(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 805 281**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **00 02261**

(51) Int Cl[7] : **C 22 B 7/00,** C 22 B 3/04, 3/44, 3/46, C 25 C 1/16, C 25 B 1/00, B 03 B 7/00 // C 22 B 19:30

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 23.02.00.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 24.08.01 Bulletin 01/34.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RECUPAC Société anonyme* — FR.

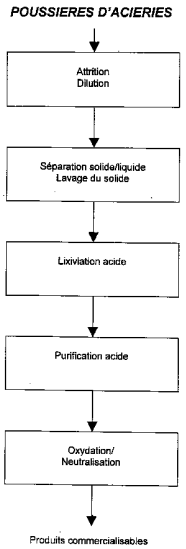
(72) **Inventeur(s) :** TEDJAR FAROUK et JUIF FREDERIC.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** BOUJU DERAMBURE BUGNION SA.

(54) PROCEDE DE VALORISATION DES POUSSIERES D'ACIERIES.

(57) L'invention a pour objet un Procédé de valorisation de poussières d'aciéries en vue de récupérer des composés réutilisables industriellement, ledit procédé comportant une étape d'attrition et de dilution, une étape de séparation solide/ liquide et de lavage du solide, une étape de lixiviation acide, une étape de purification acide comprenant une réaction de cémentation ou une réaction de cémentation et de décalcification, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'oxydation/ neutralisation, étape comprenant une réaction d'oxydation du fer en oxyhydroxydes de fer et/ ou en oxydes de fer et une réaction de neutralisation du milieu réactionnel.



FR 2 805 281 - A1

La présente invention concerne un procédé de valorisation des poussières d'aciéries.

L'industrie sidérurgique, de part son activité, produit des déchets sous forme de poussières.

Lors de la production d'acier dans un four électrique, ces poussières résultent de la réaction suivante.

Au-dessus du bain d'acier en ébullition, de fines particules de fer sont dispersées dans la phase vapeur et entraînées par l'aspiration d'air. Dans ce courant d'air, les particules sont refroidies et, sous l'action de l'oxygène de l'air, transformées en oxydes supérieurs.

Les métaux les plus volatiles passent en phase vapeur à la température de fonctionnement du four. Sous l'effet de l'aspiration, ces métaux volatiles sont oxydés et refroidis à l'air et se retrouvent sous forme d'oxydes libres ou de structures mixtes avec les oxydes de fer.

La composition des poussières d'aciéries dépend de la nature du procédé sidérurgique. Les poussières d'aciéries contiennent des quantités variables en éléments majoritaires tel que fer, zinc, calcium et silicium sous forme d'oxydes simples ou mixtes et des éléments minoritaires tels que cuivre, manganèse, chrome, cadmium, plomb et chlorures.

Les poussières d'aciéries contiennent donc des métaux lourds non dégradables au cours du temps et toxiques pour le monde du vivant.

Sachant que la production de poussières est d'environ une vingtaine de kilogrammes par tonne d'acier c'est à dire de l'ordre de 500 000 T/an en Europe, le retraitement de ces poussières constitue un véritable enjeu écologique et économique.

Jusqu'à présent, les aciéries devaient déposer en décharge de classe 1 leurs poussières issues de leur activité afin qu'elles soient stabilisées. Ce passage obligé en décharge occasionnait, pour l'industrie sidérurgique, une dépense non négligeable.

L'invention se propose de fournir aux industriels concernés une alternative économiquement et écologiquement plus intéressante.

En effet, l'invention vise à éliminer ces déchets en utilisant les poussières de l'industrie de la sidérurgie dans un procédé permettant de séparer différents composants. La pureté de ceux-ci est alors suffisante pour leur permettre de constituer des matières premières utilisables dans d'autres industries telles que l'industrie des pigments minéraux entre autre.

Les demandes de brevets PCT/FR96/01202 et PCT/FR99/00813 constituent l'art antérieur de l'invention.

La demande de brevet PCT/FR96/01202 fait état d'un procédé de préparation de pigments minéraux à partir de poussières d'aciéries. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

a) séparation des poussières en deux fractions magnétiques et non magnétique ;
b) soumission de la fraction non magnétique à une réaction de lixiviation basique ;
c) rinçage, neutralisation et séparation des phases solide/liquide ;
d) calcination entre 450°C et 650°C de la charge ;
e) traitement à l'acide sulfurique + catalyseur de la charge calcinée ;
f) récupération de pigments minéraux
g) réutilisation des solutions issues des étapes c) et e) pour précipiter d'autre pigments.

