

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 06.11.91.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 07.05.93 Bulletin 93/18.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : PAPAILHAU Jean-Louis — FR.

⑦② Inventeur(s) : PAPAILHAU Jean-Louis.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Breese-Majerowicz CNIT.

⑤④ Procédé de traitement des effluents acides issus de la fabrication de pigments d'oxyde de titane selon un
procédé sulfurique.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de traitement des effluents acides, issus de la fabrication de pigments d'oxyde de titane selon un procédé sulfurique, comportant une étape préliminaire d'élimination de tout ou partie de l'acidité libre desdits effluents, caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes: a) la neutralisation de la suspension ou de la solution résultant de l'étape préliminaire, jusqu'à un pH compris entre environ 1 et 3, par une base forte, en présence d'au moins 0,01 %, en poids par rapport à la quantité de titane de départ, de germes de précipitation de titane; b) le chauffage à une température supérieure à 50° Celsius, pendant au moins 30 minutes, de la suspension obtenus à l'étape (a); c) la séparation du gel de titane et de vanadium précipité au cours des étapes (a) et (b) du reste des sulfates non précipités à l'étape (b).



PROCEDE DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS
ACIDES ISSUS DE LA FABRICATION DE PIGMENTS
D'OXYDE DE TITANE SELON UN PROCEDE SULFURIQUE.

5 La présente invention concerne le domaine du
traitement des déchets de l'industrie chimique en vue de
la récupération de certains éléments contenus dans ces
déchets. L'invention a plus particulièrement pour objet
le traitement des effluents acides, contenant des
10 sulfates métalliques, issus de la fabrication d'oxyde de
titane pigmentaire selon un procédé sulfurique, en vue
de la récupération d'un gel de titane et de vanadium, et
éventuellement, de la séparation de ces deux éléments
sous forme de sel ou d'oxyde.

15 Les pigments d'oxyde de titane (TiO_2)
peuvent être produits selon deux procédés distincts,
d'une part selon un procédé dit "au chlore", d'autre
part, selon un procédé dit "sulfurique".

Le procédé au chlore consiste à soumettre
20 des minerais de titane et de fer à l'action du chlore,
pour former des chlorures correspondants, puis à
distiller lesdits chlorures et séparer le tétrachlorure
de titane, lequel est transformé en pigments d'oxyde de
titane par oxydation.

25 Le procédé sulfurique consiste à mettre en
solution sulfurique le minerai de départ, qui peut être
l'ilménite ou des laitiers résultant d'une fusion de
l'ilménite et enrichis en titane par séparation du Fer;
puis à précipiter sélectivement le titane sous forme
30 d'hydroxyde, lequel hydroxyde de titane, aussi dénommé
gel de titane, est transformé en pigments après lavages
et calcination.

L'ilménite est un minerai composé pour
l'essentiel d'oxydes de titane et de fer; une
35 composition classique de l'ilménite est par exemple :
environ 55 % d'oxyde de titane (TiO_2), 20 % d'oxyde de

fer II (FeO), 20 % d'oxyde de fer III (Fe₂O₃) et des impuretés, dont 0,1 % d'oxyde de vanadium (V₂O₅).

Un laitier enrichi en titane comprend environ 76 % d'oxyde de titane (TiO₂), 11 % d'oxyde de fer (FeO) et des impuretés, dont 0,5 % d'oxyde de vanadium (V₂O₅).

La fabrication de pigments d'oxyde de titane par le procédé sulfurique conduit à la production de quantités importantes de déchets liquides constitués de mélanges d'acide sulfurique libre et de sulfates métalliques, dont principalement des sulfates de fer, de titane, d'aluminium, de manganèse, de vanadium.

