le dernier pôle

Lors des essais de cuisson au four, nous reprendrons ces 28 points, en y apportant des corrections s'il y a lieu.

3) Détermination des poids d'ajouts pour obtenir les compositions relatives à chacun des points.

a) Les impératifs fixés

Pour rendre les calculs possibles et valables pour tous les points, nous avons été obligés de faire deux suppositions.

- La perte au feu des ajouts est considérée comme nulle.
- La perte au feu des argiles reste constante avec ou sans ajouts.

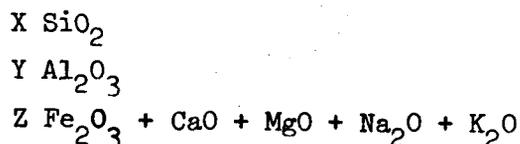
De plus, nous avons cherché à utiliser le moins d'ajouts possible. Le comportement d'une argile de composition donnée n'étant pas tout à fait identique à celui d'un mélange argile plus ajout de même composition chimique.

Enfin, pour des commodités de manipulation, nous nous sommes imposé une des trois valeurs d'ajouts nulle.

b) Calcul des poids d'ajouts

Ces calculs sont effectués pour les valeurs de perte au feu relatives à la cuisson à la flamme.

On part d'une masse M d'argile et on cherche les poids en SiO_2 et Al_2O_3 ou SiO_2 et $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ou encore en Al_2O_3 et $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, qu'il faut lui ajouter pour obtenir un composé dont la composition chimique est :



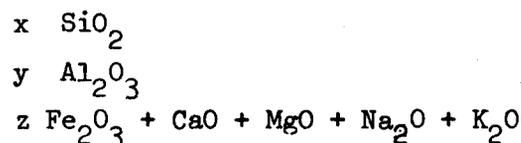
$$\text{avec } X + Y + Z = 1$$

α représentant la perte au feu à la flamme.

Après cuisson, il reste m masse de produit cuit

$$\text{On a } m = (1 - \alpha) M$$

La composition de l'argile après cuisson,



$$\text{avec } x + y = z = 1$$



La masse des différents oxydes dans cette argile est

$$m_x = x.m$$

$$m_y = y.m$$

$$m_z = z.m$$

Soient M_x la masse d'ajout en SiO_2

M_y la masse d'ajout en Al_2O_3

M_z la masse d'ajout en $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$

Les masses d'oxydes après ajout et cuisson sont :

$$m'_x = x.m + M_x$$

$$m'_y = y.m + M_y$$

$$m'_z = z.m + M_z$$

Soit $m' = m'_x + m'_y + m'_z$ la masse de produit après ajout et cuisson

$$\text{on a } m' = m + \sum M_i$$

$$\text{donc } X = \frac{m'_x}{m'} = \frac{x.m + M_x}{m + \sum M_i}$$

$$X.m + X (\sum M_i) = x.m + M_x$$

$$M_x = X (\sum M_i) + (X - x) m \quad (1) \text{ on determine de même,}$$

$$M_y = Y (\sum M_i) + (Y - y) m \quad (2)$$

$$M_z = Z (\sum M_i) + (Z - z) m \quad (3)$$

$$\text{de (1) on tire } M_x (1 - X) - X M_y - X M_z = (X - x) m$$

$$\text{de (2) } -Y M_x + M_y (1 - Y) - Y M_z = (Y - y) m$$

$$\text{de (3) } -Z M_x - Z M_y + M_z (1 - Z) = (Z - z) m$$

On fixe une des trois masses d'ajout égale à 0

* $M_z = 0$ lorsque Z est très inférieur à z

$$M_x (1 - X) - X M_y = (X - x) m = A \quad (4)$$

$$-Y M_x + M_y (1 - Y) = (Y - y) m = B \quad (5)$$

de (5) on tire :

$$M_x = \frac{M_y (1 - Y) - B}{Y} \quad (6)$$

On remplace dans (4) M_x par sa valeur

$$\frac{M_y (1 - Y) - B}{Y} (1 - X) - X M_y = A$$

$$M_y \frac{(1-Y)(1-X)}{Y} - B \frac{(1-X)}{Y} - X M_y = A$$

$$M_y \frac{1-Y-X}{Y} - B \frac{(1-X)}{Y} = A$$

$$M_y \cdot \frac{Z}{Y} - B \frac{(1-X)}{Y} = A$$

$$M_y = \frac{AY}{Z} + \frac{B(1-X)}{Z}$$

On remplace M_y par sa valeur de (6)

$$M_x = \frac{\left(\frac{AY}{Z} + \frac{B(1-X)}{Z}\right)(1-Y) - B}{Y}$$

$$= \frac{A}{Z} (1-Y) + \frac{B}{Z} \left(\frac{(1-X)(1-Y)}{Y}\right) - \frac{B}{Y}$$

$$= \frac{A}{Z} (1-Y) + \frac{B}{Z} \frac{(1-X-Y+XY-Z)}{Y}$$

$$M_x = \frac{A}{Z} (1-Y) + \frac{B X}{Z}$$

* Quand Y est très inférieur à y on fixe $M_y = 0$

On a alors :

$$A = (X - x) m$$

$$B = (Z - z) m$$

et

$$M_x = \frac{A}{Y} (1-Z) + \frac{B X}{Y}$$

$$M_y = \frac{A Z}{Y} + \frac{B}{Y} (1-X)$$

* Quand X est très inférieur à x on fixe $M_x = 0$

On obtient alors :

$$A = (Z - z) m$$

$$B = (Y - y) m$$

et

$$M_z = \frac{A}{X} (1-Y) + \frac{B Z}{X}$$

$$M_y = \frac{A Y}{X} + \frac{B}{X} (1-Z)$$

X	Y	Z	Argile	M _x en g	M _y en g	M _z en g	D	ΔD x10 ⁻²
0,75	0,15	0,10	ARG3	1,8715	0,0051	0	0,97	1,7
0,70	0,20	0,10	ARG3	1,5720	0,3043	0	1,00	1,8
0,70	0,15	0,15	ARG3	1,5484	0	0,2940	1,03	1,8
0,70	0,10	0,20	ARG3	3,6306	0	1,1864	1,42	3
0,65	0,25	0,10	ARG3	1,2732	0,6035	0	1,00	1,7
0,65	0,20	0,15	ARG3	0,2843	0	0,0709	0,63	0,7
0,65	0,15	0,20	ARG3	1,2510	0	0,5915	0,95	1,6
0,65	0,10	0,25	ARG3+4	3,4368	0	1,4913	1,34	3
0,60	0,30	0,10	ARG3	0,9741	0,9026	0	0,95	1,4
0,60	0,25	0,15	ARG3	0	0,1976	0,0556	0,60	0,7
0,60	0,20	0,20	ARG3+4	0,1141	0	0,0506	0,48	0,4
0,60	0,15	0,25	ARG4	1,0958	0	0,3889	0,81	1,1
0,55	0,30	0,15	ARG4	1,6154	1,3725	0	0,72	0,8
0,55	0,25	0,20	ARG3+4	0	0,2775	0,0915	0,49	0,4
0,55	0,15	0,30	ARG4	0,7886	0	0,6961	0,84	1,3
0,50	0,35	0,15	ARG4	1,2331	1,7549	0	1,05	1,8
0,50	0,30	0,20	ARG4	0,2772	0,7990	0	0,67	0,8
0,50	0,25	0,25	ARG4	0	0,3737	0,1482	0,53	0,5
0,50	0,20	0,30	ARG4	0	0,1146	0,4072	0,55	0,7
0,50	0,15	0,35	ARG4	0,4814	0	1,0032	0,91	1,5
0,45	0,40	0,15	ARG3+4	0	1,4084	0,0126	0,79	1
0,45	0,35	0,20	ARG4	0	1,0932	0,0042	0,64	0,7
0,45	0,30	0,25	ARG4	0	0,8054	0,2920	0,68	0,8
0,45	0,25	0,30	ARG4	0	0,5175	0,5799	0,67	0,7
0,45	0,20	0,35	ARG4	0	0,2297	0,8677	0,78	1
0,40	0,40	0,20	ARG4	0	1,6688	0,1481	0,85	1,3
0,40	0,35	0,25	ARG4	0	1,3450	0,4719	0,86	1,3
0,40	0,30	0,30	ARG4	0	1,0212	0,7957	0,90	1,5
0,6370	0,2173	0,1457	ARG3				0,52	0,5
0,5560	0,1978	0,2462	ARG4				0,52	0,5

ARGILE

TABLEAU n°:9 .POIDS D'AJOUTS EN OXYDES POUR OBTENIR DES % DONNES ET
VALEUR DE LA DENSITE OBTENUE POUR UNE CUISSON A LA FLAMME PENDANT 30s.

c) Application pour la cuisson à la flamme et recalage des valeurs de X, Y et Z pour la cuisson au four.

Le poids initial d'argile est de 5 grammes et pour chaque point, la quantité d'ajout est calculée. L'ensemble des valeurs est donné dans le tableau n° 9. L'argile (ou le mélange d'argiles) de base utilisée, est celle qui a la composition chimique la plus proche du point étudié. Sa nature est précisée aussi dans le tableau n° 9. Pour 9 points ARG 3 a été utilisée pour 4 points le mélange ARG 3 + 4 et pour 15 points ARG 4.

Pour la cuisson au four, nous avons employé les mêmes mélanges. Du fait de la différence de perte au feu, les valeurs de X, Y et Z changent. Nous allons donc les corriger et les replacer dans le diagramme triangulaire.

On a toujours M la masse d'argile de départ mais après cuisson la masse $n = (1 - \alpha_F) M$.

Les masses d'oxydes après ajout et cuisson sont :

$$m'_x = x.n + M_x$$

$$m'_y = y.n + M_y$$

$$m'_z = z.n + M_z$$

On a toujours la masse de produit cuit

$$m' = m'_x + m'_y + m'_z \text{ et on détermine :}$$

$$X = \frac{m'_x}{m'} , Y = \frac{m'_y}{m'} \text{ et } Z = \frac{m'_z}{m'}$$

Pour chaque point de mesure X, Y et Z sont calculés, l'ensemble des valeurs est reporté sur le tableau n° 10.

On constate tout de suite que les différences, entre les valeurs à la flamme et les valeurs corrigées au four, sont tout à fait minimes de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$. Nous avons donc conservé sur le diagramme les mêmes points pour les deux types de cuisson.

4) Détermination de la densité et tracé des courbes

Les poudres d'argiles et les ajouts sont homogénéisés à sec. A partir du mélange, les granules sont préparés suivant le processus décrit dans le paragraphe(A). Pour chaque point, vingt échantillons sont cuits et cela pour les deux modes de cuisson.

X	Y	Z	Argile	M _x en g	M _y en g	M _z en g	D	ΔD x10 ⁻²
0,748	0,151	0,101	ARG3	1,8715	0,0051	0	1,27	3
0,699	0,200	0,101	ARG3	1,5720	0,3043	0	1,40	3
0,699	0,151	0,150	ARG3	1,5484	0	0,2940	1,25	2,5
0,700	0,101	0,199	ARG3	3,6306	0	1,1864	1,67	4
0,650	0,250	0,100	ARG3	1,2732	0,6035	0	1,33	3
0,650	0,200	0,150	ARG3	0,2843	0	0,0709	0,77	1
0,650	0,151	0,199	ARG3	1,2510	0	0,5915	1,14	2
0,650	0,098	0,252	ARG3+4	3,4368	0	1,4913	1,66	4
0,600	0,299	0,101	ARG3	0,9741	0,9026	0	1,34	3
0,601	0,249	0,150	ARG3	0	0,1976	0,0556	0,74	1
0,600	0,200	0,200	ARG3+4	0,1141	0	0,0506	0,46	0,3
0,599	0,151	0,250	ARG4	1,0958	0	0,3889	0,93	1
0,550	0,299	0,15L	ARG4	1,6154	1,3725	0	0,87	1
0,550	0,250	0,200	ARG3+4	0	0,2775	0,0915	0,48	0,4
0,550	0,151	0,299	ARG4	0,7886	0	0,6961	0,88	1
0,500	0,349	0,151	ARG4	1,2331	1,7549	0	1,26	2,5
0,501	0,299	0,200	ARG4	0,2772	0,7990	0	0,74	1
0,501	0,249	0,250	ARG4	0	0,3737	0,1482	0,48	0,4
0,501	0,200	0,299	ARG4	0	0,1146	0,4072	0,53	0,4
0,500	0,151	0,349	ARG4	0,4814	0	1,0032	0,79	1
0,452	0,398	0,150	ARG3+4	0	1,4084	0,0126	0,90	1,5
0,451	0,348	0,201	ARG4	0	1,0932	0,0042	0,66	0,7
0,451	0,299	0,250	ARG4	0	0,8054	0,2920	0,59	0,6
0,451	0,249	0,300	ARG4	0	0,5175	0,5799	0,60	0,6
0,451	0,200	0,349	ARG4	0	0,2297	0,8677	0,65	0,7
0,401	0,398	0,201	ARG4	0	1,6688	0,1481	0,98	1,5
0,402	0,348	0,250	ARG4	0	1,3450	0,4719	0,88	1
0,401	0,300	0,299	ARG4	0	1,0212	0,7957	0,89	1
0,6370	0,2173	0,1457	ARG3				0,64	0,7
0,5560	0,1978	0,2462	ARG4				0,43	0,3

RIJS
LELIE

TABEAU n° :10. POURCENTAGES EN FONCTION DES MASSES D'AJOUTS ET VALEUR DE LA DENSITE OBTENUE POUR UNE CUISSON AU FOUR A 1300°C PENDANT 30s.

Le calcul de la densité se fait suivant la méthode décrite au paragraphe (A). Les valeurs obtenues à la flamme sont données dans le tableau n° 9, celles déterminées au four dans le tableau n° 10.

Les densités sont reportées sur le diagramme triangulaire. A partir des différentes valeurs on trace les lignes d'isodensité.

II - LES COURBES D'ISODENSITE

1) Pour la cuisson à la flamme (figure n° 28)

La courbe la plus faible est celle correspondant à une densité de 0,5, elle a approximativement la forme d'un triangle dont les sommets ont pour coordonnées 0,51 SiO₂/0,21 Al₂O₃, 0,63 SiO₂/0,21 Al₂O₃ et 0,535 SiO₂/0,26 Al₂O₃. La dernière que nous avons pu tracer entièrement est la courbe 0,8, elle a aussi une forme pseudo-triangulaire dont les sommets ont pour coordonnées 0,68 SiO₂/0,19 Al₂O₃, 0,45 SiO₂/0,20 Al₂O₃ et 0,43 SiO₂/0,42 Al₂O₃, avec tout de même un rentrant autour du point 0,5 SiO₂/0,35 Al₂O₃.

Les autres courbes 0,6, 0,7 et 0,9 présentent une forme semblable avec toujours une moins bonne expansion au voisinage du point 0,5 SiO₂/0,35 Al₂O₃ et un tassement vers le pôle SiO₂.

Il peut être intéressant de calculer la surface qui se trouve à l'intérieur des courbes. Nous avons choisi comme unité un triangle équilatéral de 0,01 de côté. Le nombre de ces triangles compris à l'intérieur des courbes a été déterminé. La portion de la courbe 0,9 non tracée a été extrapolée parallèlement à la courbe 0,8.

courbe d'iso-densité	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
surface	90	250	450	660	950

2) Pour la cuisson au four (figure n° 29)

La courbe 0,5 est toujours la plus faible. Elle a approximativement la forme d'un parallélogramme dont les sommets ont les coordonnées suivantes 0,505 SiO₂/0,205 Al₂O₃, 0,61 SiO₂/0,21 Al₂O₃, 0,55 SiO₂/0,25 Al₂O₃ et 0,50 SiO₂/0,26 Al₂O₃. Toutefois, une courbe intermédiaire 0,45 a été tracée au voisinage du point 0,55 SiO₂/0,20 Al₂O₃, elle traduit l'existence d'une zone de très bonne expansion.

La dernière courbe entièrement fermée est ici aussi la courbe 0,8, elle a une forme triangulaire les coordonnées des sommets sont 0,65 SiO₂/

FIGURE n°28 : COURBES D'ISO-DENSITE OBTENUES
PAR CUISSON A LA FLAMME.
1300°C. 30s.

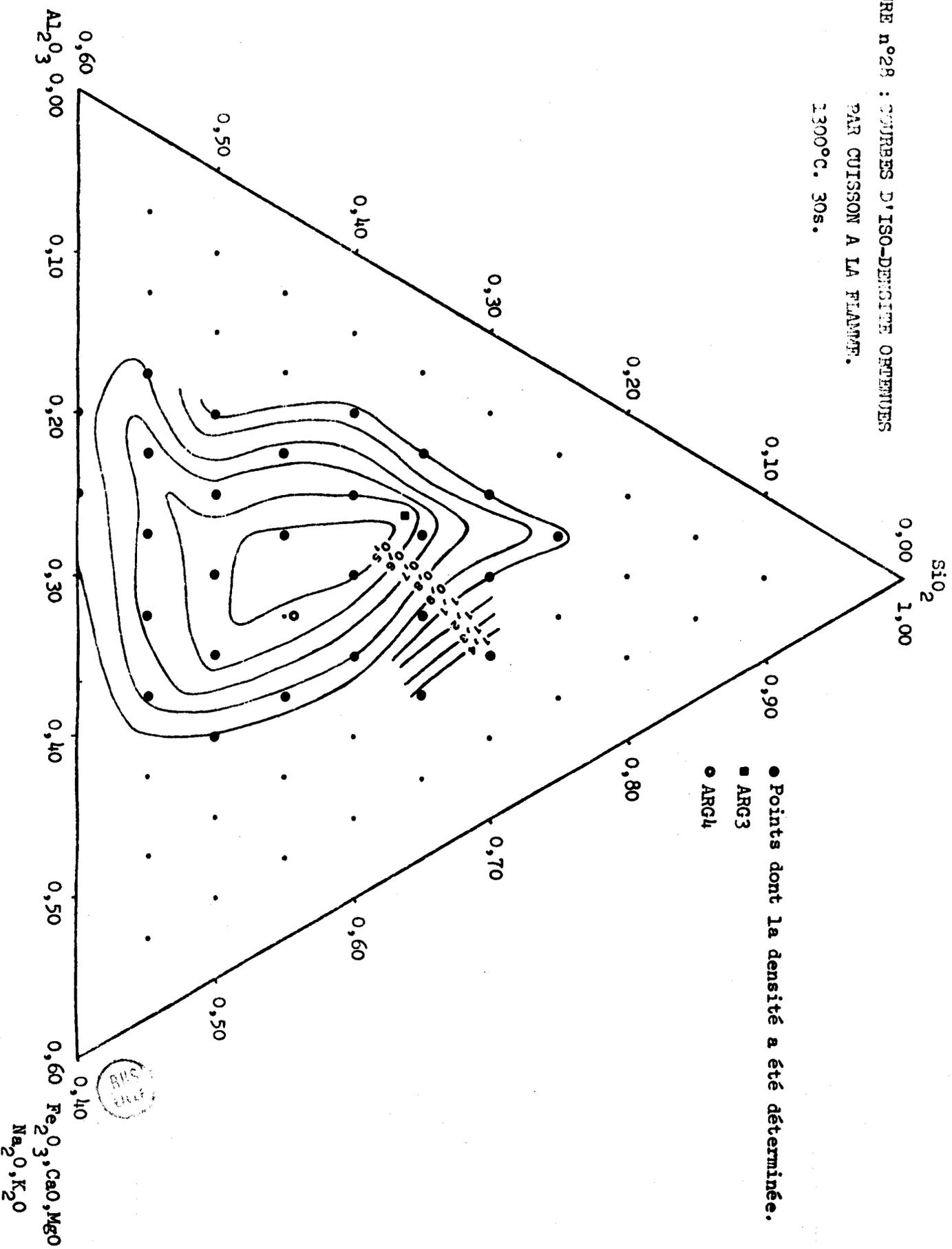
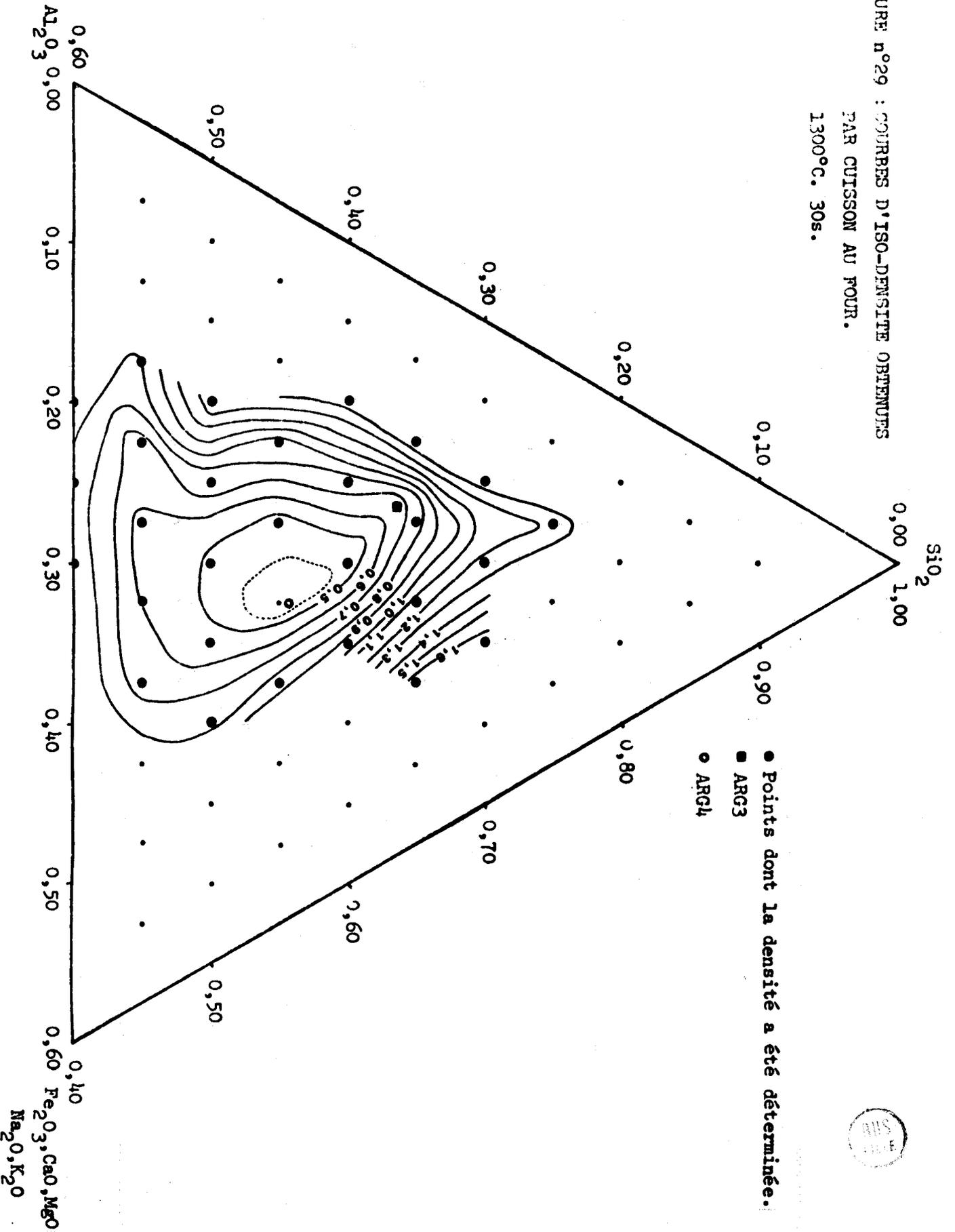


FIGURE n°29 : COURBES D'ISO-DENSITE OBTENUES
PAR CUISSON AU FOUR.
1300°C. 30s.



0,21 Al₂O₃, 0,44 SiO₂/0,18 Al₂O₃ et 0,44 SiO₂/0,38 Al₂O₃. Un des côtés présente aussi un rentrant autour du point 0,5 SiO₂/0,35 Al₂O₃.

Les autres courbes présentent une forme plus ou moins identique avec un tassement des tracés plus important autour du point déjà défini et vers le pôle SiO₂.

Nous avons aussi calculé la surface qui se trouve à l'intérieur des courbes d'iso-densité. La portion de la courbe 0,9 non tracée est extrapolée de la même manière que précédemment.

courbe d'iso-densité	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
surface	120	270	420	620	800

3) Comparaison entre les courbes obtenues avec les deux types de cuisson

Dans les deux cas, l'allure générale des courbes est identique, de même que leur répartition dans le diagramme triangulaire. La différence est peu marquée au niveau du pôle Fe₂O₃ + CaO + MgO + Na₂O + K₂O. Vers le pôle SiO₂, la densité augmente plus rapidement et les courbes sont fortement rapprochées. Vers le pôle Al₂O₃, la tendance au tassement est moins nette, elle est surtout marquée au voisinage du point 0,50 SiO₂/0,35 Al₂O₃. Le resserrement est en fait important au niveau des points où SiO₂ a été ajouté en grande quantité.

La zone de densité minimale est plus grande et renferme des valeurs plus faibles (0,45) pour la cuisson au four.

On peut comparer l'évolution des surfaces comprises à l'intérieur des différentes courbes (figure n° 30). Pour les faibles densités 0,5 et 0,6, la surface est plus grande pour la cuisson au four tandis que pour les densités plus fortes 0,7 à 0,9, l'aire calculée est cette fois plus grande pour le traitement à la flamme. Ceci revient à dire que, pour la cuisson à la flamme, on obtient une bonne expansion avec des matériaux dont les compositions couvrent un large domaine du diagramme triangulaire, tandis que, pour le traitement au four, ce domaine est plus restreint, surtout au voisinage du pôle SiO₂, mais il renferme des valeurs pour lesquelles le gonflement est très important.

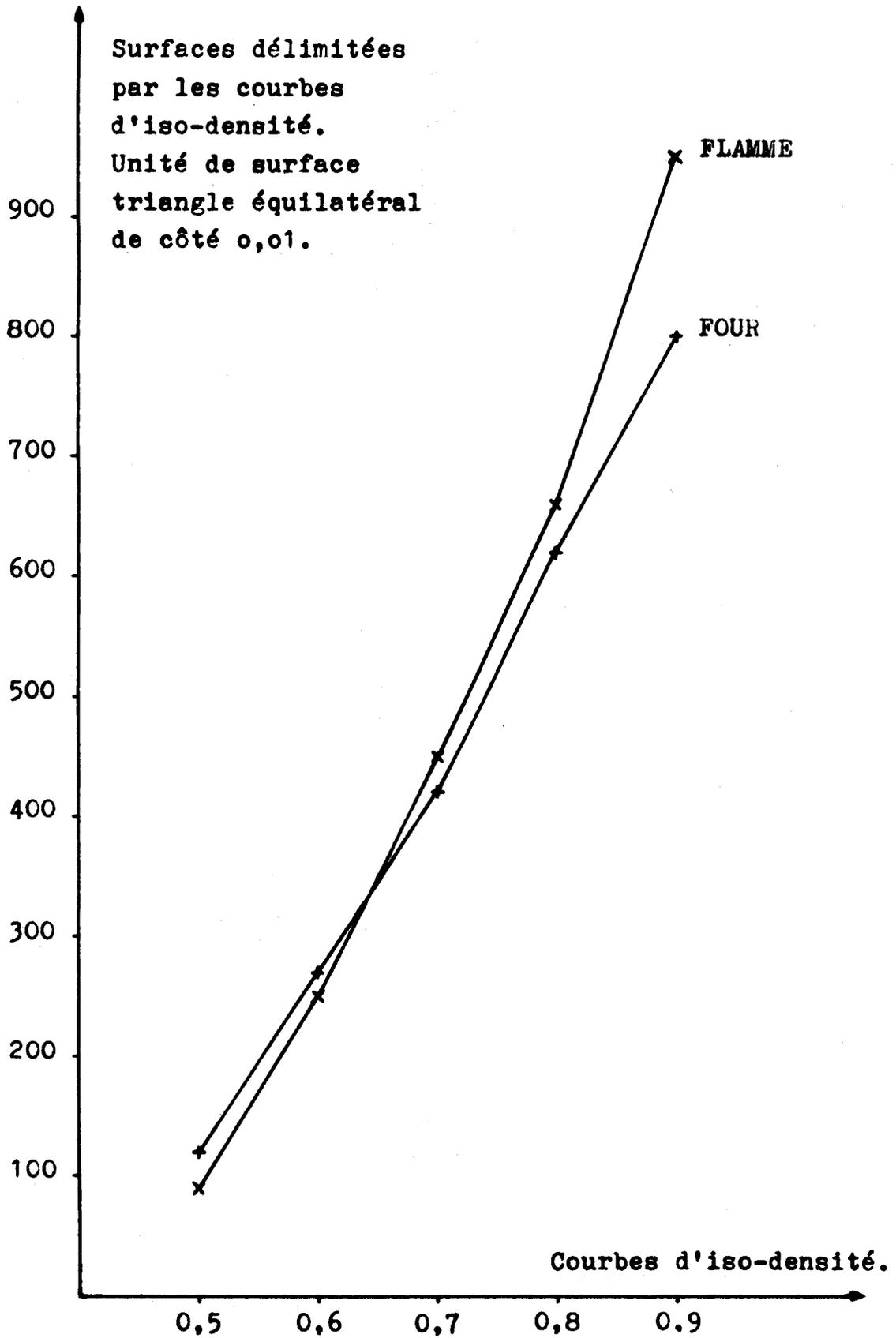


FIGURE n°30 : EVOLUTION DES SURFACES COMPRISES A L'INTERIEUR DES COURBES D'ISO-DENSITE EN FONCTION DU MODE DE CUISSON.