La demande de brevet PCT/FR99/00813, quant à elle, fait état d'un procédé de traitement de poussières d'aciéries en vue de la récupération des éléments valorisables. Ce procédé comporte :

- une attrition dans l'eau ;
- une classification hydraulique de la charge;
- un lavage ;
- un traitement à chaud ;
- un traitement thermique entre 240°C et 800°C ;
- un traitement par de l'acide sulfurique de concentration comprise entre 5% et 8%.

Les procédés décrits dans les deux demandes de brevet constituant l'art antérieur de l'invention fournissaient des pigments minéraux ou des éléments valorisables de pureté inacceptable pour les industriels utilisant ce type de produits.

L'invention vise donc à apporter une solution en fournissant un procédé de valorisation de poussières d'aciéries permettant d'obtenir des pigments minéraux ou des éléments valorisables de pureté suffisante pour rendre ces produits commercialisables.

L'invention a pour objet un procédé de valorisation de poussières d'aciéries en vue de récupérer des composés réutilisables industriellement, ledit procédé comportant une étape d'attrition et de dilution, une étape de séparation solide/liquide et de lavage du solide, une étape de lixiviation acide, une étape de purification acide comprenant une réaction de cémentation ou une réaction de cémentation et de décalcification, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'oxydation/neutralisation, étape comprenant une réaction d'oxydation du fer en oxyhydroxydes de fer et/ou en oxydes de fer et une réaction de neutralisation du milieu réactionnel.

Selon un mode de réalisation du procédé, la réaction d'oxydation est réalisée à l'aide d'un oxydant pris dans le groupe comprenant l'eau oxygénée, l'oxygène et l'air.

Selon un mode de réalisation du procédé, la réaction de neutralisation est réalisée à l'aide d'une solution de soude, de potasse, de bicarbonate de sodium,

de bicarbonate de potassium, d'ammoniac ou analogue, afin de maintenir le pH du milieu réactionnel sensiblement entre 2,5 et 5.

Selon un mode de réalisation du procédé, l'étape d'oxydation/neutralisation est réalisée sensiblement entre 10°C et 100°C.

Selon un mode de réalisation du procédé, l'étape de lixiviation acide est réalisée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique titrant sensiblement entre 8% et 25% d'acide et à une température sensiblement comprise entre 50°C et 100°C.

Selon un mode de réalisation du procédé, la purification acide est réalisée à un pH sensiblement compris entre 2 et 4 et à une température sensiblement comprise entre 20°C et 100°C.

Selon un mode de réalisation du procédé, une étape de classification hydraulique est réalisée après l'étape d'attrition et de dilution et avant l'étape de séparation liquide/solide et de lavage du solide.

Selon un mode de réalisation du procédé, celui-ci comprend une étape de lixiviation basique succédant à l'étape de séparation solide/liquide et de lavage du solide.

Selon un mode de réalisation du procédé, à partir de la phase liquide issue de l'étape d'oxydation/neutralisation, on récupère du zinc métal, des oxydes de zinc et/ou de la ferrite de zinc.

Selon un mode de réalisation du procédé, celui-ci comprend une étape de séchage et/ou de traitement thermique de la phase solide issue de l'étape d'oxydation/neutralisation permettant d'obtenir des oxydes de fer et/ou des oxyhydroxydes de fer.

Selon un mode de réalisation du procédé, celui-ci comprend une étape d'électrolyse de la phase liquide issue de l'étape d'oxydation/neutralisation, permettant d'obtenir du zinc métal.

Selon un mode de réalisation du procédé, la phase solide issue de l'étape de lixiviation basique subit l'étape de lixiviation acide.

Selon un mode de réalisation du procédé, la phase liquide issue de l'étape de lixiviation basique subit une étape de purification basique.

Selon un mode de réalisation du procédé, l'étape de purification basique comprend une réaction de cémentation ou une réaction de cémentation et de désilylation.

Selon un mode de réalisation du procédé, une étape d'électrolyse succède à l'étape de purification basique, permettant d'isoler du zinc métal et/ou des oxydes de zinc.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui va être faite en se référant aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est un diagramme schématique représentant les étapes essentielles du procédé de valorisation des poussières d'aciéries dans leur ordre de réalisation;

- la figure 2 est un diagramme schématique représentant les étapes du procédé, selon un mode de réalisation.

La figure 1 représente schématiquement les étapes essentielles du procédé, selon l'invention, dans leur ordre de réalisation.

Le procédé de traitement de poussières d'aciéries, pouvant contenir Zn, Fe, Pb, Cd, Cr, Ca, Si et des sels entres autres, comprend, au préalable, une étape d'attrition de poussières brutes dans l'eau.

