

Brevet N°

87 1 2 0

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 28 janvier 1988

Titre délivré



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

# Demande de Brevet d'Invention

(1)

## I. Requête

Petrofina (U.K.) Limited, Petrofina House, 1 Ashley Avenue, (2)  
Epsom, Surrey KT18 5AD, Grande-Bretagne, représentée par  
Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue des Bruyères, Howald, agissant  
en qualité de mandataire. (3)

dépose(nt) ce vingt-huit janvier mil neuf cent quatre-vingt-huit (4)  
à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

Procédé de préparation de briquettes combustibles traitées, (5)  
sans fumée.

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. / planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 28.01.1988 ;

5. la délégation de pouvoir, datée de le ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

Peter Richard McCrainor, 63 Starbold Crescent, Knowle, Solihull, W. Midlands,  
Grande-Bretagne; Peter Bewick Caplin, c/o Daylong Design, Shop 5, Birnam  
Court, 100 Corlett Drive, Birnam 2196, Johannesburg, Transvaal, Afrique du Sud;  
James William Middlemas, 10 Highlands Avenue, Leatherland Surrey KT22 8BNN,  
Grande-Bretagne; Geraint Rees, Morawell, 54 Rehoboth Road, Five Roads, Llanelli,  
Dyfed, Wales, Grande-Bretagne; Mario Angelini, 95 avenue des Coccinelles,  
B-1050 Bruxelles

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)  
brevet déposée(s) en (8) Grande-Bretagne

le (9) 28 janvier 1987

sous le N° (10) 8701866

au nom de (11) Petrofina (U.K.) Limited

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

55 rue des Bruyères, Howald (12)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,  
avec ajournement de cette délivrance à mois. (13)

Le déposant/mandataire: (14)

## II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,  
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 28.01.1988

à 15,00 heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,  
p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle.

A 68007

### EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal. à la demande de brevet principal No ..... du .....". - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par ..... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)". lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner". lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complète. le cas échéant, par l'inventeur ou le mandataire.

Brevet N°

87120

du 28 janvier 1988

Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

# Demande de Brevet d'Invention

## I. Requête

Petrofina (U.K.) Limited, Petrofina House, 1 Ashley Avenue, Epsom, Surrey KT18 5AD, Grande-Bretagne, représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 55 rue des Bruyères, Howald, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-huit janvier mil neuf cent quatre-vingt-huit à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

Procédé de préparation de briquettes combustibles traitées, sans fumée.

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. / planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 28.01.1988 ;

5. la délégation de pouvoir, datée de le ;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

Peter Richard McCrainor, 63 Starbold Crescent, Knowle, Solihull, W. Midlands, Grande-Bretagne; Peter Bewick Caplin, c/o Daylong Design, Shop 5, Birnam Court, 100 Corlett Drive, Birnam 2196, Johannesburg, Transvaal, Afrique du Sud; James William Middlemas, 10 Highlands Avenue, Leatherland Surrey KT22 8BNN, Grande-Bretagne; Geraint Rees, Morawell, 54 Rehoboth Road, Five Roads, Llanelli, Dyfed, Wales, Grande-Bretagne; Mario Angelini, 95 avenue des Coccinelles, B-1050 Bruxelles

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet

le 28 janvier 1987 déposée(s) en Grande-Bretagne

sous le N° 8701866

au nom de Petrofina (U.K.) Limited

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

55 rue des Bruyères, Howald

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,

avec ajournement de cette délivrance à mois.

Le déposant/mandataire: *Jean Waxweiler*

## II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 28.01.1988

à 15,00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

### EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No ..... du .....". (2) inscrire les nom, prénom, profession adressé du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par ..... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque la désignation présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou du lieu de la première installation industrielle, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (13) nom du titulaire du premier dépôt - (14) adresse du domicile effectif ou du lieu de la première installation industrielle, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT

C10L

# REVENDICATION DE PRIORITÉ

L- 3209

Dépôt de la demande de brevet

en Grande-Bretagne

du 28 janvier 1987 sous le numéro 8701866

M E M O I R E D E S C R I P T I F

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

---

par:

Petrofina (U.K.) Limited  
Petrofina House, 1 Ashley Avenue  
Epsom, Surrey KT18 5AD  
Grande-Bretagne

---

pour:

Procédé de préparation de briquettes combustibles  
traitées, sans fumée.

