

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 26798

⑤④ Procédé de production de carbure de vanadium.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 B 31/30; C 01 G 31/00.

②② Date de dépôt..... 17 décembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA*, 26 décembre 1979, n° 06/106 737.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

⑦① Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION, résidant aux *EUA*.

⑦② Invention de : Harry E. Gardner.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé de production de carbure de vanadium V_2C . Elle concerne également un procédé de production d'hydrate de vanadyle $VO(OH)_2 \cdot xH_2O$, qui est utilisé pour produire du carbure de vanadium par le
5 procédé de l'invention. L'invention a trait en particulier à un procédé d'épuisement par extraction au solvant pour la production d'hydrate de vanadyle que l'on fait ensuite réagir avec du carbone par le procédé de l'invention pour produire un
10 carbure de vanadium. Le carbure de vanadium est bien connu par son utilisation dans la production d'acier.

Conformément à la présente invention, on part d'une solution aqueuse ionique de vanadium telle qu'une solution de lixiviation à l'eau contenant du métavanadate de sodium, provenant de minerais ou de concentrés de vanadium. On
15 ajoute à cette solution de lixiviation à l'eau de l'anhydride sulfureux SO_2 et de l'acide sulfurique H_2SO_4 en quantités indiquées en détail dans ce qui suit. La solution qui contient l'ion vanadyle est ensuite extraite au moyen d'un solvant organique défini de façon plus détaillée dans ce qui suit. Le
20 solvant organique chargé contenant l'ion vanadyle est ensuite épuisé à l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH , ce qui a pour effet de faire précipiter l'ion vanadyle sous la forme d'hydrate de vanadyle $VO(OH)_2 \cdot xH_2O$ où x représente l'inconnue, à mesure que l'ion vanadyle est séparé du solvant. Conformément à la
25 présente invention, l'hydrate de vanadyle est mélangé avec du carbone, le mélange est transformé en pastilles et les pastilles sont séchées à l'abri de l'oxygène puis traitées au four pour former du carbure de vanadium.

D'autres caractéristiques et avantages du procédé
30 de l'invention ressortiront de la description détaillée qui suit, faite en regard du dessins annexé dont la figure unique est un schéma de principe simplifié illustrant une forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

La solution de lixiviation à l'eau utilisée dans
35 la mise en oeuvre de l'invention provient normalement du traitement classique de minerais ou de concentrés de vanadium, et il s'agit par exemple de la solution de lixiviation à l'eau d'un minerai grillé de vanadium. Des exemples de procédés

d'extraction du vanadium sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 132 920, n° 3 132 390 et n° 3 320 024. Il est préférable que la solution de lixiviation à l'eau soit une solution fraîche de manière à éviter la contamination du produit et à faciliter le traitement. On a trouvé que la présente invention ne convenait qu'au vanadium en solution aqueuse. Ordinairement, une solution de lixiviation à l'eau est une solution ionique de métavanadate de sodium NaVO_3 avec de petites quantités de chlorure, sulfate, phosphate et silicate de sodium, calcium, potassium, magnésium et d'autres métaux alcalins et alcalino-terreux ainsi que d'autres impuretés que l'on rencontre ordinairement dans des solutions aqueuses de lixiviation qui proviennent du traitement de minerais ou de concentrés de vanadium. Pour que le procédé de l'invention donne des résultats satisfaisants, le vanadium doit être en solution. Toutefois, le vanadium en solution peut exister à l'état combiné avec d'autres éléments sous la forme d'une espèce ionique telle que l'ion vanadate dans une solution ionique de métavanadate de sodium. Le vanadium en solution peut aussi provenir de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux du type pyrovanadate, orthovanadate, décavanadate ou de toute autre forme soluble de sels de vanadium. Dans la mise en oeuvre de l'invention, la source de vanadium est en particulier le métavanadate de sodium. La concentration du métavanadate de sodium dans l'eau n'est pas déterminante et toute concentration est satisfaisante dans la mise en oeuvre de l'invention, du moment que le métavanadate de sodium est en solution. Bien qu'il n'existe pas de concentration préférée pour le métavanadate de sodium en solution, il peut parfois être désirable, pour réduire le coût du traitement, d'utiliser une concentration aussi haute que possible. De l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfurique sont ensuite ajoutés à la solution aqueuse de lixiviation. De préférence, on ajoute d'abord l'anhydride sulfureux, puis l'acide sulfurique de manière à éviter la précipitation du vanadium sous la forme d'hexavanadate de sodium si l'acide sulfurique est ajouté le premier. L'anhydride sulfureux est ajouté en une quantité suffisante pour réduire l'ion vanadium en solution de la

