Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 396 GP

THESE

présentée par

Elodie Romilliat

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker

Soutenue à Saint-Etienne le 20 janvier 2006

Membres du jury

Président :	Alfredo Negro	Professeur/Politecnico di Torino
Rapporteurs :	Eric Garcia-Diaz	Maître-assistant/ENSM-Douai
	Alfredo Negro	Professeur/Politecnico di Torino
Examinateurs :	Bruno Classen	Ingénieur/Ciments Calcia
	Pierre Jaugey	Ancien Directeur de Recherche /Ciments Calcia
Directeur(s) de thèse :	Philippe Grosseau	Maître de Recherche/ENSM-SE
	Bernard Guilhot	Directeur de recherche/ENSM-SE

Remerciements

Je souhaite tout d'abord témoigner toute ma reconnaissance, à titre posthume, à M. Pierre Colombet, qui a apporté son soutien, son aide et ses conseils pour ce travail, jusqu'au terme de sa maladie.
Je remercie messieurs Pierre Jaugey, Claude Haehnel, Bruno Classen, Pierre Cassat, du laboratoire CTG du Groupe Italcementi, pour la proposition du sujet de thèse, pour le financement, mais aussi pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée tout au long de l'étude.

Merci à messieurs Alfredo Negro et Eric Garcia-Diaz, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse, et pour les compléments de réflexion qu'ils ont proposés à la lecture de cet écrit.

Mes remerciements vont tout naturellement à mes directeurs de thèse, qui ont été disponibles lorsque j'avais besoin de conseils, et dont les corrections de ce mémoire ont contribué à l'étoffer.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes des centres SPIN et SMS qui m'ont aidée et soutenue tout au long de ces quatre années. En particulier, merci à toute l'équipe PCMM pour sa disponibilité, son soutien technique et sa bonne humeur, et dont je garderai un très bon souvenir.

Je souhaite enfin remercier messieurs Jean-paul Chapel, Samuel Lesko et André Nonat pour leurs conseils en AFM, ainsi que messieurs Eric Gaffet et Yves Jorand pour m'avoir permis de réaliser une partie de mes manipulations au sein de leur laboratoire respectif.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 6

CHAPITRE I. LA FABRICATION DU CIMENT ET L'UTILISATION DES AGENTS DE MOUTURE POUR LE BROYAGE DU CLINKER 7

INTRODUCTION 7

1. LA FABRICATION DU CIMENT 7

1.1. LE CIMENT PORTLAND 7
1.2. PREMIERE ETAPE DE LA FABRICATION : L'ELABORATION DU CLINKER (FIGURE I-1) 8
1.3. DEUXIEME ETAPE DE LA FABRICATION : LE BROYAGE DU CLINKER (FIGURE I-2) 10
1.4. TYPES DE CIMENTS 11

2. LE BROYAGE DU CLINKER 11

2.1. COMPOSITION DU CLINKER 11
2.2. BROYABILITE DU CLINKER 13
2.2.1. Définition de la broyabilité 13
2.2.2. Broyabilité du clinker seul 14
2.2.3. Broyabilité des ciments 15
2.3. MODES DE BROYAGE ET SYSTEMES UTILISES POUR LE BROYAGE DU CLINKER 16
2.3.1. Modes de broyage 16
2.3.2. Systèmes utilisés pour le broyage du clinker 17
2.3.3. Moyens mécaniques pour améliorer le rendement de broyage 20

3. INTERET DE L'UTILISATION DES AGENTS DE MOUTURE POUR LE BROYAGE A SEC DES MINERAUX EN GENERAL ET DU CLINKER EN PARTICULIER 22

3.1. ACTION PAR REDUCTION DE L'ENERGIE DE SURFACE 22
3.2. MODIFICATION DE L'ECOULEMENT DE LA POUDRE DANS LE BROYEUR 24
3.3. AIDE A LA DESAGGLOMERATION DANS L'ENCEINTE DU BROYEUR 24
3.4. EXEMPLES D'AGENTS DE MOUTURE UTILISES POUR LE BROYAGE DU CLINKER ET LEUR MODE D'ACTION POSSIBLE 25
3.5. REMARQUE SUR L'UTILISATION D'AGENTS DE MOUTURE EN MILIEU LIQUIDE 27

CONCLUSIONS 27

RÉFÉRENCES 29

CHAPITRE II. METHODES DE BROYAGE ET DE CARACTERISATION DE LA POUDRE BROYEE 33

INTRODUCTION 33

1. MATERIAU A BROYER, AGENTS DE MOUTURE ET BROYEURS 33

1.1. CLINKER ET AGENTS DE MOUTURE 33
1.1.1. Clinker 33
1.1.2. Agents de mouture 34
1.2. BROYEURS 35
1.2.1. Les modes de broyage 35
1.2.2. Le broyeur planétaire 36
Note sur l'utilisation de broyeurs planétaires en industrie 38
1.2.3. Le broyeur Dangoumau 39
1.3. PROCEDURE DE REMPLISSAGE DES BOLS DE BROYAGE 39

2. METHODES DE CARACTERISATION POUR VERIFIER L'EFFICACITE DU BROYAGE 40

2.1. MESURE DES FINESSES (MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE DE BLAINE) 40
2.2. MESURE DE L'AIRE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BET 42
2.3. ANALYSES GRANULOMETRIQUES 43
2.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE : MEB ET MEB-FEG 46

3. DETERMINATION DE LA DUREE DE BROYAGE MAXIMALE ET DU POURCENTAGE D'AGENT DE MOUTURE A AJOUTER 47

3.1. DETERMINATION DES DUREES DE BROYAGE 47
3.2. CHOIX DE LA QUANTITE D'AGENT DE MOUTURE A AJOUTER AU CLINKER 49

CONCLUSIONS 51

REFERENCES 51

CHAPITRE III. ETUDE COMPARATIVE DE L'EFFICACITE DE DEUX AGENTS DE MOUTURE (MI ET FORMULATION F) SUR LE BROYAGE DU CLINKER 52

INTRODUCTION 52

1. BROYEUR PLANETAIRE, MILIEU DE BROYAGE EN ACIER INOX 52

1.1. EFFET DES AGENTS DE MOUTURE POUR DEUX TYPES DE BROYEURS 52
1.1.1. Evolution de la finesse avec la durée de broyage 54
a- Broyages effectués avec le broyeur P-V (laboratoire CTG de Bergame) 54
b- Broyages effectués avec le broyeur PM400 (centre SPIN de Saint Etienne) 55
1.1.2. Mesure de l'aire spécifique BET 57
a- Broyages effectués avec le broyeur P-V (CTG) 57
b- Broyages effectués avec le broyeur PM400 (SPIN) 58
1.1.3. Analyses granulométriques 58
a- Broyages effectués avec le broyeur P-V (CTG) 58
b- Broyages effectués avec le broyeur PM400 (SPIN) 59
1.1.4. Microscopie : MEB et MEB-FEG 61
a- Microscopie électronique à balayage, MEB, sur les échantillons réalisés avec le broyeur PM400 (SPIN) 61
b- Microscopie MEB-FEG, sur les échantillons réalisés avec le broyeur P-V (CTG) 63
1.2. VARIATION DU RAPPORT R = M_{BILLES} / $M_{CLINKER}$ AVEC LE BROYEUR PM400 64
1.2.1. Evolution de la finesse avec la durée de broyage 65
a- Essais avec r =18 65
b- Essais avec r =7,2 66
c- Comparaison des deux rapports 67
1.2.2. Analyses granulométriques pour les essais avec r =18 68
1.3. VARIATION DE LA VITESSE DE ROTATION Ω DU BROYEUR PM400 70
1.3.1. Evolution de la finesse avec Ω et la durée de broyage 70
a- Remarques préliminaires 70
b- Evolution de la finesse avec Ω 71
c- Evolution de la finesse avec la durée de broyage 72
d- Bilan 73
1.3.2. Mesure de l'aire spécifique BET 74
1.3.3. Analyses granulométriques 75

2. BROYEUR PLANETAIRE PM400, MILIEU DE BROYAGE EN ALUMINE 76

2.1. VALEURS DES FINESSES 77
2.1.1. Première série d'essais 77
2.1.2. Deuxième série d'essais 78
2.2. ANALYSES GRANULOMETRIQUES POUR LA PREMIERE SERIE D'ESSAIS 79

CONCLUSIONS 80

REFERENCES 82

CHAPITRE IV. ETUDE COMPARATIVE DE L'EFFICACITE DE DEUX AGENTS DE MOUTURE (MI ET FORMULATION F) SUR LE BROYAGE D'AUTRES COMPOSES MINERAUX QUE LE CLINKER 83

INTRODUCTION 83

1. BROYAGE DE CALCAIRE DANS UN BROYEUR PLANETAIRE, AVEC UN MILIEU DE BROYAGE EN ACIER INOX 83

1.1. INTERET DU BROYAGE DU CALCAIRE DANS LA FABRICATION DU CIMENT 83
1.1.1. Le broyage du cru dans l'élaboration du clinker 83
1.1.2. Broyages de calcaire réalisés dans le cadre de l'étude de Mi et de F 84
1.2. EVOLUTION DE L'AIRE SPECIFIQUE BET AVEC LA DUREE DE BROYAGE 86
1.3. ANALYSES GRANULOMETRIQUES 87
1.3.1. Mesures en voie liquide 87
1.3.2. Mesures en voie sèche 88

2. BROYAGE DE LAITIER DANS UN BROYEUR PLANETAIRE, AVEC UN MILIEU DE BROYAGE EN ACIER INOX 90

2.1. INTERET DU BROYAGE DU LAITIER DANS LA FABRICATION DU CIMENT 90
2.1.1. Le laitier, un matériau valorisé grâce à la fabrication du ciment 90
2.1.2. Broyages de laitier réalisés dans le cadre de l'étude de Mi et de F 91
2.2. EVOLUTION DE LA FINESSE AVEC LA DUREE DE BROYAGE 92
2.3. ANALYSES GRANULOMETRIQUES 94
2.3.1. Mesures en voie liquide et en voie sèche sur le laitier broyé 20 min 94
2.3.2. Mesures en voie sèche sur le laitier broyé 20 et 60 min 95

3. COMPARAISON DES BROYAGES DU CLINKER, DU CALCAIRE ET DU LAITIER .. 96

CONCLUSIONS 98

RÉFÉRENCES 99

CHAPITRE V. ETUDE DES PARTICULARITES DES DEUX AGENTS DE MOUTURE LORS DU BROYAGE DU CLINKER, ET DE L'EFFET DES PARAMETRES DU BROYAGE SUR L'EFFICACITE DE LA FORMULATION F 100

INTRODUCTION 100

1. DETECTION DES AGENTS DE MOUTURE DANS LE CLINKER BROYE 100

1.1. ANALYSES DU CLINKER BROYE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER EN REFLEXION DIFFUSE (DRIFT) 100
1.2. ANALYSES PAR THERMODESORPTION/SPECTROMETRIE DE MASSE (SM) SUR LE CLINKER BROYE 103

2. EFFET DE LA QUANTITE D'AGENTS DE MOUTURE SUR LEUR EFFICACITE 104

2.1. AJOUT D'UNE GRANDE QUANTITE DE F OU DE MI 105
2.2. AJOUT D'UNE QUANTITE DE F INTERMEDIAIRE ENTRE 0,2% ET 2,5% 107
2.3. DETERMINATION DE LA QUANTITE OPTIMALE DE F POUR LES ESSAIS EN BROYEUR PLANETAIRE 108

3. ETUDE DE L'EFFICACITE DE LA NOUVELLE FORMULATION F, « F' », ET DE SES CONSTITUANTS ELEMENTAIRES 110

3.1. COMPOSITION DE F' 110
3.2. EFFICACITE DE F' ET DE SES COMPOSES ELEMENTAIRES SUR LE BROYAGE DU CLINKER 110
3.2.1. Efficacité de la formulation F' par rapport à F sur le broyage du clinker 110
3.2.2. Efficacité de A', B' et C sur le broyage du clinker 111

4. INFLUENCE DU MODE DE BROYAGE DU CLINKER SUR L'EFFET DE MI ET DE F' 113

4.1. ESSAIS EN BROYEUR PLANETAIRE : INFLUENCE DU RAPPORT ω/Ω SUR L'EFFICACITE DES AGENTS DE MOUTURE 113

4.1.1. Evolution de la finesse avec le rapport ω/Ω 115

a- Broyages de clinker avec Mi 116

b- Broyages de clinker avec la formulation F' 116

c- Calcul des énergies de broyage 118

4.1.2. Analyses granulométriques 119

4.2. BROYAGES EN PERCUSSION PURE 122

4.2.1. Evolution de la finesse avec la durée du broyage 122

4.2.2. Analyses granulométriques 124

CONCLUSIONS 126

RÉFÉRENCES 128

CONCLUSION GENERALE 129

PERSPECTIVES 132

RESUME 135

INTRODUCTION GENERALE

Le ciment est un matériau de base qui trouve de nombreuses applications dans le génie civil. Son utilisation est généralisée dans le monde entier. Face à une population mondiale et à un développement croissants, les besoins en produits cimentiers pour la construction des bâtiments et des infrastructures de communication sont considérables.

D'autre part, l'économie de marché mondiale astreint les industriels à rester toujours plus compétitifs pour la survie de leurs activités. Ceci implique en partie de développer des moyens de production performants et économiquement viables.

Pour produire le ciment qui est un produit de base élaboré, mais ayant pourtant un prix de vente somme toute assez faible, l'industrie cimentière a dû optimiser son processus de fabrication. Il s'agit d'un procédé de fabrication très consommateur d'énergie électrique, surtout au niveau des opérations de broyage et du traitement thermique.

Afin d'améliorer le rendement énergétique des opérations de broyage, des actions au niveau mécanique sur l'installation sont réalisées. D'autres procédés sont mis en œuvre et consistent à ajouter des produits appelés agents de mouture à la matière au moment du broyage. Ces produits sont largement utilisés dans l'industrie minérale en général pour améliorer le rendement énergétique des opérations de broyage. Cependant, bien que leur mode d'action ait été cerné en partie grâce à des études spécifiques, leur utilisation reste empirique. La compréhension précise des mécanismes d'action des agents de mouture pendant le broyage du clinker nécessite donc de nombreuses autres études. Mais une fois connue, elle s'avèrera être un outil inestimable pour optimiser les coûts de production des ciments.

CHAPITRE I. LA FABRICATION DU CIMENT ET L'UTILISATION DES AGENTS DE MOUTURE POUR LE BROYAGE DU CLINKER

Introduction

La fabrication du ciment comporte plusieurs étapes particulièrement consommatrices d'énergie électrique : le broyage des matières premières, leur cuisson et le broyage final du produit issu de celle-ci, le clinker. L'énergie électrique totale consommée par le processus de fabrication du ciment s'élève à environ 110 kWh/T, dont 40% sont utilisés pour broyer le clinker. La consommation énergétique élevée du broyage du clinker représente un poste de dépense qui se répercute sur le coût global du ciment. L'intérêt des cimentiers consiste donc à trouver des solutions pour rendre cette phase de la fabrication plus économique. Des solutions existent pour améliorer le rendement énergétique de l'installation de broyage. L'ajout d'agents de mouture en faible quantité au clinker au moment du broyage fait partie des solutions utilisées couramment. Mais la mise au point de leur composition se fait de façon empirique. Malgré les modes d'action proposés pour ces ajouts de broyage, il n'existe pas de critère de choix précis permettant de sélectionner un type de molécule pour une application particulière.

Dans cette partie, les grandes lignes du procédé de fabrication du ciment sont présentées pour définir ce qu'est le clinker et montrer le rôle de l'opération de broyage. Ensuite, une étude bibliographique sur l'utilisation des agents de mouture permet de faire un bilan sur les modes d'action les plus probables de ces produits.

1. La fabrication du ciment

1.1. Le ciment Portland

L'utilisation de liants hydrauliques composés de chaux et de cendres volcaniques était déjà connue des Romains. Mais ce n'est qu'en en 1817 que Louis Vicat élaborait sa théorie sur l'hydraulicité (*) d'un tel mélange. Le résultat de ses recherches dévoila les indications pour fabriquer un liant hydraulique. Ainsi furent déterminées à cette époque les proportions de calcaire et de silice à mélanger, à cuire à la bonne température puis à broyer convenablement, pour obtenir du ciment artificiel. C'est en 1824 que l'Ecossais Aspdin donna le nom de Portland au ciment qu'il fabriquait car il égalait une roche naturelle présente dans cette région.

Les principaux constituants du ciment Portland sont une combinaison de quatre oxydes. La nomenclature couramment utilisée dans la chimie du ciment les désigne ainsi : **CaO par C**, **SiO_2** par **S**, **Al_2O_3** par **A** et **Fe_2O_3** par **F**. (tableau I-1).

(*) hydraulicité : faculté de former, par réaction avec l'eau, des composés hydratés stables très peu solubles dans l'eau.

Tableau I-1 : Composition du ciment Portland [Pliskin, 1993]

Nom du constituant (et appellation)	Formule chimique	Notation	Teneurs minimale et maximale (%)	Teneur moyenne (%)
Silicate tricalcique (alite)	$3CaO, SiO_2$	C_3S	40-70	60
Silicate bicalcique β (bélite)	$2CaO, SiO_2$	C_2S	0-30	15
Aluminate tricalcique (célite)	$3CaO, Al_2O_3$	C_3A	2-15	8
Ferro-aluminate tétracalcique	$4CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$	C_4AF	0-15	8

Dans le ciment, chaque constituant principal est important car il possède ses propres propriétés hydrauliques. En complément de ces constituants, le ciment comporte 5% de sulfate de calcium qui est essentiel pour réguler la vitesse de la prise.

Le ciment contient également des oxydes mineurs. Les plus importants sont MgO, Na_2O, K_2O et SO_3. La magnésie est présente dans le calcaire utilisé comme matière première. Les oxydes alcalins sont présents dans les argiles. Quant à l'anhydride sulfurique, il peut être issu du calcaire, de l'argile, mais surtout des combustibles utilisés pour alimenter le four rotatif (charbon, fuel, gaz naturel).

Le processus de fabrication du ciment peut se diviser deux en étapes. La première concerne la fabrication de la roche artificielle appelée clinker, constituant principal d'un ciment. La deuxième étape consiste à broyer finement ce clinker avec d'autres constituants minéraux pour obtenir un ciment avec des propriétés bien déterminées.

1.2. Première étape de la fabrication : l'élaboration du clinker (figure I-1)

Les matières premières qui apportent les oxydes nécessaires pour synthétiser le clinker sont issues de carrières. Le calcaire est la matière première principale : elle est ajoutée à raison de

75 à 80 % dans le mélange cru. Il contient majoritairement de la calcite $CaCO_3$. Les autres oxydes sont en général apportés par l'argile (S, A), le sable (S) et le minerai de fer (F).

Les carrières de calcaire et d'argile (1) sont proches de la cimenterie pour éviter des coûts de transport trop élevés. Les matières premières sont concassées (2) afin de disposer de grains de taille inférieure à 50 mm. Un mélange de 80% de calcaire et de 20% d'argile est réalisé dans un hall de préhomogénéisation. La préhomogénéisation (3) assure la microhomogénéité du mélange cru ainsi que sa régularité de composition chimique. Il s'agit de paramètres essentiels pour l'économie du procédé de fabrication.

La matière crue est reprise dans les tas de préhomogénéisation par des roues-pelles, puis elle est broyée et séchée (4). A ce stade, des ajouts peuvent être nécessaires pour ajuster la composition du mélange cru. Ainsi de l'alumine peut être apportée grâce à de la bauxite ou du laitier de haut-fourneau. Le refus au tamis de 160 µm doit être inférieur à 1,5%. Le broyeur à cru assure également le séchage de la mouture, appelée aussi farine.

L'étape de cuisson du cru comporte deux phases : une phase de décarbonatation partielle de la poudre crue dans un précalcinateur, et une étape de cuisson dans un four rotatif.

Le préchauffeur (5) est une succession d'échangeurs à cyclone, qui chauffent progressivement la farine arrivant par le haut, de 50°C jusqu'à 850°C. Ce sont les gaz chauds provenant du four rotatif qui assurent ce préchauffage. Cette étape assure la décarbonatation partielle du cru avant l'entrée dans le four.

Le four cylindrique (6), de longueur comprise entre 40 et 70 mètres, tourne à la vitesse de 1,5 à 3,5 tr/min. Grâce à la légère inclinaison du four, la matière transite pendant 30 à 60 minutes, vers la partie la plus chaude à 1450°C. Dès l'entrée dans le four à 1050°C, des réactions se produisent. La matière achève sa décarbonatation et subit plusieurs réactions à l'état solide jusqu'à 1250°C. Puis un ensemble de réactions solide-liquide, constituant la clinkérisation, mènent à la formation des minéraux constitutifs du clinker.

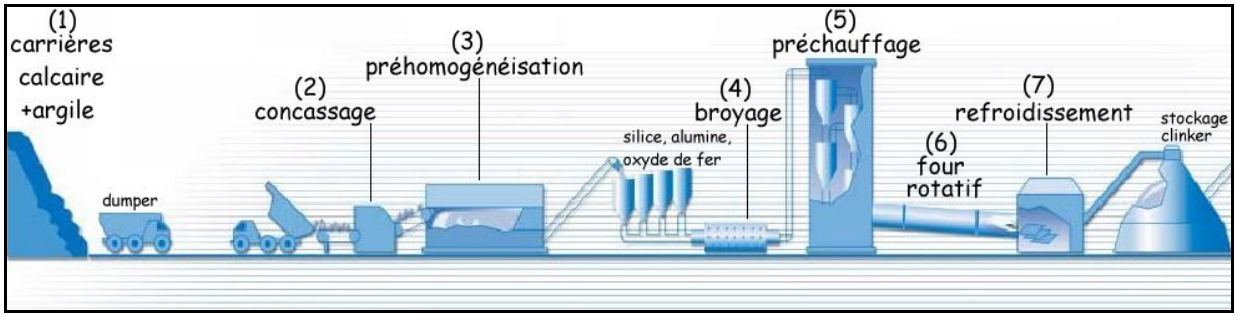


Figure I-1 : Elaboration du clinker (source : Ciments Calcia)

Le refroidisseur (7) fige, par trempe, le clinker dans l'état où il se trouve aux hautes températures de cuisson. La vitesse de refroidissement, particulièrement aux hautes températures, affecte le mode et la texture de cristallisation des composés du clinker, et par là-même, leur réactivité. Le choc thermique au cours du refroidissement provoque aussi un réseau de microfissures, qui sera utile par la suite, car il favorise le broyage du clinker.

1.3. Deuxième étape de la fabrication : le broyage du clinker (figure I-2)

A la sortie du four, la granulométrie du clinker est trop grossière pour que sa réactivité soit suffisante. Le broyage du clinker développe les propriétés hydrauliques du ciment et lui confère ses principales propriétés rhéologiques. A cette étape, différents minéraux naturels ou artificiels sont ajoutés simultanément (8) pour ajuster la composition du mélange. Ainsi, 5% de sulfate de calcium sont ajoutés sous forme de gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) ou d'hémihydrate ($CaSO_4$,1/2 H_2O) ou d'un mélange des deux. Ce composé sert à réguler la prise du ciment en agissant sur la réaction d'hydratation du C_3A.

Le clinker et ses additifs sont réduits finement dans un broyeur à boulets (9). Celui-ci comporte un compartiment dégrossisseur et un compartiment finisseur. Un séparateur à cyclone récupère les plus fines particules afin que le broyage soit plus efficace. Une valeur de surface spécifique courante du ciment après le broyage - mesurée par la méthode de Blaine - est de 3200 cm^2/g. Pour atteindre cette surface, appelée finesse, une énergie électrique spécifique de l'ordre de 50 kWh/T doit être fournie.

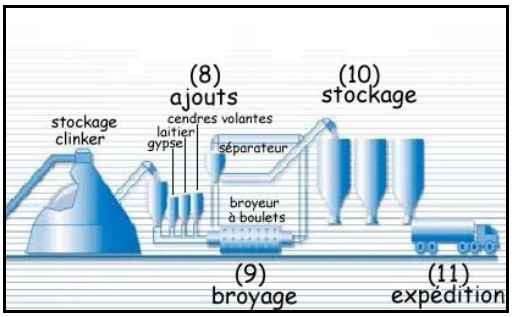


Figure I-2 : Obtention du ciment par broyage du clinker (source : Ciments Calcia)

Le ciment est ensuite stocké en silos (10), puis conditionné pour l'expédition en sacs ou en vrac (dans des conteneurs ou dans des bateaux à cale compartimentée) (11).

1.4. Types de ciments

Les propriétés du ciment fabriqué sont fonction des ajouts minéraux effectués avant le broyage du clinker. Les ciments courants sont subdivisés selon des types définis en fonction des ajouts minéraux (tableau I-2).

Tableau I-2 : Ciments courants de la norme NF EN 197-1 (quantités exprimées en pourcentages, hors régulateur de prise)

	clinker	laitier	pouzzolanes ou cendres	calcaire ou silice ou schiste	constituants secondaires
CEM I	> 95				< 5
CEM II	> 65	6 à 35			< 5
CEM III	5 à 64	36 à 95			< 5
CEM IV	45 à 89		11 à 55		< 5
CEM V	20 à 64	18 à 50	18 à 50		< 5

Le laitier utilisé dans certains de ces « ciments à ajouts », est un sous-produit de la fabrication de la fonte. L'emploi du laitier diminue le besoin en eau d'un béton pour une même consistance. Il permet aussi de construire des ouvrages résistants aux sulfates grâce à l'effet combiné d'une meilleure imperméabilité pour un même rapport eau/ciment, et d'une diminution de la quantité de portlandite.

2. Le broyage du clinker

2.1. Composition du clinker

Après son refroidissement, le clinker se présente sous forme de nodules d'une dizaine de millimètre de diamètre (figure I-3).



Figure I-3 : Nodules de clinker de taille environ 20 mm (source : NIST)

Ces nodules comportent quatre phases cristallines synthétisées lors de la cuisson, soit deux silicates de calcium, et deux aluminates de calcium. Chaque phase possède ses propres

propriétés hydrauliques. Les silicates sont sous forme de cristaux entourés d'une phase interstitielle moins bien cristallisée comportant les deux aluminates.

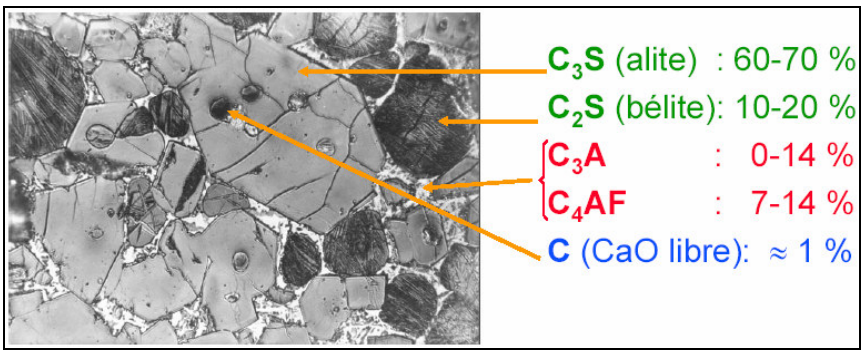


Figure I-4 : Micrographie de clinker montrant ses quatre phases cristallines principales (source : Ciments Calcia)

Sous cette forme, le clinker ne peut pas encore servir de liant hydraulique. Pour développer sa réactivité, il faut libérer les phases qu'il contient. De plus, les particules de poudre à créer grâce au broyage doivent être de taille inférieure à 50 µm pour posséder une activité physico-chimique suffisante. Ainsi le broyage a un rôle prépondérant car il permet de conférer au ciment fabriqué ses propriétés physico-chimiques telles que son temps de prise, son durcissement et sa résistance mécanique au jeune âge.

Beke [1974], s'appuie sur la relation de Rosin-Rammler [Rosin et Rammler, 1933] pour décrire la distribution de taille des grains d'un ciment (équation I-1). Afin d'obtenir un ciment de réactivité correcte avec l'eau, une forte proportion de grains de tailles situées entre 3 µm et 30 µm est nécessaire. Pour les ciments de qualité supérieure, cette proportion doit s'élever au moins à 70%. A surface spécifique égale, les ciments à coefficient d'uniformité n plus élevé sont supérieurs en qualité.

$$Y = 100 \times \left[1 - e^{-(X/Xc)^n}\right] \qquad \text{(I-1)}$$

avec :

Y, pourcentage de grains inférieurs à la taille X (%)

X, taille de grains (m)

Xc, taille moyenne de grains (m)

n, coefficient d'uniformité sans dimension

Une observation du clinker au microscope optique (figure I-4) montre le réseau de microfissures qui s'est formé au sein des différents cristaux du clinker à cause du choc

thermique lors de la trempe. Cette fissuration est un atout pour faciliter l'étape de broyage des nodules de clinker. En effet, d'après la mécanique de la rupture introduite par Griffith en 1921, la microfissuration est l'amorce permettant de mener à la fracturation d'un matériau soumis à certaines conditions de contrainte. Deux paramètres déterminent la résistance mécanique de matériaux présentant des défauts de ce type. Il s'agit d'une part de la taille moyenne des microfissures, et d'autre part, de l'énergie spécifique de rupture, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut dépenser par unité de surface libérée pour faire progresser une fissure.

La production de fines particules est un frein à la comminution. En effet, les microfissures ont une probabilité faible de s'y trouver et sont plus petites, par rapport à celles présentes dans des grains plus gros. Cela limite les chances pour que ces fines particules soient fragmentées. D'après la théorie de Rittinger [1867], l'énergie nécessaire à la rupture lors d'un broyage augmente lorsque la taille des particules diminue. Un diamètre critique de grain, $d_{critique}$, a été défini par Kendall [1978] : les plus grosses particules ($d>d_{critique}$) sont fragmentées par l'initiation de fissures puis par leur propagation, et les fines particules ($d<d_{critique}$) sont fragmentées après une déformation plastique.

Cependant il faut aussi tenir compte de la broyabilité des différents constituants du clinker. Par rapport au broyage des matières premières crues, celui du clinker est beaucoup plus difficile à cause de la plus faible broyabilité du clinker par rapport à la calcite par exemple.

2.2. Broyabilité du clinker

2.2.1. Définition de la broyabilité

La broyabilité est l'énergie qu'il faut fournir à une certaine masse d'un matériau pour le fractionner à une certaine taille. Cette grandeur permet donc de classer des matériaux selon la facilité avec laquelle ils sont broyés. La broyabilité est parfois exprimée grâce à l'indice de Bond. Il s'agit du travail, exprimé en kWh, nécessaire pour réduire une tonne courte (907 kg) d'un minerai donné, d'une dimension théoriquement infinie à une dimension telle que 80% du produit obtenu passe au tamis de 100 µm, ce qui correspond à un passant de 67% au tamis de 200 mesh (74 µm). L'indice de Bond est utile pour la conception et l'optimisation du rendement de systèmes de broyage industriels.

D'autres tests sont utilisés pour déterminer la broyabilité de matériaux, comme par exemple ceux de Zeisel, ou Hardgrove (charbon). La méthode standard adoptée en industrie pour déterminer la broyabilité est le test de Zeisel.

2.2.2. Broyabilité du clinker seul

Le broyage du clinker comporte des étapes distinctes, et dans chacune d'elle certains facteurs déterminent l'avancement de la fragmentation. Dans une première étape, il existe une corrélation entre la broyabilité et la porosité contenue dans l'édifice cristallin du clinker. Ensuite, pour des surfaces supérieures à 2000 cm²/g, le broyage dépend :

- des microfissurations du clinker,
- des dimensions et de la nature des cristaux de clinker.

Par exemple, une taille de cristaux d'alite (C_3S) inférieure à 20 µm favorise le broyage. Pour améliorer le broyage du clinker, le rôle de la taille de cristaux de C_3S est plus déterminant que la quantité de cette phase contenue dans le clinker [Altun et Ölmez, 2001]. Or, l'augmentation de la quantité d'alite dans le clinker améliore tout de même la broyabilité de ce dernier. D'autre part, l'augmentation du taux de bélite du clinker dégrade sa broyabilité [Unland *et al.*, 2003].

Plusieurs recherches ont montré qu'il existe une corrélation entre la composition chimique et minéralogique d'un clinker et la quantité d'énergie nécessaire au broyage. Tokyay [1999] a étudié l'influence du taux de chaux libre et d'alumine sur la broyabilité de plusieurs clinkers. Dans un premier temps, il a pu remarquer par l'expérience que l'on peut exprimer la relation entre l'énergie de broyage et la surface spécifique atteinte avec une fonction exponentielle. Ensuite, il a pu déterminer que les constantes de cette fonction dépendent de la composition chimique du clinker. Cependant, il reste complexe de déterminer précisément l'effet de la composition chimique seule sur la consommation de l'énergie de broyage : d'autres paramètres chimiques et physiques du clinker entrent en jeu.

Pour compléter les approches classiques de détermination de la broyabilité du clinker, Unland *et al.* [2003] utilisent une méthode fondée sur la différence des paramètres de broyabilité de chaque constituant. Ces paramètres intègrent des propriétés des phases principales du clinker : leur teneur, la distribution en taille de leurs cristaux, leur porosité. De plus la ténacité des phases individuelles, qui dépend des contraintes résiduelles existant dans le clinker, est évaluée, et elle est utilisée comme une mesure de la broyabilité.

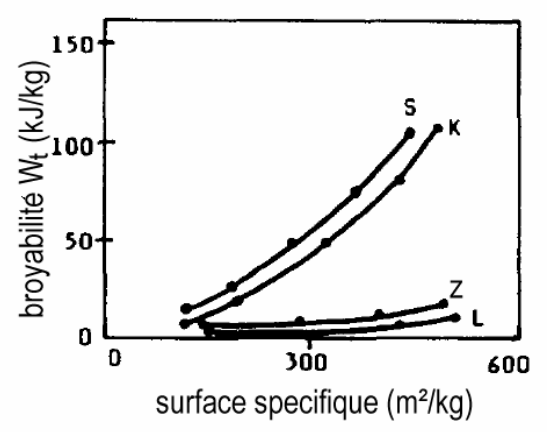


Figure I-5 : Broyabilités Zeisel mesurées sur du clinker (**K**), du laitier (**S**), des pouzzolanes naturelles appelées trass (**Z**) et du calcaire (**L**), tracées en fonction de la surface spécifique Blaine [Opoczky, 1996]

Les broyabilités comparées du clinker et des ajouts minéraux utilisés pour la fabrication de ciments composés (figure I-5) montrent que ce constituant principal du ciment est plus difficilement broyé par rapport au calcaire et au trass (tuf volcanique utilisé pour ses propriétés pouzzolaniques dans la fabrication du ciment Portland composé et de ciment de types IV et V). D'autre part la broyabilité du clinker est sensiblement meilleure que celle du laitier de haut fourneau.

2.2.3. Broyabilité des ciments

La broyabilité d'un mélange de clinker avec des ajouts minéraux est généralement meilleure que celle du clinker broyé seul. Par exemple, le mélange de clinker avec du laitier de haut fourneau a une meilleure broyabilité que le clinker seul, ce qui est lié à l'effet abrasif des grains de laitier sur les grains de clinker, qui conduit à la production d'une grande fraction de grains très fins [Opoczky, 1996]. Les classes de particules les plus grosses sont d'ailleurs les plus efficaces pour augmenter la production de fines particules du clinker co-broyé avec du laitier [Erdogdu *et al.*, 1999]. En revanche dans certains cas, comme pour le co-broyage de clinker et de trass, le mélange présente un indice de Bond plus élevé que ceux des composés broyés séparément [Hosten et Havsar, 1998]. Cette dégradation de la broyabilité est vraisemblablement due à un effet de « bouclier » des particules relativement tendres de trass qui s'intercalent entre les grains plus durs de clinker.

Par conséquent, la broyabilité d'un mélange de matières minérales n'est pas simplement obtenue par la moyenne des broyabilités de chaque constituant. En fait, le type d'interaction

entre les différentes natures de particules dans le broyeur a un rôle majeur dans la modification de la broyabilité globale du mélange.

Ainsi dans des conditions favorables, le co-broyage de clinker avec des ajouts minéraux pour fabriquer les différents types de ciments, participe à l'amélioration du rendement énergétique du broyage.

2.3. Modes de broyage et systèmes utilisés pour le broyage du clinker

2.3.1. Modes de broyage

Le clinker est un matériau dur, fragile et abrasif, et les modes de broyage qui lui sont le plus adaptés sont la percussion, l'impact et la pression ou écrasement (figure I-6).

Le mode de broyage par percussion met en jeu l'énergie cinétique du milieu de broyage (parois et projectiles constitués de billes par exemple) ou celle des grains de poudre « en vol » dans l'enceinte du broyeur. L'intensité de l'énergie cinétique du corps broyant sur un grain ou d'un grain projeté sur une paroi conditionne la capacité du choc produit à fragmenter le grain en question. Sous les sollicitations imposées par percussion ou par impact, les grains de clinker, fragiles, sont sujets à un mécanisme de fragmentation par rupture globale de leur volume. Cela réduit substantiellement la taille des grains. Ces modes de broyage permettent de produire une distribution granulométrique monomodale avec une population de grains assez large.

Dans le mode par écrasement, les grains sont soumis à des forces normales. Les contraintes sont concentrées dans un volume partiel à la surface de la particule. Ainsi le grain initial s'arrondit, et beaucoup de fines particules sont produites. Les broyeurs basés sur l'écrasement compriment les particules entre deux surfaces dont l'écartement mutuel diminue.

Toutefois le mode de broyage par frottement de grains de clinker entre eux ou entre deux billes existe aussi dans les broyeurs classiquement utilisés (broyeurs à boulets). Dans ce cas, la force appliquée est majoritairement tangentielle à la surface de la particule. Cela mène à la production de beaucoup de fines particules due à l'érosion progressive de la surface des grains. De cette manière, la poudre obtenue présente une distribution de grains bimodale, car elle contient des grains de poudre dont la taille est proche des grains initiaux, ainsi que des grains très fins.

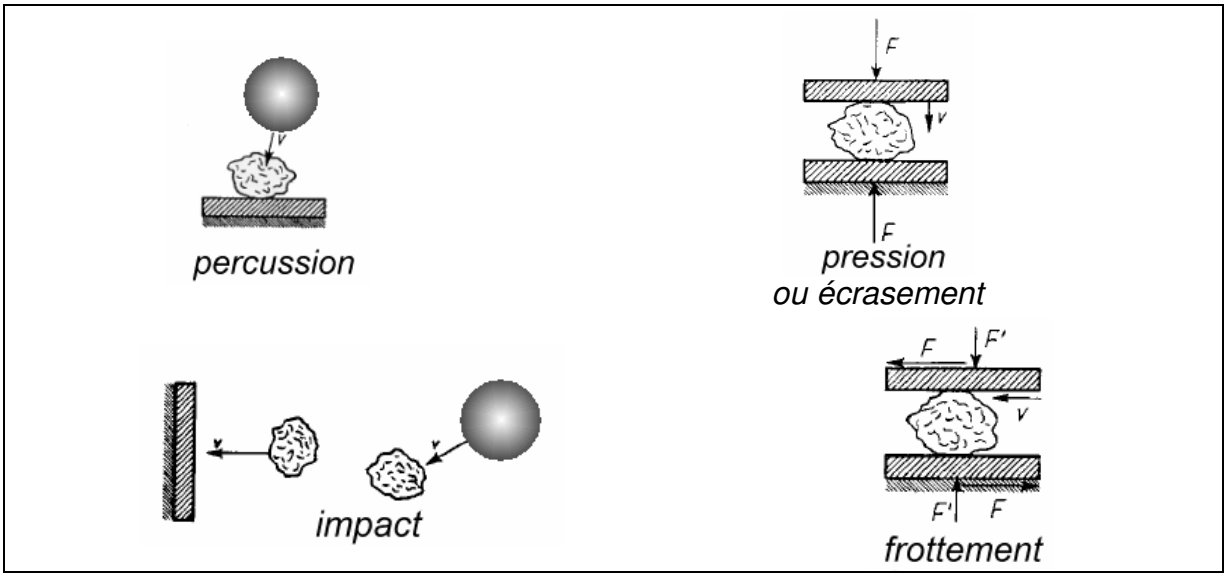
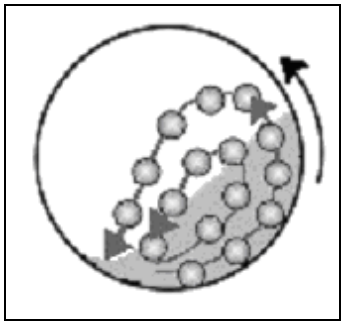


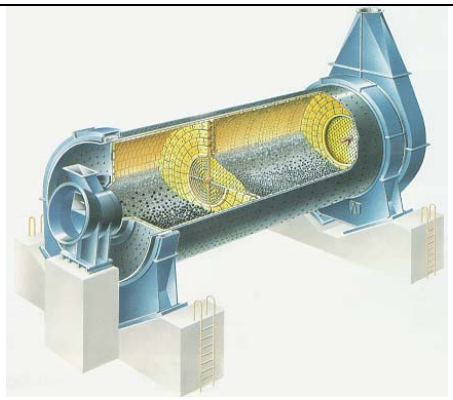
Figure I-6 : Modes de broyage d'un grain de poudre selon Rumpf, lors de broyages mettant en jeu des boulets et/ou les parois d'un broyeur (source : Sté Fritsch)

2.3.2. Systèmes utilisés pour le broyage du clinker

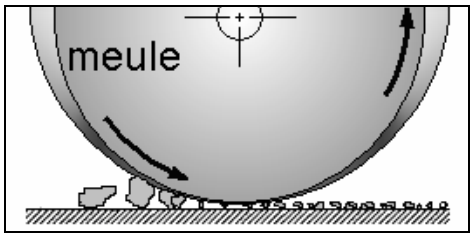
Le clinker étant un matériau de broyabilité médiocre, il faut en tenir compte dans le choix des appareils de broyage et des conditions de broyage à utiliser. Plusieurs types de broyeurs sont employés : le tube-broyeur à boulets (figure I-7 a), le broyeur vertical à galets (figure I-7 b) [Knoflicek et Wentzel 1995], le broyeur haute pression à rouleaux (figure I-7 c) [Rosemann et Ellerbrock, 1998] et le broyeur horizontal à rouleau (figure I-7 d) [Marchal, 1997].

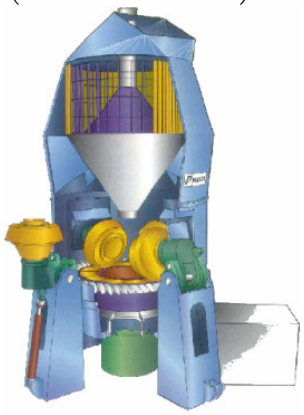
Chaque type de broyeur assure le broyage des grains de poudre grâce à la combinaison des modes de fragmentation cités dans la partie précédente : la percussion, l'impact, l'écrasement et le frottement. Ainsi le broyeur à boulets utilise les modes d'impact, de percussion et de frottement, les broyeurs à galets utilisent la pression et le frottement, les broyeurs haute pression à rouleaux et le broyeur horizontal à rouleau utilisent la pression.



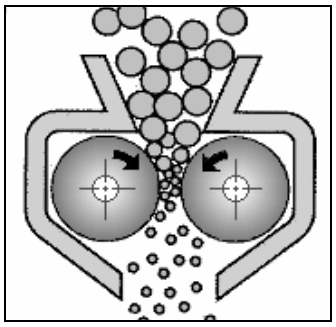


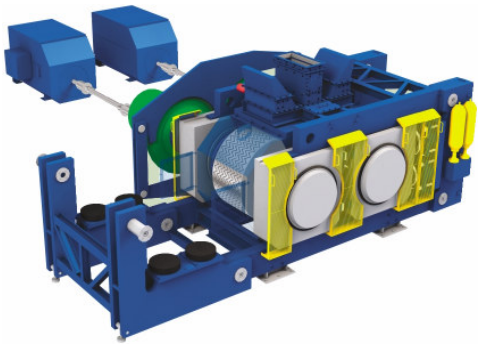
(a) tube-broyeur à boulets à deux compartiments (source : Sté Fuller)



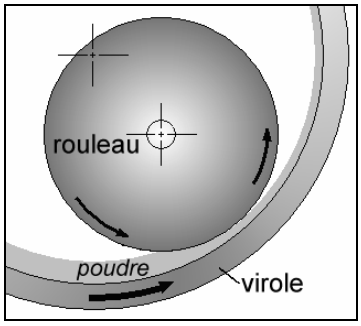


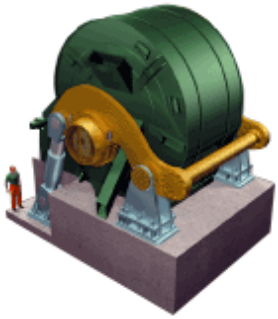
(b) broyeur vertical à galets (source : Sté Fuller)





(c) broyeur haute pression à rouleaux, « high pressure grinding rolls » (source : Sté FL Smidth)



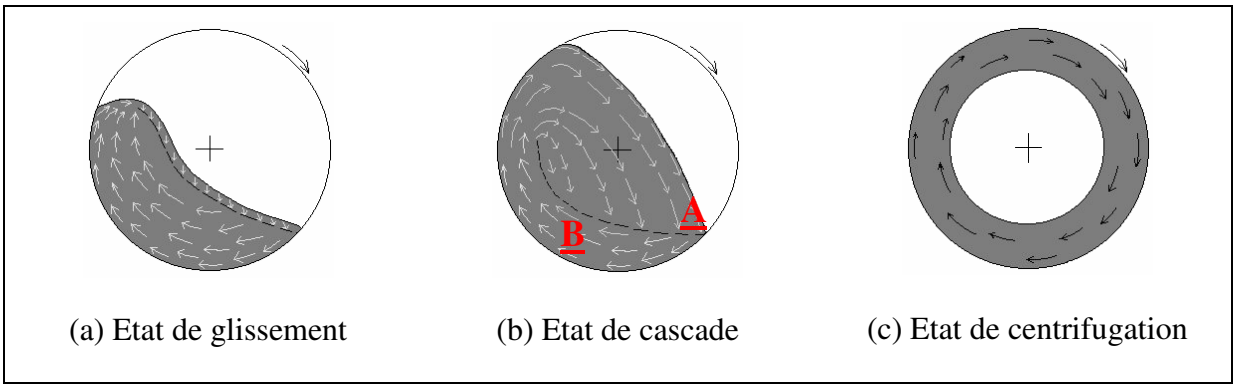


(d) broyeur horizontal à rouleau (Horomill ; source : Sté FCB)

Figure I-7 : Différents types de broyeurs utilisés pour le broyage du clinker

Le tube-broyeur à boulets est généralement divisé en deux compartiments recouverts de plaques de blindage en acier, le premier étant moins long que le deuxième. Le clinker en entrée, dont 80% du passant se situe entre 10 et 20 mm, est broyé dans le premier compartiment, où des boulets en acier de tailles échelonnées (∅80 mm, ∅60 mm et ∅50 mm) sont utilisés comme corps broyants. Le deuxième compartiment assure le broyage fin à l'aide de boulets plus petits (inférieurs à 25 mm). Un diaphragme sépare les deux compartiments, et ne laisse transiter que les grains de taille suffisamment réduite pour procéder au broyage fin. Le clinker broyé, dont 100% passe au tamis de 90 µm, sort du broyeur par la grille de décharge qui empêche les boulets de sortir du deuxième compartiment [Jankovic *et al.*, 2004].