L'essentiel de ces effluents acides est produit lors de l'étape d'hydrolyse, au cours de laquelle l'hydroxyde de titane est précipité sélectivement à partir de la solution sulfurique de minéral. La majeure partie des effluents acides, dénommés également "acides forts" ou "eaux-mères" et comportant environ 20 % d'acide sulfurique libre, est récupérée après hydrolyse, pendant la phase d'extraction de l'hydroxyde de titane. Le reste des effluents acides, dénommé "acide faible" et comportant environ 5 % d'acide sulfurique libre, est produit pendant la phase consécutive de lavage.

Une analyse type des acides forts est la suivante :

	H ₂ SO ₄ libre :	250 à 300 g/l
	H ₂ SO ₄ total :	350 à 450 g/l
	Fer :	25 à 60 g/l
30	Titane soluble :	4 à 5 g/l
	Vanadium :	0,5 à 1,5 g/l
	Aluminium, Manganèse, magnésium :	traces

Jusqu'à un passé récent, les effluents acides issus de la fabrication de pigments d'oxyde de titane selon un procédé sulfurique, étaient rejetés sans traitement dans le milieu naturel par simple dispersion,

ou étaient dilués et neutralisés si le milieu naturel présentait un pouvoir neutralisant comme c'est le cas dans certains estuaires.

Certaines usines implantées à l'intérieur des terres procèdent à une neutralisation totale de leurs effluents par de la chaux et/ou du calcaire. Les boues obtenues sont stockées à terre après filtration et/ou décantation. Ce traitement comporte généralement les étapes successives suivantes :

- une neutralisation jusqu'à un pH compris entre environ 0 et 2, par ajout de calcaire (CaCO_3), pour grossièrement neutraliser l'acidité libre;

- une neutralisation complémentaire jusqu'à un pH compris entre environ 8 et 10, par ajout de chaux (CaO), pour neutraliser tout l'acide lié et provoquer la précipitation sous forme d'hydroxydes, des divers éléments métalliques contenus dans les déchets;

- la filtration et/ou la décantation de la suspension obtenue; les boues séparées sont stockées à terre et le filtrat, essentiellement composé d'une solution saturée de sulfate de calcium, est rejeté dans le milieu naturel.

D'autres usines procèdent à une concentration de leurs effluents acides par évaporation thermique jusqu'à une concentration de l'ordre de 60 à 80 % d' H_2SO_4 libre. Au cours de cette évaporation, certains éléments, notamment le fer, le titane et le vanadium précipitent à l'état de sulfates. La suspension est ensuite filtrée, et les sulfates sont, soit grillés en vue d'une récupération complémentaire d'acide, soit neutralisés et stockés à terre tandis que l'acide est recyclé dans le procédé sulfurique de préparation de pigments d'oxyde de titane.

Dans tous ces cas, aucun traitement de récupération ou de valorisation des éléments contenus dans ces rejets n'est pratiqué.

La présente invention a précisément pour but le traitement des effluents acides, contenant des sulfates métalliques dont les sels de vanadium et de titane issus de la fabrication d'oxyde de titane pigmentaire selon un procédé sulfurique, en vue de la récupération du vanadium et du titane soit sous forme de gel mixte, soit sous forme séparée à l'état de sels ou d'oxydes.

Ce but est atteint, grâce à un procédé de traitement des effluents acides, issus de la fabrication de pigments d'oxyde de titane selon un procédé sulfurique, comportant une étape préliminaire d'élimination de tout ou partie de l'acidité libre desdits effluents, et comprenant en outre les étapes suivantes :

a) la neutralisation de la solution ou de la suspension résultant de l'étape préliminaire, jusqu'à un pH compris entre environ 1 et 3, par une base forte, en présence d'au moins 0,01 % de germes de précipitation de titane, en poids par rapport à la quantité de titane de départ;

b) le chauffage à une température supérieure à 50° Celsius, pendant au moins 30 minutes, de la suspension obtenues à l'étape (a);

c) la séparation du gel de titane et de vanadium précipité au cours des étapes (a) et (b) du reste des sulfates non précipités à l'étape (b).

Le gel de titane et de vanadium récupéré à l'étape (c) peut être avantageusement utilisé comme catalyseur de dénitrification, ou traité pour séparer et récupérer le titane et le vanadium.

