



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1991/02/04
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1991/08/06
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2001/10/23
(30) Priorité/Priority: 1990/02/05 (90 01 301) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C22B 3/42, B01J 39/04, C22B 3/24,
C22B 30/04, C22B 61/00
(72) Inventeurs/Inventors:
Masson, Hervé, FR;
Albert, Luc, FR
(73) Propriétaire/Owner:
Metaleurop S.A., FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'EXTRACTION DE THALLIUM
(54) Title: THALLIUM SEPARATION PROCESS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet un procédé pour l'extraction du thallium contenu notamment dans les eaux usées d'origine industrielle. Le procédé, qui permet d'extraire et de récupérer le thallium à partir d'une solution qui le contient sous forme de sel d'acide minéral fort, comporte une étape de mise en contact de ladite solution avec une résine échangeuse d'ions présentant un groupement thiol. Ce procédé présente une bonne sélectivité par rapport aux sels de métaux ou métalloïdes habituellement présents dans les eaux usées industrielles.

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Procédé d'extraction de thallium

Déposant : METALEUROP S.A.

A B R E G E D E S C R I P T I F

L'invention a pour objet un procédé pour l'extraction du thallium contenu notamment dans les eaux usées d'origine industrielle.

Le procédé, qui permet d'extraire et de récupérer le thallium à partir d'une solution qui le contient sous forme de sel d'acide minéral fort, comporte une étape de mise en contact de ladite solution avec une résine échangeuse d'ions présentant un groupement thiol.

Ce procédé présente une bonne sélectivité par rapport aux sels de métaux ou métalloïdes habituellement présents dans les eaux usées industrielles.

Procédé d'extraction de thallium

La présente invention a pour objet l'extraction du thallium contenu dans des eaux usées, notamment d'origine industrielle, et la récupération du thallium extrait.

Elle a plus particulièrement pour objet la fixation sur
5 résines échangeuses d'ions de l'ion thalleux présent dans des solutions qui peuvent être très diluées.

On sait que le thallium est un métal rare qui se trouve notamment comme impureté mineure dans les pyrites et les
blendes. Cet élément métallique est important à éliminer en
10 raison de sa forte toxicité. Il est également intéressant à récupérer car ses sels sont utilisés pour différents usages, par exemple en médecine comme épilatoire "per os", pour la fabrication d'imitations de diamants, comme catalyseur, comme solution de Clérisi dans la mesure des poids spécifiques de
15 mélanges de minéraux.

Par ailleurs, la toxicité de cet élément conduit à l'adoption de normes dans le domaine de la sécurité du travail (dès 1960, teneur inférieure à 0,20 mg/Nm³) et de normes de rejets strictes.

20 Les techniques actuelles d'extraction sont à la fois coûteuses et peu satisfaisantes dans la mesure où elles conduisent au stockage de gâteaux d'hydroxyde à teneur relativement faible en thallium. En effet, la rareté de cet élément ne conduit dans les effluents qu'à des concentrations très faibles
25 à partir desquelles il est difficile de faire des précipités concentrés tout en ayant un taux d'élimination complet.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé qui permette d'extraire le thallium de solutions dans lesquelles il est dissous à faible concentration
30 pour réduire la concentration en thallium desdites solutions à des valeurs acceptables et en tout cas au moins inférieures au seuil de détection usuel, c'est-à-dire inférieure à 0,1 mg/l.

Un autre but de la présente invention est de fournir un
procédé qui soit sélectif par rapport aux autres métaux ou
35 métalloïdes avec lequel le thallium est associé, tels que les éléments contenus dans les blendes et dans les pyrites.

Un autre but est de fournir un procédé du type ci-dessus qui utilise des résines échangeuses d'ions qui soient faciles à régénérer.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui permette d'obtenir le thallium soit sous forme
5 métallique, soit sous forme de sel commercialisable de bonne pureté, soit sous forme de concentré aisément stockable.

Ces buts, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints par un procédé pour extraire et récupérer le thallium à partir d'une solution dans laquelle il est
10 présent sous forme de sels d'acides minéraux forts tels que les acides sulfuriques halohydriques, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape de mise en contact de ladite solution avec une résine échangeuse d'ions présentant un groupement thiol.

Par groupement thiol on entend tout groupement présentant
15 la séquence d'atomes -C-S-H et de préférence les groupements Thio-alcool ou Thio-phénol ; toutefois, parmi ces groupements actifs, les résines comportant à la fois un groupement thiol et un groupement sulfonique vicinaux tel que par exemple celle commercialisée par la Société DUOLITE sous le nom d'IMAC GT 73
20 donne de meilleurs résultats. C'est pourquoi on utilise de préférence cette résine qui présente les caractéristiques principales suivantes :

- un réseau polystyrène réticulé à sites actifs légèrement acides du type spécifié ci-dessus
- 25 - une capacité totale de 1 400 milliéquivalents par litre
- une densité sous forme H^+ de 0,8.