Dans le broyeur à boulets, les trois modes que sont la percussion, l'impact et le frottement sont plus ou moins mis en jeu selon la vitesse de rotation utilisée. Il existe plusieurs états de broyage selon la vitesse de rotation. Parmi eux, si la vitesse est faible, un état de glissement de la matière (figure I-8 a) donne lieu à un broyage par frottement. Lorsque la vitesse est trop importante, toute la matière est plaquée contre les parois du broyeur (figure I-8 c), et la fragmentation ne peut pas se produire. Dans un broyeur à boulets ayant une vitesse intermédiaire entre les deux précédentes, le régime de cascade est atteint (figure I-8 b). Les nodules de clinker sont réduits grâce aux modes de broyage par percussion, par impact et par frottement. La zone A sur le schéma de la figure I-8 b correspond à l'endroit privilégié pour les modes d'impact et de percussion, alors que la zone B est le lieu de broyage par frottement.



(a) Etat de glissement (b) Etat de cascade (c) Etat de centrifugation

Figure I-8 : Trois régimes différents possibles dans un broyeur à boulets : la vitesse de rotation croît de (a) à (c)

Il existe une vitesse dite critique, à partir de laquelle l'état de centrifugation se produit. L'équation (I-2) permet d'estimer cette vitesse critique. Habituellement, les cimentiers travaillent avec des vitesses de rotation de l'ordre de 75% de la vitesse critique, ce qui permet un mouvement de cascade, plus efficace pour le broyage du clinker.

$$\Omega_c = \frac{32}{\sqrt{Di}} \qquad \text{(I-2)}$$

avec :

Ω_c, vitesse de rotation du broyeur (tr/min)

Di, diamètre intérieur du broyeur (m)

Le rendement de broyage du clinker dans les broyeurs à boulets est faible, car une grande quantité d'énergie est libérée à cause de phénomènes inutiles pour la fragmentation. En effet, à cause des phénomènes de frottements entre les éléments dans le broyeur (corps broyants, revêtement, matière à broyer, air) une grande partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur dans l'enceinte du broyeur. D'après le bilan des pertes énergétiques d'un broyeur à boulets du tableau I-3, seuls 2,7% de l'énergie électrique sont utilisés pour la fragmentation elle-même.

Tableau I-3 : Bilan des pertes énergétiques d'un broyeur à boulets [Blazy et Jdid, 1991]

perte par friction	4,3 %
perte dans les engrenages	8,0 %
perte par transformation en chaleur due à l'échauffement du tambour	6,4 %
perte par transformation en chaleur due à l'échauffement des fluides	31,0 %
perte par transformation en chaleur due à l'échauffement du produit	47,6 %

2.3.3. Moyens mécaniques pour améliorer le rendement de broyage

Une amélioration au niveau mécanique des installations de broyage peut mener à une bonne optimisation du rendement de cette opération. Plusieurs solutions sont possibles.

La présence d'un séparateur dynamique à air (cyclone) des particules les plus fines conduit à une économie de 10 à 15 % d'énergie électrique. Dans ce cas l'installation de broyage est dite à circuit fermé, par opposition au circuit ouvert où aucun dispositif d'évacuation des plus fines particules n'est présent (figure I-9). De cette manière, l'agglomération des particules et leur adhérence sur les corps broyants et sur les parois du broyeur au cours du broyage est évitée [Beke, 1973]. Ceci est permis grâce au recyclage constant des matériaux broyés dans un circuit fermé, qui améliore ainsi le processus de fragmentation [Dombrowe et Scheibe, 1983].

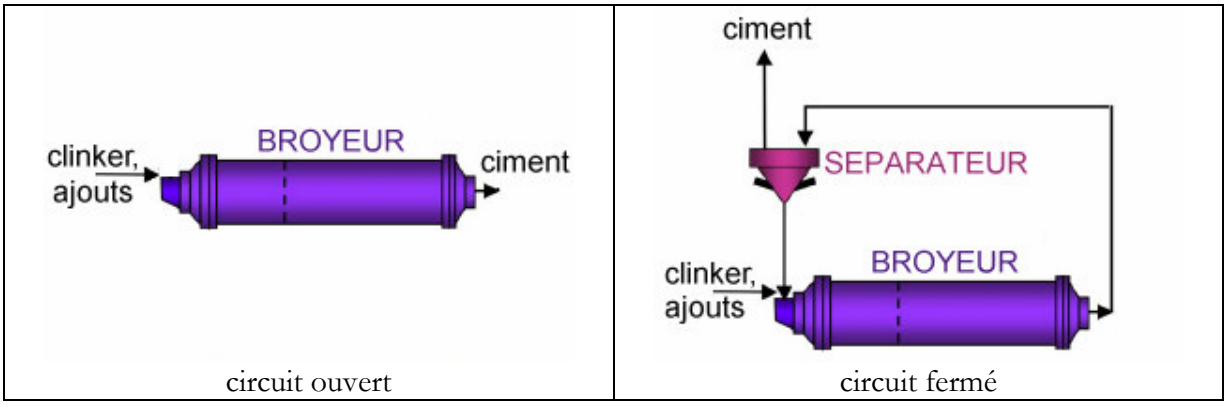


Figure I-9 : Schéma de principe de deux types de circuits de broyage d'un tube-broyeur à boulets [Jankovic *et al.*, 2004]

Le taux de remplissage et l'échelonnement de la taille des boulets de broyage est aussi un moyen d'améliorer l'efficacité de l'installation. Dans la phase de broyage fin, les tailles de boulets plus petites utilisées permettent d'améliorer cette phase finale du broyage [Beke, 1973 et 1974].

L'échauffement dû au chocs et aux frottements entre les corps broyants et la poudre au sein du broyeur est parfois diminué en utilisant un système de refroidissement par une circulation d'air [Opoczky, 1979].

Enfin, le système de broyage peut subir des modifications radicales afin d'améliorer l'efficacité énergétique de l'installation. Une phase de prébroyage du clinker peut optimiser le procédé, en utilisant par exemple un broyeur vertical à galets (figure I-7 b) ou une presse à rouleaux (figure I-7 c) avant le tube-broyeur [Rosemann et Ellerbrock, 1998 ; Jankovic *et al.*, 2004]. Cependant, la meilleure utilisation de l'énergie de broyage est atteinte si cette étape est réalisée en utilisant un seul des deux broyeurs proposés précédemment. Ainsi le broyage en une étape avec un broyeur vertical à galets peut permettre, selon le mélange à broyer, une économie d'énergie entre 30 et 40% par rapport au système classique avec un tube-broyeur [Knoflicek et Wentzel, 1995]. De plus ce type de broyeur a des coûts d'installation et de maintenance réduits par rapport à un système à broyeur à boulets classique. Le broyeur à rouleau horizontal (figure I-7 d) introduit dans les années 1990 dans l'industrie cimentière, peut lui aussi être utilisé seul pour broyer le clinker, et permet d'améliorer le rendement d'une installation de broyage, par rapport à un système optimisé utilisant un tube-broyeur à boulets [Marchal, 1997].

3. Intérêt de l'utilisation des agents de mouture pour le broyage à sec des minéraux en général et du clinker en particulier

L'utilisation des agents de mouture permet d'améliorer le rendement du broyage du clinker. Ainsi l'emploi de ces produits peut permettre de diminuer la consommation d'énergie spécifique de 10 à 15% ce qui représente pour un ciment moyen de 10 à 16 kJ/kg [Venuat, 1983].

Leur utilisation est basée sur plusieurs propriétés :

- une augmentation de la production lors du broyage pour une même consommation d'énergie et une même finesse,
- une augmentation de la finesse pour une même consommation d'énergie.

Les tests en laboratoire assurent l'évaluation des agents de mouture susceptibles d'être intéressants, mais c'est toujours l'essai dans un broyeur à l'échelle industrielle qui permet de valider leur efficacité. En effet, la taille du broyeur et les conditions industrielles de broyage peuvent montrer l'effet complètement inopérant d'un agent qui a été efficace lors d'un essai au laboratoire.

La quantité d'agent de mouture à ajouter pendant le broyage du clinker se situe entre 0,01% et 0,25% en poids (100 à 2500g/T de clinker). Il s'agit de quantités assez faibles qui doivent toutefois rester rentables : le coût du produit ne doit pas surpasser celui de l'énergie économisée pendant le broyage. De plus, l'agent de mouture peut affecter des propriétés du ciment telles que le temps de prise ou la résistance mécanique. Ces modifications doivent pouvoir être corrigées aisément, car les propriétés du ciment élaboré sont primordiales.

En 1983, Venuat fait un état des connaissances sur l'utilisation des agents de mouture pour améliorer le rendement du broyage du clinker. Leur emploi est à l'origine fondé sur leur capacité à réduire les phénomènes d'agglomération des grains entre eux et leur adhérence sur le milieu de broyage, phénomènes qui diminuent largement l'efficacité de broyage.

Bien que des modes d'action différents soient décrits dans d'autres études, ce mode d'action reste le plus probable pour expliquer l'efficacité des agents de mouture.

3.1. Action par réduction de l'énergie de surface

Les modes d'action des agents de mouture habituellement cités sont l'effet Rehbinder, et le mécanisme de Westwood.

L'effet Rehbinder se fonde sur l'adsorption de l'agent de mouture sur les surfaces nouvellement créées au cours du broyage. Cela entraîne une diminution de l'énergie de surface du matériau broyé ce qui favorise la propagation des fissures, donc sa fragmentation est facilitée [Rehbinder et Shchukin, 1972].

Le mécanisme de Westwood est aussi fondé sur l'adsorption de l'agent de mouture sur la surface du matériau. Celle-ci induit le blocage du mouvement des dislocations à la surface des grains qui les fragilise [Westwood *et al.*, 1981].

Un mécanisme faisant intervenir des réactions de surface a été proposé lors du broyage à sec de poudres minérales en présence de composés inorganiques. Dans leurs études, Ikazaki *et al.* ont mis en évidence en 1991 le broyage assisté chimiquement, qui permet de favoriser la formation et la propagation des fissures. Ce phénomène se produit grâce à l'échange d'ions en surface entre le produit broyé et un ajout de broyage. Appliqué en milieu sec, cette technique s'appelle broyage sec assisté chimiquement (chemically assisted dry comminution, CADC). Un exemple montre l'amélioration de l'augmentation de la surface spécifique avec la durée de broyage, d'une poudre de verre sodique broyé avec 15% de nitrate de lithium [Ikazaki *et al*., 1996]. Le mécanisme mis en jeu serait l'échange des ions sodium de la surface du verre avec les ions lithium du nitrate au cours du broyage. La présence de l'ion lithium en surface du verre, ion plus petit que le sodium, entraîne des contraintes de traction et favorise donc la formation de fissures.

Les mécanismes de Rehbinder et de Westwood présentent des limites, et il existe beaucoup d'exemples où ils ne s'appliquent pas. Par exemple, dans une étude sur le broyage sec de calcaire en milieu sec en présence de composés organiques utilisés comme agents de mouture, les auteurs concluent que la théorie de Rehbinder ne s'applique pas [Moothedath et Ahluwalia, 1992]. Ils le justifient par le fait que la propagation effective des fissures pendant le broyage est trop rapide par rapport à la vitesse de diffusion des agents de mouture au sein de celles-ci, et ne peuvent donc pas atteindre le fond des fissures. Ces auteurs expliquent l'efficacité des produits par leur capacité à :

- améliorer l'écoulement de la poudre dans le broyeur,
- diminuer à la fois l'adhérence de la poudre sur le milieu de broyage et l'agglomération des grains entre eux.

3.2. Modification de l'écoulement de la poudre dans le broyeur

Un bilan des connaissances sur les effets des paramètres physico-chimiques sur l'efficacité du broyage, évoque les mécanismes possibles d'agents de mouture [El-Shall, 1984]. Entre autres, l'utilisation de produits organiques tels que les glycols et la triéthanolamine (TEA) dans le broyage du clinker, diminue les forces d'adhésion entre les particules, ce qui contribue à augmenter la fluidité de la poudre dans le broyeur.

Lors du broyage à sec de calcaire, la TEA, l'acide oléique ou le glycérol, améliorent l'écoulement de la matière dans le broyeur [Moothedath et Ahluwalia, 1992]. Ce phénomène augmente la probabilité que des grains de poudre soient présents dans la zone effective de broyage, et favorise l'opération.

Dans une autre étude sur le broyage fin de calcaire avec du stéarate de calcium, des mesures de paramètres d'écoulement ont été effectuées, en utilisant une cellule de cisaillement de Jenike [Nair et Paramasivam, 1999]. L'ajout de stéarate pendant le broyage agit entre autres en réduisant le coefficient de frottement interne et le coefficient de cohésion de la poudre. Dans l'ensemble, la modification des paramètres d'écoulement montre une tendance à l'amélioration du mouvement de la poudre dans le broyeur lors du broyage fin. C'est aussi au stade du broyage fin que le stéarate améliore le plus l'intensité du broyage du calcaire. Donc le principal mode d'action de ce produit est de favoriser l'écoulement de la charge du broyeur, en particulier au moment du broyage fin. Cela permet à la poudre d'être véhiculée plus facilement et plus rapidement vers des nombreux volumes actifs du broyeur, afin d'améliorer le taux de broyage des particules et la performance de l'opération de broyage.

A l'inverse, une aptitude à l'écoulement trop grande dégrade l'efficacité du broyage. La formation d'une monocouche d'agent de mouture adsorbée sur le clinker correspond à son pourcentage optimal pour améliorer le broyage [Teoreanu et Guslicov, 1999]. Si la quantité d'agent de mouture ajouté surpasse la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche, un effet lubrifiant survient. Cela entraîne l'augmentation du glissement entre grains et donc une diminution de la fragmentation.

3.3. Aide à la désagglomération dans l'enceinte du broyeur

D'autres mécanismes cités récemment se fondent sur la capacité des agents de mouture à diminuer les phénomènes d'agglomération des grains entre eux d'une part, et d'autre part, l'adhésion des grains sur les surfaces des corps broyants et du broyeur.

Le phénomène de réagglomération est dû à la présence de sites chargés électriquement sur les surfaces nouvellement créées lors du broyage. Les charges électriques peuvent être neutralisées par les ions présents dans le broyat ou par des électrons libres arrachés lors des frottements de corps broyants entre eux. Si elles restent non neutralisées, elles favorisent la réagglomération de grains entre eux. Des molécules polaires s'adsorbant sur les sites chargés électriquement éliminent les forces électriques de surface et favorisent la désaggloméartion des grains [Rao et Forssberg, 1997].

Rao et Forssberg [1997] montrent que des esters tels que l'acétate de glycol gras ou l'amyl-acétate, minimisent le recouvrement de l'environnement de broyage par la dolomie.

Dans une étude sur le broyage du clinker avec des produits organiques tensioactifs, la formation d'une couche d'adsorption bimoléculaire sur le C_2S bêta, réduit l'adhésion des particules du matériau broyé [Opoczky, 1983]. Dans ce cas précis, l'une des couches est chimisorbée, l'autre physisorbée.

L'utilisation de TEA, d'acide oléique ou de glycérol diminue à la fois la tendance à l'agglomération des fines particules du calcaire, mais aussi l'adhésion des grains sur le milieu de broyage [Moothedath et Ahluwalia, 1992]. La diminution des forces d'agglomération est bénéfique car elle augmente l'énergie disponible pour la fragmentation des particules individuelles. En effet, en présence d'agglomérats, de l'énergie doit être utilisée pour broyer à la fois ces ensembles de particules liées et les grains individuels. L'énergie utilisée pour re-dissocier les agglomérats est employée en pure perte car elle ne sert pas au broyage effectif de la poudre.

3.4. Exemples d'agents de mouture utilisés pour le broyage du clinker et leur mode d'action possible

Le tableau I-4 répertorie quelques études effectuées sur le broyage du clinker avec des agents de mouture. Il fait un bilan sur les différents types de produits efficaces pour l'amélioration du rendement de broyage du clinker, ainsi que les modes d'actions proposés par les auteurs.

L'emploi d'agents de mouture renfermant de la triéthanolamine (TEA) est remarquable puisque :

- cette molécule est très efficace de par son moment dipolaire asymétrique,
- ils permettent également d'avoir des ciments plus stables dans le temps et moins « mottables » [Venuat, 1983].

Tableau I-4 : Etudes des agents de mouture dans le cadre du broyage du clinker

Auteur(s) et année de l'étude	**Type(s) d'agent(s) de mouture**	**Modes d'action proposés**
Teoreanu et Guslicov (1999)	-éthylène glycol -propylène glycol -polypropylène glycol	-Formation d'une monocouche d'adsorption sur la poudre -Réduction de l'agglomération -Amélioration de l'écoulement de la poudre.
Sohoni *et al.* (1991)	-gypse -triéthanolamine (TEA) -éthylène glycol -diéthylène glycol -sulfite	-Prévention de l'agglomération -Prévention du recouvrement du milieu de broyage.
Rechenberg (1986)	-propylène glycol -TEA	Adsorption au cours du broyage (fixation des agents de mouture de 87% à 98% dans le ciment).
Glasnovic et Hraste (1982)	TEA	Augmentation de la dispersion ⇒ Réduction de l'agglomération.
Bhatia (1979)	Solution : 50% eau / 50% TEA	Neutralisation des forces d'attraction entre particules : ⇒ Réduction de l'agglomération.
Becke et Opoczky (1970)	TEA	-Adsorption sur la poudre ⇒ Amélioration de l'écoulement -Saturation des valences superficielles ⇒ Réduction de l'agglomération.
Scheibe *et al.* (1974)	-TEA -polyalcools industriels	Réduction de l'agglomération.
Grachjan et Tavlinova (1973)	-monoalcools (méthylique, éthylique,…) -polyalcools (éthylène glycol) -alcools-amines (mono-, di- et triéthanolamine)	L'efficacité des alcools augmente avec la valeur de leur moment dipolaire L'effet des alcools diminue quand le % de C_3A augmente et le % de C_4AF diminue (lié à leur capacité d'adsorber les molécules actives).
Zadak *et al.* (1972)	-alcools primaires -éthylène glycol -n-butylamine -méthylsiloxanes linéaires	Adsorption physique des produits : -alcools primaires : caractère lubrifiant -méthylsiloxanes : propriété dépend du nombre de groupes siloxanes dans la chaîne.
Furukawa *et al.* (1971)	-diéthylène glycol -acétate d'amine	Amélioration de la dispersion des grains ⇒ Amélioration de l'écoulement de la poudre.
Grachjan et Dovyborova (1971)	-tensioactif anionique (savon de tournesol) -tensioactif cationique (solution à 20% de sulfate d'anabasine) -tensioactifs non ionogènes	Substance tensioactive la plus efficace pour le broyage du clinker de CPA blanc= tensioactif anionique, en particulier, le savon de tournesol.
Mardulier (1961)	composés polaires	-Diminution de la tension de surface à l'interface solide-air des particules broyées -Réduction du colmatage des corps broyants -Fixation sur les surfaces de poudre chargées créées par le broyage : ⇒ Réduction de l'agglomération ⇒ Amélioration de l'écoulement de la poudre.

Le choix des agents de mouture reste empirique car il est fondé sur les résultats d'essais réalisés en laboratoire sur différents produits. Seule une étude de Dombrowe *et al.* [1982] propose un critère de choix des adjuvants de broyage, tenant compte de la structure et de la longueur des chaînes des molécules.

3.5. Remarque sur l'utilisation d'agents de mouture en milieu liquide

Les agents de mouture sont couramment utilisés dans le broyage de minéraux en milieu liquide. Les modes d'action de ces produits dans ces conditions de broyage en milieu liquide sont en fait très analogues à ceux rencontrés en milieu sec.

Ainsi ils peuvent agir sur la surface même des grains, en induisant leur fragilisation. Dans une étude sur le broyage humide de calcite avec des surfactants, des tests d'indentation ont été effectués sur des surfaces de calcite traitées avec ces surfactants. Une diminution de la ténacité de la calcite en présence de l'un des surfactants a été observée, car les surfaces traitées avec ce produit présentent de nombreuses microfissures après indentation [Carter *et al.*, 1991].

En milieu liquide le rendement de broyage est nettement influencé par l'écoulement de la matière dans le broyeur. Pour optimiser le rendement il est nécessaire de pouvoir assurer une bonne dispersion des grains de poudre dans la barbotine. Cela est possible en employant une concentration en solide adaptée, et en utilisant des produits dispersants compatibles avec la charge de surface des grains de poudre [Klimpel, 1999]. Ces produits empêchent l'agglomération des grains de poudre et facilitent ainsi l'écoulement au sein du broyeur. Donc ces ajouts agissent comme des agents de mouture, et améliorent le broyage en milieu liquide par le contrôle de la rhéologie de la poudre pendant l'opération. Enfin, ils permettent également d'éviter le recouvrement du milieu de broyage par la poudre ce qui contribue aussi à l'amélioration du procédé.

Conclusions

Dans cette partie, nous avons démontré l'intérêt économique de l'utilisation des agents de mouture pour l'opération de broyage du clinker. De tels produits sont essentiels pour pouvoir contrôler le rendement de broyage afin de contribuer à l'amélioration globale du processus de fabrication du ciment.

Pour être capable d'optimiser l'activité de ces composés chimiques, il faut appréhender leur mécanisme d'action pendant le broyage. Il est couramment constaté lors des études réalisées sur les agents de mouture, que leur efficacité est liée à une action en surface des grains, qui diminue les forces d'agglomération de la poudre et améliore son écoulement, donc sa disponibilité dans la zone effective de broyage.

Mais l'évaluation de leur action précise pendant le broyage du clinker reste difficile à déterminer à cause des nombreuses fonctions chimiques composant ces molécules organiques. Cette étude tente de trouver des éléments de compréhension sur le mode d'action de deux types d'agents de mouture qui présentent des modes d'action a priori distincts. Il s'agit de trouver les conditions dans lesquelles ces produits agissent préférentiellement, et de tenter d'identifier quelle propriété de chaque agent permet de modifier (s'il y a lieu) le processus de broyage.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les produits constituant la charge à broyer, les broyeurs de laboratoire mis en œuvre et les moyens de caractériser l'efficacité des broyages réalisés.

Références

Altun, I.A., Ölmez, N., Comparative investigations of microstructure and grindability of cement clinker, Ore dressing, N6 (2001).

Beke, B., Difficultés et limites du broyage fin par voie sèche, Silikattechnik, V24, N4, pp 114-116 (1973).

Beke, B., Résultats de recherches concernant le broyage fin, Epitoanyag, V26, N4, pp 121-133 (1974).

Blazy, P., Jdid, El-A., Fragmentation-Technologie, Techniques de l'ingénieur, Dossier A 5060 (1991).

Carter, G.M., Henshall, J.L., Wakeman, R.J., Influence of surfactants on the mechanical-properties and comminution of wet-milled calcite, Powder technology, V65, N11-3, pp 403-410 (1991).

Dombrowe, H., Hoffman, B., Scheibe, W., Mode of action and possibilities for use of grinding aids, ZKG International, V35, N11, pp 571-580 (1982).

Dombrowe, H., Scheibe, W., Application of grinding aids in closed circuit cement works mills, Epitoanyag, V35, N3, pp 81-86 (1983).

El-Shall, H., Physico-chemical aspects of grinding : a review of use of additives, Powder Technology, 38, pp 275-293 (1984).

Erdogdu, K., Tokyay, M., Türker, P., Comparison of intergrinding and separate grinding for the production of natural pozzolan and GBFS-incorporated blended cements, Cement and Concrete Research, V29, N5 (1999).

Griffith A.A., The Phenomena of rupture and flow in solids, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, V221, pp 163-198 (1921).

Hosten, C., Avsar, C., Grindability of mixtures of cement clinker and trass, Cement and Concrete Research, V28, N11, pp 1519-1524 (1998).

Ikazaki, F., Kamiya, K., Uchida, K., Kawai, A., Yoda, S., Gotoh, A., Chemically assisted dry comminution of an inorganic powder, Advanced powder technology, V7, N2, pp 111-120 (1996).

Jankovic, A., Valery, W., Davis, E., Cement grinding optimisation, Minerals engineering, V17, pp 1075-1081 (2004).

Kendall, K., Complexities of Compression Failure, Proc. Royal Society of London, A 361, pp 245-263 (1978).

Klimpel, R.R., The selection of wet grinding chemical additives based on slurry rheology control, Powder Technology 105, pp 430-435 (1999).

Knoflicek, M.J.; Wentzel, W.C., Experiences with clinker grinding in roller mills, IEEE Transactions on Industry Applications, V2, pp 413-418 (1995).

Marchal, G., Industrial experience with clinker grinding in the Horomill, IEEE Cement Industry Technical Conference, pp 195-211 (1997).

Moothedath, S.K. Ahluwalia, S.C., Mechanism of action of grinding aids in comminution, Powder technology, V71, N3 (1992).

Nair, P.B.R., Paramasivam, R., Effect of grinding aids on the time-flow characteristics of the ground product from a batch ball mill, Powder technology, V101, pp 31-42 (1999).

Opoczky, L., Milling of hard materials in ball mills, Keramishe Zeitschrift, V31, N7, pp 390-391 (1979).

Opoczky, L., Possibilities for use of wetting agents in the grinding technique, Tudomanyos Koezlemenyek**,** N77 (1983).

Opoczky L., Grinding technical questions of producing composite cement, International Journal of Mineral Processing, V44-45, pp 395-404 (1996).

Pliskin, L., La fabrication du ciment, Société des Ciments Français, pp 97-103 (1993).

Rao, R.B., Forssberg, E., Effect of polymers as dispersing agents on dry grinding of dolomite, Metals materials and processes, V9, N1, pp 49-56 (1997).

Rehbinder, P.A., Shchukin, E.D., Surface phenomena in solids during deformation and fracture process, Progress in Surface Science, V3, N2, pp 97- 104 (1972).

Rittinger P. R., Lehrbuch der Aufbereitungskunde, Berlin, Ernst und Korn (1867).

Rosemann, H., Ellerbrock, H.G., Grinding technology for cement production – Development, situation and outlook, ZKG International, V51, N2, pp 51-+ (1998).

Rosin, P., Rammler, E., The Laws Governing the Fineness of Powdered Coal, Journal of the Institute of Fuel*,* V7, N 31, pp 29-36 (1933).

Sohoni, S., Sridhar, R., Mandal, G., The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland-cement clinker, Powder technology, V67, N3, pp 277-286 (1991).

Teoreanu, I., Guslicov, G., Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding, Cement and Concrete Research, V29, N1, pp 9-15 (1999).

Tokyay, M., Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement, Cement and Concrete Research, V29, N4, pp 531-535 (1999).

Unland, G., Meltke, K., Popov, O., Silbermann, F., Assessment of the grindability of cement clinker, part 2, Cement International, 2/2003, V1 (2003).

Venuat, M., Les agents de mouture et les économies d'énergie, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, N744, pp 285-289 (1983).

Westwood, A. R. C., Ahearn, J. S., Mills, J. J., Developments in the theory and application of chemomechanical effects, Colloids and Surfaces, V2, N1, pp 1-35 (1981).

Références supplémentaires citées dans le tableau I-4:

Becke, B., Opoczky, L., Broyage fin de clinkers de ciment avec des agents de mouture, Freiberger Forschungshefte, N480, pp 67-75 (1970).

Bhatia, J.S., The use of grinding aids in ball mill grinding, World cement, V10, N10, pp 413-414 et 417-418 (1979).

Furukawa, T., Anan, A., Yamazaki, K., Quelques observations sur l'utilisation des adjuvants de broyage dans un système de broyage de ciment en circuit fermé, CAJ-Review of the 25th general meeting, technical session, Japon, juin 1971, pp 54-55 (1971).

Glasnovic, A., Hraste, M., The grinding equation in the investigation of the coarse dispersing system of cement, Cement and Concrete Research, V12, N4, pp 415-424 (1982).

Grachjan, A.N., Dovyborova, L.N., Influence des substances tensio-actives sur l'intensification du broyage et sur les propriétés des ciments Portland, Silikattechnik, V22, N12, pp 405-407 (1971).

Grachjan, A.N., Tavlinova, T.I., Intensification du processus de broyage du clinker de ciment Portland par des alcools, Izvestja vysshykh uchebnykh zavedenij. Khimija I Khimicheskaja tekhnologija, V16, N12, pp 1876-1878 (1973).

Mardulier, F.J., Le mécanisme des agents de mouture, ASTM Proceedings, V61, pp 1078-1093 (1961).

Rechenberg, W., The behaviour of grinding aids in cement grinding, ZKG International, V39, N10, pp 577-580 (1986).

Scheibe W., Dombrowe, H., Hoffmann, B., Quelques problèmes de l'utilisation d'adjuvants de broyage dans l'industrie cimentière, Cement and Concrete Research, V4, N2, pp 289-298 (1974).

Zadak, Z., Zezulka, J., Vesely, Z., Adsorption de vapeurs d'agents de mouture liquides sur le clinker à ciment, Silikaty, V16, N3, pp 193-207 (1972).

CHAPITRE II. METHODES DE BROYAGE ET DE CARACTERISATION DE LA POUDRE BROYEE

Introduction

Les matériaux à broyer, les agents de mouture, les broyeurs utilisés et les conditions de broyage sont définis dans deux optiques majeures :

- représenter au mieux à l'échelle du laboratoire les environnements régnant dans l'opération de broyage industrielle,

- suivre les effets des agents de mouture pendant le broyage, et identifier leurs propriétés dans chaque type de conditions.

Les méthodes de caractérisation choisies pour les poudres broyées permettent d'une part de comparer l'efficacité de broyage, et d'autre part de montrer des propriétés des agents de mouture sur la production de fines particules et la désagglomération de la poudre. Il s'agit de méthodes simples à mettre en oeuvre, et qui sont employées pour certaines dans l'industrie pour contrôler régulièrement le ciment produit en sortie du broyeur.

1. Matériau à broyer, agents de mouture et broyeurs

1.1. Clinker et agents de mouture

1.1.1. Clinker

Le clinker utilisé pour l'ensemble de l'étude provient de l'usine des Ciments Calcia située à Gargenville (78). Sa composition minéralogique a été établie à partir d'une analyse par diffraction des rayons X (tableau II-1).

Tableau II-1 : Quantités relatives des phases cristallines du clinker de Gargenville

Phases composant le clinker	Quantité
Alite C_3S monoclinique	57%
Bélite C_2S	25%
Aluminate C_3A cubique	3%
Brownmillérite C_4AF	13%
Périclase MgO	2%

Un concassage préalable du clinker est réalisé pour réduire la taille de ses nodules centimétriques en grains inférieurs à 2,5 mm. Cela est effectué afin de pouvoir réaliser les broyages de ce clinker à l'échelle du broyeur de laboratoire.

1.1.2. Agents de mouture

Les deux agents de mouture utilisés sont des solutions contenant des molécules de composés organiques. Il s'agit de formulations comportant un produit actif et d'autres composés facilitant la manipulation de ces agents de mouture.

L'agent de mouture industriel, appelé Mi dans la suite, est une solution aqueuse contenant un sel de triéthanolamine (TEA), molécule active de cette formulation, représentée sur la figure II-1. Cette molécule a déjà été classée comme étant très efficace en tant qu'agent de mouture du clinker dans de nombreuses études (voir chapitre I). Il s'agit d'une molécule à moment dipolaire asymétrique, particularité qui a une action sur son activité en tant qu'agent de mouture. De plus la formulation contient de l'eau, qui joue elle-même un rôle d'agent de mouture dans le broyage du clinker. En effet, cette molécule améliore le broyage lorsqu'elle est ajoutée en faible quantité, en véhiculant les charges libres (électrons) libérées pendant les chocs, et en évacuant la chaleur de l'air produite par l'opération de fragmentation [Venuat, 1983]. De plus, la vapeur d'eau évite la formation d'électricité statique sur les très fines particules de poudre, qui auraient tendance à s'agglomérer en atmosphère sèche.

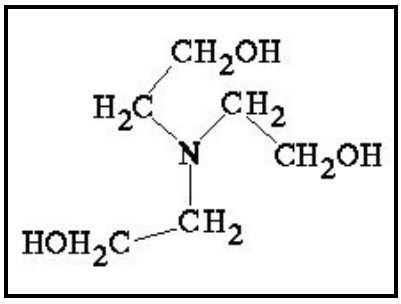


Figure II-1 : Molécule de TEA (masse molaire = 149 g/mole)

Mi est un type d'agent de mouture très efficace pour le broyage du clinker car il permet d'augmenter rapidement la finesse de mouture du ciment. C'est pour cela qu'il est utilisé couramment dans l'industrie cimentière, et il sert ici de produit de référence pour le test d'un autre produit, la formulation F. Cette formulation est utilisée pour d'autres applications que le broyage, mais elle présente des qualités d'agent de mouture. En effet, des essais en broyeur de laboratoire et en broyeur pilote sur le clinker ont montré qu'elle assure une augmentation de l'efficacité de broyage non négligeable. Il semblerait que F agisse différemment de Mi

puisqu'elle permet d'atteindre des finesses de mouture plus élevées dans des conditions de broyage identiques.

La formulation F est composée de trois produits organiques notés A, B et C. Le principe actif A est composé d'une molécule de type oléate de diamine et les produits B et C permettent de rendre ce produit A utilisable. Dans la formulation F, les produits B et C sont susceptibles de jouer un rôle d'agent de mouture à l'instar de A.

1.2. Broyeurs

1.2.1. Les modes de broyage

Selon le type de broyeur utilisé, différents mécanismes de fragmentation sont mis en jeu. Cela est lié à la façon dont un grain de poudre est sollicité dans le broyeur.

Lorsque la contrainte est appliquée grâce à deux parois appliquant des forces à la fois tangentielles et normales à la surface du grain, le grain de poudre est réduit à cause du frottement (figure II-2). Dans ce cas de sollicitation seule la surface du grain est sollicitée, ce qui entraîne son érosion progressive.

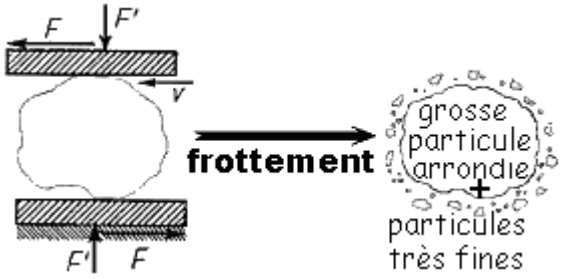


Figure II-2 : Fragmentation d'un grain par frottement

Dans un cas différent, un grain situé contre une première paroi est percuté par une deuxième paroi à la vitesse v (figure II-3). Il s'agit du mode de broyage par percussion, qui mène à une fragmentation globale du grain pour peu que l'énergie mise en jeu soit suffisante.

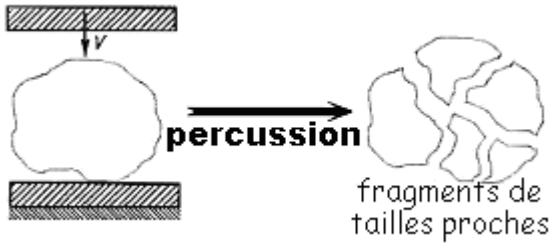


Figure II-3 : Fragmentation d'un grain par percussion

Dans cette étude, deux types de broyeurs ont été employés pour broyer le clinker. Ils permettent de mettre en jeu plusieurs types de modes de fragmentation. Ainsi il est possible de vérifier l'effet du mode de broyage mis en jeu sur l'efficacité des agents de mouture testés.

1.2.2. Le broyeur planétaire

La caractéristique d'un broyeur planétaire est de présenter deux rotations combinées effectuées selon des axes verticaux : celle du plateau et celle des bols de broyage excentrés par rapport au centre du plateau (figure II-4). Les bols de broyage sont placés en opposition sur leur poste respectif pour ne pas déséquilibrer l'appareil. Dans toute cette étude, la rotation des bols se fait dans le sens opposé à celui du plateau. Les vitesses de rotation considérées sont absolues, c'est-à-dire que leur référentiel est représenté par le laboratoire ou par le bâti du broyeur. La vitesse de rotation du plateau est notée Ω et celle des bols est notée ω.

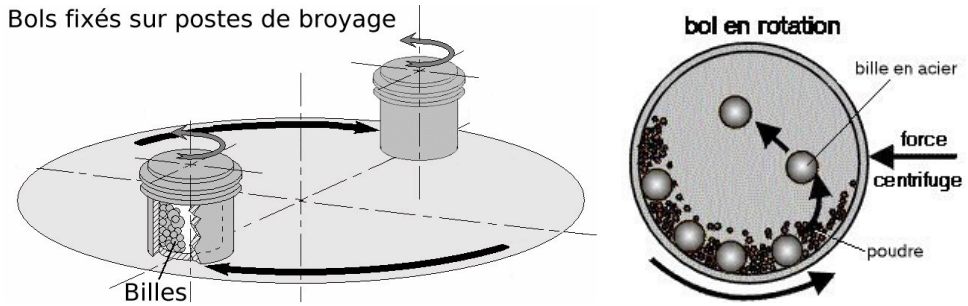


Figure II-4 : Schéma de principe du fonctionnement d'un broyeur planétaire

Les bols de broyage contiennent des billes comme corps broyants.

Dans un broyeur à boulets classique, le mouvement des boulets est fonction de la vitesse de rotation et du diamètre interne du broyeur. Ce mouvement a une influence sur les modes de broyage mis en jeu pour broyer la poudre. Pour un même diamètre de broyeur, lorsque la vitesse augmente, les billes passent d'un régime de glissement à un régime dans lequel elles restent plaquées contre les parois du broyeur (figure II-5).

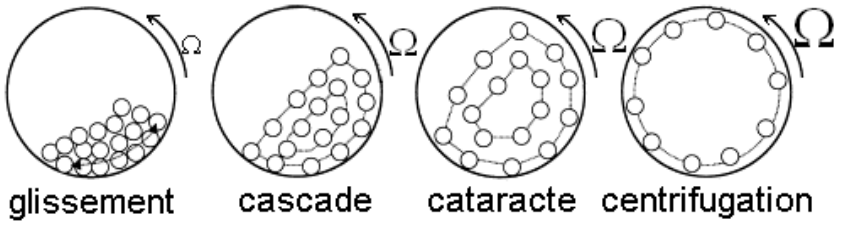


Figure II-5 : Régimes de broyage dans un broyeur à boulets (axe horizontal) ; vitesse de rotation du broyeur croissante de gauche à droite

Dans les broyeurs à boulets industriels la vitesse est fixée pour que le mouvement des boulets soit en cascade. En effet dans ce cas les boulets retombent perpendiculairement à la surface du broyeur, ce qui correspond à l'énergie de choc maximale.

Un broyeur planétaire permet d'obtenir dans certaines conditions le même mouvement des billes en cascade que dans les broyeurs à boulets industriels. Ces conditions sont liées aux dimensions des bols et du plateau, au rapport de la vitesse de rotation des bols à celle du plateau, à la quantité de billes dans le broyeur et au coefficient de frottement entre les billes et la paroi des bols. D'après une étude de H. Mio *et al.* [2002] basée sur une méthode des éléments finis, le mouvement des billes évolue selon le même schéma que dans la figure II-5, lorsque le rapport de vitesses ω/Ω augmente en valeur absolue. A l'instar du broyeur à boulets dont la vitesse de rotation prend une valeur critique définie par l'équation (I-2), il existe une valeur critique pour ω/Ω qui peut être estimée grâce à l'équation (II-1). Celle-ci est déterminée au moment où les deux forces centrifuges opposées, dues à la rotation du plateau et à la rotation du bol, s'annulent (figure II-6).

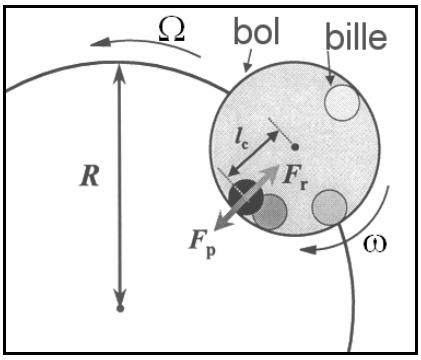


Figure II-6 : Schéma représentant les deux forces centrifuges F_r et F_p, appliquées à une bille dans un broyeur planétaire [Mio *et al.*, 2002]

F_r : force centrifuge due à la rotation du plateau

F_p : force centrifuge due à la rotation du bol

$$r_C = \pm\sqrt{\frac{R}{l_C} - 1} \qquad \text{(II-1)}$$

r_c : rapport ω/Ω critique

R : rayon du plateau (mm)

$$lc = \frac{d_M}{2} - \frac{d_B}{2} \text{ (mm)}$$

d_M : diamètre du bol (mm)

d_B : diamètre d'une bille (mm)

Le mode de broyage dans le broyeur planétaire est donc en partie déterminé par la valeur du rapport ω/Ω. Les broyeurs planétaires utilisés pour cette étude sont :

- un PM400 Retsch, avec $\omega/\Omega = -1{,}0$;
- un Pulverisette V Fritsch, avec $\omega/\Omega = -1{,}2$;
- un Pulverisette IV Fritsch, avec un rapport ω/Ω réglable, caractéristique existant uniquement pour ce modèle de broyeur.

Pour les essais dans les broyeurs à rapport fixe, le signe du rapport ω/Ω est négatif, ce qui indique que les bols tournent dans le sens opposé à celui du plateau.

L'équation (II-1) a été utilisée sur les broyeurs à rapport fixe, pour déterminer le positionnement des rapports de travail par rapport au rapport critique (tableau II-2). Les diamètres des billes considérées sont de 10 et 20 mm.

Tableau II-2 : Calcul des rapports critiques utilisant la relation (II-1)

Paramètres	Retsch PM400		Fritsch P-V		Retsch PM400	
Rayon du plateau, R (mm)	150	150	125	125	150	150
Volume du bol (cm^3)	250	250	250	250	125	125
Diamètre interne du bol, d_M (mm)	75	75	75	75	60	60
Diamètre d'une bille, d_B (mm)	**10**	**20**	**10**	**20**	**10**	**20**
lc (mm)	33	28	33	28	25	20
Rapport critique, r_c	**-1,9**	**-2,1**	**-1,7**	**-1,9**	**-2,2**	**-2,6**
Rapport des vitesses de rotation absolues, $r = \omega/\Omega$	**-1,0**	**-1,0**	**-1,2**	**-1,2**	**-1,0**	**-1,0**
Pourcentage du rapport critique utilisé	**53%**	**47%**	**71%**	**64%**	**45%**	**39%**

Les rapports ω/Ω employés par les broyeurs sont inférieurs aux rapports critiques, dans toutes les conditions de broyage suivies. Par conséquent, le mouvement des billes dans les bols ne décrit jamais l'état de centrifugation, atteint pour des rapports très supérieurs à r_c. Les broyages dans ces conditions permettent dans tous les cas un mouvement des billes, ce qui assure le broyage effectif de la poudre dans les bols, par percussion et frottement combinés.

Note sur l'utilisation de broyeurs planétaires en industrie

Des broyeurs planétaires industriels fonctionnant en continu sont déjà utilisés dans l'industrie pour le broyage de quantités de plus en plus conséquentes de matériaux, dans l'extraction minière, le recyclage de cendres de centrales thermiques et l'industrie des produits réfractaires, par exemple (figure II-7). En effet, la productivité des broyeurs planétaires par unité de volume de l'enceinte du broyeur est 10 à 30 fois supérieure à celle d'une installation de broyage classique. Pour les plus grands des broyeurs planétaires actuels en cours de développement par la société russe TTD, des quantités de 200 kg/h de particules inférieures à 40 µm peuvent être produites. En particulier le système de broyage en continu est intéressant, puisqu'il permet l'évacuation des plus fines particules grâce à un système de classification. Grâce à la recherche et au développement réalisés sur ce type de broyeurs à l'échelle

industrielle, ils pourraient être un jour adaptés pour produire les quantités exigées par l'industrie cimentière.