En vue de la séparation du titane et du vanadium, le procédé de l'invention comprend en outre les étapes suivantes :

d) l'addition au gel de titane et de vanadium obtenu à l'étape (c), d'une quantité de base

forte à une concentration telle, que la concentration en base forte dans le mélange soit supérieure ou égale à environ 20 %;

5 e) le chauffage à ébullition pendant une durée d'au moins 1 heure et de préférence 3 heures du mélange préparé à l'étape (d);

10 f) la séparation du gel de titane en suspension dans la solution de base forte issue de l'étape (e), et la récupération du vanadium également contenu dans ladite solution de base forte.

L'élimination préliminaire de tout ou partie de l'acidité libre des effluents peut être réalisé par toutes méthodes appropriées, parmi lesquelles on peut citer :

15 - une neutralisation suivi ou non d'une filtration,
- une extraction par solvant,
- une séparation sur membrane,
- une concentration par évaporation, suivi
20 d'une séparation puis d'une redissolution des sels précipités.

Selon une forme de mise en oeuvre préférée du procédé de l'invention, l'élimination préliminaire de tout ou partie de l'acidité libre des effluents est
25 réalisée par neutralisation avec une base faible telle que du calcaire (CaCO_3) ou de la chaux; cette neutralisation conduit à la formation de gypse pur ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$), lequel gypse est ensuite filtré et stocké en vue d'une valorisation éventuelle. La
30 neutralisation, selon l'étape préliminaire d'élimination de tout ou partie de l'acidité libre, peut également être effectuée avec une base forte telle que de la soude.

35 Toute l'acidité des effluents n'ayant pas forcément été éliminée lors de l'étape préliminaire, la solution ou la suspension résultant de cette étape

préliminaire, est soumise à une neutralisation, étape (a), jusqu'à un pH compris entre environ 1 et 3 et de préférence 2, avec une base forte, telle que NaOH, NH₃, KOH; cette neutralisation est effectuée en présence d'au moins 0,01 % de germes de précipitation de titane, ces valeurs étant exprimés en poids par rapport au titane soluble présent au départ.

De manière avantageuse, la neutralisation de l'étape (a) est effectué en présence de 10 % de germes de précipitation de titane, en poids par rapport à la quantité de titane de départ.

Les germes de précipitation de titane sont constitués d'hydroxyde de titane, provenant, par exemple, de l'étape d'hydrolyse du procédé sulfurique de fabrication des pigments d'oxyde de titane.

La neutralisation pratiquée à l'étape (a) conduit à des sulfates partiellement solubles de titane et de vanadium. L'insolubilisation de ces sulfates est améliorée par l'étape (b) de chauffage de la suspension issue de l'étape (a), lequel chauffage devant être d'autant plus long que la température appliquée est faible; des conditions de chauffages préférées sont une température de 80° Celsius pendant 2 heures.

L'ensemble des étapes (a) et (b) permet la précipitation sélective du titane et du vanadium contenu dans la solution, sous forme de gel d'hydroxyde de titane et de vanadium. Ce gel est séparé à l'étape (c), de préférence par filtration, des autres sulfates non précipités.

Le gel de titane et de vanadium récupéré à l'étape de filtration (c) peut être avantageusement utilisé comme catalyseur de dénitrification, ou traité pour récupérer le vanadium.

Parmi les base fortes susceptibles d'être utilisées à l'étape (d), on peut citer la soude, la potasse, l'ammoniac.

Les étapes (d) et (e) permettent de solubiliser sélectivement le vanadium en laissant le titane sous la forme d'un hydroxyde de titane solide aisément solubilisable en milieu acide. Le titane solide
5 peut alors être facilement séparé, par tout moyen connu, du vanadium contenu dans la solution de base forte issue des étapes (d) et (e).