L'attrition dans l'eau permet de désagréger les agglomérats de poussières qui ont tendance à se former. Cette étape facilite la séparation ultérieure de la charge en deux fractions :

- les poussières de dimensions supérieures à 40 microns ;
- les poussières de dimensions inférieures à 40 microns.

Cette étape de traitement en phase humide revêt une grande importance dans le procédé et constitue donc, à ce titre, une étape essentielle dans la mesure où elle permet :

- d'accélérer la dissolution des sels solubles ;
- de libérer les fractions métalliques masquées par les oxydes adsorbées en surface.

La charge, ainsi obtenue, est ensuite diluée dans de l'eau. Cette dilution sert à solubiliser en tout ou partie les sels, tels que les chlorures et/ou les sulfates.

Une étape de séparation des phases solide/liquide générées est ensuite effectuée, pouvant s'accompagner d'un lavage de la phase solide. Ce lavage a pour but d'éliminer au maximum les sels encore présents dans la phase solide dans le cas où ils n'auraient pas été solubilisés dans l'étape d'attrition et de dilution. La phase solide est, pour finir, séparée des eaux de lavages.

Cette étape d'élimination des sels est importante dans la mesure où elle conditionne, en partie, le degré de pureté des éléments ou composés qui seront isolés ultérieurement.

La phase solide peut subir, ensuite, une étape de lixiviation acide. Le solide est pour cela traité avec une solution acide, par exemple une solution d'acide sulfurique, afin de dissoudre en tout ou partie les métaux tels que le fer, le zinc, le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome. La phase liquide, contenant des métaux dissous, est séparée de la phase solide.

Le silicium, insoluble, est contenu dans la phase solide. L'étape de lixiviation acide a donc permis, entre autre, de séparer le silicium des autres éléments ou composés à valoriser.

La phase liquide, acide, est ensuite purifiée afin d'éliminer, en tout ou partie, les métaux tels que le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome ainsi que le calcium, si nécessaire.

Cette étape de purification acide consiste à ajouter à la phase liquide acide, de pH situé entre 2 et 4, du fluorure de sodium pour précipiter le calcium si nécessaire et de la poudre de zinc et /ou de fer pour cémenter le plomb, le cadmium, le nickel et le chrome.

La poudre de zinc, utilisée dans cette étape de purification, peut être celle obtenue par le procédé de l'invention.

Par cémentation, on entend dépôt par réduction. Au cours de la cémentation, un corps noble, oxydé et dissous, est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution sous forme de poudre.

La phase liquide, issue de l'étape de purification acide, est ensuite récupérée. Elle comprend les métaux fer et zinc.

Une étape, incluant une réaction d'oxydation et une réaction de neutralisation, réactions pouvant avoir lieu simultanément, est opérée sur la phase liquide comprenant notamment le fer. Cette étape a pour but de précipiter le fer sous forme d'oxyhydroxydes de fer et/ou d'oxydes de fer, tandis que le zinc reste en solution dans le milieu réactionnel.

La réaction d'oxydation est réalisée à l'aide d'un oxydant liquide tel que eau oxygénée ou un oxydant gazeux tel que air ou oxygène à un pH maintenu entre 2,5 et 5 à l'aide d'une solution basique telle qu'une solution de soude ou analogue. Cette condition de pH est importante afin d'éviter la précipitation du zinc en même temps que celle du fer.

A l'issue de cette étape d'oxydation/neutralisation, on obtient :

- directement des produits commercialisables tels que oxyhydroxydes de fer et/ou oxydes de fer ; et
- indirectement, des produits commercialisables tels des oxydes de zinc, ferrites de zinc et zinc métal, après traitement du milieu réactionnel.

La figure 2 représente un procédé de valorisation des poussières d'aciéries selon un mode de réalisation de l'invention.

La description du procédé schématisé sur la figure 2 qui va suivre sera accompagnée de valeurs numériques à titre d'exemple. Ces valeurs numériques ne sont en rien limitatives.

On estimera pour la suite de la description qu'une tonne de poussières d'aciéries subisse le procédé de valorisation décrit ci-dessous.

La première étape du procédé de valorisation des poussières d'aciéries est une étape d'attrition. Cette étape de traitement en phase humide est réalisée dans une unité d'attrition en présence d'eau.

Le rapport R1=(Matière sèche de poussières d'aciéries en kg) / (volume d'eau en litre) doit être choisi de façon à permettre une friction convenable entre les particules solides tout en offrant un volume de liquide suffisant pour permettre la dissolution des fractions solubles dans l'eau tels que les sels.

Le rapport R1 est sensiblement compris entre 2,2 et 2,7. Cette étape est menée durant 10 à 20 minutes.

