



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007628A6

NUMERO DE DEPOT : 09301137

Classif. Internat. : C22B

Date de délivrance le : 29 Août 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 25 Octobre 1993 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Association sans but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk
rue Montoyer 47, B-1040 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : LACASSE Lucien, CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES A.S.B.L.,
Rue Ernest Solvay, 11 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE RECYCLAGE D'UNE BOUE RICHE EN FER.

INVENTEUR(S) : Brouhon Jean-Marc, Route de Tohogne 1, B-6940 Barvaux (BE); Josis Christian, Beauregard 20 Bis, B-4130 Esneux (BE); Tusset Vittorino, rue du Roi Albert 42, B-4680 Oupeye (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 29 Août 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administratic :

Procédé de recyclage d'une boue riche en fer.

5

La présente invention concerne un procédé de recyclage d'une boue riche en fer.

De nombreuses opérations sidérurgiques donnent lieu à la production de
10 boues contenant des proportions parfois élevées de fer. A titre d'exemple
de telles opérations, on peut entre autres citer le laminage à chaud de
l'acier sous diverses formes, ou encore l'élaboration de l'acier au four
électrique. Les boues de laminoir sont essentiellement composées de parti-
15 cules de fer, souvent sous forme d'oxydes, arrachées aux couches superfi-
cielles des produits pendant le laminage; ces boues contiennent habi-
tuellement une faible quantité d'huile de laminage usée. Les boues de four
électrique contiennent essentiellement des poussières de fer, généralement
oxydées, ainsi qu'une certaine humidité; elles peuvent également contenir
de la chaux.

20

La récupération de ces boues riches en fer présente un intérêt écologique
indéniable, du fait que ces boues ne doivent alors plus être mises en
décharge même contrôlée. L'intérêt économique d'une telle récupération est
également évident, puisqu'elle permet d'une part de réduire la consom-
25 mation de matières premières et d'autre part d'échapper aux coûts de plus
en plus lourds du stockage de ces déchets.

Toutefois, ces boues ne peuvent généralement pas être recyclées à l'état
brut, c'est-à-dire telles qu'elles proviennent des opérations qui les
30 produisent. Elles doivent subir un traitement de préparation approprié,
afin de pouvoir être aisément manipulées et utilisées, en particulier dans
l'industrie sidérurgique.

A cet effet, la voie la plus courante consiste à fabriquer par compactage
35 des briquettes de formes et de dimensions variées, destinées principa-
lement à être chargées dans un four d'aciérie ou dans un haut-fourneau.

L'expérience montre cependant que les briquettes conventionnelles ne présentent pas toujours une résistance satisfaisante aux chocs et à l'écrasement, et qu'elles ne résistent pas bien aux intempéries, en particulier à la pluie. Il en résulte qu'elles doivent être stockées en
5 tas relativement peu importants, et de préférence sous abri.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de recyclage d'une boue riche en fer, grâce auquel il est possible de fabriquer des briquettes résistant d'une part aux chocs et à l'écrasement, et d'autre
10 part à l'humidité, en particulier à l'eau de pluie.

Conformément à la présente invention, un procédé de recyclage d'une boue riche en fer, dans lequel on mélange ladite boue avec un liant et on forme des briquettes de ce mélange, est caractérisé en ce que l'on ajoute à la-
15 dite boue un liant organique en une proportion comprise entre 5 % et 25 % en poids, rapportée au poids du mélange, en ce que l'on forme des briquettes dudit mélange et en ce que l'on opère le durcissement desdites briquettes par voie thermique pendant une durée comprise entre 1 h et 3 heures.

20

En guise de liants organiques, il est intéressant d'utiliser des sous-produits, tels que les lignosulfonates, les mélasses ou les bagasses de sucrerie.

25 La proportion de liant organique ajoutée à la boue peut s'exprimer différemment selon l'état physique tant de ce liant que de la boue.

En particulier, les lignosulfonates peuvent se présenter soit à l'état de poudre, soit à l'état dilué dans l'eau.

30

A l'état de poudre, les lignosulfonates sont ajoutés en une proportion comprise entre 5 % et 15 %, et de préférence d'environ 10 % du poids du mélange. Dans ce cas, il convient d'hydrater au préalable les lignosulfonates, par addition d'une certaine quantité d'eau, afin de contribuer à
35 former une pâte lisse. Cette quantité d'eau dépend du degré initial d'humidité de la boue. En particulier, si l'on considère une boue sèche, on ajoute un poids d'eau au moins égal au poids de lignosulfonates en poudre.

S'ils sont déjà dilués dans l'eau, les lignosulfonates sont ajoutés en une proportion qui dépend de leur degré de dilution; pour une dilution de 50 %, la solution de lignosulfonates est ajoutée en une proportion comprise entre 15 % et 25 %, et de préférence d'environ 20 % du poids du mélange.

- 5 Un léger complément d'eau ou de sciure peut éventuellement être ajouté au mélange pour obtenir une pâte lisse.

Selon une mise en oeuvre particulière, on forme des briquettes ayant une épaisseur d'au moins 20 mm.