Les différences existant entre les courbes obtenues pour les deux types de cuisson peuvent s'interpréter de la manière suivante.

Le minimum de densité est plus élevé pour la cuisson à la flamme. Dans cette zone, les compositions chimiques aboutissent à une viscosité idéale de la masse en fusion. Mais le mode de cuisson utilisé entraîne la mise en place d'une pellicule fluide superficielle, qui, nous l'avons vu, peut ralentir le gonflement. Ce phénomène ne se produit pas dans le four et l'expansion n'est pas entravée.

La densité est moins forte et le resserrement des courbes est moins important vers le pôle SiO_2 pour le traitement à la flamme. La viscosité, plus faible, notamment au niveau de la zone superficielle, favorise une meilleure intégration des oxydes ajoutés à la masse argileuse en fusion. On aboutit dans ces conditions à un développement plus important des vacuoles gazeuses.

Nous pouvons comparer les zones de répartition des courbes d'iso-densité avec les domaines d'expansion définis sur le même type de diagramme par RILEY, WILSON, WHITE et UTLEY (figure n° 31). On note une différence de localisation très nette entre les deux types de surface.

Les domaines d'expansion sont approximativement situés entre:

$$0,55 - 0,80 \text{ SiO}_2$$

$$0,10 - 0,30 \text{ Al}_2\text{O}_3$$

$$0,10 - 0,30 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$$

Les courbes d'iso-densité (flamme et four) inférieures à 1 sont situées entre:

$$0,45 - 0,75 \text{ SiO}_2$$

$$0,15 - 0,40 \text{ Al}_2\text{O}_3$$

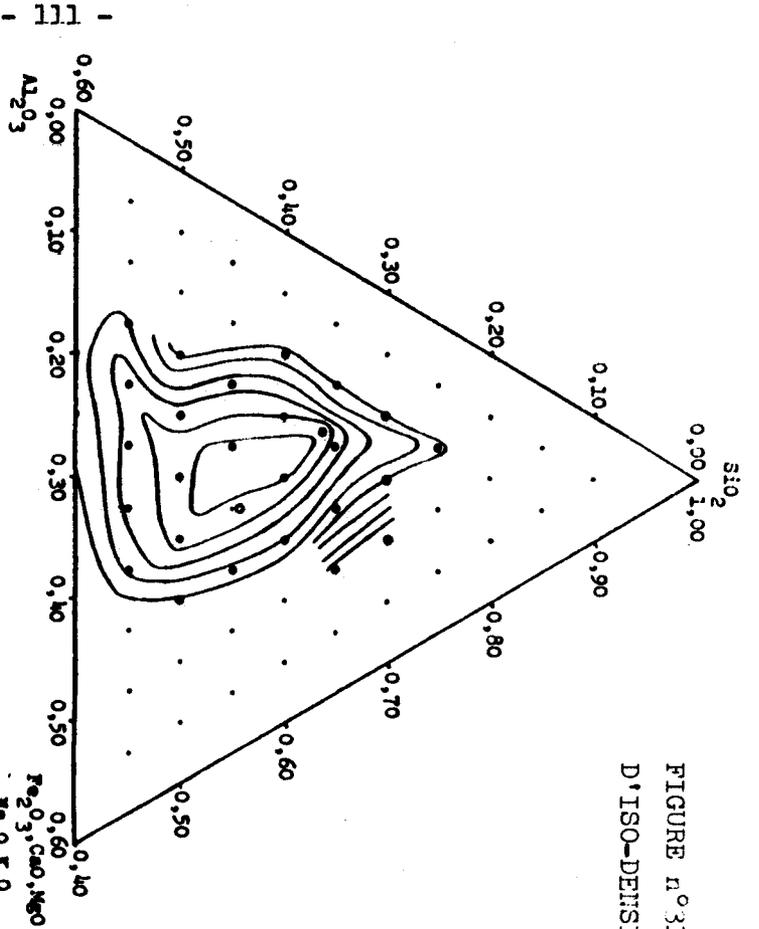
$$0,10 - 0,40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$$

Les zones que nous venons de définir sont moins bien représentées vers le pôle SiO_2 , mais on a un développement important vers les deux autres pôles. Les valeurs les plus faibles se situent au niveau des domaines d'expansion.

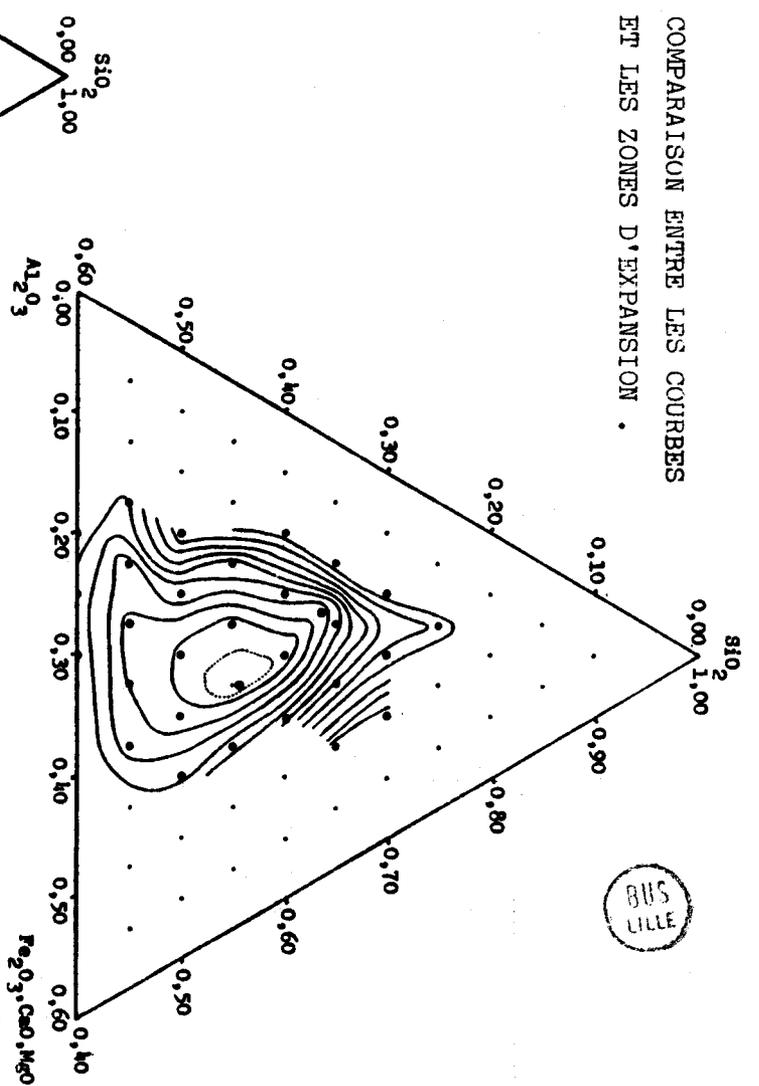
L'explication de la différence de localisation doit être recherchée dans plusieurs directions. Avant tout, il faut rappeler le rôle important joué par la température. En effet les domaines d'expansion sont définis pour des températures comprises entre 1100°C et 1200°C , tandis que les zones de faible densité ont été déterminées pour une cuis-

FIGURE n° 31 : COMPARAISON ENTRE LES COURBES
D'ISO-DENSITE ET LES ZONES D'EXPANSION .

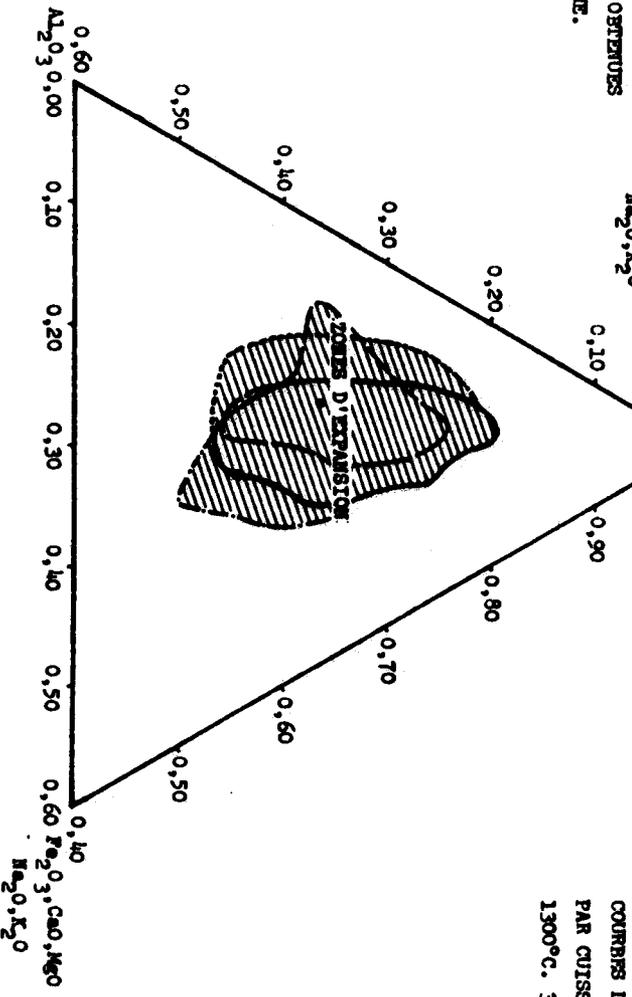
BUS LILLE



COURBES D'ISO-DENSITE OBTENUES
PAR CUISSON A LA FLAMME.
1300°C. 30s.



COURBES D'ISO-DENSITE OBTENUES
PAR CUISSON AU FOUR.
1300°C. 30s.



son à 1300°C.

L'augmentation de la température entraînerait une moins bonne expansion au voisinage du pôle SiO_2 , ou du moins un gonflement moins rapide. En effet les domaines d'expansion sont définis indépendamment du temps, tandis que les zones de faible densité sont caractérisées par une durée précise de cuisson. Pour des concentrations élevées en silice, la mise en place de vacuoles gazeuses peut nécessiter la prolongation de la cuisson. Ce qui explique le rapprochement des courbes vers le pôle SiO_2 .

On pourrait attribuer à une autre raison cette différence. L'augmentation de la température entraînerait en fait une extension du domaine d'expansion dans toutes les directions du diagramme triangulaire, mais l'ajout de silice libre à l'argile ne permettrait pas de bien simuler une argile plus riche en silice. En effet comme le dit BAUDET (1970) (3), le quartz libre en granulométrie supérieure à 10 μ n'a pas le temps d'être "digéré" par la phase vitreuse et il ralentit le phénomène d'expansion. Ceci peut expliquer le tassement des courbes dans les zones où l'ajout de silice a été important. Plus la silice libre est abondante et plus la densité est forte. Lors de la cuisson à la flamme, la silice libre serait mieux "digérée", la baisse rapide de la viscosité de la pellicule superficielle peut en être une des causes, ce qui aboutirait à un resserrement moins important des courbes d'iso-densité.

Il nous semble, en fait, qu'il faille tenir compte des deux explications pour trouver les véritables raisons de la différence entre zone de faible densité et domaine d'expansion. Il y a peut être une prédominance de la première explication. L'alumine et la silice, nous l'avons vu au chapitre n°1, ont un rôle assez voisin ; toutes deux entraînent l'augmentation de la viscosité. Donc, si c'est bien la présence d'oxydes sous forme libre qui induit un gonflement moins important de nos mélanges, on devrait avoir aussi une expansion réduite lorsque Al_2O_3 est ajouté en forte proportion or, il n'en est rien.

E) CONCLUSIONS.

- L'étude que nous venons de mener nous permet de tirer quelques conclusions. Tout d'abord, au niveau de la différence entre les

deux modes de cuisson que nous avons employés.

Cette différence ne semble se situer qu'au niveau de l'atmosphère de cuisson. L'expansion d'argile ARG 4 dans une flamme, pour des débits d'air croissants, aboutit à l'obtention de granules dont la coloration est de plus en plus rouge, mais aussi dont la pellicule superficielle est de moins en moins vitrifiée. L'évolution oxydante de l'atmosphère, aboutit à la formation d'échantillons semblables à ceux réalisés au four. Mais, l'augmentation du débit d'air implique une diminution de la température et donc un moins bon développement des vacuoles.

L'atmosphère plus réductrice de la flamme, entraîne la formation d'une pellicule superficielle plus fluide. La richesse de celle-ci en profondes cicatrices de vacuoles éclatées témoigne de son développement sur une épaisseur relativement importante. Cette pellicule, nous l'avons vu, se met en place très rapidement pour ce type de cuisson, ce qui entraîne la fermeture précoce de la porosité. On aboutit, alors, à un moins bon développement de certaines réactions comme l'oxydation du carbone. Ce phénomène rendant peu intéressant l'ajout de charbon.

Lors d'une cuisson au four, la surface n'acquiert qu'une fluidité assez faible, mais surtout peu développée en profondeur. Les cicatrices de vacuoles éclatées sont très superficielles.

L'influence de l'atmosphère semble se situer essentiellement au niveau de la pellicule externe, les réactions génératrices de gaz, quant à elles, ne paraissent pas modifiées, la mise en place artificielle d'une surface plus réfractaire nous l'a montré.

La cuisson à la flamme ne permet pas de réaliser un gonflement aussi poussé que la cuisson au four, mais, avec elle, on peut obtenir une expansion à partir de matériaux ayant des compositions chimiques plus diversifiées et, peut être même, contenant une proportion plus forte d'ajout (SiO_2 , Al_2O_3 et fondants) non argileux.

- Nous avons aussi pu, à partir de cette étude, mettre en évidence les lacunes qui existent au niveau de la détermination des domaines d'expansion.

RILEY (1951) (51), par des ajouts convenablement choisis, a prouvé que l'on pouvait faire entrer dans son domaine d'expansion des matières premières dont le point représentatif était situé initialement en dehors.

Dans nos essais, nous avons fait l'opération inverse, nous avons montré qu'avec des ajouts d'oxydes judicieusement sélectionnés, l'on pouvait faire sortir du domaine des matières premières dont le point représentatif se trouvait initialement situé à l'intérieur, sans perdre, pour autant, le pouvoir d'expansion.

En fait, les domaines d'expansion sont définis sans que soit bien dissociée l'influence des paramètres très importants que sont : la température, le temps de cuisson et la granulométrie. Les zones de faible densité que nous avons déterminées sont parfaitement limitées, en ce qui concerne les conditions expérimentales, 30 s de cuisson à 1300°C de granules dont le poids est compris entre 0,05 et 0,08 g.

Ces zones de faible densité semblent être un premier pas vers le comblement des lacunes qui existent au niveau de la délimitation des domaines d'expansion. Mais, à vrai dire, une représentation, dans l'espace, de surfaces d'iso-densité serait encore plus intéressante. On peut envisager plusieurs types de diagrammes spaciaux, à partir du diagramme triangulaire, en reportant perpendiculairement au plan SiO_2 , Al_2O_3 et fondants, soit la température, soit le temps de cuisson, soit la taille des granules. L'augmentation de la quatrième composante entraînerait dans tous les cas, avec naturellement quelques fluctuations, un évasement des volumes délimités par les surfaces d'iso-densité, suivi d'un rétrécissement.

De tels diagrammes, par exemple, en fixant la température et la taille des échantillons, permettraient de mieux connaître la répartition des densités, en fonction du temps de cuisson.

Les caractéristiques des deux techniques de traitements thermiques et leurs effets sur les matières argileuses étant maintenant mieux connus, surtout pour la cuisson à la flamme, nous allons pouvoir envisager des essais d'expansion en continu dans une flamme de laboratoire de dimensions restreintes.

C H A P I T R E C I N Q U I E M E

PROCEDE D'EXPANSION D'ARGILES AU SEIN D'UNE FLAMME

EN LABORATOIRE

*PROCEDE D'EXPANSION D'ARGILES AU SEIN D'UNE FLAMME
EN LABORATOIRE*

- Le grand problème auquel nous nous heurtons dans nos études d'expansion d'argile dans une flamme et au laboratoire est le problème du temps de cuisson.

En effet nous ne disposons pas d'une flamme assez grande, permettant un temps de vol des échantillons suffisant pour obtenir une expansion. Il faut donc, d'une part diminuer le temps de cuisson nécessaire au gonflement d'un matériau argileux et d'autre part augmenter la durée de passage des échantillons dans la flamme.

- Pour diminuer le temps de cuisson nécessaire à l'expansion, il faut, pour une température relativement basse, que l'on obtienne un dégagement gazeux important associé à une viscosité faible.

Nous avons vu que pour la cuisson à la flamme, les ajouts étaient bien acceptés. Donc avec des ajouts, nous allons faire varier la composition chimique pour obtenir une expansion plus rapide, en enrichissant les argiles en éléments fondants et en augmentant les dégagements gazeux.

Le procédé consistant à fixer les échantillons à l'extrémité d'un fil de chromel, nous est très utile pour l'étude des phénomènes d'expansion car il est d'un emploi souple, il permet de faire varier précisément le temps de cuisson et la position des échantillons dans la flamme, mais il ne présente aucun intérêt pratique.

Il nous faut donc envisager un procédé permettant une cuisson prolongée des échantillons et une production continue. En quelque sorte, un appareillage où les échantillons sont fixés à un support dans la flamme et où ils sont remplacés lorsque l'expansion est obtenue.

Le support sera constitué d'un tube dont une extrémité se trouvera dans le flux de gaz chauds. Un cylindre d'argile avançant dans ce tube permettra le remplacement des zones expansées par de l'argile crue.

Mais avant tout nous allons chercher à obtenir des mélanges qui nécessitent un temps de cuisson le plus court possible et qui présentent un développement important des vacuoles.

A) ESSAIS DE MELANGES FAVORABLES A L'EXPANSION

- Nous espérons diminuer le temps de cuisson nécessaire à l'expansion en augmentant la proportion de fondants, c'est à dire en réduisant la viscosité.

Nous avons vu que le verre, dont les caractéristiques sont données dans le chapitre n°1, était riche en fondants (CaO et Na_2O). Il nous avait permis de réaliser des granules très riches en vacuoles à partir de kaolinite qui, pourtant, est plutôt réfractaire. Aussi additionné à une argile qui s'expande aisément, ce verre devrait faciliter la réalisation de produits riches en fondants où le phénomène de gonflement est très rapide.

- Mais si l'on diminue la viscosité, les gaz libérés, en s'échappant en trop grande quantité, risquent de compromettre l'expansion. C'est pour cela que nous ajoutons du schiste houiller en petite quantité. En fait, en apportant un peu de schiste, nous ajoutons une très faible quantité de charbon qui va être répartie dans le mélange argile-verre. Le carbone n'est pas assez abondant pour agir sur la viscosité, mais par contre, son oxydation entraînera un dégagement de gaz supplémentaire.

- Nous allons donc déterminer les proportions de verre et de schiste houiller qu'il faut ajouter à l'argile ARG 3 pour obtenir la meilleure expansion en un temps le plus court possible. La cuisson se fait à la flamme à 1300°C .

1) Mélange ARG 3, verre et schiste houiller

Nous savons déjà que la teneur en schiste houiller du mélange doit rester faible. En effet, il ne faut pas que le carbone entraîne une diminution de la viscosité. Puisque nous cherchons à obtenir une réduction importante du temps de cuisson, nous allons donc envisager une forte diminution de la viscosité en étudiant un mélange très riche en verre.

a) 66% de verre, 33% de ARG 3 et 1% de schiste

L'expansion est très bonne avec une augmentation importante du volume d'un facteur voisin de 5. Le temps de cuisson est de l'ordre

de 10 s. La surface est fortement vitrifiée, de même que les parois qui sont très fines, il semble donc que le mélange soit trop fluide. Les vacuoles sont petites, donc l'apport de gaz n'est pas assez important.

Nous allons essayer d'accroître à la fois, la viscosité et la quantité de gaz dégagé. Pour cela on diminue la proportion de verre et on augmente l'ajout de schiste dans le mélange.

b) 49% de verre, 49% d'ARG 3 et 2% de schiste

L'expansion est toujours importante. La vitrification est poussée en surface. Les vacuoles sont grandes vers le centre et les parois sont très fines.

Nous allons donc encore diminuer la proportion de verre pour augmenter la viscosité et accroître le pourcentage de schiste pour que le dégagement gazeux soit plus important.

c) 35% de verre, 60% d'ARG 3 et 5% de schiste

Très bonne expansion avec de nombreuses petites vacuoles. Malgré la quantité relativement importante de schiste ajouté, les vacuoles restent fort petites, il semble que la viscosité soit cette fois un peu forte. De plus, la présence d'imbrûlés témoigne de la trop grande abondance du schiste.

Nous allons donc augmenter la proportion de verre et diminuer l'ajout de schiste.

d) 41% de verre, 56% d'ARG 3 et 3% de schiste

Le gonflement est très important, l'augmentation de volume correspond à un facteur 7. Les vacuoles sont très nombreuses, séparées par de fines parois. Le carbone est totalement brûlé. La surface ne présente pas une vitrification excessive. Les cicatrices de vacuoles éclatées sont petites. Ce mélange permet d'obtenir des échantillons très bien expansés. La viscosité faible est tout de même suffisante pour retenir une importante partie des gaz expandeurs. Le temps de cuisson est relativement bref, une dizaine de secondes pour des granules crus de 4 mm.

Nous avons réalisé un mélange qui présente de très bonnes caractéristiques à partir de l'argile ARG 3. Mais nous pouvons aussi utiliser comme argile de base, ARG 4.

2) Mélange ARG 4, verre et schiste houiller

- L'argile ARG 4 est plus riche en fondants que l'argile ARG 3. Nous avons conservé les mêmes proportions de verre et de schiste. Le mélange obtenu aura une plus faible viscosité, qui ne sera due qu'à la plus grande richesse de l'argile en fondants. La différence de fluidité des deux mélanges ne dépendra donc pas de l'ajout de verre.

La composition est donc, 41% de verre, 56% de ARG 4 et 3% de schiste houiller.

- L'expansion est aussi très bonne avec une importante augmentation de volume qui passe de 1 à 7. Les vacuoles sont très nombreuses, elles sont séparées par de fines parois. La surface des échantillons est légèrement plus vitrifiée que pour le mélange précédent, les cicatrices de vacuoles éclatées ne sont pas plus nombreuses. Le temps de cuisson est ici aussi voisin de 10 s.

On peut essayer à partir des échantillons réalisés avec les différents mélanges de déterminer le mode d'action de l'ajout de verre sur l'expansion.

3) Mode d'action de l'ajout de verre

- Lorsque l'on observe les échantillons obtenus à partir des mélanges étudiés, on note que la masse des granules présente toujours un aspect similaire.

Il y a un réseau de parois entourant les vacuoles, ces parois peuvent être constituées soit d'un verre transparent, soit d'un verre plus sombre pouvant même être très sombre pour le mélange à base de ARG 4.

Le passage entre ces deux types de verres est généralement net, mais ne se traduit pas par une discontinuité dans le réseau de parois.

La répartition de ces deux types de verre est régulière au sein de la masse des granules.

- Il semble que le verre transparent provienne de l'ajout et que celui qui est plus sombre trouve son origine dans la fusion du matériau argileux.

L'ajout du verre à l'argile n'entraîne pas la formation d'un seul composé vitreux mais en donne deux plus ou moins bien mélangés. Les deux produits principaux (argile et verre) fondent indépendamment, la fusion rapide du verre favorise certainement la fusion de l'argile.

Les gaz qui se dégagent de l'argile et du schiste contribuent au développement de vacuoles dans l'ensemble de la masse de faible viscosité.

Les deux mélanges que nous avons retenus présentent donc la propriété que nous recherchions. A savoir, une expansion pour un temps de cuisson très court qui s'accompagne d'une très importante augmentation de volume.

Mais, pour nos essais de cuisson, nous voulons tout de même disposer d'une gamme de produits à expanser plus étendue.

4) Matériaux argileux utilisés pour les essais

Nous avons vu que nous pouvions diminuer le temps de cuisson dans la flamme en abaissant la viscosité du produit à haute température.

Nous allons donc choisir des matériaux dotés de viscosités différentes. Ils présentent tous une expansion correcte avec des degrés plus ou moins importants.

Les matériaux choisis sont :

- * le schiste houiller additionné de 5% de CaCl_2 décarboné, (S.H.)
- * l'argile ARG 3,
- * l'argile ARG 4,
- * le mélange ARG 3 + ARG 4 en égale proportion, (ARG 3+4)
- * le mélange 41% de verre, 56% ARG 3 et 3% de schiste (M 3),
- * le mélange 41% de verre, 56% ARG 4 et 3% de schiste (M 4).

La composition chimique de ces matériaux est donnée dans le tableau n° 11.

Ils se situent, à l'exception du mélange M 4, dans les domaines d'expansion (figure n° 32). Le mélange M 4 se trouve juste à la limite vers le pôle $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

Pour la série S.H., ARG 3, ARG 3+4, M 3, ARG 4 et M 4 nous avons des matériaux de plus en plus riches en fondants. Mais la diminution de la viscosité se fait suivant la succession S.H., ARG 3, ARG 3+4, ARG 4, M 3 et M 4.

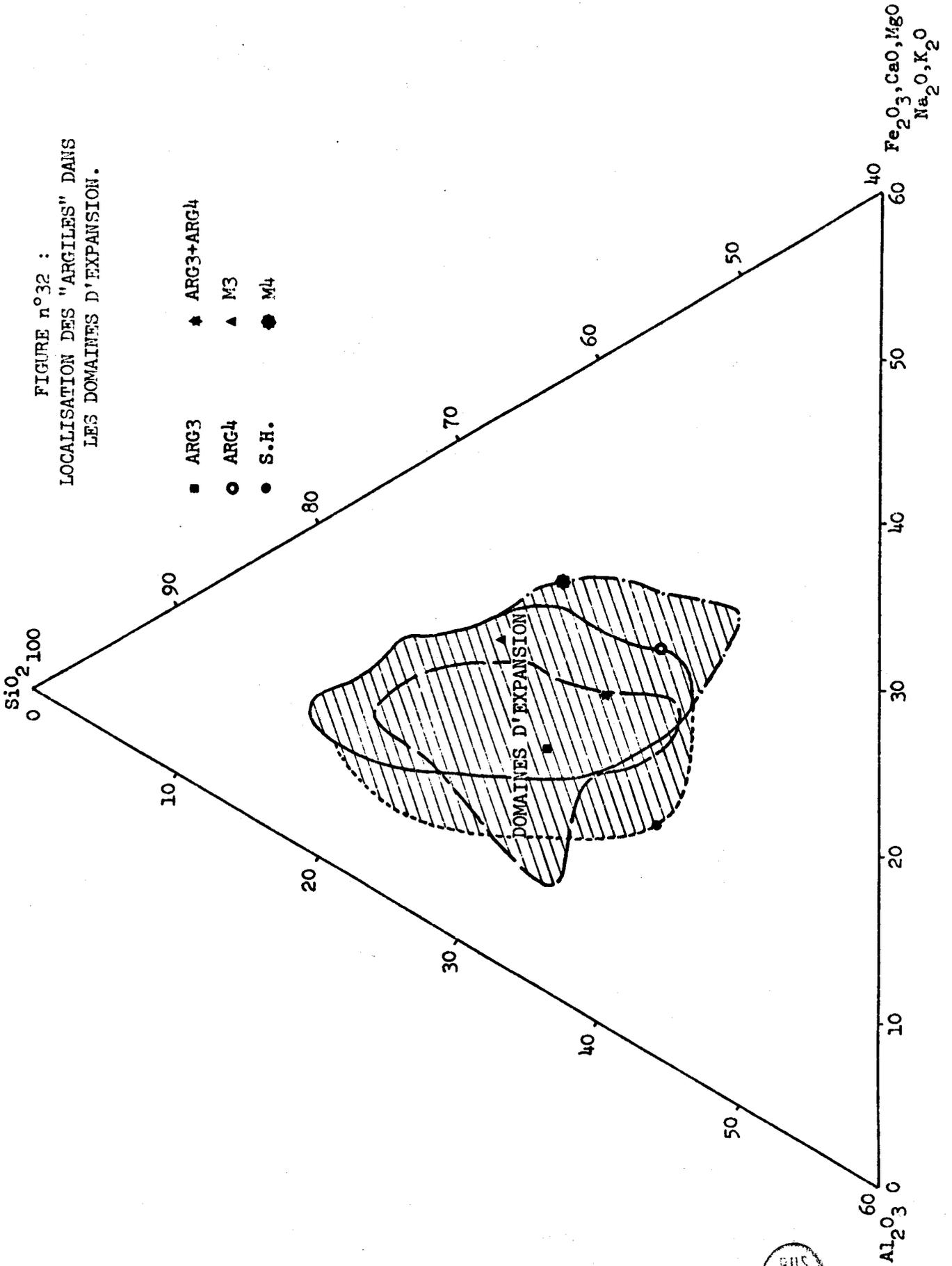
La place des mélanges est décalée vers les faibles viscosités. La composition chimique des mélanges est donnée globalement alors qu'en fait, on a à faire essentiellement, à la juxtaposition de deux corps dont l'un a un point de fusion très bas, ce qui favorise la fusion de l'ensemble.