La pulpe, constituée par la charge attritée de poussières d'aciéries délayée dans l'eau, est ensuite diluée dans de l'eau de façon suffisante pour :

- achever la dissolution des sels en particulier les chlorures et les sulfates;
- mettre en suspension les particules très fines ; et
- assurer une densité adaptée à une classification hydraulique.

La dilution de la pulpe permet d'atteindre une concentration en masse sèche comprise sensiblement entre 4% et 15%.

La pulpe ainsi diluée subit ensuite une étape de classification hydraulique. La classification hydraulique est avantageusement effectuée dans des hydrocyclones de coupures adaptées à la granulométrie des poussières qui y sont introduites.

La pulpe peut passer au travers d'un hydrocyclone ayant un diamètre de coupure compris entre 30 et 100 microns. La perte de charge est sensiblement comprise entre 0.6 bar et 1 bar et le rapport R2=(débit de pulpe entrante)/(débit de contre-courant en eau) est sensiblement compris entre 100 et 200.

Au terme du cyclonage, on distingue :

- la sous-verse riche en magnétite et pouvant comprendre du carbone et du fer ; et
- la sur-verse riche en métaux lourds, dans la partie supérieure du cylindre verticale de l'hydrocyclone.

La sous-verse permet de récupérer 100 kg à 200 kg de matières sèches tandis que la sur-verse permet de récupérer 800 kg à 900 kg de matières sèches en partant d'une tonne de poussières d'aciéries traitée.

La charge de la sous-verse peut faire l'objet par exemple d'un réenfournement après décantation, essorage et séchage ou alors peut faire l'objet d'une valorisation de la fraction de magnétite après extraction.

La pulpe diluée ou la sur-verse dans le cas où la pulpe diluée a subi une classification hydraulique, fait ensuite l'objet d'une étape de séparation solide/liquide. Cette séparation peut se faire, par exemple, par filtration à l'aide d'un filtre-presse. La phase solide est alors récupérée sur le filtre. Simultanément, un lavage du solide peut être opéré afin d'éliminer les sels qui

n'auraient pas été dissous dans l'eau de dilution de l'étape d'attrition et de dilution préalable.

A l'issue de cette étape de séparation solide/liquide et de lavage, la concentration dans le solide en chlorures et en sulfates est inférieure à environ 1000 ppm pour chacun des deux sels.

Le solide, obtenu à l'issue de l'étape de séparation solide/liquide et de lavage, peut ensuite subir une étape de lixiviation basique. Cette étape permet de solubiliser les métaux libres tels que le zinc, le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome ainsi que le silicium. Par contre le fer n'est pas solubilisé.

Selon la provenance de la poussière, entre 10% et 50% en poids de solide soumis à l'étape de lixiviation basique sont solubilisés.

Les bases pouvant être utilisées sont choisies dans le groupe comprenant : la soude, la potasse et le bicarbonate de sodium. D'autres bases peuvent être avantageusement utilisées.

Dans le cas de la soude, une concentration sensiblement comprise entre 240g/l et 450g/l est requise.

Le rapport R3=(matières sèches en kg)/(volume réactionnel en litre) peut être compris entre 0.1 et 0.3.

La réaction de lixiviation basique est menée à une température sensiblement comprise entre 70°C et 120°C. La durée de l'étape est fonction de la quantité de composés à solubiliser.

Au terme de cette étape, une filtration de la solution permet de séparer les phases solide et liquide. La phase solide, riche en fer est dirigée vers une étape de lixiviation acide tandis que la phase liquide, riche en métaux autres que le fer et pouvant comprendre du silicium, peut être orientée vers une étape de purification basique qui sera décrite un peu plus loin dans la description.

De façon générale, une lixiviation acide permet de solubiliser tous les métaux tels que le fer, le zinc, le plomb, le cadmium et de rendre insoluble le silicium.

Entre 80% et 95% en poids de solide soumis à l'étape de lixiviation acide sont solubilisés.

Dans le cas où l'étape de lixiviation basique serait shuntée, le solide issu de l'étape de séparation solide / liquide et de lavage subit une étape de lixiviation acide qui conduit à la solubilisation du fer, du zinc, du plomb du nickel, du chrome et du cadmium qu'il pourrait contenir, tandis que le silicium reste insoluble.

Dans le cas où l'étape de lixiviation basique a lieu, le fer contenu dans la phase solide obtenue à l'issue de l'étape de lixiviation basique est solubilisé ainsi que le zinc engagé sous forme de ferrite.

L'acide utilisé pour l'étape de lixiviation acide est, par exemple, l'acide sulfurique titrant sensiblement entre 8% et 25% d'acide. Cette étape de lixiviation acide est réalisée à une température sensiblement comprise entre 50°C et 100°C. La durée de l'étape dépend de la quantité de composés à solubiliser.