Figure II-7 : Exemple de broyeur planétaire industriel
(Source : Société Technics and Technology of Disintegration, TTD)

1.2.3. Le broyeur Dangoumau

Le broyeur de type Dangoumau permet d'obtenir grâce à des mouvements de va-et-vient verticaux, la projection d'une bille contre les parois supérieure et inférieure d'un bol (figure II-8). La poudre à l'intérieur du bol subit une fragmentation par percussion uniquement. Le chapitre V fait l'objet d'une étude sur l'effet de ce mode de fragmentation sur l'efficacité des agents de mouture pendant le broyage du clinker.

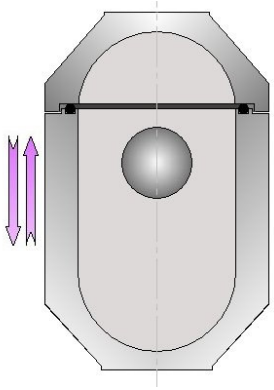


Figure II-8 : Schéma de principe du fonctionnement d'un broyeur Dangoumau

1.3. Procédure de remplissage des bols de broyage

Les bols de broyage sont toujours remplis de la même manière : on ajoute les billes (figure II-9 a), puis le clinker concassé à 2,5mm (figure II-9 b). Après avoir rempli les deux bols de cette façon, ils sont fixés en vis-à-vis sur le disque du broyeur (figure II-9 c). Puis le broyage est lancé pendant une minute pour fragmenter les grains de taille supérieure au millimètre. L'agent de mouture est ensuite ajouté à l'aide d'une seringue (figure II-10) sur le clinker prébroyé, en évitant de le déposer sur les surfaces en acier des billes et du bol. L'ajout différé

de l'agent de mouture permet d'attendre que de nouvelles surfaces de clinker se forment, pour offrir aux agents de mouture une surface d'interaction plus grande qu'au début du broyage.

Pour le broyeur Dangoumau, la procédure de broyage est la même sauf qu'un seul bol est utilisé, et il est rempli avec une unique bille.

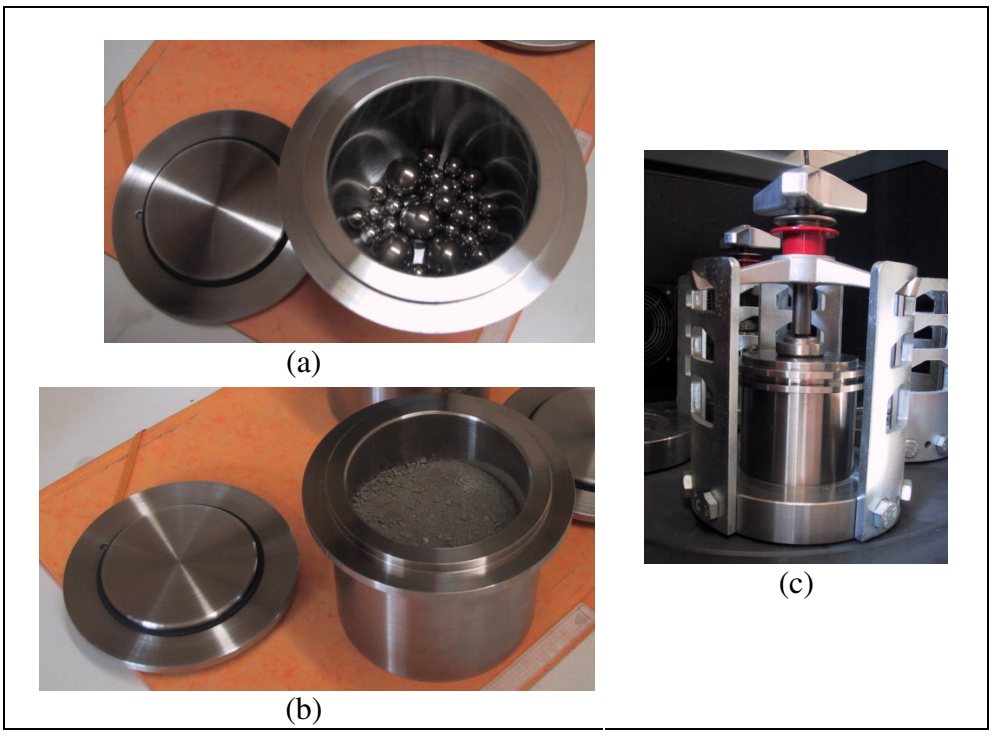


Figure II-9 : Bol de 250 ml et billes en inox (a), bol rempli avec les billes et le clinker concassé à 2,5 mm (b), bol fixé sur son poste de broyage (c)

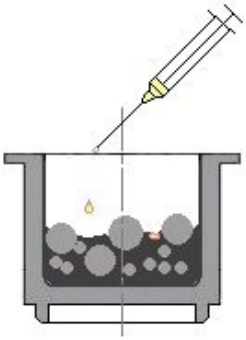


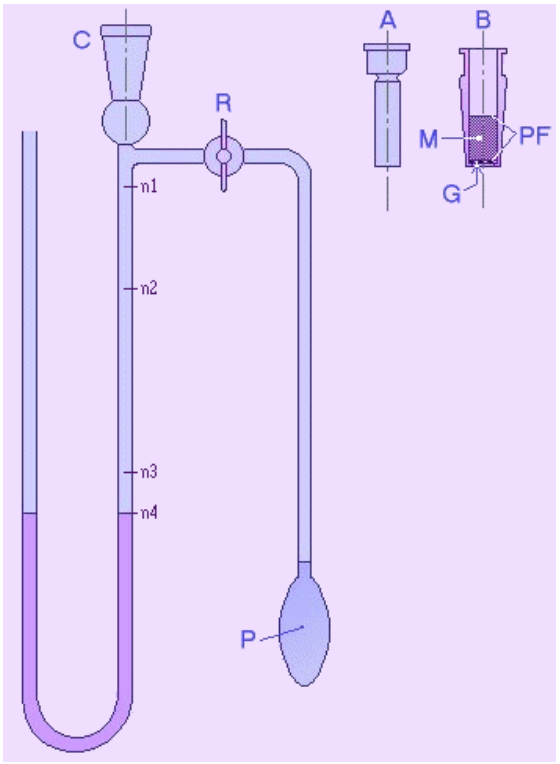
Figure II-10 : Mode d'introduction de l'agent de mouture sur la poudre, à l'aide d'une seringue

2. Méthodes de caractérisation pour vérifier l'efficacité du broyage

2.1. Mesure des finesses (mesure de la surface spécifique par la méthode de Blaine)

Dans l'industrie cimentière, les moyens couramment utilisés pour tester la mouture après le broyage doivent être rapides et fiables. L'efficacité du broyage est évaluée grâce à une technique simple permettant de mesurer une valeur de la surface spécifique de la poudre. Il

s'agit de la surface spécifique mesurée par la méthode de Blaine, appelée finesse [Blaine, 1943]. Cette technique exploite la perméabilité d'un lit de ciment compacté dans une cellule de mesure, ce lit ayant une porosité constante (figure II-11).



Mesure de la finesse : dispositif expérimental

A piston de tassement

B cellule de mesure

C ajustage rodé pour la cellule

R robinet

P poire aspirante

G grille perforée

PF disques de papier filtre

M poudre tassée

ni repères sur le tube en U :

n1= niveau à atteindre en aspirant le liquide grâce à la poire P

n4 = niveau de remplissage du tube

n2 et n3 = niveaux entre lesquels le temps de passage du liquide est mesuré

Figure II-11 : Schéma d'un perméabilimètre de Blaine à mesure manuelle

Le temps nécessaire à un volume d'air pour passer à travers la couche de poudre est fonction de la surface développée par celle-ci. La surface peut être déterminée grâce à la relation (II-2). La constante d'appareil, K, est mesurée grâce à l'étalonnage de l'appareil, utilisant un échantillon de ciment de finesse connue.

$$S_m = \frac{K}{\rho} \times \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{1-\varepsilon} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0,1.\eta}} \qquad \text{(II-2)}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho \times A \times H} \qquad \text{(II-3)}$$

S_m : finesse (cm^2/g)

K : constante de l'appareil sans dimension

ρ : masse volumique absolue de la poudre (g/cm^3)

ε : porosité du lit de poudre

t : temps d'écoulement du liquide (dibutyl phthalate) entre les deux repères n2 et n3 (s)

η : viscosité dynamique de l'air à la température de l'essai (Pa.s)

m : masse de poudre tassée dans la cellule de mesure (g)

A : section du lit de poudre (cm^2)

H : hauteur du lit de poudre (cm)

Les mesures effectuées pour l'étude ont utilisé une porosité du lit de poudre ε=0,58. La masse de poudre ajoutée pour les essais est calculée grâce à la relation (II-3), en fonction des paramètres géométriques de la cellule de mesure.

Pour cette méthode de mesure de la surface spécifique, deux finesses sont distinctes si leurs valeurs sont différentes d'au moins 100 cm²/g.

La finesse est tracée en fonction de la durée de broyage, ce qui permet d'évaluer l'évolution de l'efficacité au cours de l'opération. L'« écart de finesses » est calculé d'après la formule (II-4) :

$$\Delta S_{\%} = \left(\frac{S_{témoin} - S_{a.m.}}{S_{témoin}} \right) \times 100 \qquad \text{(II-4)}$$

avec :

$\Delta S_{\%}$: écart de finesses (en % de la finesse du témoin)

$S_{témoin}$: finesse du témoin (cm²/g)

$S_{a.m.}$: finesse du clinker broyé avec un agent de mouture (cm²/g)

L'écart de finesses permet d'évaluer l'amélioration du rendement de broyage apportée grâce à l'ajout d'un agent de mouture.

2.2. Mesure de l'aire spécifique par la méthode BET

Cette caractérisation est effectuée pour compléter les mesures des finesses. En effet, la méthode de Blaine n'atteint la surface spécifique que par une estimation de la perméabilité d'un lit de ciment compacté. Cela permet d'atteindre les chemins de passage de l'air à travers la poudre, ce qui revient à considérer une enveloppe du grain superficielle (figure II-12 a). Par ailleurs l'aire spécifique mesurée par la méthode BET est obtenue par l'adsorption d'un gaz (azote ou krypton) à la surface de la poudre. Cela permet de couvrir toute la surface des grains

de poudre accessible au gaz (figure II-12 b). Ces deux types de mesures donnent donc des informations différentes sur la poudre.

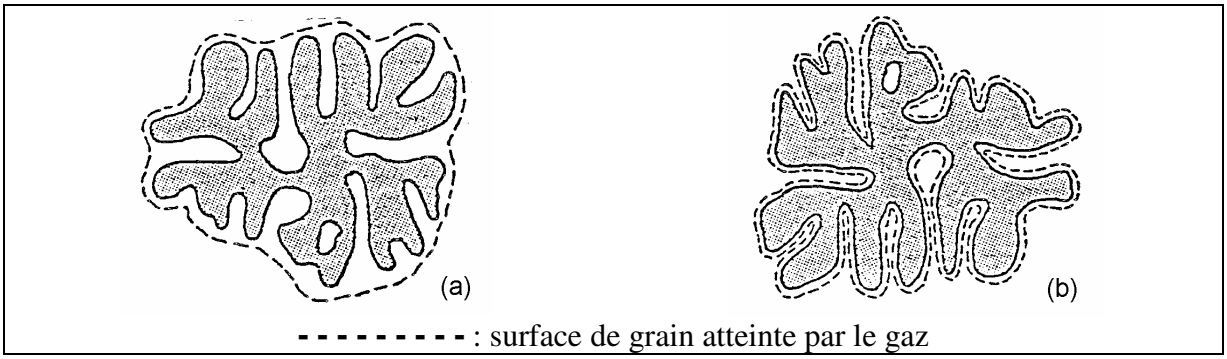


Figure II-12 : Surface d'un grain de poudre ou d'un agglomérat, accessible pour la méthode de Blaine (a) et pour la méthode BET (b) (source B. Guilhot, cours sur la fragmentation et le broyage, 1990)

Avant l'analyse des échantillons, tous les gaz adsorbés à la surface de l'échantillon sont évacués pour ne pas fausser la mesure. Ici, le dégazage de chaque échantillon est fait à 70°C pour qu'il soit plus rapide. Dans le cas du clinker, le gaz d'adsorption utilisé pour l'analyse est le krypton, dont la grosseur des molécules est compatible avec les faibles surfaces du clinker broyé.

Dans cette étude sur le broyage, les mesures d'aires spécifiques BET sont évaluées soit pour toutes les durées de broyage, soit pour des durées de broyage ponctuelles. Dans le premier cas la méthode BET remplace la méthode de Blaine pour vérifier l'efficacité du broyage. Par exemple, dans le cas de broyage de calcaire, présenté dans le chapitre IV, la méthode BET est plus adaptée car les aires spécifiques (BET) sont au moins dix fois plus grandes que pour le clinker. Donc, bien que la méthode Blaine soit possible sur le calcaire, avec le bon étalonnage de l'appareil utilisant un étalon normalisé de calcaire, la méthode BET a été choisie dans le cas du broyage de ce matériau. Dans le cas de mesures ponctuelles, il s'agit de comparer les deux méthodes, BET et Blaine, pour vérifier si elles aboutissent à une même conclusion sur l'efficacité de broyage des échantillons.

2.3. Analyses granulométriques

Dans les cimenteries, les mesures de la répartition granulométrique du ciment sont effectuées en ligne avec des appareils exploitant la diffusion de la lumière fournie par un laser, par les grains de poudre dispersés. Le milieu de dispersion peut être un liquide ou l'air.

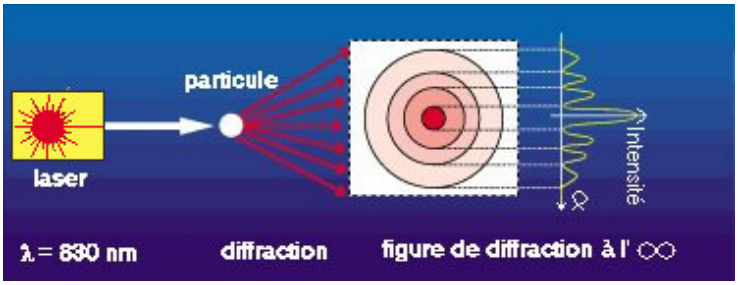


Figure II-13 : Interaction lumière-particule ; figure de diffraction

Lorsque la lumière interagit avec un grain solide, elle subit une diffusion. La lumière diffusée est la somme de trois composantes : la réfraction, la réflexion et la diffraction (figure II-13). Une figure de diffraction est obtenue à l'infini.

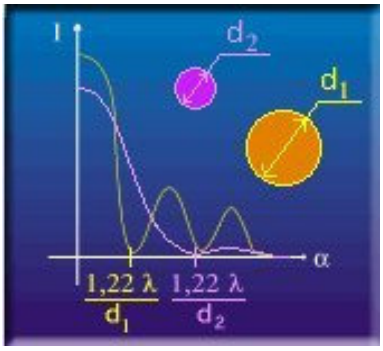


Figure II-14 : Effet de la taille d'une particule sur la figure d'interférence

Le profil d'intensité diffractée n'est autre qu'une figure d'interférence. Elle donne des informations sur la taille des particules de poudre contenues dans le milieu dispersant. Plus une particule est grosse, plus le premier minimum est obtenu pour un angle α faible (figure II-14).

Dans le cas de grosses particules ($d > 1\ \mu m$) opaques, l'interférence provient principalement de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, c'est la *théorie de Fraunhofer* qui permet de déterminer la courbe de distribution granulométrique de la poudre. Dans le cas de fines particules (la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde du laser) ou de particules transparentes, les phénomènes de réfraction et de réflexion interviennent dans l'intensité diffusée. La *théorie de Mie* est alors nécessaire, et prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu de dispersion.

Dans cette étude du broyage du clinker, un indice de 1,65 a été utilisé dans le logiciel de traitement des granulomètres Coulter LS130 et Malvern Mastersizer 2000. Il s'agit de l'indice de réfraction correspondant à un ciment courant.

Remarque : Dans cette technique de mesure, la taille des particules est assimilée au diamètre d'une sphère équivalente. Cette particularité est à prendre en compte pour interpréter les courbes de répartitions granulométriques des poudres étudiées. En effet, si la forme des grains individuels s'éloigne de la sphère, les tailles déterminées par la mesure pourront être soit très faibles (exemple : dimension la plus petite pour un grain aciculaire) ou très importantes. Une étude morphologique au microscope est utile pour compléter l'étude granulométrique.

Les mesures effectuées en ligne dans les cimenteries utilisent un granulomètre dispersant le ciment en voie sèche. Ce milieu de dispersion a l'avantage de permettre une mesure rapide par rapport à la voie liquide. En effet, l'échantillon circule rapidement vers la cellule de mesure grâce à l'application d'une dépression dans l'appareil. De plus, il ne nécessite pas la présence d'un opérateur pour le nettoyage de l'appareil. En effet le circuit en voie sèche s'encrasse peu par rapport au circuit en voie liquide. Ce dernier nécessite souvent un nettoyage fastidieux avant de réaliser un nouvel essai. Les mesures en voie sèche réalisées dans cette étude utilisent un granulomètre Malvern Mastersizer 2000, avec des pressions de dispersion de l'ordre de 3,5 bar, bien adaptées pour les ciments en particulier.

Cependant, les mesures en voie liquide ont été utilisées ici. Ce milieu ne représente pas l'environnement de la poudre lors de son broyage, donc il ne peut pas témoigner de son état d'agglomération dans l'air. Cependant la voie liquide permet d'appliquer des ultrasons à l'échantillon, et de ce fait, elle assure a priori une meilleure désagglomération que la voie sèche. Il est donc possible d'observer plus finement les particules individuelles de la poudre broyée. Ici, la comparaison des quantités de particules les plus fines produites à un certain stade de broyage, pour le témoin et la poudre broyée avec les agents de mouture, est un moyen de vérifier l'efficacité de ces produits. D'ailleurs, les agents de mouture agissent souvent en produisant davantage de fines particules par rapport à la poudre broyée seule. Par exemple le broyage de clinker avec un ajout de triéthanolamine accroît la quantité de poussières produites de 50 à 70 % [Scheibe *et al.*, 1974].

Lors d'une mesure en voie liquide, quelques grammes de poudre sont dispersés dans l'éthanol ou dans l'eau qui circule selon une boucle fermée dans le granulomètre. Dans le cas des essais sur le clinker, l'éthanol à 96,2% est employé afin de ne pas le dissoudre ni l'hydrater.

2.4. Microscopie électronique à balayage : MEB et MEB-FEG

Ces analyses permettent d'observer non seulement les formes et les tailles de grains du clinker broyé, mais aussi l'état d'agglomération de la poudre pour une certaine étape du broyage.

Deux types de microscopes ont été utilisés : le MEB classique et le MEB-FEG (Field Emission Gun = canon à émission de champ). Le canon à électrons du FEG est constitué d'une pointe de tungstène recouverte de zircone, générant un faisceau d'électrons beaucoup plus fin que le filament de tungstène d'un MEB classique. Cela explique que le MEB-FEG est capable de détecter des particules nanométriques. Ici il est utilisé afin d'observer les plus fines particules produites grâce au broyage.

Le clinker broyé est déposé sur un porte-échantillon constitué d'un cylindre en acier sur lequel une pastille adhésive est apposée (figure II-15). Il faut veiller à ne pas ajouter trop de poudre afin de distinguer correctement les grains des agglomérats. L'ensemble des porte-échantillons à analyser est métallisé à l'or selon une couche d'épaisseur suffisamment fine pour ne pas modifier la topographie de la couche de grains.



Figure II-15 : Echantillon préparé pour les analyses
en microscopie électronique à balayage

3. Détermination de la durée de broyage maximale et du pourcentage d'agent de mouture à ajouter

Pour déterminer les durées de broyage et choisir la quantité "m" d'agent de mouture à ajouter, des essais préliminaires ont été effectués avec le broyeur planétaire (tableau II-3).

Tableau II-3 : Paramètres des broyages préliminaires

Nombre et tailles des billes en acier par bol	50 billes de diamètre 10 mm +10 billes de diamètre 20 mm
Masse de billes par bol	520 g
Masse de clinker par bol	100 g
Masse de billes/masse de clinker, r	r = 5,2
Taille des bols en acier inox	250 mL
Taux de remplissage du bol par les billes	27%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	40%
Densité du clinker	3,06 g/cm^3
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, Ω	250 tr/min
Durées de broyage	30 min, 60 min
Echantillons	témoin clinker + m% Mi clinker + m% de F

3.1. Détermination des durées de broyage

Il est possible de fixer les durées maximales de broyage d'après les observations de l'état d'agglomération du clinker broyé sur le milieu de broyage. En effet, lorsque le temps de broyage est élevé, la fine poudre produite a tendance à adhérer sur le milieu de broyage, c'est-à-dire sur les parois verticales des bols et la surface des billes (figure II-16, a et b). Cela se produit à cause du tassement imposé à la poudre par le milieu de broyage. De plus pour des conditions de broyage très énergétiques avec beaucoup de corps broyants par rapport à la poudre par exemple, le phénomène appelé colmatage se produit. Dans ce cas la poudre reste agglomérée au fond des bols (figure II-16 c) et ce phénomène empêche la poursuite du broyage. Dans le cas des broyages réalisés en présence de Mi, ce phénomène est plus marqué qu'en présence de la formulation F (tableau II-4).

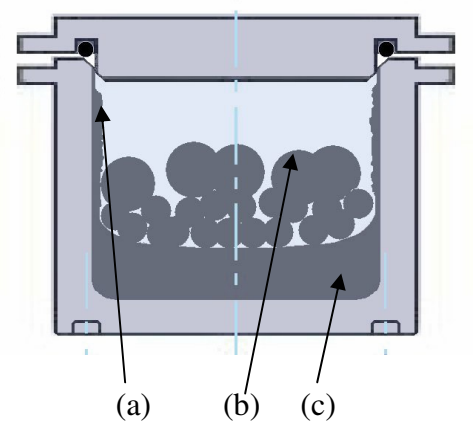


Figure II-16 : Adhérence du broyat sur les parois verticales d'un bol en acier (a) et sur les billes (b). Colmatage du fond du bol par le broyat (c).

Tableau II-4 : Observations de broyage : adhérence et colmatage de la poudre sur l'acier :
"-" = pas d'accrochage,
"+" = accrochage modéré,
"++" = accrochage très prononcé,
"+++" = accrochage de toute la poudre.

Mi	adhérence de poudre/billes et parois du bol	colmatage au fond du bol	Formulation F	adhérence de poudre/billes et parois du bol	colmatage au fond du bol
t= **30 min** de broyage	+	+	t= **30 min** de broyage	+	-
t= **60 min** de broyage	+++	+++	t= **60 min** de broyage	++	+

Des durées de broyage intermédiaires sont choisies afin de suivre l'évolution de la finesse au cours de l'opération. Ainsi il est possible d'observer précisément l'efficacité relative des deux agents de mouture testés pendant le broyage. Lorsque les conditions de broyage changent, par exemple lorsque le broyeur utilisé est le Dangoumau plutôt que le broyeur planétaire, des essais préliminaires permettent de trouver les durées de broyage adaptées. Ces essais s'appuient donc sur les observations de l'état de colmatage des bols et l'adhérence de la poudre sur le milieu de broyage. Par exemple, pour les conditions des broyages préliminaires présentées dans le tableau II-3, la durée maximale n'excède pas 60 min de broyage, à cause des forts phénomènes de colmatage et d'adhérence observés dans le cas de Mi en particulier.

3.2. Choix de la quantité d'agent de mouture à ajouter au clinker

Des essais ont été réalisés pour déterminer l'effet de la quantité ajoutée de Mi ou de F sur l'efficacité de broyage du clinker pour deux durées de broyage : 30 et 60 min. Il s'agit en fait de déterminer la teneur la plus adaptée d'agent de mouture pour l'ensemble de l'étude. Cette quantité est exprimée en pourcentage de la masse du clinker broyé.

Les différentes quantités de Mi et de F utilisées sont : 0,05% - 0,10% - 0,15% et 0,20% en masse du clinker à broyer. Nous n'avons pas choisi de tester des teneurs supérieures à 0,20%, car celles-ci ne correspondraient pas aux quantités économiquement acceptables en industrie.

Les finesses obtenues pour les essais de 30 et 60 min de broyage ont été reportées sur les courbes de la figure II-17.

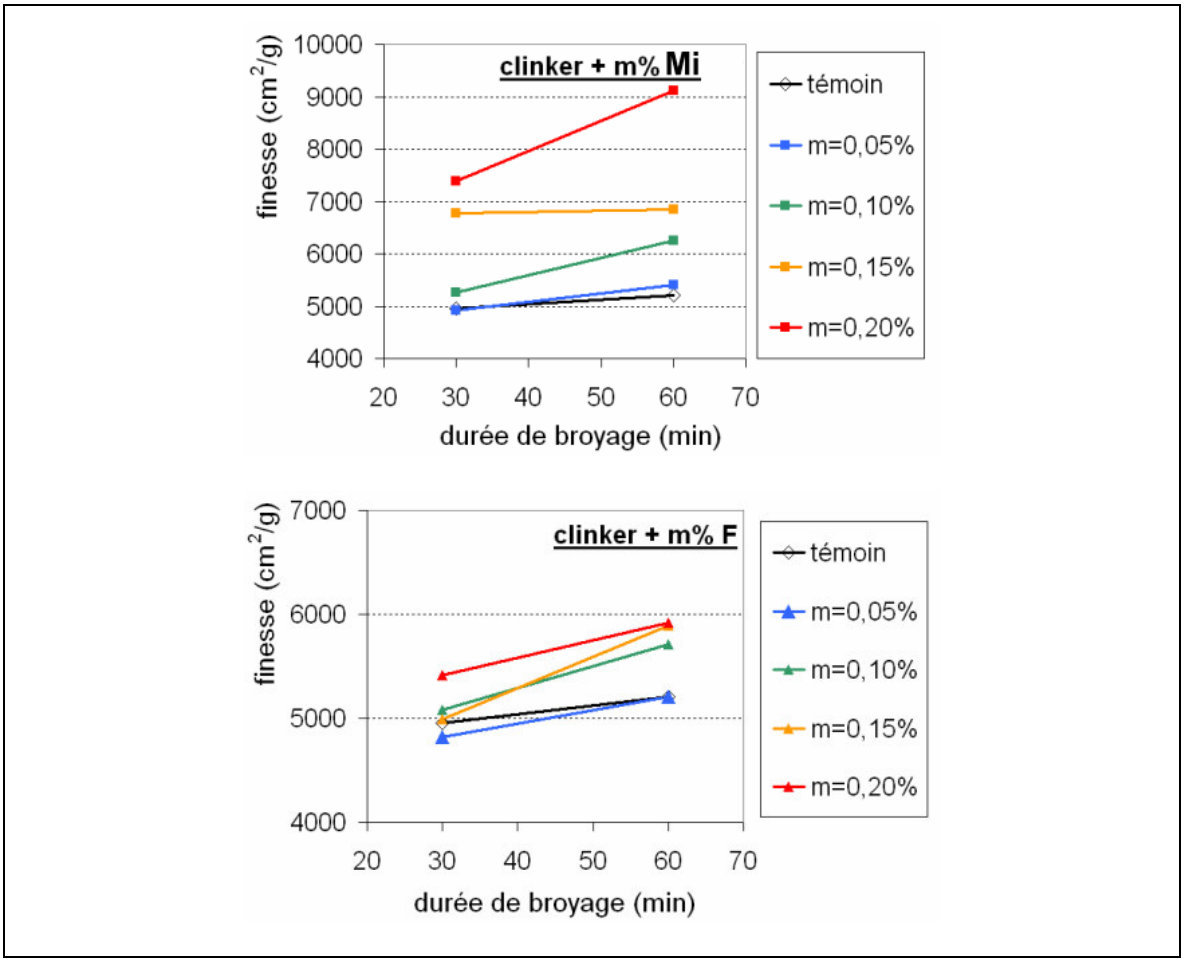


Figure II-17 : Valeurs des finesses pour le clinker broyé 30 et 60 min avec m% de Mi ou de F

Les broyages réalisés avec Mi entraînent une augmentation de la finesse par rapport au témoin pour 30 et 60 min de broyage. De plus, la finesse augmente entre 30 et 60 min, ce qui montre

que le rendement du broyage croit avec la durée. Parmi les quatre quantités d'agent de mouture employées, l'ajout de 0,20% de Mi aboutit à la meilleure efficacité de broyage.

La formulation F ne permet pas d'augmenter la finesse autant que Mi ne le permet. Pour 0,05% en masse de F, la valeur de la finesse est la même que pour le témoin. La teneur en F dans le clinker qui aboutit aux meilleurs résultats s'élève à 0,20%, comme pour Mi. Cet ajout permet d'augmenter de 14% la finesse de la mouture à 60 min par rapport au témoin, alors que 0,20% de Mi l'augmente de 75% (figure II-18). Pour les deux agents de mouture, l'efficacité de broyage croît lorsque leur quantité augmente de 0,05% à 0,20%.

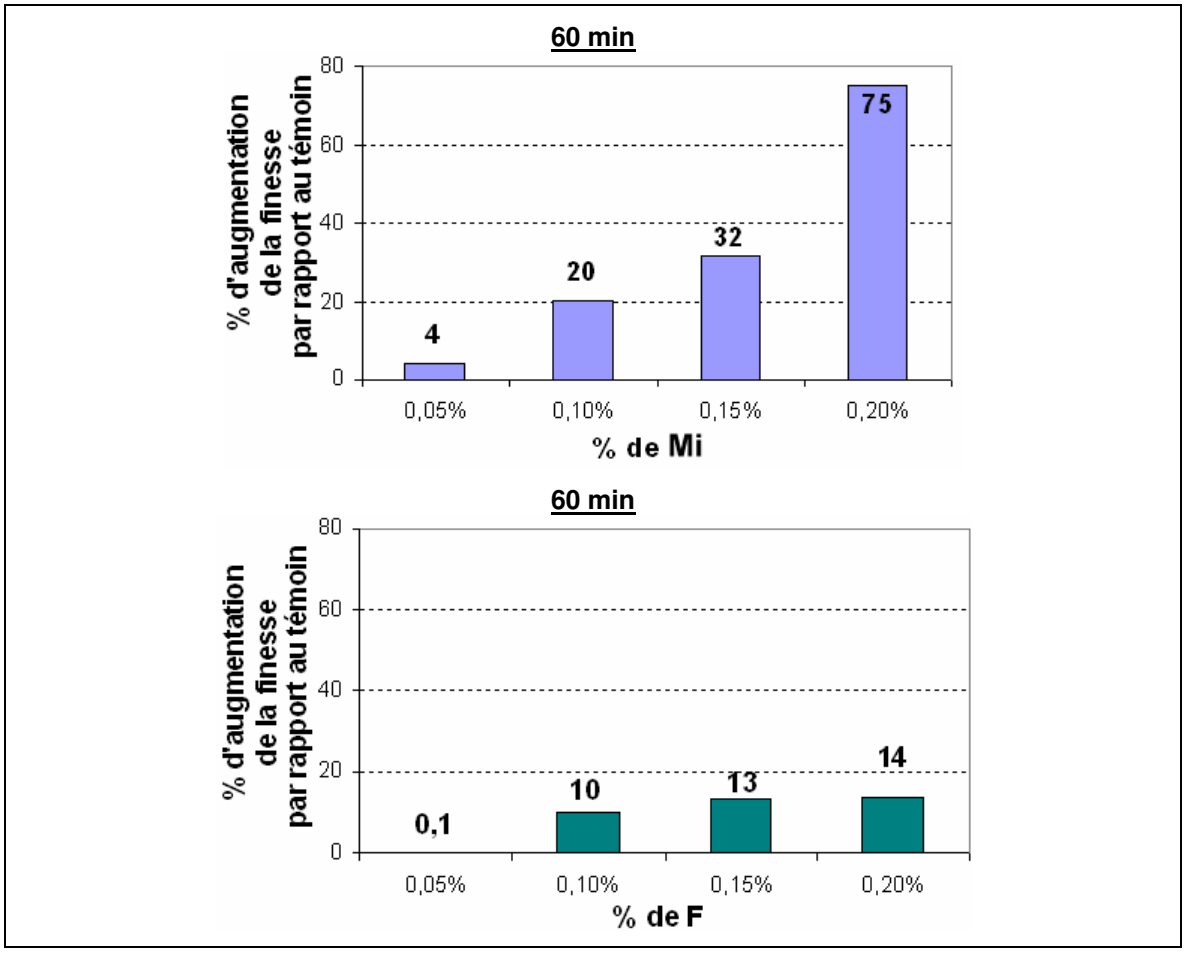


Figure II-18 : Ecarts entre le témoin et le clinker broyé avec m% de Mi ou de F

En conclusion, **la quantité choisie est de 0,20% d'agent de mouture pour Mi et F** car elle aboutit aux meilleures efficacités de broyage.

Conclusions

L'ensemble des moyens mis en œuvre :

- reproduit le type de broyage rencontré dans les broyeurs à clinker industriels en incluant des parois en acier et des corps broyants sphériques en acier. Cependant, les types de broyeurs utilisés ne permettent pas de travailler en circuit fermé car ils ne possèdent pas de système d'évacuation des plus fines particules. Par conséquent, le phénomène de colmatage des bols par le broyat se produit lorsque le broyage est suffisamment efficace pour créer beaucoup de fines particules. Par ailleurs, ce phénomène permet de déterminer la durée maximale de broyage à suivre dans chaque type de conditions.

- permet de comparer l'efficacité relative des broyages, en évaluant le degré de finesse atteint par la poudre au cours de l'opération. De plus, l'analyse permettant de mesurer la finesse Blaine et la granulométrie laser sont des méthodes simples couramment employées industriellement pour le contrôle du ciment.

Ce protocole opératoire est appliqué dans la suite de l'étude, afin d'analyser le comportement des agents de mouture, Mi et F, dans des essais utilisant différentes conditions de broyage avec des broyeurs planétaires.

Références

Blaine, R.L., ASTM Bull., 123, 51 (1943).

Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K., Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling, Materials science and engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, A332, pp 75-80 (2002).

Scheibe W., Dombrowe, H., Hoffmann, B., Quelques problèmes de l'utilisation d'adjuvants de broyage dans l'industrie cimentière, Cement and Concrete Research, V4, N2, pp 289-298 (1974).

Venuat, M., Les agents de mouture et les économies d'énergie, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, N744, pp 285-289 (1983).

CHAPITRE III. ETUDE COMPARATIVE DE L'EFFICACITE DE DEUX AGENTS DE MOUTURE (MI ET FORMULATION F) SUR LE BROYAGE DU CLINKER

Introduction

Les premiers broyages de clinker utilisant Mi et la formulation F ont été réalisés dans le laboratoire CTG de Bergame du groupe Italcementi. Ils ont utilisé un broyeur planétaire de type Fitsch Pulverisette V. Ces broyages sont à l'origine de la recherche présentée ici. Les essais ont mis en évidence l'efficacité de la formulation F et son comportement différent de celui de Mi. Les résultats de ces essais sont développés dans le début de ce chapitre.

Pour les broyages suivants réalisés à Saint Etienne, nous avons également utilisé un broyeur planétaire, en exploitant la possibilité de régler plusieurs paramètres de broyage, afin d'agir sur l'efficacité de cette opération. Les paramètres qui ont été étudiés agissent sur l'énergie de broyage, et sur le type d'interaction entre le milieu de broyage et la poudre :

- l'énergie de broyage mise en jeu est fonction du rapport de la masse de billes à celle du clinker et de la vitesse de rotation du plateau.

- le type d'interaction « milieu de broyage-poudre » dépend de la nature du matériau constitutif des bols de broyage et des corps broyants.

A la suite des essais, l'efficacité du broyage en fonction de la durée est évaluée principalement grâce à la mesure de la finesse Blaine. Les analyses telles que la mesure de l'aire spécifique par la méthode BET et la granulométrie laser servent principalement à vérifier ponctuellement la cohérence des résultats des mesures de la finesse.

1. Broyeur planétaire, milieu de broyage en acier inox

1.1. Effet des agents de mouture pour deux types de broyeurs

Ces broyages ont permis d'étudier l'effet de Mi et de F sur le broyage du clinker, dans deux broyeurs planétaires, le Fritsch Pulverisette V noté P-V et le Retsch PM400 (tableau III-1). Le P-V a été employé par Pierre Cassat pour réaliser les essais au CTG de Bergame. Le broyeur PM400 a été utilisé pour les essais de Saint Etienne.

Les essais réalisés à Saint Etienne ont aussi permis d'examiner l'effet de l'ajout simultané de 0,2% de Mi et de 0,2% de F sur le broyage du clinker.

Tableau III-1 : Paramètres de broyage pour les essais utilisant deux broyeurs planétaires

Laboratoire	**CTG Bergame**	**SPIN Saint Etienne**
Type de broyeur	**Fritsch pulverisette V (P-V)**	**Retsch PM400**
Echantillons	témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F	témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F clinker + 0,2% Mi + 0,2% F
Rayon du plateau, R	**125 mm**	**150 mm**
Volume des bols en acier	250 mL	250 mL
ω/Ω	**-1,2**	**-1,0**
Nombre et taille des billes en acier par bol	50 billes de diamètre 10 mm +10 billes de diamètre 20 mm	50 billes de diamètre 10 mm +10 billes de diamètre 20 mm
Rapport exprimé en pourcentage du rapport critique (voir tableau II-2) (*)	**71% (billes de 10 mm)** **64% (billes de 20 mm)**	**53% (billes de 10 mm)** **47% (billes de 20 mm)**
Masse de billes par bol	520 g	520 g
Masse de clinker par bol	100 g	100 g
Masse billes/ masse clinker, r	r =5,2	r =5,2
Taux de remplissage des bols par les billes	27%	27%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	40%	40%
Densité du clinker (**)	**3,3 g/cm^3**	**3,1 g/cm^3**
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, Ω	250 tr/min	250 tr/min
Durées de broyage (***)	10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min	10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min

(*) Le rapport ω/Ω utilisé par le P-V est plus proche du rapport critique que ne l'est celui du broyeur PM400. Donc le broyeur du CTG présente un régime de broyage légèrement plus énergétique que celui du broyeur utilisé au centre SPIN [Mio *et al.*, 2002].

(**) Deux lots différents de clinker de l'usine Calcia de Gargenville sont utilisés.

(***) Pour pouvoir suivre l'évolution de la finesse au cours du broyage, des prélèvements de clinker ont été réalisés toutes les 10 min selon le protocole suivant :

- le vidage des bols est effectué pour procéder aux prélèvements,
- 2,5 g de poudre sont prélevés dans chaque bol,
- 2,5 g de clinker concassé à 2,5 mm sont ajoutés dans chaque bol avant de relancer le broyage pour 10 min de plus.

Dans la suite de l'étude, qui met le plus souvent en jeu des bols plus petits de 125 mL, ce type de prélèvement a été abandonné. En effet, comme la masse de clinker s'élève seulement à 50 g

ou 20 g dans les bols de 125 mL, le fait de prélever 2,5 g de clinker broyé et de le remplacer par la même masse de clinker concassé, a une influence marquée sur le broyage. Donc dans la suite de l'étude, nous avons réalisé un broyage par durée, plutôt que d'effectuer ces prélèvements.

1.1.1. Evolution de la finesse avec la durée de broyage

a- Broyages effectués avec le broyeur P-V (laboratoire CTG de Bergame)

Les résultats obtenus par P. Cassat lors de l'étude de l'évolution de la finesse avec la durée de broyage sont représentés sur la figure III-1. Pour le clinker témoin, la finesse augmente jusqu'à 30 min de broyage pour atteindre une valeur limite de 6000 cm²/g. Au-delà de 30 min, la finesse ne peut plus augmenter car le bol est colmaté par le clinker broyé.

Les deux agents de mouture testés agissent de manière différente sur l'efficacité du broyage :

- **La finesse du clinker broyé avec Mi double entre 20 et 30 min de broyage,** pour atteindre une valeur limite de 9000 cm²/g. Comme pour le témoin, les essais pour les durées supérieures à 40 min n'ont pas été réalisés car le colmatage des bols empêche le broyage de se poursuivre.

- **Entre 10 et 20 min, F est inefficace** et ne permet pas d'obtenir des finesses aussi élevées que pour le témoin. En revanche, l'utilisation de F permet d'augmenter la finesse entre 30 et 60 min de broyage. Après un broyage de 40 min avec cet agent de mouture, le bol n'est pas sujet à un colmatage prononcé, ce qui permet de poursuivre l'opération. **La formulation F est très efficace pour les durées supérieures à 40 min et permet d'atteindre des finesses plus grandes que celles du clinker broyé avec Mi.**

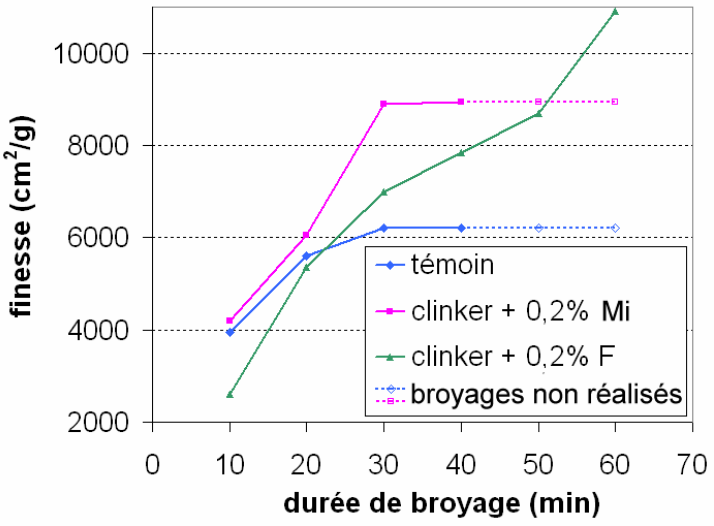


Figure III-1 : Evolution de la finesse du clinker avec la durée de broyage ; broyeur P-V

La formulation F permet à l'écart de finesses d'augmenter très rapidement à partir de 30 min de broyage (tableau III-2). C'est entre 20 et 30 min de broyage que l'écart de finesses obtenu grâce à Mi augmente le plus.

Donc l'utilisation de la formulation F permet d'augmenter continûment la finesse du clinker entre 30 et 60 min. En revanche, l'ajout de Mi n'assure l'augmentation intéressante du rendement qu'entre 20 et 30 min de broyage.

Tableau III-2 : Ecarts de finesses obtenus pour le clinker broyé au CTG de Bergame

durée broyage (min)	clinker+0,2%Mi	clinker+0,2%F
	Ecart de finesses par rapport au témoin (%)	
10	6	-34
20	8	-4
30	44	13
40	44	26
50	44	40
60	44	75

b- Broyages effectués avec le broyeur PM400 (centre SPIN de Saint Etienne)

La finesse du témoin augmente sensiblement jusqu'à 30 min de broyage, puis elle garde une valeur constante d'environ 5000 cm²/g au-delà (figure III-2).

Pour le clinker broyé avec l'un des deux agents de mouture ou leur mélange, la finesse croît continûment entre 10 et 60 min de broyage, selon des courbes de même allure. **Ces agents de mouture permettent de faire croître fortement la finesse d'environ 40%, entre 10 et 20 min**. Puis la pente positive des courbes de finesse diminue progressivement après 20 min de broyage.

Quelle que soit la durée du broyage, l'ajout de Mi permet d'obtenir des finesses supérieures à celles qui sont atteintes avec F. Par exemple, en fin de broyage, la finesse atteint 8800 cm²/g avec Mi et 6600 cm²/g avec F.

L'ajout simultané de 0,2% de chaque agent de mouture permet d'obtenir le même rendement de broyage que l'utilisation de 0,2% de Mi. En revanche, le phénomène de colmatage des bols est plus modéré dans le cas du mélange de Mi et de F. Ainsi la formulation F contenue dans ce mélange permet de diminuer le phénomène d'adhérence des particules de clinker sur les parois des bols. Mais cette propriété ne permet pas d'obtenir un broyage plus efficace du point de vue de la finesse par rapport à celui qui met en jeu Mi seul.

Cette série d'essais dans le broyeur PM400 n'a pas permis de reproduire le comportement de la formulation F observé dans le P-V au CTG. **Pour les essais de Saint Etienne dans le PM400, cet agent de mouture F :**

- présente un effet positif dès le début du broyage,

- ne permet pas d'augmenter la finesse après 40 min de broyage aussi fortement que dans cas du broyeur du CTG.