10

Selon un premier mode de mise en oeuvre, applicable à des boues contenant de faibles quantités d'huile usée, on cuit lesdites briquettes à une température comprise entre 100°C et 250°C.

- 15 De préférence, les briquettes sont cuites à une température comprise entre 150°C et 200°C pendant une durée comprise entre 1,5 h et 2 h.

La cuisson de ces briquettes est de préférence réalisée dans un four.

- 20 Selon un autre mode de mise en oeuvre, applicable en particulier à des boues contenant de la chaux, on ajoute le liant organique, et un poids au moins égal d'eau, et on opère le briquetage du mélange et la prise des briquettes à la température ambiante, pendant une durée comprise entre 1 h et 2 h. La teneur en chaux est généralement comprise entre 5 % et 15 %
- 25 en poids.

Dans le cas d'ajout de lignosulfonates en poudre, on forme de préférence un mélange contenant 60 - 80 % de boue, 10-20 % de lignosulfonates et 10-20 % d'eau.

30

La chaleur dégagée par l'hydratation de la chaux provoque la polymérisation des lignosulfonates et par conséquent le durcissement des briquettes.

35

Suivant une caractéristique supplémentaire, les briquettes cuites, respectivement durcies, peuvent être enrobées d'une matière hydrophobe, pour

leur conférer une bonne résistance aux intempéries, et en particulier à l'eau de pluie. A cet effet, on peut notamment utiliser un réactif secondaire, tel qu'une cire de fonderie usagée, qui forme un enrobage imperméable.

5

Dans le cas de la cire de fonderie, cet enrobage est cependant dur et cassant, et il peut donc se fissurer en cas de chocs.

On peut alors ajouter à la cire une certaine quantité d'un agent lubrifiant, par exemple un lubrifiant de laminage usé, afin de donner à l'enrobage une certaine souplesse qui améliore sa résistance aux chocs. La proportion de lubrifiant à ajouter peut varier selon la nature de la matière d'enrobage. Dans le cas d'un enrobage en cire de fonderie usagée, on ajoute avantageusement de 30 % à 60 % en poids, et de préférence environ 50 % en poids de lubrifiant par rapport au poids du mélange cire/lubrifiant.

15

L'invention sera maintenant illustrée par des exemples de mise en oeuvre portant respectivement sur le recyclage de boue de laminoir à chaud et de four électrique d'aciérie.

20

Exemple 1

Il concerne une boue de laminoir à bandes à chaud, qui présente typiquement la composition suivante, en poids :

25	fer :	60 - 70 %
	humidité :	10 - 15 %
	matières huileuses :	5 - 15 %
	matières volatiles :	3 - 5 %
	carbone :	2 - 5 %.

30 La boue de laminoir utilisée dans le présent exemple contient :

35	fer :	63,6 %
	humidité :	12 %
	matières huileuses :	6,5 %
	matières volatiles :	4 %
	carbone :	3,4 %.

On a mélangé 4,5 kg de cette boue avec 0,5 kg de lignosulfonates en poudre, en présence de 0,6 kg d'eau. On a ainsi obtenu une pâte lisse, dont on a fabriqué des briquettes de 50 x 50 x 20 mm. Ces briquettes ont été cuites dans un four à 150°C pendant 2 h.

5

La cuisson des briquettes comporte plusieurs phases.

On observe d'abord une phase d'élimination de l'eau, au cours de laquelle la pâte a tendance à s'étaler sur la plaque qui la porte; ensuite, la
10 briquette passe par une phase caoutchouteuse, qui semble correspondre à la température de ramollissement de la lignine présente dans les lignosulfonates. Vers la fin de la cuisson, la matière molle se transforme en un matériau très dur, vraisemblablement parce que l'on a atteint la température de transition vitreuse, qui a été définie dans l'article de
15 D.A.I. GORING, Thermal Softening of Lignin, Hemicellulose and Cellulose. Pulp and Paper Magazine of Canada, décembre 1963, pp. 517-527.

Après la cuisson, les briquettes ont été enrobées avec un mélange en proportions égales d'huile de laminage usée et de cire de fonderie usagée.

20

Un essai de choc, consistant en une chute libre d'une hauteur de 15 m sur un sol bétonné, ne cause que quelques éclats superficiels, rarement la rupture de la briquette en deux morceaux, alors que des briquettes réalisées avec des liants conventionnels tels que ciment, polymères, amidon,
25 sont complètement pulvérisées par cet essai.

Un essai d'écrasement par un piston de 65 mm de diamètre a révélé une charge de rupture des briquettes comprise entre 650 kg et 750 kg.

30 Exemple 2

Cet exemple porte sur des briquettes réalisées à partir de boues d'aciérie électrique, contenant de la chaux. On a préparé un mélange composé de 78 % de boue d'aciérie, de 11 % de lignosulfonates en poudre et de 11 % d'eau. On a confectionné des briquettes en forme de tronc de pyramide de
35 section carrée ayant les dimensions suivantes : grande base : 55 x 55 mm, petite base : 37 x 37 mm, hauteur : 55 mm.

