



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

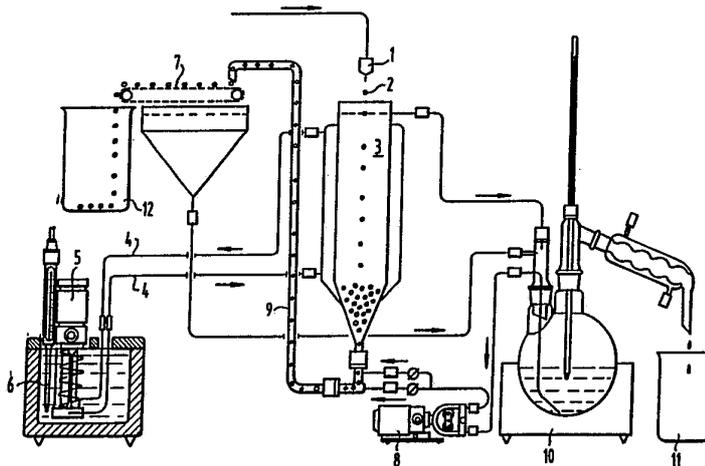
<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> : <b>B01J 2/28</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 90/07977</b> (43) Date de publication internationale: 26 juillet 1990 (26.07.90)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP90/00073 (22) Date de dépôt international: 15 janvier 1990 (15.01.90) (30) Données relatives à la priorité: 87434 18 janvier 1989 (18.01.89) LU (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE (EURATOM) [LU/LU]; Bâtiment Jean-Monnet, Plateau du Kirchberg, L-2920 Luxembourg (LU). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : BRAMBILLA, Giovanni [IT/IT]; Via Sacco e Vanzetti, 25, I-40050 Villanova di Castenaso (IT). ZAMORANI, Edmondo [IT/IT]; Via Zara, 7, I-21100 Varese (IT).</p>		<p>(74) Mandataire: WEINMILLER, Jürgen; Lennéstr. 9, Postfach 24, D-8133 Feldafing (DE). (81) Etats désignés: JP, US. <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>

(54) Title: METHOD FOR FORMING GRANULAR PARTICLES FROM A POWDER

(54) Titre: PROCÉDE DE FORMATION DE PARTICULES GRANULEES A PARTIR D'UNE POUDRE

(57) Abstract

The invention relates to a method for forming granular particles from powder which is water insoluble, the dimensions of the granular particles formed being considerably larger than the dimensions of the powder grains. This method is characterized in that said powder is mixed with an aqueous solution of cellulose selected amongst metal cellulose, hydroxy propylmethyl cellulose, etheral hydroxybutylmethyl cellulose and in that droplets of such mixture are allowed to fall in an aqueous bath of at least one metal salt or hydroxyde which does not react with said particles.



(57) Abrégé

L'invention se réfère à un procédé de formation de particules granulées à partir d'une poudre, qui est insoluble dans l'eau, les dimensions des particules granulées formées étant nettement plus grandes que celles des grains de la poudre. Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on mélange ladite poudre avec une solution aqueuse d'une cellulose choisie parmi méthyl cellulose, hydroxypropyle méthyl cellulose, hydroxybutyle méthyl cellulose étherique et qu'on fait ensuite tomber des gouttes de ce mélange dans un bain aqueux d'au moins un sel ou hydroxyde métallique ne réagissant pas avec lesdites particules.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NO	Norvège
BJ	Bénin	IT	Italie	RO	Roumanie
BR	Brésil	JP	Japon	SD	Soudan
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CM	Cameroun	LJ	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

PROCEDE DE FORMATION DE PARTICULES GRANULEES  
A PARTIR D'UNE POUDRE

5

L'invention se réfère à un procédé de formation de particules granulées à partir d'une poudre, qui est insoluble dans l'eau. les dimensions des particules granulées formées étant nettement plus grandes que celles des grains de la poudre.

10

L'agglomération est un processus fondamental de l'industrie chimique.

15

On distingue entre une compactation mécanique, une agglomération thermique telle que le frittage, et une aggrégation chimique selon les méthodes décrites par Browning dans Chem.Eng. 71(25), 1987, page 147 ou par le document DE-37 16 286 A1.