---

La présente invention concerne un procédé de fabrication de briquettes de combustible durcies, produisant peu de fumée, à partir de particules de matière carbonée solide combustible, en particulier de  
5 particules de charbon telles que fines, menues de criblage d'antracite, etc.

De nombreux procédés sont connus pour agglomérer des particules de matière carbonée dans une presse à briquettes à l'aide de liants. Il est souvent nécessaire  
10 de soumettre les agglomérés obtenus ou "briquettes vertes" à un traitement de durcissement destiné à améliorer leurs caractéristiques physiques et/ou chimiques, et/ou à un traitement anti-fumée destiné à réduire le dégagement de fumée lors de leur combustion.  
15 Les briquettes produisant peu de fumée sont ici définies par référence à la norme britannique 3841.

La technologie d'agglomération courante pour la fabrication de briquettes de charbon est généralement basée sur l'utilisation de trois liants principaux,  
20 employés séparément ou ensemble, bien que de nombreux autres liants soient connus dans la technique. Ces trois liants sont le bitume provenant du raffinage de pétrole brut; le brai ou asphalte artificiel; et le lignosulfonate d'ammonium ou lessive de sulfite usée, qui  
25 est un sous-produit de l'industrie du papier. L'utilisation de bitume ou de brai comme liant est une technique bien au point, pratiquée par plusieurs

fabricants, qui est généralement associée à une opération de durcissement au four, où les briquettes vertes subissent le traitement anti-fumée à des températures modérées dans une atmosphère oxydante.

5 L'utilisation de lignosulfonate d'ammonium comme liant n'est pas aussi généralement appliquée aux briquettes à base d'antracite destinées au marché des combustibles sans fumée, mais on connaît dans la technique des procédés qui consistent à inclure un  
10 traitement de durcissement au four dans une atmosphère dont la teneur en oxygène est voisine de la quantité stoechiométrique ou s'approchent des conditions de réduction. Une limitation de la teneur en oxygène était nécessaire pour contrôler ou limiter la possibilité  
15 d'oxydation rapide et de réactions exothermiques qui conduiraient à une combustion incontrôlable des briquettes au cours du traitement et, en conséquence, à une perte et à un endommagement du produit et de l'installation. Toutefois, cette limitation nécessaire de  
20 l'oxygène pendant le traitement de durcissement d'agglomérés dans lesquels le liant est un lignosulfonate entraîne plusieurs inconvénients. Lorsqu'on opère dans une atmosphère s'approchant des conditions de réduction, le soufre du lignosulfonate est transformé en mercaptans,  
25 en acide sulfhydrique et en d'autres composés délétères et toxiques qui posent un problème de pollution.

Par contraste avec cela, le procédé de la présente invention a pour but de fabriquer des briquettes durcies préparées à partir de matière carbonée particulière et de  
30 lignosulfonate servant de liant, qui présentent les caractéristiques physiques et de combustion de produits de haute qualité. La présente invention a aussi pour but de fournir un procédé pour la fabrication de briquettes caractérisées par une valeur calorifique élevée. Un autre  
35 but de l'invention est de fournir un procédé qui évite la

formation de produits délétères pendant le traitement de durcissement.

D'après la présente invention, un procédé pour la production de briquettes de combustible durcies, formées à partir de matière carbonée particulaire et de lignosulfonate servant de liant, consiste à durcir les briquettes vertes dans un four en présence de gaz circulants contenant un pourcentage élevé d'oxygène et de vapeur surchauffée, le soufre issu de ce liant étant oxydé et hydrolysé exothermiquement à la température de durcissement, avec formation d'acide sulfurique qui est dissocié endothermiquement en cas d'élévation de la température, cette dissociation endothermique fournissant le moyen d'établir un équilibre thermique dans la zone de durcissement, le faible excès de chaleur qui reste étant éliminé sous forme de chaleur sensible dans les gaz circulants.

