



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 992 594 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
12.04.2000 Bulletin 2000/15

(51) Int. Cl.⁷: **C22B 1/16**, C22B 1/20,
C22B 1/245, C22B 1/243

(21) Numéro de dépôt: **98870210.6**

(22) Date de dépôt: **08.10.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **SIDMAR N.V.**
B-9042 Gent (BE)

(72) Inventeur:
**La désignation de l'inventeur n'a pas encore été
déposée**

(74) Mandataire:
Van Malderen, Michel et al
Office van Malderen
Place Reine Fabiola 6/1
1083 Bruxelles (BE)

(54) **Procédé de réduction des émissions de dioxines et de furanes par les installations d'agglomération de minerais de fer**

(57) La présente invention se rapporte à un procédé de traitement de minerais de fer et/ou des ses additifs, caractérisé par l'étape consistant à introduire un inhibiteur de formation de PCDD/F préalablement ou durant le processus, notamment le processus d'agglomération. De préférence le procédé comporte la pulvérisation d'hydroxide de calcium sous forme d'un lait de chaux sur le coke à mesure que celui-ci est prélevé du silo de stockage. Le coke traité, les minerais et les adjuvants sont reçus sur une bande transporteuse qui les amène au mélangeur, d'où le mélange est acheminé vers la bande d'agglomération.

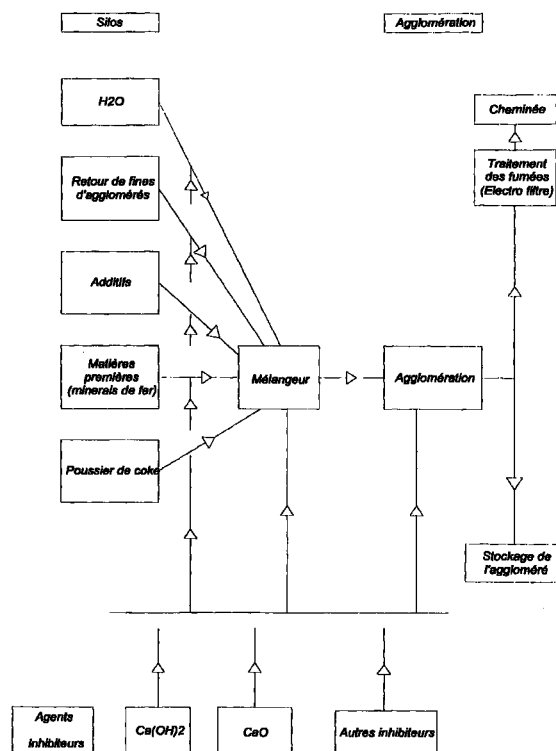


Figure 1

EP 0 992 594 A1

Description

Objet de l'invention

[0001] La présente invention vise à proposer un procédé qui permet de réduire l'émission dans l'atmosphère de substances telles que les dioxines, les furanes, etc. qualifiées ci-après de PCDD/F qui sont produites dans les installations d'agglomération de minerai de fer.

Arrière-plan technologique à la base de l'invention

[0002] Le processus d'agglomération des minerais de fer est utilisé couramment en sidérurgie pour "préparer" le minerai en vue de son utilisation dans les hauts fourneaux. Il s'agit d'un procédé complexe dans lequel un mélange de minerai, de combustible, généralement du poussier de coke, subit une série de réactions se développant simultanément au cours du traitement.

[0003] Ces réactions se produisent nécessairement à haute température et l'évolution de la politique d'environnement en ce qui concerne les PCDD/F a conduit les producteurs à effectuer ces dernières années de nombreuses mesures pour évaluer l'émission de ces composés dans l'atmosphère.

[0004] Compte tenu des exigences très sévères, en particulier au niveau européen, en ce qui concerne les émissions de PCDD/F dans les fours de combustion tels que les fours d'incinération de déchets, (qui sont de l'ordre $<0,1 \text{ ng TEQ/Nm}^3$), il est apparu important de trouver des solutions qui permettent de réduire les émissions de tels composés.