20

Le but de ces processus est souvent d'obtenir des particules granulées qui peuvent être manipulées plus facilement que des poudres finement dispersées. En pratique, il peut s'agir d'engrais, qui, sous forme granulée, se prêtent mieux à une répartition sur le terrain que des poudres, de matières premières pour la fabrication d'objets en verre ou céramique, de cendres de la combustion ou de poudres et boues collectionnées par un filtre d'air.

25

30

Une application particulière concerne l'immobilisation de déchets radioactifs ou toxiques et nocives dans une matrice de ciment en forme de sphères. Ainsi, ces produits peuvent être transportés pneumatiquement ou emballés et stockés sans risque de prolifération.

35

Les méthodes classiques de compactation mécanique ont pour inconvénient qu'il persiste toujours une certaine quantité de

poudre finement dispersée. En outre, et cela vaut pour toutes les méthodes connues d'agglomération thermique et d'aggrégation chimique, elles ne fournissent pas des particules sphériques d'un diamètre donné, mais des particules de formes et dimensions variées. Enfin, il est souhaitable de disposer d'autres méthodes pour élargir la gamme de poudres qui peuvent être ainsi traitées.

L'invention a donc pour but de présenter un procédé de formation de particules granulées, dont la forme se rapproche d'une sphère et dont les dimensions sont peu dispersées et peuvent en outre être influencées en adaptant certains paramètres du procédé. En outre, le procédé selon l'invention doit pouvoir être mis en oeuvre avec une plus grande variété de poudres de base que les procédés connus.

Ces buts sont atteints selon l'invention par le fait que l'on mélange la poudre avec une solution aqueuse d'une cellulose choisie parmi méthyl cellulose, hydroxypropyle méthyl cellulose, hydroxybutyle méthyl cellulose étherique et qu'on fait ensuite tomber des gouttes de ce mélange dans un bain aqueux d'au moins un sel ou hydroxyde métallique ne réagissant pas avec lesdites particules.

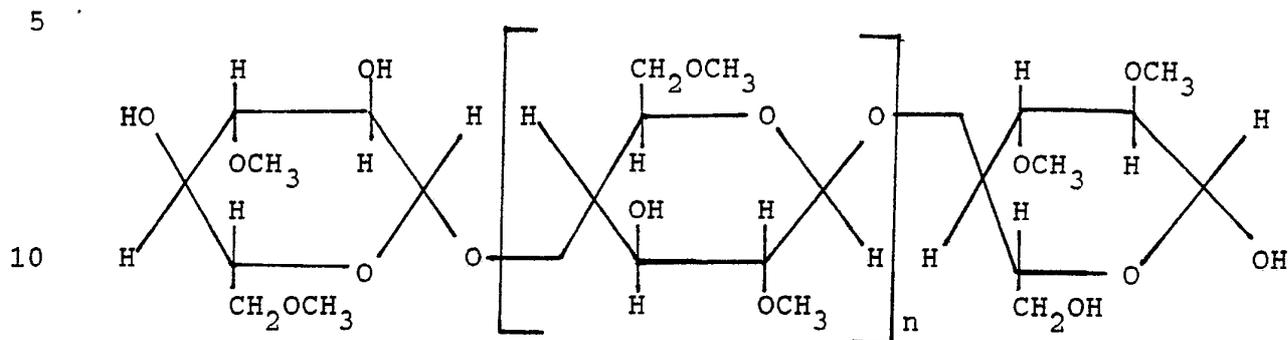
En ce qui concerne des particularités de certaines mises en oeuvre préférées du procédé selon l'invention, référence est faite aux sous-revendications.

L'invention sera décrite ci-après plus en détail à l'aide de la figure unique, qui montre un dispositif de laboratoire pour la mise en oeuvre dudit procédé.

Le procédé comporte essentiellement les phases suivantes:

- On mélange la poudre à agglomérer avec une solution aqueuse

d'un composé à base de hydrate de carbone choisi parmi la méthyl cellulose, la hydroxypropyle méthyl cellulose et la hydroxybutylméthyl cellulose. La méthyl cellulose a la structure chimique suivante:



La quantité et la concentration de ce composé dans l'eau sont telles qu'on obtient une suspension stable, homogène et suffisamment fluide de l'ensemble pour pouvoir en former des gouttes. Cette concentration est par exemple de 3,5%.