valence V^{+5} à la valence V^{+4} . On ajoute ensuite une quantité suffisante d'acide sulfurique pour obtenir un pH compris dans la plage d'environ 1,0 à environ 3,0, de préférence d'environ 1,5 à environ 3,0 et notamment égal à environ 2,0, pour
5 obtenir un pH optimal pour l'extraction au solvant dont l'efficacité est sensible au pH. Dans un procédé continu, l'anhydride sulfureux et l'acide sulfurique peuvent être ajoutés simultanément à la solution de lixiviation à l'eau. Bien que l'acide sulfurique constitue l'acide que l'on utilise
10 de préférence, on peut utiliser d'autres acides non oxydants tels que l'acide chlorhydrique. On ne doit pas utiliser d'acide nitrique, parce que c'est un acide oxydant. L'acide acétique ne doit pas être utilisé puisqu'il n'est pas assez fort. L'acide phosphorique ne doit également pas être utilisé
15 parce qu'il contamine le produit. La réduction de V^{+5} en V^{+4} est mesurée par le potentiel électrochimique. La réduction de V^{+5} en V^{+4} est considérée comme étant achevée lorsque le potentiel électrochimique optimal obtenu est d'environ moins de -200 millivolts à un pH égal à 2. Un potentiel électro-
20 chimique compris dans la plage d'environ -150 à environ -300 millivolts est également considéré comme étant satisfaisant dans la mise en oeuvre de l'invention. V^{+5} existe dans l'ion métavanadate, VO_3^- et V^{+4} existe dans l'ion vanadyle VO^{+2} . La concentration de l'acide sulfurique n'est pas déterminante
25 et cet acide peut être ajouté à toute concentration, mais une concentration élevée est désirable en vue d'éviter la dilution de la solution. L'anhydride sulfureux est de préférence ajouté sous la forme d'anhydride sulfureux gazeux, mais on peut aussi l'ajouter sous la forme d'acide sulfureux ou d'un sulfite.

30 La solution acidifiée et réduite contenant l'ion vanadyle est à présent extraite au solvant, de préférence dans un appareil d'extraction au solvant à contre-courant ayant au moins deux étages. L'étape d'extraction au solvant est illustrée de façon claire par la figure unique du dessin
35 annexé. La solution 1 acidifiée et réduite contenant l'ion vanadyle entre dans la cuve 14 de mélange par agitation de l'étage I de l'étape d'extraction à contre-courant et elle est mélangée avec le courant 2 de phase organique venant du décan-

teur 17 de l'étage II. Le liquide mélangé 3 sortant du mélangeur 14 déborde dans le décanteur 15 de l'étage I, la phase organique 5 montant à la partie supérieure et la phase aqueuse 4 descendant au fond du décanteur 15. La phase riche de solvant organique 5 du décanteur 15 est envoyée en un courant 6 vers un autre poste de traitement décrit plus loin. La phase aqueuse 4 du décanteur 15 est ensuite transférée en un courant 7 dans le mélangeur 16 de l'étage II où elle est mélangée avec le solvant organique pauvre 9 et de l'acide sulfurique 10. Le liquide mixte 8 déborde du mélangeur 16 dans le décanteur 17 dans lequel la phase organique 12 monte à la partie supérieure et la phase aqueuse 11 se sédimente à la partie inférieure. La phase aqueuse 11 qui est le raffinat, que l'on appelle également queues, constitue le résidu 13 qui est jeté. La phase organique 12 du décanteur 17 est envoyée au mélangeur 14 en un courant 2. Bien que l'étape d'extraction à contre-courant à deux étages ait été illustrée sur la figure 1 d'une façon simplifiée, un appareillage plus compliqué peut être utilisé, comprenant plus de deux étages, sans sortir du cadre de l'invention. Un seul étage peut être utilisé, mais cela n'est pas considéré comme étant aussi efficace qu'au moins deux étages d'extraction à contre-courant. Il est concevable qu'une étape d'extraction en courants parallèles puisse être utilisée, mais cela serait également moins efficace qu'une étape d'extraction à contre-courant. L'étape d'extraction au solvant est une étape de purification dans le procédé de l'invention.