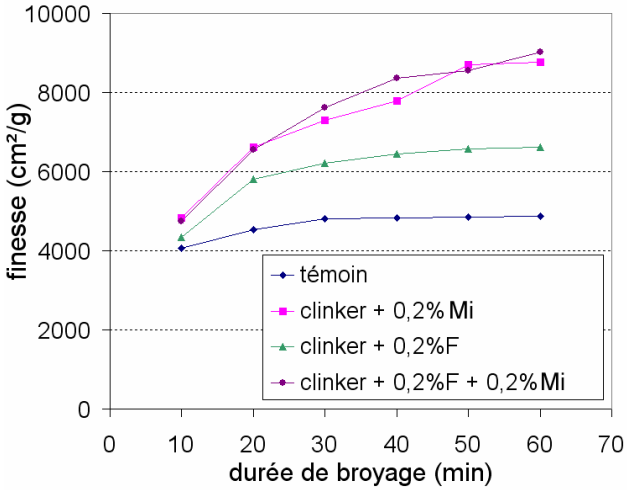


Figure III-2 : Evolution de la finesse du clinker avec la durée de broyage, en présence ou non d'agents de mouture ; broyeur PM400

D'autres différences par rapport aux résultats obtenus avec le broyeur P-V sont visibles grâce à l'étude des écarts de finesses (tableau III-3), **pour Mi :**

- le gain de rendement de broyage entre 10 et 20 min augmente sensiblement, alors qu'il était resté constant et faible pour les broyages réalisés au CTG (tableau III-2),

- le gain de rendement continue de croître entre 20 et 60 min. Ceci est lié au fait que le phénomène de colmatage des bols est moins précoce que dans les essais avec le broyeur du CTG.

- l'écart de finesses atteint des valeurs élevées autour de 80%, très supérieures aux valeurs de 45% obtenues avec le broyeur du CTG. **Donc dans ce broyeur planétaire utilisé à Saint Etienne, lorsque Mi est ajouté au broyage du clinker, le gain de finesse atteint par rapport au témoin est plus élevé que celui obtenu au CTG.**

Tableau III-3 : Ecarts de finesses obtenus pour le clinker broyé au centre SPIN de St Etienne

Durée broyage (min)	clinker+0,2%Mi	clinker+0,2%F	clinker+0,2%Mi +0,2%F
	Ecart de finesses par rapport au témoin (%)		
10	19	7	17
20	46	28	45
30	52	29	58
40	61	33	73
50	79	35	76
60	80	36	85

1.1.2. Mesure de l'aire spécifique BET

L'objectif de ces analyses est de comparer les valeurs d'aire spécifique BET obtenues avec les finesses mesurées par la méthode de Blaine. Les échantillons analysés par la méthode BET sont ceux qui ont subi le broyage le plus long, c'est-à-dire 40 ou 60 min.

a- Broyages effectués avec le broyeur P-V (CTG)

Les aires spécifiques BET mesurées sur le clinker broyé avec ou sans agent de mouture sont représentées sur la figure III-3.

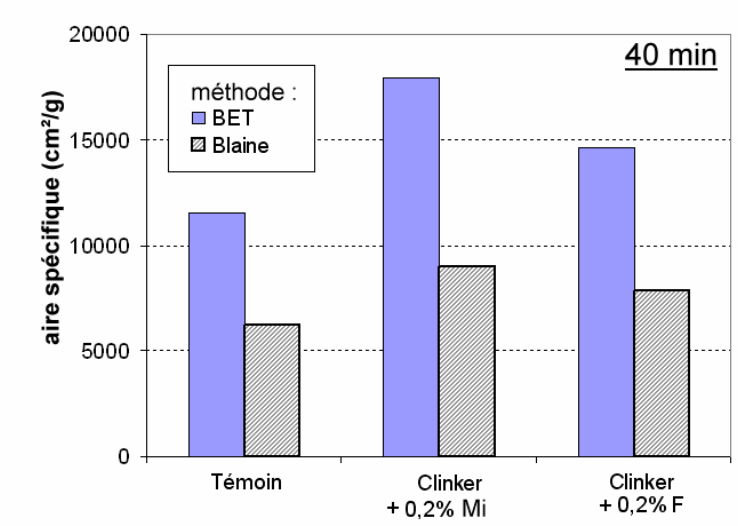


Figure III-3 : Broyages de clinker pendant 40 min ; comparaison des mesures de l'aire spécifique réalisées selon les deux méthodes, BET et Blaine ; broyeur P-V

Les résultats montrent que l'aire spécifique du témoin broyé 40 min est plus faible que celle du clinker broyé avec un agent de mouture. Donc **Mi et F sont efficaces pour améliorer le rendement de broyage du clinker.**

La surface BET du clinker broyé 40 min avec Mi est plus grande que celle du clinker broyé 40 min avec F. Or la finesse montre la même tendance. Donc **les mesures utilisant la méthode BET confirment que Mi est plus efficace que F pour 40 min de broyage.**

b- Broyages effectués avec le broyeur PM400 (SPIN)

Pour 60 min de broyage, c'est dans l'ordre croissant, Mi seul, puis le mélange des deux agents de mouture, qui permettent d'atteindre les aires spécifiques BET les plus élevées (figure III-4). **La formulation F utilisée seule est efficace, mais moins que les deux autres formulations testées**, ce qui confirme les résultas obtenus avec les mesures de finesse.

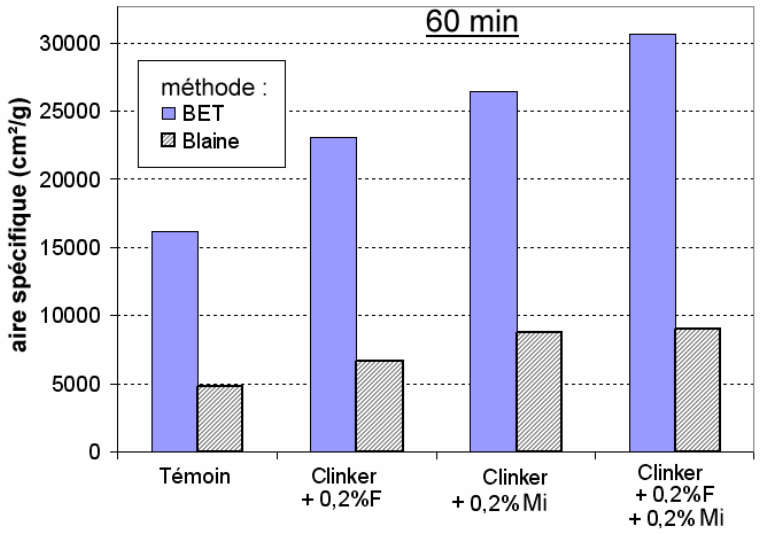


Figure III-4 : Broyages de clinker pendant 60 min ; comparaison des mesures de l'aire spécifique réalisées selon les deux méthodes, Blaine et BET ; broyeur PM400

1.1.3. Analyses granulométriques

Dans cette partie, les analyses ont été réalisées avec le granulomètre laser Coulter LS130. La poudre de clinker mise en suspension dans de l'éthanol a été désagglomérée à l'aide d'une sonde à ultrasons interne à l'appareil.

a- Broyages effectués avec le broyeur P-V (CTG)

Les poudres caractérisées présentent une distribution granulométrique très large puisqu'elles ont au moins 85% de grains de taille comprise entre 1 et 80 µm. L'efficacité du broyage est vérifiée en comparant la quantité de grains de taille proche de 1,0 µm à celle de grains plus gros de taille voisine de 10 ou 20 µm.

Le clinker broyé le moins efficacement présente une population principale de grains centrée sur une taille supérieure à 10 µm. C'est le cas du témoin et du clinker broyé avec F, pour 40 min de broyage (figure III-5).

Pour les broyages les plus efficaces, la population de grains centrée sur 1,4 µm est majoritaire (figure III-5). Deux essais ont conduit à ce type de distribution granulométrique :

- le broyage utilisant 0,2% de Mi, qui a permis de produire 2,3% de fines particules formant une population centrée sur 1,4 µm à 40 min. Le témoin et le clinker broyé avec F n'en comptent que 1,8% à cette échéance.
- le broyage de clinker avec 0,2% de F pendant 60 min, qui a conduit à la production de 2,6% de particules formant une population centrée sur 1,4 µm. Entre 40 et 60 min de broyage, cet agent de mouture a permis de réduire considérablement la quantité de particules de 10 µm pour produire ces fines particules de taille inférieure à 2 µm.

L'ensemble de ces observations confirme ce qui a été conclu grâce aux résultats de la mesure de la finesse au 1.1.1.a. **En augmentant la production de plus fines particules, les agents de mouture montrent leur efficacité sur le broyage du clinker. La formulation F est surtout très efficace pour 60 min de broyage, car elle permet de produire le clinker le plus fin à cette échéance.**

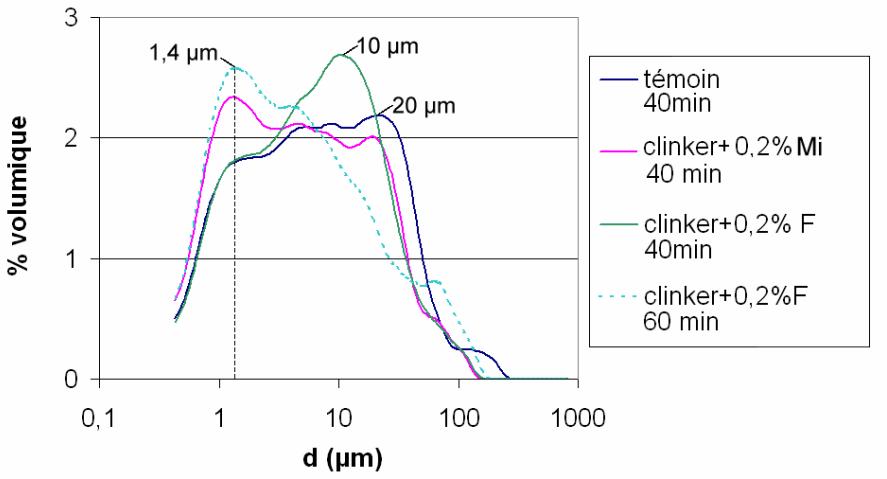


Figure III-5 : Distributions granulométriques en voie liquide sur le clinker broyé 40 ou 60 min ; broyeur P-V

b- Broyages effectués avec le broyeur PM400 (SPIN)

L'observation des distributions granulométriques caractérisées sur le clinker broyé avec 0,2% de Mi confirme que le broyage agit sur la production de fines particules de clinker. En effet, le pourcentage volumique de la population centrée sur 1,2 µm augmente de 1,3 à 1,9% entre 20 et 60 min (figure III-6). Dans le même temps, la population centrée sur 10 µm diminue.

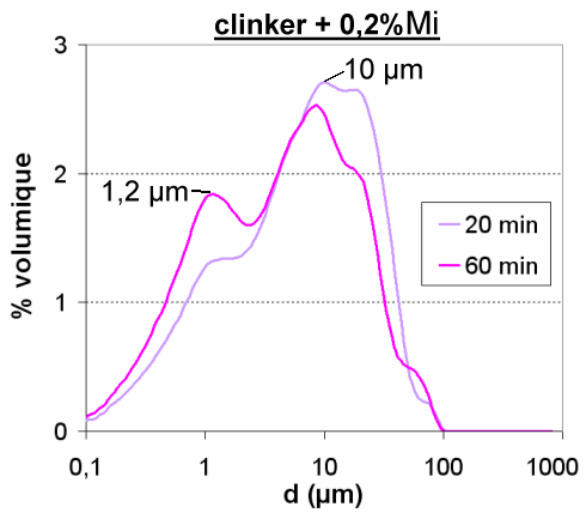


Figure III-6 : Comparaison des distributions granulométriques en voie liquide sur le clinker broyé avec Mi, pour deux durées de broyage ; broyeur PM400

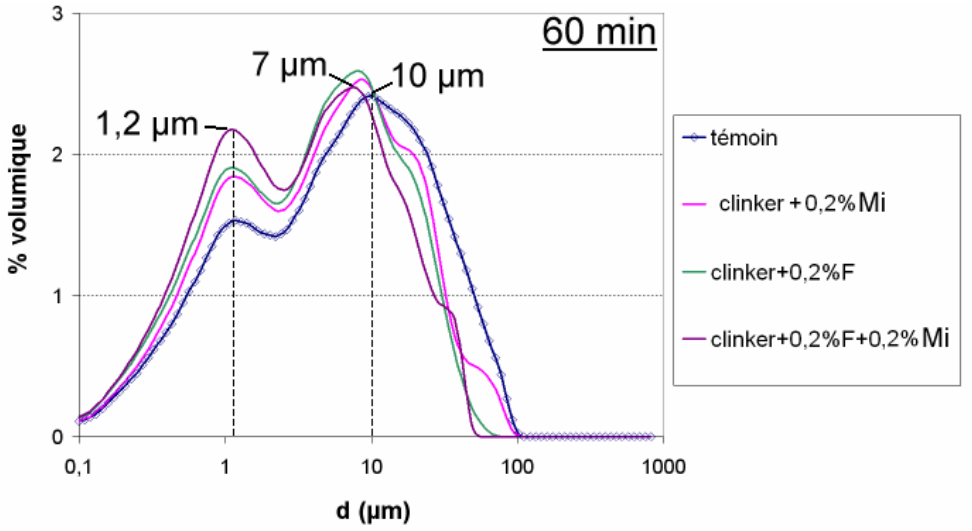


Figure III-7 : Distributions granulométriques en voie liquide sur le clinker broyé 60 min ; broyeur PM400

Les distributions granulométriques en voie liquide des échantillons broyés 60 min présentent deux populations majoritaires (figure III-7). L'une des populations est centrée sur 1,2 µm et, selon le broyage considéré, l'autre est centrée sur une taille située entre 7 et 10 µm.

Le broyage sans agent de mouture est le moins efficace, car la poudre produite possède la plus grande quantité de particules de taille supérieure à 10 µm, et la plus faible quantité de particules de taille voisine de 1,2 µm. A l'inverse, le broyage utilisant le mélange d'agents de mouture est le plus efficace.

Les résultats obtenus pour le clinker broyé avec Mi ou F sont peu différents. En outre, les distributions de ces échantillons sont intermédiaires entre la distribution du témoin et celle du clinker broyé avec le mélange.

Les analyses granulométriques réalisées sur les échantillons élaborés avec le PM400 :

- ont permis de montrer que le mélange d'agents de mouture est le plus efficace pour améliorer le rendement de broyage du clinker,

- ont prouvé l'efficacité de Mi et de F, mais elles ne permettent pas de différencier les effets de chacun.

1.1.4. Microscopie : MEB et MEB-FEG

a- Microscopie électronique à balayage, MEB, sur les échantillons réalisés avec le broyeur PM400 (SPIN)

Les échantillons broyés au centre SPIN ont été analysés par MEB. Comme dans l'étude granulométrique, les clinkers broyés 20 et 60 min avec 0,2% de Mi ont été comparés (figure III-8).

Pour 20 min de broyage, il reste des grains de clinker d'une dizaine de micromètres de diamètre alors qu'aucun grain de ce type n'a été observé dans la poudre broyée 60 min (figure III-8, a et b).

Pour les deux durées de broyage, le clinker broyé contient des agglomérats (figure III-8, c et d). D'après l'ensemble des observations de la surface des échantillons, la poudre est davantage agglomérée à 60 min qu'à 20 min de broyage.

Par conséquent une évolution est observée entre 20 et 60 min de broyage grâce au MEB : le broyage conduit à une réduction de taille efficace du clinker, et l'agglomération est plus prononcée pour 60 min de broyage.

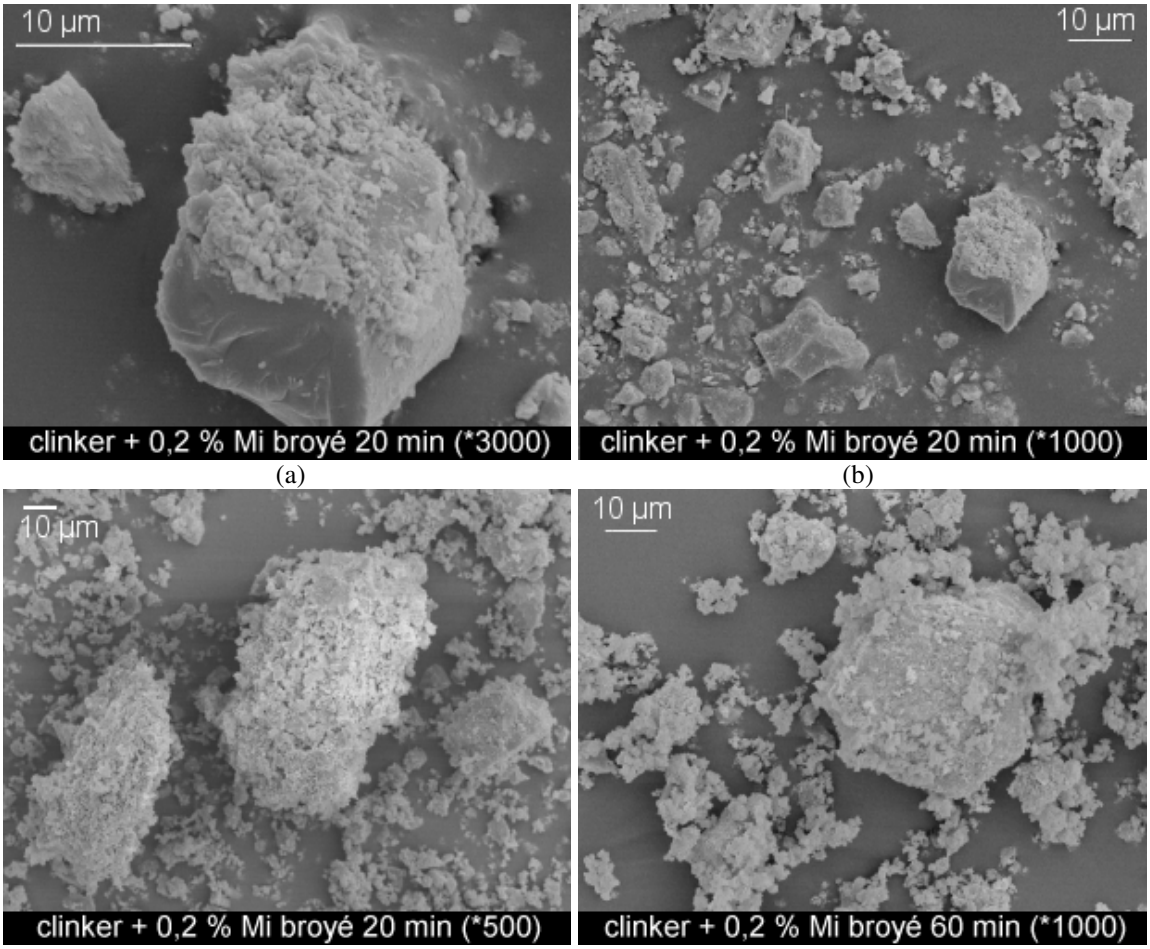


Figure III-8 : Micrographies MEB obtenues sur le clinker broyé 20 min (a ,b ,c) et 60 min (d) avec 0,2% de Mi ; broyeur PM400

Les échantillons de clinker broyé pendant 60 min avec ou sans agent de mouture ont été analysés et comparés (figure III-9).

Tous les échantillons observés ont le même aspect général : le clinker broyé durant 60 min contient des grains micrométriques, qui forment deux sortes d'agglomérats. En effet ceux-ci peuvent avoir une taille de quelques micromètres ou de plusieurs dizaines de micromètres. A part ces caractéristiques, la microscopie ne permet pas de différencier les échantillons quant à leur degré d'agglomération. Toutefois, **les tailles de grains observées au MEB correspondent aux tailles mesurées grâce à la granulométrie laser en voie liquide**.

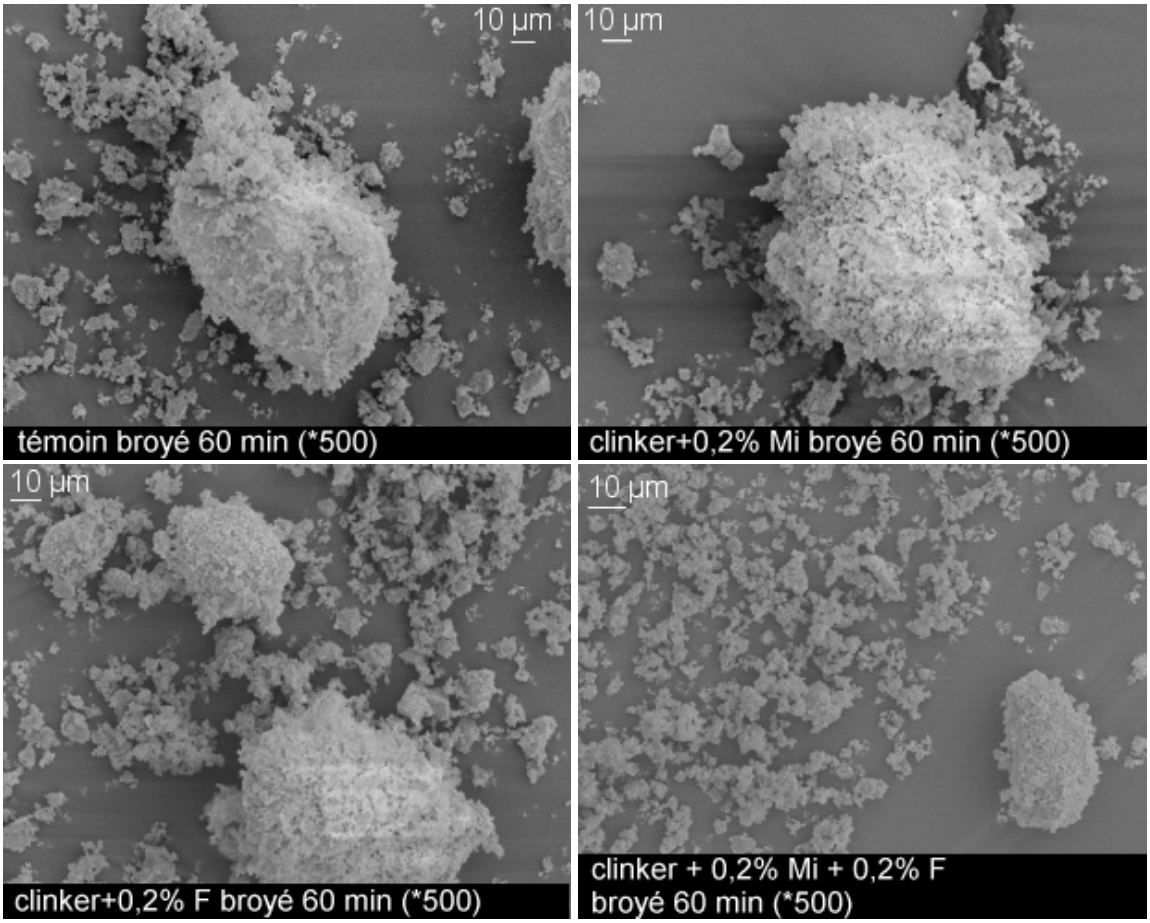
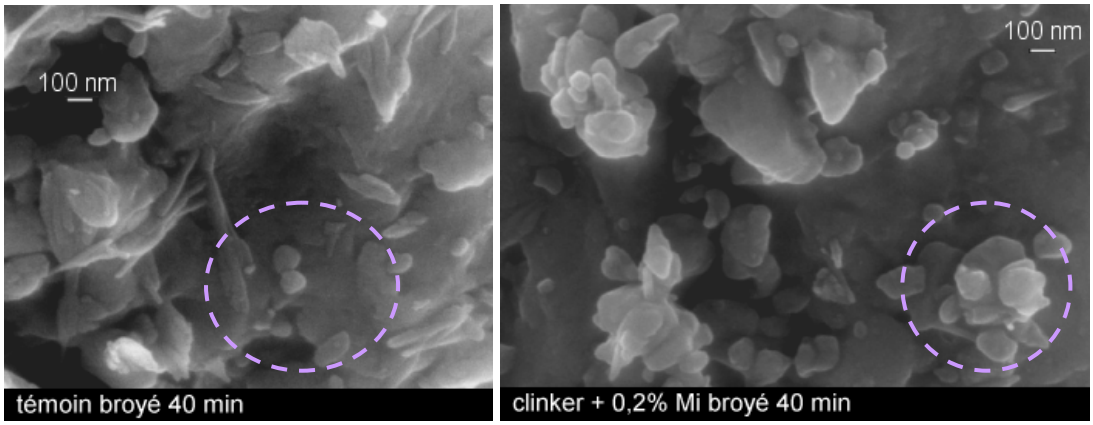


Figure III-9 : Micrographies MEB sur le clinker broyé 60 min avec ou sans agent de mouture ; broyeur PM400

Afin de déterminer la taille des plus fines particules individuelles de clinker produites par le broyage, la microscopie électronique à balayage utilisant un canon à émission de champ (MEB-FEG) a été utilisée. Ce dispositif permet d'observer précisément des détails de quelques nanomètres sur les échantillons.

b- Microscopie MEB-FEG, sur les échantillons réalisés avec le broyeur P-V (CTG)

Les échantillons examinés sont ceux ayant subi le broyage le plus poussé, soit : le témoin et le clinker broyé avec 0,2% de Mi durant 40 min, et le clinker broyé avec 0,2% de F durant 40 et 60 min. D'après les micrographies obtenues, **la poudre comporte des particules très fines de dimensions inférieures à 1 µm**, que les analyses par granulométrie laser ont aussi mis en évidence (figure III-10). **Certaines particules individuelles atteignent 0,1 µm**. Ceci est observé que ce soit pour le témoin ou le clinker broyé avec un agent de mouture. Par conséquent, **ce ne sont pas des grains produits exclusivement grâce à Mi ou à F**.



parties entourées : présence de particules très fines de 0,1 µm

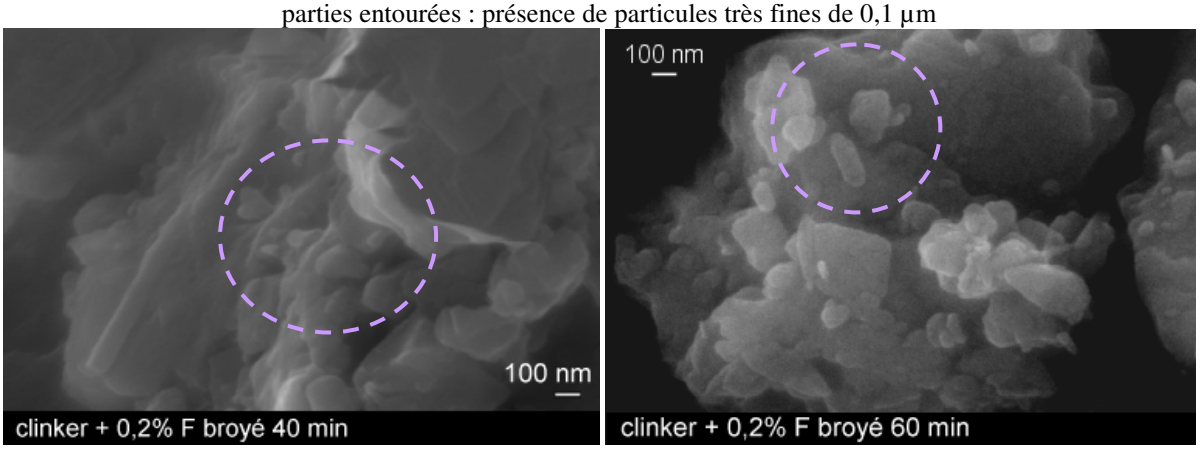


Figure III-10 : Micrographies MEB-FEG obtenues sur le clinker broyé avec ou sans agent de mouture (grossissement =50000) ; broyeur P-V

1.2. Variation du rapport r = m_{billes} / $m_{clinker}$ avec le broyeur PM400

Le rapport de la masse de corps broyants sur la masse de clinker conditionne l'efficacité du broyage. En effet, plus ce rapport augmente à masse de billes constante, plus l'énergie fournie par unité de masse de clinker lors du broyage est grande, si le taux de remplissage du bol de broyage reste inférieur à 50%. Si le bol est trop chargé, le mouvement des corps broyants est gêné, ce qui entraîne une diminution de l'énergie de broyage mise en jeu.

Les deux agents de mouture étudiés sont susceptibles de posséder des effets différents selon le rapport massique r utilisé. Pour tenter de mettre en évidence de telles différences de comportement de Mi et de F, deux rapports r ont été fixés : 18 et 7,2. Les paramètres de broyage sont listés dans le tableau III-4. Les taux de remplissage des bols de broyage utilisés, 43% et 50%, sont favorables au mouvement correct des billes pendant l'opération.

Tableau III-4 : Paramètres de broyage pour les essais utilisant deux rapports massiques r

Masse billes/ masse clinker, r	**r = 18**	**r = 7,2**
Echantillons	témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F	témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F
Type de broyeur	Retsch PM400	Retsch PM400
Nombre et taille des billes en acier par bol	25 billes de diamètre 10 mm +8 billes de diamètre 20 mm	25 billes de diamètre 10 mm +8 billes de diamètre 20 mm
Masse de billes par bol	360 g	360 g
Masse de clinker par bol	**20 g**	**50 g**
Volume des bols en acier	125 mL	125 mL
Taux de remplissage des bols par les billes	37%	37%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	**43%**	**50%**
Densité du clinker	3,1 g/cm^3	3,1 g/cm^3
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, **Ω**	300 tr/min	300 tr/min
Durées de broyage	**5 min, 10 min, 15 min, 20 min**	**10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 60 min**

Remarque : Nous avons fait varier le rapport r en gardant une masse de billes constante, ce qui signifie que l'énergie globale fournie par celles-ci est identique pour les deux rapports étudiés. Mais dans le cas où r =18, l'énergie fournie pour une unité de masse de clinker est supérieure à celle développée lors des broyages utilisant r =7,2.

1.2.1. Evolution de la finesse avec la durée de broyage

a- Essais avec r =18

Cette valeur de r entraîne un colmatage assez rapide des bols par la poudre, surtout pour le clinker broyé avec Mi. Ceci peut indiquer la production d'une grande quantité de fines particules, sujettes à l'agglomération.

D'après ces essais, les deux agents de mouture sont efficaces pour r =18, dès le début du broyage jusqu'à 20 min (figure III-11). **L'efficacité des deux produits est assez proche au cours du broyage.**

Mi permet d'augmenter la finesse de 56% entre 5 et 15 min. Après 15 min de broyage, la finesse augmente moins, ce qui correspond à l'apparition du phénomène de colmatage qui diminue l'efficacité de broyage.

Entre 5 et 20 min, la finesse du clinker broyé avec F croît de façon monotone. A la fin du broyage, le colmatage des bols par le clinker broyé avec F est moins prononcé que celui obtenu avec Mi.

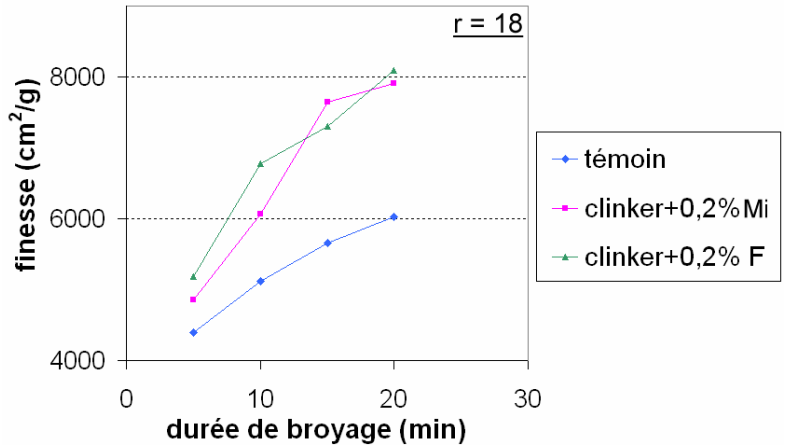


Figure III-11 : Evolution de la finesse du clinker avec la durée de broyage pour r =18

L'écart de finesses obtenu grâce à Mi et à F tend à croître de 5 à 20 min (tableau III-5). Cela montre qu'**au cours de ces broyages, les deux agents de mouture permettent au gain de rendement de broyage par rapport au témoin d'augmenter.**

Tableau III-5 : Ecarts de finesses obtenus pour clinker broyé, r =18

durée broyage (min)	clinker+0,2%Mi	clinker+0,2%F
	Ecart de finesses par rapport au témoin (%)	
5	10	18
10	19	32
15	35	29
20	31	34

b- Essais avec r =7,2

L'utilisation de ce rapport massique a entraîné un colmatage des bols retardé par rapport à r =18, ce qui a permis de poursuivre les broyages au-delà de 20 min. Toutefois, l'essai témoin à 60 min n'a pas été réalisé : dès 40 min, le fond du bol est totalement colmaté par le clinker.

L'ajout de Mi ou de F permet d'améliorer le rendement du broyage, et la finesse évolue de façon analogue avec la durée du broyage pour ces deux agents de mouture (Figure III-12). L'utilisation de ces produits fait croître la finesse de 75 % entre le début et la fin du broyage, pour atteindre des valeurs élevées, supérieures à 9000 cm²/g. Cette valeur de finesse est très supérieure à celle du témoin, qui atteint seulement 4700 cm²/g pour 40 min de broyage.

Une différence est observée entre les deux produits : l'utilisation de Mi entraîne le colmatage des bols assez rapidement. Au-delà de 40 min, ce phénomène empêche la finesse du clinker broyé avec Mi d'augmenter. La formulation F, en prolongeant davantage le broyage du clinker, présente un atout par rapport à Mi. Cette constatation rejoint ce qui a été observé lors des essais au laboratoire CTG utilisant des conditions de broyage différentes (partie 1.1.1).

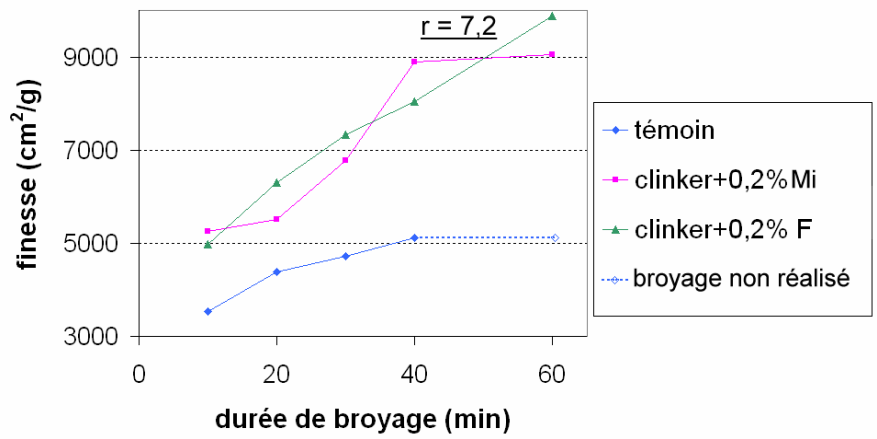


Figure III-12 : Evolution de la finesse du clinker avec la durée de broyage pour r =7,2

L'écart de finesses obtenu grâce aux agents de mouture a tendance à augmenter entre 10 et 60 min de broyage (Tableau III-6). **Donc les deux produits permettent de faire croître le gain de rendement de broyage par rapport au témoin, du début jusqu'à la fin de l'opération**.

Ici, l'écart de finesses atteint des valeurs supérieures à celles qui sont obtenues avec r =18. Par exemple, à 10 min de broyage, pour r =18, l'écart atteint 19% avec Mi et 32% avec F. Pour la même durée, avec r =7,2, il s'élève à 48% avec Mi et à 41% avec F. **Donc les agents de mouture permettent d'améliorer davantage l'efficacité du broyage, lorsque la quantité d'énergie fournie par les billes par unité de masse de clinker diminue**.

Tableau III-6 : Ecarts de finesses obtenus pour le clinker broyé, r =7,2

durée broyage (min)	clinker+0,2%Mi	clinker+0,2%F
	Ecart de finesses par rapport au témoin (%)	
10	48	41
20	26	76
30	43	55
40	74	57
60	77	93

c- Comparaison des deux rapports

La finesse augmente plus sensiblement avec la durée de broyage pour les essais utilisant r =18 (figure III-13). Par exemple pour le témoin, la finesse de 4400 cm²/g mesurée dès 5 min de broyage avec r =18, n'est atteinte qu'entre 20 et 30 min de broyage avec r =7,2. Donc **l'efficacité de l'opération est meilleure lorsque r est grand**. Cela s'explique car dans le cas où r =18, le clinker est soumis à une plus grande énergie par unité de masse pendant le broyage.

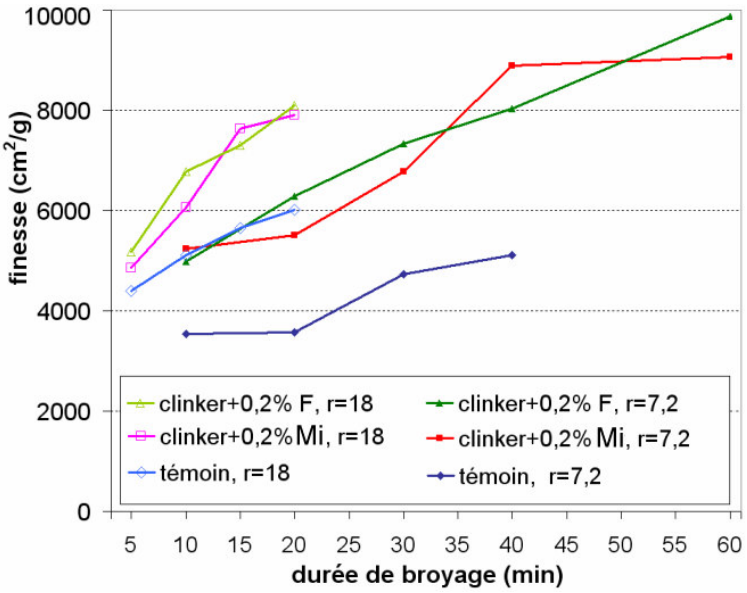


Figure III-13 : Comparaison de l'évolution des finesses du clinker pour r =18 et r =7,2

L'ensemble des mesures des finesses permet de conclure que :

- les broyages sont plus efficaces lorsque r est grand, pour un taux de remplissage du bol ne dépassant pas 50%,

- les agents de mouture améliorent davantage le rendement de broyage lorsque ce rapport diminue.

1.2.2. Analyses granulométriques pour les essais avec r =18

Ces mesures ont été effectuées dans l'éthanol et en utilisant les mêmes conditions de désagglomération que dans la partie 1.1.3. Les distributions granulométriques comportent en volume, plus de 80% de grains entre 1 µm et 80 µm. L'utilisation de Mi et de F permet de produire beaucoup de fines particules centrées sur 1,5 µm en fin de broyage (figure III-14d).

Dès 5 min de broyage, le clinker broyé avec Mi ou F présente davantage de particules centrées sur 25 µm que le témoin (figure III-14a). Puis lorsque la durée de broyage augmente, cette population se réduit, pour en former une autre qui est centrée sur 1,5 µm (figure III-14, b, c et d). Pour le témoin cette population de fines particules augmente très peu. Il présente une large population de grains située entre 5 et 22 µm qui reste supérieure à 2% entre 10 et 20 min de broyage.

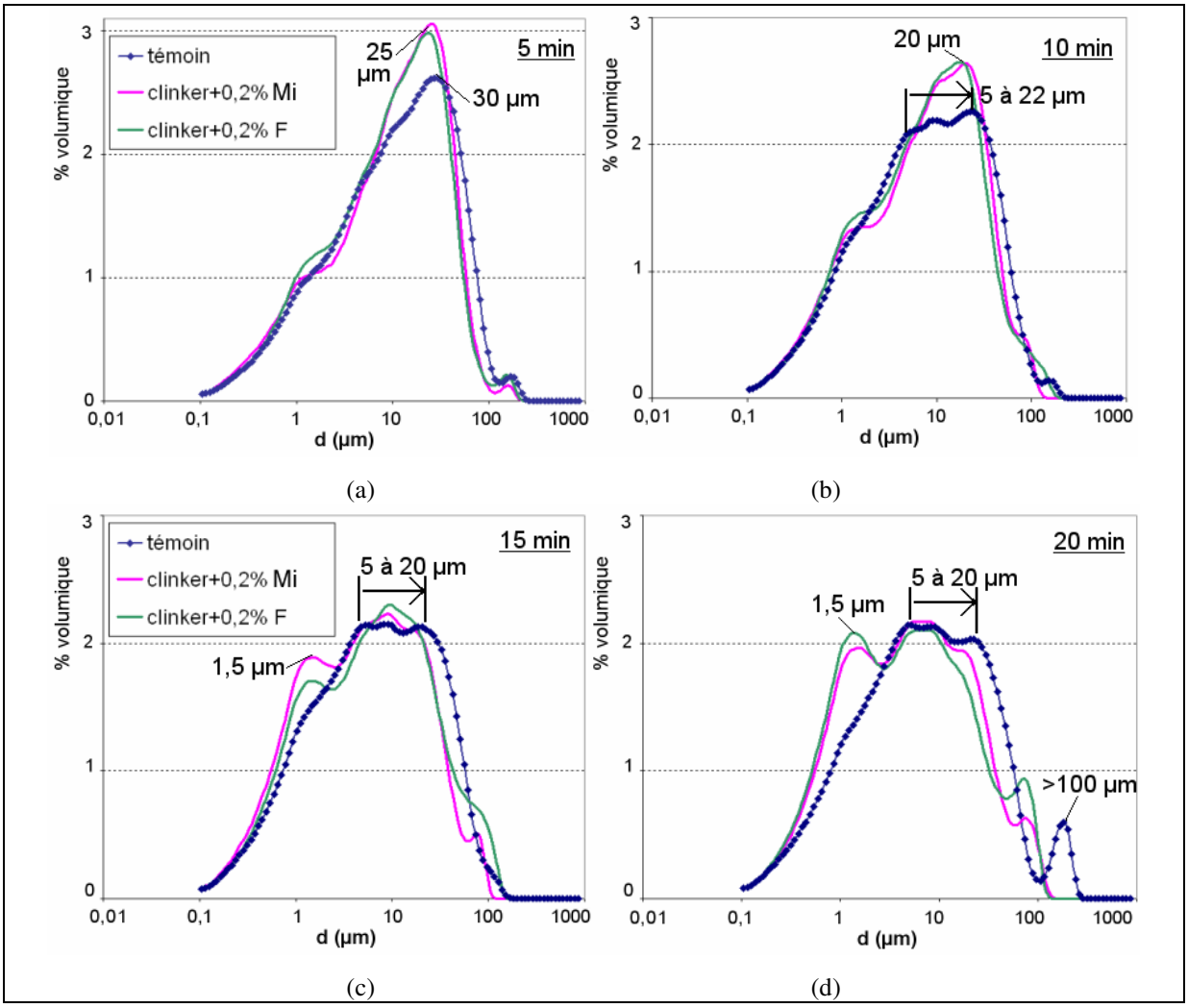


Figure III-14 : Influence de la durée du broyage sur les distributions granulométriques en voie liquide pour le clinker broyé avec un rapport r =18

Remarque : Pour 15 et 20 min de broyage, le clinker broyé a tendance à s'agglomérer dans l'éthanol. Cela se traduit par la présence de grains vers 100 µm. Il s'agit d'agglomérats, et non de grains bien dissociés, car leur population est moins grande pour les durées de broyage inférieures.

En conclusion, **les deux agents de mouture agissent favorablement sur la production de fines particules de clinker et ils ont un effet sensiblement identique.**

Dans ce qui suit, la vitesse du plateau du broyeur est variable. Ce paramètre a une influence sur l'énergie cinétique des billes en mouvement dans les bols de broyage, et donc il agit directement sur l'efficacité du broyage.

1.3. Variation de la vitesse de rotation Ω du broyeur PM400

Cette étude est destinée à suivre l'influence de la vitesse Ω sur l'efficacité du broyage en présence des agents de mouture. La série d'essais effectuée utilise un rapport r =13, intermédiaire entre 7,2 et 18 (tableau III-7).

Tableau III-7 : Paramètres de broyage pour les essais utilisant plusieurs vitesses de rotation du plateau

Vitesses de rotation du plateau du broyeur, Ω	**150tr/min, 200tr/min, 225tr/min, 250tr/min, 275tr/min**
Echantillons	témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F
Type de broyeur	Retsch PM400
Nombre et taille des billes en acier par bol	25 billes de diamètre 10 mm +5 billes de diamètre 20 mm
Masse de billes par bol	260 g
Masse de clinker par bol	20 g
Masse de billes/masse de clinker, r	r = 13
Volume des bols en acier	125 mL
Taux de remplissage des bols par les billes	27%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	32%
Densité du clinker	3,1 g/cm^3
Durées de broyage	10 min, 20 min, 30 min, 40 min

1.3.1. Evolution de la finesse avec Ω et la durée de broyage

a- Remarques préliminaires

- Pour une vitesse de 150 tr/min, des grains de tailles supérieures à 1 mm sont encore présents dans le clinker après le broyage. Ceci est vrai sauf pour le clinker broyé 40 min avec F ou 30 et 40 min avec Mi. Ainsi cette vitesse ne permet pas un broyage suffisamment énergétique. Pour pouvoir estimer la finesse de la partie la plus fine du clinker obtenu, il est d'abord tamisé à 800 µm, pour éliminer les grains grossiers. La finesse du clinker tamisé donne surtout une idée de la limite inférieure de l'efficacité de broyage.

