



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91401841.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10L 5/10, F25J 3/06**

㉔ Date de dépôt : **04.07.91**

③① Priorité : **16.07.90 FR 9009028**

④③ Date de publication de la demande :
22.01.92 Bulletin 92/04

⑧④ Etats contractants désignés :
DE

⑦① Demandeur : **AVEBENE-AQUITAINE**
Route de Dax
F-40400 Tartas (FR)

⑦② Inventeur : **Dupin, Jean-Louis**
Rue d'Orope
F-40400 Tartas (FR)

⑦④ Mandataire : **Muller, René et al**
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc-BP 135
F-93303 Aubervilliers Cédex (FR)

⑤④ **Procédé pour la fabrication d'agglomérés et produits obtenus.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'agglomérés par compression et chauffage d'un mélange de fines, poudres, granules, à base de matériaux carbonés, notamment de combustibles ou à base de minerais, d'un liant, éventuellement d'autres additifs, caractérisé en ce que le liant est un système comprenant au moins une mélasse et au moins un agent catalyseur de la mélasse, choisi parmi les sels organiques ou inorganiques d'ammonium.

Le procédé est appliqué avantageusement à la fabrication d'agglomérés combustibles en formes de briquettes, boulets, etc...

La présente invention concerne la fabrication d'agglomérés notamment d'agglomérés à base de matériaux solides combustibles, ou de minerais. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'agglomération de ces matériaux sous forme de poudres, fines ou granules par utilisation d'un nouveau système de liant à bas taux de soufre, ainsi que les produits obtenus.

Il existe de nombreux procédés d'agglomération pour former des briquettes ou autres agglomérés à base de combustibles solides tels que charbon, anthracite, coke qui utilisent des liants ou d'autres additifs. Les liants permettent d'augmenter la cohésion des agglomérés et doivent préserver cette cohésion dans les conditions de stockage à l'extérieur et notamment en présence d'eau.

En outre, les liants doivent présenter des propriétés adaptées lors de la combustion de l'aggloméré, lorsqu'il s'agit de combustible, et en particulier, ils ne doivent pas être la source d'émissions d'odeurs et de gaz nocifs pour l'environnement.

Les liants préconisés dans l'état de la technique sont par exemple, le bitume, l'amidon, les alcools polyvinyliques seuls ou en présence de chaux, tels que décrits dans la publication de brevet GB 2 138 442, un mélange d'alcool polyvinylique avec de la mélasse tel que décrit dans la publication de brevet EP 0 135 784, des mélasses catalysées avec des sels de calcium, des phosphates tel que décrit dans la publication de brevet GB 230 306, ou encore des liqueurs noires de papeteries avec du bichromate et de l'acide sulfurique, tel que décrit dans la publication de brevet EP 0 127 351, des mélasses avec des liqueurs noires tel que décrit dans la publication de brevet CA 1 113 246.

Les différents procédés et liants cités ci-dessus ne sont pas entièrement satisfaisants, soit qu'ils émettent des odeurs ou gaz nocifs en trop grande quantité lors de la combustion des agglomérés, soit qu'ils ne procurent pas des propriétés de résistance mécanique ou chimique suffisantes, en particulier une résistance vis-à-vis d'une immersion prolongée dans l'eau ou une résistance à l'écrasement, c'est le cas notamment des procédés utilisant de la mélasse en tant que liant.

L'invention obvie aux inconvénients cités. Elle propose un procédé pour la fabrication d'agglomérés, utilisant un système de liant qui procure de bonnes propriétés mécaniques et chimiques de résistance aux agglomérés ainsi que des bonnes propriétés adaptées à la combustion des agglomérés lorsqu'il s'agit de combustibles.

Le procédé selon l'invention utilise pour l'agglomération par compression et chauffage des fines, poudres, granules, à base de matériaux carbonés, notamment de combustibles tels que charbon, anthracite, coke, ou à base de minerais ou d'autres minéraux, un système de liant comprenant au moins

un liant choisi parmi les mélasses, et au moins un agent catalyseur durcisseur de la mélasse choisi parmi les sels organiques ou inorganiques d'ammonium.

Les sels organiques ou inorganiques d'ammonium dont l'action catalytique durcisseur vis-à-vis de la mélasse n'avait jamais été décrite auparavant, fournissent pourtant par association avec cette mélasse un système de liant particulièrement performant et présentant toutes les propriétés essentielles désirées pour la fabrication d'agglomérées, en particulier des agglomérés combustibles.

Sous un des aspects de l'invention, on utilise le système de liant à raison de 5 à 20 % en poids environ par rapport au poids total de l'aggloméré.

L'invention concerne également un produit aggloméré comprenant de 80 à 95 % en poids de fines, poudres ou granules à agglomérer à base de matériaux carbonés, notamment des combustibles tel que charbon, anthracite, coke ou d'autres minéraux, et de 20 à 5 % en poids du système de liant comprenant au moins une mélasse et d'au moins un sel organique ou inorganique d'ammonium en tant que catalyseur de la mélasse.