15

Il est à noter que la molécule de méthyl cellulose est non-ionique (contrairement à celle de carboxy-méthyl cellulose utilisée dans le procédé selon DE-37 16 286 A1). De ce fait, elle ne peut pas être précipitée sous forme de sel insoluble dans des ions métalliques polyvalents.

20

- On laisse tomber cette suspension à travers des trous ou tubes calibrés d'un diamètre de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres dans un bain aqueux d'au moins un sel ou hydroxyde métallique ne réagissant pas avec les particules en question. La concentration de ce bain est telle que le composé se précipite aussitôt en contact avec le bain. Les gouttes ainsi formées se solidifient rapidement sous forme de sphères régulières et de dimensions uniformes. Les dimensions des sphères dépendent des dimensions des trous ou tubes à travers lesquels la suspension tombe dans le bain.

25

30

Dans ce contexte, référence est faite au brevet allemand

35

12 12 841, qui concerne la fabrication des sphères en oxyde d'uranium et/ou de thorium. On y part d'une solution aqueuse de sels de l'uranium et/ou de thorium; on ajoute à cette solution un composé à base d'hydrate de carbone et on laisse tomber cette solution dans un bain alcalin. Cependant, vu la nature des produits de départ, ce procédé n'est pas susceptible d'agglomérer les grains d'une poudre.

Sur la figure unique, on voit un appareil de laboratoire permettant de former des particules granulées à partir dudit mélange de la poudre en question avec une solution aqueuse d'un composé de méthyl cellulose. Ce mélange en passant par un tube d'injection 1 tombe sous forme de gouttes 2 dans un bain comportant une solution précipitante aqueuse de NaOH, KOH, NaCO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ce bain est thermostaté par un circuit 4 de caloporteur, comportant une pompe 5 et un thermocouple 6 pour assurer une température du bain d'environ 80°C. En tombant dans le bain, les gouttes 2 se solidifient et peuvent être extraites en bas du bain immédiatement après leur sédimentation. Cette extraction et le transfert des granules vers une grille de séchage 7 sont assurés par une pompe 8 qui injecte de la solution précipitante dans un conduit 9 permettant d'entraîner les sphères. Cette même pompe peut servir également à recycler cette solution dans une colonne 10 de concentration de la solution pour conserver la concentration de la solution, l'eau distillée étant récupérée dans un récipient 11 à la sortie de la colonne 10.

Après avoir traversé la grille de séchage, les particules granulées ou sphères sont collectées dans un récipient 12.

Ces particules peuvent alors être lavées à l'eau et séchées dans l'air à une température entre 80 et 100°C.

S'il est souhaité de détruire le composé cellulosique, on peut

calciner les particules à une température entre 450 et 500°C. En effectuant un traitement thermique à une température encore plus élevée, on obtient, selon la nature du matériau de la poudre de départ, un frittage ou une formation d'un produit  
5 céramique.

Ci-après nous indiquons quelques exemples d'application du procédé selon l'invention.

10 Exemple 1

On disperse 25 g de BaCO<sub>3</sub> en poudre par agitation dans 25 ml d'une solution aqueuse 3,5% de METHOCEL 4AC de la société Dow Chemical. On ajoute successivement 50 ml de l'eau pour obtenir une certaine fluidité de la dispersion. Puis, on laisse tomber  
15 cette dispersion à travers un trou d'un millimètre de diamètre dans un bain contenant 250 ml d'une solution aqueuse de NaOH d'une concentration de 20%. Après formation, les sphères formées sont immédiatement extraites du bain, séchées à 90°C et puis calcinées dans un four à 500°C. On obtient ainsi un ma-  
20 tériaux de forme régulière (diamètre environ 5 mm) et mécaniquement résistant.

Exemple 2

On part de 35 g d'une poudre de Al(OH)<sub>3</sub> dispersée dans 40 ml  
25 d'une solution aqueuse 3,5% de METHOCEL 4AC. On ajoute 25 ml d'eau.

La dispersion ainsi obtenue est fait tomber à travers un trou de 1 mm dans une solution de NaOH d'une concentration 20% et  
30 on obtient des sphères régulières d'un diamètre de 6 mm après un séchage à 90°C.