De préférence, les briquettes vertes sont durcies dans un four en présence de gaz circulants ayant une forte teneur en oxygène, conjointement avec de la vapeur surchauffée, donnant une température intérieure des briquettes qui se situe entre 210°C et 335°C.

D'après l'une des formes de réalisation de l'invention, les gaz circulants et la vapeur surchauffée sont produits par traitement des effluents gazeux provenant du four de durcissement dans une unité de combustion à lit fluidisé.

Il a été découvert de façon inattendue que le durcissement de briquettes de combustible produites avec un lignosulfonate servant de liant pouvait être réalisé en utilisant une atmosphère riche en oxygène pendant le durcissement, dans un four à température modérée, sans risque d'oxydation incontrôlée avec les dégâts résultants dus au feu, mais aussi en obtenant l'avantage décisif de l'élimination de sous-produits gazeux délétères. En outre, les briquettes durcies présentent des

caractéristiques améliorées en ce qui concerne la résistance à l'eau, la résistance physique et la combustion.

L'agglomération de la matière carbonée particulaire, 5 telle que le charbon et, plus précisément, des fines d'anthracite, des menues de criblage d'anthracite ou autres matières carbonées similaires, est effectuée en utilisant comme liant un lignosulfonate, plus précisément le lignosulfonate d'ammonium. Le lignosulfonate est un 10 sous-produit du procédé au sulfite, appliqué pour la production de pâte à papier dans l'industrie du bois, par réaction de bisulfite sur le bois. La qualité du lignosulfonate dépend de la source de lignine, des conditions de traitement, ainsi que de la distribution 15 résultante et de la valeur moyenne du poids moléculaire. En général, les briquettes de charbon sont fabriquées par utilisation de lignosulfonate d'ammonium dans une proportion de 4 à 10% sur la base du poids de fines de charbon, mis en oeuvre sous forme de dispersion dans 20 l'eau. Le lignosulfonate d'ammonium est fourni ordinairement sous forme d'une dispersion dans l'eau à 50% en poids. Il est connu dans la technique que la quantité d'eau dans le mélange résultant ne doit pas être excessive au moment du pressage des briquettes.

25 Dans la forme de réalisation préférée, le charbon et le liant sont mélangés intimement, un éventuel excès d'eau est éliminé et le mélange est pressé à une température qui peut varier entre 40°C et 100°C, de préférence entre 60°C et 85°C.

30 Les briquettes obtenues ou briquettes vertes sont ensuite soumises à un traitement de durcissement. D'après la présente invention, les briquettes vertes sont durcies en présence de gaz circulants ayant une forte teneur en oxygène, conjointement avec de la vapeur surchauffée, ce 35 qui améliore les caractéristiques des briquettes en ce qui concerne la résistance à l'eau, la résistance

physique et la combustion. Cette atmosphère de durcissement produit l'oxydation du soufre provenant du liant lignosulfonate, avec formation d'oxydes de soufre, principalement de  $SO_3$ . Dans la forme de réalisation préférée de la présente invention, l'effluent gazeux du traitement de durcissement est envoyé dans une unité de combustion à lit fluidisé. De préférence, ce générateur de gaz chauds à lit fluidisé est chauffé au charbon et a une température de service d'environ  $850^{\circ}C$ . N'importe quels moyens appropriés pour éliminer les oxydes de soufre peuvent être utilisés dans cette unité de combustion. Par exemple, des substances finement divisées qui absorbent les dérivés du soufre peuvent être ajoutées au charbon dans l'unité à lit fluidisé. Ces additifs, par exemple la chaux vive ou un calcaire broyé, réagissent non seulement avec le  $SO_2$  produit par la combustion du charbon, mais aussi avec le  $SO_3$  entraîné par l'effluent gazeux de la zone de durcissement à travers le lit fluidisé, avec production de sulfate de calcium et de sulfite de calcium qui peuvent être extraits du lit. En conséquence, le procédé de la présente invention est en mesure de permettre une réduction importante de la quantité d'oxydes de soufre qui sont évacués par la cheminée de l'usine.