Les mélasses formant le liant proprement dit selon l'invention peuvent être des mélasses de canne ou des mélasses de betterave. Ces mélasses peuvent être utilisées seules ou en mélange entre-elles ou avec d'autres liants tels que les lignosulfonates, en particulier le lignosulfonate d'ammonium, les liqueurs noires.

Le catalyseur du système de liant utilisé dans le procédé selon l'invention a pour rôle notamment de rendre le liant, c'est-à-dire la ou les mélasses, insoluble dans l'eau.

Les sels organiques ou inorganiques d'ammonium utilisés en tant que catalyseurs peuvent être un acétate, carbonate, chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, lignosulfonate d'ammonium. Avantagusement, on peut utiliser un lignosulfonate d'ammonium ou le nitrate d'ammonium.

Le rapport en poids entre le liant proprement dit et le catalyseur dépend du choix du catalyseur utilisé.

Lorsque le catalyseur est du lignosulfonate d'ammonium le système de liant est formé d'environ 40 à 90 % de mélasse et de 60 à 10 % de lignosulfonate d'ammonium.

Lorsque le catalyseur est du nitrate d'ammonium, on peut l'utiliser en quantité plus faible, à partir de 0,5 % en poids environ jusqu'à 30 % en poids environ par rapport au poids du système de liant.

Les fines, poudres ou granules que l'on peut agglomérer par le procédé selon l'invention sont notamment à base de matériaux combustibles tel le charbon, l'anthracite, le coke. Ce peuvent être aussi des fines à base de minerais tels que minerais de nickel, de chromite, de ferro-manganèse, de magnésium ou encore d'autres minéraux tels que le spath

fluor.

Un produit aggloméré particulièrement avantageux selon l'invention est un produit à base de matériaux combustibles tels que charbon, anthracite, coke. Ce produit aggloméré selon l'invention peut se présenter sous forme de briquettes, boulets, etc..., il est sans fumée lors de son utilisation, insoluble et à basse teneur en soufre.

Pour former l'aggloméré, il suffit selon l'invention de mettre en présence les fines avec le système de liant, à une température et pendant une durée suffisante pour assurer la polymérisation du système de liant, notamment à une température comprise entre 100 et 300°C pendant une durée de 3 minutes environ à 3 heures environ.

Pour mélanger les trois composants essentiels formant l'aggloméré, à savoir le matériau à agglomérer, le liant et le catalyseur, on peut réaliser le prémélange des deux composants formant le système de liant au préalable, puis effectuer le mélange avec le matériau à agglomérer.

Dans une variante, on peut effectuer le prémélange du matériau à agglomérer avec le catalyseur.

On peut encore mélanger les trois composants simultanément.

Le système de liant selon l'invention est utilisé avantageusement pour agglomérer des matériaux combustibles pour former des briquettes, boulets, etc... Lors de la combustion de ces briquettes, du fait de l'utilisation de mélasse en tant que liant, les dégagements de produits soufrés sous forme de gaz sont fortement réduits.

Un autre avantage du système selon l'invention est que les sels d'ammonium utilisés en tant que catalyseur pour la mélasse se subliment dans les conditions de combustion et ne donnent pas de cendres.

Les agglomérés selon l'invention présentent un bel aspect et une bonne résistance à l'écrasement, même après une longue immersion dans l'eau.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, on peut encore améliorer les caractéristiques des agglomérés en les traitant après cuisson par un produit hydrofuge, notamment par trempage dans un bain hydrofuge.

En tant que produit hydrofuge, on peut utiliser des dérivés paraffiniques, vinyliques, siliconés, etc...

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans les exemples suivants.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Des fines d'anthracite broyées, tamisées à 4 mm sont séchées et mélangées avec 12 % de mélasse de canne et 3 % de chaux. La mélasse présente une teneur en matières sèches comprise entre 60 et 80 % en poids.

Des briquettes de 100 g sont confectionnées par pressage et cuites 30 mn à 150°C, puis 30 mn à

240°C.

La résistance à l'écrasement mesurée après cuisson sur la balance de Michaelis au cinquantième est égale à 200 kg, mais, après une immersion de 16 heures dans l'eau, la résistance à l'écrasement chute à moins de 50 kg.

EXEMPLE COMPARATIF 2

On procède comme dans l'exemple 1, sauf qu'on utilise en tant que liant 12 % de mélasse et 2 % d'oxyde ferrique.

Après cuisson, les briquettes obtenues, de même forme, possèdent une résistance à l'écrasement égale à 180 kg.

Après 16 heures d'immersion dans l'eau, cette résistance chute à 120 kg.

EXEMPLE 1

On opère comme dans l'exemple témoin 1, sauf qu'on utilise un système de liant selon l'invention à raison de :

- 6 % de mélasse de canne,
- 6 % de lignosulfonate d'ammonium.