[0005] Deux tendances sont apparues pour atteindre ce résultat.

[0006] En particulier, pour ce qui concerne les incinérations de déchets, on a cherché à "neutraliser" les effluents gazeux qui contiennent généralement des quantités importantes de HCl et d'autres produits chlorés que l'on soupçonne être à l'origine de la formation des PCDD/F.

[0007] Le traitement des effluents gazeux, qui est en fait un traitement palliatif, présente l'inconvénient d'être relativement onéreux.

[0008] Généralement, les techniques utilisées reposent sur une technique dite par voie humide consistant à laver les gaz produits pour réduire la teneur en poussières. Ceci semble avoir comme effet secondaire de réduire la teneur en PCDD/F. L'inconvénient de cette technique est cependant que les eaux résiduelles sont polluées, ce qui à l'avenir, en l'absence d'une technique efficace de destruction des PCDD/F, entraînera des problèmes complémentaires.

[0009] D'autres techniques proposent une injection de différentes substances servant à adsorber les PCDD/F, ce qui dans de nombreux cas nécessite des installations et des frais de traitement importants et coûteux.

[0010] Certaines instances ont également préconisé des mesures dites primaires, consistant à retirer ou à éliminer des substances à traiter certains constituants que l'on soupçonnait être à l'origine de la formation de PCDD/F. Cette technique, suite aux difficultés inhérentes de la technique opératoire, n'a cependant pas rencontré un très grand succès.

[0011] Il apparaît qu'en fonction du procédé de séparation des poussières ou qu'en fonction des propriétés intrinsèques des matières de base dans les installations d'agglomération, les émissions de PCDD/F peuvent être plus ou moins importantes.

[0012] Une voie qui ne reposerait pas sur le traitement ultérieur des émissions gazeuses pour tenter d'en éliminer les PCDD/F incluses mais qui choisirait plutôt un traitement préalable des matières premières mises en oeuvre semble donc prometteuse.

Buts de l'invention

[0013] La présente invention vise donc à proposer un procédé qui permet dès le départ, en agissant sur les matières premières, de réduire la formation de PCDD/F dans des installations sidérurgiques, notamment d'agglomération de minerai destinées à la sidérurgie.

[0014] Un tel procédé vise à réduire de manière marquée la production de PCDD/F de façon à satisfaire aux exigences en la matière.

[0015] Le procédé de l'invention n'exclut cependant pas la possibilité d'encore effectuer d'autres traitements des émissions gazeuses préalablement à leur libération dans l'atmosphère pour réduire la teneur en PCDD/F à une valeur encore plus basse que celle obtenue à la sortie du traitement selon l'invention.

Éléments caractéristiques de l'invention

[0016] Selon l'invention, on propose, notamment dans le cas d'agglomération de minerais de fer, d'introduire un inhibiteur de formation de PCDD/F soit préalablement, soit durant le processus d'agglomération.

[0017] Avantagusement, l'inhibiteur est mélangé au(x) constituant(s) préalablement à l'alimentation dans l'installation d'agglomération.

[0018] De préférence, l'inhibiteur est introduit simultanément, avec un seul des constituants, par exemple simultanément avec le poussier de coke.

[0019] La technique de l'invention ne modifie pas intrinsèquement le processus d'agglomération.

[0020] Différents agents inhibiteurs peuvent être mis en oeuvre, de préférence sous forme humide sans que ceci n'interfère de manière marquée avec les processus d'agglomération des minerais.

[0021] Les produits obtenus, à savoir l'aggloméré de minerais, correspondent aux qualités et propriétés habituelles.

[0022] Un certain nombre d'agents inhibiteurs se

sont révélés particulièrement efficaces, parmi lesquels on peut citer l'oxyde de calcium (CaO) ou l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) sous la forme habituelle qualifiée de chaux vive ou de chaux éteinte.