- Le « taux d'accroissement » de la finesse, est calculé grâce à l'équation (III-1), pour une même durée de broyage.

$$T\% = \left(\frac{S(\Omega_2) - S(\Omega_1)}{S(\Omega_1)} \right) \times 100 \qquad \text{(III-1)}$$

avec :

T% : taux d'accroissement de la finesse (en % de la finesse du clinker à la vitesse Ω_1)

$S(\Omega_1)$: finesse du clinker à la vitesse Ω_1 (cm^2/g)

$S(\Omega_2)$: finesse du clinker à la vitesse Ω_2, supérieure à Ω_1 (cm^2/g)

b- Evolution de la finesse avec Ω

Les deux agents de mouture améliorent le rendement du broyage pour chaque essai et **Mi est toujours plus efficace que la formulation F** (figure III-15).

Quelle que soit la durée de broyage, la finesse du témoin croît avec Ω. Le taux d'accroissement de sa finesse entre 200 et 275 tr/min, diminue entre 10 et 40 min.

Pour 10 min de broyage, F permet d'augmenter la finesse du clinker de 24%, entre 200 et 250 tr/min. Au-dessus de 250 tr/min, la finesse ne croît pas davantage. **Pour les durées de broyage supérieures à 10 min avec F, la vitesse du broyeur n'a guère d'influence sur la finesse.**

Pour 10 et 20 min **avec Mi, la finesse de la poudre croît sur tout l'intervalle de Ω**. Pour 30 et 40 min, elle augmente seulement entre 200 et 225 tr/min mais décroît pour les vitesses supérieures. Ceci résulte de la présence des agglomérats formés dans la poudre dans ces conditions de broyage très énergétiques. Comme les agglomérats sont imperméables à l'air, ils sont indiscernables des grains grossiers pour l'essai utilisant le perméabilimètre de Blaine. En conséquence, les valeurs de finesses sont plus basses par rapport à celles de la même poudre qui serait désagglomérée. Ce phénomène de diminution de la finesse avec la durée a déjà été observé dans des études sur le broyage du clinker [Teoreanu et Guslicov, 1999].

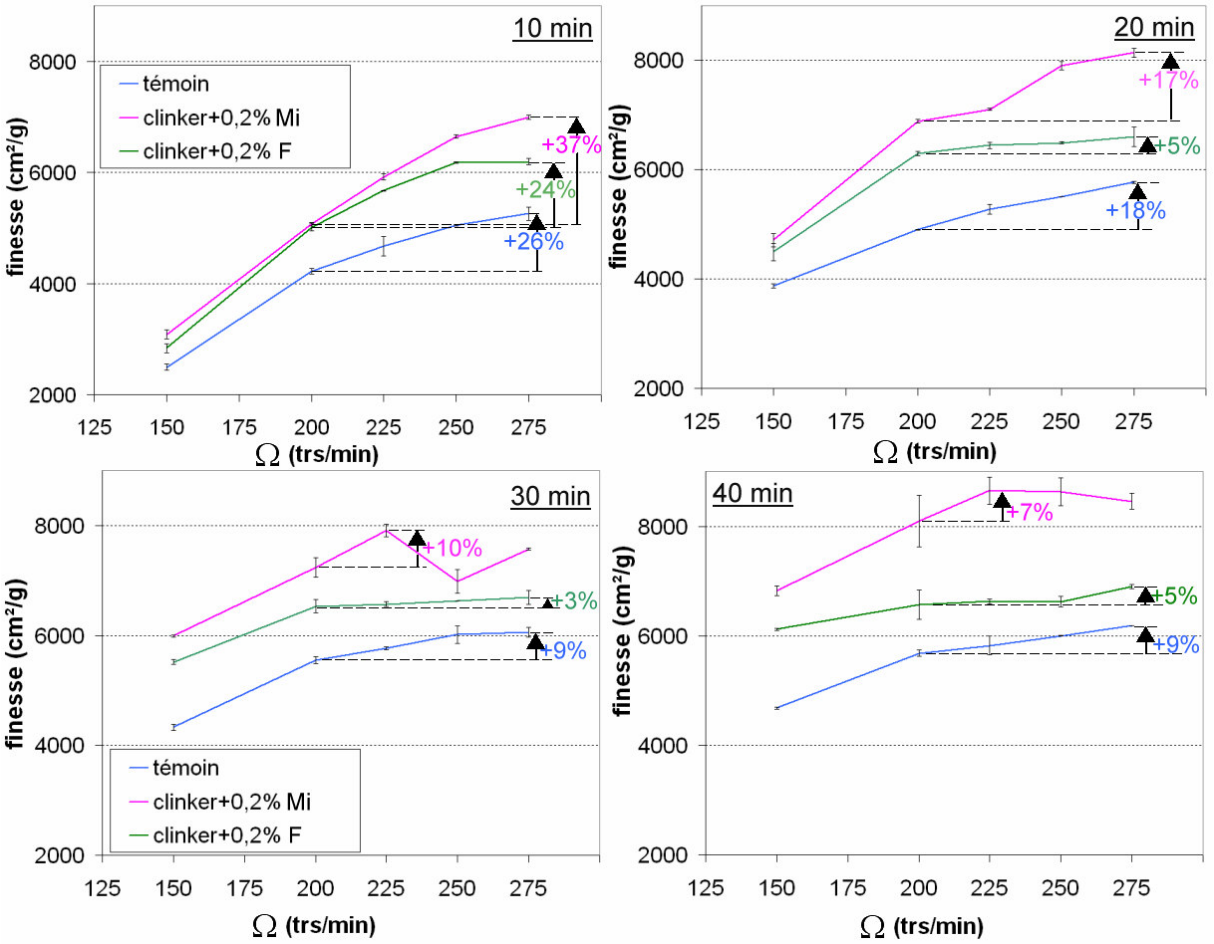


Figure III-15 : Evolution de la finesse du clinker broyé avec la vitesse du plateau pour quatre durées de broyage ; indication du taux d'accroissement de la finesse entre 200 et 275 tr/min

c- Evolution de la finesse avec la durée de broyage

Les courbes de finesses ont été tracées pour chaque valeur de Ω, en fonction de la durée de broyage (figure III-16).

La finesse du clinker témoin croît en moyenne de 26% entre 10 et 30 min (figure III-16a). Elle atteint une valeur limite de 6000 cm²/g dès 30 min à 250 tr/min.

Mi permet d'obtenir des valeurs de la finesse déjà très grandes dès le début du broyage. Par exemple pour 200 tr/min dès 10 min, la finesse atteint 5000 cm²/g (figure III-16b). De plus, **Mi permet d'augmenter sensiblement la finesse, du début jusqu'à la fin du broyage**. Cette augmentation atteint en effet 59% et 47 % respectivement pour 200 et 225 tr/min. **L'ajout de cet agent de mouture permet de broyer le clinker à des finesses de 8700 cm²/g, bien supérieures à celles observées pour le témoin**. Pour 250 et 275 tr/min, l'efficacité diminue en fin de broyage, à cause de l'agglomération du clinker. Ces deux vitesses sont moins adaptées dans des bols de broyages sans système d'évacuation des fines particules.

La formulation F présente une bonne efficacité surtout pour le début du broyage (figure III-16c). Dès 20 min de broyage, pour des vitesses allant de 200 à 275 tr/min, les courbes de finesse tendent vers une valeur limite de 6600 cm²/g. Donc **après 20 min, l'efficacité de broyage avec ce produit n'augmente plus**.

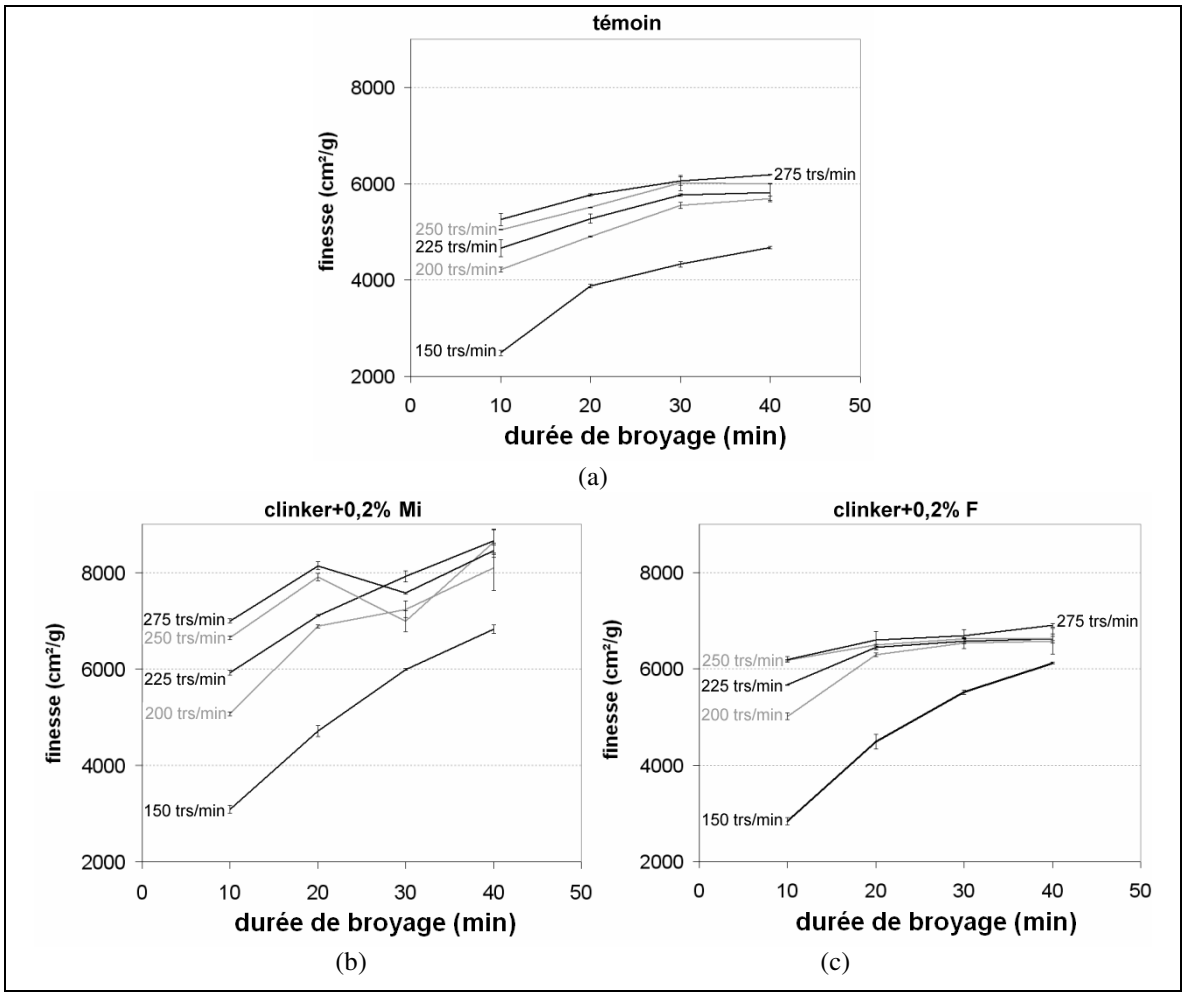


Figure III-16 : Evolution de la finesse avec la durée de broyage pour cinq vitesses Ω

d- Bilan

La vitesse de rotation du broyeur et la durée de broyage ont une influence différente sur l'effet de F et de Mi. **L'efficacité de Mi augmente nettement avec Ω et la durée de broyage.** Par ailleurs, **F est efficace au début du broyage et pour des vitesses modérées**.

Parmi les deux agents de mouture, **c'est Mi qui permet d'accéder aux finesses les plus élevées**. **Le clinker broyé avec F présente des courbes de finesses qui atteignent très vite une valeur limite, bien inférieure à la finesse maximale obtenue avec Mi.**

Enfin, la vitesse de 225 tr/min est optimale :

- pour favoriser l'efficacité des deux agents de mouture,

- pour aboutir à un colmatage des bols modéré en fin de broyage avec Mi.

1.3.2. Mesure de l'aire spécifique BET

Les six broyats analysés sont les échantillons broyés 30 min, pour les deux vitesses 225 et 275 tr/min.

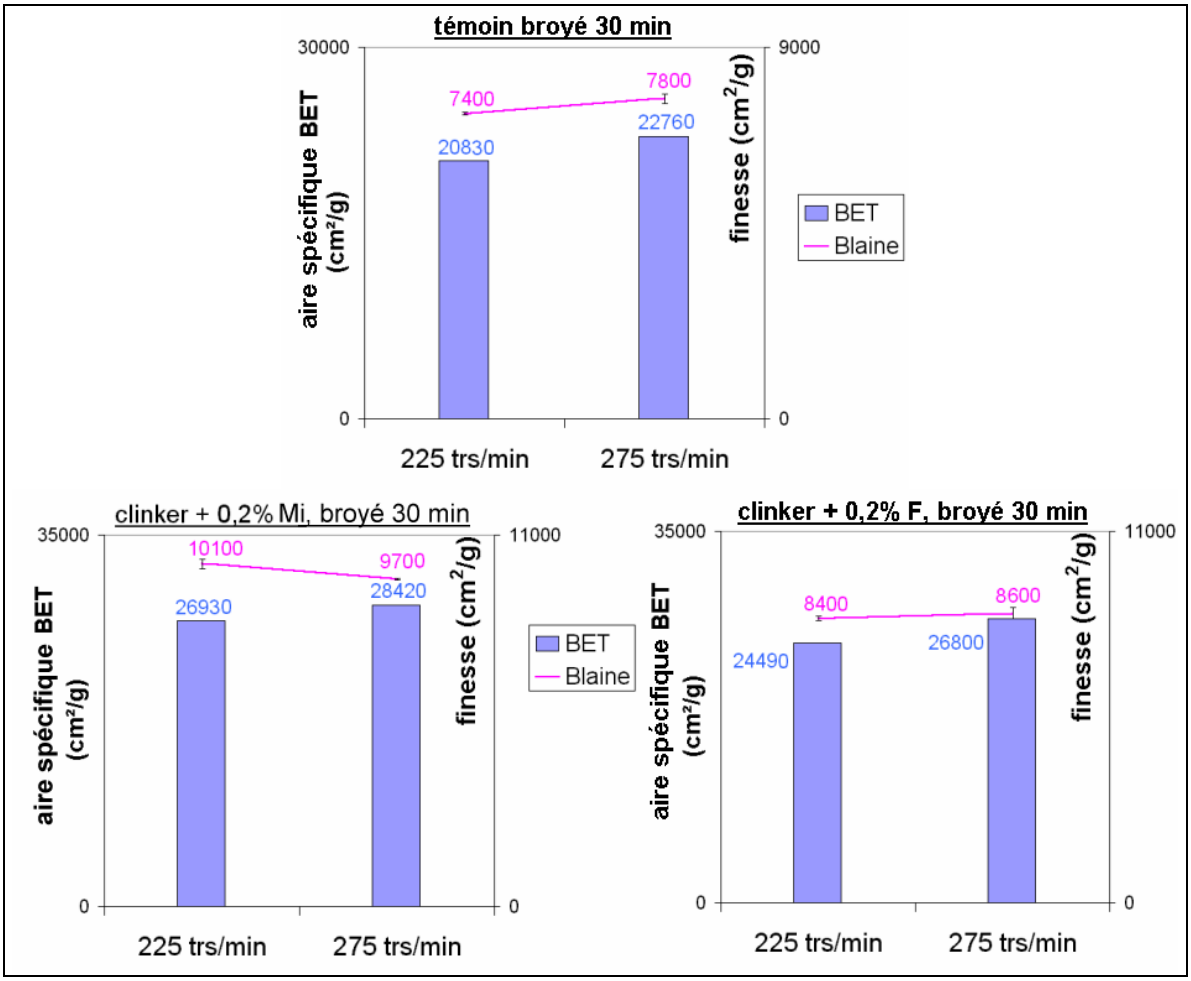


Figure III-17 : Comparaison de l'aire spécifique BET avec la finesse pour le clinker broyé 30 min, pour deux vitesses de rotation du broyeur

Les surfaces BET mesurées montrent que **l'efficacité de broyage est améliorée par l'utilisation des agents de mouture** (figure III-17). De plus, les surfaces obtenues sur le clinker broyé avec Mi sont supérieures à celles mesurées sur le clinker broyé avec F. Cela confirme que **Mi est plus efficace que F pendant ces broyages**.

Pour le témoin et le clinker broyé avec 0,2% de F, l'aire spécifique BET croît entre 225 et 275 tr/min, ce qui est en accord avec l'évolution de la finesse.

Pour le clinker broyé avec Mi, la finesse baisse entre 225 et 275 tr/min à cause de la présence des agglomérats plus nombreux dans l'échantillon broyé à 275 tr/min. La mesure d'aire

spécifique par la méthode BET, montre que la surface spécifique du clinker broyé avec 0,2% de Mi augmente avec Ω. Ce résultat démontre que **l'utilisation de Mi permet d'améliorer l'efficacité de broyage entre 225 et 275 tr/min**.

1.3.3. Analyses granulométriques

Les six échantillons précédents ont été analysés par granulométrie laser, dans les mêmes conditions que dans la partie 1.1.3. Les distributions granulométriques obtenues ont la même allure générale (figure III-18). Elles se composent de deux populations centrées, l'une sur 1,2 µm et l'autre aux environs de 8 µm.

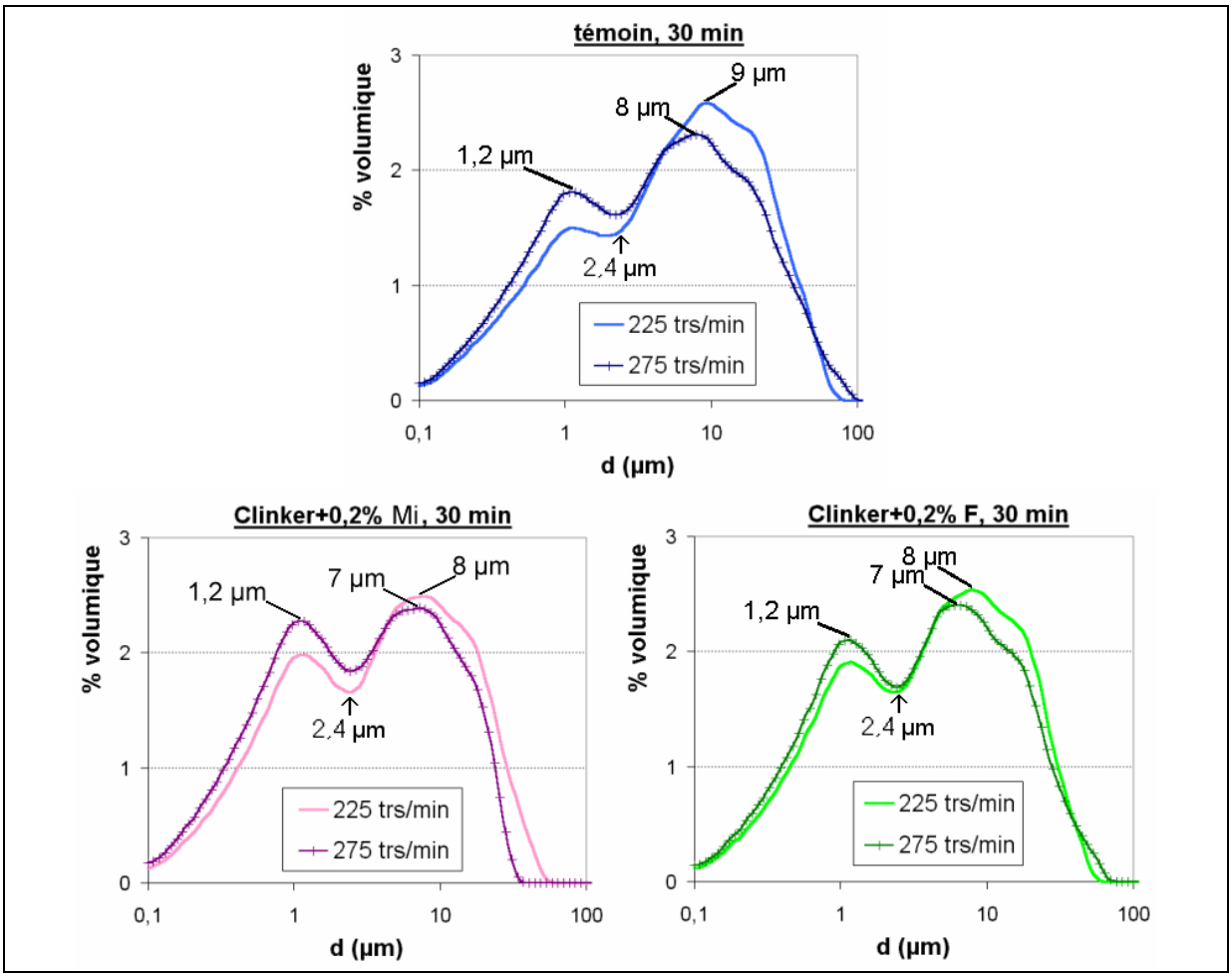


Figure III-18 : Comparaison des distributions granulométriques en voie liquide, pour le clinker broyé 30 min pour deux vitesses de rotation du broyeur

Pour le témoin et le clinker broyé avec un agent de mouture, la quantité de grains de taille inférieure à 2,4 µm augmente entre 225 et 275 tr/min (tableau III-8). Donc **l'efficacité de broyage augmente avec Ω.**

Pour la même vitesse de rotation du broyeur, la quantité de grains de taille inférieure à 2,4 µm augmente quand un agent de mouture est ajouté. Mi permet de produire davantage de grains de taille inférieure à 2,4 µm que ne le permet F. Donc **les deux produits améliorent le rendement du broyage du clinker, et c'est Mi qui est le plus efficace pour cela.**

Tableau III-8 : Quantité de grains de taille inférieure à 2,4 µm dans le clinker broyé, pour deux vitesses Ω

	% volumique des particules ⩽ 2,4 µm	
	225 trs/min	275 trs/min
témoin	33%	39%
clinker +0,2% Mi	41%	48%
clinker+0,2% F	39%	43%

2. Broyeur planétaire PM400, milieu de broyage en alumine

Ces essais ont été réalisés dans le but d'examiner l'influence du matériau constituant le milieu de broyage sur l'efficacité des agents de mouture. Dans cette optique, des bols et des billes en alumine sont employés à la place de l'acier.

Notons que l'alumine est parfois employée pour le broyage du clinker de ciment portland artificiel blanc pour ne pas introduire de particules d'acier dans la mouture au cours du broyage. Cela permet de conserver la blancheur de ce ciment qui est souvent utilisé pour construire des ouvrages d'art. Une étude sur le broyage de ciment blanc avec des agents de mouture a été réalisée en utilisant un milieu de broyage en alumine [Grachjan et Dovyborova, 1971]. Elle montre que l'utilisation d'agents de mouture de type tensioactif, en particulier le savon de tournesol, améliore le broyage. Les essais industriels avec ce produit et des corps broyants en alumine ont montré une augmentation de 34% de la production et une réduction de 25% de la consommation d'énergie électrique. Ces résultats laissent présager que les agents de mouture tels que Mi et F sont eux aussi susceptibles d'améliorer le broyage du clinker dans des bols en alumine.

Ici, les broyages de clinker réalisés avec ce milieu en alumine sont ponctuels, c'est-à-dire qu'ils ne concernent qu'une durée de broyage. Deux séries d'essais ont été effectuées, avec une masse de billes, une vitesse du broyeur et une durée de broyage différentes (tableau III-9).
Le taux de remplissage du bol utilisé s'élève à :

- 43% pour la première série d'essais, comme pour les broyages de la partie 1.2 avec r =18,
- 32% pour la deuxième série d'essais, comme pour les broyages de la partie 1.3.

Tableau III-9 : Paramètres pour les essais utilisant l'alumine comme milieu de broyage

Série d'éessais	**1ère série**	**2ème série**
Echantillons	témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F	témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F
Type de broyeur	Retsch PM400	Retsch PM400
Nombre et taille des billes en alumine par bol	**25 billes de diamètre 10 mm +8 billes de diamètre 20 mm**	**25 billes de diamètre 10 mm +5 billes de diamètre 20 mm**
Masse de billes par bol	**186 g**	**136 g**
Masse de clinker par bol	20 g	20 g
Masse de billes/masse de clinker, r	**r = 9,3**	**r = 6,8**
Taille des bols en alumine	125 mL	125 mL
Taux de remplissage du bol par les billes	**37%**	**27%**
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	**43%**	**32%**
Densité du clinker	**3,1 g/cm^3**	**3,2 g/cm^3**
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, Ω	**300 tr/min**	**250 tr/min**
Durée de broyage	**20 min**	**10 min**

Remarque : Les premiers essais mettent en jeu l'énergie de broyage la plus grande car ils utilisent un rapport massique, une vitesse de rotation et une durée de broyage plus grands par rapport à ceux des deuxièmes essais.

2.1. Valeurs des finesses

2.1.1. Première série d'essais

Les deux agents de mouture permettent d'augmenter la finesse du clinker obtenu après 20 min de broyage par rapport à celle du témoin (figure III-19). Donc **Mi et la formulation F améliorent le rendement du broyage du clinker même dans les bols en alumine**. **Mi est plus efficace que F** car il permet d'atteindre une finesse de 6900 cm²/g, supérieure à la finesse de 6400 cm²/g obtenue avec F.

Dans le milieu de broyage en acier avec le même nombre de billes, le rapport massique r mis en jeu s'élève à 18. En revanche, dans le milieu en alumine, la densité de ce matériau étant environ deux fois plus faible que celle de l'acier, ce rapport s'élève à 9,3. L'énergie cinétique fournie par les billes en alumine lors des chocs est donc divisée par deux. Cela entraîne la

diminution de l'efficacité de broyage lorsqu'on utilise des bols en alumine : dans ce cas la finesse du clinker broyé est inférieure à celle obtenue dans les bols en acier.

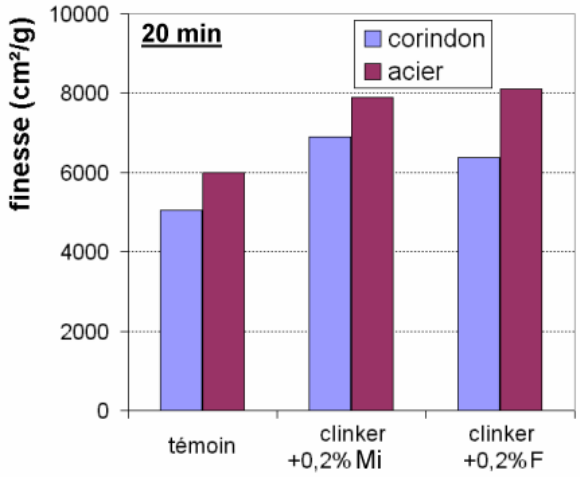


Figure III-19 : Finesses mesurées sur le clinker broyé 20 min
avec un milieu de broyage en alumine ou en acier
(les finesses obtenues dans les bols en acier sont visibles sur la figure III-11)

L'écart de finesses du clinker broyé avec un agent de mouture est peu différent pour les deux milieux de broyage (tableau III-10). **Le rendement de broyage atteint grâce aux deux agents de mouture est donc identique pour les deux milieux de broyage, à cette durée**.

Tableau III-10 : Ecart de finesses pour le clinker broyé avec un milieu de broyage en alumine
Ω=300 tr/min, 20 min de broyage

	Alumine	Acier
	Ecarts de finesses par rapport au témoin (%)	
Clinker+0,2% Mi	37%	32%
Clinker+0,2% F	26%	35%

2.1.2. Deuxième série d'essais

Pour ces essais, la finesse du clinker broyé avec un agent de mouture est supérieure à la finesse du témoin (figure III-20). **Même dans ces conditions moins énergétiques par rapport aux premiers essais, Mi et F améliorent le rendement du broyage du clinker dans les bols en alumine.**

Par ailleurs, les finesses sont très proches pour le clinker broyé avec Mi et avec F, donc **ces agents de mouture permettent d'améliorer le rendement de broyage de manière identique**.

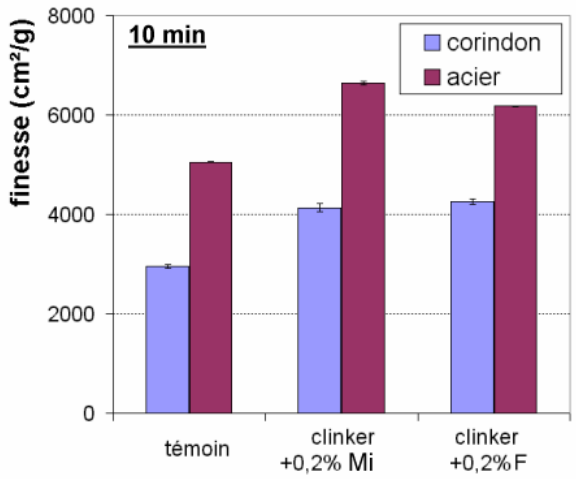


Figure III-20 : Finesses mesurées sur le clinker broyé 10 min
avec un milieu de broyage en alumine ou en acier
(les finesses obtenues dans les bols en acier sont visibles sur la figure III-15)

Dans le cas des broyages avec F, l'écart de finesses pour le milieu de broyage en acier est sensiblement plus faible que celui obtenu pour l'alumine (tableau III-11). D'après les résultats de la partie 1.2, la diminution du rapport r entraîne l'augmentation de l'écart de finesses. Or l'utilisation de l'alumine à la place de l'acier s'accompagne d'une diminution de r, ce qui peut expliquer l'augmentation de l'écart de finesses lorsque l'alumine remplace l'acier. L'écart de finesses du clinker broyé avec Mi est peu différent pour les deux milieux de broyage.

Ici, l'utilisation de l'alumine au lieu de l'acier permet d'augmenter davantage le gain de rendement de broyage obtenu grâce à F. Le rendement de broyage atteint grâce à Mi est identique pour les deux milieux de broyage à cette durée.

Tableau III-11 : Ecart de finesses pour le clinker broyé avec un milieu de broyage en alumine
Ω=250 tr/min, 10 min de broyage

	Alumine	Acier
	Ecart de finesses par rapport au témoin (%)	
Clinker+0,2% Mi	40%	32%
Clinker+0,2% F	44%	22%

2.2. Analyses granulométriques pour la première série d'essais

Ces analyses granulométriques sont réalisées avec les mêmes conditions que dans la partie 1.1.3.

Avec ou sans agent de mouture, le clinker broyé 20 min contient au moins 85% de grains de taille comprise entre 1 et 80 µm et sa population de grains majoritaire se situe autour de 25 µm (figure III-21). Le clinker broyé avec Mi ou F comporte davantage de particules de

taille centrée sur 1,5 µm que le témoin, ce qui montre l'efficacité des deux agents de mouture pour produire des grains relativement fins. Ce résultat confirme les mesures de finesse, c'est-à-dire que **Mi et F permettent d'améliorer le rendement du broyage du clinker avec un milieu en alumine.**

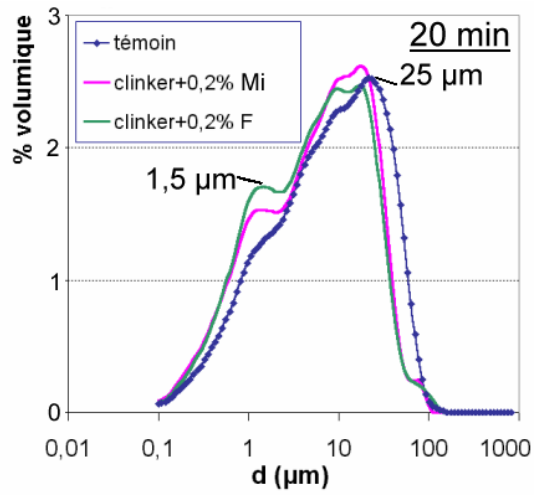


Figure III-21 : Distributions granulométriques du clinker broyé 20 min dans des bols en alumine

Conclusions

L'ensemble des essais présentés a mis en jeu différentes conditions de broyage et dans certains cas, les résultats ont montré des comportements différents des deux agents de mouture.

1°) Les premiers broyages ont utilisé deux types de broyeurs planétaires différents travaillant tous deux avec un rapport ω/Ω inférieur au rapport critique des vitesses. Les résultats obtenus pour les broyages effectués ont montré des comportements différents des agents de mouture :

- Dans le broyeur utilisé au CTG de Bergame, l'ajout de formulation F fait croître le rendement de broyage jusqu'à la durée maximale testée. Au contraire, dans le broyeur du centre SPIN, F permet d'atteindre un rendement de broyage limite, inférieur à celui obtenu au CTG.

- Dans le broyeur de Bergame, Mi permet d'augmenter le rendement de broyage, jusqu'au moment où le colmatage intégral des bols intervient. Dans le broyeur de Saint Etienne, Mi assure l'augmentation du rendement de broyage jusqu'à la fin de l'opération.

Ces différences entre les deux séries d'essais montrent la grande influence des conditions de broyage, telles que le pourcentage du rapport critique employé, sur l'action des deux produits.

2°) L'augmentation du rapport de la masse de billes sur la masse de clinker augmente l'énergie de broyage mise en jeu. Le rendement de broyage atteint grâce aux agents de mouture est amélioré quand r baisse de 18 à 7,2. Autrement dit, l'efficacité de Mi et de F est favorisée lorsque le broyage utilise une énergie de chocs par unité de masse de clinker plus modérée.

Mi provoque le colmatage des bols plus rapidement par rapport à F. A part cette particularité, ces essais ne permettent pas de différencier les deux agents de mouture vis-à-vis de leur efficacité sur de broyage du clinker.

3°) Lorsque Ω augmente, l'énergie de broyage fournie au clinker croît. Dans ce contexte, Mi permet d'augmenter le rendement du broyage avec Ω et avec la durée de broyage. Pour les conditions de broyage les plus énergétiques, les phénomènes de colmatage des bols freinent l'efficacité des broyages avec Mi.

La formulation F permet d'améliorer le rendement du broyage pour les vitesses Ω les plus faibles et les durées les plus courtes. Cet agent de mouture ne permet pas d'atteindre des rendements énergétiques aussi grands que ne le permet Mi.

4°) La nature du milieu de broyage agit à la fois sur le type d'interactions « milieu de broyage-poudre », et sur l'énergie mise en jeu lors de l'opération. Mi et F sont efficaces même avec un milieu de broyage en alumine. Le mécanisme d'action de ces produits n'est donc pas fondé sur une interaction privilégiée avec la nature chimique de celui-ci.

La diminution de la densité des billes de broyage, qui entraîne une énergie cinétique des chocs plus faible, agit de deux manières :

- le broyage est moins efficace avec des billes en alumine qu'avec des corps broyants en acier,
- l'utilisation du milieu en alumine au lieu du milieu en acier ne diminue pas l'efficacité de Mi et de F.

L'utilisation de l'alumine comme milieu de broyage, n'a pas permis de différencier les effets des deux agents de mouture.

Références

Grachjan, A.N., Dovyborova, L.N., Influence des substances tensioactives sur l'intensification du broyage et sur les propriétés des ciments Portland, Silikattechnik, V22, N12, pp 405-407 (1971).

Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K., Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling, Materials science and engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, A332, pp 75-80 (2002).

Teoreanu, I., Guslicov, G., Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding, Cement and Concrete Research, V29, N1, pp 9-15 (1999).

CHAPITRE IV. ETUDE COMPARATIVE DE L'EFFICACITE DE DEUX AGENTS DE MOUTURE (MI ET FORMULATION F) SUR LE BROYAGE D'AUTRES COMPOSES MINERAUX QUE LE CLINKER

Introduction

Le calcaire est la matière première essentielle dans le procédé de fabrication du ciment, car il est le constituant principal pour élaborer le clinker. Le laitier est un ajout qui entre dans la fabrication des ciments de type CEM III, appelés « ciments de haut fourneau ». Le calcaire et le laitier possèdent une composition et une broyabilité particulières, différentes de celle du clinker. Dans ce chapitre, nous étudions l'action de Mi et de F sur le broyage de ces deux matériaux. Le changement de nature du matériau à broyer peut modifier le type d'interaction qui existe entre les molécules d'agents de mouture et le minéral pendant le broyage, et entraîner une efficacité différente de ces agents pendant la fragmentation.

Les essais sont réalisés grâce au broyeur planétaire PM400, en employant des conditions de broyages déjà utilisées dans le chapitre III. Sur le clinker, ces conditions ont permis de montrer l'efficacité des deux agents de mouture, quelle que soit la durée de broyage.

1. Broyage de calcaire dans un broyeur planétaire, avec un milieu de broyage en acier inox

1.1. Intérêt du broyage du calcaire dans la fabrication du ciment

1.1.1. Le broyage du cru dans l'élaboration du clinker

Les résultats présentés dans cette partie concernent le broyage de calcaire avec Mi et F. Nous avons choisi de broyer ce matériau car il présente une broyabilité différente de celle du clinker. De plus, l'étude du broyage de ce matériau est intéressante car le calcaire est la matière première de base pour fabriquer le ciment. Le calcaire « Rascalat » utilisé pour nos essais contient une faible quantité de silice comme impureté (tableau IV-1).

Le mélange préhomogénéisé du calcaire et des autres matières premières est broyé afin d'augmenter sa surface spécifique, pour qu'il développe une réactivité suffisante lors du traitement thermique. Dans le cas général, les broyeurs à cru permettent d'obtenir une farine ayant un refus au tamis de 160 µm de l'ordre de 1 à 1,5%.

Tableau IV-1 : Composition chimique du calcaire utilisé pour les broyages, établie par fluorescence X

	Quantité (%)
Perte au feu	39,44
CaO	50,60
SiO_2	8,42
MgO	0,53
Al_2O_3	0,39
Fe_2O_3	0,25
K_2O	0,24
MnO	0,08
TiO_2	0,04
P_2O_5	0,01

Le seul broyage du cru utilise de 20 à 30% de l'énergie électrique consommée dans une cimenterie. Moins de 5% de cette énergie sont effectivement employés pour fragmenter le cru, 95% de celle-ci étant dissipés en chaleur et en vibrations. Ainsi, cette première opération de broyage représente un poste de dépense d'énergie important dans la fabrication du ciment. Mais contrairement au broyage du clinker, aucun agent de mouture n'est utilisé actuellement pour améliorer son rendement. Les efforts sont davantage réalisés au niveau de l'installation de broyage elle-même, c'est à dire :

- sur le débit de la matière brute en entrée du broyeur,
- sur le réglage du séparateur afin de rediriger les plus grosses particules dans le broyeur et d'évacuer les plus fines particules avant qu'elles ne s'agglomèrent.

L'étude de l'action des deux agents de mouture sur le broyage du calcaire est donc intéressante car elle pourrait montrer leur utilité pour améliorer davantage l'opération de broyage du cru.

1.1.2. Broyages de calcaire réalisés dans le cadre de l'étude de Mi et de F

La calcite constitue la phase cristalline majoritaire du calcaire utilisé (figure IV-1). Ce matériau présente une meilleure broyabilité que le clinker [Opoczky, 1996]. Il nécessite donc une énergie de broyage moins grande que le clinker pour atteindre une même surface spécifique. Le calcaire « Rascalat » contient comme composé minoritaire de la silice, cristallisée sous forme de quartz. Cette quantité mineure de SiO_2 dans le calcaire ne doit pas influencer de manière importante la broyabilité globale du calcaire « Rascalat ». Tout au plus, la silice peut diminuer l'énergie nécessaire au broyage au début de l'opération, et l'augmenter au stade de broyage fin [Somasundaran et Fuerstenau, 1963].

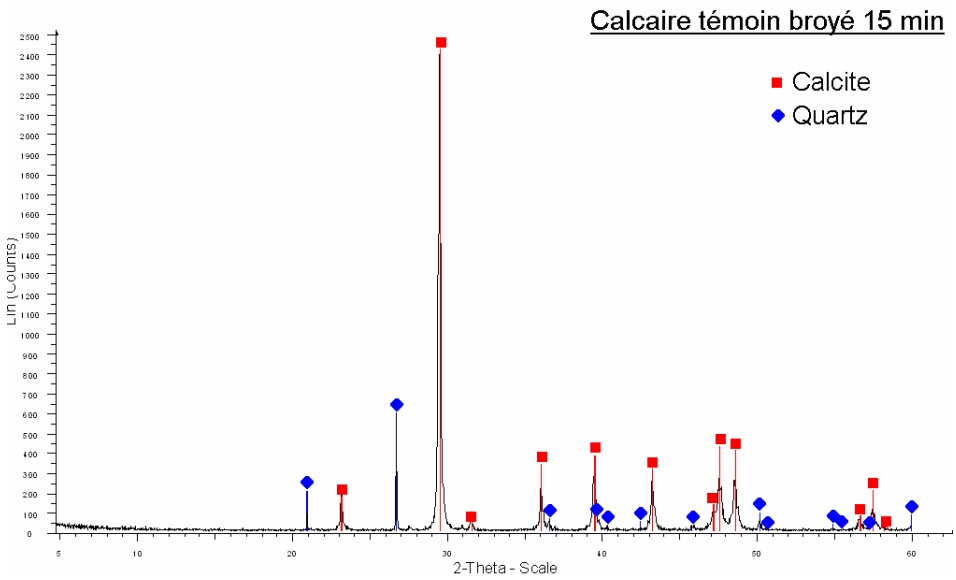


Figure IV-1 : Diffractogramme obtenu par diffractométrie des RX sur le calcaire broyé 15 min

Les conditions utilisées pour ces essais sont les mêmes que celles employées lors de l'étude de l'influence de Ω sur le broyage du clinker (partie 1.3 du chapitre III). Pendant les broyages du calcaire, le phénomène de colmatage se manifeste dès 15 min. Donc, les durées de broyage ont été diminuées par rapport aux essais sur le clinker (tableau IV-2).

La triéthanolamine contenue dans Mi améliore le rendement de broyage du clinker et du calcaire [Sohoni *et al.*, 1991], donc cet agent de mouture est susceptible d'être efficace lors de nos essais. En revanche l'effet de composés tels que les molécules contenues dans F n'a pas été étudié jusqu'ici sur le broyage du calcaire.

Tableau IV-2 : Paramètres de broyage pour les essais sur le calcaire

Echantillons	**calcaire témoin** **calcaire + 0,2% Mi** **calcaire + 0,2% F**
Type de broyeur	Retsch PM400
Nombre et taille des billes en acier par bol	25 billes de diamètre 10 mm +5 billes de diamètre 20 mm
Masse de billes par bol	260 g
Masse de calcaire par bol	20 g
Masse de billes/masse de calcaire, r	r = 13
Taille des bols en acier	125 mL
Taux de remplissage des bols par les billes	27%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	33%
Densité du calcaire	2,7 g/cm^3
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, Ω	225 tr/min
Durées de broyage	5 min, 10 min, 15 min

1.2. Evolution de l'aire spécifique BET avec la durée de broyage

Nous utilisons la méthode BET avec l'azote comme gaz d'adsorption pour les mesures d'aire spécifique du calcaire. Cette méthode de mesure est plus adaptée que la méthode de Blaine pour déterminer l'aire spécifique du calcaire. En effet, ce matériau s'agglomère beaucoup au cours du broyage, surtout pour les durées les plus élevées. Or la méthode de Blaine, fondée sur la mesure de la perméabilité d'un lit de poudre, n'est pas fiable pour comparer des échantillons agglomérés. Nous l'avons déjà constaté lors des broyages du clinker avec Mi, dans la partie 1.3 du chapitre III. L'analyse par la méthode BET, permet d'évaluer l'aire spécifique du calcaire aggloméré de façon plus précise que ne le permet la méthode de Blaine.

La figure IV-2 permet de dégager deux résultats principaux :

- Quelle que soit la durée de broyage considérée, les aires spécifiques obtenues pour le calcaire broyé avec Mi ou avec F sont supérieures à celles du calcaire témoin. **Ces analyses montrent que le rendement de broyage du calcaire est amélioré grâce à l'ajout de Mi ou de F.**

- **Mi améliore davantage le rendement de broyage du calcaire que ne le permet F**.

L'« écart d'aires spécifiques » est calculé grâce à l'équation (IV-1), qui reprend une formule analogue à celle utilisée pour l'écart de finesses.

$$\Delta S_{BET\%} = \left(\frac{S_{BETtémoin} - S_{BETa.m.}}{S_{BETtémoin}} \right) \times 100 \qquad \text{(IV-1)}$$

avec :

$\Delta S_{BET\%}$: écart d'aires spécifiques (en % de l'aire spécifique du témoin)

$S_{BETtémoin}$: aire spécifique du calcaire témoin (m^2/g)

$S_{BETa.m.}$: aire spécifique du calcaire broyé avec un agent de mouture (m^2/g)

L'écart d'aires spécifiques obtenu grâce à l'ajout de Mi augmente entre 5 et 15 min de broyage (tableau IV-3). Au contraire, dans le cas où F est utilisé, cet écart diminue avec la durée de broyage. Donc **le gain de rendement de broyage obtenu grâce à Mi augmente avec la durée, tandis que celui atteint avec F diminue.**

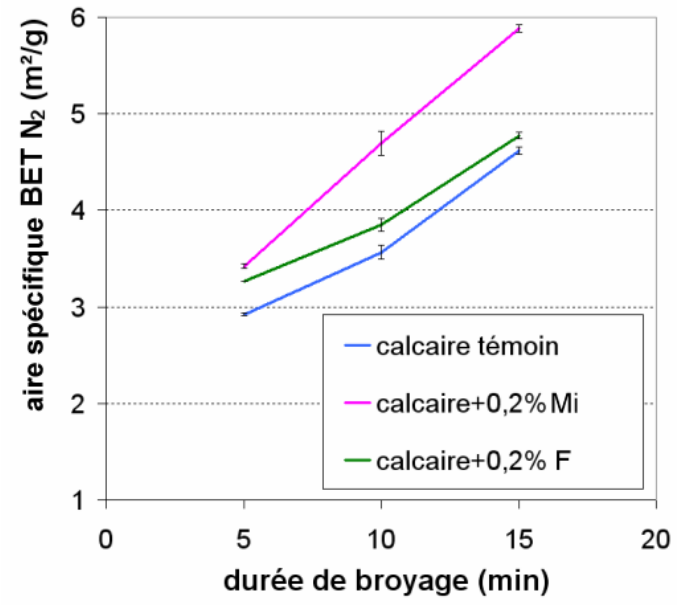


Figure IV-2 : Evolution de l'aire spécifique BET du calcaire avec la durée de broyage

Tableau IV-3 : Ecarts d'aires spécifiques obtenus pour le calcaire broyé

Durée de broyage (min)	calcaire + 0,2% Mi	calcaire + 0,2% F
	Ecart d'aires spécifiques par rapport au témoin (%)	
5	17 %	12 %
10	32 %	8 %
15	27 %	3 %

1.3. Analyses granulométriques

1.3.1. Mesures en voie liquide

Les analyses granulométriques ont été réalisées avec un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000, sur le calcaire broyé 10 min. Les échantillons de calcaire sont mis en suspension dans de l'eau. Avant la mesure, la suspension est soumise à une opération de désagglomération à l'aide d'une sonde à ultrasons indépendante du granulomètre. Après cette opération, la suspension est ajoutée dans 800 mL d'eau, dans le module « Hydro 2000-G » du granulomètre.