Du fait que l'étape d'extraction au solvant consomme un acide, de l'acide sulfurique ou un autre acide non oxydant est ajouté au mélangeur 16 de l'étage II pour ajuster le pH à un niveau optimal d'environ 2,5 à environ 3, de préférence d'environ 1,5 à environ 3,5 en vue d'obtenir l'extraction la plus efficace de l'ion vanadyle par le solvant organique.

Le solvant organique dont on apprécie l'utilisation dans l'étape d'extraction est l'acide di-2-éthylhexylphosphorique sous la forme d'une solution à 10 % en volume. En outre, la solution constituant le solvant contient 3 % en

volume d'isodécanol (alcool isodécylique) et 87 % en volume de kérosène comme diluant. L'acide di-2-éthylhexylphosphorique effectue l'extraction réelle du vanadium de la solution aqueuse par complexation avec lui. L'isodécanol aide à
5 maintenir le complexe de vanadium en solution. D'autres solvants n'ont pas été utilisés, mais il est très concevable que d'autres puissent convenir, tels que l'acide heptadécylphosphorique en mélange avec l'isodécanol et le kérosène. L'homme de l'art peut faire varier les pourcentages en volume
10 des composants du solvant organique, sans s'écarter du cadre de l'invention.

La phase 5 de solvant organique riche contenant l'ion vanadyle est ensuite débarrassée du solvant et concentrée. On obtient ce résultat en envoyant tout d'abord la phase
15 de solvant organique riche en un courant 6 dans le mélangeur 20 où elle est mélangée avec de l'hydroxyde d'ammonium 21 et un courant de recyclage 22 contenant la solution aqueuse 23 recyclée provenant du décanteur-concentrateur 24 et le filtrat aqueux 25 du filtre 26. On considère comme une nouveauté le
20 fait d'utiliser l'hydroxyde d'ammonium pour extraire le vanadium du solvant par réaction chimique avec le solvant pour former le sel d'ammonium de l'acide di-2-éthylhexylphosphorique, en régénérant ainsi le solvant. De l'hydroxyde d'ammonium en un excès suffisant est ajouté au mélangeur 20
25 pour extraire le vanadium du solvant. Dans l'étape d'extraction précédente, l'ion ammonium est échangé contre l'ion vanadyle tandis que dans l'étape d'épuisement, l'ion vanadyle est remplacé par l'ion ammonium. Dans l'étape d'épuisement, l'ion vanadyle précipite sous forme d'hydrate de vanadyle $VO(OH)_2 \cdot xH_2O$ où x est l'inconnue, à mesure que l'ion
30 vanadyle est extrait du solvant.

Le mélange épuisé 27 sortant du mélangeur 20 passe en trop-plein dans le décanteur-concentrateur 24 où trois phases sont formées, à savoir une phase organique 28 à la
35 partie supérieure comprenant du solvant pauvre qui est envoyé à l'étape d'extraction II en un courant 9, sous la phase organique 28, une phase de solution aqueuse 29 qui contient de l'hydroxyde d'ammonium en excès qui est ensuite mélangé avec

le filtrat aqueux 25 sortant du filtre 26 et envoyé en un courant 22, mélangé avec l'hydroxyde d'ammonium 21, au mélangeur 20 ; et une phase solide 30 comprenant de l'hydrate de vanadyle qui se dépose au fond du décanteur-concentrateur 24, qui est envoyé en un courant 31 sur le filtre 26. Il est un fait nouveau et inattendu que trois phases se forment dans le décanteur-concentrateur 24 et aussi que de l'hydrate de vanadyle se sépare sous la forme d'une troisième phase plutôt que sous la forme d'une émulsion.