Une autre caractéristique du procédé préféré de la présente invention est que la vapeur surchauffée est produite dans l'unité à lit fluidisé à partir de la vapeur libérée des briquettes vertes chauffées qui sont introduites en continu dans le four de durcissement.

Dans l'exécution du procédé de la forme de réalisation préférée de la présente invention, l'effluent gazeux émanant du four de durcissement est recyclé dans l'unité à lit fluidisé chauffée au charbon, avec production de gaz chauds conjointement avec la vapeur surchauffée. Ces gaz chauds et la vapeur surchauffée sont renvoyés dans le four de durcissement qui est également

alimenté d'un excès d'air. L'atmosphère du four est généralement maintenue à un taux d'oxygène non inférieur à 14% en volume, de préférence non inférieur à 17% en volume. Une atmosphère aussi riche en oxygène accélère, en combinaison avec la température de durcissement du four réactif, l'oxydation du soufre provenant du liant lignosulfonate, pour produire  $SO_3$ . La réaction d'oxydation dans le four de durcissement est considérée comme catalysée. Le  $SO_3$  est finalement hydrolysé par la vapeur surchauffée. Tel qu'il est ici utilisé, le terme "hydrolyse" représente la réaction de  $SO_3$  avec la vapeur surchauffée pour donner de l'acide sulfurique. Cette réaction d'hydrolyse est exothermique et la réaction de durcissement ne dépend pas totalement du transfert de chaleur à partir des gaz chauds circulants.

Un avantage technique important du procédé de la présente invention est que le soufre provenant du liant lignosulfonate est oxydé en  $SO_3$ , alors que les procédés connus jusqu'ici, utilisant une atmosphère se rapprochant d'une atmosphère réductrice, produisent de l'acide sulfhydrique, des mercaptans, de l'oxysulfure de carbone et d'autres composés délétères.

Dans une forme de réalisation préférée, les oxydes de soufre sont éliminés de l'effluent final dirigé vers la cheminée de l'usine par épuration des gaz par voie humide, accompagnée d'addition d'agents de neutralisation, par exemple d'hydroxyde de sodium, d'oxyde de calcium, de carbonate de sodium.

Un autre avantage technique du procédé préféré est qu'un équilibre thermique est établi dans le four de durcissement. Sans vouloir pour autant s'attacher à une quelconque théorie, on peut considérer comme soutenable que cet équilibre résulte de réactions exothermiques et endothermiques. L'oxydation du soufre provenant du liant des briquettes se produit à une température de 210°C à 240°C. Le  $SO_3$  produit est ensuite hydrolysé par la vapeur

surchauffée, avec formation de  $H_2SO_4$ , à des températures de  $210^\circ C$  à  $290^\circ C$ . Ces deux réactions exothermiques favorisent la réaction de durcissement dans le lit. A des températures dépassant une valeur de seuil de  $290^\circ C$ , il se produira une dissociation du  $H_2SO_4$  et cet effet endothermique donne lieu à un équilibre thermique contrôlable, en opérant dans une gamme de température comprise entre  $290^\circ C$  et  $335^\circ C$ .

En mettant à profit cette hydrolyse de  $SO_3$  et cette dissociation de  $H_2SO_4$  respectivement exothermique et endothermique à température contrôlée, il est possible, dans le procédé préféré, d'établir essentiellement un exotherme à moins de  $290^\circ C$  pendant la plus grande part du durcissement, en fait 75% de la durée de durcissement. Pendant la période finale de durcissement, on laisse la température s'élever au-dessus de  $290^\circ C$ , sans dépasser  $335^\circ C$ , ce qui fait que l'exotherme et l'endotherme sont approximativement équilibrés et qu'on évite une forte montée de la température avec le danger d'incendie qui en résulte. Pendant le stade final, la température plus élevée assure un maximum d'oxydation du soufre qui reste dans les briquettes, ce qui donne une robuste matrice de carbone qui agglomère les fines des briquettes et conduit à une résistance mécanique élevée et à une forte résistance à l'eau.