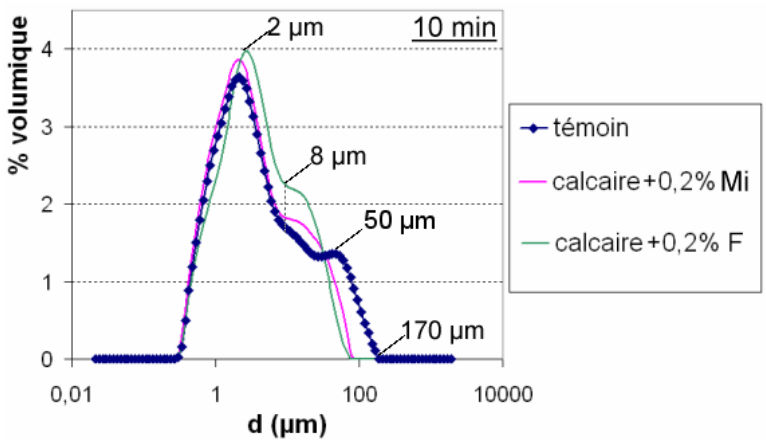


Figure IV-3 : Distributions granulométriques en voie liquide dans l'eau pour le calcaire broyé avec ou sans agent de mouture

Les distributions granulométriques obtenues présentent toutes une population centrée sur une taille de 2 µm (figure IV-3). Les courbes sont aussi caractérisées par un épaulement, correspondant à des grains de 8 à 170 µm. Le témoin contient 10% de grains de taille supérieure à 50 µm tandis que le calcaire broyé avec Mi ou F en compte moins de 3%. Donc l'utilisation des agents de mouture permet de réduire efficacement la taille des grains du calcaire.

Le calcaire broyé avec Mi contient 62% de grains de taille supérieure à 2 µm alors que le calcaire broyé avec F en compte 68%. Donc pour 10 min de broyage, **Mi permet d'améliorer davantage le broyage du calcaire que ne le permet F,** ce qui confirme les résultats des mesures de la surface BET pour cette durée de broyage.

1.3.2. Mesures en voie sèche

Lorsqu'ils sont analysés en voie sèche, les échantillons broyés sont dans une atmosphère proche de celle dans laquelle ils se trouvent pendant le broyage.

Pour ces analyses, le granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 est équipé avec le module voie sèche « Sirocco ». Une pression de 3,5 bar a été fixée pour l'ensemble des essais réalisés sur le calcaire broyé 10 min afin de disperser la poudre.

D'après les courbes de la figure IV-4, les distributions obtenues en voie sèche et en voie liquide sont voisines. Le calcaire témoin se singularise par la présence d'une population de grains centrée sur 300 µm en voie sèche, qui n'est pas mise en évidence en voie liquide. Par conséquent, ces grains correspondent à des agglomérats, non dispersés en voie sèche, même sous la pression de 3,5 bar imposée à la poudre. Donc le calcaire témoin broyé 10 min a tendance à s'agglomérer dans l'air, contrairement au calcaire broyé avec un agent de mouture.

Ceci permet d'en déduire que le calcaire broyé 10 min avec un agent de mouture est mieux dispersé dans l'air que le calcaire témoin.

Les agents de mouture favorisent donc la dispersion la poudre lors du broyage. Ce phénomène contribue à améliorer le rendement de broyage du calcaire en présence de Mi et de F.

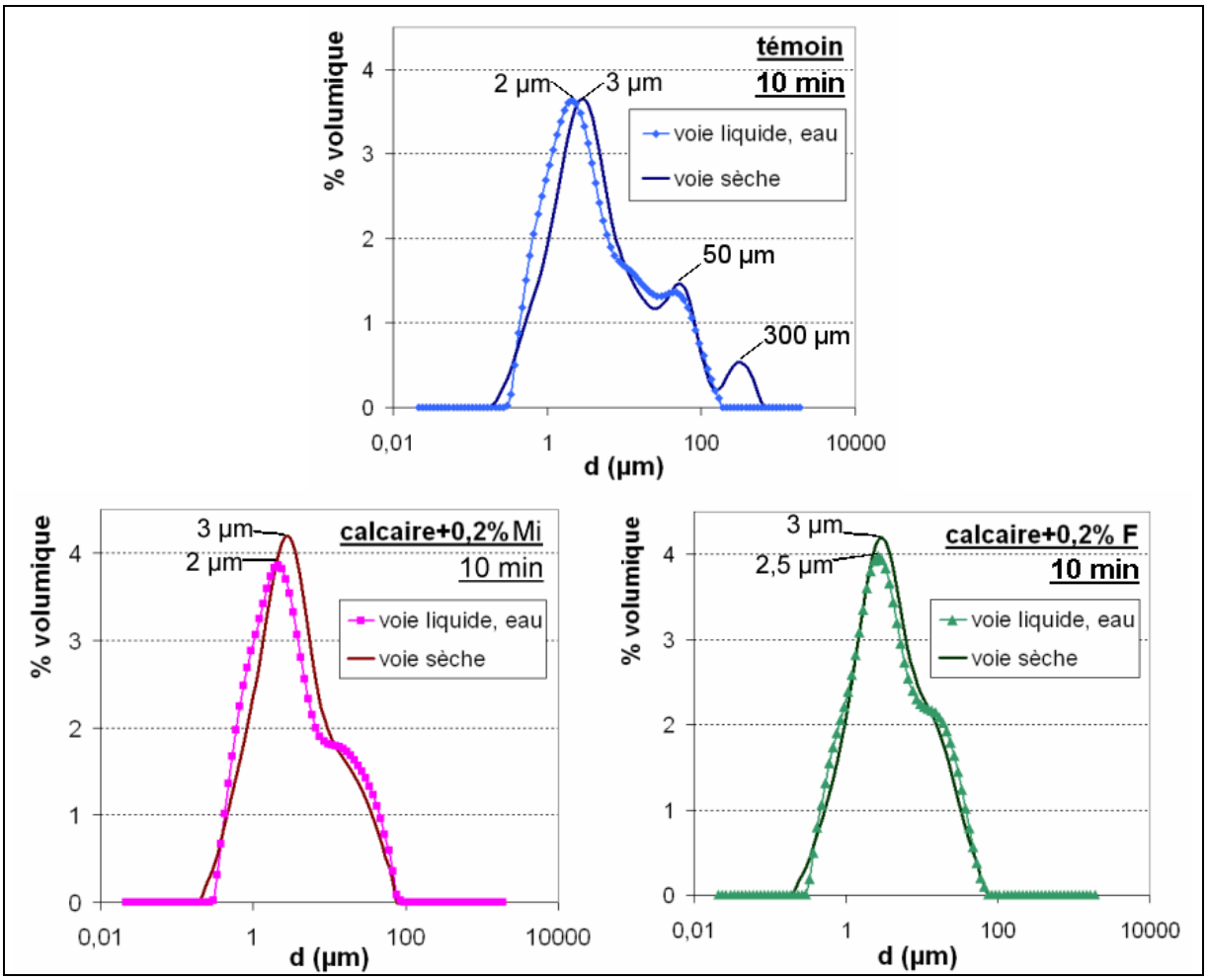


Figure IV-4 : Comparaison des distributions granulométriques en voie liquide et en voie sèche pour le calcaire broyé avec ou sans agent de mouture

2. Broyage de laitier dans un broyeur planétaire, avec un milieu de broyage en acier inox

2.1. Intérêt du broyage du laitier dans la fabrication du ciment

2.1.1. Le laitier, un matériau valorisé grâce à la fabrication du ciment

Le laitier utilisé comme ajout dans les ciments est majoritairement issu de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux. Il provient de la gangue des minerais de fer et du fondant ajouté, lors de l'élaboration de la fonte. Le laitier liquide est rapidement solidifié lors d'une trempe à l'eau ce qui lui confère une structure essentiellement vitreuse. La mauvaise cristallisation du laitier employé pour nos essais a été mise en évidence grâce à une analyse par diffractométrie des rayons X (figure IV-5). Sa composition en oxydes est indiquée dans le tableau IV-4. Après un broyage à 4000 cm²/g, le laitier développe de bonnes propriétés hydrauliques. La réaction du laitier avec l'eau est lente, mais l'ajout d'hydroxyde de calcium, d'alcali et de gypse permet d'augmenter sa vitesse.

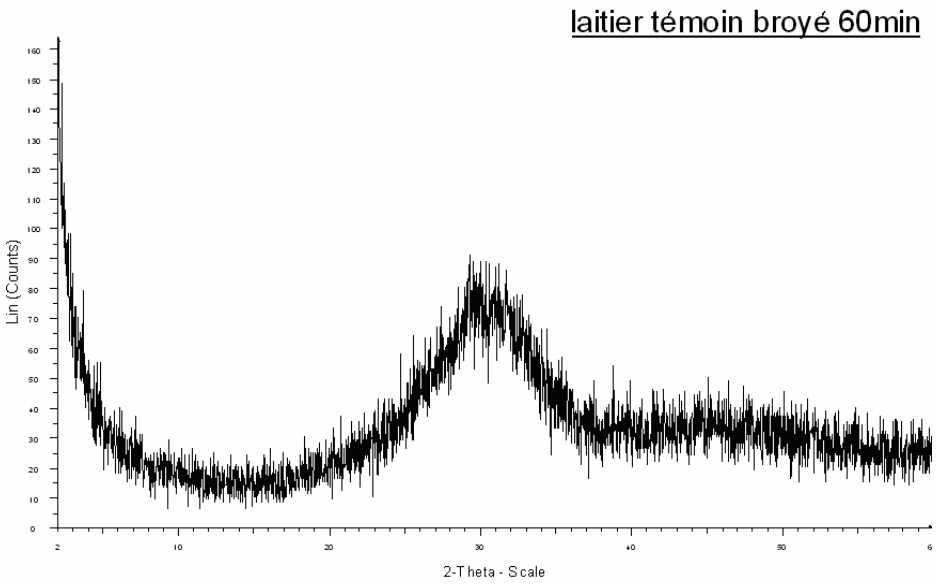


Figure IV-5 : Diffractogramme obtenu par diffractométrie des RX sur le laitier broyé 60 min

L'emploi du laitier est intéressant car il permet de diminuer la quantité de clinker nécessaire pour fabriquer le ciment. Ceci permet à la fois de faire des économies d'énergie et d'éviter de stocker le laitier en décharges [Shen et Forssberg, 2003].

Le procédé de fabrication de « ciment de haut fourneau » diffère de celui du ciment Portland artificiel au niveau des installations de broyage. Comme il est plus difficile à broyer que le clinker, le laitier est prébroyé séparément dans un broyeur à boulets. Il est ensuite ajouté au

clinker et au gypse qui ont préalablement été co-broyés. Le broyage final de ce mélange permet d'activer les propriétés hydrauliques du laitier, et d'homogénéiser l'ensemble.

Tableau IV-4 : Composition chimique du laitier utilisé pour les broyages, établie par fluorescence X

	Quantité (% des éléments majoritaires)
Perte au feu	0
CaO	41,93
SiO_2	36,55
Al_2O_3	12,08
MgO	6,97
Fe_2O_3	1,17
TiO_2	0,48
K_2O	0,33
Na_2O	0,24
MnO	0,21
P_2O_5	0,03

Le prébroyage du laitier nécessite une grande consommation d'énergie, ce qui a un impact sur le coût du « ciment de haut fourneau ». En effet, la consommation spécifique d'énergie électrique pour le broyage du laitier s'élève à environ 75 kWh/T pour un CEM III/A 32,5 (*) ayant une finesse de 4300 cm²/g. Le broyage de clinker pour la fabrication d'un ciment courant à 4200 cm²/g nécessite quant à lui une énergie électrique inférieure, de 50 à 60 kWh/T. La difficulté rencontrée pour broyer le laitier est due à sa propriété abrasive et à sa grande résistance à la compression, proche de celle du granit. L'utilisation d'agents de mouture pourrait s'avérer intéressante pour diminuer les coûts de production du ciment de haut fourneau. Donc, outre le fait de tester l'efficacité de Mi et de F sur un matériau différent du clinker, cette étude pourrait aussi montrer l'utilité de tels produits pour améliorer le rendement de broyage du laitier.

(*) CEM III/A 32,5 :

A : 36% < teneur en laitier de haut fourneau < 65%

32,5 : résistance à la compression à 28 jours ≥ 32,5 MPa

2.1.2. Broyages de laitier réalisés dans le cadre de l'étude de Mi et de F

Les conditions de broyage de la partie 1.3 du chapitre III ont été utilisées, comme pour les essais réalisés sur le calcaire (tableau IV-5). Les broyages effectués sur le laitier mènent à un

phénomène de colmatage des bols retardé par rapport aux essais menés sur le clinker. La durée de broyage du laitier a donc été prolongée jusqu'à 60 min.

La méthode de Blaine est bien adaptée pour analyser le laitier, qui est peu sujet à l'agglomération contrairement au calcaire. C'est donc cette méthode de mesure qui a été choisie pour évaluer l'efficacité des deux agents de mouture sur le broyage du laitier en fonction de la durée de broyage.

Tableau IV-5 : Paramètres de broyage pour les essais sur le laitier

Echantillons	**laitier témoin** **laitier + 0,2% Mi** **laitier + 0,2% F**
Type de broyeur	Retsch PM400
Nombre et taille des billes en acier par bol	25 billes de diamètre 10 mm +5 billes de diamètre 20 mm
Masse de billes par bol	260 g
Masse de laitier par bol	20 g
Masse de billes/masse de laitier, r	r = 13
Taille des bols en acier inox	125 mL
Taux de remplissage des bols par les billes	27%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	33%
Densité du laitier	2,8 g/cm^3
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, Ω	225 tr/min
Durées de broyage	15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 60 min

2.2. Evolution de la finesse avec la durée de broyage

La courbe représentative de la finesse du laitier témoin croît régulièrement entre 15 et 30 min de broyage, pour atteindre une valeur limite de 6300 cm²/g (figure IV-6).

L'évolution de la finesse avec la durée de broyage montre que l'utilisation des agents de mouture améliore le broyage du laitier, mais de façon différente.

Mi permet de faire croître la finesse entre 15 et 60 min de broyage, jusqu'à 8700 cm²/g en fin de broyage. Grâce à cet agent de mouture, l'écart de finesses augmente avec la durée de broyage (tableau IV-6).

Donc l'ajout de Mi permet à la fois d'améliorer le rendement de broyage du laitier et de le faire croître par rapport à celui du témoin pendant l'opération.

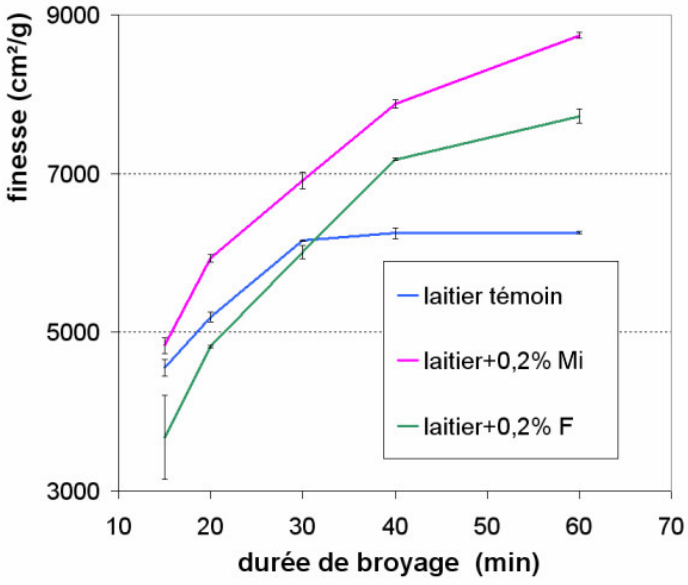


Figure IV-6 : Evolution de la finesse du laitier avec la durée de broyage

Lorsque F est ajouté, les finesses obtenues avant 40 min sont plus faibles que celles mesurées sur le témoin. Donc **l'ajout de ce produit diminue le rendement de broyage au début de l'opération. Il faut attendre 40 min pour observer l'efficacité de F sur l'amélioration du rendement de broyage du laitier.** La finesse obtenue en fin de broyage grâce à l'utilisation de F s'élève à 7700 cm²/g.

Cette formulation F a donc une efficacité retardée sur le broyage du laitier. Les trois durées de broyage (15, 20 et 30 min) pour lesquelles F est peu performant correspondent à un état particulier du milieu de broyage. En effet, à la fin des trois essais, les billes et les parois du bol présentent un aspect brillant et sans aucun accrochage de la poudre de laitier. Cela indique la présence de la formulation F recouvrant les surfaces en acier. Ce phénomène entraîne la lubrification du milieu de broyage : les billes glissent les unes sur les autres et sur les parois du bol. Leur glissement les empêche d'être projetées dans le bol de broyage et de tenir leur rôle de corps broyants. Après 40 min de broyage, les surfaces des bols et des billes sont en partie recouvertes de poudre, ce qui indique la fin du processus de lubrification. A ce moment, le broyage du laitier devient efficace.

Tableau IV-6 : Ecarts de finesses obtenus pour le laitier broyé

Durée de broyage (min)	laitier + 0,2% de Mi	laitier + 0,2% de F
	Ecart de finesse par rapport au témoin (%)	
15	9	-17
20	14	-7
30	12	-2
40	26	15
60	40	24

2.3. Analyses granulométriques

Le laitier broyé 20 et 60 min a été analysé par granulométrie laser, en voie liquide et en voie sèche. Pour les analyses en voie liquide, le module Malvern « Hydro 2000-S », contenant 100 mL d'éthanol, a été employé. Le laitier, mis en suspension dans un bécher, est soumis à un cycle de désagglomération à l'aide d'une sonde à ultrasons externe, indépendante du granulomètre. L'échantillon à analyser est prélevé dans cette suspension et ajouté dans le module de mesure.

En voie sèche, le module Malvern « Sirocco » a été utilisé avec une pression de 3,5 bar, de manière à désagglomérer le laitier.

2.3.1. Mesures en voie liquide et en voie sèche sur le laitier broyé 20 min

En voie sèche et en voie liquide, les distributions obtenues sur le laitier broyé 20 min sont caractérisées par une population de grains majoritaire. Le maximum du pourcentage volumique de ces courbes granulométriques correspond à une taille comprise entre 12 et 17 µm (figure IV-7).

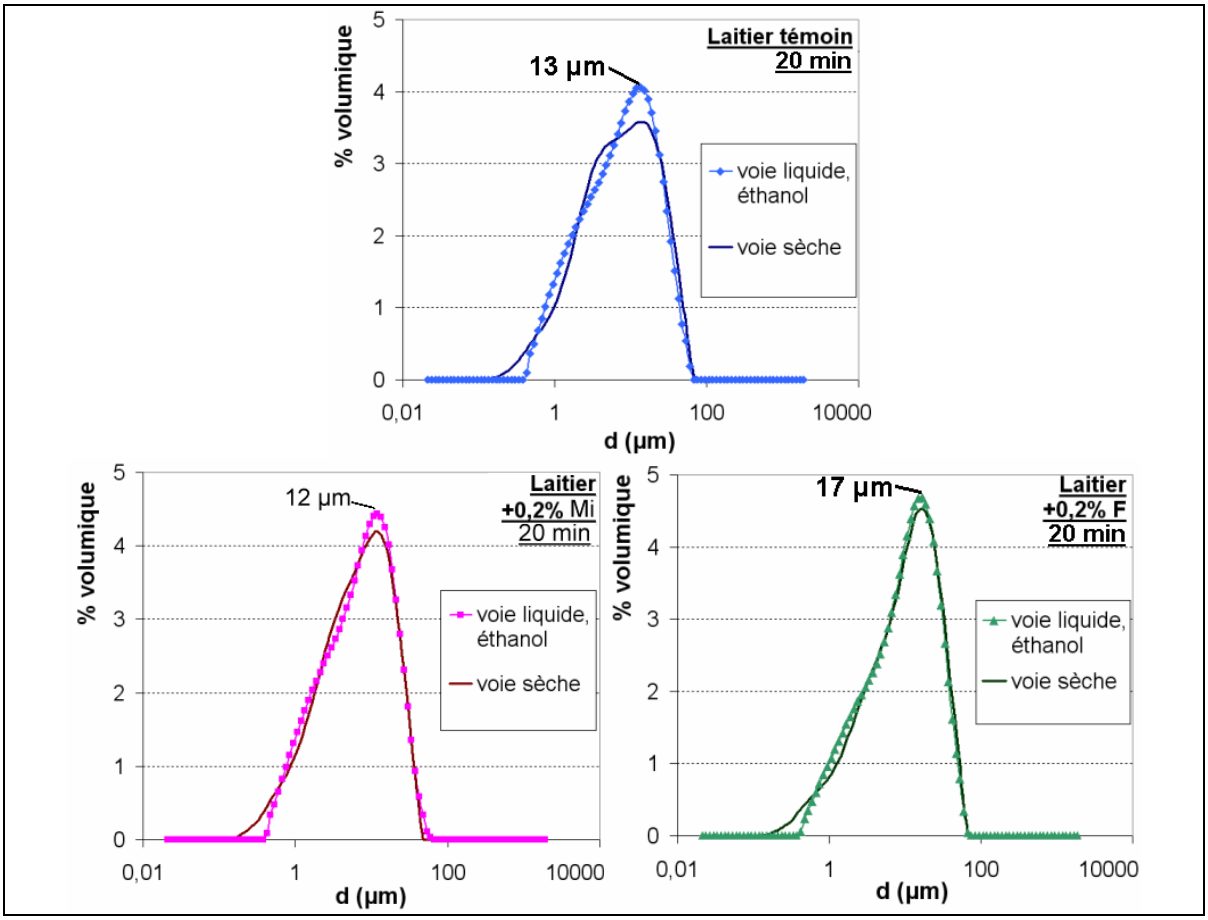


Figure IV-7 : Comparaison des distributions granulométriques en voie liquide et en voie sèche pour le laitier broyé avec ou sans agent de mouture

Les deux modes de dispersion utilisés permettent d'obtenir des courbes similaires pour un même échantillon. Seul le témoin présente une population centrée sur 13 µm en voie liquide visiblement plus grande par rapport à celle obtenue en voie sèche.

Pour le laitier témoin, la valeur de d_{90} obtenue en voie sèche est 10% plus grande par rapport à celle qui est mesurée en voie liquide (tableau IV-7). Donc le laitier broyé sans agent de mouture est mieux désagglomeré en voie liquide qu'en voie sèche.

Pour le laitier broyé avec un agent de mouture, les valeurs de d_{90} sont proches pour les deux modes de dispersion. Donc le laitier broyé avec F ou Mi est désagglomeré de la même manière en voie sèche et en voie liquide.

Le laitier témoin a tendance à s'agglomérer dans l'air, alors que le laitier broyé avec un agent de mouture y est mieux dispersé. Cette observation permet de supposer que les agents de mouture aident à disperser le laitier pendant le broyage. Mais par rapport au cas du broyage du calcaire, cette propriété des agents de mouture est nettement moins marquée sur le broyage du laitier.

Tableau IV-7 : Valeurs du diamètre d_{90} pour le laitier broyé 20 min

	diamètre d_{90} (µm)		
	20 min Voie liquide	20 min Voie sèche	Ecart entre les 2 valeurs de d_{90} (en % de d_{90} mesuré en voie liquide)
laitier témoin	26	29	+10 %
laitier + 0,2% Mi	23	22	-3 %
laitier+0,2% F	30	32	+5 %

2.3.2. Mesures en voie sèche sur le laitier broyé 20 et 60 min

Le laitier broyé 20 min contient une majorité de grains de taille voisine de 12 à 16 µm (figure IV-8). Pour une durée de broyage supérieure, 60 min, la population de grains majoritaire est décalée vers des tailles inférieures, entre 3 et 5 µm. Donc la durée de broyage a un effet positif sur la réduction de taille des grains du laitier.

Les valeurs du diamètre d_{90} obtenues en voie sèche sont reportées dans le tableau IV-8. Pour 20 min de broyage, le laitier broyé avec F possède la valeur de d_{90} la plus grande, ce qui signifie que cette poudre est moins bien broyée que le témoin et le laitier broyé avec Mi.

Lorsque le broyage se poursuit jusqu'à 60 min, cette tendance change : le témoin présente la valeur de d_{90} la plus grande donc il est moins bien fragmenté que le laitier broyé avec un agent de mouture.

Ces analyses granulométriques sont cohérentes avec les résultats obtenus grâce aux mesures de la finesse :

- Mi améliore le rendement du broyage du laitier pour 20 et 60 min.

- La formulation F diminue ce rendement pour 20 min, puis elle l'augmente en fin de broyage.

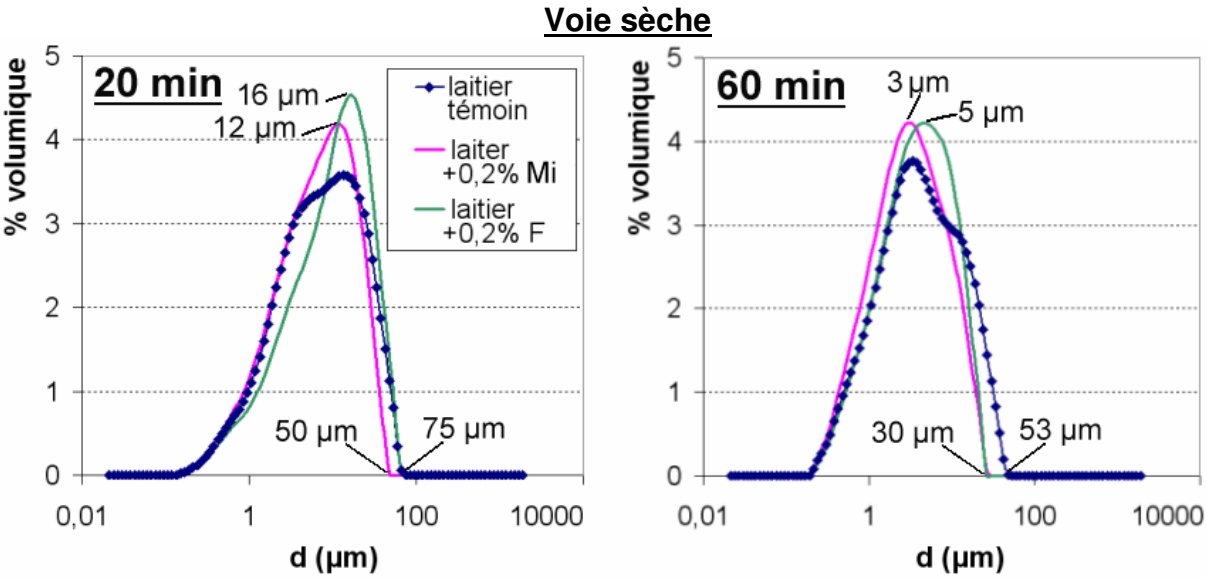


Figure IV-8 : Comparaison des distributions granulométriques en voie sèche, sur le laitier broyé avec ou sans agent de mouture

Tableau IV-8 : Valeurs du diamètre d_{90} mesuré en voie sèche sur le laitier broyé

	diamètre d_{90} (µm)	
	Voie sèche 20 min	Voie sèche 60 min
laitier témoin	29	18
laitier + 0,2% Mi	22	11
laitier+0,2% F	32	12

3. Comparaison des broyages du clinker, du calcaire et du laitier

Les agents de mouture étudiés sont tous deux efficaces pour améliorer le rendement du broyage de composés minéraux tels que le calcaire et le laitier. Cette partie fait un bilan des résultats obtenus pour ces essais, en les comparant à ceux des broyages réalisés sur le clinker dans les mêmes conditions (partie 1.3 du chapitre III, avec Ω= 225 tr/min).

Rappel : Pour les essais sur le clinker, les deux agents de mouture sont efficaces dès le début du broyage (figure IV-9). Mi est plus performant que F et permet d'augmenter le rendement

au cours du broyage (tableau IV-9). L'ajout de formulation F permet d'atteindre une valeur maximale de la finesse dès 20 min de broyage.

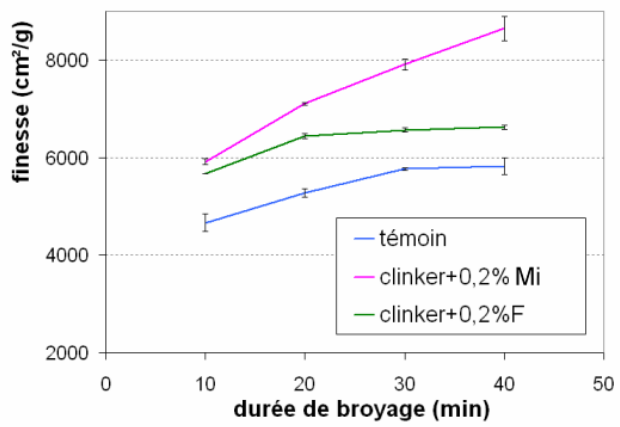


Figure IV-9 : Evolution de la finesse du clinker avec la durée de broyage

Tableau IV-9 : Ecarts de finesses obtenus pour le clinker broyé

Durée de broyage (min)	clinker + 0,2% Mi	clinker + 0,2% F
	Ecart de finesse par rapport au témoin (%)	
10	27%	21%
20	35%	22%
30	37%	14%
40	49%	14%

L'écart de finesses ou d'aires spécifiques BET nous sert à comparer l'efficacité relative des broyages.

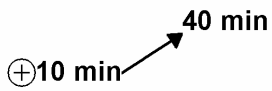
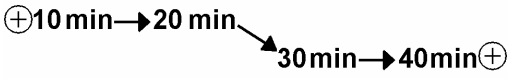
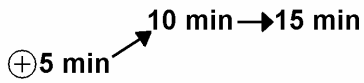
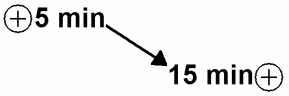
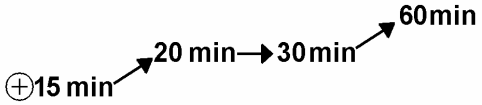
Le tableau IV-10 résume les résultats obtenus pour les trois séries d'essais (tableaux IV, 3-6-9). La croissance de l'écart de finesses (ou d'aires spécifiques) avec la durée de broyage est associée à une augmentation du rendement du broyage (↗). Inversement, la décroissance de l'écart correspond à la diminution du rendement du broyage (↘). Lorsque l'écart reste constant, le rendement atteint grâce à Mi ou à F reste identique (→). Enfin, un écart positif correspond à une bonne performance de l'agent de mouture (⊕) et un écart négatif indique sa mauvaise performance (⊖, le broyage est moins efficace que le témoin).

A partir des résultats présentés dans le tableau IV-10, des comportements différents apparaissent pour chaque agent de mouture. Mi est performant dès le début du broyage, et son efficacité a tendance à augmenter au cours de l'opération.

Pour les essais sur le calcaire et le clinker, la formulation F est performante au début du broyage, et son efficacité diminue au cours de l'opération. F se comporte différemment lors du

broyage du laitier. Dans ce cas, cet agent de mouture n'est pas performant au début du broyage, ce qui est dû au phénomène de lubrification qu'il entraîne. Ce produit devient performant à partir de 40 min, puis il permet d'augmenter le rendement du broyage.

Tableau IV-10 : Evolution de l'efficacité avec la durée de broyage, obtenue grâce à l'emploi de Mi ou de F pour broyer le clinker, le calcaire ou le laitier

	Broyage avec 0,2% de Mi	Broyage avec 0,2% de F
Clinker		
Calcaire		
Laitier		

Conclusions

L'ensemble de ces essais montre que les agents de mouture utilisés sont efficaces non seulement sur le broyage du clinker, mais aussi sur celui du calcaire et du laitier.

Mi est l'agent de mouture le plus efficace pour améliorer le rendement énergétique du broyage pour les trois matériaux étudiés. Il présente le même type de comportement lors du broyage du clinker, du calcaire et du laitier. Le mécanisme d'action de cet agent de mouture est donc probablement identique dans chacun des cas.

Dans le cas du broyage du clinker et du calcaire, l'ajout de F permet d'améliorer le rendement de l'opération. Cependant, l'amélioration obtenue est plus modérée par rapport à celle apportée par Mi. La formulation F est efficace surtout au début du broyage du clinker et du calcaire.

L'ajout de la formulation F diminue le rendement de broyage du laitier au début de l'opération. Puis il agit favorablement à partir d'une certaine durée de broyage. L'efficacité de F est retardée à cause du phénomène de lubrification qu'il entraîne sur le milieu de broyage. Ce type de comportement de F a déjà été observé lors des essais réalisés à Bergame sur le clinker (partie 1.1 du chapitre III).

Lors des broyages du calcaire et du laitier, les deux agents de mouture permettent probablement de disperser la poudre, ce qui favorise la désagglomération des grains après leur fragmentation. Grâce à ce mécanisme, l'énergie de broyage est donc utilisée réellement pour

casser des grains, et non pas des agglomérats. Pour entraîner cet effet, les agents de mouture doivent avoir une action sur la formation de forces électrostatiques répulsives à la surface des grains de poudre.

Le chapitre V permet d'étudier plus en détails les particularités de la formulation F par rapport à Mi. Nous nous intéressons en particulier à l'action des composés élémentaires de F, et au phénomène de lubrification que ce produit entraîne.

Références

Opoczky, L., Grinding technical questions of producing composite cement, International Journal of Mineral Processing, V44-45, pp 395-404 (1996).

Shen, H., Forssberg, E., An overview of recovery of metals from slags, Waste management, N23, pp 933-949 (2003).

Sohoni, S., Sridhar, R., Mandal, G., The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland-cement clinker, Powder technology, V67, N3, pp 277-286 (1991).

Somasundaran, P., Fuerstenau, D.W., Perferential energy consumption in tumbling mills, Transactions AIME, V 226, pp 132-134 (1963).

CHAPITRE V. ETUDE DES PARTICULARITES DES DEUX AGENTS DE MOUTURE LORS DU BROYAGE DU CLINKER, ET DE L'EFFET DES PARAMETRES DU BROYAGE SUR L'EFFICACITE DE LA FORMULATION F

Introduction

La formulation F et Mi n'ont pas la même efficacité sur le broyage du clinker, car chacun agit en fonction du type de molécules qu'il contient. La formulation F se compose de trois sortes de molécules organiques, donc son mode d'action global sur le broyage peut être fondé sur un mécanisme complexe.

Ce chapitre montre qu'il existe pourtant des points communs entre l'action de Mi, et celle de F. De plus, il permet de faire ressortir les particularités de la formulation F.

L'interaction entre le clinker et l'agent de mouture est étudiée grâce à l'analyse par thermodésorption/Spectrométrie de Masse (SM). Ensuite, l'effet de la quantité d'agent de mouture ajoutée au clinker sur l'amélioration du rendement de broyage est examiné.

Le seul composé organique de Mi, la triéthanolamine, s'est déjà montré très efficace lors d'études sur le broyage du clinker (tableau I-4 du chapitre I). Au cours de cette étude, la formulation F a été remplacée par la formulation notée F', car l'un des composés de F était potentiellement toxique. Pour déterminer le rôle des molécules constituant F' sur le broyage du clinker, chacune est testée individuellement.

L'action de la formulation F' pendant le broyage du clinker, dépend sensiblement des conditions de broyage utilisées en broyeur planétaire. Des essais effectués dans un broyeur Dangoumau qui utilise la percussion comme mode de broyage, ont permis d'étudier l'influence de ce mode de broyage sur l'action de Mi et de la formulation F'.

1. Détection des agents de mouture dans le clinker broyé

1.1. Analyses du clinker broyé par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT)

L'analyse par spectrométrie IRTF en réflexion diffuse est bien adaptée pour étudier la présence d'espèces adsorbées à la surface d'échantillons de poudre [Emiroglu *et al.*, 2001]. Ici, le but des analyses par spectrométrie infrarouge est de vérifier la présence des agents de mouture à la surface du clinker au cours du broyage.

Ces essais ont été réalisés sur les échantillons broyés au CTG de Bergame, pour plusieurs durées de broyage (voir la partie 1.1 du chapitre III).

Lors d'une analyse, le rayon infrarouge incident peut être sujet à différents phénomènes au contact de la poudre : la réflexion, la diffusion et la transmission. La partie du rayonnement qui est diffusée par la poudre et qui ressort de la surface de l'échantillon représente la réflexion diffuse (figure V-1). L'appareil utilisé ici présente un dispositif qui permet de détecter seulement cette partie du rayonnement diffusée, mais pas la réflexion spéculaire. Le rayonnement collecté est analysé pour déterminer la partie qui a été absorbée par la poudre.

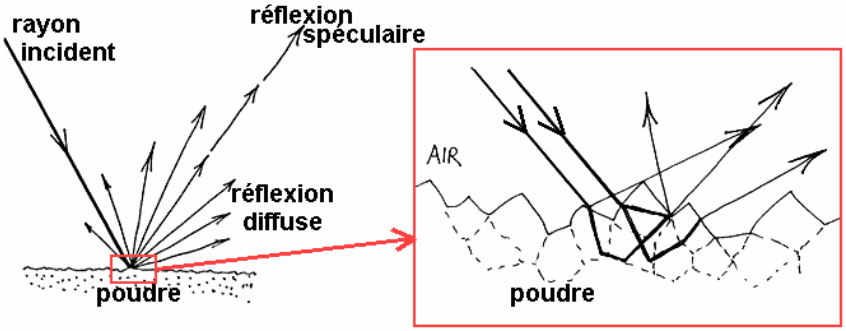


Figure V-1 : Principe de la réflexion diffuse d'un rayonnement IR, utilisé pour les analyses IRTF (source "The internet Journal of Vibrational Spectroscopy, www.ijvs.com, **1**, 4, 14-25, 1997")

Les spectres enregistrés sur le clinker broyé avec les agents de mouture présentent trois bandes d'absorption entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} (figure V-2). Elles sont caractéristiques des groupes fonctionnels alkyles $-CH_3$ et $-CH_2-$ des produits organiques contenus dans nos agents de mouture [Vidyadhar *et al.*, 2002].

Pour le clinker broyé avec F, ces trois bandes sont plus intenses que celles observées pour les échantillons contenant Mi. En effet, les chaînes carbonées des molécules composant F sont plus longues que les chaînes de la triéthanolamine contenue dans Mi. De plus ce dernier contient de l'eau contrairement à F qui n'est composé que de produits organiques. La formulation F compte donc plus de groupes fonctionnels alkyles par unité de masse que Mi.

D'après les spectres obtenus pour le clinker broyé avec F, l'intensité des bandes mesurées entre 2800 et 3000 cm^{-1} diminue entre 10 et 60 min de broyage. Dans des conditions d'analyse utilisant une poudre de granulométrie inchangée entre les mesures, il serait possible d'interpréter cette évolution comme une diminution de la quantité de l'agent de mouture contenu dans le clinker. Or pendant le broyage, la taille des grains évolue vers une valeur moyenne plus faible. Comme la diffusion du rayonnement infrarouge par la poudre dépend de

la taille des grains qu'il rencontre, nous ne pouvons pas effectuer d'étude comparative sur ces quatre échantillons.

Des analyses complémentaires sur ces poudres seraient nécessaires pour mesurer la quantité d'agent de mouture restant dans le clinker après chaque durée de broyage. Par exemple, des analyses par thermogravimétrie, réalisées avec un gaz d'analyse neutre, permettraient de déterminer l'évolution de la quantité de F dans le clinker pour 10, 30, 40 et 60 min de broyage.

Ces analyses ont permis de montrer que les agents de mouture se situent à la surface du clinker broyé, et qu'ils ne se dégradent pas complètement, au cours de l'opération de broyage.

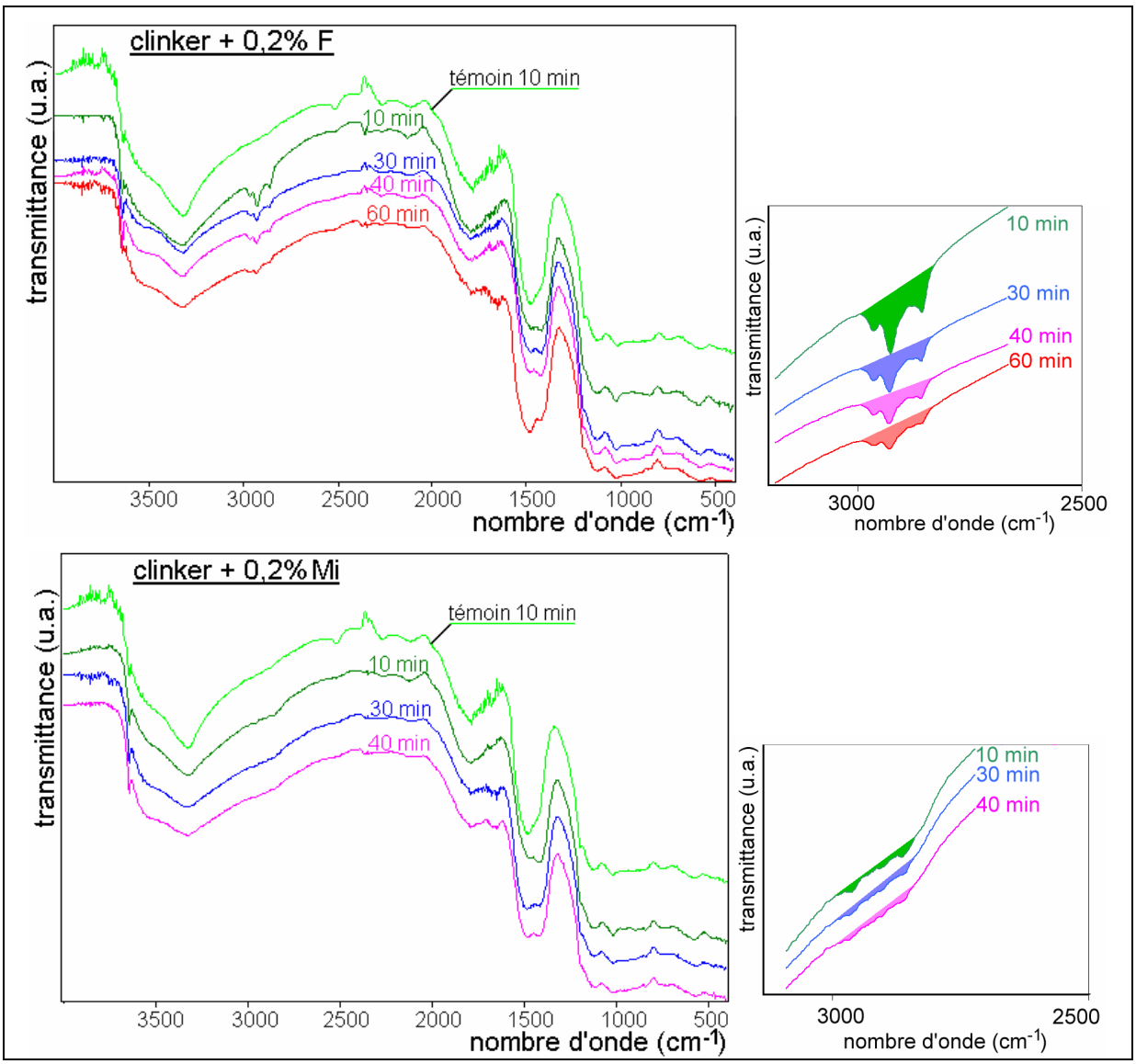


Figure V-2 : Spectres obtenus par spectrométrie IRTF en réflexion diffuse sur le clinker broyé avec 0,2% de F ou de Mi

1.2. Analyses par thermodésorption/Spectrométrie de Masse (SM) sur le clinker broyé

Des analyses par thermodésorption/SM ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux testés dans la partie 1.1. Leur but est de déterminer si les agents de mouture sont adsorbés sur le clinker pendant le broyage.