	Schiste Houiller (S.H.)	ARG3	ARG3 + ARG4	ARG4	56% ARG3 41% Verre 3% S.H. M3	56% ARG4 41% Verre 3% S.H. M4
SiO ₂	55%	63,70%	59,56%	55,43%	66,79%	62,37%
Al ₂ O ₃	30%	21,73%	20,72%	19,73%	13,26%	12,21%
Fe ₂ O ₃ TiO ₂	8%	2,73%	9,66%	16,60%	2,02%	9,85%
CaO	0,5%	7,32%	3,90%	0,49%	8,50%	4,67%
MgO	1,5%	2,52%	2,13%	1,74%	3,00%	2,57%
K ₂ O	1%	0,35%	2,76%	5,17%	0,3 %	3,03%
Na ₂ O	3,5%	1,66%	0,92%	0,18%	6,13%	5,30%

BVS
LIVRE

TABLEAU n°11 : COMPOSITION CHIMIQUE DES MATERIAUX UTILISES POUR L'EXPANSION
D'ARGILES A LA SORTIE D'UN TUBE.

FIGURE n° 32 :
LOCALISATION DES "ARGILES" DANS
LES DOMAINES D'EXPANSION.



Disposant de ces six produits de base, nous allons pouvoir entamer l'étude de l'expansion à la sortie d'un tube.

B) CUISSON A LA SORTIE D'UN TUBE.

I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

- La figure n° 33 nous donne le principe de fonctionnement. La flamme utilisée est toujours celle du bec à air soufflé, permettant d'obtenir des températures voisines de 1300°C.

On place, au bord de la zone la plus chaude de la flamme, l'extrémité d'un tube. Un cylindre d'argile pouvant circuler librement à l'intérieur de ce tube est poussé avec une tige métallique vers la flamme.

A la sortie du tube, un tronçon du cylindre d'argile se trouve cuit, il avance lentement dans la flamme. Son temps de passage dans la zone chaude est assez long pour permettre l'expansion. Du fait de l'avance continue du cylindre, la zone expansée quitte la flamme ce qui arrête la cuisson. La tranche du cylindre immédiatement consécutive va subir le même processus, il en sera de même pour les suivantes.

La vitesse de déplacement de l'argile déterminera le temps de cuisson, en tenant compte de la largeur de la zone la plus chaude de la flamme qui est d'environ 4 cm.

- Les cylindres sont préparés comme suit. L'argile ou le mélange à base d'argile est additionné d'eau jusqu'à l'obtention d'une pâte plastique. Celle-ci est extrudée au travers d'une filière. On obtient un long cylindre qui est séché à l'étuve.

- Nous allons procéder à différents essais pour déterminer les meilleures conditions d'expansion. Plusieurs facteurs vont intervenir, la nature de l'argile utilisée, le diamètre du cylindre mais aussi la nature du tube.

II - ESSAIS PRELIMINAIRES

- Le problème qui se pose maintenant à nous, est celui du choix du tube. Car ce tube, dont une extrémité se trouve en permanence dans la flamme, risque de subir une détérioration importante. Pour ces essais préliminaires, notre choix s'est porté sur un tube de cuivre de diamètre intérieur de 6 mm. Le cuivre a certes un point de fusion relativement

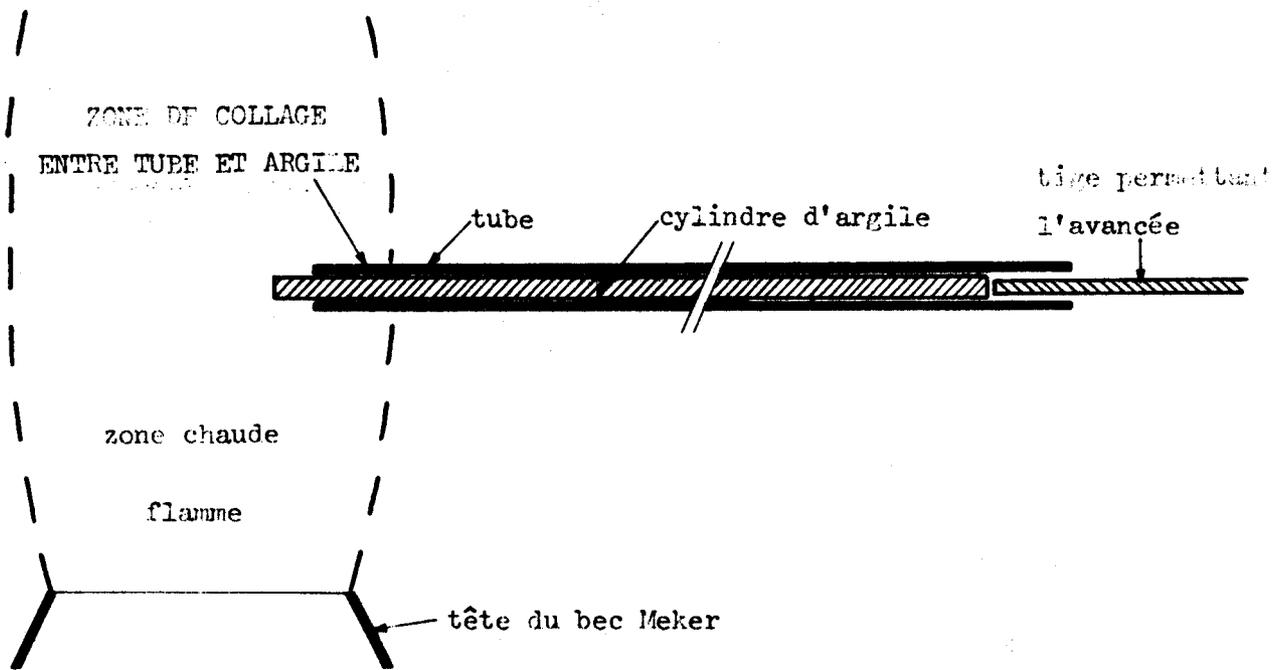


FIGURE n°33 : SCHEMA DE L'APPAREILLAGE UTILISE POUR L'EXPANSION D'ARGILES A L'EXTREMITE D'UN TUBE. (echelle :1)

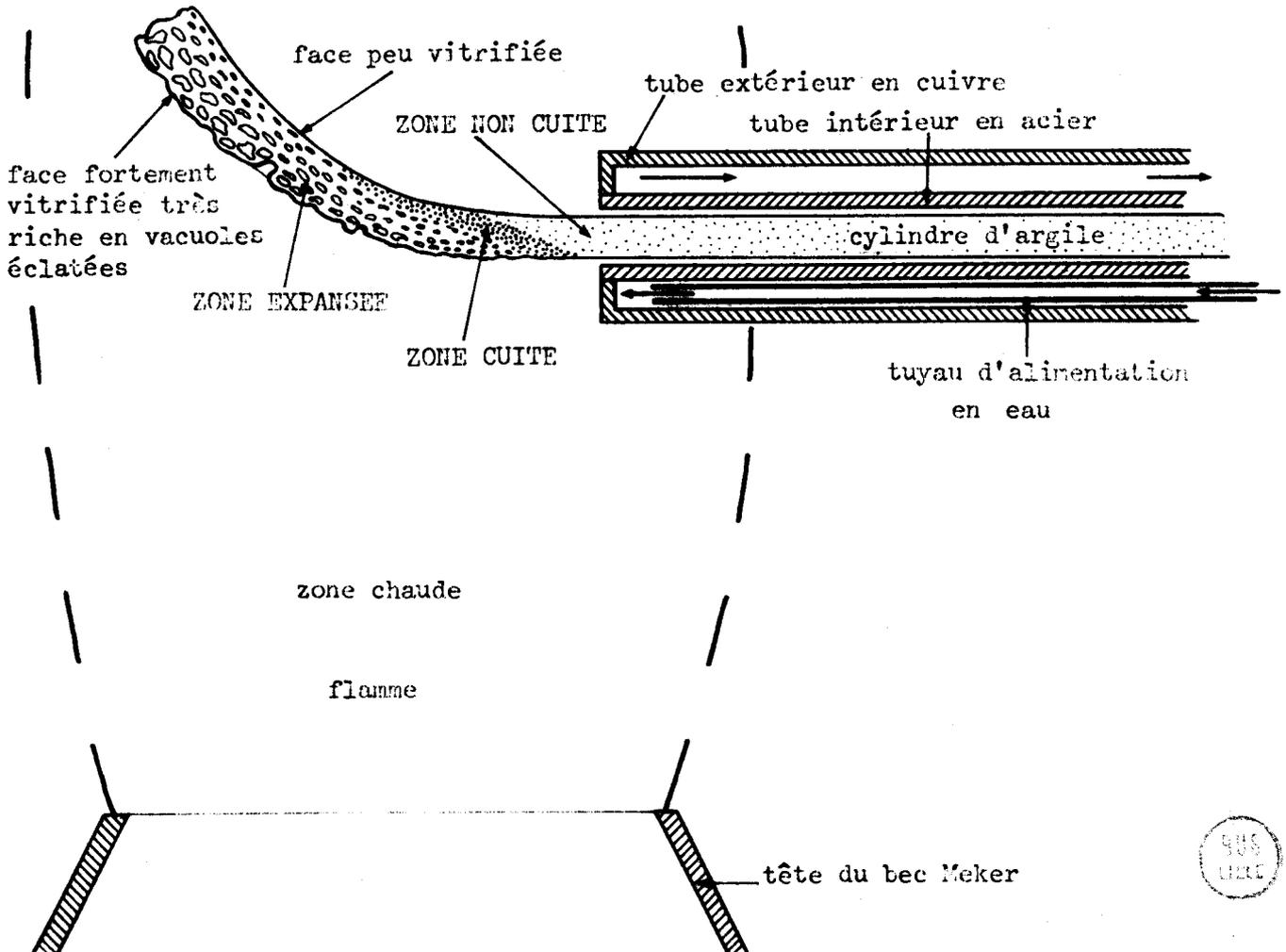


FIGURE n°34 : SCHEMA DU MEME APPAREILLAGE REFROIDI PAR EAU ET ASPECT DES ARGILES EXPANSEES DANS LA FLAMME. (echelle :2)



bas (1083,5°C), mais il s'oxyde assez difficilement à la flamme.

Nous avons utilisé comme matériau d'expansion un cylindre de 5 mm de diamètre de mélange M 3, qui, nous l'avons vu, présente un temps de cuisson court, une viscosité faible et une très bonne expansion.

- Lorsque le cylindre d'"argile" se trouve dans la flamme, on s'aperçoit que la partie directement en contact avec le flux de gaz chauds s'expande beaucoup plus vite que celle qui lui est opposée. Observée avec un verre fumé, elle semble littéralement en ébullition tant le nombre de vacuoles venant éclater en surface est grand.

Sous l'effet conjugué de la baisse rapide de la viscosité et de la meilleure expansion de la zone soumise aux gaz chauds, le cylindre se déforme, il est entraîné par le jet de gaz et prend une forme arquée.

L'augmentation de volume de l'"argile" est très visible à l'oeil nu, ce qui va permettre d'évaluer la vitesse d'avancement du cylindre. En fait, avant d'obtenir une expansion lente et régulière, il faut laisser l'extrémité du cylindre un moment dans la flamme, afin qu'il y ait un démarrage du gonflement. Une fois celui ci engagé, le temps de passage dans la flamme est nettement plus court.

- Après quelques minutes de cuisson, le tube est porté au rouge, le cylindre d'"argile" colle à la paroi avant d'entrer dans la flamme, il ne peut plus avancer et le système se trouve donc complètement bloqué. De plus, comme il était à prévoir, le cuivre a tendance à fondre.

- Les échantillons obtenus, présentent une bonne expansion, nous pouvons y différencier deux zones assez distinctes : la partie directement en contact avec le flux gazeux chaud est très fortement vitrifiée, elle présente de nombreuses vacuoles très grandes certaines sont éclatées à la surface ; la partie opposée présente des vacuoles plus petites et une vitrification moins poussée, à certains endroits elle peut même ne pas présenter d'expansion.

L'utilisation du tube de cuivre ne se montre pas parfaitement adaptée pour nos essais mais il nous a permis de prouver que le principe du procédé envisagé était bon, il va donc falloir supprimer les différents inconvénients. Nous allons notamment remplacer le tube de cuivre par un tube d'acier inoxydable.

III - ESSAIS UTILISANT UN TUBE D'ACIER INOXYDABLE

Nous avons remplacé le tube de cuivre par un tube d'acier inoxydable, cela devrait empêcher la fusion de la zone portée au rouge. Le diamètre interne est plus petit, 4 mm ; de ce fait, le diamètre des cylindres est porté à 3 mm. Cette diminution devrait atténuer la zonation dans les échantillons cuits.

Nous envisageons maintenant des essais avec le mélange M 3 déjà utilisé.

1) Expansion du mélange montmorillonite, verre et schiste

- A la sortie du tube, le cylindre de mélange argileux s'expande correctement. Sa vitesse d'avancement est nettement plus rapide que pour les essais précédents, du fait de la réduction du diamètre. Il faut toutefois encore amorcer la réaction.

- Extérieurement, les échantillons ont toujours une forme arquée. On distingue, là aussi, une différence nette entre la zone exposée au flux gazeux chaud et la zone opposée.

La partie directement en contact avec le flux de gaz est fortement vitrifiée et présente de nombreuses traces de vacuoles éclatées.

La vitrification de la zone opposée au jet de gaz est beaucoup moins forte. On note toutefois la présence d'excroissances plus ou moins sphériques, très transparentes, très fortement vitrifiées et très riches en fines vacuoles. Il s'agit certainement de particules de verre de grandes dimensions, entrées très rapidement en fusion. La masse de verre fluide, sous la pression des gaz libérés, s'est épanchée à l'extérieur du cylindre.

- En coupe, on note la présence d'une pellicule très fortement vitrifiée au niveau de la zone exposée à la flamme. En s'éloignant, on constate une diminution de la taille des vacuoles. Au sein de la masse expansée, de couleur grise, on distingue des zones où le verre est transparent, elles ne constituent pas une discontinuité dans la masse vacuolée. On retrouve le même aspect que pour les échantillons réalisés lors des essais effectués dans le paragraphe (A).

- Au bout de plusieurs minutes de fonctionnement de notre dispositif, il y a obstruction du tube. La partie située dans la flamme est portée au rouge, l'"argile" a tendance à gonfler, ce qui crée une zone de friction. Celle ci entraîne le ralentissement puis l'arrêt de l'avancement du cylindre.

- Le mélange M 3 a peut être une viscosité trop faible, qui serait la cause du collage de la matière à haute température sur la paroi du tube. Nous allons maintenant utiliser des argiles plus visqueuses à haute température afin de remédier, d'une part au début de l'expansion dans le tube et d'autre part aux phénomènes de collage.

2) Expansion de la montmorillonite

- La montmorillonite seule présente aux températures d'expansion une viscosité plus élevée.

- Nous avons déjà vu précédemment que le séchage d'échantillons de montmorillonite préparée par voie humide était très difficile. Aussi nous avons fabriqué nos cylindres par compaction. En fait il s'agit de bûchettes de section légèrement inférieure à la lumière du tube, découpées dans des pastilles de 38 mm de diamètre.

- La vitesse d'avancement est nettement plus faible que pour le mélange précédemment utilisé.

- La différence entre les deux zones est beaucoup moins marquée. Celle qui est en contact avec le flux chaud est mieux vitrifiée et l'on note des traces de vacuoles éclatées relativement peu importantes. En coupe, les échantillons présentent de nombreuses petites vacuoles qui montrent ici aussi une évolution dans leur taille.

Certains échantillons, moins bien cuits, sont dotés d'une zone rouge-orangé du côté opposé au flux gazeux. Elle est pauvre en vacuoles et peut se développer très profondément au coeur des cylindres. Une telle coloration est à retenir, elle nous permettra, nous le verrons plus tard, de donner une interprétation de la coloration d'échantillons obtenus avec le procédé "Gaz Contact".

- Ici aussi, après plusieurs minutes de fonctionnement de l'appareillage, nous nous retrouvons confrontés au collage des cylindres à la paroi du tube.

L'emploi de la montmorillonite, n'a pas abouti à des résultats intéressants. On se heurte toujours au problème de l'adhérence du matériau argileux fondu au tube rougi. Nous allons donc envisager l'utilisation d'un produit encore moins fluide à haute température, mais qui présente tout de même une expansion suffisante. Le mélange schiste houiller additionné de 5% de Chlorure de calcium, décarboné au four correspond à ce que nous cherchons.

3) Expansion du schiste houiller plus 5% de CaCl₂ (photo n° 10)

L'expansion se fait beaucoup moins facilement, la vitesse d'avancement est nettement plus faible que pour les essais précédents.

On différencie toujours une zone bien vitrifiée dans le secteur directement en contact avec le flux gazeux, mais elle est fortement réduite. Elle présente encore des traces de vacuoles éclatées. En coupe, il y a peu de vacuoles disséminées dans la masse, elles sont surtout concentrées au niveau de la zone bien vitrifiée.

Il n'y a plus d'expansion à l'intérieur du tube et donc il n'y a plus de phénomène d'occlusion de la lumière.

Le mélange décarboné présente une viscosité trop importante à haute température. Certes il n'y a plus de colmatage du tube. Mais le temps de cuisson nécessaire à l'expansion, qui doit, rappelons-le, rester relativement court est nettement trop important.

Nous avons vu qu'en augmentant la viscosité du matériau argileux à haute température, nous pouvions éviter le phénomène de collage du cylindre sur la paroi du tube rougi par la flamme. Mais par un tel procédé, le temps de cuisson est beaucoup trop long.

Nous avons pensé empêcher le collage en ne laissant pas le tube atteindre le rouge une fois exposé un long moment dans la flamme. Pour cela nous envisageons l'étude d'un appareillage où l'extrémité du tube sera refroidie.

IV - ESSAIS UTILISANT UN TUBE D'ACIER INOXYDABLE REFROIDI

- Nous avons vu qu'avec le mélange M 3 on obtenait une expansion avec une vitesse d'avancement du cylindre relativement rapide. Mais le gonflement de l'"argile", à l'intérieur du tube, au niveau où il est rougi par la flamme, bloque très rapidement l'appareillage.

Nous voulons donc, à l'aide d'un tube refroidi, obtenir une expansion continue et sans phénomènes de collage, avec ce mélange qui présente une faible viscosité à haute température.

Il est possible d'envisager plusieurs systèmes de refroidissement du tube:

* ou le tube est très fortement refroidi, et reste à une température basse. On utilise alors comme réfrigérant l'eau,

* ou on empêche uniquement le tube d'être porté au rouge, dans ce cas on peut utiliser l'air, ou même un mélange air-gaz de combustion, comme réfrigérant.

1) Refroidissement par l'eau

a) Appareillage

Nous voulons donc un refroidissement important de l'extrémité du tube qui se trouve dans la flamme. Il faut éviter qu'il ne soit porté au rouge sous l'effet de la chaleur. La figure n° 34, donne le schéma de l'installation. Au tube d'acier, un tube de cuivre, de plus gros diamètre, est soudé au niveau de l'extrémité exposée à la flamme. On réalise ainsi une gaine fermée du côté en contact avec la flamme et ouvert à l'autre extrémité. Dans cette gaine, par l'intermédiaire d'un tube, de l'eau est injectée. Un débit relativement faible permet un bon refroidissement des deux tubes. Après plusieurs heures de passage dans la flamme, ils ne rougissent pas. A l'exception du système de refroidissement, l'appareillage n'a subi aucune autre modification.

Maintenant que le tube, sous l'effet de la chaleur, ne rougit plus, nous allons pouvoir reprendre nos essais de cuisson avec le mélange M 3 pour voir s'il se produit encore des phénomènes de collage et si l'expansion est encore correcte.

b) Expansion du mélange M 3 (photo n° 11)

L'extrémité du cylindre doit ici aussi rester dans la flamme quelques secondes afin que les réactions d'expansion s'amorcent. Ensuite la vitesse d'avancement est assez rapide. Elle a pu être déterminée approximativement, elle est de l'ordre de 6 cm/mm.

Les échantillons d'"argile" expansée obtenus ont le même aspect que ceux réalisés avec le tube d'acier seul, même forme arquée, même différenciation entre zone fortement vitrifiée et zone moins vitrifiée. Lorsque l'on arrive vers la fin d'un cylindre, le flux de gaz l'entraîne, ce qui fait que la partie terminale reste crue. En coupe, à ce niveau, on peut distinguer une zone crue, puis une zone cuite et enfin une zone expansée qui sont disposées obliquement par rapport à l'allongement (figure n° 34).

Comme nous le voyons, le cylindre d'"argile" ne débute plus son expansion dans le tube, il n'y a plus d'occlusion de la lumière. Une pro-

duction pendant plusieurs dizaines de minutes a pu être conduite sans le moindre problème de collage.

A partir des échantillons bien expansés, une quinzaine de petits tronçons d'environ 1 cm de long ont été découpés et la densité du produit expansé par rapport à l'eau a été calculée. Elle est de l'ordre de 0,5.

Puisque ce système de production en laboratoire d'"argile" expansée fonctionne bien avec ce mélange, nous allons envisager des essais d'expansion avec d'autres matériaux. Tout d'abord ceux qui présentent une viscosité encore plus faible. Il s'agit du mélange M 4 qui présente une très faible viscosité aux hautes températures.

c) Expansion du mélange M 4 (photo n° 12)

Les échantillons présentent un aspect identique à ceux précédemment observés. La zone directement en contact avec le flux gazeux est fortement vitrifiée, de couleur verte et avec de nombreuses traces de vacuoles éclatées. Elle est fortement aplatie par le flux de gaz. La zone opposée est peu vitrifiée, sa coloration varie très facilement suivant le réglage de la flamme, elle peut passer du rouge brique au vert bouteille lorsque le débit d'air diminue.

Dans la flamme, la plasticité du cylindre est très grande, il peut, sous l'effet du flux gazeux, soit se diriger parallèlement à la flamme, soit même s'enrouler en spirale avant de quitter la zone de cuisson. Les échantillons obtenus ont de ce fait une allure très tourmentée.

En coupe, du fait de la coloration de la masse, on peut mieux suivre l'évolution des grains de verre de grandes dimensions lors de la cuisson. Dans la zone non cuite, les particules de verre sont bien individualisées. En passant progressivement de la zone cuite à la zone expansée, on voit, par transparence, la surface des grains s'enrichir en petites vacuoles. Dans la zone bien expansée, le verre est parfaitement incorporé au réseau de parois tout en conservant sa transparence. Ceci montre bien que la plus grande partie des gaz à l'origine de l'expansion des particules de verre, provient du matériau argileux qui les entoure.

Après plusieurs dizaines de minutes de fonctionnement du système, nous n'avons constaté aucun phénomène de collage. La vitesse d'avancement du cylindre est un peu plus faible que pour le mélange à base de montmorillonite. Cette vitesse, approximativement déterminée est de l'ordre de 4 cm/mn.

A partir d'échantillons bien expansés et sur une quinzaine de fragments de 1 cm de long, la densité par rapport à l'eau, a été calculée elle est voisine de 0,6.

La moins bonne expansion du mélange M 4 est due à la trop faible viscosité de la masse en fusion, les gaz s'échappent beaucoup trop facilement. La viscosité est tellement faible, que lors de la cuisson, le flux gazeux provoque l'aplatissement des cylindres.

A partir de ce mélange très riche en fondants, qui se situe à la limite des domaines d'expansion, nous avons réalisé des échantillons riches en vacuoles gazeuses. Certes l'expansion est moins rapide et la densité plus forte qu'avec le mélange à base d'argile ARG 3.

Nous allons maintenant envisager le cas de matériaux plus visqueux que le mélange M 3 et tout d'abord le cas de l'argile ARG 4.

d) Expansion de l'argile ARG 4 (photo n° 13)

- L'expansion est assez bonne, les échantillons présentent dans l'ensemble un aspect identique à ceux déjà réalisés.

La vitrification est un peu moins poussée, la forme un peu moins arquée.

- Mais après quelques minutes de fonctionnement le cylindre d'argile a tendance à éclater dans la flamme. Il doit, en fait, se réhydrater au niveau de la zone de refroidissement où se produit un phénomène de condensation.

- Comme il était à prévoir, la vitesse d'avancement du cylindre est encore plus faible. L'éclatement de la matière argileuse dans la flamme ne nous a pas permis de déterminer cette vitesse.

Nous allons poursuivre notre étude de l'expansion par ce procédé, d'argiles de plus en plus visqueuses à haute température, en utilisant le mélange ARG 3+4.

e) Expansion du mélange ARG 3 + ARG4

- Nous nous heurtons aux problèmes de l'éclatement et de l'exfoliation du cylindre d'argile dès son entrée dans la flamme. Le mélange argileux se réhydrate dans la zone où se produit le phénomène de condensation. Ce qui produit lors du choc thermique les phénomènes décrits plus

haut. L'éclatement étant dû à la composante ARG 4 du mélange et l'exfoliation à la composante ARG 3.

Malgré cela, les échantillons, quand ils ne sont pas détruits, présentent une bonne expansion.

- La vitesse d'avancement du cylindre est encore plus lente mais n'a pu être déterminée.

Le problème de l'exfoliation des échantillons contenant une forte proportion de montmorillonite nous a dissuadé d'entreprendre des essais avec la montmorillonite seule.

Nous n'avons pas non plus envisagé d'essais avec les schistes houillers additionnés de CaCl_2 car ils présentent une viscosité vraiment trop importante.

Le système de refroidissement de l'extrémité du tube semble avoir résolu, l'important problème du collage des cylindres d'"argile" à la paroi du tube durant la cuisson.

Nous voulons maintenant essayer d'augmenter la vitesse d'avancement du cylindre d'argile.

Pour que l'expansion se fasse plus rapidement, il faut que l'argile se trouve à une température plus élevée dès sa sortie du tube. Il faut donc que le refroidissement du tube soit moins poussé; on peut utiliser à cet effet un gaz chaud.

Pour que l'expansion se fasse plus rapidement, il faut accroître l'étendue de la zone de cuisson, or, dans la flamme, la zone des températures maximales a sa plus grande extension dans le sens de la longueur.

Le cylindre d'argile parcourra une plus grande distance dans cette zone à haute température, si le tube se trouve dans l'axe de la flamme.

2) Refroidissement par un mélange gazeux

a) Description de l'appareillage (figure n° 35)

- Le bec coudé est percé au niveau de l'axe de la flamme. Un tube d'acier (diamètre interne 4 mm) pénètre par cette ouverture dans le bec et vient déboucher au niveau du trou central de la tête. Celui-ci a un diamètre légèrement supérieur à celui de la lumière du tube.