L'excès d'air, qui donne lieu à une atmosphère d'oxydation totale dans le four de durcissement, constitue aussi, avec l'azote associé dans l'air d'alimentation, un véhicule de chaleur sensible très important et très efficace. En outre, il est possible de maîtriser une éventuelle élévation accidentelle de température pendant la période de durcissement en faisant varier le débit d'air. Du fait que l'atmosphère du four est généralement maintenue à un taux d'oxygène non inférieur à 14%, de préférence non inférieur à 17%, mais non supérieur à 20%, une addition variable d'air ne peut

pas influencer sur le taux d'oxydation, mais fournira le moyen d'évacuer de la chaleur du lit de briquettes.

Les exemples qui suivent illustrent le procédé de la présente invention, mais ne sont pas destinés à limiter  
5 la portée de la présente invention.

Exemple 1

Des menues de criblage d'antracite ont été séchées de manière à réduire leur teneur en humidité à une valeur comprise entre 2% et 4%, et envoyées à travers un étage  
10 de broyage et de tamisage, pour obtenir une granulométrie variable ne dépassant pas 3 mm de grosseur maximale des particules.

La matière séchée a été transportée à partir du séchoir à une température de 85°C à 100°C. Le liant de  
15 lignosulfonate d'ammonium, sous forme de dispersion à 50% dans l'eau, a été injecté sous l'action de vapeur surchauffée, de manière à converger avec un rideau en chute libre de l'antracite calibré. La quantité de liant était de 5% sur la base du poids d'antracite. Puis le  
20 mélange a été envoyé dans un agitateur mécanique chauffé à la vapeur, afin d'achever le mélange et de déshydrater partiellement le mélange dans la vis de transport vers la presse.

La teneur en eau du mélange à son entrée dans le  
25 dispositif mélangeur était de 10% en poids, se composant de 4% d'eau fixée à l'antracite séché, plus 6% d'eau provenant de la dispersion de liant. La chaleur sensible provenant de l'antracite chaud, additionnée de la chaleur sensible provenant de la vapeur surchauffée  
30 injectée dans le mélangeur, était suffisante pour éliminer l'eau en excès, de telle manière que la teneur en eau de la matière intimement mélangée, dirigée vers la presse, ne dépassaât pas 8% en poids.

A la suite du pressage, la quantité de soufre  
35 résiduel dans les briquettes non durcies était de 8% en poids.

Le durcissement au four a été effectué en trois étages, divisés en zones à des fins de contrôle.

Le premier étage était un étage de préchauffage, dans lequel les briquettes vertes étaient chauffées afin  
5 d'évaporer l'humidité contenue après le pressage et afin  
d'élever la température des briquettes à la température  
de réaction pour l'oxydation du liant. Le préchauffage a  
élevé la température des briquettes vertes de 65°C à  
210°C. L'étage était divisé en trois zones couplées,  
10 recevant des gaz chauds à des températures variant  
progressivement d'environ 130°C dans la première zone à  
170°C et à 210°C environ dans la troisième zone.  
L'effluent gazeux de ces zones, à 130°C environ, était  
envoyé dans l'étage ou zone de prérefroidissement, c'est-  
15 à-dire le troisième étage du traitement.

Le deuxième étage ou étage de durcissement était  
divisé en quatre zones qui étaient réglées, par addition  
de gaz chauds, suivant un profil des températures variant  
typiquement de 250°C, 260°C, 250°C à 240°C. Mais en même  
20 temps, de l'air supplémentaire était ajouté de façon à  
maintenir l'oxygène à un taux non inférieur à 17% dans  
toutes les zones de durcissement, mais aussi de façon à  
régler progressivement les températures des briquettes,  
typiquement de 220°C, 250°C, 275°C à 300°C. Dans les deux  
25 zones finales de l'étage de durcissement, de l'air  
supplémentaire était injecté, de façon à fournir une  
quantité d'air supérieure à ce qui est nécessaire pour  
régler le taux d'oxygène à 17% au moins, eu égard au fait  
que l'exotherme obtenu exige une quantité supplémentaire  
30 de gaz pour refroidir le lit de briquettes par  
élimination de chaleur sensible.