Le rapport R4=(Matière sèche en kg)/(volume réactionnel en litre) est sensiblement compris entre 0,05 et 0,15.

A l'issue de l'étape de lixiviation acide, le milieu réactionnel est, par exemple, filtré sur un filtre-presse de façon à séparer la phase solide contenant les composés insolubles tel que par exemple le silicium et la phase aqueuse acide ou filtrat contenant le fer et pouvant contenir également les éléments solubilisés tels que le zinc, le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome.

Les concentrations en fer et en zinc sont sensiblement comprises entre 30 et 60 g/l pour le fer et entre 5 et 20 g/l pour le zinc.

Une étape de purification acide fait suite à l'étape de lixiviation acide. Cette étape de purification comprend une réaction de cémentation et éventuellement une réaction de décalcification.

Le filtrat de l'étape de lixiviation acide est purifié par cémentation de certains métaux tels que le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome par ajout de zinc et/ou de fer. La quantité de zinc et/ou de fer à ajouter est fonction de la quantité de composés à cémenter.

Pour une tonne de poussières d'aciéries de départ, il faut jusqu'à environ 200 kg de zinc.

La cémentation a lieu à un pH sensiblement compris entre 2 et 4 et à une température sensiblement comprise entre 20°C et 100°C.

Une décalcification peut également être réalisée, si nécessaire, au cours de cette étape de purification acide, simultanément ou non à la réaction de cémentation. Pour décalcifier le filtrat de la réaction de lixiviation acide, on ajoute du fluorure de sodium audit filtrat afin de précipiter le calcium.

A l'issue de cette étape de purification acide, le milieu réactionnel est, par exemple, filtré sur un filtre-presse de façon à séparer les phases solide et liquide.

Le filtrat, issu de l'étape de purification acide, a une concentration globale en plomb, cadmium, nickel, chrome et calcium sensiblement inférieure à 5 mg/l et contient par contre une concentration importante en fer et en zinc.

La phase solide résultant de l'étape de purification acide peut être neutralisée et lavée de façon à atteindre un pH sensiblement compris entre 6,5 et 7. Cette phase solide peut être valorisée par la suite dans la mesure où elle contient des métaux lourds comme le plomb, le zinc...en quantité suffisante.

L'étape faisant suite à l'étape de purification acide est l'étape dite d'oxydation/neutralisation. Cette étape a pour but de faire précipiter le fer sous forme d'oxyhydroxydes de fer et/ou d'oxydes de fer suite à son oxydation.

Pour réaliser la réaction d'oxydation, on peut utiliser un oxydant liquide de type eau oxygénée à une concentration sensiblement comprise entre 5 et 35% ou un oxydant gazeux de type air ou oxygène.

Cette étape d'oxydation/neutralisation doit impérativement être réalisée à un pH sensiblement compris entre 2,5 et 5. L'ajustement du pH dans cette plage de pH se fait simultanément à la réaction d'oxydation par ajout d'une base telle que la soude à une concentration sensiblement comprise entre 100 g/l et 200 g/l. La réaction est réalisée à une température sensiblement comprise entre 10°C et 100°C.

La réaction d'oxydation/neutralisation achevée, le milieu réactionnel est, par exemple, filtré sur un filtre-presse permettant de séparer la phase solide contenant des oxyhydroxydes de fer et/ou des oxydes de fer et la phase liquide ou filtrat contenant le zinc à une concentration pouvant atteindre 50 g/l.

La phase solide récupérée sur le filtre est lavée et séchée à une température sensiblement comprise entre 80°C et 150°C suivie éventuellement d'un traitement thermique réalisé à une température sensiblement comprise entre 400°C et 850°C. Les oxydes de fer et les oxyhydroxydes de fer obtenus après séchage et/ou traitement thermique constituent des produits commercialisables dans le domaine des pigments.

Le filtrat issu de l'étape d'oxydation/neutralisation contient essentiellement du zinc. Pour valoriser ce zinc, trois voies sont envisageables :

- électrolyse du filtrat permettant d'isoler du zinc métal ;
- synthèse de ferrite de zinc ;
- obtention d'oxydes de zinc.

Tous ces produits constituent des produits commercialisables.

Comme nous l'évoquions plus haut, la phase liquide basique issue de l'étape de lixiviation basique peut subir une étape de purification basique. Cette purification comprend une réaction de cémentation voire une réaction de désilylation, si nécessaire.

La phase liquide basique, riche en métaux autres que le fer, est débarrassée de certains métaux tels que le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome par ajout de zinc en quantité suffisante pour cémenter tous les métaux mentionnés ci-dessus.