- Le tube, comme la base de la tête du bec, n'est pas porté au rouge sous l'effet de la chaleur car il est refroidi par le mélange gazeux de combustion. Mais, la tête du bec est étudiée pour préchauffer

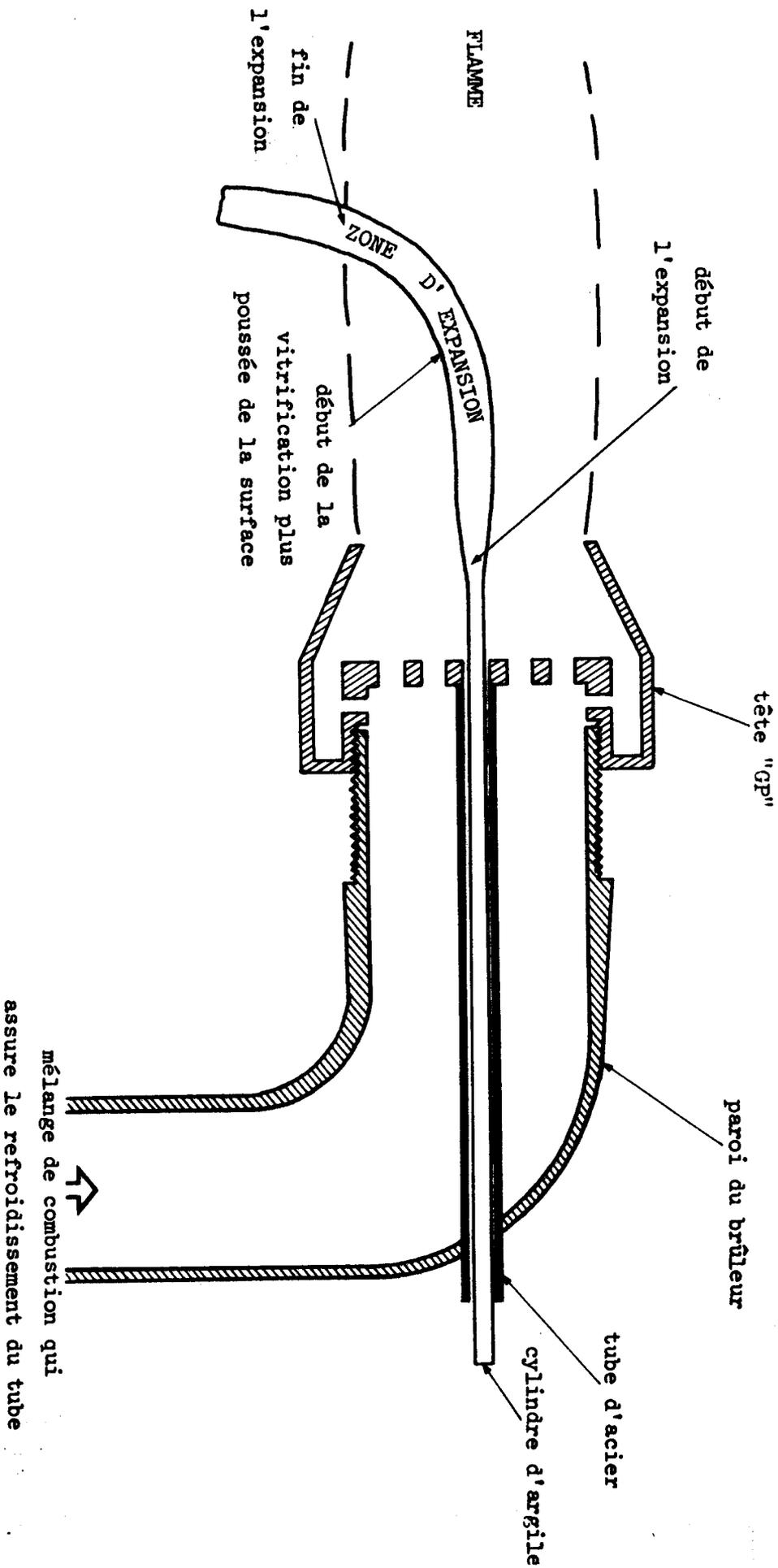


FIGURE n°35 : SCHEMA DE L'APPAREILLAGE AVEC TUBE ET FLAMME COAXIAUX.



les gaz avant leur combustion, ce qui fait que le tube se trouve lui aussi chauffé.

- Lorsque l'on introduit le cylindre d'argile dans le tube, il est tout d'abord préchauffé ensuite, il débouche au centre de la flamme, parallèlement à sa plus grande longueur. Avec ce procédé, on assure en plus une répartition plus homogène de la cuisson.

- La flamme est disposée horizontalement.

- Pour que les échantillons d'"argile" soient, très tôt après leur sortie du tube, portés à haute température, le régime de la flamme est réduit pour rapprocher la zone très chaude de la tête du bec. Cette réduction du régime entraîne une légère diminution des températures maximales qui se trouvent comprises entre 1200°C et 1250°C.

- Vu l'abaissement de la température, nous allons utiliser dans un premier temps, le mélange à viscosité la plus faible.

b) Expansion du mélange M 4

- La réaction d'expansion nécessite, ici aussi, un temps de démarrage durant lequel le cylindre d'"argile" n'avance pas. Ensuite, il s'expande rapidement. Sous l'effet de la pesanteur et de la diminution de la viscosité, il s'incurve vers le bas, ce qui entraîne la cuisson plus poussée d'un secteur. Ce ploiement éloigne le boudin de la zone chaude de la flamme ce qui termine l'expansion.

- Les échantillons expansés sont identiques à ceux déjà réalisés. Seule, la zone de forte vitrification est moins développée et présente moins de cicatrices de vacuoles éclatées. En coupe, on ne note plus d'évolution dans la taille des vacuoles.

- Après plusieurs dizaines de minutes de fonctionnement, il n'y a pas de phénomène de collage ni au tube ni à la tête du bec.

- La vitesse d'avancement du cylindre est de l'ordre de 8 cm/mn.

- La densité, calculée sur une dizaine de fragments, est voisine de 0,65.

On peut noter tout de suite qu'avec ce procédé la vitesse de propagation de l'expansion est deux fois plus grande qu'avec le procédé utilisant un tube refroidi par l'eau. Ce doublement se fait sans que la densité ne varie beaucoup, elle passe de 0,6 à 0,65. De plus l'expansion s'est faite à une température inférieure 1200°C à 1250°C.

Nous allons voir maintenant si cette baisse de température ne va pas être néfaste à des matériaux dont la viscosité est plus élevée à haute température en étudiant l'expansion du mélange M 3.

c) Expansion du mélange M 3

- L'évolution de l'expansion est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent. Les échantillons présentent une zone fortement vitrifiée réduite. La forme est toujours incurvée. Les vacuoles sont de tailles identiques.

- La vitesse d'avancement des échantillons a été calculée approximativement, elle est voisine de 8 cm/mn.

- La densité déterminée sur une dizaine de fragments est de 0,5.

Par rapport aux essais effectués avec le tube refroidi à l'eau, on a aussi une augmentation de la vitesse de propagation de l'expansion qui passe de 6 cm/mn à 8 cm/mn, la densité, quant à elle, reste voisine de 0,5.

Cette augmentation est moins forte que pour le mélange M 4, la cause en est certainement la plus grande viscosité du mélange M 3 à haute température.

Comme nous l'avions prévu, ce procédé d'expansion avec le tube coaxial à la flamme, permet d'augmenter de manière sensible la vitesse d'avancement du cylindre d'argile. Il autorise aussi une diminution de la température de cuisson. Il assure enfin une cuisson plus homogène. Sans pour cela entraîner une augmentation de la densité des échantillons réalisés.

CONCLUSIONS

- Une fois le problème du collage du cylindre d'"argile" à la paroi du tube, résolu par un système de refroidissement, le procédé de réalisation d'argiles expansées dans une flamme en laboratoire, nous a apporté de bons résultats.

- La possibilité de faire varier la vitesse d'avancement du cylindre permet l'utilisation de matériaux crus variés.

Si l'"argile" est riche en fondants, cette vitesse sera assez rapide, si l'"argile" est pauvre en ces constituants, la vitesse sera plus réduite.

- De plus l'effet combiné, surtout dans les derniers essais, de la pesanteur et de la faible viscosité à haute température, qui entraînent le ploïement du boudin d'"argile" expansée, constitue en quelque sorte un système d'autorégulation de l'expansion.

En effet, si l'"argile" est faiblement visqueuse, elle nécessite une cuisson moins longue, or la faible viscosité entraîne un fort ploïement du cylindre d'"argile" qui quitte rapidement la zone chaude de la flamme.

Si l'"argile" a une viscosité plus forte, elle nécessite un traitement thermique plus prolongé, et c'est ce qui se produit car le boudin expansé, plus rigide, reste plus longtemps dans la flamme.

- Nous avons aussi montré l'étroite relation qui existe, entre la viscosité et le temps nécessaire à l'expansion. Plus la viscosité à haute température est faible, plus le temps nécessaire à l'expansion est court. Même pour des matériaux très riches en fondants, on peut obtenir un bon gonflement. Il faut, pour cela, que le choc thermique soit très bref. D'une part dans de telles conditions, les réactions libératrices de gaz sont décalées vers les hautes températures. D'autre part la brièveté de la cuisson ne permet pas à la masse d'aboutir à une viscosité excessivement faible. Pour une température donnée, en partant d'un matériau de composition chimique précise, le temps du traitement à la flamme permet dans une certaine mesure de jouer sur l'intensité de la viscosité.

L'expansion en continu, d'"argile", dans une flamme de laboratoire, s'est révélée être facile, avec un développement important des vacuoles. Nous pouvons, dans ces conditions, à la lueur des résultats obtenus, envisager des essais de gonflement de matériaux phylliteux dans des flammes aux dimensions nettement plus grandes. Jusqu'à présent, pour réaliser une cuisson suffisante à l'expansion, les granules d'argile étaient artificiellement maintenus dans la flamme. Augmenter la taille de celle-ci, pour accroître le temps du traitement thermique constitue une autre solution qui devrait permettre d'obtenir le gonflement d'échantillons argileux durant leur temps de vol dans la flamme.

Pour avoir un tel résultat, il est indispensable que ces échantillons soient portés à très haute température. Plus celle-ci sera élevée et plus le temps de cuisson pourra être court. Ainsi une tempé-
ratur-

re maximale faible impliquera une flamme de dimensions importantes. inversement, si la valeur maximum est forte, la taille pourra être réduite.

L'emploi de telles flammes nécessite des installations aux dimensions tout à fait incompatibles avec les locaux dont nous disposons. Il va donc falloir que nous ayons recours à des flammes utilisées dans des installations de type industriel. Elles ont hélas, dans la majorité des cas une vocation bien particulière qui pourra ne pas cadrer exactement avec ce que nous recherchons.

C H A P I T R E S I X I E M E

*ESSAIS D'EXPANSION DANS UNE FLAMME DE TYPE
INDUSTRIEL*

ESSAIS D'EXPANSION DANS DES FLAMMES DE TYPE INDUSTRIEL

Nous avons pu disposer de deux flammes de type industriel, sur lesquelles nous avons effectué des essais :

- une flamme mise à notre disposition par le " Laboratoire du Gaz de France " de St DENIS : il s'agit du procédé " Gaz Contact " .
- Une deuxième flamme mise à notre disposition par l'Electricité de France dans sa centrale des ANSEREUILLES à Wavrin.

A) *EXPANSION D'ARGILES AVEC LE PROCEDE " GAZ CONTACT "*

Le procédé est en cours de mise au point dans les laboratoires du gaz de France.(30)

I) *LE PROCEDE " GAZ CONTACT "*

Le procédé " Gaz Contact " désigne une technique dans laquelle le produit à traiter traverse la flamme issue d'un brûleur, conçu et breveté par Gaz de France, possédant des caractéristiques particulières assurant, une stabilité de flamme et des possibilités de réglage remarquables, tant en puissance qu'en taux d'aération.

Pour réaliser une telle opération, le brûleur alimenté en air et en gaz, suivant des réglages propres à chaque type de traitement, est l'élément central d'un équipement comprenant :

- à l'amont, un dispositif destiné à introduire le produit à traiter,
- à l'aval, une enceinte servant de liaison avec les systèmes de séparation du produit traité et des fumées, enceinte dans laquelle peut s'achever l'opération de traitement.

Ce procédé permet de réaliser de nombreuses opérations thermiques, notamment :

- préchauffage
- séchage
- incinération, etc ...

et s'adresse à de nombreux produits, plus particulièrement les produits pulvérulents.

Les niveaux de température de traitement peuvent aller de 120°C à 1500°C environ.

1) Les produits - les traitements

Comme il vient d'être indiqué, le procédé "Gaz Contact" peut être appliqué à une gamme de produits très divers, comprenant :

- les produits pulvérulents, depuis les impalpables jusqu'aux granulats de quelques millimètres, et parmi ceux-ci :
 - . l'alumine
 - . la chaux sous forme de fines
 - . le sable
 - . le gypse
- Les produits en continu, les produits liquides ou pâteux, enfin, les gaz.

Les traitements de ces produits sont nombreux et pour n'en mentionner que quelques-uns, on peut envisager, à des niveaux de température croissants :

- le séchage des sables à 120°C environ.
- la cuisson du gypse à 180°C environ.
- la régénération des sables de fonderie, à 850°C.
- l'expansion de produits minéraux, à 1000 - 1300°C.

Cette énumération des possibilités d'utilisation fournies par le Gaz de France (30) ne préjuge pas des résultats qui pourront être obtenus, tant sur le plan technique qu'économique.

2) Technologie du procédé "Gaz Contact"

La conception du procédé "Gaz Contact" a été rendue possible par la mise au point de brûleurs, dits à "contre-rotation".

a) Le brûleur à "contre-rotation" (figure n° 36)

Le brûleur fonctionne sur le principe de la "contre-rotation". Suivant ce principe, l'air est mis en rotation par deux séries d'orifices tangentiels ; les sens de rotation induits par les deux séries sont opposés, créant ainsi la "contre-rotation". Celle-ci favorise un mélange rapide de l'air et du gaz, ce qui aboutit à une flamme courte et intensive. (30)

Les caractéristiques de fonctionnement de ce brûleur sont très intéressantes :

- il peut fonctionner face à des contre-pressions aléatoires,
- il supporte de très forts excès d'air, pouvant être alimenté à débit d'air constant et à débit de gaz variable,

Figure n°36 :
BRULEUR A CONTRE ROTATION ADAPTE AU PROCEDE "GAZ CONTACT" (30)

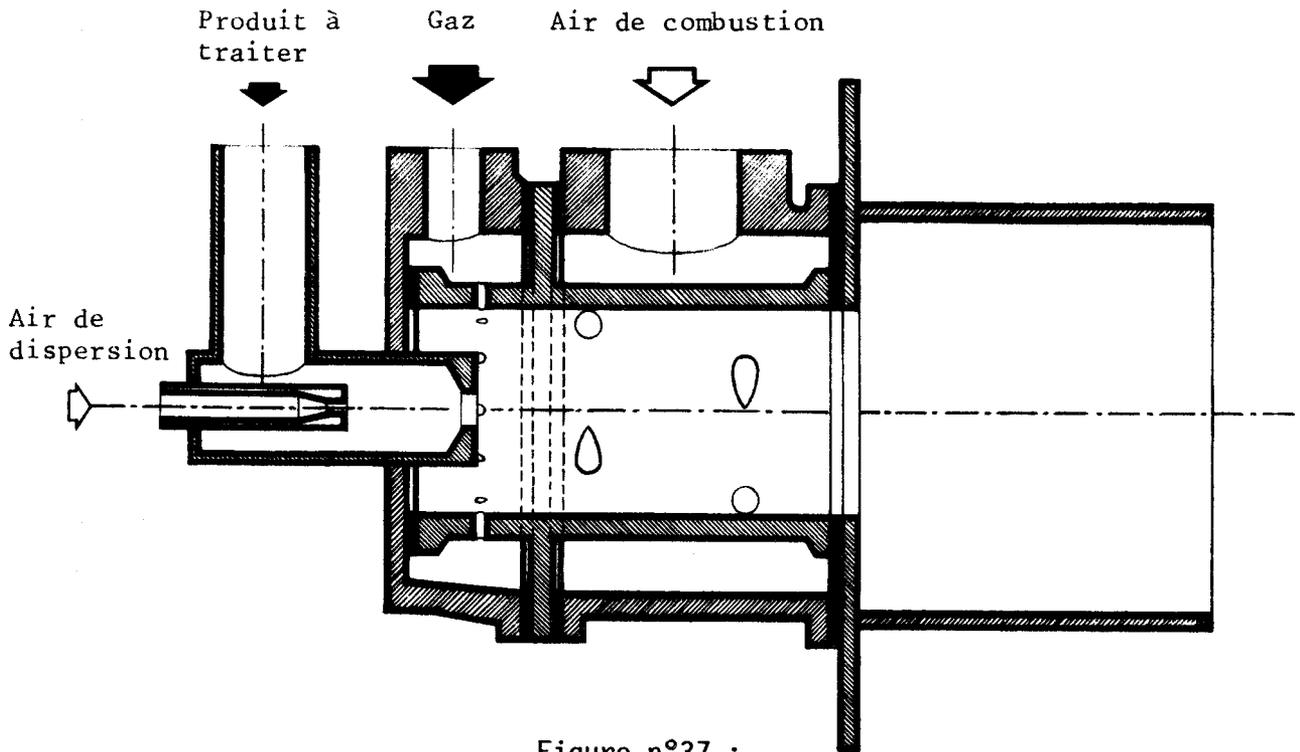
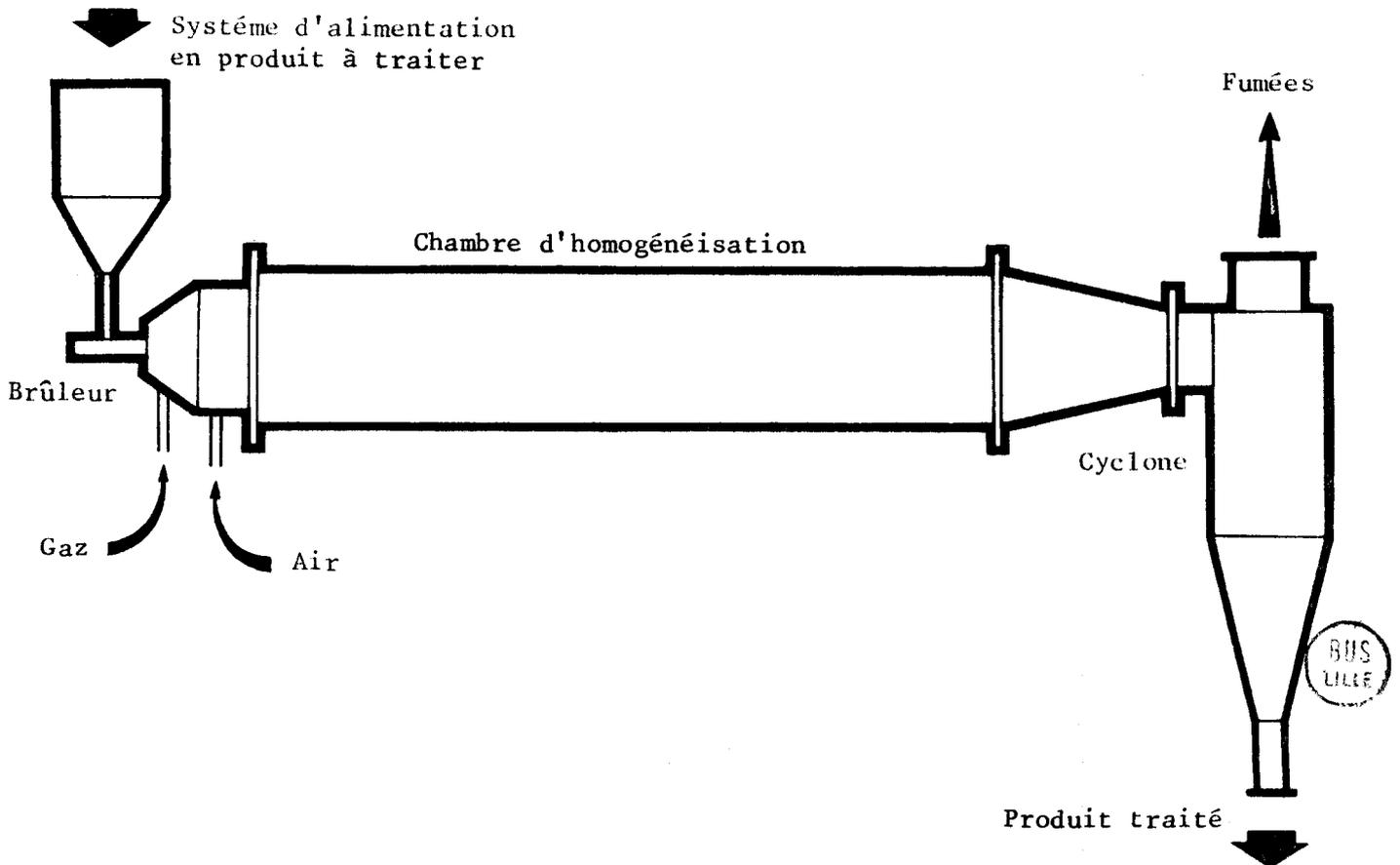


Figure n°37 :
SCHEMA DU PROCEDE "GAZ CONTACT" (30)



- il possède une grande souplesse en puissance, variant de 1 à 10 au minimum pour un taux d'aération correspondant aux conditions de combustion complète sans excès d'air.

- Il fonctionne sous basse pression de gaz et d'air.

b) Les équipements périphériques (figure n° 37)

Le brûleur à 'contre-rotation', modifié pour pouvoir être traversé par le produit à traiter, est l'élément central d'un ensemble dont un exemple d'application aux produits pulvérulents est schématisé dans la figure n° 37.

Cet ensemble comprend au minimum :

- un système d'alimentation en produits à traiter, comportant :

- . une trémie d'alimentation,
- . un système destiné à régulariser le débit du produit,
- . un système de dispersion du produit, débouchant à l'arrière

du brûleur

- le brûleur à contre-rotation,

- un système de liaison entre le brûleur et le cyclone. Ce système peut être réduit à son minimum ou au contraire avoir une certaine longueur, faisant alors office de chambre d'homogénéisation, destinée à parfaire le traitement du produit,

- un cyclone de séparation éventuel des fumées et du produit traité.

3) Réalisations pratiques

L'analyse des possibilités de substitution du procédé 'Gaz Contact' aux procédés classiques repose sur l'examen d'un certain nombre de critères auxquels doivent satisfaire l'équipement et le passage du produit. Or, si certains des critères peuvent être obtenus, soit par étude bibliographique, soit par le contact avec les industriels, d'autres ne seront déterminés qu'empiriquement, ce qui impose une expérimentation par type de produit par type de traitement.

C'est pourquoi le Centre d'Essais et de Recherches sur les Utilisations du Gaz s'est équipé d'une installation destinée à étudier le comportement de divers produits vis à vis du procédé 'Gaz Contact'.

Un certain nombre d'applications du procédé ont ainsi été étudiées et nous nous intéresserons surtout à une application en rapport avec nos recherches.

Expansion de minéraux

Ce sont des essais relatifs à des produits granulés non clivables comme les sables volcaniques (pour la fabrication de la perlite) ou de produits granulés clivables (telle la vermiculite).

La technique usuelle d'expansion des minéraux a recours à des fours rotatifs.

Pour l'application du procédé "Gaz Contact" deux techniques ont été essayées :

- la première, sur une installation mobile de production de perlite sur chantier. Le sable est injecté par l'arrière du brûleur et dispersé par de l'air comprimé. La consommation spécifique obtenue reste voisine de celle obtenue par la technique classique, mais la qualité de la perlite obtenue est nettement meilleure,
- la seconde, en utilisant un équipement fixe de production de vermiculite. L'utilisation du procédé a permis d'améliorer la qualité du produit obtenu (densité inférieure de 15 % environ) et de diminuer la consommation spécifique de 30 % environ.

4) Intérêt du procédé

Les caractéristiques de ce procédé et notamment les différentes possibilités qu'il présente :

- température de la flamme importante (supérieure à 1300°C),
 - réglage des débits d'air et de gaz,
 - variation de la durée de cuisson suivant la dimension et la position de la chambre d'homogénéisation,
- font qu'il constitue un type de flamme industriel très proche de ce que nous recherchions.

De plus, les résultats concluants déjà obtenus avec les perlites et les vermiculites ne font que nous conforter dans l'idée qu'un tel procédé devrait permettre de réaliser l'expansion de matériaux phylliteux.

II - LE MATERIEL ARGILEUX UTILISE

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, l'influence de la viscosité du matériau argileux à haute température. De lui dépend en grande partie le temps nécessaire à l'expansion.

Comme nous l'avons fait pour les essais en laboratoire nous allons utiliser des matériaux présentant des viscosités différentes pour atteindre une expansion convenable.

Suivant la nature de la flamme nous pourrions sélectionner le composé argileux le mieux adapté.

1) Choix du matériel argileux

Nous voulons disposer de matériaux présentant des temps de cuisson différents.

Dans tous nos essais précédents, nous avons déjà eu l'occasion d'étudier les temps de cuisson dans la flamme, nécessaires à l'expansion de différentes argiles ou de mélanges à base d'argile (chapitre 3, 4 et 5).

Nous avons choisi cinq matériaux différents dont nous pouvons rappeler les caractéristiques:

- Le schiste houiller décarboné,

il présente une expansion correcte mais nécessite un très long temps de cuisson. Il est assez pauvre en fondants et la décarbonation lui fait perdre un peu de ses possibilités d'expansion.

- Le schiste houiller décarboné additionné de Ca Cl_2 , nous avons vu que l'ajout de 5 % de Ca Cl_2 au schiste houiller aboutissait à une expansion plus facile avec un temps de cuisson plus court que pour le schiste seul.

- L'argile ARG₃

La montmorillonite présente une très bonne expansion pour un temps de cuisson encore plus court. (53)

- L'argile ARG₂

Nettement plus riche en fondants elle présente une viscosité très faible. Nous avons vu (53) que dans la flamme son expansion était rapide.

- Le mélange verre, montmorillonite plus schiste houiller.

Nous avons conservé les proportions 41 % de verre, 56 % de montmorillonite et 3 % de schiste. Un tel mélange a donné de bons résultats lors des essais en laboratoire. (chapitre n° 5)

L'ajout en proportion importante de verre entraîne une forte diminution de la viscosité qui dans la mesure où le temps de cuisson reste très court, permet une très bonne expansion.

2) Préparation des échantillons

- Les installations du procédé " Gaz Contact " que nous avons utilisées, correspondent à un volume important. La chambre d'homogénéisation a une

longueur de l'ordre de 7 mètres et un diamètre extérieur voisin de 1,50 mètre . De telles dimensions imposent l'utilisation d'une quantité importante de granules pour nos essais. Pour chaque type de matériau choisi nous sommes donc amenés à confectionner aux alentours d'un kilogramme d'échantillons.

- Pour la taille des granules, ce sont surtout des impératifs de possibilité de fabrication en laboratoire qui nous ont conduit à choisir une dimension voisine de 3 mm. En effet, pour la préparation de tels granules nous atteignons déjà les limites des possibilités de laboratoire. La préparation de 1 kg d'échantillons de 3 mm pour les cinq composés a nécessité la fabrication d'environ 160.000 granules.

- Les échantillons ont été élaborés de deux manières différentes. Nous avons vu que la préparation de granules, par voie humide, à partir de montmorillonite , nécessite un étuvage très poussé pour éviter la désagrégation des échantillons lors du choc thermique. Nous avons donc préféré utiliser le façonnage par voie sèche. Des pastilles de 2 cm de diamètre sont confectionnées à partir de 2 g d'argile comprimés sous une pression de 4 tonnes. Ensuite, elles sont découpées en petits échantillons plus ou moins parallélépipédiques, de taille voisine de 3 mm. L'argile ARG 2, le schiste, le mélange schiste - chlorure de calcium et le mélange verre - montmorillonite-schiste, sont traités par voie humide. Le matériau finement broyé est additionné d'eau jusqu'à l'obtention d'une pâte plastique. Celle-ci est extrudée au travers d'une filière de 3 mm de diamètre. Les cylindres pâteux obtenus sont découpés en petits tronçons d'une longueur voisine de 3 mm. Les granules sont ensuite séchés à l'étuve à 100°C pendant 24 heures. Les échantillons contenant essentiellement du schiste houiller sont décarbonés au four, à une température voisine de 600°C et pendant au moins une heure. L'addition du chlorure de calcium se fait, quant à elle, avant l'ajout de l'eau. Pour le mélange M₃ après séchage, il y a une diminution importante de la section des granules qui n'ont plus que 2,5 mm de diamètre.

- Il peut être intéressant de connaître quelques caractéristiques, notamment, le poids moyen et la répartition granulométrique des granules que nous venons de fabriquer. Nous pourrions ainsi, le cas échéant, comparer les résultats obtenus avec ceux qu'il sera possible de déterminer à partir des granules expansés.