[0023] Dans le cas de l'hydroxyde de calcium, on utilise généralement celui-ci sous forme d'un lait de chaux (suspension dans l'eau) à forte concentration.

[0024] Dans ce cas, celui-ci est de préférence mélangé au poussier de coke.

[0025] Dans le cas de l'utilisation de la chaux vive, celle-ci est de préférence mélangée avec les autres matières lors de la préparation de la charge.

[0026] En pratique, les opérations de préparation de la charge peuvent se dérouler dans un mélangeur du type cuve en rotation (Trommel) et des teneurs en humidité pouvant atteindre jusqu'à 8% de la matière totale alimentée sont possibles.

[0027] En principe, en plus de la solution consistant à ajouter l'agent inhibiteur à l'un ou plusieurs des constituants du mélange, il est également apparu intéressant d'introduire cet agent inhibiteur à l'agglomération sur la bande de l'installation d'agglomération, préférentiellement sur la couche de grille protectrice avant le dépôt de la charge.

[0028] D'autres agents inhibiteurs que ceux cités, en particulier des agents capables de libérer de l'ammoniac aux conditions opératoires, en particulier à la température d'agglomération, peuvent entrer en ligne de compte.

[0029] Ainsi qu'il a été indiqué précédemment, les conditions de dosage, de granulométrie, etc. ne sont pas modifiées par la technique de l'invention.

[0030] L'invention sera décrite plus en détails en référence à une forme d'exécution préférée de celle-ci, donnée uniquement à titre d'exemple sans caractère limitatif.

Exemple 1

[0031] La technique mise en oeuvre comporte essentiellement la pulvérisation d'hydroxyde de calcium sous forme d'un lait de chaux sur le coke à mesure que celui-ci est prélevé du silo de stockage.

[0032] En créant un brouillard de pulvérisation, on peut éviter que la teneur en humidité du coke ne dépasse le seuil qui se traduit par un résultat négatif sur l'opération d'agglomération.

[0033] On peut régler le dosage de l'hydroxyde de calcium ajouté en fonction de la teneur en chlore du coke, celle-ci semblant avoir un lien direct avec la quantité de PCDD/F produite.

[0034] Après le traitement du coke, la matière traitée est reçue sur une bande transporteuse sur laquelle on alimente également les autres matières intervenant dans le processus, à savoir essentiellement les minerais et les adjuvants.

[0035] Ces constituants sont ensuite amenés au mélangeur. Ils y sont mélangés et on obtient un

mélange homogène qui est ensuite acheminé vers la bande d'agglomération.

[0036] La figure annexée représente schématiquement sous forme d'un flow-sheet les opérations de préparation de la charge et d'agglomération. Afin d'illustrer les différentes possibilités de l'invention, on a indiqué dans ce flow-sheet l'introduction d'une part d'oxyde de calcium et d'autre part d'hydroxyde de calcium, qui sont deux techniques pouvant être utilisées selon l'invention, soit indépendamment l'une de l'autre, soit en conjonction en fonction notamment des conditions opératoires et des matières mises en oeuvre.

[0037] On observe que dans ces conditions, les émissions de PCDD/F dans les fumées sont réduites considérablement.

[0038] Bien que la Demanderesse n'entende pas se limiter par une quelconque explication ou théorie, il semble que les résultats positifs observés découleraient du fait que l'addition d'un inhibiteur dans ou sur le mélange à agglomérer constitue, en particulier dans le cas d'un lait de chaux ou d'oxyde de chaux, un moyen pour réduire leur valeur critique en chlore dans des conditions optimales par une réaction avec l'ion Ca. Il en résulterait que le chlore dit critique ainsi fixé par le Ca n'entrerait pas en réaction pour former des PCDD/F ou des furannes.

[0039] Il n'est pas exclu que l'explication du phénomène observé doive inclure le fait qu'une réaction se produit non seulement lors de l'agglomération, mais également après celle-ci, par exemple dans les chaux d'évacuation des fumées, dans les filtres et dans la cheminée à proprement parler, ce qui entraîne une réduction de la formation de PCDD/F.