De manière avantageuse, la séparation du gel de titane contenu dans la solution de base forte,
10 pratiquée à l'étape (f) est réalisée par filtration ou centrifugation ou décantation.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront au cours de la description qui suit et qui se réfère à des exemples de réalisation et
15 de mise en oeuvre du procédé, étant entendu que ces exemples ne sauraient constituer une limitation à la portée des revendications.

Exemple 1 : Procédé de fabrication des pigments d'oxyde de titane selon le procédé sulfurique
20

Une quantité de 1000 kg d'ilménite de composition suivante : 55 % de TiO_2 , 20 % FeO , 20 % Fe_2O_3 , autres éléments en traces dont 0,1 % V_2O_5 , est
25 broyée à sec jusqu'à un diamètre moyen de 10 à 15 microns.

Ce minerai est mis en solution dans 1600 kg d'acide sulfurique (exprimé en H_2SO_4 100 %) avec un rendement de solubilisation de 95 %.

Après séparation des éléments non solubilisés, on obtient environ 3,3 m³ d'une solution ayant la composition approximative suivante :

H_2SO_4 total	480 g/l
H_2SO_4 libre	90 g/l
TiO_2	160 g/l
FeO	60 g/l
Fe_2O_3	60 g/l

Al ₂ O ₃	1 g/l
MnO	2 g/l
V ₂ O ₅	0,3 g/l

5 Par réaction avec du fer métal, la totalité du fer ferrique est transformée en fer ferreux et une faible partie du titane tétravalent est transformée en titane trivalent.

10 La solution est ensuite appauvrie en fer par cristallisation et séparation de celui-ci à l'état d'heptahydrate de formule FeSO₄, 7H₂O. On élimine ainsi environ 310 kg de fer soit 1550 kg de sel FeSO₄, 7H₂O.

15 La viscosité de cette solution étant trop faible pour effectuer une hydrolyse conduisant à un pigment de qualité, on procède ensuite à une concentration sous vide, de façon à obtenir environ 2,3 m³ d'une solution de composition approximative suivante :

H ₂ SO ₄ total	530 g/l
H ₂ SO ₄ libre	110 g/l
20 TiO ₂	230 g/l
FeO	90 g/l
Al ₂ O ₃	1,5 g/l
MnO	3 g/l
V ₂ O ₅	0,4 g/l

25 La précipitation sélective du titane, sous forme d'hydroxyde, est obtenue au cours de l'étape désignée "hydrolyse" par chauffage/dilution en présence d'amorces de précipitation (germes de TiO₂ très fins préparés à part).

30 Après hydrolyse, on obtient environ 495 kg de gel de titane (exprimé en TiO₂) en suspension dans un mélange d'acide sulfurique libre et de sulfates demeurés solubles (dont 5 % environ du titane présent en début d'hydrolyse).

La séparation par filtration du gel de titane conduit à la récupération d'environ 2,4 m³ d'une solution couramment désignée "acides forts" ou "acides 20-23 %", ayant la composition approximative suivante :

5	H ₂ SO ₄ total	400 g/l
	H ₂ SO ₄ libre	270 g/l
	Ti	5 g/l
	Fe	60 g/l
	V	0,4 g/l

10 Après cette séparation, le gel de titane est soigneusement lavé à l'eau pour éliminer l'acide libre et les sulfates d'imprégnation (sulfate de fer en particulier), ce qui conduit en final à la récupération d'environ 1420 kg de gel de titane et à la production
15 d'environ 10 m³ d'une solution à environ 5 % H₂SO₄ libre, désignée "acides faibles".

Le gel de titane lavé est ensuite calciné aux environs de 900° Celsius, de façon à obtenir 480 kg de TiO₂ pigmentaire en monocristaux d'environ 0,2 à 0,3
20 microns, selon la qualité désirée.

Un broyage final à sec, suivi ou non d'un traitement d'enrobage des monocristaux permet d'obtenir le pigment TiO₂ prêt à l'utilisation.