Ainsi le poids moyen des granules crus a été calculé à partir de 200 échantillons pour chaque type d' " argile ".

type d'argile:	M 3	ARG 2	ARG 3	SH + Ca Cl ₂	SH
poids moyen	:0,0293 g	:0,0232 g	:0,0319 g	:0,0324 g	:0,0283 g

La répartition plus précise de la taille des granules a été déterminée par tamisage. Nous avons choisi une série de tamis dont les dimensions des mailles sont proches de 3 mm. Il s'agit des tamis 3,15 mm, 2,50 mm, 2 mm et 1,25 mm. Le pourcentage en poids des refus de chaque tamis est donné dans le tableau suivant. La fraction inférieure à 1,25 mm n'est pas conservée car il s'agit surtout d'une poudre très fine.

Type d'argile	M 3	ARG 2	ARG 3	SH + 5 % Ca Cl ₂	SH
supérieur à 3,15 mm	1,95 %	1,83 %	25,99 %	6,04 %	2,87 %
3,15-2,50 mm	79,98 %	65,11 %	47,30 %	92,06 %	93,34 %
2,50-2 mm	16,99 %	31,63 %	25,18 %	1,69 %	3,57 %
2 - 1,25 mm	1,08 %	1,43 %	1,53 %	0,21 %	0,22 %

Nous disposons donc d'une gamme de produits présentant des réponses différentes à la cuisson à la flamme.

III - LES ESSAIS AU LABORATOIRE DU GAZ DE FRANCE

Lors de nos essais, la chambre d'homogénéisation était disposée horizontalement, la flamme se trouvait donc aussi dans cette direction.

1) Les premiers essais

- Les températures régnant aux différents points de la chambre d'homogénéisation, n'ont pu nous être fournies. Seule une seule mesure effectuée au niveau de l'extrémité proche du cyclone nous a donné une valeur qui après une mise en chauffe de l'appareil était voisine de 1300°C.

- Les divers types d'échantillons sont introduits dans la flamme à différents régimes de combustion. Lorsque le débit de gaz est trop faible, aucun échantillon n'est retrouvé à la base du cyclone, lorsqu'il est plus important seules quelques particules sont récupérées mais elles n'ont subi qu'une très légère cuisson. La majeure partie des granules reste dans la chambre d'homogénéisation.

- D'après ces essais, les rares granules récupérés sont à peine cuits. Il faut dans ce cas raccourcir le temps nécessaire à la cuisson des échantillons. Pour cela nous allons, à la fois, diminuer la taille des particules injectées et n'utiliser que les matériaux facilement fusibles.

Nous allons donc éviter l'emploi des schistes houillers car ils présentent une forte viscosité. D'autre part, nous n'utiliserons plus l'argile ARG 2 car lors du choc thermique il se peut que les granules éclatent ce qui expliquerait leur disparition.

Nous avons aussi diminué la granulométrie. Des granules des matériaux M3, ARG 3 et SH + Ca Cl₂ sont broyés et par tamissage on récupère les fractions inférieures à 0,1 mm, 0,3 mm et 0,6 mm.

Les trois catégories de nouveaux granules des différentes argiles, sont injectées successivement dans le brûleur. La fraction inférieure à 0,1 mm se retrouve à chaque fois dans les fumées, les autres fractions restent dans la chambre d'homogénéisation.

Il faut tenter d'expliquer pourquoi les granules restent dans l'enceinte de combustion. On peut notamment penser à un phénomène de collage à la paroi de la chambre.

L'observation de l'intérieur du tube après démontage de l'appareillage est le meilleur moyen pour trouver une explication.

2) Démontage de l'appareillage

Au voisinage du cyclone, dans la partie inférieure de la chambre d'homogénéisation, il y a une accumulation importante de sable. Ce matériau provient d'utilisations antérieures de l'appareil. En effet, le dispositif mis à notre disposition n'a pu être nettoyé pour nos essais. Etant donné que le sable est utilisé comme apport dans la fabrication d'argile expansée en four rotatif, sa présence ne nous a pas paru devoir être gênante. De plus le nettoyage de la chambre d'homogénéisation eût entraîné une perte de temps qui aurait raccourci notre tranche horaire d'utilisation du procédé " gaz contact " déjà restreinte. Dans de telles conditions, nous n'avons pas jugé utile dans un premier temps, de nettoyer la chambre d'homogénéisation. Nous verrons d'ailleurs, par la suite, que la présence de ce sable se révélera particulièrement intéressante pour la détermination de l'origine des particules expansées qu'il contient.

A certains endroits, le monticule de sable est recouvert d'une croûte plus ou moins vitreuse dont l'aspect rappelle celui de l'argile expansée. Ce monticule a arrêté une partie des granules durant leur vol dans la flamme. Dans le sable, on trouve de petites sphérules vitrifiées qui ont subi une expansion. Si ces sphérules sont emballées dans le sable cela prouve que, durant le fonctionnement de l'appareillage, une partie du sable était en mouvement dans la chambre d'homogénéisation.

La présence du sable, dans l'enceinte de cuisson, contrairement à ce que nous pensions, a peut être entraîné des perturbations dans le fonctionnement du procédé " Gaz Contact " ce qui a pu entraver la bonne expansion des particules injectées dans le brûleur.

3) Nouveaux essais

- La chambre d'homogénéisation est dégagée du sable qu'elle renfermait. Après remontage, l'installation est remise en marche. La température de 1300°C est de nouveau atteinte.

- Des échantillons de M3 et de S.H. + Ca Cl₂ de granulométrie inférieure à 1 mm sont introduits de nouveau dans le brûleur.

Pour le mélange M 3, et, quelle que soit la taille des granules, tous les échantillons sont perdus soit dans les fumées, soit dans la chambre d'homogénéisation.

Pour le schiste houiller additionné de chlorure de calcium, les particules inférieures à 0,1 mm se retrouvent dans les fumées et sont dispersées dans l'atmosphère, celles comprises entre 0,1 et 0,3 mm sont perdues en partie dans les fumées et en partie dans la chambre d'homogénéisation, celles comprises entre 0,3 et 0,6 mm se retrouvent en très faible proportion à la base du cyclone et seules quelques unes présentent une expansion. Enfin les particules supérieures à 0,6 mm n'arrivent qu'en petit nombre à la sortie du cyclone et ne montrent aucune expansion.

4) Conclusions

- L'examen de l'intérieur de la chambre d'homogénéisation, a montré qu'une grande partie des échantillons sont restés collés à la paroi. Toutefois nous avons tout de même obtenu quelques granules expansés à la sortie du cyclone. Il semble donc que nous nous heurtons à des phénomènes d'adhérence des échantillons sur la paroi qui doivent être dus à la faible viscosité des granules à haute température. Pour la fabrication des perlites où le matériau présente aussi une fluidité relativement importante lors de la cuisson, le problème du collage a pu être surmonté. Donc, par un réglage plus poussé du régime de la flamme, avec une granulométrie mieux choisie, on devrait pouvoir obtenir des résultats satisfaisants.

- De nouveaux essais ont été effectués par les chercheurs du Gaz de France, mais cette fois en dehors de notre présence, lors de la mise au point d'une installation où la chambre d'homogénéisation était verticale.

Là encore, avec une granulométrie trop fine, les échantillons sont entraînés avec les fumées. Si la taille des particules est trop forte, elles restent dans la chambre de combustion.

Des échantillons ont été récupérés dans cette chambre, ils sont agglomérés et sont constitués de petites sphères vitrifiées accolées, d'aspect nacré dans lesquelles se développent de petites vacuoles.

- Toute une succession de problèmes comme le déménagement de l'installation, différents arrêts techniques ont rendu le matériel du procédé " Gaz contact " inutilisable durant plusieurs mois et ont empêché d'autres essais de mise au point.

L'étude des échantillons récupérés dans le sable, lors de nos premiers essais, peut nous donner de précieux renseignements notamment

sur l'évolution de l'expansion des échantillons dans la flamme du brûleur à contre-rotation.

IV - LES ECHANTILLONS PRELEVES DANS LE SABLE

- La détermination exacte de l'origine de ces échantillons sera très difficile puisque les 5 types de matériaux argileux préparés pour ces essais ont été injectés dans le brûleur avant l'ouverture de la chambre d'homogénéisation.

- Dans le sable ont été récupérés trois types de produits :

- + une croûte vitrifiée.
- + des sphérules d'une dimension variant entre 5 et 10 mm
- + de petites sphérules inférieures à 3 mm de diamètre.

1) Morphologie des échantillons

a) La croûte (photo n° 14)

Elle recouvrait, en partie, le monticule de sable qui s'était développé dans la chambre d'homogénéisation.

L'ensemble de cette croûte présente des inclusions gazeuses.

On peut distinguer deux zones très différentes

- + une zone avec un verre transparent, massif, pauvre en vacuoles.

Ce verre peut cimenter une importante quantité de grains de quartz,

- + une zone beaucoup mieux expansée riche en vacuoles avec des parois très fines. Cette zone peut présenter trois types de coloration :

- . vert bouteille très sombre,
- . vert olive pâle, la plus abondante,
- . orangé.

Cette zone riche en vacuoles se trouve en regard du flux gazeux ; sa surface montre de nombreuses sphérules plus ou moins bien digérées dans la masse de la croûte. Les sphérules qui sont les plus individualisées sont de couleur orangé, celles qui sont mieux intégrées à la croûte ont une couleur vert olive.

b) Sphérules inférieures à 3 mm de diamètre

Du point de vue aspect extérieur, on peut les dissocier en quatre grandes catégories:

+ granules de teinte orangé (photo n° 15)

La teinte exacte varie d'orangé à rouge brique.

Les granules sont extérieurement bien grésifiés, ceux qui sont plus sombres ont un aspect plus brillant. En coupe, ils présentent de très nombreuses petites vacuoles uniformément réparties. Rares sont celles qui éclatent à la surface, qui de ce fait est particulièrement lisse.

+ granules de teinte vert olive pâle (photo n° 16).

Ce sont de loin les plus nombreux. Ils sont formés d'une seule vacuole très grande délimitée par une fine membrane.

Les échantillons sont bien vitrifiés. La surface est généralement parsemée de grains de quartz mais elle peut en être dépourvue. Dans ce cas, elle montre des rides et des dépressions qui sont des figures consécutives à un dégonflement de la shérule expansée.

En surface on ne voit jamais de traces de vacuoles éclatées.

+ granules blancs (photo n° 17)

Ils sont peu nombreux. Ils présentent un nombre restreint de vacuoles, de une à dix ; les parois sont constituées d'un verre très riche en microvacuoles, ce qui donne la couleur blanche. Ce verre cimente de nombreux grains de quartz surtout en surface.

+ granules de teinte rose nacré (photo n° 18)

La structure vacuolaire est identique aux échantillons précédents. Seul le verre est différent, il est plus rosé et il présente, en surface, un éclat nettement nacré.

c) Granules de dimensions supérieures à 5 mm (photo n° 19)

On a affaire à des granules constitués d'un verre compact, dépourvu de microvacuoles, plus ou moins coloré, qui cimente de nombreux grains de quartz.

Ces échantillons présentent des vacuoles mais elles sont réduites avec des parois très épaisses.

2) Origine des échantillons

Nous avons vu que tous les échantillons présentent une vitrification très poussée ce qui rend très difficile une différenciation à l'aide d'une étude aux rayons X.

De plus, ils sont tous plus ou moins pollués par le sable présent dans la chambre d'homogénéisation ce qui fausse toute analyse chimique et rend impossible tout rapprochement avec les produits initiaux.

Les granules et la croûte, fortement vitrifiés ont subi une cuisson prolongée. La cuisson prolongée des granules crus peut nous donner des indications sur l'origine des échantillons récupérés.

a) Cuisson prolongée des granules crus.

La présence d'échantillons de couleur orangé montre que l'atmosphère de cuisson était oxydante.

Nous allons donc procéder à une cuisson prolongée des granules en atmosphère oxydante et en présence de grains de sable puisque le sable était présent dans la chambre de cuisson.

Le mélange M 3 donne, tout d'abord, des granules de couleur vert clair puis on aboutit, lorsque la cuisson se prolonge, à la formation de globules très vitrifiés renfermant peu de vacuoles, le verre est transparent, dans la zone en contact avec le sable, il se charge en grains de quartz.

L'argile ARG 2 donne un verre noir brillant qui peut, lui aussi, englober des grains de quartz.

L'argile ARG 3 donne des granules expansés de teinte vert olive, bien vitrifiés avec des parois très fines.

Enfin les schistes houillers additionnés de Ca Cl_2 donnent des granules de teinte brun foncé, le verre obtenu est mat.

Les granules de teinte orangé, présentent de nombreuses vacuoles, une vitrification un peu moins poussée que les autres granules, de plus, à la surface de la croûte, ils ne sont pas digérés par celle-ci (photo n° 14). Tout cela laisse à penser qu'ils ont subi une cuisson moins importante que les autres échantillons. Nous avons donc songé à poursuivre la cuisson de ces sphérules.

Lorsqu'ils sont recuits, les granules perdent leur coloration orangé, ils prennent une teinte verdâtre. Les vacuoles diminuent en nombre et augmentent de volume.

b) Origine probable des échantillons.

- Les premiers essais ont été effectués à partir d'échantillons de taille voisine de 3 mm. Ils sont restés longtemps dans la chambre de combustion. Ils ont subi une cuisson prolongée ce qui a entraîné la formation d'un verre massif, pauvre en vacuoles, pouvant, vu sa faible viscosité, englober des grains de quartz. Suivant la nature des échantillons injectés, la coloration du verre varie.

On peut ainsi expliquer la formation de la base de la croûte et des granules de dimensions supérieures à 3 mm.

- Dans la seconde série d'essais, nous avons utilisé des granules de mélange M 3, d'argile ARG 3 et de schiste houiller additionné de Ca Cl_2 , dont la taille est inférieure à 1 mm. Après cuisson il est tout à fait possible qu'ils donnent des échantillons dont le diamètre est voisin de 3 mm comme ceux retrouvés dans le sable. Injectées plus tardivement dans le brûleur ces particules ont du subir une cuisson moins poussée ce qui correspond bien aux sphérules inférieures à 3 mm.

Le mélange M 3 riche en verre a pu donner celles qui sont les plus vitrifiées.

Le schiste houiller additionné de Ca Cl_2 donne, peut-être, naissance à celles qui ont une teinte vert olive.

L'argile ARG 3, nous l'avons vu (chapitre 5, B, III) peut prendre dans la flamme une coloration orangé. Elle a donc pu donner les sphérules orangées tout d'abord, puis avec la prolongation de la cuisson, des sphérules vert olive. Donc des granules de teinte orangé que nous avons récupérés dans le sable devraient provenir des dernières injections d'ARG 3 faites avant l'arrêt du brûleur.

Les différents échantillons expansés formés à partir de M 3, ARG 3 et S.H. + Ca Cl_2 se sont agglomérés sur la croûte en formation et ont donné naissance à sa partie supérieure.

Conclusion

- De tous les granules expansés que nous avons récupérés dans le sable, les granules de teinte orangé sont ceux qui présentent le plus d'intérêt. (Photo n° 6)

Ils montrent une très bonne expansion avec des vacuoles nombreuses séparées par de fines parois. Ils se sont formés après une cuisson rapide sans atteindre une viscosité très faible puisqu'ils ne sont pas recouverts de sable.

Leur surface, très lisse, dépourvue de vacuoles éclatées est bien grésifiée (photo n° 20)

- En tenant compte de ce résultat on peut penser qu'une adaptation du procédé " Gaz Contact " devrait permettre de réaliser en continu des granules identiques aux échantillons de couleur orangé que nous avons retrouvés dans le sable de la chambre d'homogénéisation.

Ces granules dont la viscosité est relativement forte lors du dégagement des gaz, ne devraient pas poser de problèmes de collage à la paroi. Ils pourraient constituer un gravier fin expansé très intéressant, car les granules sont riches en vacuoles ce qui leur confère une bonne résistance mécanique, de plus la surface des grains, très homogène, les rend peu sensibles à l'absorption de l'eau.

Un tel gravier léger trouverait par exemple une application dans les enduits extérieurs utilisés pour l'isolation thermique de constructions anciennes.

B) EXPANSION D'ARGILE DANS UNE FLAMME DE CENTRALE MIXTE CHARBON - FUEL D'E.D.F.

- Les précédents essais ont donc été effectués dans une flamme dont la longueur était voisine de quelques mètres, nous allons maintenant utiliser une flamme dont les dimensions sont approximativement dix fois supérieures.

Le changement important d'ordre de grandeur va nous imposer de nouvelles contraintes :

. il va falloir augmenter la quantité de produit injecté dans la flamme,

. Nous allons aussi devoir augmenter la granulométrie des produits à expanser.

Avec une chambre de combustion et une flamme qui atteignent plusieurs dizaines de mètres, l'injection de quantités de granules voisines d'un kilogramme est devenue tout à fait dérisoire. Il faut envisager l'emploi de plusieurs dizaines de kilogrammes d'échantillons, afin d'obtenir une quantité raisonnable de matériaux cuits, après les inévitables pertes, qu'implique une telle installation. Nous verrons même que l'injection de plusieurs centaines de kilogrammes de granules eût été encore mieux venue en regard de la grande masse de résidus de combustion.

- La fabrication d'une quantité aussi importante d'échantillons, de granulométrie élevée, est tout à fait incompatible avec le matériel de laboratoire dont nous disposons. Nous devons donc avoir recours aux sociétés productrices de matériaux argileux expansés pour obtenir ces granules.

La société " Tuilerie Briqueterie Française " (Roumazières - Loubert Charente) nous a aimablement fourni cent kilogrammes de granules prêts à la cuisson, qu'elle utilise pour la fabrication d'argile expansée commercialisée sous le nom d'argi 16. Ils correspondent à une granulométrie 4/10 mm définie, non seulement par les diamètres minimum et maximum des grains, mais aussi par un faisceau granulométrique continu.

- Nous n'avons à notre disposition qu'une seule variété d'argile, nous ne pourrions donc pas faire varier la viscosité des granules durant nos essais.

- La flamme qui a été mise à notre disposition est celle d'une des chaudières de la centrale E.D.F. des ANSEREUILLES.

I - DESCRIPTION DE LA CHAUDIERE

La centrale comporte 4 tranches de 125 MW chacune. Les tranches 1 et 2 sont dotées de chaudières dites à flammes tangentielles et consomment du charbon gras.

Les tranches 3 et 4 sont dotées de chaudières dites à voûtes et fonctionnent au charbon maigre.

Nos essais ont été faits dans une de ces deux dernières tranches, nous nous bornerons donc à la description de ce type de chaudière.

La figure n° 38 montre une représentation schématique de la chaudière à voûtes.

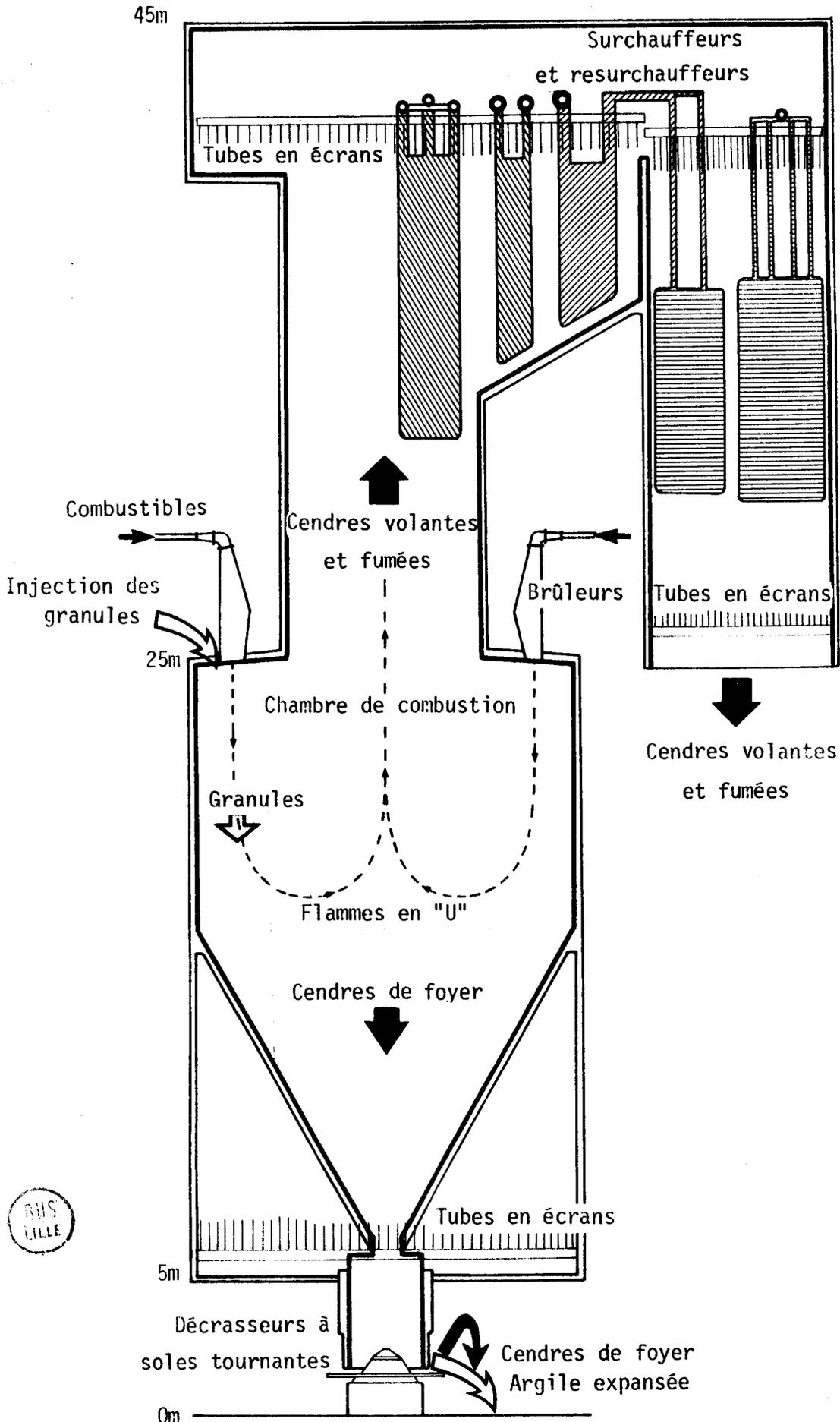


Figure n°38 : COUPE SCHEMATIQUE DE LA CHAUDIERE DE LA TRANCHE 4. (61)

1) La chambre de combustion

- Ses dimensions sont voisines de 50 m de haut sur 10 m de côté. Elle présente à la base, 3 cônes de 10 m de haut qui servent à la récupération des scories. Ils débouchent sur trois dégrasseurs à soles tournantes. Elle est dotée aussi à 20 m de sa base de 2 voûtes une avant et une arrière.

- La surface de la chambre de combustion est constituée par des écrans de tubes juxtaposés dans lesquels circule de l'eau qui se transforme en vapeur. Ce système de tubes en écrans constitue un premier type d'échangeur de chaleur.

Il existe deux autres types d'échangeurs de chaleur, les surchauffeurs et les resurchauffeurs dans lesquels la vapeur est portée à la température de 542°C. Ils sont constitués de tubes qui pendent dans la partie haute de la chambre de combustion et dans une annexe de cette chambre.

2) Les blocs de chauffe

- Les blocs de chauffe sont situés au niveau des voûtes précédemment décrites. Ils sont dirigés vers le bas, ce qui fait que l'on obtient des flammes en " U ". Ils sont au nombre de 24, 12 par voûte.

Chaque bloc de chauffe comporte, une arrivée de poussière de charbon fluidifiée par de l'air comprimé, des arrivées d'air de combustion et un brûleur à fuel auxiliaire.

Il s'agit de charbon maigre provenant d'Afrique du Sud, il contient 10 % d'humidité après séchage et 10 à 15 % de cendres.

Les brûleurs à fuel servent à l'allumage et au soutien des brûleurs à charbon, ils brûlent du fuel lourd préchauffé à 60°C et ne sont pas en fonctionnement permanent.

- La consommation journalière de charbon par tranche est de 1000 T.

Ce qui représente pour un brûleur : 1,7 T/h.

La consommation d'un brûleur à fuel est de 500 kg/h.

- Nous savons que la flamme de chaque brûleur a une forme en " U ". Mais il est impossible de donner un aspect de la flamme obtenue avec la totalité des brûleurs. L'ensemble du corps de chauffe apparaît homogène à l'observation, au niveau des orifices de surveillance situés à divers endroits dans la paroi de la chambre de combustion.

- La température est voisine de 1400°C au niveau de la flamme, mais des températures de 1600°C ont déjà été mesurées.

3) Les résidus de la combustion

- Ils sont de deux types, les cendres de foyer et les cendres volantes, et représentent de 10 à 15 % de la masse de charbon.

- Du point de vue composition chimique, il n'y a aucune différence entre cendres volantes et cendres de foyer, seul varie le mode de formation.

Les fines particules de cendres incandescentes qui ne s'agglomèrent pas, sont entraînées dans les fumées, elles sont récupérées au niveau du dépoussiéreur dont le rendement peut atteindre 98 % et constituent les cendres volantes.

Les fines particules de cendres incandescentes qui s'agglomèrent, peuvent, soit se fixer à la paroi et tomber dans le dégraisseur, soit tomber directement dans le dégraisseur. Nous avons pu observer, grâce au système de surveillance de la combustion par circuit fermé de télévision, la formation sur la paroi des tubes, de blocs de scories par agglomération de fines particules incandescentes.

- Le dégraisseur à sole tournante est constitué d'une cuve circulaire rotative remplie d'eau, dans laquelle les cendres de foyer s'accumulent. Un système de racloir fixe permet l'évacuation de ces résidus vers un tapis roulant.

4) Injection et récupération des granules (figure n° 38)

Les granules sont injectés au niveau des brûleurs par un des orifices de surveillance de la flamme. L'appel d'air créé par l'ouverture de cet orifice facilite l'injection de ces granules.

Les échantillons traversent la flamme et sont récupérés au niveau des dégrasseurs en même temps que les cendres de foyer.

Nous avons choisi un brûleur situé à une extrémité de la chambre de combustion, et nous récupérons les échantillons au niveau de la sole tournante située directement en-dessous.

Il se peut que les granules ne tombent pas directement et qu'ils soient brassés dans la chambre de combustion. Ils effectuent au minimum un trajet d'une quinzaine de mètres dans la flamme, ce qui devrait assurer une cuisson correcte.

Ce procédé de cuisson présente quelques inconvénients. Le système de récupération des résidus dans une cuve remplie d'eau, entraîne par trempe très rapide l'émiettement de ces cendres, il est certain que les éventuels granules d'argile expansée, au contact de l'eau se fractureront aussi. Nous aurons donc à séparer des fragments de granules d'argile et des débris de cendres de foyer.

Avant tout essai, il faut donc étudier la nature des cendres pour réussir à les différencier de l'argile expansée. Nous pourrions aussi étudier l'influence des résidus de la combustion sur l'expansion de l'argile utilisée.

II - LES RESIDUS DE LA COMBUSTION

1) Description

a) Les cendres de foyer

- On peut classer les échantillons prélevés en trois catégories suivant le degré d'agglomération et de vitrification:

+ Des échantillons formés par l'agglomération de fines particules, qui sont généralement des petites sphères vitrifiées et expansées. L'agglomérat est peu dense, les vides étant largement développés entre les amas de particules. La coloration est très variable, elle peut aller du blanc au gris sombre. (photo n° 21)

+ Des échantillons présentent un aspect plus compact, mieux vitrifié, avec de très grandes vacuoles séparées par des parois fines. On ne distingue

plus de petites sphères en surface. Ici aussi la coloration est très variable et peut passer d'un vert clair à un vert très sombre (photo n° 22).

+ Des échantillons montrent un aspect encore plus massif, la vitrification est très poussée, les vacuoles sont encore nombreuses mais elles sont séparées par d'épaisses parois très vitrifiées. En surface, les échantillons présentent des langues d'écoulement et des pédoncules d'étirement ce qui prouve qu'ils se sont trouvés dans un état très fluide (photo n° 23).

- Ces trois catégories ne sont pas strictement délimitées, on peut rencontrer des échantillons montrant une évolution de l'agglomérat de sphères au verre très compact. Mais quel que soit le type d'échantillon, le verre constitutif a un éclat mat. Nous avons aussi prélevé une boue constituée de fins débris d'échantillons déjà décrits.

b) Les cendres volantes

Il s'agit d'une poudre très fine, dont la granulométrie est comprise entre 2 μ et 0,2 mm, et qui peut renfermer une proportion de 1 à 8 % d'imbrûlés.

Au microscope électronique les cendres apparaissent sous forme de sphères ou de coquilles vitreuses isolées ou accolées. (14)

Les résidus de la combustion et les granules d'argile à expander vont se trouver ensemble dans la flamme. Il faut donc savoir si la pollution de l'argile par ces résidus, et, notamment, par les cendres volantes ne risque pas d'entraver l'expansion.