[0040] Bien qu'on ait décrit une forme d'exécution préférée de l'invention, il doit être bien entendu que de nombreuses modifications sont possibles dans le cadre de celle-ci.

Revendications

1. Procédé de traitement de minerais de fer et/ou des ses additifs, caractérisé par l'étape consistant à introduire un inhibiteur de formation de PCDD/F préalablement ou durant le processus notamment le processus d'agglomération.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'inhibiteur est mélangé au(x) constituant(s) préalablement à l'alimentation dans l'installation d'agglomération.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'inhibiteur est introduit simultanément, afin d'en faciliter le dosage, avec un seul des constituants.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'inhibiteur est introduit simultanément avec le

poussier de coke.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'inhibiteur est mis en oeuvre sous forme humide. 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'inhibiteur est de l'oxyde de calcium (CaO) ou de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂). 10
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'hydroxyde de calcium est utilisé sous forme d'un lait de chaux (suspension dans l'eau) à forte concentration. 15
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le lait de chaux est mélangé au poussier de coke. 20
9. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que la chaux vive est directement ajoutée dans le mélangeur avec les autres matières. 25
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'inhibiteur est un agent inhibiteur capable de libérer de l'ammoniac aux conditions opératoires, en particulier à la température d'agglomération. 30
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les opérations de mélange se déroulent dans un mélangeur du type cuve en rotation (Trommel) et que des teneurs en humidité pouvant atteindre jusqu'à 8% de la matière totale alimentée sont possibles. 35