Cette réaction de cémentation est réalisée à une température sensiblement comprise entre 20°C et 100°C.

La réaction de désilylation permet de précipiter le silicium. Cette réaction peut être réalisée simultanément à la réaction de cémentation en ajoutant au milieu de la chaux éteinte.

Par exemple, dans une composition particulière, pour une tonne de poussières d'aciéries traitée, il faut jusqu'à 9 kg de chaux éteinte.

A l'issue de cette étape de purification basique, le milieu réactionnel est, par exemple, filtré sur un filtre-presse de façon à séparer la phase solide basique et la phase liquide basique ou filtrat basique.

La phase solide basique peut contenir des métaux tels que le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome. Elle peut également contenir du silicium. La phase solide basique est neutralisée et lavée. Elle pourra faire l'objet d'une valorisation des métaux qu'elle contient par traitements ultérieurs.

Le filtrat basique, enrichi en zinc, peut subir une électrolyse. Le produit, récolté après électrolyse et avec un rendement faradique acceptable, se présente sous forme de poudre de zinc qui, une fois lavée et séchée, permet d'obtenir de la poudre de zinc métal et/ou des oxydes de zinc, produits commercialisables.

Le filtrat basique électrolysé, appauvri en zinc, peut être réutilisé dans l'étape de lixiviation basique.

A titre d'exemple, sans que cela soit exhaustif, en partant d'une tonne de poussières d'aciérie en tant que produit de départ, on arrive à obtenir :

- 600 kg d'oxyhydroxydes de fer et/ou d'oxydes de fer à l'issue du séchage et/ou du traitement thermique ;
- 300 kg de coproduits.

Ce procédé a pour avantages :

- d'être global puisqu'il vise à valoriser tous les métaux susceptibles d'être présents dans les poussières d'aciéries ;
- d'être économiquement et écologiquement avantageux par rapport à une mise en décharge de classe 1 de ce type de déchet ;
- d'assurer une meilleure pureté des produits ainsi valorisés par le procédé par rapport aux procédés de l'art antérieur ;
- de rendre ces produits valorisés commercialisables.

REVENDICATIONS

1. Procédé de valorisation de poussières d'aciéries en vue de récupérer des composés réutilisables industriellement, ledit procédé comportant une étape d'attrition et de dilution, une étape de séparation solide/liquide et de lavage du solide, une étape de lixiviation acide, une étape de purification acide comprenant une réaction de cémentation ou une réaction de cémentation et de décalcification, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'oxydation/neutralisation, étape comprenant une réaction d'oxydation du fer en oxyhydroxydes de fer et/ou en oxydes de fer et une réaction de neutralisation du milieu réactionnel.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction d'oxydation est réalisée à l'aide d'un oxydant pris dans le groupe comprenant l'eau oxygénée, l'oxygène et l'air.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction de neutralisation est réalisée à l'aide d'une solution de soude, de potasse, de bicarbonate de sodium, de bicarbonate de potassium, d'ammoniac ou analogue, afin de maintenir le pH du milieu réactionnel sensiblement entre 2,5 et 5.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation et de neutralisation est réalisée sensiblement entre 10°C et 100°C.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de lixiviation acide est réalisée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique titrant sensiblement entre 8% et 25% d'acide et à une température sensiblement comprise entre 50°C et 100°C.

6. Procédé selon des revendications précédentes, caractérisé en ce que la purification acide est réalisée à un pH sensiblement compris entre 2 et 4 et à une température sensiblement comprise entre 20°C et 100°C.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une étape de classification hydraulique est réalisée après l'étape d'attrition et de dilution et avant l'étape de séparation liquide/solide et de lavage du solide.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de lixiviation basique succédant à l'étape de séparation solide/liquide et de lavage du solide.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que à partir de la phase liquide issue de l'étape d'oxydation/neutralisation, on récupère du zinc métal, des oxydes de zinc et/ou de la ferrite de zinc.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de séchage et/ou de traitement thermique de la phase solide issue de l'étape d'oxydation/neutralisation permettant d'obtenir des oxydes de fer et/ou des oxyhydroxydes de fer.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'électrolyse de la phase liquide issue de l'étape d'oxydation/neutralisation, permettant d'obtenir du zinc métal.