2) Problème de la contamination des argiles

a) Composition chimique et minéralogique des cendres

- La composition chimique est la même pour les cendres volantes et les cendres de foyer provenant de la combustion d'un même charbon.

L'E.D.F. donne une fourchette de composition pour l'ensemble de ses centrales (14). Nous avons pu disposer de quatre analyses de cendres prélevées dans la centrale des Ansereuilles, les trois premières ont été

Origine des cendres	Moyenne de toutes les centrales	Tranches 1 - 2 et 3 - 4	Tranches 1 - 2 et 3 - 4	Tranches 1 - 2 et 3 - 4	Tranches 3 - 4
SiO_2	43 à 54 %	46,5 %	48,3 %	50,8 %	53,4 %
Al_2O_3	22 à 32 %	27,2 %	31,6 %	26,5 %	29,5 %
Fe_2O_3 + TiO_2	4 à 15 %	12,6 %	10 %	10,7 %	10,7 %
CaO	1 à 8 %	6,3 %	6 %	4,2 %	1,5 %
MgO	1 à 3 %	3 %	1,5 %	2,3 %	0,9 %
K_2O	2 à 5 %	2,1 %	1,2 %	2 %	2,1 %
Na_2O	0,5 à 1 %	0,7 %	0,4 %	0,7 %	0,8 %



TABLEAU n° 12: COMPOSITION CHIMIQUE DES CENDRES VOLANTES.

effectuées sur des cendres provenant de toutes les tranches, la dernière sur des cendres des tranches 3 et 4.

L'ensemble de ces valeurs sont rassemblées dans le tableau n° 12.
- Les résidus de combustion proviennent de la cuisson des stériles de charbon essentiellement constitués de minéraux phylliteux et de silice libre.

Après la cuisson, la silice libre se retrouve sous forme de trydimite et de cristobalite. Les autres minéraux donnent naissance à une phase vitreuse renfermant une faible partie cristallisée essentiellement sous forme de mullite, ceci est surtout valable pour les cendres volantes. Pour les cendres de foyer, la trempe au niveau du dégraisseur diminue encore la cristallisation.

b) Comparaison avec l'argile ARG 4

- Nous avons vu que les cendres volantes peuvent s'expanser, puisque leur agglomération, suivie d'une cuisson dans la chambre de combustion, aboutit à la formation d'échantillons très bien expansés.

Des essais de cuisson en laboratoire de cendres volantes ont donné des échantillons très riches en vacuoles. (Photo n° 24)

- La composition moyenne des cendres volantes replacée dans le diagramme de CLEW (figure n° 39) montre bien qu'elles présentent des possibilités d'expansion. On peut toutefois noter une faible teneur en silice.

- Si on compare cette composition moyenne à celle de l'argile ARG 4 (figure n° 39), on note tout de suite qu'il n'y a pas de différence notable du point de vue composition chimique. Les valeurs des différents pourcentages de l'argile ARG 4 se trouvent au niveau des valeurs extrêmes des cendres volantes.

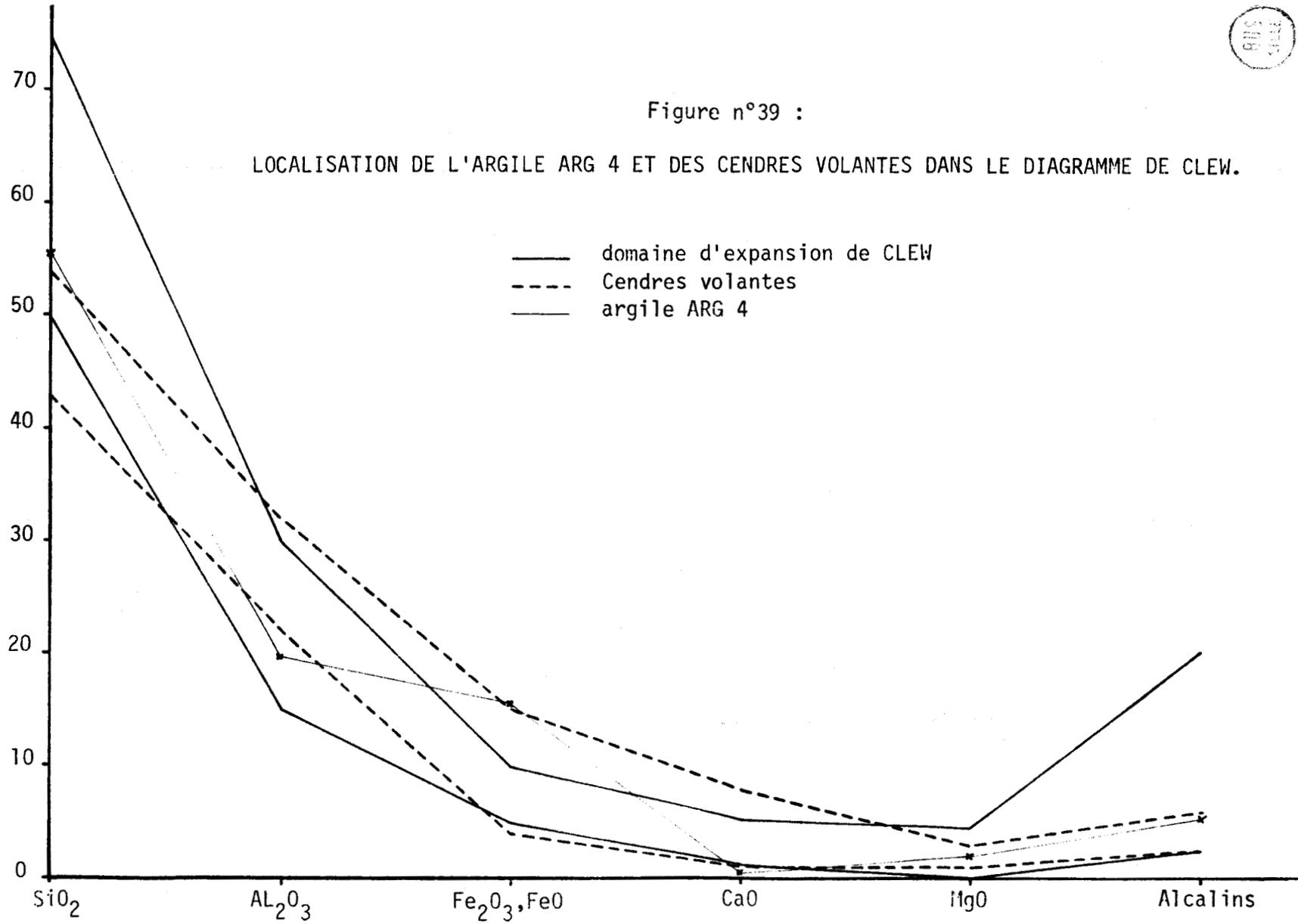
- Donc théoriquement, du point de vue composition chimique, la pollution de l'argile ARG 4 par les cendres volantes ne devrait pas gêner l'expansion. Ces deux matériaux ont des compositions chimiques semblables et l'un et l'autre s'expansent lors d'un choc thermique.

Nous allons tout de même étudier l'influence de l'ajout de cendres volantes à l'argile ARG 4.



Figure n°39 :

LOCALISATION DE L'ARGILE ARG 4 ET DES CENDRES VOLANTES DANS LE DIAGRAMME DE CLEW.



c) Ajout de cendres volantes dans l'argile ARG 4

Nous nous plaçons dans un cas extrême puisque nous incorporons des cendres volantes à l'argile finement broyée avant le façonnage des échantillons.

La dimension des granules est de 3 à 4 mm, les conditions de chauffe sont de 30 s dans la flamme à 1300°C.

Nous avons choisi deux ajouts, un faible 5 % et l'autre beaucoup plus important, puisque les cendres et l'argile sont ajoutés en égales quantités.

+ 5 % d'ajout de cendres volantes (photo n° 25)

L'expansion est très bonne, le diamètre des échantillons est voisin de 6 mm. Les vacuoles sont nombreuses bien réparties, les parois sont fines. La surface bien vitrifiée présente de petites cicatrices de vacuoles éclatées.

+ 50 % d'ajout de cendres volantes (photo n° 26)

Toujours une expansion importante, le diamètre des échantillons est voisin de 6 mm. Les vacuoles sont nombreuses, mais de plus grande taille, les parois sont plus épaisses. La pellicule extérieure est de teinte plus claire, elle ne présente plus de trace de vacuoles éclatées.

L'ajout de cendres volantes aux argiles ARG 4 n'entraîne pas de nette diminution du pouvoir d'expansion, même pour de forts ajouts.

Si les cendres volantes ne présentent pas de risque d'inhibition du phénomène d'expansion, un nouveau problème se pose, à la suite de l'étude que nous venons de faire. En effet, nous avons montré la grande similitude entre les cendres volantes et l'argile ARG 4, du point de vue composition chimique - L'aspect extérieur de ces deux matériaux, après expansion, est aussi très semblable, avec une même structure vacuolaire. Nous aurons donc peut être des difficultés à séparer les argiles des cendres de foyer après le mélange qui s'effectue au niveau du dégraisseur.

III - LES ESSAIS DE CUISSON

- Nous avons été amenés à effectuer plusieurs séries d'essais, justement à cause de la difficulté de différenciation des cendres de foyer et des argiles expansées.

1) Les premiers essais

- Lors de ces premiers essais, les brûleurs à fuel se situant au niveau de la zone d'injection des granules sont arrêtés.

- Une trentaine de kilogrammes de granules sont injectés au niveau des brûleurs. La récupération s'effectue sur un tapis roulant situé à la sortie des décroisseurs. Il se passe un certain temps entre l'injection et l'arrivée au niveau du tapis roulant, et ce temps est difficile à déterminer. Il dépend surtout de la durée de passage dans la cuve du décroisseur qui est excessivement variable.

Ce temps de latence nous oblige à prolonger nos prélèvements longtemps après l'injection des granules (plusieurs minutes).

Le choix des échantillons prélevés est tout à fait subjectif. D'autant plus que les débris qui arrivent au niveau du tapis roulant sont enrobés par une boue formée de fins fragments, nous nous basons le plus souvent sur la taille des échantillons et aussi lorsque cela est possible, sur leur aspect général.

Ce n'est qu'après un lavage en laboratoire que l'on peut essayer de séparer les granules d'argile expansée et les cendres de foyer.

- Il semble que les boulettes d'argile se fragmentent et que certains de ces fragments arrivent non cuits à la base de la chaudière. En effet, par une trappe de surveillance située au niveau du décroisseur, on peut voir tomber, sur un cône de débris émergés, quelques éléments de couleur rouge pouvant être des fragments d'argile non cuite.

- La différenciation entre cendres de foyer et granules d'argile expansée risque d'être difficile, c'est pourquoi, avant d'observer nos échantillons nous avons comparé des cendres volantes et de l'argile ARG 4 expansées en laboratoire. Plusieurs temps de cuisson sont employés.

Tous les échantillons sont riches en vacuoles. Leur aspect est très semblable, la coloration légèrement différente est très sombre. Ce qui semble le mieux différencier les cendres volantes expansées et l'argile expansée, c'est l'aspect du verre. Les premières sont caractérisées par un verre à éclat mat, un tel éclat est aussi rencontré dans les cendres de foyer, tandis que la seconde présente un verre à éclat très brillant.

Avec ce critère de différenciation nous allons essayer de classer les échantillons prélevés.

a) Les échantillons prélevés

- Ils sont très semblables aux différentes catégories de cendres de foyer que nous avons déjà décrites.

On peut différencier :

+ des échantillons sombres formés par l'agglomération de petites sphères. Il s'agit d'un agglomérat de cendres volantes et il n'y a aucune chance que l'on trouve parmi eux des échantillons d'argile expansée.

+ des échantillons plus massifs de teinte vert clair. Ils sont bien vitrifiés et montrent de nombreuses vacuoles dont les parois peuvent être, très fines, ou constituées d'un verre massif. L'éclat du verre est mat. Il ne semble pas que dans ces échantillons se trouvent les fragments recherchés.

+ des échantillons toujours aussi massifs mais de teinte plus sombre. Ils montrent un aspect tout à fait identique à ceux précédemment décrits mais la teinte est plus sombre. Parmi eux certains fragments présentent un verre dont l'éclat est nettement brillant. Il pourrait s'agir d'argile expansée. Toutefois de tels échantillons sont très peu nombreux.

- L'observation visuelle ne suffit pas, nous allons la doubler d'une analyse chimique qui devrait permettre de différencier les échantillons dont le verre est brillant des autres.

b) Analyse chimique

La détermination de la composition chimique a été faite pour les échantillons suivants :

- A : échantillons sombres dont le verre a un éclat brillant.
- B : échantillons formés par l'agglomération de cendres volantes.
- C : échantillons de couleur vert clair.
- D : échantillons sombres dont le verre a un éclat mat.

Les valeurs des pourcentages de chaque oxyde sont rassemblées dans le tableau n° 13 avec celles de la moyenne de cendres volantes et celles de l'argile ARG 4.

L'analyse chimique ne permet pas de différencier nettement les quatre types d'échantillons que nous avons étudiés. Ils font partie de la même famille et se rapprochent plus de la valeur moyenne des cendres volantes que de l'argile ARG 4.

Mais il y a toujours possibilité de pollution des argiles expansées par les cendres volantes durant le passage dans la flamme, ce qui peut fausser l'analyse chimique.

2) Nouveaux essais

- Nous avons remarqué dans les premiers essais que les granules d'argile pouvaient éclater dans la flamme. Pour éviter ce phénomène, nous procéderons à un étuvage très poussé des granules avant injection. Cette fois les brûleurs à charbon et à fuel sont en fonctionnement. Il ne semble pas que l'on retrouve d'échantillons d'argile non cuite sur le tas de cendres de foyer situé au niveau du dégraisseur.

Les échantillons prélevés au niveau du tapis roulant sont identiques à ceux décrits dans les essais précédents. Seule la proportion d'échantillons présentant un verre à éclat brillant est plus grande.

- La différenciation entre cendres de foyer et argile expansée est toujours aussi difficile. Il faut donc envisager un procédé qui permette de séparer les argiles expansées de ces cendres, le plus simple consiste à marquer les granules crus avant leur injection dans la flamme.

	C.V.	A	B	C	D	ARG 4
SiO ₂	43 à 54 %	55,15 %	56,05 %	55,90 %	56,65 %	55,43 %
Al ₂ O ₃	22 à 32 %	22,14 %	21,96 %	22,55 %	23,61 %	19,72 %
Fe ₂ O ₃	4 %	9,29 %	9,22 %	9,22 %	9,29 %	15,50 %
	à					
TiO ₂	15 %	1,29 %	1,13 %	1,42 %	0,92 %	1,10 %
CaO	1 à 8 %	3,15 %	3,29 %	3,36 %	2,69 %	0,49 %
MgO	1 à 3 %	0,88 %	0,83 %	0,88 %	0,84 %	1,74 %
Na ₂ O	0,5 à 1 %	0,81 %	0,81 %	0,84 %	0,84 %	0,18 %
K ₂ O	2 à 5 %	2,27 %	2,26 %	2,26 %	2,50 %	5,17 %

BUS
LILLE

TABLEAU n°13 : COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS PRELEVES,
COMPARAISON AVEC L'ARGILE ARG 4.

3) Essais d'injection d'échantillons marqués

a) Le marquage

- Pour marquer les granules il faut employer un composé très facile à mettre en évidence. L'utilisation d'éléments radio-actifs difficile à mettre en oeuvre n'a pas été retenue. Nous nous sommes donc servis d'un marqueur-chimique, il s'agit d'un cobalt facilement décelable par la technique de la perle de borax. En effet, la perle se colore en bleue en présence de cobalt après chauffage jusqu'à fusion.

Nous ne pouvons envisager de refaçonner les échantillons, il faut donc incorporer le cobalt aux granules sans les détruire. Ceux-ci sont donc humectés d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt. Le cobalt sous cette forme peut pénétrer à l'intérieur des granules.

Les échantillons ainsi traités sont étuvés à 150°C avant injection dans la flamme.

- La recherche du cobalt sur une prise d'essais de granules crus, montre que le marquage des échantillons est satisfaisant. La périphérie des granules donnant toujours une réaction positive. Le coeur quant à lui dans les granules les plus gros (1 cm) donne une réaction négative à la recherche du cobalt.

- Des essais d'expansion en laboratoire de tels granules imbibés de nitrate de cobalt montrent que ce produit n'a aucun effet néfaste sur le phénomène d'expansion.

Là aussi la recherche du cobalt a été menée. Les prélèvements effectués à la périphérie des granules expansés donnent une coloration bleue au borax. Pour les prélèvements effectués au coeur des granules, la coloration est généralement moins nette.

b) Les échantillons prélevés

- On retrouve toujours les différents types d'échantillons que nous avons décrits pour les précédents essais.

Pour chaque type, la recherche du cobalt a été menée. Les résultats sont peu concluants, la coloration bleue obtenue pour quelques rares échantillons étant ténue et de plus masquée par une coloration verte provenant d'autres métaux. Cette coloration ne nous permet pas de considérer ces quelques échantillons comme de l'argile expansée.

Les échantillons dont le verre a un éclat brillant ne donnent pas plus que les autres de coloration bleue au borax.

- Ce n'est que parmi les fragments dont la dimension est inférieure à 5 mm que des traces de cobalt ont été trouvées. Tout d'abord dans des fragments de granules d'argile très peu cuits et dans des débris fortement vitrifiés.

c) Conclusion

L'étude des échantillons marqués au cobalt n'a pas permis de confirmer la différenciation que nous avons basée sur l'éclat plus ou moins brillant du verre des gros débris. Seuls de petits fragments vitrifiés, difficilement répertoriables, vu leur taille, semblent provenir de l'argile injectée dans le brûleur.

Il eût fallu pour avoir de meilleurs résultats pouvoir incorporer le cobalt au moment de la fabrication des granules d'argile. Une telle opération n'était hélas pas réalisable.

L'étude de l'expansion d'argile dans une flamme de centrale thermique ne nous a pas donné des résultats entièrement satisfaisants. Dans nos essais, trois facteurs ont été particulièrement gênants:

. La trop grande abondance de cendres de foyer face aux faibles quantités d'argile injectées. Pendant nos essais qui duraient aux environs de 20 mm, au maximum 30 Kg de granules étaient injectés. Durant ce temps, il y avait approximativement 1,5 T de cendres libérées par les brûleurs, dont une importante proportion se retrouvait au niveau du dégraisseur. En fait, il eut fallu que nous injectassions plusieurs centaines de kilogrammes de granules, pour pouvoir noyer les cendres de foyer dans l'argile cuite.

. La trop grande ressemblance entre argile expansée et cendres volantes s'est aussi révélée très gênante .

. Enfin, le mode de récupération des cendres qui fragmente les échantillons par trempage dans l'eau et qui mélange tout débris de granules d'argile expansée susceptible de s'être formé à une masse importante de cendres, a constitué le plus gros handicap.

Malgré cela nous avons obtenu des débris, certes rares, qui ont de très fortes chances d'être des fragments de granules d'argile expansée.

C) CONCLUSIONS

Notre étude de l'expansion d'argile dans des flammes de grandes dimensions nous a livré un certain nombre de résultats satisfaisants.

Les essais avec le procédé " Gaz Contact " ont donné des granules orangés, aux caractéristiques tout à fait intéressantes. Ils sont, de par leur structure richement vacuolée assez résistants, et présentent une surface qui les met à l'abri d'une trop forte absorption d'eau. Des essais plus longs, nous n'avons en fait pu disposer du matériel que durant une journée, doivent aboutir à des résultats encore plus encourageants. Une étude plus poussée notamment, au niveau du choix de la taille des granules et de l'optimisation du régime du brûleur devrait aboutir à une production en continu permettant ainsi la fabrication d'un gravier fin léger.

Les essais dans la chaudière de la centrale d'E.D.F. nous ont donné des débris d'argile expansée. Si la masse des granules injectés avait été plus importante et si le système de récupération des cendres avait été moins grossier, la quantité d'argile expansée récupérée eût été plus importante. La présence même des cendres de foyer est une preuve supplémentaire des possibilités d'expansion de minéraux phylliteux dans des flammes de très grandes dimensions.

L'obtention de granules d'argile expansée dans une flamme de type industriel n'est donc plus qu'une question de mise au point qui ne peut être résolue que par des équipes de chercheurs ayant à leur discrétion des installations à caractère industriel.

C O N C L U S I O N

CONCLUSION

Les travaux que nous avons effectués sur l'étude des phénomènes d'expansion et sur les essais de gonflement dans la flamme, de matériaux argileux ou à base d'argile nous permettent de tirer un certain nombre d'enseignements.

* Nous pouvons tout d'abord apporter des précisions relatives au choix des matériaux pouvant s'expanser.

- Nous avons montré que les critères de sélection de matériaux argileux, ou à base d'argile, susceptibles de présenter une bonne expansion sont beaucoup moins déterminants que ne le supposent certains auteurs.

La sélection basée sur la composition minéralogique n'est pas suffisante puisqu'à partir d'un mélange contenant une forte proportion de kaolinite (50%), réputée pour être une argile réfractaire, et du verre, on obtient une bonne expansion.

Les domaines d'expansion, de type RILEY, basés sur une sélection par la composition chimique sont définis d'une manière beaucoup trop imprécise. RILEY, par des ajouts convenablement choisis a prouvé que l'on pouvait faire entrer dans son domaine des matières premières dont le point représentatif était situé initialement en dehors. Dans nos travaux, c'est l'opération inverse qui a été menée. Nous avons prouvé qu'avec des ajouts de quantités d'oxydes judicieusement choisies, l'on pouvait faire sortir du domaine des matières premières, dont le point représentatif se trouvait à l'origine situé à l'intérieur, sans perdre pour cela le pouvoir d'expansion. En fait, la sélection basée sur la composition chimique ne tient pas compte du rôle très important joué par la température, le temps de cuisson et la taille des échantillons. Nous avons essayé de lui substituer un diagramme où sont tracées des courbes d'iso-densité en fonction de la composition chimique, pour une température, un temps et une granulométrie donnés. Il faudrait en fait pouvoir employer des diagrammes spaciaux où la quatrième composante serait l'un des trois paramètres, temps, température, diamètre des particules, les deux autres étant fixes. On aurait alors des surfaces

d'iso-densité beaucoup plus représentatives. Il faut également se rappeler que le mode d'association des oxydes joue un rôle dans le phénomène d'expansion, un mélange d'oxydes dont le point représentatif se trouve dans le domaine de RILEY s'expande relativement peu tandis qu'un mélange d'alumine et de verre situé en dehors gonfle très fortement.

Le critère de vitrification de MATHEWS, $\frac{K_2O + Na_2O}{CaO + MgO} > 1$ qui détermine une vitrification suffisante, assurant la fermeture de la porosité des matériaux expansés, n'est pas non plus idéal. En effet, pour la montmorillonite que nous avons employée, le critère est égal à 0,2. Malgré cela la vitrification des granules expansés est d'une nature tout à fait adéquate. Il faudrait dans le critère de vitrification faire intervenir les oxydes de fer qui jouent également un rôle dans l'apparition de la phase vitreuse.

Nos essais d'expansion dans la flamme, à la sortie d'un tube ont permis de mettre en évidence l'interdépendance entre vitesse d'expansion et viscosité. Plus la viscosité est faible et plus le temps nécessaire à l'expansion est court, et réciproquement.

- En fait, il semble que, pour une granulométrie donnée d'échantillons, et pour peu qu'il y ait des réactions libératrices de gaz, la possibilité d'expansion d'un matériau dépend, essentiellement, du choix du couple: temps de cuisson - température de cuisson, assurant à la masse une viscosité optimum. C'est à dire assez forte pour retenir les gaz qui se dégagent, mais relativement faible pour ne pas empêcher le développement des vacuoles.

En effet, si la viscosité du matériau lors de la cuisson dépend des compositions minéralogiques et chimiques, elle dépend pour une grande part de la température et du temps de cuisson. Si le matériau à expandre est riche en fondants, la viscosité idéale sera obtenue pour des températures relativement basses et des temps courts, mais aussi pour des températures plus élevées et des temps de cuisson très brefs. Si le matériau utilisé a des tendances plus réfractaires, l'obtention d'une viscosité idéale, compte tenu du fait que le temps de cuisson doit être relativement bref pour éviter le départ des gaz, nécessitera une température très élevée.

* L'étude des possibilités d'expansion des schistes houillers dans la flamme nous a montré que la présence de charbon, loin de favoriser l'expansion par un apport de calories, consécutif à la combustion du carbone, entrave le gonflement des échantillons, car il entraîne dans les granules la mise en place d'un très fort gradient de température qui freine l'expansion.

* Nous avons pu mettre en évidence les différences existant entre la cuisson au four électrique et celle effectuée dans une flamme de laboratoire, par une étude comparative.

- La différence essentielle réside dans la mise en place beaucoup plus rapidement et sur une plus grande épaisseur, d'une pellicule externe très fluide pour la cuisson à la flamme. Ce phénomène est dû au caractère beaucoup moins oxydant de l'atmosphère de cuisson.

Cette pellicule va entraîner la fermeture de la porosité des granules beaucoup rapidement pour la cuisson à la flamme. Elle joue un rôle important dans le développement de certaines réactions, comme l'oxydation du carbone lors de l'ajout de charbon. Si l'argile est riche en fondants, la pellicule très fluide se formera rapidement et l'ajout n'apportera pas d'amélioration. Si l'argile est plus réfractaire, la pellicule se mettra en place plus lentement et l'ajout accroîtra l'expansion.

Le degré d'oxydation de l'atmosphère de cuisson influe beaucoup moins sur les réactions qui libèrent des gaz que sur la formation précoce d'une pellicule superficielle. La potentialité des réactions est équivalente pour la cuisson à la flamme et pour la cuisson au four. C'est la mise en place de l'enveloppe plus fluide à la surface des échantillons, lors du passage dans la flamme, qui entraîne un développement moins important de certaines réactions.

- Cette étude comparative nous a aussi montré que la cuisson dans la flamme utilisée en laboratoire, donc dans une atmosphère faiblement oxydante, ne permet pas d'obtenir une expansion aussi poussée que celle effectuée au four électrique. Par contre elle permet de réaliser une expansion à partir de matériaux ayant des compositions chimiques plus diversifiées et peut-être, même, contenant une proportion plus forte d'ajouts (SiO_2 , Al_2O_3 et fondants) non argileux.

* Outre le fait que la viscosité joue un rôle dans la vitesse d'expansion des cylindres, nos essais de cuisson de matériaux à la sortie d'un tube, nous ont montré que ce procédé de réalisation en laboratoire, d'"argile" expansée dans une flamme donne des granules riches en vacuoles et permet l'utilisation de matériaux crus variés. Si l'"argile" est riche en fondants, la vitesse d'avancement du cylindre sera rapide, si l'"argile" est plus réfractaire la vitesse sera plus lente.

Nous avons de plus mis en évidence le mode d'action du verre lorsqu'il est employé comme ajout. Il y a juxtaposition des deux produits, le verre se fluidifie plus facilement et facilite la fusion du matériau argileux. Les gaz libérés par celui-ci participent à l'expansion de l'ensemble de la masse visqueuse.

* Les résultats apportés par notre étude de l'expansion d'argile dans des flammes de grandes dimensions sont intéressants à plus d'un titre.

Les essais effectués dans la chaudière d'une centrale thermique nous ont prouvé que le processus de fabrication d'argile expansée envisagé, c'est à dire un gonflement rapide dans une flamme de grandes dimensions, était tout à fait réalisable mais qu'il nécessite des installations beaucoup mieux adaptées.

Avec les travaux menés avec le procédé "Gaz Contact", nous avons atteint le but que nous nous étions fixé, à savoir la fabrication d'un gravier fin expansé, en réalisant des granules de petites dimensions (3 à 5 mm) présentant une surface vitrifiée dépourvue de pores de grande taille. Ce qui assure une faible absorption d'eau.

* De tout ce qui vient de nous être montré, on peut en déduire, que la fabrication d'argiles expansées dans la flamme est réalisable d'au moins trois manières différentes.

- . A la sortie d'un tube débouchant au niveau du brûleur. Nous avons dégagé un certain nombre d'impératifs et donné des indications permettant la mise au point d'une installation pilote.
- . Avec le procédé "Gaz Contact". Il semble que cette méthode nous a permis de nous rapprocher d'une production en continu

de petits granules légers, compte tenu des résultats obtenus pour un laps de temps extrêmement faible d'utilisation de l'installation. La mise au point d'une production de caractère industriel ne devrait pas poser de problèmes majeurs. Toutefois, elle nécessiterait de nombreux essais qui ne peuvent être réalisés que sur ce matériel et lui seul. On pourrait alors envisager des études de prix de revient du produit expansé. Un tel procédé présente d'autres avantages, l'installation est dépourvue de parties mobiles ce qui n'est pas le cas des fours rotatifs, elle ne nécessite qu'un faible encombrement et sa mise en place se réalise relativement facilement.