10 Le filtrat 25 sortant du filtre 26 est mélangé avec le courant 23 de solution aqueuse sortant du décanteur-concentrateur 24 et recyclé comme décrit ci-dessus.

15 L'hydrate de vanadyle solide humide 32 filtré est mélangé dans le mélangeur 33 avec du carbone 34, puis le mélange est transformé en pastilles dans une pastilleuse 35, les pastilles sont séchées dans le dispositif de séchage 36 à l'abri de l'oxygène ou de l'air, puis traitées dans le four 37 sous vide ou en atmosphère inerte pour former du carbure de vanadium V_2C représenté par le courant 38 sur le dessin. On considère comme nouveau le fait de réduire l'hydrate de vanadyle avec du carbone pour produire du carbure de vanadium. Dans le passé, le carbure de vanadium était produit à partir de carbone et de trioxyde de vanadium V_2O_3 .

25 L'invention est illustrée par l'exemple suivant, donné à titre non limitatif, dans lequel toutes les parties et tous les pourcentages sont exprimés en poids, sauf spécification contraire.

EXEMPLE

30 L'échantillon traité consiste en 2097 litres de solution de lixiviation à l'eau produite à partir d'un minéral de vanadium qui a été grillé avec du sel (NaCl). La solution titre 4,05 g de V_2O_5 par litre, 27 g de Cl par litre et 7,8 g de SO_4 par litre. La solution est acidifiée et réduite au moyen de 0,91 g de SO_2 par gramme de V_2O_5 et de 0,90 g de HCl par gramme de V_2O_5 . Les variations de pH et de force électromotrice se situent respectivement dans la plage de 1,8 à 2,4 et dans la plage de -190 à -160 mV.

Cette solution est traitée par extraction au solvant dans un appareil mélangeur-décanteur à deux étages, à un débit nominal de 1 litre/minute. Le raffinat contient en moyenne 0,04 g de V_2O_5 /litre, ce qui représente une récupération de 99 % du vanadium. Le solvant se compose de 8 % d'acide di-2-éthylhexylphosphorique, 3 % d'isodécanol et 89 % de kérosène, en volume. Le solvant enrichi en vanadium contient 7,1 g de V_2O_5 par litre. Le solvant riche est épuisé par contact avec 120 g de NH_4OH par litre de solution dans un mélangeur, puis séparé en trois phases dans un mélangeur-concentrateur.

Le solvant épuisé est recyclé dans le circuit d'extraction. La phase de solution aqueuse est reconstituée avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré pour former la solution d'épuisement. La suspension d'hydrate de vanadyle solide est déchargée du décanteur-concentrateur sous la forme d'une suspension qui est filtrée et le produit est recueilli sous la forme d'un gâteau humide de filtration. Un échantillon de ce produit (séché à $130^\circ C$) titre 91,0 % de V_2O_5 , 0,53 % de S, 0,21 % de Fe_2O_3 , 0,01 % de SiO_2 et 0,022 % de P.

Une portion du gâteau humide de filtration est mélangée avec du carbone en poudre et du fer en poudre dans un rapport de 3,27 parties de V_2O_5 pour 1 partie de carbone avec une quantité suffisante de fer en poudre pour qu'il y ait environ 2 % de fer dans le produit final. Du fer est ordinairement ajouté comme agent élevant la densité dans la production du carbure de vanadium, mais sa présence n'est pas nécessaire dans la mise en oeuvre de l'invention. Ce mélange est transformé en pastilles d'environ 1 cm de diamètre qui sont ensuite séchées et réduites en carbure de vanadium dans un four à induction sous une atmosphère d'argon à $1700^\circ C$. Le produit titre 85,45 % de vanadium, 9,99 % de carbone, 0,57 % d'oxygène et 0,002 % d'azote. Ce produit est du carbure de vanadium (V_2C).