On obtient un aggloméré de même forme présentant une résistance mécanique à l'écrasement supérieure à 180 kg. Après une immersion dans l'eau de 16 heures, la perte de résistance est très faible et inférieure à 10 %.

EXEMPLE 2

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on utilise :

- 9 % de mélasse de canne,
- 4 % de lignosulfonate d'ammonium.

L'aggloméré présente une résistance mécanique à l'écrasement supérieure à 165 kg. La perte de caractéristiques après 16 heures d'immersion dans l'eau est inférieure à 10 %.

EXEMPLE 3

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on utilise :

- 8 % de mélasse de canne,
- 4 % de lignosulfonate d'ammonium
- 2 % de nitrate d'ammonium.

On obtient un aggloméré présentant une résistance mécanique à l'écrasement supérieure à 200 kg et une perte de caractéristiques limitée et inférieure à 10 % après 16 heures d'immersion dans l'eau.

EXEMPLE 4

On opère comme dans l'exemple 1, sauf qu'on utilise :

- 12 % de mélasse de canne,
- 4 % de nitrate d'ammonium.

On obtient un aggloméré présentant une résistance à l'écrasement supérieure à 185 kg et une perte de caractéristiques limitée à 15 % après 16 heures d'immersion dans l'eau.

EXEMPLE 5

On procède comme dans l'exemple 1, sauf que la mélasse de canne est remplacée par de la mélasse de betterave. On utilise :

- 12 % de mélasse de betterave,
- 4 % de nitrate d'ammonium.

Les agglomérés obtenus après cuisson ont une résistance à l'écrasement supérieure à 190 kg et la perte de caractéristiques après une immersion de 16 heures dans l'eau est de 15 % seulement.

EXEMPLE 6

On procède comme dans l'exemple 1, sauf qu'on agglomère des fines de minerai de nickel avec :

- 12 % de mélasse, et
- 4 % de nitrate d'ammonium.

Les agglomérés après cuisson possèdent une résistance à l'écrasement de 180 kg.

Après 16 heures d'immersion dans l'eau, la résistance à l'écrasement chute à 150 kg.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'agglomérés par compression et chauffage, notamment à une température comprise entre 100 et 300°C environ, d'un mélange de fines, poudres, granules, à base de matériaux carbonés, notamment de combustibles ou à base de minerais, d'un liant, éventuellement d'autres additifs, caractérisé en ce que le liant est un système comprenant au moins une mélasse et au moins un agent catalyseur de la mélasse choisi parmi les sels organiques ou inorganiques d'ammonium.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent catalyseur de la mélasse est choisi parmi au moins un acétate, un carbonate, un chlorure, un nitrate, un sulfate, un phosphate, un lignosulfonate d'ammonium.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent catalyseur de la mélasse est choisi parmi un lignosulfonate d'ammonium et un nitrate d'ammonium.
4. Procédé pour la fabrication d'agglomérés combustibles par compression et chauffage d'un

mélange de fines, poudres ou granules de charbon, anthracite, coke et d'un liant caractérisé en ce que le liant est un système comprenant au moins une mélasse et au moins un agent catalyseur de la mélasse choisi parmi les sels organiques ou inorganiques d'ammonium.

5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le système de liant est utilisé à raison de 5 à 20 % en poids de l'aggloméré.
6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on soumet les agglomérés après cuisson à un traitement hydrofuge.
7. Produit aggloméré, notamment briquettes, boulets, caractérisé en ce qu'il comprend de 80 à 95 % en poids de fines, poudres, granules, à base de matériaux carbonés, notamment combustibles, ou d'autres minéraux et de 20 à 5 % en poids d'un système de liant formé d'au moins une mélasse et d'au moins un sel organique ou inorganique d'ammonium en tant que catalyseur de la mélasse.
8. Produit aggloméré selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend 80 à 95 % de combustible et de 20 à 5 % en poids d'un système de liant comprenant au moins une mélasse et d'au moins un catalyseur de la mélasse.
9. Produit aggloméré selon la revendication 8, caractérisé en ce que le système de liant comprend de 40 à 90 % de mélasse et 60 à 10 % de lignosulfonate d'ammonium.
10. Produit aggloméré selon la revendication 8, caractérisé en ce que le système de liant comprend de 0,5 à 30 % en poids de nitrate d'ammonium.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 1841

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-3 567 811 (HUMPHREY) * revendications 1-16 * ---	1-10	C10L5/10 F25J3/06
A	EP-A-237 179 (COAL INDUSTRY PATENTS LTD) * revendications 1-12 * ---	1-10	
X,P	GB-A-2 227 024 (COAL INDUSTRY PATENTS LTD) * revendications 1-11 * ---	1,2,4,5, 7,8	
A	GB-A-847 502 (ASCHAFFENBURGER ZELLSTOFFWERKE) ---		
A,D	GB-A-230 306 (NAGEL) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C10L C01B C22B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25 SEPTEMBRE 1991	Examineur MEERTENS
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)