Un résultat similaire est obtenu en utilisant un bain de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans l'eau (concentration 25%)

Exemple 3

On part d'une poudre de ciment ordinaire dispersée dans l'eau et une solution aqueuse 3,5% de METHOCEL 4 AC. La composition de la pâte obtenue est la suivante:

5

Ciment	= 62%
Solution de METHOCEL	= 10,2%
Eau	= 27,8%

10 La dispersion est faite tomber à travers un trou ou un système de trous d'environ 1 mm de diamètre dans une solution de NaOH d'une concentration de 20%. On obtient des sphères d'un diamètre d'environ 7 mm qui, après une maturation à 60°C et 98% d'humidité relative, présentent une bonne résistance mécanique.

15

D'autres exemples d'application du procédé selon l'invention ressortent du tableau ci-après.

20

25

30

35

40

Matériaux poudreux	Dispersion (pourcentage en poids)			Solution aqueuse du bain
	Matériau	METHOCEL 3,5%	Eau	
cendre de bois	27,8	27,8	44,4	NaOH 20%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,0	25,0	50,0	NaOH 20%
Diatomite	20,0	26,6	53,0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%
CaCO <sub>3</sub>	24,4	36,6	39,0	NaOH 20%
MgO	46,8	31,3	21,9	NaOH 20% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 20%
carbone	35,5	30,0	34,5	NaOH 20%

Le procédé selon l'invention permet de fabriquer des particules granulées monodispersées et d'une forme sphérique très régulière de la dimension souhaitée. Le procédé est très économique, car la solution du bain de précipitation peut être recyclée à travers un étage simple de concentration. L'unique composé chimique consommé dans le procédé est la résine cellulosique. En outre, le procédé de l'agglomération proprement dite se déroule à température ambiante ou peu élevée. Enfin, ce procédé peut s'appliquer à une grande variété de matériaux poudreux et même à des boues. Les particules granulées obtenues peuvent être traitées, transportées et stockées sans problème, ce qui n'est pas le cas de la poudre respective.

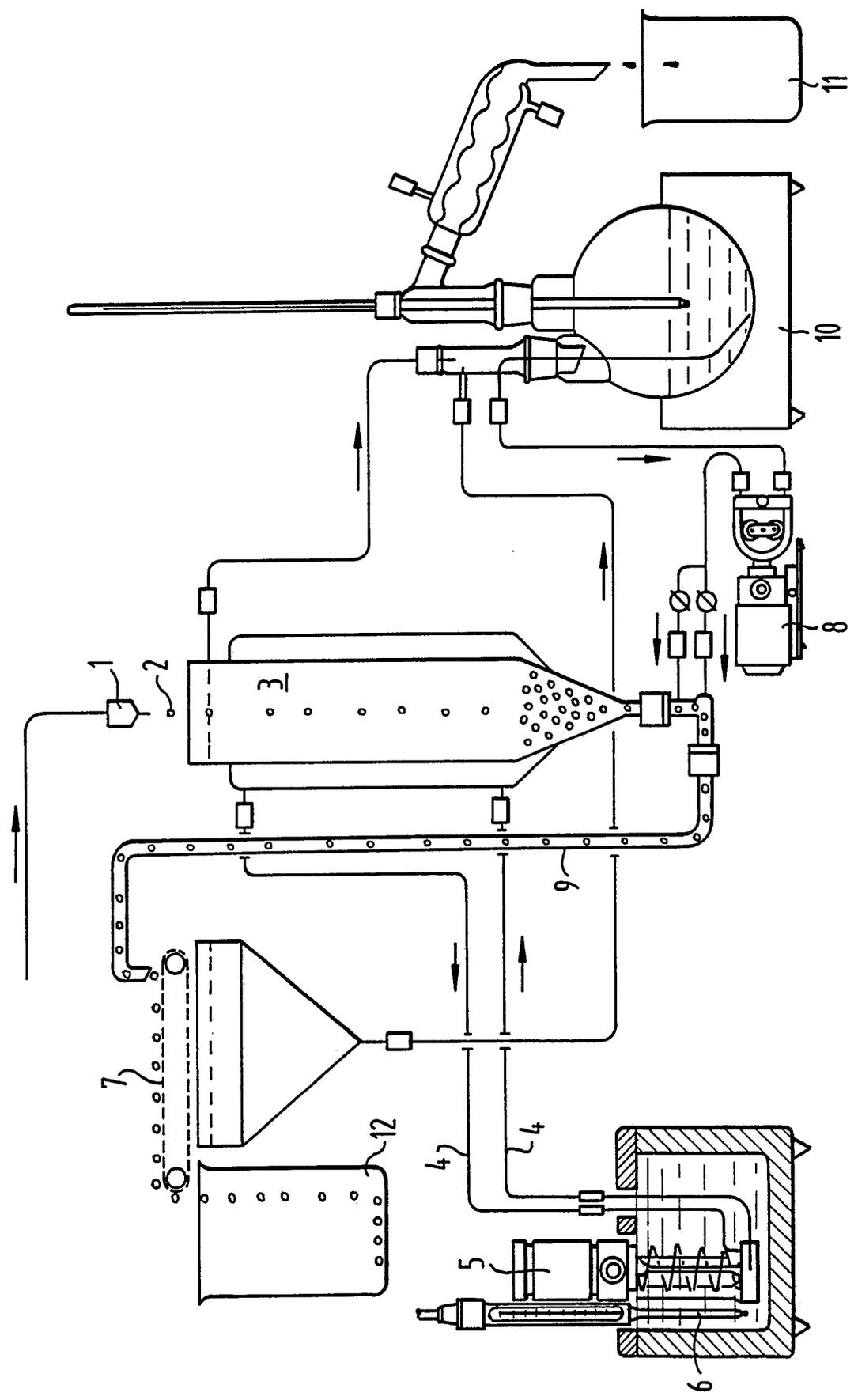
Le procédé n'est pas limité aux exemples cités ci-dessus. On peut, au contraire, l'appliquer à d'autres matériaux tels que des engrais, des déchets radioactifs, toxiques et nocifs, des boues de filtrage.