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif mais nullement limitatif et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de production de carbure de vanadium, caractérisé en ce qu'il consiste :

- (a) à prendre une solution aqueuse d'ion vanadate ;
- 5 (b) à ajouter de l'anhydride sulfureux et un acide non oxydant à ladite solution aqueuse pour réduire l'ion vanadate en ion vanadyle (1) ;
- (c) à extraire l'ion vanadyle de ladite solution aqueuse avec un solvant organique ;
- 10 (d) à séparer l'ion vanadyle du solvant organique par épuisement pour former un précipité d'hydrate de vanadyle (31, 32) ;
- (e) à séparer l'hydrate de vanadyle solide (32) dudit solvant ;
- 15 (f) à mélanger en 33 l'hydrate de vanadyle solide (32) avec du carbone (34) ; et
- (g) à traiter au four en (37) le mélange d'hydrate de vanadyle et de carbone pour former du carbure de vanadium (38).

20 2. - Procédé de production d'hydrate de vanadyle, caractérisé en ce qu'il consiste :

- (a) à prendre une solution aqueuse d'ion vanadate ;
- (b) à ajouter de l'anhydride sulfureux et un acide non oxydant à ladite solution aqueuse pour réduire l'ion
- 25 vanadate en ion vanadyle ;
- (c) à extraire l'ion vanadyle de ladite solution aqueuse avec un solvant organique ;
- (d) à séparer l'ion vanadyle par épuisement du solvant organique pour former un précipité d'hydrate de
- 30 vanadyle ; et
- (e) à séparer l'hydrate de vanadyle solide dudit solvant.

3. - Procédé de production de carbure de vanadium, caractérisé en ce qu'il consiste :

- (a) à mélanger de l'hydrate de vanadyle avec du carbone, et
- 35 (b) à traiter le mélange d'hydrate de vanadyle et de carbone au four pour former un carbure de vanadium.

4. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la solution aqueuse de l'étape (a)

est une solution de lixiviation à l'eau, de préférence une solution d'ion métavanate.

5 5. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que de l'anhydride sulfureux est ajouté à la solution aqueuse avant l'addition de l'acide non oxydant à ladite solution aqueuse.

10 6. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'anhydride sulfureux et l'acide non oxydant sont ajoutés simultanément à ladite solution aqueuse.

7. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide non oxydant est l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

15 8. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide non oxydant est ajouté à la solution aqueuse jusqu'à ce qu'un pH compris dans la plage d'environ 1,0 à environ 3,0 ait été obtenu.

20 9. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'anhydride sulfureux est ajouté en vue de réduire l'ion vanadate en ion vanadyle, comme mesuré par un potentiel électrochimique, à un pH d'environ 2, compris dans la plage d'environ -150 à environ -300 millivolts.

25 10. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'anhydride sulfureux est ajouté sous une forme choisie entre de l'anhydride sulfureux gazeux, de l'acide sulfureux et un sulfite.

30 11. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'ion vanadyle est extrait avec le solvant organique dans un extracteur à contre-courant ayant au moins deux étages.

12. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le pH au cours de l'extraction est maintenu dans une plage d'environ 1,5 à environ 3,5 par l'addition d'un acide non oxydant.

35 13. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le solvant organique est un mélange d'acide di-2-éthylhexylphosphorique ou heptadécylphosphorique, d'isodécanol et de kérosène.

14. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le solvant organique est épuisé en l'ion vanadyle au moyen d'hydroxyde d'ammonium.

5 15. - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'hydrate de vanadyle solide est séparé du solvant par sédimentation dans un décanteur-concentrateur, puis le liquide en excès est séparé par filtration de l'hydrate de vanadyle solide.

10 16. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'hydrate de vanadyle est à l'état humide lorsqu'il est mélangé avec du carbone et en ce que le mélange d'hydrate de vanadyle et de carbone est de préférence transformé en pastilles, puis séché à l'abri de l'oxygène avant l'étape de traitement au four.

FIG.