. Enfin avec les grands appareils évaporatoires mis obligeamment à notre disposition par la Direction Thermique du Nord, la possibilité de développement à grande échelle a été mise en évidence. Toutefois, pour obtenir des résultats tangibles, il conviendra, à titre expérimental, de rechercher parmi tous les appareils E.D.F. ceux qui se prêteraient le mieux aux essais, notamment au niveau de la récupération et par ailleurs il faudrait disposer d'une installation semi-industrielle de fabrication de granules crus.

Quel que soit le procédé envisagé, il ne faut pas se dissimuler qu'après une étude poussée, des installations de grandes dimensions devraient pouvoir être conçues et réalisées. L'intérêt des essais auprès de l'E.D.F. réside dans le fait que ce procédé ne peut être économiquement possible que si la chaleur est utilisée à d'autres fins que l'expansion. C'est bien là le cas; Certes une grande production nécessiterait un apport supplémentaire de combustible mais l'on peut estimer que les pertes thermiques y seraient restreintes au même titre qu'elles le sont dans ces centrales.

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

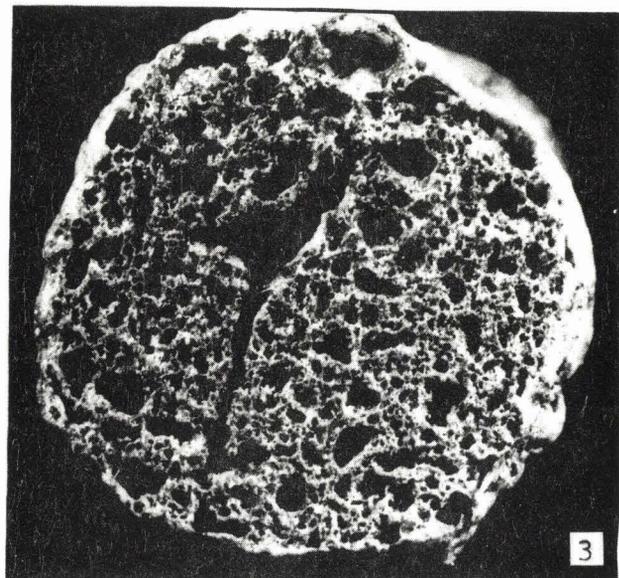
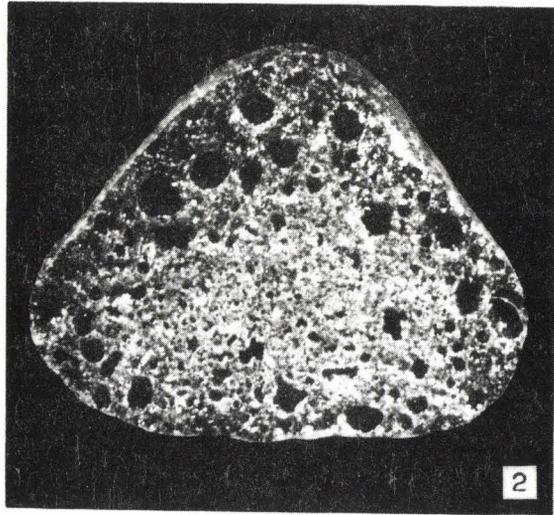
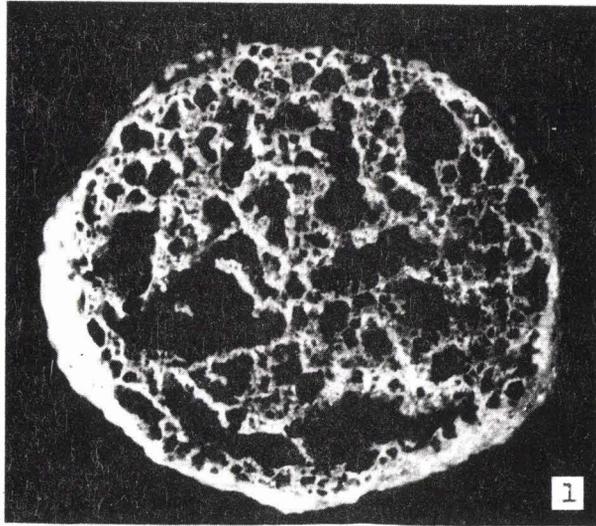


- Chapitre 1 -

PHOTO n° 1 : Granule expansé obtenu à partir d'un mélange alumine plus verre plus schiste houiller dont la composition chimique (45,6% SiO_2 , 35% Al_2O_3) est nettement en dehors des domaines d'expansion. (x10)

PHOTO n° 2 : Granule obtenu à partir d'un mélange d'oxydes dont le point représentatif se trouve dans les domaines d'expansion. (x10)

PHOTO n° 3 : Granule expansé réalisé à partir d'un mélange de 50% de kaolinite plus 50% de verre. (x10)



BUS
LILLE

- Chapitre 4 -

PHOTO n° 4 : Aspect extérieur d'un granule d'argile ARG⁴ cuit à la flamme pendant 30 secondes. (x10)

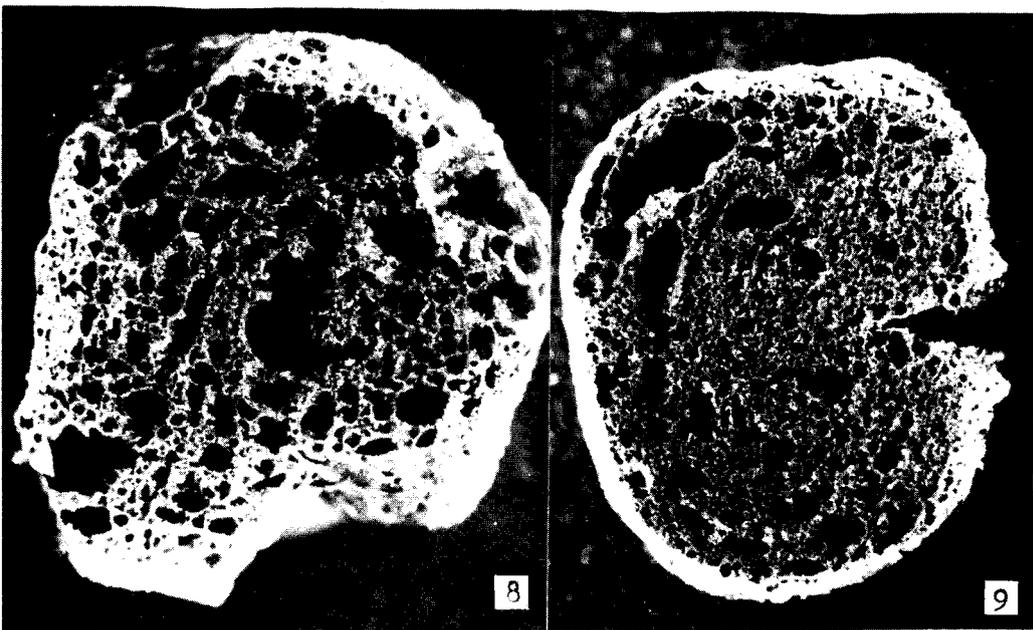
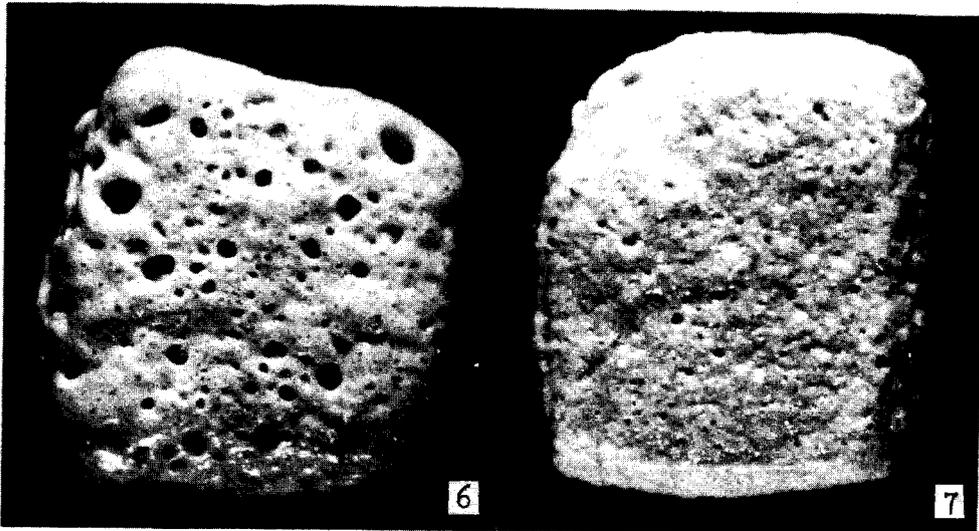
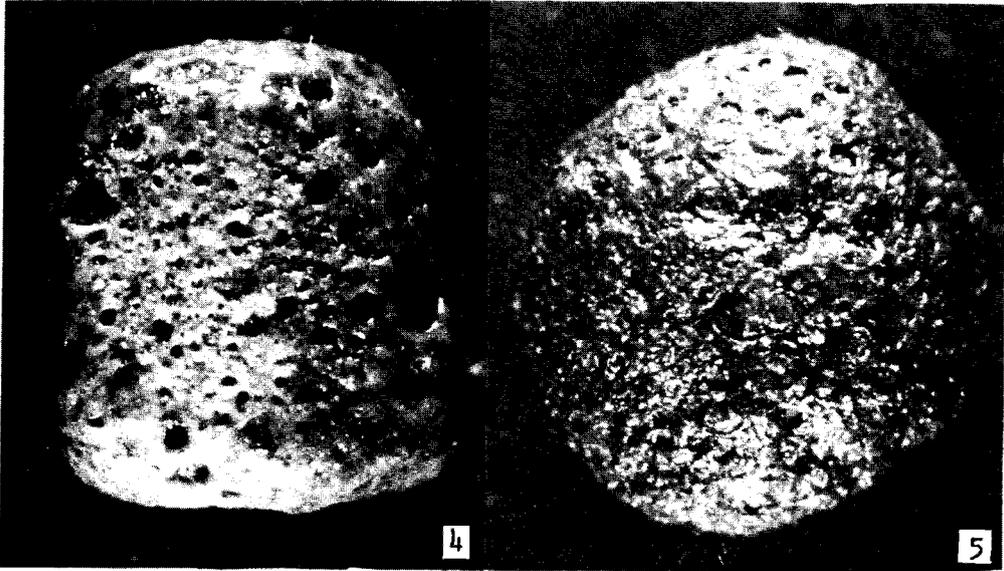
PHOTO n° 5 : Aspect extérieur d'un granule d'argile ARG⁴ cuit au four pendant 30 secondes. (x10)

PHOTO n° 6 : Aspect extérieur d'un granule d'argile ARG³ cuit à la flamme pendant 40 secondes. (x10)

PHOTO n° 7 : Aspect extérieur d'un granule d'argile ARG³ cuit au four pendant 50 secondes. (x10)

PHOTO n° 8 : Granule d'argile ARG⁴ recouvert d'une pellicule plus réfractaire. (x10)

PHOTO n° 9 : Granule de mélange d'argile ARG⁴ plus 5% de charbon recouvert d'une pellicule plus réfractaire. (x10)



RIIS
LILLE

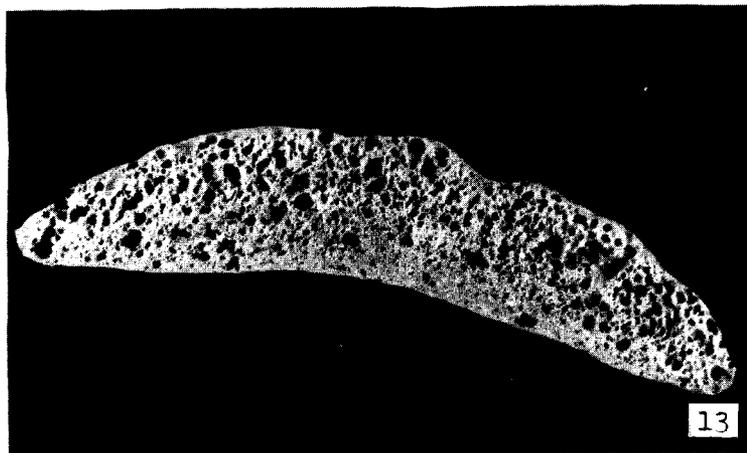
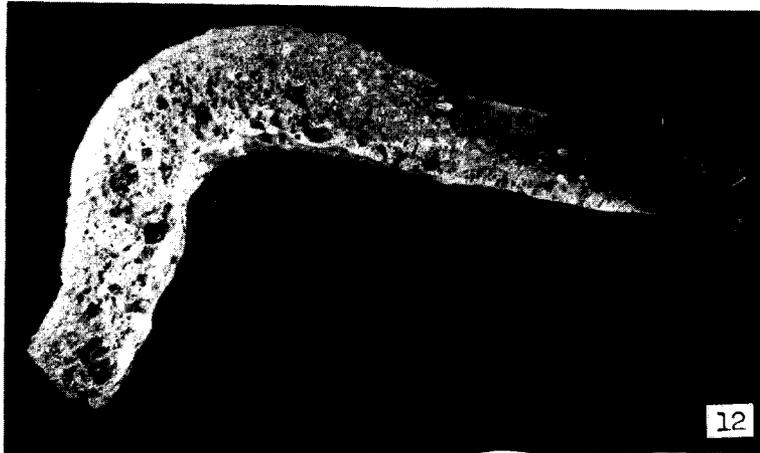
- Chapitre 5 -

PHOTO n° 10 : Cylindre de schiste houiller additionné de 5% de CaCl_2 ,
décarboné au four et expansé dans une flamme à la sortie
d'un tube d'acier inoxydable non refroidi. (x5)

PHOTO n° 11 : Cylindre de mélange montmorillonite, verre et schiste houiller
expansé dans la flamme à la sortie d'un tube d'acier
inoxydable refroidi. (x6)

PHOTO n° 12 : Cylindre de mélange ARG^4 , verre et schiste houiller expansé
dans la flamme à la sortie d'un tube d'acier inoxydable
refroidi. (x3)

PHOTO n° 13 : Cylindre d'argile ARG^4 expansé dans la flamme à la sortie
d'un tube d'acier inoxydable refroidi. (x4)



BIUS
VILLE

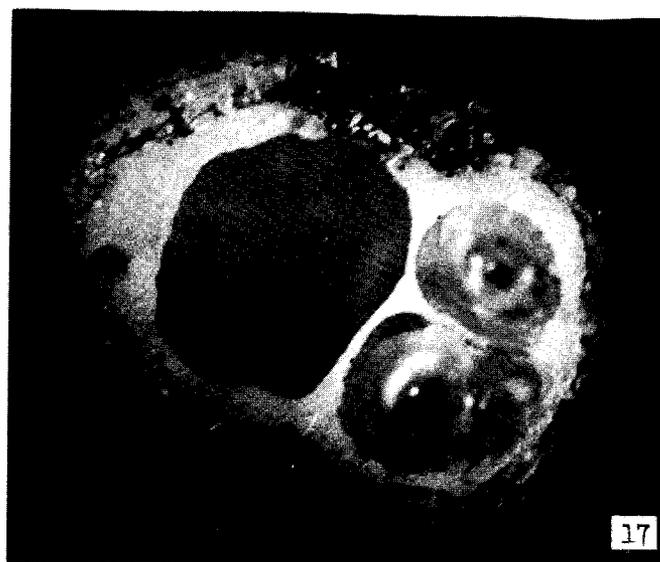
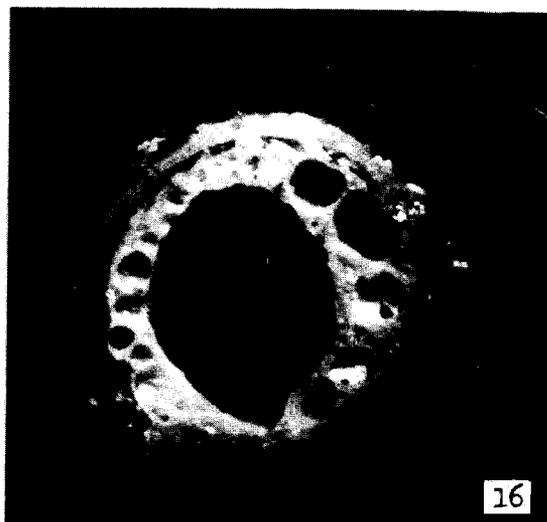
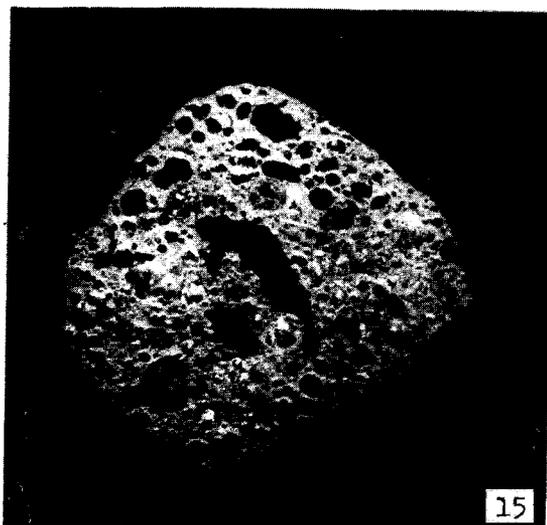
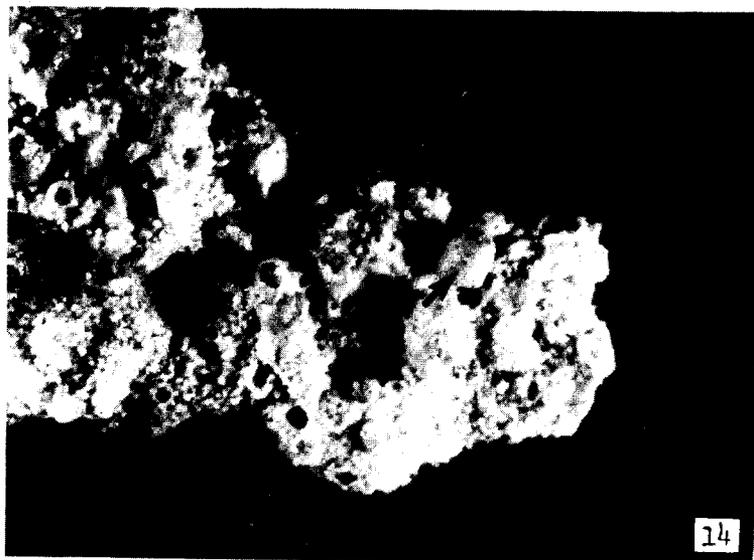
- Chapitre 6 -

PHOTO n° 14 : Fragment de la croûte prélevée dans le sable accumulé dans la chambre d'homogénéisation du procédé "Gaz Contact". La flèche indique un granule de couleur orangé non encore incorporé à la masse de la croûte. (x4)

PHOTO n° 15 : Granule de teinte orangé très riche en vacuoles prélevé dans le sable accumulé dans la chambre d'homogénéisation. (x13)

PHOTO n° 16 : Granule de teinte vert olive pâle prélevé dans le sable accumulé dans la chambre d'homogénéisation. (x13)

PHOTO n° 17 : Granule blanc prélevé dans le sable accumulé dans la chambre d'homogénéisation. (x13)



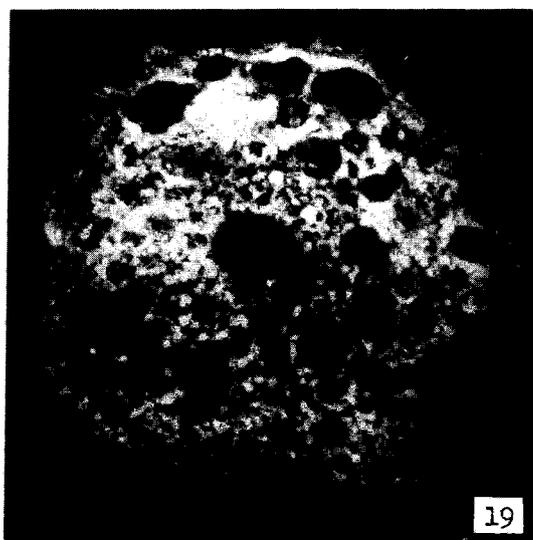
BUS
LILLE

- Chapitre 6 -

PHOTO n° 18 : Granules de teinte rose nacré prélevés dans le sable accumulé dans la chambre d'homogénéisation du procédé " Gaz contact "
(x13)

PHOTO n° 19 : Granule de dimensions supérieures à 5 mm prélevé dans le sable accumulé dans la chambre d'homogénéisation du procédé " Gaz contact " (x5)

PHOTO n° 20 : Aspect extérieur des granules de teinte orangé (x6)



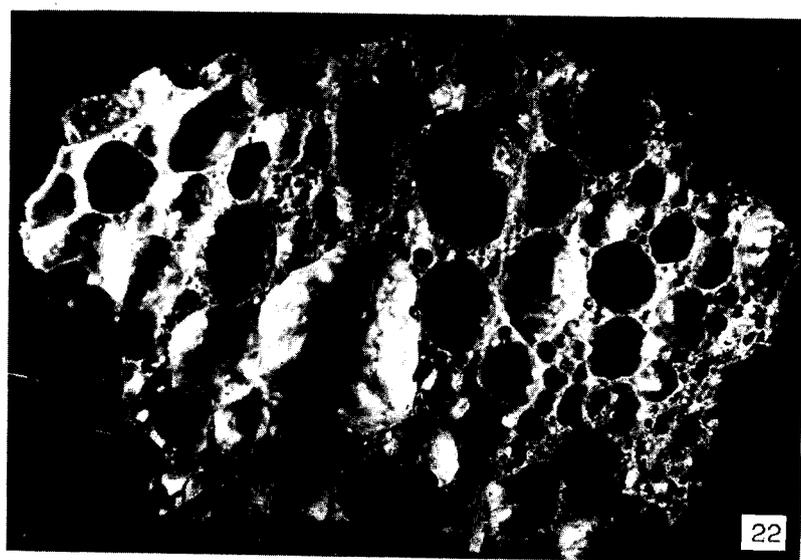
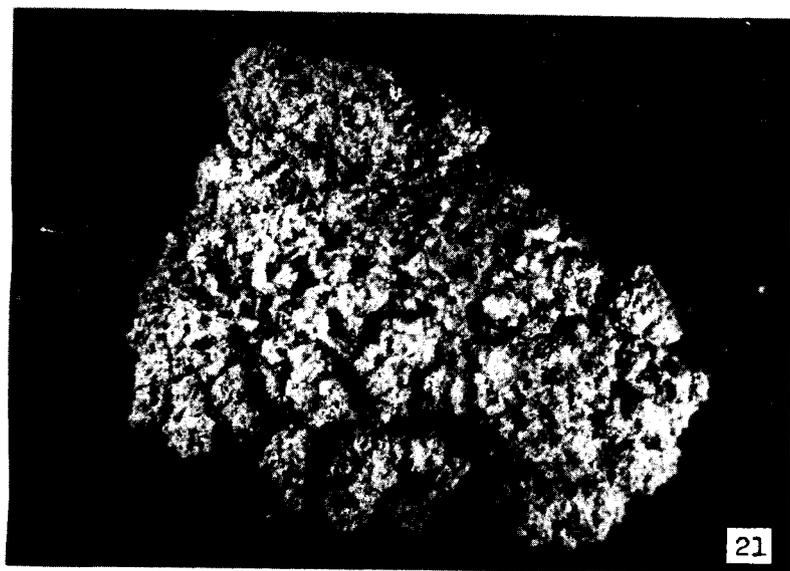
BHS
LILLÉ

- Chapitre 6 -

PHOTO n° 21 : Cendres de foyer formées par l'agglomération de petites sphères vitrifiées et expansées. (x5)

PHOTO n° 22 : Cendres de foyer présentant un aspect plus compact avec de très grandes vacuoles séparées par des parois fines (x5)

PHOTO n° 23 : Cendres de foyer encore plus massives avec des vacuoles séparées par d'épaisses parois très vitrifiées (x5)



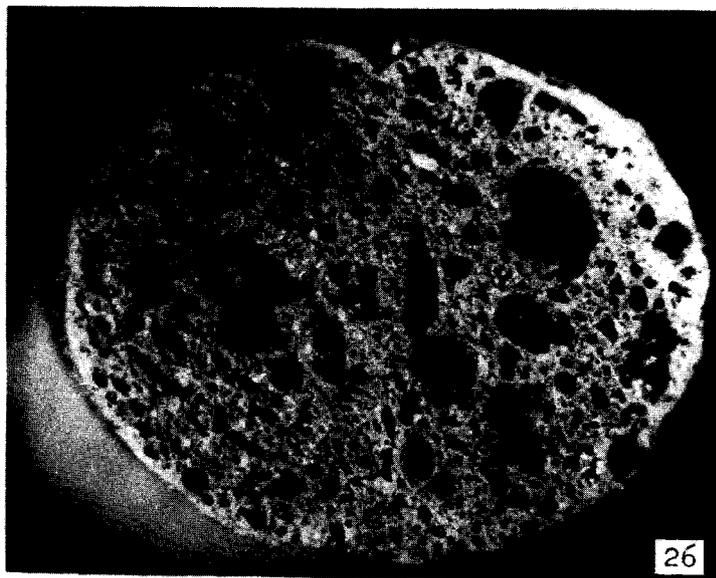
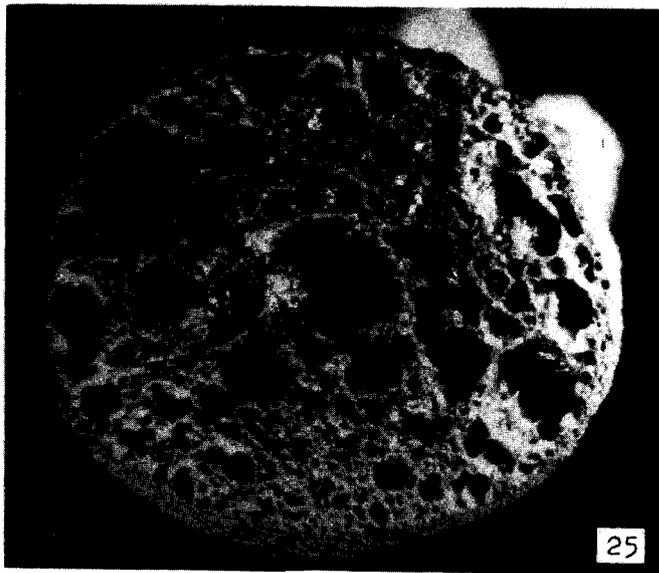
BUS
LILLE

- Chapitre 6 -

PHOTO n° 24 : Granule expansé obtenu à partir de cendres volantes cuites à 1300°C (x8)

PHOTO n° 25 : Granule expansé obtenu à partir d'un mélange argile ARG4 plus 5 % de cendres volantes (x8)

PHOTO n° 26 : Granule expansé obtenu à partir d'un mélange argile ARG4 plus 50 % de cendres volantes (x8)



BUS
LILLE

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ALISET L.
 - Les granulats d'argile expansée.
Institut de géotechnique,
10 p., 2 fig., 5 tabl.
Université des Sciences et Techniques de Lille.
2. BARRAUD J. (1960)
 - Principes de radiocristallographie.
Masson et Cie, 236 p., PARIS.
3. BAUDET G. (1970)
 - Les matières premières expansibles. Aperçu sur la
sélection des matières premières et les essais.
Rapport B.R.G.M. 70 RME 028 VDM,
1970 Octobre, 13 p. ORLEANS.
4. (1976)
 - Bétons légers.
Colloque 1976 27 et 28 Sept.,
Institut National des Sciences Appliquées.
RENNES.
5. BIEGE NW. (1975)
COHEN SM.
 - Cut fuel costs in the lightweight aggregate
industry.
American Ceramic Society Bulletin
Vol.54 n°6, p 569-570. COLUMBUS.
6. BIELER G. (1952)
 - Vingt ans de progrès en céramique.
Dunod p.57-67. PARIS.
7. BOINET J. (1977)
 - Caractérisation des schistes expansés des
houillères du Bassin du Nord et du
Pas de Calais - SUREX H.B.N.P.C.
Revue des matériaux de construction,
ciments, bétons, plâtres, chaux.,
1977 n° 707, p.215 - 218,
1977 n° 709, p.351 - 353,
1978 n° 710, p. 53 - 55,
1978 n° 712, p.179 - 180,
1978 n° 713, p.233 - 237,
1979 n° 718, p.175 - 180,
24 ref. biblio., 33 fig. PARIS.
8. BOINET J. (1978)
 - Etude des granulats légers de schistes
Application aux bétons.
Thèse de Docteur Ingénieur ; 174 p. 55 fig.
7 ann. ; 33 réf. biblio.
Université de Picardie ; U.E.R. des Sciences
exactes et naturelles d'AMIENS.