Si la résistance mécanique des particules ainsi obtenues est insuffisante, cette résistance peut être améliorée en ajoutant de la poudre de ciment à la poudre qu'on veut compacter.

## REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de formation de particules granulées à partir d'une  
poudre, qui est insoluble dans l'eau, les dimensions des par-  
ticules granulées formées étant nettement plus grandes que  
celles des grains de la poudre, caractérisé par le fait que  
l'on mélange ladite poudre avec une solution aqueuse d'une  
cellulose choisie parmi méthyl cellulose, hydroxypropyle  
10 méthyl cellulose, hydroxybutyle méthyl cellulose étherique et  
qu'on fait ensuite tomber des gouttes de ce mélange dans un  
bain aqueux d'au moins un sel ou hydroxyde métallique ne  
réagissant pas avec lesdites particules.
- 15 2. Procéde selon la revendication 1, caractérisé par le fait  
que l'on ajoute du ciment à ladite solution avant de la faire  
tomber dans ledit bain.
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, carac-  
térisé par le fait que le bain est chauffé à une température  
entre 50 et 150°C, de préférence à 80°C.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, carac-  
térisé par le fait que les particules formées sont lavées et  
puis calcinées à une température telle que ladite cellulose se  
décompose.
- 30 5. Procéde selon l'une des revendications précédentes, carac-  
térisé par le fait que les particules formées sont frittées à  
une température dépassant 500°C.
- 35 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, carac-  
térisé par le fait que l'hydroxyde métallique est choisi parmi  
NaOH et KOH.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le sel métallique est choisi parmi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP89/00073

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.	B01J 2/28	
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.cl.	B01J	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	DE, A, 3716286 (HENKEL) 24 November 1988 cited in the application  -----	
<p><b>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></b></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
12 April 1990 (12.04.90)		16 May 1990 (16.05.90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000073  
SA 33429

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 10/05/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

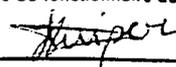
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3716286	24-11-88	EP-A- 0290984	17-11-88
		JP-A- 63296835	02-12-88
		US-A- 4866023	12-09-89
-----			

FORM 10479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/EP 90/00073

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB : B 01 J 2/28		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB	B 01 J	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>*</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
A	DE, A, 3716286 (HENKEL) 24 novembre 1988 (cité dans la demande)	
-----		
<p><sup>*</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
12 avril 1990	15. 05. 90	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	 <b>Mme N. KUIPER</b>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

EP 9000073  
SA 33429

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10/05/90  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A- 3716286	24-11-88	EP-A- 0290984	17-11-88
		JP-A- 63296835	02-12-88
		US-A- 4866023	12-09-89
-----			

EPO FORM P0472

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