L'analyse consiste à désorber par chauffage puis à détecter sous forme gazeuse, les espèces présentes à la surface d'un solide. L'échantillon étudié est déposé dans un tube en verre réfractaire qui est placé dans un four tubulaire. Avant de commencer chaque manipulation, le vide est réalisé dans le tube et dans les liaisons qui communiquent avec le système de détection. Ainsi, seules les espèces provenant de l'échantillon sont détectées. Le four est programmé pour effectuer une montée en température à la vitesse de 10°C/min jusqu'à 700°C. Un spectromètre de masse placé à la sortie du tube, permet l'analyse des gaz émis par l'échantillon pendant la montée en température. Une analyse est réalisée sans ajouter de clinker dans le tube pour servir de référence. En plus des analyses sur le clinker broyé, d'autres sont réalisées en ajoutant chaque agent de mouture dans le tube d'analyse.

Pour nos essais, le spectromètre de masse qui détecte des masses moléculaires ponctuelles, enregistre l'intensité correspondant aux fragments de masse « 15 ». Le fait de détecter cette masse moléculaire peut indiquer la présence de groupes alkyles provenant de molécules organiques.

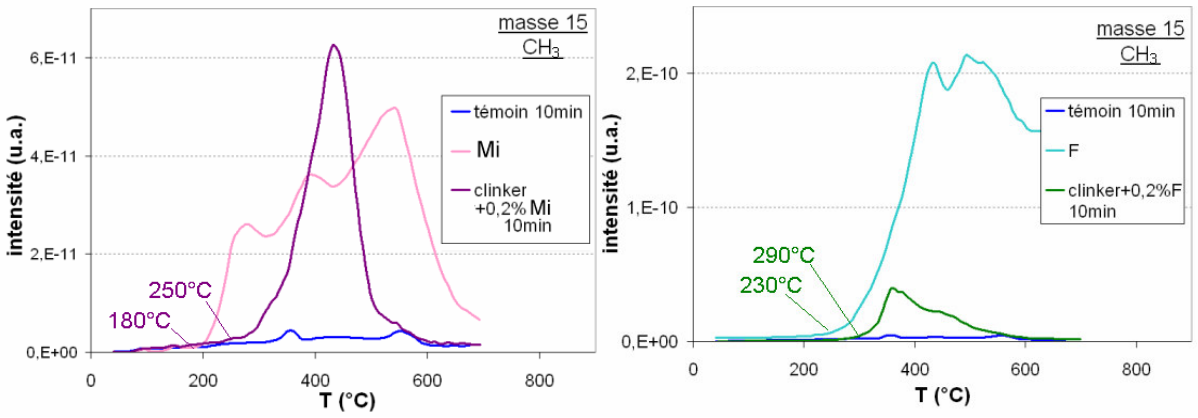


Figure V-3 : Thermogrammes obtenus sur le clinker broyé et sur les agents de mouture analysés seuls, pour la masse moléculaire 15

Le clinker témoin ne contient pas de produit donnant lieu à un dégagement gazeux correspondant à la masse 15 (figure V-3). Donc les dégagements gazeux qui se produisent dès

250 et 290 °C, respectivement, pour le clinker broyé avec Mi ou avec F, caractérisent ces agents de mouture.

Quand Mi et F sont analysés seuls, le début de leur dégagement est enregistré au moins 60°C avant le dégagement détecté dans le cas du clinker broyé avec ces produits. Donc, lorsqu'ils sont analysés seuls, les deux agents de mouture commencent à se dégager plus tôt pendant le cycle thermique que lorsqu'ils sont ajoutés au clinker. Pour que ces produits se dégagent de l'échantillon broyé, il faut donc fournir une énergie thermique supplémentaire, qui correspond à l'énergie de désorption des molécules à la surface du clinker.

Ces analyses par thermodésorption ont permis de montrer que **Mi et F sont adsorbés sur le clinker lors du broyage.**

Dans le cas de la de la triéthanolamine l'adsorption avait déjà été mise en évidence par P. Cassat [1998]. La technique d'analyse utilisée, la Désorption Laser Assistée par Matrice (MALDI), avait permis de montrer :

- que l'adsorption de la triéthanolamine se produit sur les sites silicés et aluminés du clinker,
- que les interactions entre la molécule et la surface du clinker sont de type acido-basique.

Nos mesures par thermodésorption montrent aussi que le Mi analysé seul est caractérisé par trois pics distincts, alors qu'en présence de clinker, ce produit est caractérisé par un seul pic. Ceci indique qu'il existe une interaction assez forte entre l'agent de mouture et le clinker pendant le broyage.
La formulation F est caractérisée par deux pics, que ce soit pour le produit seul ou celui ajouté au clinker. Donc, mise à part la différence d'intensités, les courbes obtenues pour ce produit présentent une allure générale similaire. Cette observation montre que cet agent de mouture présente une interaction moins forte avec le clinker que celle qui est mise en jeu entre le clinker et Mi. Une étude supplémentaire par MALDI serait intéressante à mener pour déterminer le type d'interaction existant entre les molécules de F et le clinker.

2. Effet de la quantité d'agents de mouture sur leur efficacité

Dans le chapitre II, la quantité d'agent de mouture adaptée pour nos essais a été estimée à 0,2%, car celle-ci permet d'améliorer le rendement du broyage tout en restant dans l'intervalle [0,01% ; 0,25%] économiquement acceptable en industrie.

Or, l'ajout de 0,2% de Mi et de F ne correspond peut être pas à la valeur optimale d'agent de mouture pour augmenter le rendement énergétique du broyage. De nouveaux essais ont été réalisés afin d'étudier l'influence de l'ajout de Mi ou de F sur le broyage, mais cette fois pour une gamme de quantités plus étendue (tableau V-1).

Tableau V-1 : Paramètres des essais étudiant l'effet de la quantité d'agent de mouture sur l'efficacité de broyage

	Ajout d'une grande quantité de F ou de Mi	**Ajout d'une quantité de F intermédiaire entre 0,2% et 2,5%**
Echantillons	**témoin** **clinker + 2,5% Mi** **clinker + 2,5% F**	**témoin** **clinker + 0,2% F** **clinker + 0,6% F**
Type de broyeur	Retsch PM400	Retsch PM400
Nombre et taille des billes en acier par bol	25 billes de diamètre 10 mm +5 billes de diamètre 20 mm	25 billes de diamètre 10 mm +5 billes de diamètre 20 mm
Masse de billes par bol	260 g	260 g
Masse de clinker par bol	20 g	20 g
Masse de billes/masse de clinker, r	r = 13	r = 13
Volume des bols en acier	125 mL	125 mL
Taux de remplissage des bols par les billes	27%	27%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	32%	32%
Densité du clinker	3,1 g/cm^3	3,1 g/cm^3
Vitesses de rotation du plateau du broyeur, Ω	**225 tr/min**	**250 tr/min**
Durées de broyage	**5 min, 10 min,** **15 min**	**10 min, 15 min,** **20 min, 25 min** **30 min**

2.1. Ajout d'une grande quantité de F ou de Mi

La première série d'essais a mis en jeu une très grande quantité d'agent de mouture soit 2,5% en masse par rapport au clinker.

Pour le clinker broyé avec 2,5% de F, la finesse mesurée pour chaque durée de broyage est inférieure à celle mesurée pour le témoin (figure V-4). La mauvaise performance de F correspond au phénomène de recouvrement du milieu de broyage par ce produit, observé à la fin des essais, comme dans le cas du laitier au chapitre IV. Le recouvrement du milieu de broyage par un film de F lubrifiant empêche les billes d'être projetées et de broyer la poudre. Ce phénomène peut expliquer la diminution du rendement de broyage observée lorsque F est ajouté en grande quantité au clinker.

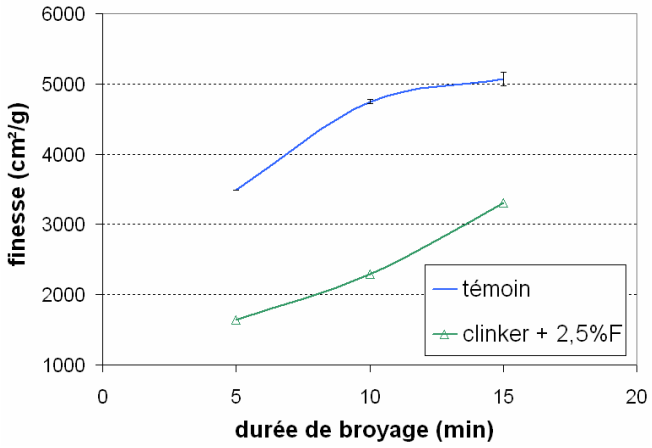


Figure V-4 : Evolution de la finesse avec la durée de broyage pour le témoin et le clinker broyé avec 2,5% de F

Lors des broyages utilisant 2,5% de Mi, la poudre obtenue est très fluide et se compacte très facilement, ce qui rend la mesure de sa finesse impossible. En effet dans ce cas, la quantité de clinker broyé à ajouter dans la cellule de mesure donne un lit de poudre de volume inférieur au volume nécessaire pour évaluer sa finesse. Par conséquent, les mesures de l'aire spécifique du clinker broyé ont été réalisées par la méthode BET, afin de pouvoir comparer tous les échantillons entre eux.

L'échantillon broyé 15 min avec 2,5% de F présente une surface spécifique de 1,2 m²/g, plus petite que les 1,8 m²/g du témoin (figure V-5), ce qui confirme le résultat obtenu grâce à la mesure de la finesse.

Le clinker broyé 15 min avec 2,5% de Mi possède une surface BET de 5,7 m²/g bien supérieure à celle du témoin. Pour une durée de broyage de 30 min, l'utilisation de 0,2% de Mi dans les mêmes conditions, avait permis d'obtenir une surface BET de 2,7 m²/g (figure III-17 du chapitre III). Donc le fait d'ajouter 2,5% de Mi au lieu de 0,2% permet d'obtenir une surface spécifique du clinker plus grande pour une durée de broyage inférieure.

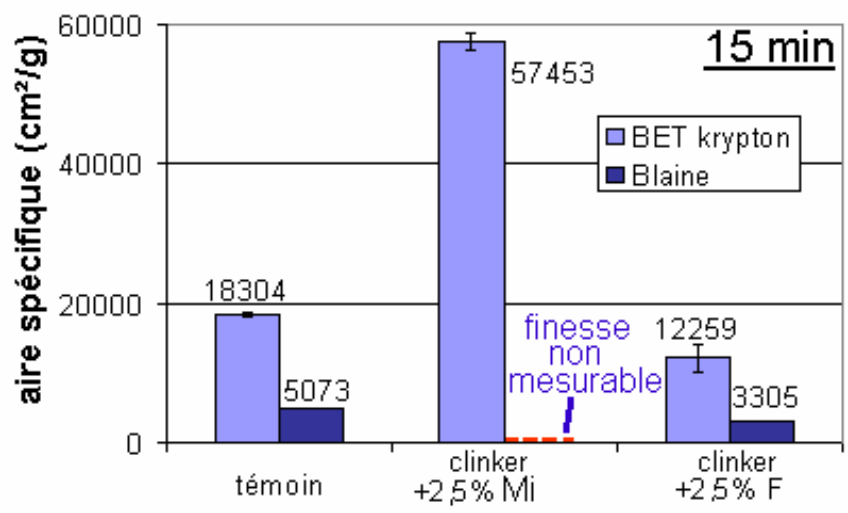


Figure V-5 : Comparaison de la surface spécifique BET du clinker broyé avec sa finesse

Le fait d'ajouter 2,5% de Mi au lieu de 0,2% permet d'augmenter davantage le rendement de broyage du clinker. L'ajout de 2,5% de F au clinker diminue le rendement énergétique de broyage par rapport au témoin.

Donc dans ces conditions de broyage, Mi est efficace sur une gamme de quantités plus large que ne l'est la formulation F.

2.2. Ajout d'une quantité de F intermédiaire entre 0,2% et 2,5%

Ces broyages ont pour but de déterminer s'il existe une quantité de F supérieure à 0,2% qui permette d'améliorer davantage le rendement de broyage du clinker.

Les essais sont réalisés avec 0,6% de F et avec Ω=250 tr/min. Cette vitesse est supérieure à celle utilisée habituellement (225 tr/min), mais les résultats de la partie 1.3 du chapitre III ont montré que l'efficacité de F sur le broyage du clinker est similaire pour ces deux vitesses.

La courbe décrivant l'évolution de l'aire spécifique avec la durée de broyage est reportée sur la figure V-6. Elle indique que l'ajout de 0,6% de F permet d'améliorer l'efficacité du broyage, et que cette quantité assure un meilleur rendement de broyage que 0,2%.

Notons que **pour 10 et 20 min, la finesse atteinte en utilisant 0,6% de F est similaire à celle obtenue à l'issue des broyages avec 0,2% de Mi aux mêmes durées.**

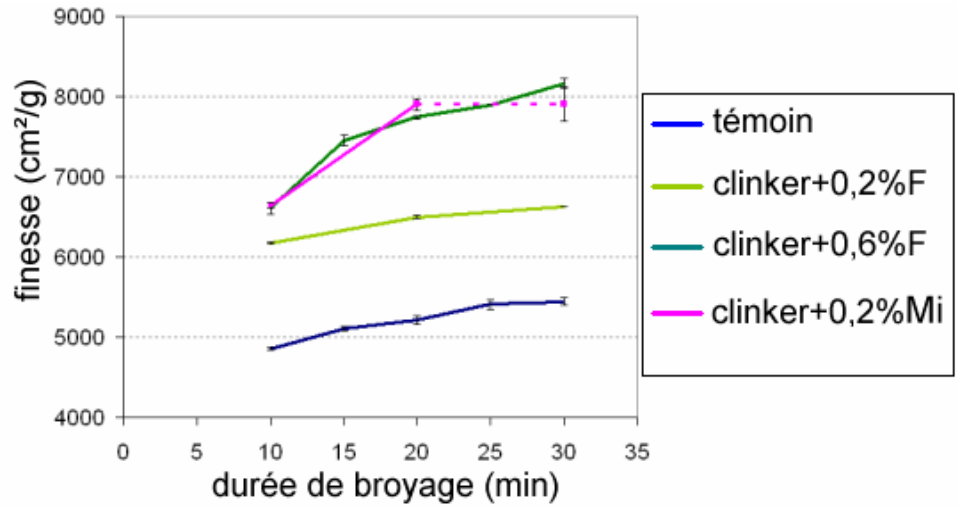


Figure V-6 : Evolution de la finesse avec la durée de broyage pour le clinker broyé avec F

En conclusion, il existe une quantité optimale de F, située entre 0,2% et 2,5%, vis-à-vis du rendement du broyage du clinker.

2.3. Détermination de la quantité optimale de F pour les essais en broyeur planétaire

Les essais réalisés dans cette partie ont pour but de déterminer la quantité optimale de F pour améliorer au mieux le rendement de broyage du clinker. Les broyages réalisés utilisent huit quantités de ce produit, situées dans l'intervalle [0,05% ; 0,7%] (tableau V-2). Entre les essais de la partie précédente (2.2) et ceux-ci, le lot de F utilisé est âgé de huit mois.

Tableau V-2 : Paramètres des essais visant à déterminer la quantité optimale de de F

Quantité de F ajoutée au clinker	**0,05% / 0,1% / 0,2% 0,3% / 0,4% / 0,5% 0,6% et 0,7%**
Type de broyeur	Retsch PM400
Nombre et taille des billes en acier par bol	25 billes de diamètre 10 mm +5 billes de diamètre 20 mm
Masse de billes par bol	260 g
Masse de clinker par bol	20 g
Masse de billes/masse de clinker, r	r = 13
Taille des bols en acier inox	125 mL
Taux de remplissage des bols par les billes	27%
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	32%
Densité du clinker	3,2 g/cm^3
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, Ω	225 tr/min
Durées de broyage	10 min, 15 min, 20 min

Pour chaque durée de broyage, l'évolution de la finesse du clinker en fonction de la quantité de F ajoutée a été représentée sur la figure V-7. La finesse du témoin pour chaque durée de broyage est visible pour un pourcentage de 0% de F sur le graphique.

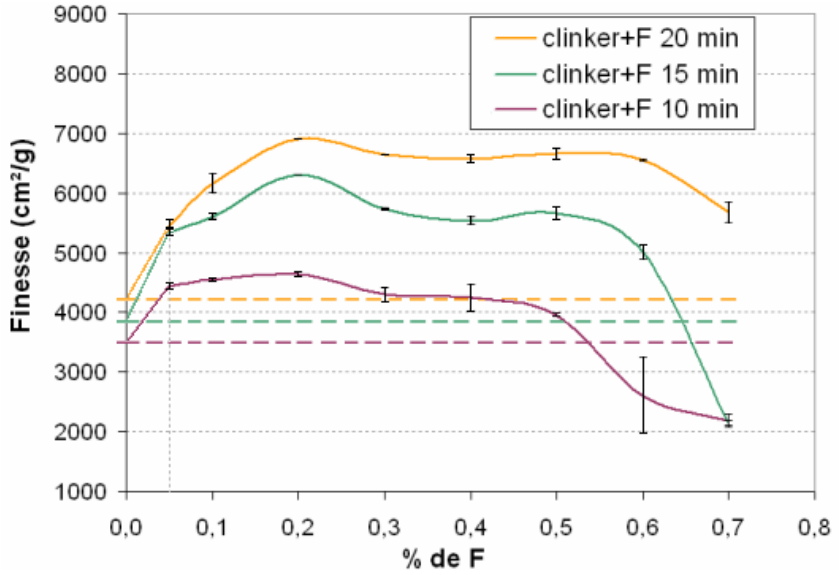


Figure V-7 : Evolution de la finesse du clinker avec la quantité de F ajoutée pour 10, 15 et 20 min de broyage

Pour chaque durée de broyage, la finesse du clinker croît entre 0,05 et 0,2%, puis elle décroît jusqu'à 0,7%. Pour ces essais, la quantité optimale de F à utiliser pour augmenter le rendement du broyage s'élève à 0,2%.

Pourtant grâce aux broyages de la partie précédente, nous avions montré qu'un ajout de 0,6% de F menait à la meilleure efficacité de broyage. Ici, l'utilisation de cette quantité de F réduit l'efficacité du broyage pour 10 min, par rapport à celle du témoin. Cette mauvaise performance de F est de nouveau due au phénomène de lubrification, qui s'est manifesté pour 10 min de broyage.

La baisse d'efficacité de F pendant le broyage du clinker pourrait être liée :

- à l'influence marquée des conditions de broyage,
- à l'évolution de ce produit au cours du temps de stockage.

Quelle que soit la cause de la baisse de performance de F, elle est liée à l'augmentation du phénomène de lubrification, déjà observé pour ce produit. Dans le cas présent, la formulation F utilisée est inefficace surtout lorsqu'elle est ajoutée en grande quantité.

3. Etude de l'efficacité de la nouvelle formulation F, « F'», et de ses constituants élémentaires

3.1. Composition de F'

La formulation F contient trois composés : le principe actif A, et les produits B et C qui sont ajoutés afin de rendre A manipulable.
Or au cours de l'étude, nous avons été informés d'une possible toxicité du produit B. Il a dû être remplacé par un composé B' de mêmes propriétés pour la formulation, mais sans danger. Finalement, la formulation F' contient A', une forme proche de A, B' et C.

Dans cette partie, la première étude consiste à vérifier l'effet de F' sur le broyage du clinker, pour déterminer s'il est identique à celui de F dans les conditions de broyage habituelles.
Ensuite, l'efficacité respective de A', B' et C sur le broyage du clinker est examinée pour étudier le rôle de ces trois constituants pendant cette opération.

3.2. Efficacité de F' et de ses composés élémentaires sur le broyage du clinker

Les paramètres de broyage sont les mêmes que ceux du tableau V-2 utilisés dans la partie qui vient d'être traitée. Les quantités x, y et z ajoutées pour chacun des trois constituants correspondent à leurs quantités contenues dans 0,2% de F' (tableau V-3).

Tableau V-3 : Echantillons réalisés pour l'étude de l'efficacité de F' et de ses trois constituants sur le broyage du clinker

Echantillons	**témoin** **clinker + 0,2% F'** **clinker + x% A'** **clinker + y% B'** **clinker + z% C**

3.2.1. Efficacité de la formulation F' par rapport à F sur le broyage du clinker

L'évolution de la finesse avec la durée du broyage suit le même profil pour le clinker broyé avec 0,2% de F ou avec 0,2% de F' (figureV-8). En fin de broyage, la formulation F permet d'atteindre une finesse supérieure de 6% à la finesse obtenue avec F', ce qui représente un écart assez faible.

Dans l'ensemble, les deux produits F et F' ont une efficacité comparable. Ils agissent donc avec le même mode d'action pendant le broyage du clinker.

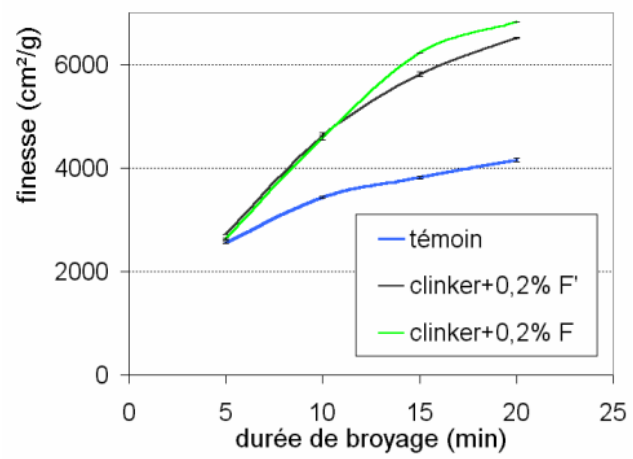


Figure V-8 : Evolution de la finesse avec la durée de broyage pour le clinker broyé avec F ou F'

3.2.2. Efficacité de A', B' et C sur le broyage du clinker

Le produit A' est très visqueux, par conséquent l'utilisation classique d'une seringue pour son prélèvement et son ajout est impossible (figure V-9 a). Donc ce produit, ainsi que B' et C ont été ajoutés en les déposant sur une bille de broyage (figure V-9 b). La bille couverte soit de A', de B' ou de C est placée, après la pesée du produit, dans le bol après une minute de broyage du clinker.

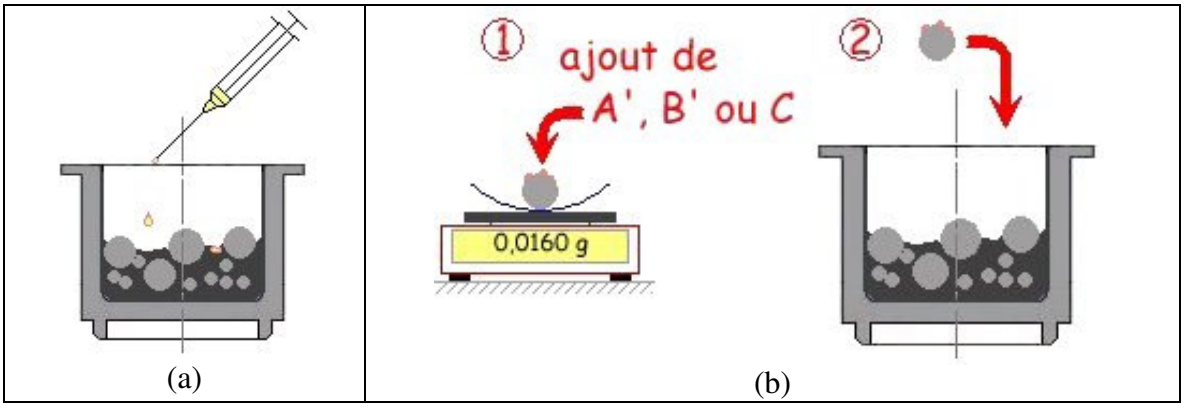


Figure V-9 : Modes d'introduction de l'agent de mouture :
« classique » sur la poudre, à l'aide d'une seringue (a) et ajout sur une bille de broyage (b)

Le phénomène de lubrification que F entraîne parfois au début du broyage, indique que ce produit possède une affinité particulière avec le milieu de broyage en acier. Donc, le mode d'introduction consistant à ajouter F', produit analogue à F, sur une bille en acier risque d'influencer son efficacité pendant le broyage. Des essais ont été effectués en ajoutant 0,2% de formulation F' de cette manière, dans le but d'examiner l'action de ce produit sur le broyage du clinker dans ce cas.

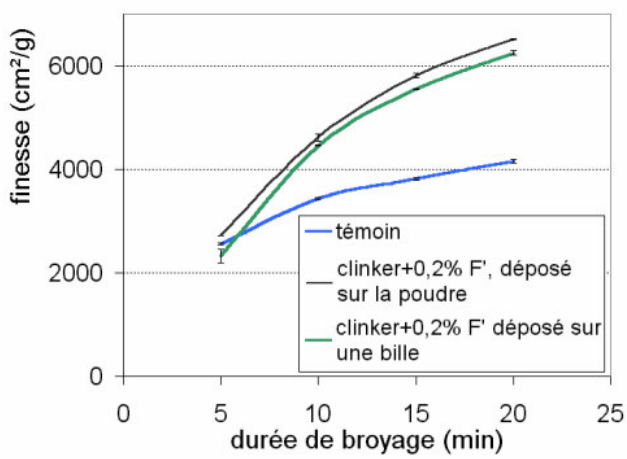


Figure V-10 : Evolution de la finesse avec la durée de broyage pour le clinker broyé avec F', ajouté sur le milieu de broyage ou sur le clinker

La courbe représentant l'évolution de la finesse du clinker en fonction de la durée de broyage diffère peu en fonction du mode d'ajout de F' (figure V-10). Les finesses mesurées pour les broyages utilisant un dépôt de F' sur une bille sont au plus inférieures de 400 cm²/g à celles mesurées pour les essais avec l'autre mode d'introduction de F'. Or F' est susceptible d'interagir davantage avec l'acier quand il est mis en contact directement avec les billes. Dans ce cas, la quantité de F' est plus faible au sein de la poudre. La diminution de concentration de F' dans le clinker au cours du broyage peut expliquer la légère baisse d'efficacité de ce produit quand il est ajouté sur une bille en acier.

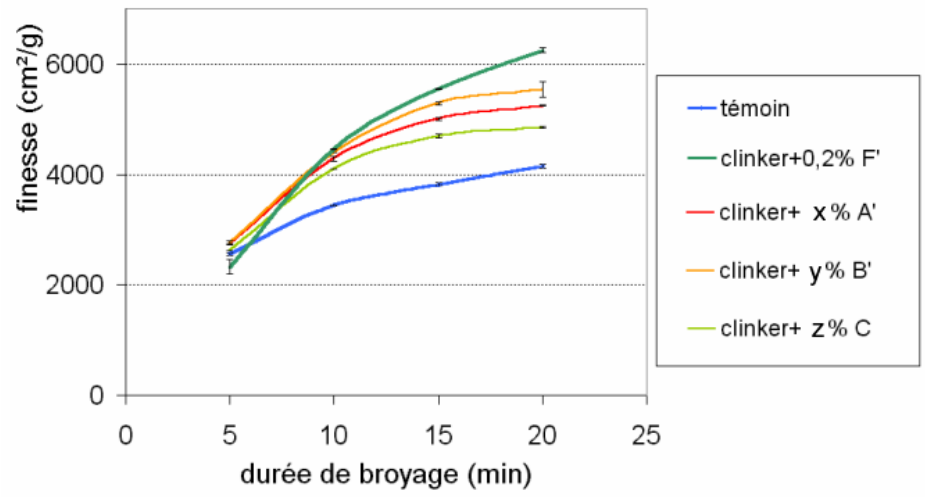


Figure V-11 : Evolution de la finesse avec la durée de broyage pour le clinker broyé avec F', A', B' ou C, ajoutés sur une bille

L'évolution de la finesse avec la durée de broyage montre que chaque constituant élémentaire de F' est efficace pour améliorer le rendement de broyage du clinker (figure V-11). L'utilisation de F' permet d'obtenir la meilleure efficacité pendant le broyage.

Notons que l'ajout de x% de A' aboutit à une efficacité de broyage moins grande que celle obtenue avec y% de B'. Or la baisse d'efficacité de A', qui est sensé être le produit actif de l'agent de mouture, est probablement liée à sa viscosité. Le fait que A' soit plus visqueux que B' peut expliquer qu'il ne soit pas plus efficace que ce dernier. D'ailleurs, le rôle de B' et C est de rendre A' utilisable comme agent de mouture. Ces deux produits supplémentaires permettent d'obtenir une formulation qui se répartit correctement au sein du clinker pendant le broyage.

D'après ces essais, B' et C ont un rôle dans l'efficacité globale de la formulation F' utilisée comme agent de mouture.

Dans la partie 2, nous avons montré que les conditions de broyage ou une évolution de la formulation F, rendent ce produit moins efficace quand il est ajouté dans le broyeur planétaire. Dans la partie suivante, nous présentons des résultats qui montrent que l'effet de la formulation F' sur le broyage du clinker dépend aussi des conditions dans lesquelles elle est utilisée.

4. Influence du mode de broyage du clinker sur l'effet de Mi et de F'

Nous examinons l'action de Mi et de la formulation F' dans différents modes de broyage du clinker. Les premiers essais sont réalisés à l'aide du broyeur Fritsch de type P-IV qui permet le changement du rapport des vitesses de rotation, ce qui met en jeu des mouvements des billes différents, donc des modes de broyage variés. Les seconds essais ont été réalisés dans un broyeur Dangoumau, afin de réaliser des broyages en percussion pure.

4.1. Essais en broyeur planétaire : influence du rapport ω/Ω sur l'efficacité des agents de mouture

Les essais réalisés jusqu'ici dans le broyeur planétaire ont mis en jeu une valeur de $|\omega/\Omega|$ inférieure à la valeur absolue du rapport critique [Mio *et al.*, 2002] (voir le tableau II-2 du chapitre II) :

- pour le broyeur Fritsch P-V, ω/Ω = -1,2 ce qui représente 64 à 71% de la vitesse critique,
- pour le Retsch PM400, ω/Ω = -1,0 ce qui représente 47 à 53% de la vitesse critique.

Ces valeurs assurent en théorie un mouvement des billes par glissement ou en cascade dans les bols (figure V-12).

Pour obtenir plusieurs types de mouvements des billes dans les bols du broyeur planétaire P-IV, trois valeurs de ω/Ω ont été choisies : -1,0 / -1,5 / -2,2 (tableau V-4). D'après les résultats des calculs utilisant l'équation (II-1), les rapports 1,0 et 1,5 sont inférieurs à la valeur absolue du rapport critique. Cela implique que le mouvement des billes se fait par glissement ou en cascade (figure V-12). Le rapport $|\omega/\Omega| = 2,2$ permet de travailler au-dessus du rapport critique, ce qui correspond au mouvement des billes en cataracte, voire par centrifugation.

Le but des essais est d'examiner le comportement de Mi et de la formulation F' sur le broyage du clinker pour ces régimes de broyage différents, dans lesquels les modes que sont la percussion, l'impact et le frottement, sont plus ou moins présents.

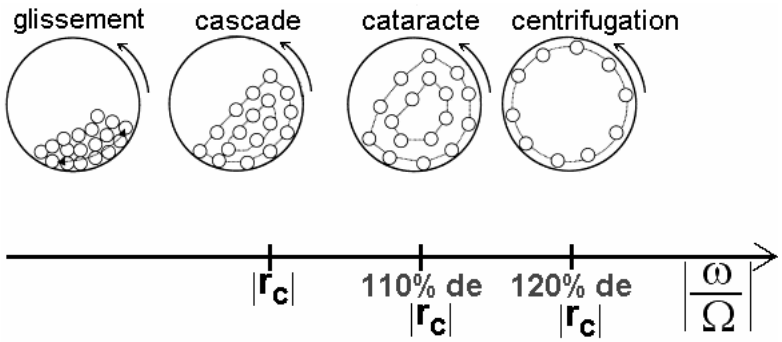


Figure V-12 : Evolution du mouvement des billes dans les bols du broyeur planétaire en fonction du rapport des vitesses de rotation

Tableau V-4 : Paramètres utilisés pour les broyages de clinker utilisant trois rapports ω/Ω

Type de broyeur	Fritsch pulverisette IV (P-IV)					
Rayon du plateau, R	132 mm			132 mm		
Volume des bols en acier	250 mL			250 mL		
diamètre interne du bol, d_M	75 mm			75 mm		
Diamètre d'une bille, d_B	**10 mm**			**20 mm**		
$lc=\frac{d_M}{2}-\frac{d_B}{2}$	**33 mm**			**28 mm**		
Rapport critique, r_c	**-1,8**			**-2,0**		
ω/Ω	**-1,0**	**-1,5**	**-2,2**	**-1,0**	**-1,5**	**-2,2**
Pourcentage du rapport critique utisé	**57%**	**86%**	**126%**	**51%**	**77%**	**113%**
Mouvement théorique des billes dans les bols	**glisse-ment ou cascade**	**glisse-ment ou cascade**	**centrifu-gation**	**glisse-ment ou cascade**	**glisse-ment ou cascade**	**cataracte**
Nombre et taille des billes en acier par bol	50 billes de diamètre 10 mm +10 billes de diamètre 20 mm					
Masse de billes par bol	520 g					
Masse de clinker par bol	100 g					
Masse billes/masse clinker	r=5,2					
Taux de remplissage des bols par les billes	27%					
Taux de remplissage du bol (billes+poudre)	40%					
Densité du clinker	3,2 g/cm^3					
Vitesse de rotation du plateau du broyeur, Ω	250 tr/min					
Durées de broyage	20 min, 40 min					

4.1.1. Evolution de la finesse avec le rapport ω/Ω

Les valeurs mesurées pour la finesse du clinker ont été représentées en fonction de la valeur absolue de ω/Ω sur les figures V-13a et V-14a.

Le témoin broyé 20 et 40 min présente une finesse croissante avec $|\omega/\Omega|$. **Cela indique que l'énergie fournie au clinker pendant le broyage est plus élevée quand $|\omega/\Omega|$ croît de 1,0 à 2,2.** D'après Mio *et al.* [2002], l'énergie spécifique fournie par les billes pendant le broyage augmente avec $|\omega/\Omega|$, puis diminue quand $|\omega/\Omega|$ est plus grand que le rapport critique. Ici, malgré que le rapport de 2,2 soit supérieur au rapport critique calculé, l'énergie fournie par les billes reste supérieure à celle qui est fournie quand $|\omega/\Omega|$=1,5.

Il est aussi possible que le modèle de Mio *et al.* ne s'applique pas dans notre cas, à cause d'un taux de remplissage du bol et/ou d'un coefficient de frottement des billes différents de ceux utilisés par ces auteurs. Dans ce cas, le rapport critique expérimental pour nos essais serait

plus élevé que le rapport critique calculé et sa valeur absolue pourrait se situer au-dessus de 2,2. De plus, le mouvement théorique des billes indiqué au tableau V-4 ne permettrait plus de décrire complètement leur mouvement réel lors de ces broyages : quand $\omega/\Omega = -2,2$ les billes se déplaceraient plus probablement en cascade.

a- Broyages de clinker avec Mi

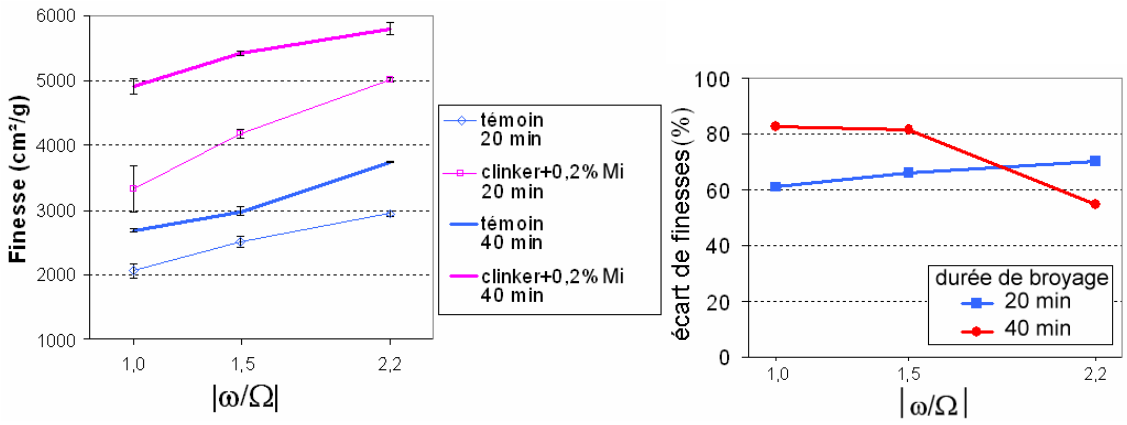
Pour le clinker broyé 20 et 40 min avec 0,2% de Mi, la finesse obtenue est supérieure à celle du témoin, et elle croît avec $|\omega/\Omega|$. Donc en utilisant cet agent de mouture, l'efficacité du broyage par rapport au témoin augmente avec le rapport des vitesses.

L'utilisation de Mi permet d'atteindre une valeur d'écart de finesses de 60% pour 20 min de broyage (figure V-13b). Cet écart croît de 60 à 70% lorsque le rapport $|\omega/\Omega|$ augmente de 1,0 à 2,2.

Donc pour 20 min de broyage, le gain de rendement de broyage atteint grâce à l'ajout de Mi croît avec $|\omega/\Omega|$.

Pour 40 min, l'écart obtenu atteint 80%, sauf pour $|\omega/\Omega| = 2,2$ où il est le plus faible. Dans ce dernier cas seulement, le phénomène de colmatage complet des bols par le clinker a été observé, ce qui a diminué l'efficacité du broyage.

Le gain de rendement de broyage obtenu à 40 min grâce à Mi est plus élevé que celui atteint à 20 min. Ce gain reste identique pour les deux valeurs de $|\omega/\Omega|$ qui ne conduisent pas au colmatage des bols.



(a) (b)

Figure V-13 : Clinker broyé avec 0,2% de Mi : évolution (a) de la finesse avec $|\omega/\Omega|$ et (b) de l'écart de finesses avec $|\omega/\Omega|$

b- Broyages de clinker avec la formulation F'

Pour les premiers essais, nous avons utilisé 0,2% de formulation F', mais les broyages réalisés avec cet ajout ont conduit à une mauvaise performance de ce produit. Dans ce cas, la poudre

obtenue comporte des grains de clinker de taille millimétrique non broyés. Cela est dû au phénomène de lubrification induit par F', qui empêche les billes de produire les chocs nécessaires au broyage. Pendant les essais, ceci est attesté par l'absence des bruits, qui sont produits habituellement par les collisions des billes.

En réduisant la quantité de F' à 0,03%, des broyages efficaces ont pu être obtenus. Ceci montre qu'il est nécessaire de diminuer la quantité de ce produit, pour ne pas voir apparaître le phénomène de lubrification.

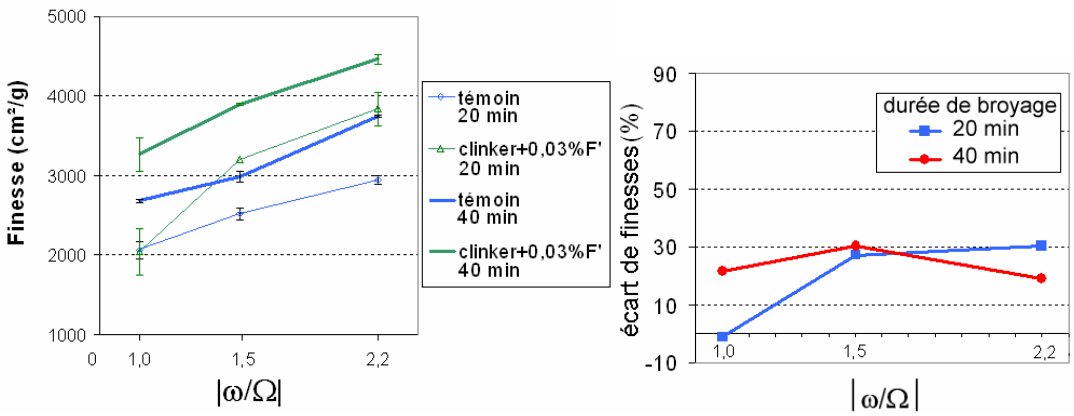
En outre, pour que le clinker offre suffisamment de surface d'adsorption pour les molécules contenues dans F', l'ajout a été effectué après 5 min de broyage au lieu d'une minute.

L'évolution de la finesse avec le rapport $|\omega/\Omega|$ montre que l'ajout de 0,03% de formulation F' permet d'augmenter le rendement de broyage (figure V-14a). En effet, dans cinq cas sur six, la finesse obtenue grâce à l'utilisation de F' est supérieure à celle du témoin. De plus, pour 20 et 40 min de broyage, la finesse du clinker augmente avec $|\omega/\Omega|$.

Pour 20 min de broyage avec un rapport de 1,0, le clinker broyé avec F' possède la même finesse que le témoin. Dans ce cas, le phénomène de lubrification s'est produit, ce qui a entraîné le manque d'efficacité des 0,03% de F'.

A part pour ce rapport de 1,0, l'écart de finesses obtenu grâce à F' s'élève à 30 % pour 20 min de broyage (figure V-14b). Lorsque le clinker est broyé pendant 40 min, l'écart de finesses garde en moyenne une valeur de 25%. Il ne varie donc pas sensiblement par rapport à la valeur de 30% atteinte pour 20 min de broyage.

Pour ces essais, l'ajout de 0,03% de F' (quantité nettement inférieure à la quantité habituelle de 0,2%) permet d'améliorer le rendement du broyage. L'écart de finesses ne varie pas sensiblement en fonction de $|\omega/\Omega|$, sauf lorsque le phénomène de lubrification intervient. Dans ce cas, le gain de rendement de broyage baisse très sensiblement.



(a) (b)

Figure V-14 : Clinker broyé avec 0,03% de F' : évolution (a) de la finesse avec $|\omega/\Omega|$ et (b) de l'écart de finesses avec $|\omega/\Omega|$

Remarque :

Des essais avec un nouveau lot de F' ont montré que, s'il est utilisé dans les conditions expérimentales de ce chapitre, il est efficace lorsqu'il est ajouté à raison de 0,2% au broyage du clinker. La mauvaise efficacité de F' obtenue pour les broyages présentés pourrait être due à une évolution de ce produit au cours de son stockage.

Les essais utilisant ce nouveau lot de F' dans le broyeur P-IV n'ont pas été renouvelés, c'est pour cela que nous ne pouvons pas effectuer de comparaison des résultats obtenus avec Mi et F'.

c- Calcul des énergies de broyage

Pour ces essais, l'énergie fournie par une bille de diamètre 10 ou 20 mm a été évaluée en utilisant des calculs numériques basés sur un traitement mathématique du broyeur planétaire [Abdellaoui et Gaffet, 1995]. Pour nos essais, l'énergie cinétique est calculée pour une vitesse de rotation du plateau Ω constante, et une vitesse de rotation des bols ω variable.

Les valeurs calculées de l'énergie cinétique de collision par bille augmentent avec $|\omega/\Omega|$ (tableau V-5).

Lors des broyages nous avons observé que la finesse du clinker augmentait avec $|\omega/\Omega|$, et nous l'avons attribué à la croissance de l'énergie de broyage fournie. Or les résultats des calculs numériques montrent que l'énergie par choc augmente avec ce rapport. Donc **les résultats des calculs utilisant le modèle mathématique du broyeur planétaire sont en accord avec les expériences menées.**

Le modèle utilisé ne tient pas compte des interactions entre les billes, ni du taux de remplissage des bols. Or ces paramètres ont une influence majeure sur le mouvement des

billes dans les bols et sur la puissance qu'elles transmettent à la poudre pendant le broyage [Dallimore et McCormick, 1997]. Pour déterminer plus précisément l'énergie effective de broyage, il faudrait utiliser un modèle intégrant ces paramètres.

Tableau V-5 : Energie cinétique de choc d'une bille, calculée pour les essais en broyeur planétaire

	$\lvert\omega/\Omega\rvert$	Energie par choc pour une bille ($\times 10^1$ J)
Bille de 10 mm	1,0	0,24
	1,5	0,25
	2,2	0,31
Bille de 20 mm	1,0	1,9
	1,5	2,0
	2,2	2,3

4.1.2. Analyses granulométriques

Dans cette partie, le rôle des analyses granulométriques est d'étudier l'agglomération relative des échantillons.

Les analyses en voie sèche ont été réalisées avec différentes pressions de dispersion de la poudre. Pour chaque échantillon de clinker broyé 20 min, la pression a été fixée à six valeurs dans l'intervalle [0,5 bar ; 3,5 bar].

D'après les distributions granulométriques obtenues (figure V-15), l'augmentation de la pression de dispersion a permis de désagglomérer plus ou moins le clinker.

Pour une pression de dispersion de 0,5 bar, le témoin présente deux populations rapprochées, centrées sur 16 et 37 µm. Quand la pression augmente jusqu'à 3,5 bar, la population centrée sur 16 µm se disperse pour former une population située autour de 7 µm. La population à 37 µm varie peu quand la pression change.

Le clinker broyé avec 0,2% de Mi présente une population centrée sur 14 µm quand la pression s'élève à 0,5 bar. Cette population est progressivement dispersée lorsque la pression augmente, pour former un pic moins intense, et un épaulement centré sur 5 µm.

Pour une pression de 0,5 bar, la distribution granulométrique du clinker broyé 20 min avec 0,03% de F' présente une population centrée sur 16 µm. Elle se désagglomère grâce à l'augmentation de la pression. Il en résulte une distribution de grains comportant deux pics de population, l'un centré sur 5 µm et l'autre sur 24 µm. La quantité de grains de 24 µm de diamètre diminue quand la pression augmente de 0,5 à 3,5 bar.