La source de gaz chauds, pour les zones de  
préchauffage et de durcissement, était disponible à des  
températures variant de 800°C à 950°C : ces gaz étaient  
35 envoyés dans les zones du four pour s'y mélanger avec les

gaz en circuit fermé, de façon à régler aux niveaux indiqués la température des gaz à l'entrée des zones.

L'effluent gazeux mélangé des zones de durcissement, envoyé dans un collecteur commun, était à une température  
5 de 230°C.

Le troisième étage ou étage de prérefroidissement, qui recevait l'effluent gazeux de l'étage de préchauffage à 130°C environ, rejetait un effluent gazeux dans le collecteur commun d'effluent gazeux à une température  
10 variant entre 230°C et 260°C.

La température des briquettes à la sortie du troisième étage, ou étage de prérefroidissement, était abaissée de la température finale de durcissement (300°C) jusqu'à une température variant entre 240°C et 260°C.

15 Puis les briquettes ont été refroidies à 100°C par passage à travers l'étage de refroidissement par soufflage d'air, avant de poursuivre leur chemin vers l'installation transporteuse de distribution.

Les propriétés des briquettes traitées, mesurées une  
20 semaine après le durcissement, sont indiquées dans le tableau qui suit. Le shattertest (résistance au bris par chute) et l'essai au tambour (résistance à l'abrasion) ont été menés conformément à la norme britannique 1016, partie 13. Les mesures de résistance à l'écrasement ont  
25 été effectuées en plaçant une briquette en forme d'oreiller entre une plaque statique et une plaque mobile parallèle, la direction de la force de compression étant perpendiculaire aux plaques.

Tableau

	Poids (g)	40	
	Volume (ml)	34	
	Masse volumique apparente (g/ml)	1,17	
5	Teneur en eau (% en poids)	2,8	
	Résistance moyenne à l'écrasement (kg)	165	
	Ecart type (30 briquettes) (kg)	27,2	
	Résistance au bris par chute (% passant un tamis de 5 mm après)	% au-dessous de 5 mm	Briq. survivantes c.-à-d. intactes à 75%
10	1 x 6 ft (1,8 m)	1,5	83,5
	2 x 6 ft (1,8 m)	2,1	68,6
	3 x 6 ft (1,8 m)	2,4	60,5
	4 x 6 ft (1,8 m)	3,0	53,1
	Résistance à l'abrasion après (% passant un tamis de 5 mm)	25 tours	50 tours
15		8,7%	17,2%
	Produits volatils (% en poids)	9,5%	(BS 1016 Part.3)
	Teneur en soufre (% en poids)	1,1	
	Masse volumique en vrac	43 lb/ft <sup>3</sup> (690 kg/m <sup>3</sup> )	

20 L'air supplémentaire de dilution délivré au four de durcissement était refoulé séparément par un ventilateur et commandé par des valves individuelles adjointes à chaque zone du four dans la section de durcissement. Cela concerne en fait la dernière des zones de préchauffage, outre les quatre zones de durcissement.

25 L'effluent gazeux qui était recyclé à travers une unité de combustion à lit fluidisé était refoulé par ventilateur dans le lit fluidisé à une température de 240°C. Ces gaz étaient en outre complétés par de l'air comburant refoulé séparément par ventilateur dans l'unité  
30 de combustion à lit fluidisé, ou un dégagement supplémentaire de chaleur était obtenu par alimentation directe de l'unité de combustion en charbon.

D'après cette forme de réalisation de l'invention, le  
procédé de durcissement consiste essentiellement à  
35 traiter l'effluent gazeux du four de durcissement dans

une unité de combustion à lit fluidisé, et à recycler dans le four de durcissement les gaz qui contiennent une forte proportion de vapeur surchauffée, à savoir plus de 12% en poids, mais pas plus de 20% en poids. Après  
5 addition d'air de dilution à ces gaz circulants, il est formé une atmosphère fortement oxydante dans le four de durcissement. Cette atmosphère accélère l'oxydation en  $SO_3$  du soufre contenu dans le liant lignosulfonate et l'hydrolyse de  $SO_3$  en  $H_2SO_4$ . Ces réactions exothermiques,  
10 combinées à la dissociation endothermique de  $H_2SO_4$ , permettent le contrôle de la température de durcissement.