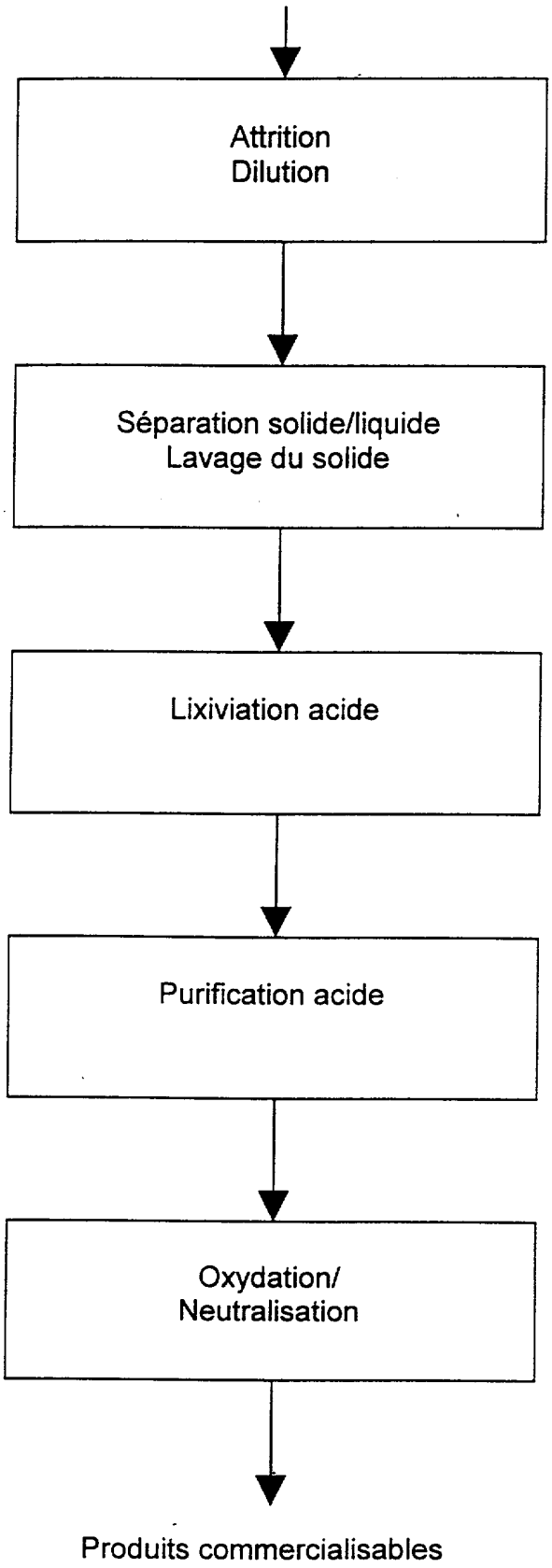
12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la phase solide issue de l'étape de lixiviation basique subit l'étape de lixiviation acide.

13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la phase liquide issue de l'étape de lixiviation basique subit une étape de purification basique.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étape de purification basique comprend une réaction de cémentation ou une réaction de cémentation et de désilylation.

15. Procédé selon les revendications 13 ou 14, caractérisé en ce qu'une étape d'électrolyse succède à l'étape de purification basique, permettant d'isoler du zinc métal et/ou des oxydes de zinc.

Fig. 1


POUSSIERES D'ACIERIES
Attrition
Dilution
Séparation solide/liquide
Lavage du solide
Lixiviation acide
Purification acide
Oxydation/
Neutralisation
Produits commercialisables