9. BOUTRY C. (1972) - Fabrication des granulats légers à partir de schistes houillers en provenance de lavoirs. Revue de l'Industrie Minérale. Juillet 1972 (54) n°7. St ETIENNE.
10. BRESSIEUX H. (1974) - Caractéristiques des granulats d'argile expansée fabriqués en Alsace. Bétons industriels. n° 45, 1er trimestre.
ILLIG J.L.
TERREE M.
11. BROWN G. (1961) - The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society (clay minerals group). 544 p. LONDON.
12. CAILLERE S. (1963) - Minéralogie des argiles. Masson and Cie. PARIS.
13. CHARBONNAGES DE FRANCE (1975) - Les cendres volantes des centrales électriques à charbon. Edition 1975. 40 p.
ELECTRICITE DE FRANCE
14. CHARBONNAGE DE FRANCE - Les cendres volantes des centrales thermiques à charbon pulvérisé. Edition 1979.p.3 - 13.
ELECTRICITE DE FRANCE
15. CLEW F.H. - The interaction of sodium Chloride and Silica. Journal of the chemical society. 7 p. LONDRES
THOMSON H.V.
16. COMITE INTERNATIONAL DE - Lexique international de pétrographie des charbons. 2 ème édition - Centre National de la Petrographie DES CHARBONS (1963) Recherche Scientifique. PARIS (7e).
17. CONLEY J.E. (1948) - Production of lightweight concrete aggregate from clays, schales, slates and others materials. U.S. Bureau of Mines, Rept. Invest., n° 4401 121 p.
18. CORMON P. (1973) - Les bétons légers d'aujourd'hui. Eyrolles, 391 p. PARIS.

19. CORMON P. (1974)
- Les granulats d'argile et de schiste expansés.
Annales I.I.B.T.P. (Institut des Techniques du Bâtiment et des Travaux Publics), n°321 p.6-17, S.A. Le Bâtiment. PARIS.
20. CUBAUD J.C. (1968)
MURAT M.
- Fabrication industrielle de l'argile expansée.
Silicates Industriels, n°5.4 fig. 1 tab.
21. DEMANDER (1969)
- L'argile expansée, ses propriétés, son traitement, ses emplois.
Rapport B.R.G.M., 69 S.G.L. 190, Août 1969. ORLEANS.
22. DEPARTEMENT MATERIAUX DE
CONSTRUCTION DES HOUILLERES
DU BASSIN DU NORD ET DU
PAS DE CALAIS. (1974)
- Granulats légers des schistes houillers expansés.
Revue des matériaux de construction, ciments, bétons, plâtres, chaux., n° 691, p.353-355. PARIS.
23. DRAMAIS M. (1971)
- Point actuel sur la production des granulats légers artificiels en France et leur évolution probable.
Rapport interne de l'I.T.B.T.P., Novembre 1971.
S.A. Le Bâtiment. PARIS.
24. DUPARQUE A. (1946)
- Remarque sur le caractère pétrographique des grès et des schistes houillers du Nord de la FRANCE.
Ann. Soc. Géologique du Nord, p. 137 - 157.
25. EHLERS E.G. (1958)
- The mechanism of lightweight aggregate formation.
American Ceramic Society Bull.
vol. 37. n° 2. p.95-99. 4 fig. 3 tabl.
COLUMBUS.
26. EITEL W. (1961)
- Silicates sciences. Academic Press,
Vol.III, p.11-13, p.421-455.
NEW YORK and LONDON.

27. EITEL W. (1961) - *Silicates sciences*. Academic Press,
Vol. V, section A, p.8,
section B p.97-272.
NEW YORK and LONDON.
28. GABILLY J. (1978) - *Poitou, Vendée, Charentes.*
Guides géologiques régionaux.
Masson, 199 p. PARIS.
29. GAUDON P. (1975) - *Etude en laboratoire des possibilités d'expansion*
de schistes houillers des terrils de St Etienne.
90 p. 23 fig.
Thèse de Docteur de spécialité -
Université Claude Bernard.LYON.
30. GAZ DE FRANCE (1978) - *Le procédé " gaz contact ". " G."*
Publication interne G.D.F. 1978. 6 P
31. GRIM R.E. (1962) - *Applied clay mineralogy.*
Mc Graw-Hill book Compagny, Inc , 422 p.
NEW-YORK - TORONTO - LONDON.
32. GUILMAIN F. (1965) - *Essai de détermination de quelques minéraux*
argileux (avec RX et à l'A.T.D.). 26 p.
Diplôme d'études supérieures,
Université de Lille. Faculté des Sciences.
33. HANQUEZ E.
BOUTRY C. - *La valorisation des cendres volantes et des schistes*
houillers du Bassin du Nord et du Pas de Calais.
Annales des Mines, Mars 1971, 22 p. 15 fig.
34. HANQUEZ E. (1972)
BOUTRY C.
CHAUVIN R. - *Fabrication des granulats légers à partir de*
schistes houillers en provenance des lavoirs.
Revue de l'Industrie Minérale.
Juillet 1972 (54)
p.357-360. St-ETIENNE.
35. HANQUEZ E. (1976) - *Utilisation des cendres volantes et des schistes*
houillers : procédés surschiste et Surex.
L'industrie céramique, n° 696, 6, p. 443-446.

36. H.B.N.P.C. (1975) - *Granulats légers de schistes houillers expansés.*
L'industrie céramique, n° 680, p.31-33.
37. HOFFMANN H. (1971) - *Caractérisation au microscope de chauffe du*
comportement thermique des roches gonflantes.
Keramische Zeitschrift, n° 10, 3 p. JAHRGANG.
38. HORLER D. (1977) - *Some advantages of lightweight aggregates.*
Precast concrete, n° 3., p. 137 - 140.
39. JAVET C. (1967) - *L'argile expansée.*
Rapport B.R.G.M. DS 67 B 68, 13 p. ORLEANS.
40. JAVET C. (1971) - *Les argiles, matières premières pour l'industrie*
la construction et les travaux publics.
Rapport B.R.G.M. 71 SGN 381 GTC ORLEANS.
41. JOUENNE C.A. (1960) - *Céramique générale : notions de physico-chimie.*
Tome I et II, 408 p.
Gauthier - Villars. PARIS
42. MATHEWS J.G. (1962) - *Preliminary report on coated lightweight concrete*
aggregate from canadian clays and shales.
part II. Manitoba and saskatchewan.
Mines Branch. Memorandum series n° 120,
51 p. OTTAWA.
43. MOSS D.W. - *Lightweight aggregate from fly ash in the united*
Kingdom.
Precast concrete, Aout 1976, vol.7, n° 8,
p.409-411.
44. MURCHISON D.G. (1968) - *Coal and coal-bearing strata.*
Oliver & Boyd.
EDINBURGH and LONDON.
45. NICHOLSON P.S. (1970)
ROSS W.A. - *Cinétique de l'oxydation des matières organiques*
dans les argiles.
Jour. of the Amer. Ceram. Society
Vol. 53 p. 154-158. COLUMBUS.

46. PASCAL P. (1967) - Nouveau traité de chimie minérale.
Tome VIII, fasc. I, p.21-22.
Masson. PARIS.
47. PAWLOWSKI R. (1974) - Contribution à l'étude de l'expansion des
argiles : application à la mise au point de
granulats légers à partir de matériaux provenant
de carrières du Bassin Parisien.
Thèse 3 ème cycle, 32 p., 4 pl.ph., 14 tabl.
10 fig., Université des Sciences et Techniques
de Lille.
48. PERRICHET A. (1975) - Contribution à la caractérisation des granulats
d'argile expansée et à leur utilisation dans la
construction de bâtiments industriels préfabriqués
Thèse de Docteur-Ingénieur p. 14-71.
RENNES.
49. PLUMMER H.C. (1950) - Brick and tile Engineering Handbook of design.
Structural clay Products Institute,
p.69. WASHINGTON, D.C.
50. PROUVOST J. - Cours de minéralogie,
Application des Silicates.
51. RILEY C.M. (1951) - Relation of chemical properties of the bloating
of clays.
Journal American Ceram. Society,
Avril, vol.34, p.121-128, 4 fig., 3 tabl.
COLUMBUS.
52. SAIZONOU SH. (1975)
CLASTRES P.
CUBAUD JC. - Caractéristiques morphologiques et mécaniques
de quelques granulats légers de structures
produits en France.
Revue des matériaux de construction, ciments,
bétons, plâtres, chaux.,
n° 696, p.245-248. PARIS.
53. SEGARD G. (1977) - Essais de nouvelles méthodes de
réalisation d'agrégats légers
D.E.A. - U.E.R. des Sciences de la Terre de
Lille.
83 p., 39 fig., 5 tabl., 26 ph.

54. SOLOVIEVA O.V. (1966) - *Argile expansée et cuite.*
Matériaux de construction,
p. 17-26., MOSCOU.
55. STAMBOLIEV H. (1961) - *Production of hollow lightweight*
aggregate by controlled preheating.
Journal of American Ceram. Society,
vol.44, n° 12, p.577-582. COLUMBUS.
56. TOUBEAU G. (1976) - *Utilisation de stériles de triage -*
lavoir pour la fabrication de
granulats légers.
Silicate industriel.
vol.41, n° 12, p. 547-552.
57. TURDOGAN E.T. (1960)
BILLS P.M. - *A critical review of viscosity*
of Ca O - Mg O - Al₂O₃ - Si O₂ melt.
Ceramic Bulletin,
Vol.39, n° 11, p. 682-687.
58. UTLEY R.W. (1964)
LOWELL H.L.
SPICER T.S. - *The utilisation of coal refuse*
for the manufacture of lightweight aggregate.
Min. Ind. Exp. Stat. Penn.
State Univ.
University Park.
Rep. S.R. 46, 110 p.
59. VATAN A. (1967) - *Manuel de sédimentologie.*
Technip. p.383-385. PARIS.
60. VENUAT M. (1970) - *Fabrication et caractéristiques*
de certains granulats légers.
Revue des matériaux de construction.
Ciments, bétons, plâtres, chaux.,
Nov. PARIS.
-
61. Centrale des ANSEREUILLES, 3 ème et 4 ème tranches, 125 MW.
Electricité de France, R.E.T. IV, (Mars 1963).

- LISTE DES FIGURES -

	Pages
Fig. 1 - Réactions produisant des dégagements gazeux au cours de la cuisson.....	10
Fig. 2 - Pourcentage de la quantité initiale de produits volatils restant dans les argiles pour chaque température.....	12
Fig. 3 - Variation de la viscosité en fonction de la composition des mélanges CaO - MgO - Al ₂ O ₃ à 1500°C.....	17
Fig. 4 - Variation de la viscosité en fonction de la température et de la composition des silicates et alumino-silicates..	19
Fig. 5 - La courbe théorique de la viscosité en fonction de la température.....	19
Fig. 6 - Courbe déformation - température.....	21
Fig. 7 - Courbe déformation - température des schistes houillers.....	21
Fig. 8 - Ligne thermique suivie lors de l'expansion des schistes..	21
Fig. 9 - Domaine d'expansion en fonction de la concentration en oxydes.....	23
Fig. 10 - Limite de composition des argiles et schistes expansibles	23
Fig. 11 - Diffractogrammes des produits utilisés pour les essais...	32
Fig. 12 - Courbes granulométriques des argiles et du schiste utilisés pour les essais d'expansion.....	35
Fig. 13 - Localisation des argiles et du schiste dans le diagramme de CLEW.....	37
Fig. 14 - Localisation des argiles et du schiste dans les domaines d'expansion.....	37
Fig. 15 - Carrière de Cormeilles-en-Parisis.....	39
Fig. 16 - Correction entre la température donnée par le thermocouple de mesure et la température interne du four.....	47
Fig. 17 - Caractéristiques thermiques de la flamme du brûleur Meker soufflé haute pression.....	49
Fig. 18 - Evolution de la densité de la montmorillonite expansée en fonction du % d'ajout en charbon. Cuisson à la flamme : 20 s.....	75
Fig. 19 - Evolution de la densité de la montmorillonite expansée en fonction du % d'ajout en charbon. Cuisson au four: 20s	75

Fig. 20 - Evolution de la densité de la montmorillonite expansée en fonction du % d'ajout en charbon et de la température de cuisson. Cuisson au four : 15 s.....	78
Fig. 21 - Evolution de la densité de la montmorillonite expansée en fonction du % d'ajout en charbon. Cuisson à la flamme : 30 s.....	80
Fig. 22 - Evolution de la densité de la montmorillonite expansée en fonction du % d'ajout en charbon et de la température de cuisson. Cuisson au four : 30 s.....	80
Fig. 23 - Evolution de la densité du mélange montmorillonite plus 5% de charbon en fonction du temps de cuisson. Cuisson au four à 1300°C.....	82
Fig. 24 Evolution de la densité de l'argile ARG ⁴ expansée en fonction du % d'ajout en charbon. Cuisson à la flamme : 20 s.....	84
Fig. 25 - Evolution de la densité de l'argile ARG ⁴ expansée en fonction du % d'ajout en charbon et de la température de cuisson. Cuisson au four : 20 s.....	84
Fig. 26 - Evolution de la densité de l'argile ARG ⁴ expansée en fonction du % d'ajout en charbon et du temps de cuisson. Cuisson au four à 1200°C.....	86
Fig. 27 - Comparaison entre l'évolution de la densité d'échantillons d'argile ARG ⁴ , avec et sans pellicule plus réfractaire, en fonction du % d'ajout en charbon. Cuisson à la flamme: 20 s.....	94
Fig. 28 - Courbes d'iso-densité obtenues par cuisson à la flamme. 1300°C, 30 s.....	106
Fig. 29 - Courbes d'iso-densité obtenues par cuisson au four. 1300°C, 30 s.....	107
Fig. 30 - Evolution des surfaces comprises à l'intérieur des courbes d'iso-densité en fonction du mode de cuisson.....	109
Fig. 31 - Comparaison entre les courbes d'iso-densité et les zones d'expansion.....	111
Fig. 32 - Localisation des "argiles" dans les domaines d'expansion.	121
Fig. 33 - Schéma de l'appareillage utilisé pour l'expansion d'argiles à l'extrémité d'un tube.....	123
Fig. 34 - Schéma du même appareillage refroidi par eau et aspect des argiles expansées dans la flamme.....	123

Fig. 35 - Schéma de l'appareillage avec tube et flamme coaxiaux....	132
Fig. 36 - Brûleur a contre rotation adapté au procédé "Gaz Contact"	139
Fig. 37 - Schéma du procédé "Gaz Contact".....	139
Fig. 38 - Coupe schématique de la chaudière de la tranche 4.....	153
Fig. 39 - Localisation de l'argile ARG ⁴ et des cendres volantes dans le diagramme de CLEW.....	161

- LISTE DES TABLEAUX -

	Pages
Tab. 1 - Conductivité thermique des différents types de bétons légers.....	2
Tab. 2 - Classification des bétons légers suivant leurs masses volumiques apparentes et leur utilisation.....	4
Tab. 3 - Composition en oxydes permettant une bonne expansion.....	25
Tab. 4 - Limites admises par BURNETT et EHLERS comparées avec les valeurs obtenues à partir des données de ALVISET, BAUDET et SOLOVIEVA.....	26
Tab. 5 - Evolution de l'expansion des schistes houillers en fonction de la température de décarbonation et du temps de cuisson. (décarbonation oxydante).....	62
Tab. 6 - Evolution de l'expansion des schistes houillers en fonction de la température de décarbonation, du pourcentage d'ajout en CaCl_2 et du temps de cuisson. (décarbonation oxydante).....	62
Tab. 7 - Evolution de l'expansion en fonction du temps de décarbonation à la flamme et de la durée de cuisson.....	66
Tab. 8 - Evolution de l'expansion des schistes houillers additionnés de 2% de CaCl_2 en fonction du temps de décarbonation (30 s de cuisson à la flamme, décarbonation oxydante)....	66
Tab. 9 - Poids d'ajout en oxydes pour obtenir des % donnés et valeur de la densité obtenue pour une cuisson à la flamme pendant 30 s.....	102
Tab. 10 - Pourcentage en fonction des masses d'ajouts et valeur de la densité obtenue pour une cuisson au four à 1300°C pendant 30 s.....	104
Tab. 11 - Composition chimique des matériaux utilisés pour l'expansion d'argiles à la sortie d'un tube.....	120
Tab. 12 - Composition chimique des cendres volantes.....	159
Tab. 13 - Composition chimique des différents échantillons prélevés, comparaison avec l'argile ARG 4.....	166

- TABLE DES MATIERES -

	Pages
PREAMBULE	
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LE PHENOMENE D'EXPANSION</u>	9
I - LES DEGAGEMENTS GAZEUX.....	9
1) La pyrite.....	9
2) Les sulfates.....	13
3) Hématite et limonite.....	13
4) Les carbonates.....	13
5) Le carbone libre.....	14
6) Deshydratation des minéraux argileux.....	14
7) Conclusions.....	15
II - LA PHASE DE FUSION.....	15
1) La viscosité.....	16
2) La tension superficielle.....	18
III - CONDITIONS D'EXPANSION.....	20
1) Température et temps de cuisson.....	20
2) Composition chimique.....	22
3) Composition minéralogique.....	27
4) La granulométrie.....	28
CONCLUSIONS.....	29
<u>CHAPITRE II : LES MATERIAUX UTILISES POUR LES DIFFERENTS ESSAIS</u> <u>D'EXPANSION</u>	31
I - LES MATERIAUX D'EXPANSION.....	31
1) Le schiste houiller.....	31
a) Origine.....	31
b) Nature minéralogique.....	31
c) Composition chimique.....	33
d) Analyse granulométrique.....	34
e) Aptitude à l'expansion.....	36

2) Marnes vertes d'âge sannoisien.....	38
a) Origine.....	38
b) Nature minéralogique.....	38
c) Composition chimique.....	38
d) Analyse granulométrique.....	40
e) Aptitude à l'expansion.....	40
3) La montmorillonite.....	41
a) Origine.....	41
b) Composition minéralogique.....	41
c) Composition chimique.....	41
d) Analyse granulométrique.....	41
e) Aptitude à l'expansion.....	42
4) L'argile des Tuileries Briqueteries Françaises.....	43
a) Origine.....	43
b) Nature minéralogique.....	43
c) Composition chimique.....	43
d) Analyse granulométrique.....	43
e) Aptitude à l'expansion.....	44
5) Verre utilisé comme ajout.....	44
a) Composition chimique.....	45
b) Analyse granulométrique.....	45
c) Rôle d'ajout.....	45
II - MATERIEL DE CUISSON EN LABORATOIRE.....	46
1) Cuisson au four.....	46
a) Mesure de la température.....	46
b) Mode de cuisson.....	46
2) Cuisson à la flamme.....	46
a) Température.....	48
b) Mode de cuisson.....	48
<u>CHAPITRE III : EXPANSION DES SCHISTES HOUILLERS DANS LA FLAMME.....</u>	51
I - CUISSON DIRECTE DES SCHISTES HOUILLERS DANS LA FLAMME.....	51
1) Préparation des granules.....	53

2) Cuisson des schistes.....	53
a) 30 s de cuisson.....	54
b) 60 s de cuisson.....	54
c) 3 mn de cuisson.....	54
d) 5 mn de cuisson.....	54
e) 10 mn de cuisson.....	55
f) Commentaires.....	55
3) Cuisson des schistes avec ajout.....	56
a) Ajout de chlorure de calcium.....	56
a) 2% de chlorure de calcium.....	57
b) 5% de chlorure de calcium.....	58
b) Commentaires.....	58
4) Conclusions.....	59
II - CUISSON DES SCHISTES HOUILLERS DANS LA FLAMME APRES	
DECARBONATION.....	59
1) Décarbonation au four.....	60
a) Atmosphère oxydante.....	60
a) Schiste sans ajout.....	60
b) Schiste avec ajout de CaCl_2	63
b) Atmosphère réductrice.....	64
c) Conclusions.....	65
2) Décarbonation à la flamme.....	67
a) Résultats.....	67
b) Commentaires.....	67
III - CUISSON DES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES FINES DES SCHISTES	
HOUILLERS DANS LA FLAMME.....	68
1) Fraction inférieure à 0,1 mm.....	68
2) Fraction inférieure à 0,05 mm.....	69
CONCLUSIONS.....	69
CHAPITRE IV - <u>INFLUENCE DU MODE DE CUISSON SUR LES PHENOMENES A</u>	
<u>L'ORIGINE DE L'EXPANSION</u>	71
A) <u>MODES OPERATOIRES</u>	71

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	71
II - LA CUISSON.....	72
III - DETERMINATION DE LA DENSITE.....	72
 B) <u>INFLUENCE D'UN AJOUT DE CHARBON SUR L'EXPANSION DE L'ARGILE;</u> <u>COMPARAISON ENTRE CUISSON AU FOUR ET A LA FLAMME.....</u>	 73
I - CUISSON DE LA MONTMORILLONITE.....	74
1) 20 s de cuisson.....	74
a) Allure des courbes.....	74
α) Cuisson à la flamme.....	74
β) Cuisson au four.....	74
b) Cause de l'évolution de la densité.....	76
c) Comparaison entre cuisson à la flamme et au four..	77
2) 15 s de cuisson au four.....	77
3) 30 s de cuisson.....	79
4) Conclusions.....	81
II - CUISSON DE L'ARGILE ARG 4.....	83
III - CONCLUSIONS.....	85
 C) <u>VITRIFICATION DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS EXPANSES EN FONCTION</u> <u>DU TYPE DE CUISSON : ROLE DANS LE PHENOMENE D'EXPANSION.....</u>	 87
I - INFLUENCE DU MODE ET DU TEMPS DE CUISSON SUR LA VITRIFICATION DE LA SURFACE.....	88
1) Argile ARG 4.....	88
a) Cuisson à la flamme.....	88
b) Cuisson au four.....	89
2) Argile ARG 3.....	89
3) Conclusions.....	90
II - INFLUENCE DE LA FUSIBILITE DE LA SURFACE SUR L'EXPANSION DE GRANULES D'ARGILE.....	90
1) Préparation des échantillons.....	91

2) Essais préliminaires.....	91
a) ARG4 recouverte d'une pellicule plus réfractaire..	91
b) ARG4 + 5% de charbon recouverte d'une pellicule plus réfractaire.....	92
3) Evolution de la densité d'échantillons d'argile recouverts d'une pellicule plus réfractaire en fonction du pourcentage d'ajout en charbon.....	92
a) Mode opératoire.....	92
b) Comparaison entre les deux courbes.....	93
c) Conclusions.....	93
D) <u>DENSITE EN FONCTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DU MODE DE CUISSON : ETABLISSEMENT DES COURBES D'ISO-DENSITE DANS LE DIAGRAMME TRIANGULAIRE SiO_2, Al_2O_3 et $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$....</u>	95
I - MODE OPERATOIRE.....	96
1) Nature des composants utilisés.....	96
a) Les ajouts.....	96
b) Les argiles.....	97
2) Choix des points de mesure de la densité.....	98
3) Détermination des poids d'ajouts pour obtenir les compositions relatives à chacun des points.....	99
a) Les impératifs fixés.....	99
b) Calcul des poids d'ajouts.....	99
c) Application pour la cuisson à la flamme et recalage des valeurs de X,Y,Z pour la cuisson au four...	103
4) Détermination de la densité et tracé des courbes.....	103
II - LES COURBES D'ISO-DENSITE.....	105
1) Pour la cuisson à la flamme.....	105
2) Pour la cuisson au four.....	105
3) Comparaison entre les courbes obtenues avec les deux type de cuisson.....	108
C) <u>CONCLUSIONS</u>	
<u>CHAPITRE V : PROCEDURE D'EXPANSION D'ARGILES AU SEIN D'UNE FLAMME DE LABORATOIRE.....</u>	115

A) <u>ESSAIS DE MELANGES FAVORABLES A L'EXPANSION</u>	116
1) Mélange ARG3, verre et schiste houiller.....	116
a) 66% de verre, 33% de ARG3 et 1% de schiste.....	116
b) 49% de verre, 49% de ARG3 et 2% de schiste.....	117
c) 35% de verre, 60% de ARG3 et 5% de schiste.....	117
d) 41% de verre, 56% de ARG3 et 3% de schiste.....	117
2) Mélange ARG4, verre et schiste houiller.....	118
3) Mode d'action de l'ajout de verre.....	118
4) Matériaux argileux utilisés pour les essais.....	119
B) <u>CUISSON A LA SORTIE D'UN TUBE</u>	122
I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.....	122
II - ESSAIS PRELIMINAIRES.....	123
III - ESSAIS UTILISANT UN TUBE D'ACIER INOXYDABLE.....	125
1) Expansion du mélange montmorillonite, verre, schiste.....	125
2) Expansion de la montmorillonite.....	126
3) Expansion du schiste houiller + 5% de CaCl ₂	127
IV - ESSAIS UTILISANT UN TUBE D'ACIER INOXYDABLE REFROIDI.....	127
1) Refroidissement par l'eau.....	128
a) Appareillage.....	128
b) Expansion du mélange M 3.....	128
c) Expansion du mélange M 4.....	129
d) Expansion de l'argile ARG4.....	130
e) Expansion du mélange ARG3 + ARG4.....	130
2) Refroidissement par un mélange gazeux.....	131
a) Description de l'appareillage.....	131
b) Expansion du mélange M 4.....	134
c) Expansion du mélange M 3.....	134
CONCLUSIONS.....	134
<u>CHAPITRE VI : ESSAIS D'EXPANSION DANS DES FLAMMES DE TYPE</u>	
<u>INDUSTRIEL</u>	137
A) <u>EXPANSION D'ARGILES AVEC LE PROCEDE "GAZ CONTACT"</u>	137

I - LE PROCEDE "GAZ CONTACT".....	137
1) Les produits - les traitements.....	138
2) Technologie du procédé "Gaz Contact".....	138
a) Le brûleur à contre-rotation.....	138
b) Les équipements périphériques.....	140
3) Réalisations pratiques.....	140
Expansion de minéraux.....	141
4) Interêt du procédé.....	141
II - LE MATERIEL ARGILEUX UTILISE.....	141
1) Choix du matériel.....	142
2) Préparation des échantillons.....	142
III - LES ESSAIS AU LABORATOIRE DU GAZ DE FRANCE.....	144
1) Les premiers essais.....	145
2) Démontage de l'appareillage.....	146
3) Nouveaux essais.....	146
4) Conclusions.....	147
IV - LES ECHANTILLONS PRELEVES DANS LE SABLE.....	148
1) Morphologie des échantillons.....	148
a) La croûte.....	148
b) Sphérules inférieures à 3 mm de diamètre.....	148
c) Granules de dimensions supérieures à 5 mm.....	149
2) Origine des échantillons.....	150
a) Cuisson prolongée des granules crus.....	150
b) Origine probable des échantillons.....	151
CONCLUSIONS.....	152
 B) <u>EXPANSION D'ARGILE DANS UNE FLAMME DE CENTRALE MIXTE</u>	
<u>CHARBON - FUEL DE L'E.D.F.....</u>	152
I - DESCRIPTION DE LA CHAUDIERE.....	153
1) La chambre de combustion.....	155
2) Les blocs de chauffe.....	155
3) Les résidus de la combustion.....	156
4) Injection et récupération des granules.....	156
II - LES RESIDUS DE LA COMBUSTION.....	157

1) Description.....	157
a) Les cendres de foyer.....	157
b) Les cendres volantes.....	158
2) Problème de la contamination des argiles.....	158
a) Composition chimique et minéralogique des cendres.	158
b) Comparaison avec l'argile ARG ⁴	160
c) Ajout de cendres dans l'argile ARG ⁴	162
III - LES ESSAIS DE CUISSON.....	163
1) Les premiers essais.....	163
a) Les échantillons prélevés.....	164
b) Analyse chimique.....	165
2) Nouveaux essais.....	165
3) Essais d'injection d'échantillons marqués.....	167
a) Le marquage.....	167
b) Les échantillons prélevés.....	167
c) Conclusions.....	168
C) <u>CONCLUSIONS</u>	169
<u>CONCLUSION</u>	171

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

TABLE DES MATIERES