L'eau a provoqué l'hydratation de la chaux, et l'échauffement résultant a assuré le durcissement des briquettes par polymérisation des lignosulfonates, sans chauffage extérieur. Les briquettes durcies ont ensuite été enrobées avec un mélange d'huile et de cire, comme dans le premier
5 exemple.

L'essai de choc, c'est-à-dire une chute libre d'une hauteur de 15 m sur un sol bétonné, n'a également occasionné que de petits éclats superficiels, mais aucune rupture de briquette.

10 L'essai d'écrasement à l'aide du piston de 65 mm de diamètre a indiqué pour ces briquettes une charge de rupture comprise entre 500 kg et 600 kg.

De plus, l'enrobage des briquettes a été testé par une immersion complète
15 dans l'eau pendant plus de 2 heures. Aucune solubilisation des lignosulfonates n'a été mise en évidence au terme de cet essai d'immersion.

Exemple 3

On a préparé un mélange composé de 85 % de boue de laminoir et de 15 % de bagasse et on en a fabriqué des briquettes durcies par cuisson à 150°C
20 pendant 2 heures. Les briquettes ont été enrobées comme dans les exemples précédents.

L'essai de choc a provoqué la rupture de briquettes en morceaux de 3 à 4
25 cm.

L'essai d'écrasement a indiqué une charge d'environ 105 kg. Il est cependant difficile de déterminer cette charge de manière précise, car la matière n'est pas fragile et elle subit une certaine déformation avant de
30 se rompre.

Exemple 4

On a formé un mélange contenant, en poids, 90 % de boue de laminoir et 10 % d'un agent liant, auquel on a ajouté l'eau de gâchage nécessaire.
35 L'agent liant contenait 10 % de gomme xanthane, 10 % d'alginate de sodium et 80 % de polymère réticulable à l'air.

Des briquettes ont été fabriquées, cuites et enrobées comme dans les exemples précédents.

A l'essai de choc, ces briquettes se sont brisées en morceaux de 2 - 3 cm.

5

Leur résistance à l'écrasement était en moyenne de 95 kg.

Il apparaît que les briquettes fabriquées suivant les exemples 3 et 4 se prêtent de préférence à une manipulation par des augets de transport et de chargement.

10

Le procédé de l'invention permet de recycler, sans compactage, divers types de déchets, tels que des boues riches en fer contenant soit des matières huileuses soit de la chaux, des déchets organiques tels que des lignosulfonates, de la mélasse, ou de la bagasse de sucrerie et, dans une moindre mesure, des cires de fonderie usagées et des huiles de laminage usées. Les briquettes obtenues par ce procédé présentent une résistance élevée aux chocs et à l'écrasement. Elles peuvent être stockées en plein air, sans se détériorer, grâce à leur enrobage protecteur. Elles sont par exemple utilisées comme charge de contrôle de la température dans les convertisseurs à oxygène ou dans les fours électriques.

15

20

L'invention n'est pas limitée aux modes de mise en oeuvre décrits dans les exemples. Différentes modifications peuvent y être apportées par un homme du métier, notamment en ce qui concerne la forme et les dimensions des briquettes, ou encore les proportions des différentes matières mélangées aux boues.

25

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

1. Procédé de recyclage d'une boue riche en fer, dans lequel on mélange ladite boue avec un liant et on forme des briquettes de ce mélange, caractérisé en ce que l'on ajoute à ladite boue un liant organique en une quantité comprise entre 5 % et 25 % en poids, rapportée au poids du mélange, en ce que l'on forme des briquettes dudit mélange et en ce que l'on opère le durcissement desdites briquettes par voie thermique pendant une durée comprise entre 1 h et 3 h.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit liant organique est choisi dans un groupe contenant les lignosulfonates, ainsi que la mélasse et la bagasse de sucrerie.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'on ajoute des lignosulfonates en une proportion comprise entre 10 % et 20 % en poids.
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange un poids d'eau au moins égal au poids de lignosulfonates.
5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite boue contient 5 % à 15 % en poids de matières huileuses et en ce que l'on cuit les briquettes à une température comprise entre 100°C et 250°C.
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'on cuit les briquettes à une température comprise entre 150°C et 200°C pendant une durée comprise entre 1,5 h et 2 h.
7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que ladite boue contient 5 % à 15 % en poids de chaux, en ce que l'on ajoute des lignosulfonates en une proportion comprise entre 10 % et 20 % en poids, en ce que l'on ajoute au mélange un poids d'eau au moins égal au poids de lignosulfonates, en ce que l'on forme des briquettes et en ce que l'on opère le durcissement des briquettes à

la température ambiante pendant une durée comprise entre 1 h et 2 h.

- 5 8. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on enrobe lesdites briquettes d'une couche de matière hydrophobe.
9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que ladite matière hydrophobe est une cire de fonderie usagée.
- 10 10. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que ladite matière hydrophobe est un mélange d'une cire de fonderie usagée et d'une matière huileuse usée.