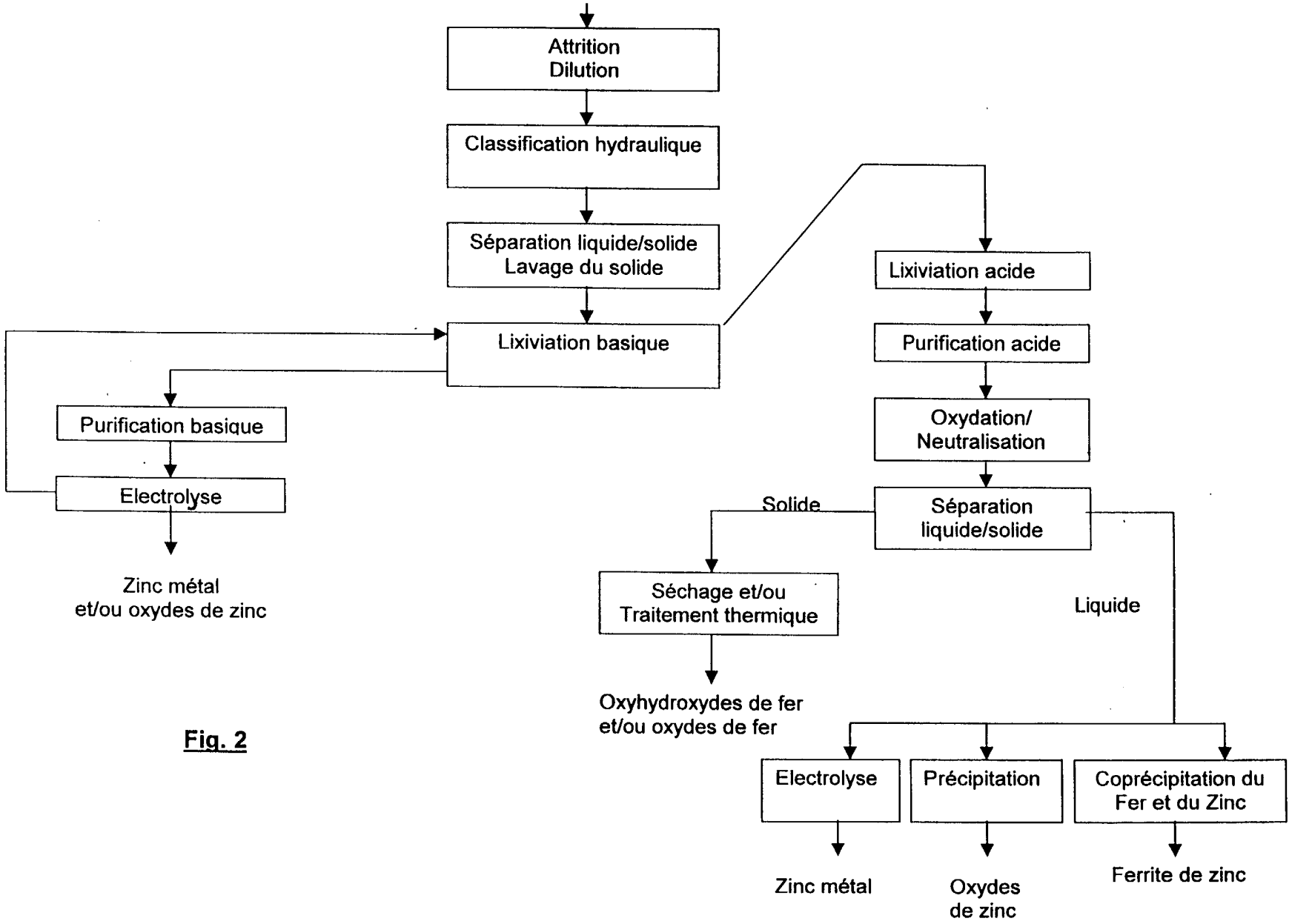

Attrition
Dilution
Classification hydraulique
Séparation liquide/solide
Lavage du solide
Lixiviation basique
Purification basique
Electrolyse
Zinc métal
et/ou oxydes de zinc
Lixiviation acide
Purification acide
Oxydation/
Neutralisation
Solide
Séparation
liquide/solide
Séchage et/ou
Traitement thermique
Oxyhydroxydes de fer
et/ou oxydes de fer
Liquide
Electrolyse
Précipitation
Coprécipitation du
Fer et du Zinc
Zinc métal
Oxydes
de zinc
Ferrite de zinc

Fig. 2

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2805281
N° d'enregistrement national

FA 584552
FR 0002261

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	WO 99 53108 A (RECUPAC ;ROUX GILLES (FR); TEDJAR FAROUK (FR)) 21 octobre 1999 (1999-10-21) * abrégé * * page 1, ligne 3 - ligne 12 * * page 7, ligne 23 - page 10, ligne 2 * * page 13, ligne 17 - page 16, ligne 33 * * page 17, ligne 27 - page 18, ligne 37 * * revendications 1,3-7,11-16; figure 1; exemple * ---	1,2,4,5, 7,10, 12-15 3,8	C22B7/00 C22B3/04 C22B3/44 C22B3/46 C25C1/16 C25B1/00 B03B7/00 C22B19/30
A	US 6 022 406 A (ROUX GILLES ET AL) 8 février 2000 (2000-02-08) * le document en entier * ---	1,6,8, 12-15	
A	US 4 572 771 A (DUYVESTEYN WILLEM P C ET AL) 25 février 1986 (1986-02-25) * le document en entier * ---	1-5,9-11	
A	EP 0 939 138 A (R V X) 1 septembre 1999 (1999-09-01) * le document en entier * ---	1,8, 12-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	DREISINGER D B ET AL: "THE HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF CARBON STEEL ELECTRIC ARC FURNACE DUSTS BY THE UBC-CHAPARRAL PROCESS" HYDROMETALLURGY,NL,ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, vol. 25, no. 2, 1 août 1990 (1990-08-01), pages 137-152, XP000140405 ISSN: 0304-386X * le document en entier * -----	1-15	C22B B03B

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
2 novembre 2000	Ceulemans, J

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)