#### Exemple 2

Des menues de criblage d'antracite lavées ont été séchées, afin de réduire leur teneur en humidité à moins  
15 de 1%, puis ont été envoyées à travers un broyeur, afin d'obtenir une granulométrie variable, ne dépassant pas 3 mm.

La matière séchée et broyée a été envoyée dans un mélangeur, l'atteignant à une température d'environ  
20 115°C. Le liant lignosulfonate d'ammonium, sous forme de dispersion à 50% dans l'eau, a été injectée sous pression à une température d'environ 70°C. La quantité d'émulsion de liant était de 13% sur la base du poids total du mélange.

25 Puis le mélange a été envoyé à travers un dispositif d'évaporation où la chaleur sensible provenant de l'antracite chaud a été utilisée pour éliminer l'excès d'eau, de telle sorte que la teneur en eau de la matière intimement mélangée, envoyés vers la presse, ne dépassât  
30 pas 5,5% en poids.

Les briquettes vertes ont été transportées, à une température d'environ 75°C, dans un four de durcissement à trois étages, divisé en huit zones à des fins de contrôle.

35 Le premier étage était l'étage de préchauffage, dans lequel les briquettes vertes ont été chauffées pour

éliminer l'humidité qu'elles contenaient' après le pressage, et pour élever la température des briquettes à la température convenant pour l'oxydation du liant. Le préchauffage a élevé la température des briquettes vertes de 75°C à 210°C. L'étage était divisé en trois zones recevant des gaz chauds à des températures moyennes croissant progressivement d'environ 130°C dans la première zone à environ 210°C dans la troisième zone. L'effluent gazeux des deux premières zones, à 130°C environ, était envoyé dans l'étage de prérefroidissement ou zone 8, c'est-à-dire dans le troisième étage de traitement.

Le deuxième étage ou étage de durcissement était divisé en quatre zones qui étaient réglées, par addition de gaz chauds, suivant un profil des températures moyennes des gaz variant typiquement de 230°C, 250°C, 250°C à 240°C. En même temps, de l'air supplémentaire était ajouté afin de maintenir l'oxygène à un taux d'environ 18% dans toutes les zones de durcissement. Dans les deux zones du milieu de l'étage de durcissement, de l'air supplémentaire était injecté, afin de donner une quantité d'air supérieure à ce qui est nécessaire pour régler le taux d'oxygène à 17% au moins, car l'exotherme obtenu nécessitait une quantité de gaz supplémentaire pour refroidir le lit de briquettes par enlèvement de chaleur sensible.

La source de gaz chauds, pour les zones de préchauffage et de durcissement, était disponible à des températures variant de 750°C à 850°C : ces gaz étaient envoyés dans les zones du four pour s'y mélanger avec les gaz en circuit fermé, de façon à régler aux niveaux indiqués la température des gaz à l'entrée des zones.

L'effluent gazeux mélangé des zones de durcissement, envoyé dans un collecteur commun, était à une température d'environ 230°C.

Le troisième étage ou étage de prérefroidissement, qui recevait l'effluent gazeux de l'étage de préchauffage à 130°C environ, rejetait un effluent gazeux dans le collecteur commun d'effluent gazeux à une température variant de 230°C à 260°C.

Puis les briquettes ont été refroidies à 100°C par passage à travers l'étage de refroidissement par soufflage d'air, avant de poursuivre leur chemin vers l'installation transporteuse de distribution.

Les propriétés des briquettes traitées, mesurées quelques semaines après le durcissement et un stockage à l'extérieur, sont indiquées ci-après.