Dans chaque cas, le clinker broyé se désagglomère progressivement lorsque la pression augmente de 0,5 à 3,5 bar. Mais pour le témoin, la population centrée sur 37 µm varie très peu en fonction de la pression utilisée. Cette population correspond peut-être en partie à des agglomérats, que la pression ne peut pas disperser.

Des analyses en voie liquide ont été réalisées pour étudier si la population de grains à 37 µm du témoin contient une grande partie d'agglomérats ou uniquement des grains non broyés. Ainsi il est possible d'examiner si le témoin est davantage sujet à l'agglomération que le clinker broyé avec un agent de mouture.

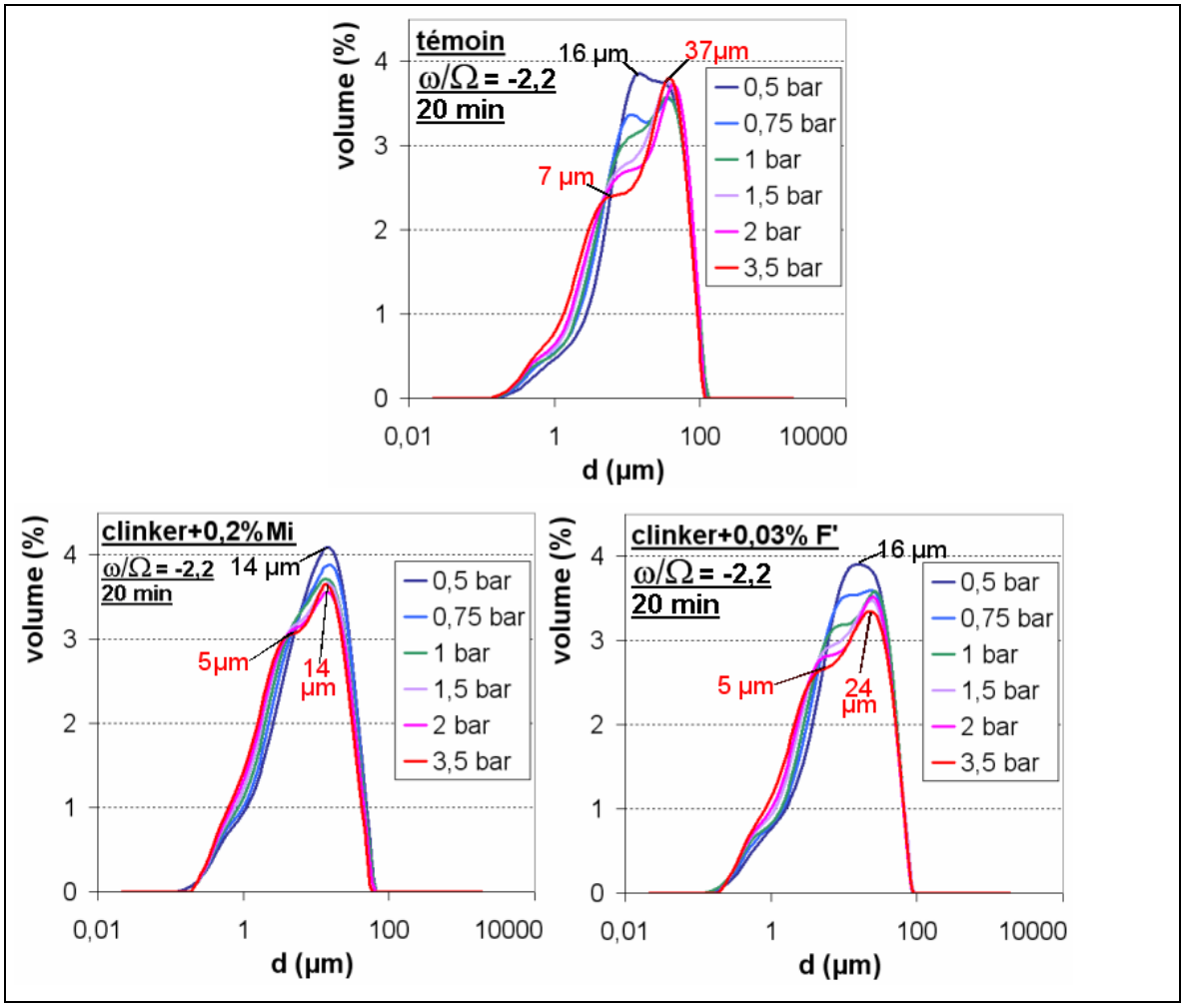


Figure V-15 : Distributions granulométriques en voie sèche, obtenues sur le clinker broyé 20 min. Augmentation progressive de la pression de dispersion

Les analyses granulométriques en voie liquide ont été réalisées avec de l'éthanol en circulation dans le module Hydro 2000-S du granulomètre Malvern Mastersizer. Avant toute mesure, le clinker est soumis à une désagglomération à l'aide de la sonde à ultrasons de l'appareil.

Ces essais en voie liquide ont permis d'obtenir des distributions granulométriques différentes par rapport à celles mesurées en voie sèche. D'après la figure V-16, la voie sèche permet de désagglomérer plus efficacement le clinker broyé avec Mi ou F' que la voie liquide. Pour le témoin c'est l'inverse, car la voie liquide a permis de désagglomérer efficacement la population centrée sur 37 µm mesurée en voie sèche.

En outre, le diamètre médian d_{50} du témoin est plus grand en voie sèche qu'en voie liquide, alors que pour le clinker broyé avec un agent de mouture la valeur du d_{50} est plus élevée en voie liquide (tableau V-6). Ce résultat confirme donc l'observation faite sur les distributions granulométriques.

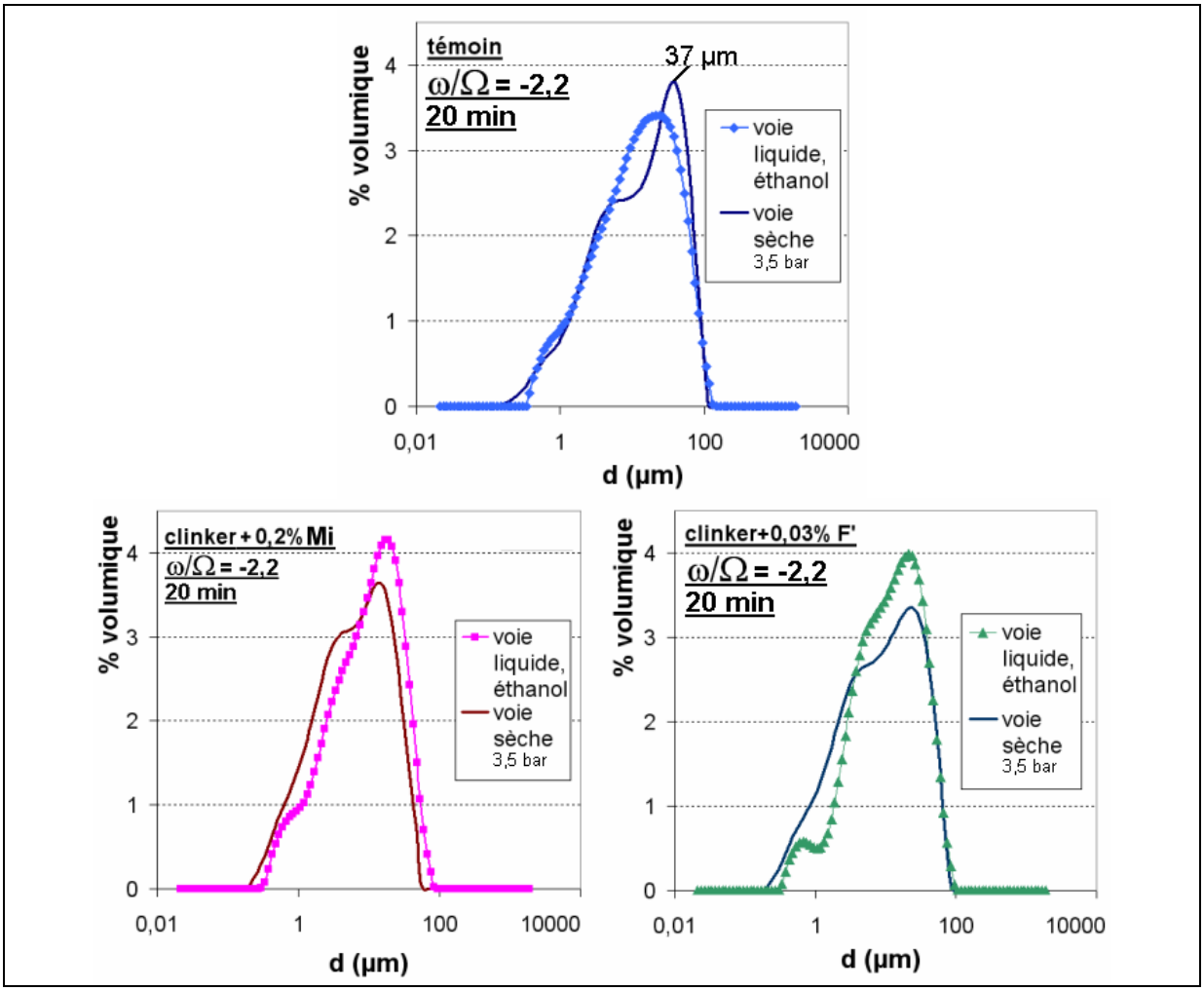


Figure V-16 : Distributions granulométriques en voie sèche et en voie liquide, obtenues sur le clinker broyé 20 min

Tableau V-6 : Valeurs de d_{50}, diamètre médian du clinker broyé 20 min analysé par granulométrie en voie sèche et en voie liquide

	Diamètre d_{50} (μm)	
	Voie sèche P=3,5 bar	Voie liquide
témoin	13,9	12,5
clinker+0,2%Mi	6,3	10,0
clinker+0,03%F '	9,0	11,6

D'après les analyses granulométriques, le clinker broyé avec 0,2% de Mi ou 0,03% de F' est mieux désagglomeré que ne l'est le témoin en voie sèche. Donc au cours des broyages, les deux agents de mouture favorisent la dispersion de la poudre au sein même des bols. Ce phénomène a déjà été observé lors des essais effectués sur le calcaire, dans le chapitre IV.

4.2. Broyages en percussion pure

Dans la partie précédente, l'utilisation du broyeur planétaire dans le régime de cascade ou de glissement des billes a soumis le clinker à la fois au frottement, à la percussion et à l'impact.

De nouveaux essais ont utilisé un broyeur de type Dangoumau, qui permet de réaliser le broyage en percussion pure. Ces broyages de clinker ont permis d'examiner le rôle de la percussion seule sur l'efficacité de Mi et de la formulation F'.

Le tableau V-7 résume les conditions de broyage qui ont été suivies pour ces essais.

Tableau V-7 : Paramètres de broyage du clinker pour les essais en percussion pure

Echantillons	Témoin clinker + 0,2% Mi clinker + 0,2% F'
Type de broyeur	Dangoumau
Taille de la bille en acier	diamètre 20 mm
Masse de la bille	32 g
Masse de clinker par bol	6,2 g
Masse de bille/masse de clinker, r	r = 5,2
Densité du clinker	3,2 g/cm^3
Durées de broyage	5 min, 10 min, 20 min

4.2.1. Evolution de la finesse avec la durée du broyage

La figure V-17 montre que la finesse du clinker croît avec la durée de broyage. Quelle que soit la durée, le clinker broyé avec un agent de mouture possède une finesse supérieure à celle

du témoin. Donc lorsque la percussion seule est mise en jeu, Mi et F' permettent d'augmenter le rendement du broyage.

Par ailleurs, les finesses mesurées pour le clinker broyé avec 0,2% de Mi ou 0,2% de F' sont peu différentes. Par conséquent vis-à-vis de ces résultats sur la finesse, l'efficacité de broyage est identique pour Mi et F'.

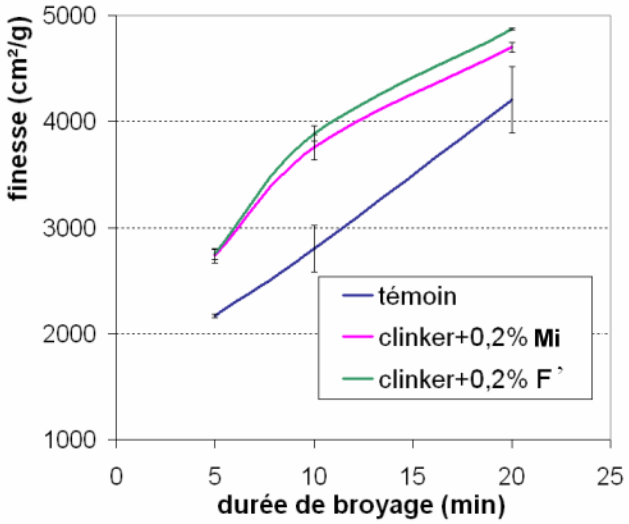


Figure V-17 : Evolution de la finesse avec la durée de broyage pour le clinker broyé en percussion pure

Ces essais ont utilisé le lot de formulation F' qui avait entraîné la diminution du rendement du broyage dans le broyeur planétaire P-IV, lorsqu'il était ajouté à raison de 0,2% au clinker (partie 4.1). Apparemment, **l'utilisation de 0,2% de ce F' dans le broyeur Dangoumau permet d'améliorer le rendement de broyage du clinker, autant que le permet l'ajout de 0,2% de Mi.**

Dans le broyeur planétaire le mouvement des billes est conditionné par leur coefficient de frottement sur les parois du bol. Quand le phénomène de lubrification dû à F' se produit, le coefficient de frottement est trop faible et les billes glissent sur les parois, ne pouvant pas être entraînées dans le processus de broyage. Par sa géométrie, le broyeur Dangoumau entraîne forcément la bille dans ce processus, même si F' lubrifie la paroi du bol.

Ces essais confirment que, **dans la partie précédente, c'est le phénomène de lubrification qui a empêché F' d'être efficace pendant les broyages de clinker en broyeur planétaire.**

En perspective pour cette étude, il faudrait déterminer la cause exacte de la mauvaise performance de F' en tant qu'agent de mouture du clinker. Il pourrait s'agir :

- d'une cause liée à une évolution du produit au cours du temps, comme par exemple la dégradation de l'une des molécules contenues dans cette formulation,

- d'un paramètre du broyage qui a une grande influence sur l'effet de F' et que nous ne maîtrisons pas.

4.2.2. Analyses granulométriques

Les analyses granulométriques ont été réalisées sur les échantillons broyés 20 min. Leur but est de vérifier les résultas obtenus grâce aux mesures de la finesse, et d'examiner la tendance à l'agglomération du clinker broyé.

Les échantillons ont été analysés en voie liquide dans l'éthanol, et en voie sèche avec une pression de dispersion de 3,5 bar (voir partie 4.1.2).

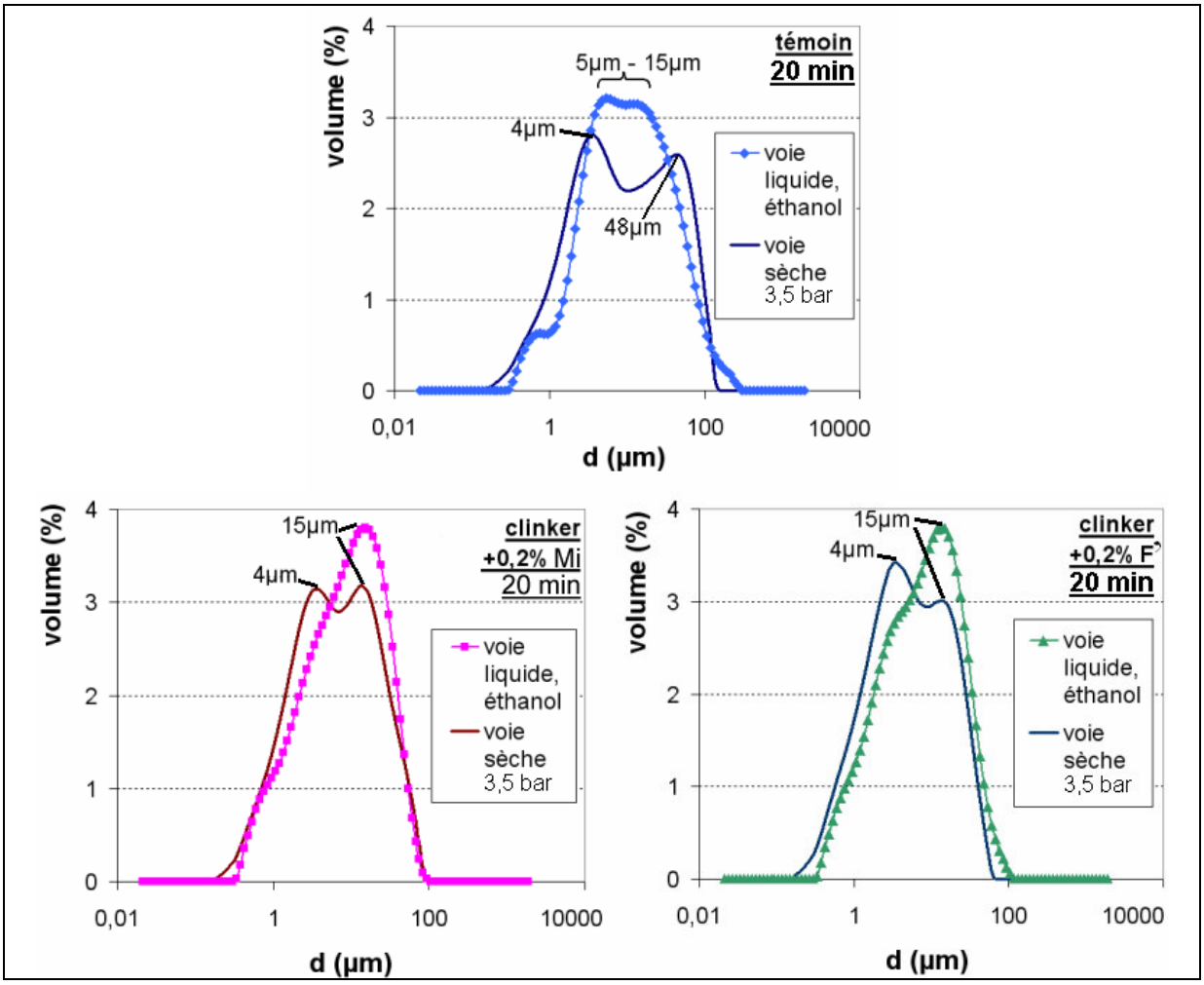


Figure V-18 : Comparaison des distributions granulométriques en voie liquide et en voie sèche, obtenues sur le clinker broyé en percussion pure

Les distributions granulométriques obtenues en voie sèche sont bimodales (figure V-18). Le clinker témoin présente deux populations centrées sur 4 et 48 µm alors que celles du clinker broyé avec un agent de mouture se situent à 4 et 15 µm.

En voie liquide, le témoin présente deux pics de population majoritaires rapprochés, dont les maxima se situent à 5 et 15 µm. Pour le clinker broyé avec Mi ou F', la distribution granulométrique comprend un pic de population majoritaire étroit, centré sur 15 µm.

D'après ces courbes et les valeurs de d_{50} (tableau V-8), **le clinker broyé avec un agent de mouture est mieux désagglomeré grâce à la voie sèche. Ces produits favorisent la dispersion du clinker pendant le broyage.**

Pour le **témoin**, la quantité de grains de taille supérieure à 48 µm s'élève à 16% en voie sèche et à 12% en voie liquide. Cela indique que **cet échantillon a tendance à s'agglomérer en voie sèche, donc dans l'air.** En revanche, la quantité de grains de taille inférieure à 4 µm mesurée en voie sèche s'élève à 34%, valeur supérieure aux 25% obtenus en voie liquide. Ceci explique que la valeur du diamètre médian du témoin soit moins élevée en voie sèche qu'en voie liquide, malgré l'agglomération observée (tableau V-8).

Tableau V-8 : Valeurs de d_{50}, diamètre médian du clinker broyé 20 min en percussion analysé par granulométrie en voie sèche et en voie liquide

	Diamètre d_{50} (µm)	
	Voie sèche P=3,5 bar	Voie liquide
témoin	8,5	9,8
clinker+0,2%Mi	6,2	8,7
clinker+0,2%F'	4,9	7,8

Les distributions granulométriques obtenues en voie sèche pour le clinker broyé avec un agent de mouture présentent davantage de particules de taille inférieure à 4 µm que le témoin (figure V-19). De plus, la valeur du diamètre médian est la plus petite lorsque le broyage est réalisé avec l'ajout de Mi ou de F' (tableau V-8). Donc **les broyages utilisant un agent de mouture sont plus efficaces que le broyage témoin.** Cela corrobore les conclusions déduites à partir des mesures des finesses.

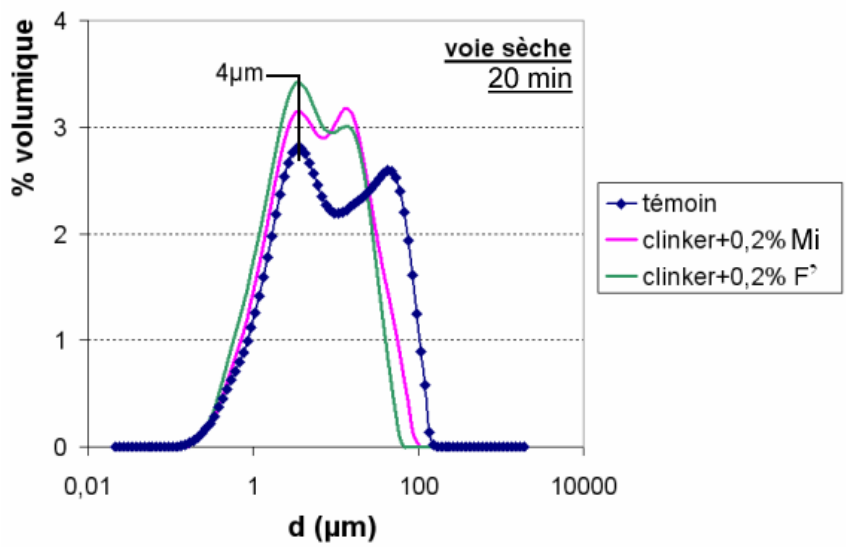


Figure V-19 : Distributions granulométriques en voie sèche, obtenues sur le clinker broyé 20 min en percussion pure

Conclusions

Les broyages réalisés dans le broyeur planétaire et dans le Dangoumau ont mis en évidence plusieurs caractéristiques utiles pour comprendre l'action de Mi et de la formulation F.

D'après les analyses par thermodésorption/SM, les molécules organiques contenues dans Mi et F s'adsorbent sur le clinker.

Il existe un dosage optimal au-dessus de 0,2% pour F, pour obtenir le meilleur rendement de broyage. Pour Mi, nous n'avons pas observé de baisse d'efficacité de l'agent de mouture en augmentant sa concentration. Dans la gamme de concentrations utilisée pour les broyages du clinker, plus la quantité de Mi ajoutée augmente, plus ce produit permet de faire croître l'aire spécifique du clinker. Les quantités de F et de Mi qui ont permis d'atteindre les meilleurs rendements sont 0,6% et 2,5%, respectivement. Mais l'utilisation de ces quantités d'agent de mouture n'est pas envisageable économiquement en industrie.

Pour une même quantité ajoutée au clinker, Mi permet d'augmenter le rendement de broyage davantage que ne le permet F.

L'ajout de 2,5% de F aboutit à un rendement de broyage du clinker inférieur à celui du témoin. En effet, cette grande quantité de F entraîne la lubrification du milieu de broyage, ce qui empêche ce produit d'être efficace.

La formulation F', forme modifiée de F, possède une efficacité similaire à F sur le broyage du clinker. Les trois composés organiques A', B' et C présents dans F' sont tous efficaces pour

améliorer le rendement du broyage. Leur mélange présente la consistance adaptée pour que F' se répartisse dans le clinker au cours du broyage. La formulation ainsi créée permet d'augmenter le rendement de broyage du clinker davantage que ne le permet chacun des trois produits ajouté séparément.

L'effet des formulations F et F' sur le broyage du clinker peut devenir contraire à celui attendu pour un agent de mouture. En effet, pendant certains broyages en broyeur planétaire, l'efficacité de la fragmentation est réduite, probablement à cause du phénomène de lubrification entraîné par ces produits. L'intensification de ce phénomène pourrait être liée à l'évolution de ces formulations au cours de leur stockage, ou à un paramètre de broyage précis, que nous n'avons pas réussi à identifier.
Dans ce cas, pour observer l'efficacité de F', il faut en utiliser une plus faible quantité et retarder son introduction. Dans le broyeur Dangoumau qui utilise la percussion pure comme mode de broyage, la même formulation F' améliore le rendement du broyage lorsqu'elle est ajoutée à raison de 0,2%. Dans ce broyeur, le phénomène de lubrification ne peut pas diminuer l'efficacité du broyage. Cela confirme que la lubrification est bien la cause principale de la diminution de la performance de F' dans le broyeur planétaire.

Lors des essais en broyeur planétaire utilisant plusieurs rapports ω/Ω, nous avons constaté l'efficacité des broyages de clinker utilisant un ajout de 0,2% de Mi. Dans ce cas, l'augmentation de $|\omega/\Omega|$, qui implique l'augmentation de l'énergie mise en jeu, permet au gain de rendement du broyage d'augmenter pour une durée modérée. En revanche le rendement de broyage de clinker broyé avec 0,03% F' n'est pas fonction de l'énergie mise en jeu, dans les conditions testées.

Dans les deux types de broyeurs utilisés, l'efficacité des deux agents de mouture s'accompagne d'une amélioration de la dispersion du clinker. En effet, le clinker témoin a une tendance marquée pour l'agglomération, contrairement au clinker broyé avec un ajout de Mi ou de F'. Le mode d'action des deux produits est donc probablement lié à cette propriété qui consiste à favoriser la dispersion du clinker en milieu sec. Cette observation est en accord avec les théories développées en général pour expliquer le mécanisme d'action de ces produits.

Références

Abdellaoui, M., Gaffet, E., The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill : mathematical treatment, Acta. Metall. Mater., V43, N3, pp 1087-1098 (1995).

Cassat, P., Détermination des mécanismes d'action de deux agents de mouture du ciment par désorption laser couplée à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier, thèse de l'université de Metz (1998).

Dallimore, M.P., McCormick P.G., Distinct element modelling of mechanical alloying in a planetary ball mill, Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2 – Ismanam-96 Materials Science Forum 235, pp 5-13 (1997).

Emiroglu, S., Bârsan, N., Weimar, U., Hoffmann, V., In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO_2, Thin Solid Films, V391, N2, pp 176-185 (2001).

Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K., Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling, Materials science and engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, A332, pp 75-80 (2002).

Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K., Chernyshova, I.V., Pradip and K.S.E. Forssberg, Mechanisms of amine-quartz interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods, Journal of colloid and interface science, N256, pp 59-72 (2002).

CONCLUSION GENERALE

Les essais réalisés en ajoutant Mi ou F au clinker, ont permis de montrer l'effet de ces produits sur l'amélioration du rendement énergétique de l'opération de broyage.

Les résultats des broyages utilisant la formulation F obtenus dans le laboratoire industriel d'Italcementi n'ont pas pu être reproduits. En effet, suite aux essais réalisés à Saint Etienne, qui ont utilisé des conditions de broyage proches de celles du CTG, les finesses du clinker atteintes en ajoutant 0,2% de F au clinker ne sont pas aussi élevées. L'écart des résultats obtenus peut être dû à un paramètre de broyage non maîtrisé, comme par exemple la nature des mouvements des billes dans les deux types de broyeurs pendant les essais.

Au cours des broyages du clinker utilisant Mi et F en broyeur planétaire, nous avons mis en évidence l'action de certains paramètres sur l'efficacité des deux agents de mouture :

- Pour un taux de remplissage des billes constant, l'action de ces deux produits est meilleure pour améliorer le rendement du broyage, si l'opération utilise une plus grande quantité de clinker (figure C-1).

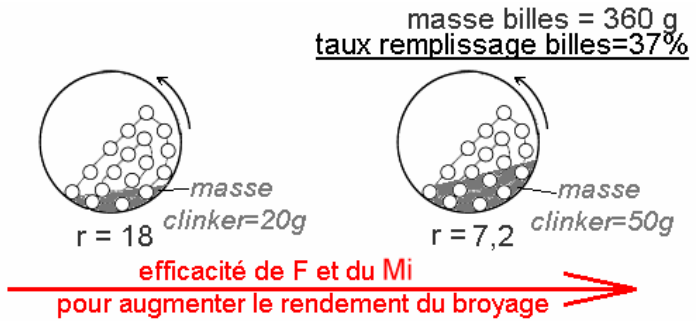


Figure C-1 : Schéma représentant l'effet de la quantité de clinker utilisée sur le rendement du broyage atteint avec Mi ou F

- L'efficacité des broyages utilisant Mi augmente avec la durée de l'opération, et avec la vitesse de rotation du broyeur. Dans des conditions de broyage identiques, la formulation F est moins performante que Mi pour augmenter le rendement. Pour cette formulation F, le broyage atteint un rendement maximal, pour des vitesses de rotation et des durées de broyages modérées.

Les mécanismes d'action de ces adjuvants ne sont pas liés uniquement à une interaction avec le milieu de broyage. En effet, le fait d'utiliser un milieu de broyage en alumine plutôt qu'en acier n'empêche par les deux agents de mouture d'être efficaces pendant le broyage du clinker.

Mi et la formulation F permettent d'améliorer le rendement de broyage du clinker, du laitier et du calcaire. Donc leur action favorable n'est pas exclusivement réservée au broyage du clinker. Dans chaque cas, c'est Mi qui permet d'atteindre le rendement de broyage le plus élevé. Le mode d'action de Mi et de F est probablement le même pendant le broyage du clinker, du calcaire et du laitier.

Pour les trois types de minéraux broyés, nous avons mis en évidence le fait que les agents de mouture permettent de disperser correctement la poudre pendant le broyage. Ce mécanisme agit favorablement sur le broyage, car il évite de dépenser trop d'énergie pour fragmenter des agglomérats qui se seraient formés sans lui.

Dans le cas d'un ajout de 0,2% de formulation F, produit qui possède une action lubrifiante sur l'acier, le moment où le milieu de broyage se recouvre de poudre est retardé. Or le recouvrement des billes et du bol par le broyat est un phénomène qui diminue l'intensité des chocs, et réduit l'efficacité énergétique du broyage. Donc la prévention du recouvrement du milieu de broyage par le clinker broyé peut faire partie du mode d'action de F sur l'amélioration du broyage, au début de l'opération.

D'après les broyages réalisés avec F sur le clinker, il existe une quantité optimale de ce produit pour améliorer le rendement du broyage. Cette observation est en accord avec certaines études sur les agents de mouture, qui ont montré qu'une efficacité de broyage optimale est atteinte avec ces produits, s'ils forment une monocouche sur le minéral à broyer (voir chapitre I).

Dans le cas de Mi, plus sa concentration augmente dans le clinker, plus le broyage est efficace, c'est-à-dire plus les aires spécifiques développées par le clinker broyé augmentent. Pour ce produit, s'il existe une concentration optimale pour améliorer le rendement du broyage du clinker, elle se situe au-dessus de 2,5%.

Parmi les deux agents de mouture, c'est Mi qui mène au meilleur rendement de broyage quelle que soit la quantité ajoutée (figure C-2). A coût équivalent des deux produits, l'utilisation de Mi au broyage est donc plus économique que celle de la formulation F.

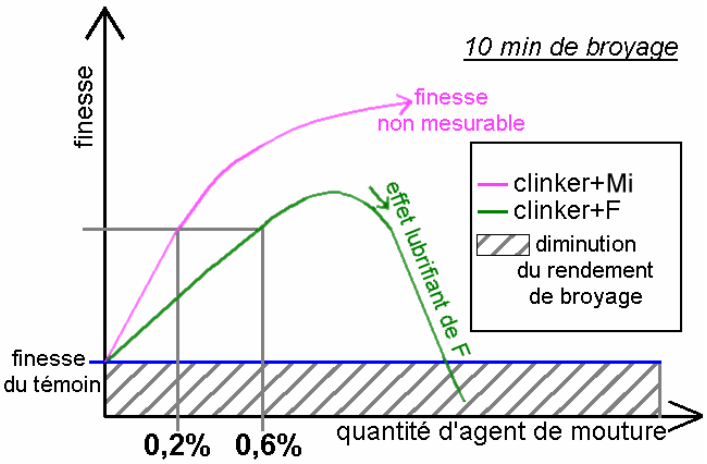


Figure C-2 : Allures des courbes représentatives de la finesse obtenue en fonction de la quantité d'agent de mouture, pour des broyages réalisés en broyeur planétaire

A partir d'une certaine quantité de Mi dans le clinker, la finesse obtenue n'est plus mesurable, mais les analyses réalisées par la méthode BET montrent que l'aire spécifique du clinker broyé avec 2,5% de ce produit atteint les valeurs les plus élevées. Ces grandes quantités d'agent de mouture ne sont pas envisageables en industrie car elles mèneraient à des coûts de production trop élevés, et à des ciments ayant une réactivité incontrôlable à cause des fortes surfaces spécifiques qu'ils développeraient. Mais ces essais ont au moins l'avantage de montrer que Mi permet d'améliorer davantage le rendement du broyage lorsqu'il est ajouté à de fortes concentrations au clinker.

Quant à la formulation F, l'affinité qu'elle présente avec le milieu de broyage entraîne un effet négatif sur le rendement du broyage. En fait, l'utilisation d'une très grande quantité de cet agent de mouture produit le phénomène de lubrification du milieu de broyage, diminuant le rendement de l'opération.

Certains broyages en broyeur planétaire ont conduit systématiquement à de mauvais résultats en ajoutant F ou F'. Ceci rend la compréhension de leur mode d'action encore plus complexe que ne l'est celle de Mi. Lors de ces essais en broyeur planétaire, F' a entraîné un phénomène de lubrification prononcé, empêchant les billes de jouer leur rôle de corps broyants, et entraînant la diminution du rendement du broyage. Toutefois, dans ce cas, le fait de diminuer la quantité de F' et de différer le moment de son ajout permet d'observer son efficacité dans le broyeur planétaire. De plus, durant des essais réalisés sur le clinker dans le broyeur Dangoumau, où le glissement du corps broyant n'est pas mis en jeu, cette même formulation

F’ a été aussi efficace que Mi. Dans les tubes-broyeurs industriels, les corps broyants ne peuvent pas non plus glisser sur les parois car elles sont en principe équipées de « releveurs » (figure C-3). Donc, à l'instar des essais utilisant le broyeur Dangoumau, des broyages réalisés avec un ajout de F’ dans ces tubes-broyeurs industriels ne seraient probablement pas affectés par l’effet lubrifiant de cette formulation.

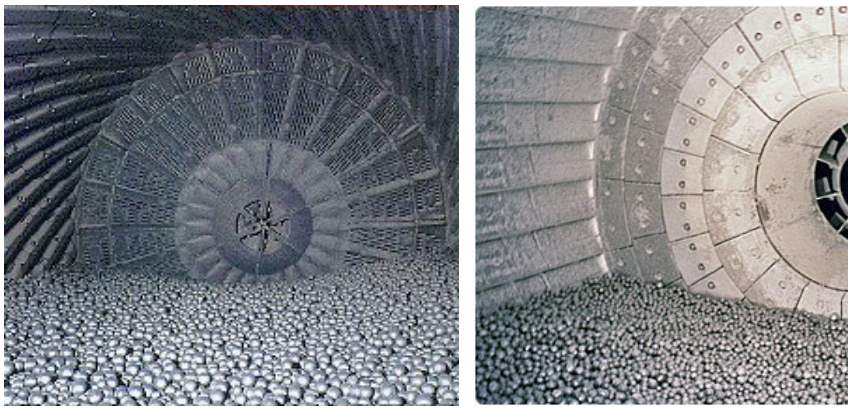


Figure C-3 : Intérieur de deux tubes-broyeurs, présentant un blindage avec des releveurs de boulets

Les trois molécules de F’ agissent de manière synergétique pour développer les bonnes propriétés rhéologiques et chimiques de cet agent de mouture. En effet, ces molécules sont efficaces individuellement pour améliorer le broyage du clinker et la formulation F’ qu'elles composent est la plus performante pour augmenter le rendement.

Perspectives

Si cette étude est poursuivie, un ensemble de mesures devrait être suivi, de manière à optimiser les résultats de broyage :

- Afin de mieux appréhender le mode d'action de F’, il faut déterminer si elle reste stable au cours de son stockage. Pour cela, il faudrait déterminer si chacune de ses molécules A’, B’ et C reste identique dans la formulation au cours du temps, et examiner l’homogénéité du mélange.

- Les broyages ont tous été réalisés dans des broyeurs sans système d'évacuation de la partie du clinker suffisamment broyé. Nous avons pu observer que l’utilisation de ces appareils entraîne l'agglomération des grains de poudre et le colmatage du bol, stoppant le broyage. Les essais réalisés avec Mi notamment, ont parfois conduit très tôt au phénomène de colmatage.

Dès ce moment, comme le broyage ne peut plus se poursuivre, l'action de l'agent de mouture en question n'est plus observée. Des essais utilisant un broyeur avec un système d'évacuation des grains fins sujets à l'agglomération aurait permis de connaître l'action de ce produit sur le long terme. L'utilisation de ce type de dispositif permet de travailler en système fermé, condition qui se rapprocherait davantage de celle rencontrée dans les installations de broyage industrielles.

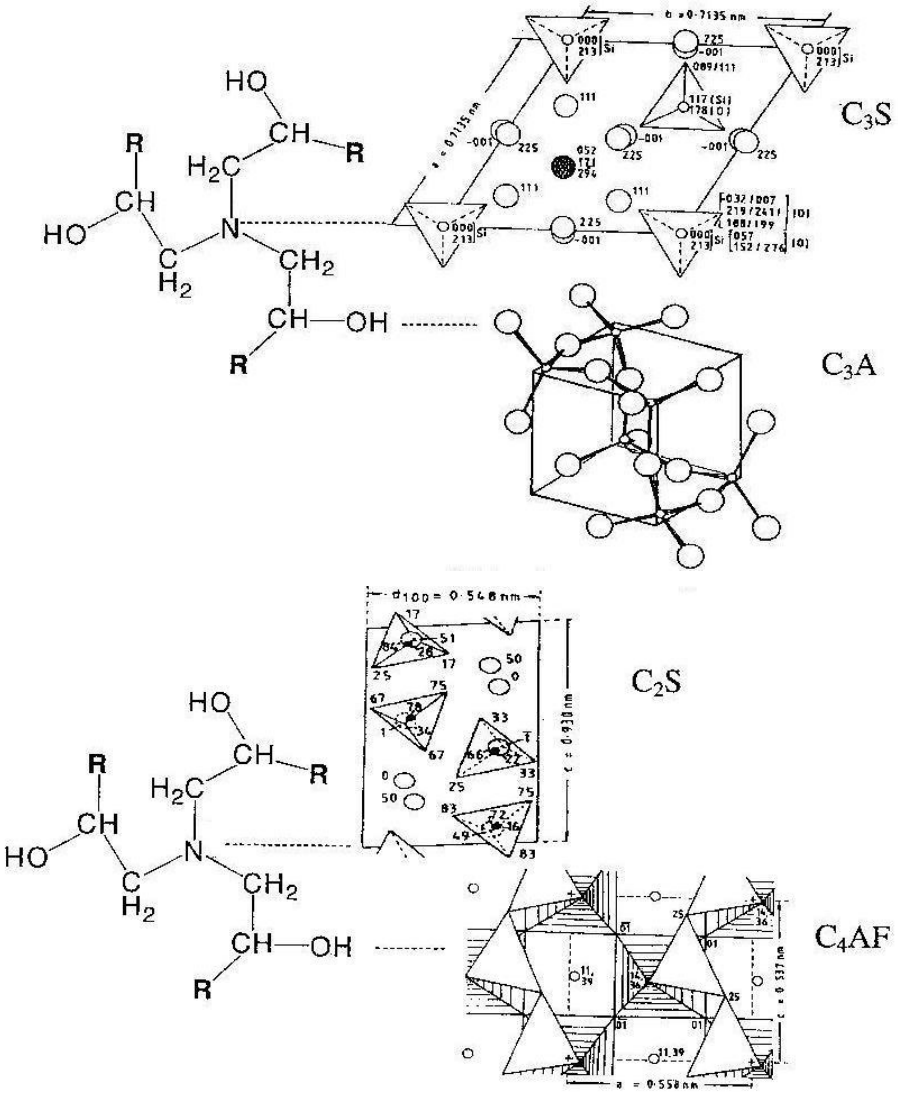
- Des essais supplémentaires devraient être orientés sur l'effet dispersant des agents de mouture sur la poudre à broyer. Les analyses granulométriques en voie sèche ont été nécessaires ici pour mettre en évidence ce phénomène. Elles peuvent être exploitées à nouveau, et complétées par d'autres types de mesures, permettant d'évaluer les forces existant à la surface des grains. Des analyses par Microscopie à Force Atomique ont été menées, pour déterminer les interactions entre des grains de clinker, qui contiennent quatre phases cristallines et qui sont de formes très diverses. A cause de ces caractéristiques inhérentes au clinker, ces mesures n'ont pas abouti à des résultats exploitables. Pour notre cas, l'analyse par AFM, nécessitant des conditions de mesure strictes, devrait être réalisée sur des grains de phases pures du clinker et de morphologie bien contrôlée. Ceci pourrait faire l'objet d'une étude intéressante, mais très longue et onéreuse. De plus, les résultats ne permettraient pas de conclure quant à l'effet des agents de mouture sur le matériau polyphasé et complexe qu'est le clinker.

Des analyses en milieu liquide pour mesurer le potentiel zêta du clinker broyé, en fonction de l'agent de mouture utilisé, pourraient montrer lequel des produits est le plus efficace pour disperser la poudre.

Enfin en milieu sec, des essais permettant de comparer le degré de cohésion relatif de clinker broyé avec différents agents de mouture montreraient dans quelle mesure ces produits modifient les propriétés d'écoulement de la poudre au cours du broyage.

ANNEXE : « MECANISME DE FIXATION DES ALCANOLAMINES SUR LES PHASES MINERALES DU CLINKER », D'APRES PIERRE CASSAT [1998]

Les molécules d'alcanolamines testées par P. Cassat dans sa thèse, la TEA et la triisopropanolamine (TIPA), se fixent probablement sur la silice du C3S et du C2S, ainsi que sur l'alumine du C4AF et du C3A. La silice se comporte comme un acide au sens de Lewis, et l'alumine possède un caractère amphotère. Ces oxydes permettent aux alcanolamines de se fixer sur la surface des phases minérales, grâce à des réactions de type acide-base, selon les schémas suivants [Cassat, 1998] :



Référence : Cassat, P., Détermination des mécanismes d'action de deux agents de mouture du ciment par désorption laser couplée à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier, thèse de l'université de Metz (1998).

RESUME

Le broyage du clinker dans des tubes-broyeurs à boulets en acier est une étape très consommatrice d'énergie électrique dans la fabrication du ciment, et son rendement énergétique est très faible. Pour améliorer le rendement de cette opération, des produits appelés agents de mouture sont ajoutés en très faibles quantités au broyage du clinker. Cependant, les modes d'action de ces produits restent mal connus à l'heure actuelle. Dans le but de mieux connaître les mécanismes d'action de ces produits, deux agents de mouture sont étudiés sur le broyage du clinker. L'un d'entre eux, appelé « Mi », est utilisé couramment en industrie et est constitué d'un mélange d'eau et d'acétate de triéthanolamine. L'autre qui est noté « formulation F », se compose de trois molécules organiques. Ce dernier a un effet différent de celui de Mi sur le broyage du clinker en laboratoire, utilisant un broyeur de type planétaire.
Nous avons montré que ces deux produits agissent aussi favorablement sur le rendement du broyage d'autres minéraux tels que le calcaire et le laitier. Leur mode d'action n'est pas dépendant de la nature du milieu de broyage puisque Mi et F sont efficaces dans des bols de broyage en acier ou en alumine.

Leur mode d'action est lié à l'amélioration de la désagglomération de la poudre au cours du broyage grâce à un effet dispersant sur le clinker.

Mots-clé : broyage du clinker, rendement énergétique, agent de mouture, désagglomération

ABSTRACT

In cement industry, clinker grinding in steal tumbling mills is energy-consuming, and it has a very low energy efficiency. The use of a small quantity of products called grinding aids can improve the energy efficiency of this operation. However, the grinding mechanism with such products has not been explained precisely yet. In order to understand it, we study the effect of two grinding aids on clinker grinding. The first one is a common used agent, referred as « Mi », containing water and triethanolamine acetate. The second one, a new one referred as « compound F », is composed of three organic molecules. Compound F has shown a different effect from Mi on clinker laboratory grindings using a planetary ball mill.

We have found that they improve not only the clinker comminution, but also the one of other materials like limestone and slag. Their mode of action is not dependant on the grinding medium as they are efficient when it is composed of steel and alumina.
Finally, their mode of action is linked with the improvement of the powder dry dispersion in the mill due to a dispersing effect of the clinker.

Keywords : clinker grinding, grinding energy efficiency, grinding aid, dry dispersion