L'ensemble des solutions acides désignés
25 "acides Forts" et "acides Faibles", constitue les rejets liquides du procédé de fabrication de l'oxyde de titane pigmentaire par la voie sulfurique.

Le traitement de ces rejets, aussi dénommés effluents acides, peut se faire par neutralisation
30 totale avec de la chaux et/ou du calcaire. Après filtration et/ou décantation, les sulfates et hydroxydes précipités sont stockés à terre, on obtient dans ce cas environ 3300 kg de boues à 50 % d'humidité.

Exemple 2 : Procédé de récupération du gel de titane et de vanadium présent dans les effluents acides issus du procédé de l'exemple 1

5 Afin de limiter les volumes manipulés, le traitement décrit dans cet exemple concerne les seuls acides Forts produits à l'exemple 1.

 Selon une forme de mise en oeuvre préférée, aux 2,3 m³ d'acides forts obtenus à l'exemple 1, on
10 ajoute 680 kg de CaCO₃ à 95 % de pureté, ce qui conduit à la précipitation d'environ 1110 kg de gypse sec.

 Ce gypse est séparé par filtration en vue d'une valorisation et l'on obtient 2,9 m³ de filtrat y compris le lavage du gypse effectué. Le pH de ce filtrat
15 et voisin de 0 et sa composition chimique approximative est la suivante :

	H ₂ SO ₄ total	130 g/l
	H ₂ SO ₄ libre	32 g/l
	Ti	4 g/l
20	Fe	48 g/l
	V	0,3 g/l

 On ajoute au filtrat 31 litres d'une suspension à 60 g/l de TiO₂, obtenue à partir de germes
25 de précipitation spécialement préparés ou de gel d'hydrolyse lavé.

 Puis, par addition d'une solution de soude à environ 125 g/l, la suspension obtenue est neutralisée jusqu'à pH 2,5 de façon à se placer dans le domaine de
30 précipitation des hydroxydes de titanes et de vanadium.

 Cette suspension est chauffée à 80° Celsius en 60 minutes environ, puis maintenue à cette température pendant 2 heures, ce qui permet d'obtenir un
35 rendement de précipitation du titane et du vanadium supérieur à 70 %.

Après refroidissement suffisant à une température d'environ 60° Celsius, la suspension est filtrée et/ou décantée, ce qui permet de recueillir environ 60 kg d'un gel mixte d'hydroxydes de titane et de vanadium titrant environ 24 % TiO_2 et 1,5 % V_2O_5 .

La succession des étapes décrites dans cet exemple, correspond à une forme particulière de mise en oeuvre du procédé de l'invention, permettant d'optimiser les rendements et la qualité du gel mixte d'hydroxydes de titane et de vanadium récupéré.

Exemple 3 : Procédé de récupération du vanadium compris dans le gel mixte de titane et de vanadium préparé à l'exemple 2

Les 60 kg de gel mixte de titane et de vanadium préparés à l'exemple 2 sont mélangés à 85 litres de lessive de soude à 700 g/l soit, dans la suspension obtenue, une concentration en NaOH voisine de 33 % en poids.

Cette suspension est chauffée à l'ébullition à une température d'environ 120° Celsius, à une vitesse de 1 ° Celsius par minute environ, puis maintenue à cette température pendant 3 heures. Afin de faciliter les opérations ultérieures de lavage/filtration, on dilue par ajout de 95 litres d'eau.

Par filtration, on sépare 55 kg de gel contenant 25 % TiO_2 et 0,16 % V_2O_5 .

Ce gel de titane peut être recyclé dans le procédé de fabrication de l'oxyde de titane pigmentaire, après hydrolyse mais avant lavage du gel de titane.

Il peut aussi, de manière avantageuse, être dissous en milieu acide, HCl ou H_2SO_4 notamment, et les sels de titane obtenus, respectivement, oxychlorure et sulfate de titanyle, serviront de matière première pour la fabrication de germes de précipitation.

Ce recyclage permet d'améliorer le rendement global sur le titane contenu dans le minerai, de 3 % environ.