	<u>Masse moyenne des briquettes :</u>	42 g à la réception
		39,3 g à l'état sec
15	<u>Masse volumique apparente :</u>	694 kg/m <sup>3</sup> à la réception
		648 kg/m <sup>3</sup> à l'état sec
	<u>Résistance moyenne à l'écrasement :</u>	177,8 kg
	<u>Ecart type (20 briquettes) :</u>	27,2 kg
	<u>Teneur en cendres :</u>	5,3 % en poids (à l'état sec)
20	<u>Produits volatils :</u>	9,5% en poids (à l'état sec)
	<u>Soufre :</u>	1,21% en poids (à l'état sec)
	<u>Essai au tambour (résistance à l'abrasion) (% cumulé)</u> (BS 1016, partie 13)	

		25 tours	50 tours
25	+ 30 mm	79,5	56,8
	+ 25 mm	84,7	61,1
	+ 20 mm	86,7	73,0
	+ 15 mm	90,0	77,8
	+ 10 mm	91,8	82,1
30	+ 5 mm	93,8	85,3
	- 5 mm	6,4	14,7

Shattertest (résistance au bris par chute) (BS 1016, partie 13)  
(% cumulé)

		Survivantes (+ 40 mm)	Débris moyens	Débris de - de 5 mm
35	Chute 1	84,7	14,4	0,9
	Chute 2	77,5	21,0	1,5
	Chute 3	65,8	31,8	2,4
	Chute 4	60,7	35,5	3,8

Le procédé de la présente invention met à profit le liant lignosulfonate en tant que source de soufre pour les réactions d'oxydation et d'hydrolyse. En d'autres termes, le procédé utilise une phase de traitement qui  
5 posait précédemment un problème concernant la décharge dans l'atmosphère, et cette phase devient un avantage pour produire des briquettes de haute qualité et réduire le problème d'environnement lié à la décharge dans l'atmosphère.

10 L'invention a été décrite à propos de formes de réalisation particulières, mais des modifications peuvent y être apportées par l'homme de l'art sans qu'il s'écarte pour autant de la portée que l'on doit donner à l'invention.

### REVENDEICATIONS

1.- Procédé de fabrication de briquettes de combustible durcies, produisant peu de fumée, comprenant les étapes qui consistent :

- 5 (a) à former des briquettes vertes à partir d'une matière carbonée particulaire et d'un lignosulfonate qui est utilisé comme liant; et
- (b) à durcir les briquettes vertes dans un four en présence de gaz circulants contenant un fort pourcentage d'oxygène et de la vapeur surchauffée, le soufre qui provient du liant étant oxydé et hydrolysé exothermiquement à la température de durcissement, avec formation d'acide sulfurique qui est dissocié exothermiquement dans le cas d'une élévation de température au-dessus d'une valeur de seuil, cette dissociation endothermique produisant un équilibre thermique dans la zone de durcissement, un faible excès de chaleur qui subsiste éventuellement étant éliminé en tant que chaleur sensible dans les gaz circulants.

- 20 2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le durcissement des briquettes vertes est effectué dans un four en présence de gaz circulants qui présentent une forte teneur en oxygène, conjointement avec de la vapeur surchauffée, à une température intérieure des briquettes de 210°C à 335°C.

25 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les gaz circulants et la vapeur surchauffée sont

additionnés d'air et sont obtenus par traitement de l'effluent gazeux du four de durcissement dans une unité de combustion à lit fluidisé.

4.- Procédé selon la revendication 3, dans lequel  
5 l'unité de combustion à lit fluidisé contient des substances qui réagissent avec les oxydes de soufre.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'effluent gazeux du four, qui contient une humidité émanant des briquettes vertes et  
10 des oxydes de soufre produits à partir du liant lignosulfonate dans le four, est introduit dans une unité de combustion à lit fluidisé chauffée au charbon, dans laquelle ladite humidité produit de la vapeur surchauffée, les gaz résultant de ce traitement dans le  
15 lit fluidisé étant recyclés dans le four de durcissement, four de durcissement qui est muni de moyens d'alimentation en gaz contenant de l'oxygène.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur en oxygène dans le four de  
20 durcissement est d'au moins 14% en volume.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur en oxygène dans le four de durcissement est comprise entre 17 et 20% en volume.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications  
25 1 à 7, dans lequel la teneur en vapeur surchauffée des gaz circulants est comprise entre 12% et 20% en poids.

9.- Briquettes de combustible durcies, produisant peu de fumée, fabriquées par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.