40

45

50

55

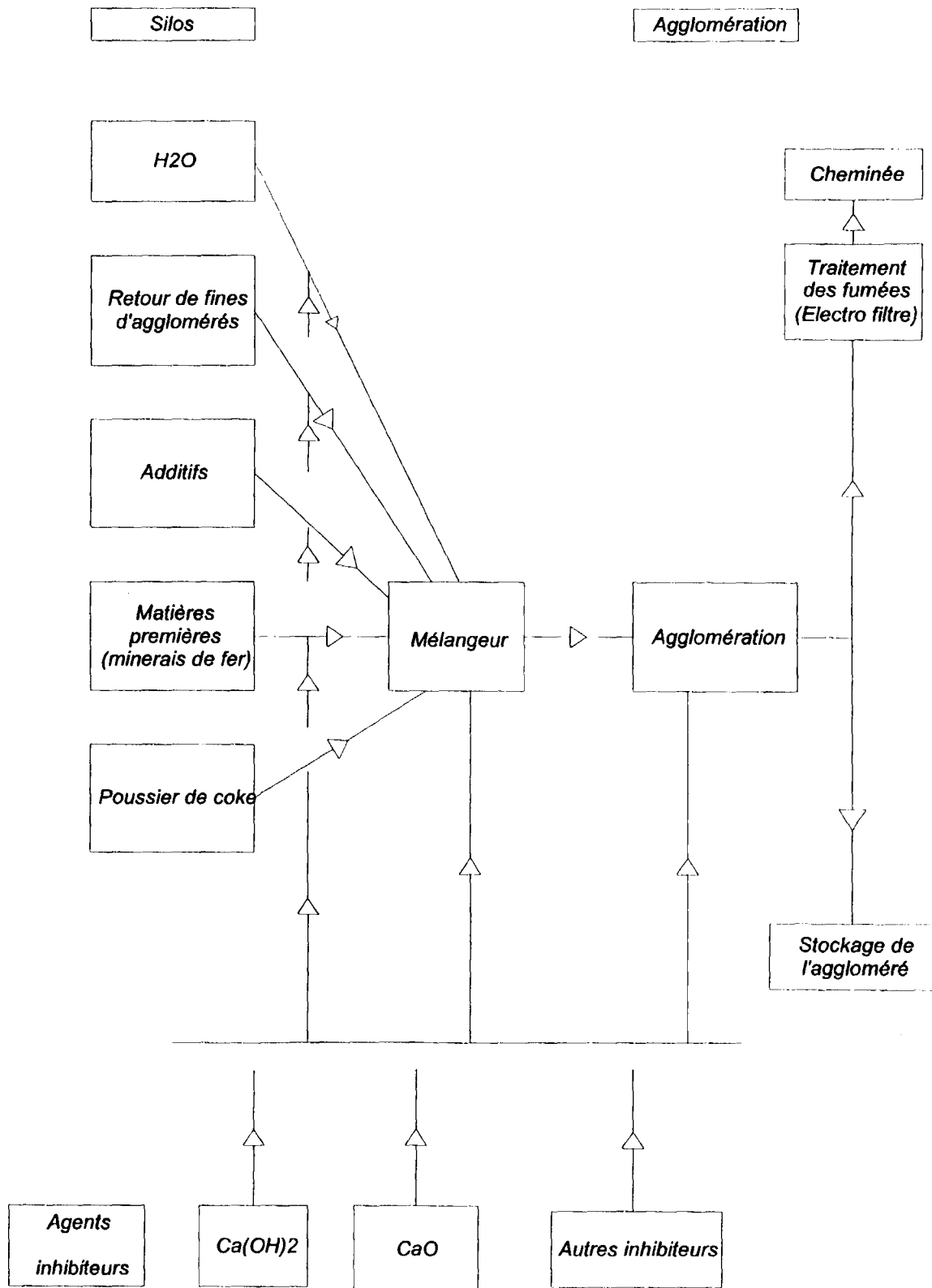


Figure 1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 87 0210

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.6)
E	EP 0 875 587 A (BRITISH STEEL PLC) 4 novembre 1998 * le document en entier *	1-3, 5, 10, 11	C22B1/16 C22B1/20 C22B1/245 C22B1/243
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 104 (C-057), 4 septembre 1979 & JP 54 082304 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 30 juin 1979 * abrégé *	1, 5, 10	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7718 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 77-31923Y XP002094325 & JP 52 038403 A (NIPPON STEEL CORP) , 25 mars 1977 * abrégé *	1, 2, 5, 10, 11	
X	EP 0 421 979 A (VOEST-ALPINE STAHL DONAWITZ GMBH) 10 avril 1991 * revendications 1-6 *	1, 3-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C22B
X	EP 0 526 446 A (VOEST-ALPINE STAHL DONAWITZ GMBH) 3 février 1993 * page 2, ligne 44 - ligne 53 * * page 3 *	1, 3-9	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 84-191301 XP002094326 & JP 59 107035 A (SUMITOMO HEAVY IND LTD) , 21 juin 1984 * abrégé *	1, 2, 6, 8, 9	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 février 1999	Examineur Bombeke, M
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 03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 87 0210

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.6)
X	EP 0 535 699 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD.) 7 avril 1993 * page 5, ligne 40 - page 6, ligne 35; revendications 1,4 * ---	1,2,5,6, 9,11	
X	BE 1 008 097 A (CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES) 16 janvier 1996 * page 3, ligne 1 - ligne 8 * -----	1,10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23 février 1999	Examineur Bombeke, M
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 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 87 0210

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-02-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 875587 A	04-11-1998	GB 2324789 A	04-11-1998
EP 421979 A	10-04-1991	AT 393095 B	12-08-1991
		AT 231589 A	15-01-1991
		DE 59005179 D	05-05-1994
		ES 2053170 T	16-07-1994
		JP 3192194 A	22-08-1991
		US 5116588 A	26-05-1992
EP 526446 A	03-02-1993	AT 395828 B	25-03-1993
		JP 5179369 A	20-07-1993
EP 535699 A	07-04-1993	JP 2658671 B	30-09-1997
		JP 5098360 A	20-04-1993
		DE 69216973 D	06-03-1997
		DE 69216973 T	12-06-1997
BE 1008097 A	16-01-1996	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82