5 Le filtrat résultant de l'étape précédente a un volume de 135 litres : il est séparé en deux aliquotes.

10 Dans la première partie aliquote, on ajoute sous agitation 15 kg de NH_4Cl . Après quelques dizaines de secondes il apparaît un précipité blanc de vanadate d'ammonium (NH_4VO_3). Après filtration et lavage, on recueille 0,46 kg de vanadate d'ammonium, soit 0,32 kg de V_2O_5 , ce qui correspond à un rendement de environ 65 % sur le vanadium contenu dans le minerai de départ.

15 La seconde partie aliquote est neutralisée par ajout sous agitation de H_2SO_4 dilué à 180 g/l environ, jusqu'à un pH de 2,1. La solution obtenue est chauffée à une vitesse de 1° Celsius par minute environ, jusqu'à l'ébullition ; l'ébullition est maintenue pendant deux heures. Au cours de cette opération, on observe la formation d'un précipité blanc floconneux d'oxyde de vanadium hydraté. Après filtration et lavage, on recueille 0,54 kg de précipité contenant 52 % de V_2O_5 , ce qui correspond à un rendement de 56 % environ sur le vanadium contenu dans le minerai de départ.

25 La succession des étapes décrites dans cet exemple, correspond à une forme particulière de mise en oeuvre du procédé de l'invention, permettant d'optimiser les rendements et la qualité du vanadium récupéré.

30 Le procédé de l'invention permet le traitement efficace des effluents acides issus de la fabrication de pigments d'oxyde de titane selon un procédé sulfurique. Il permet la récupération sélective et aisée du titane et du vanadium sous forme de sel ou d'oxyde, en vue de leur valorisation ultérieure. Le procédé de l'invention peut conduire en outre à la
35 préparation intermédiaire de gypse pur, qui peut

également être facilement récupéré et éventuellement valorisé, ainsi qu'à la préparation d'un gel de vanadium et de titane, susceptible d'être utilisé comme catalyseur de dénitrification.

REVENDEICATIONS

1) Procédé de traitement des effluents acides, issus de la fabrication de pigments d'oxyde de titane selon un procédé sulfurique, comportant une étape préliminaire d'élimination de tout ou partie de l'acidité libre desdits effluents, caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes :

a) la neutralisation de la suspension ou de la solution résultant de l'étape préliminaire, jusqu'à un pH compris entre environ 1 et 3, par une base forte, en présence d'au moins 0,01 % de germes de précipitation de titane, en poids par rapport à la quantité de titane de départ;

b) le chauffage à une température supérieure à 50° Celsius, pendant au moins 30 minutes, de la suspension obtenus à l'étape (a);

c) la séparation du gel de titane et de vanadium précipité au cours des étapes (a) et (b) du reste des sulfates non précipités à l'étape (b).

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes :

d) l'addition au gel de titane et de vanadium obtenu à l'étape (c), d'une quantité de base forte à une concentration telle, que la concentration en base forte dans le mélange soit supérieure ou égale à environ 20 %;

e) le chauffage à ébullition pendant une durée d'au moins 1 heure du mélange préparé à l'étape (d);

f) la séparation du gel de titane en suspension dans la solution de base forte issue de l'étape (e), et la récupération du vanadium également contenu dans la solution de base forte.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la

neutralisation réalisée à l'étape (a) est effectué en présence de 10 % de germes de précipitation de titane, en poids par rapport à la quantité de titane de départ.

5 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que à l'étape (b), le chauffage est effectuée à une température de 80° Celsius pendant 2 heures.

10 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que à l'étape (c), la séparation du gel de titane et de vanadium d'avec le reste des sulfates non précipités est réalisée par filtration.

15 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que à l'étape (d), la base forte additionnée est de la soude.

 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que à l'étape (e), le chauffage à ébullition est effectuée pendant environ 3 heures.

20 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que à l'étape (f), la séparation du gel de titane contenu dans la solution de base forte est réalisée par filtration.