Ces deux dernières caractéristiques sont sans importance majeure sur le procédé.

Ce type de résine a été essentiellement mis au point pour
30 éliminer le zinc, l'argent, le cuivre, le plomb, le cadmium et, dans une moindre mesure, le nickel, le cobalt et le fer (sous forme Fe II).

Les recherches qui ont conduit au procédé selon la présente invention ont montré que, sans que cela fût
35 prévisible, il était possible dans divers milieux d'acides et de sels d'acides minéraux, de fixer le thallium sélectivement vis-à-vis de métaux tels que le zinc, le cadmium, le nickel, le

cobalt, le plomb, le bismuth, le fer, les alcalins, les alcalino-terreux et un métalloïde comme l'antimoine ou l'arsenic. La sélectivité vis-à-vis de ces divers métaux ou métalloïdes est évidemment variable. La sélectivité vis-à-vis du cuivre et de l'arsenic reste moins bonne, mais elle est
5 toutefois suffisante pour assurer une bonne séparation selon les variantes décrites ci-dessous.

Il est préférable que le potentiel redox de la solution soit maintenu à un niveau réducteur, d'une part afin d'épargner les groupements thiols qui sont réducteurs, d'autre part pour
10 que le thallium puisse soit être déjà à la valence oxydée la plus faible, soit qu'il puisse l'atteindre pendant son contact avec la résine.

Un réducteur satisfaisant est l'acide sulfureux et ses sels. Ceci est particulièrement net pour le thallium en raison
15 de la stabilité des complexes sulfite de l'ion thalleux.

De préférence, le potentiel redox est maintenu sur le diagramme potentiel redox/pH en-dessous d'une ligne variant de 0,6 V à pH - 1 jusqu'à + 0,2 V à pH 6, puis - 0,1 V à pH 13 et au-dessus d'une valeur supérieure à - 0,4 V.

20 Les études ayant mené à la présente invention ont montré que la forme la plus faiblement oxydée du thallium se fixait sur la résine lorsque le pH était supérieur à 1.

Pour la mise en oeuvre du procédé d'extraction du thallium selon l'invention, il est donc souhaitable que le pH de la
25 solution initiale à traiter soit ajusté à une valeur supérieure à 1.

Pour récupérer sélectivement le thallium contenu dans une solution comportant d'autres espèces susceptibles de se fixer sur la résine, on peut envisager deux variantes du procédé
30 selon l'invention.

Selon une première variante, on ajuste le pH à une valeur pour laquelle la quasi-totalité du thallium est fixée sur la résine alors qu'une très faible partie, voire une partie non détectable des autres éléments présents est fixée. Par exemple,
35 l'arsenic est particulièrement bien fixé aux pH acides et la fixation est excellente même à des pH négatifs. Si, à partir d'une solution contenant à la fois du thallium et de l'arsenic,

l'on désire fixer sélectivement le thallium, on maintient le pH à une valeur supérieure à 4, de préférence à une valeur comprise entre 6 et 13.

L'éluion du thallium est ensuite réalisée au moyen d'une solution acide à un pH inférieur à environ 1, de préférence 5 inférieur ou égal à zéro.

Selon une deuxième variante, on ajuste le pH à une valeur à laquelle la quasi-totalité du thallium est fixée sur la résine, mais également une quantité non négligeable d'un ou plusieurs autres éléments. On procède ensuite à des éluions d'une part, 10 dans des conditions spécifiques au thallium pour récupérer le thallium et d'autre part, dans des conditions spécifiques aux autres éléments si l'on veut récupérer ces derniers ou régénérer complètement la résine.

Lorsque l'arsenic a été fixé, l'éluion est réalisée au moyen 15 d'une solution basique à un pH supérieur à environ 8, avantageusement supérieur à 9 et de préférence entre 9,5 et 15. On peut ainsi utiliser l'ammoniaque à des concentrations entre 1 N et 10 N et de la soude entre 0,5 N et 3 N.

Ces propriétés, inattendues et nouvellement découvertes 20 par les études ayant menées à la présente invention, des résines à groupement thiol, permettent de réaliser divers modes de mise en oeuvre de l'invention selon que l'on désire ou non séparer complètement le thallium des autres éléments présents dans la solution et selon l'endroit et le moment choisis pour 25 ladite séparation.

Ainsi, selon une variante de l'invention, on peut mettre en oeuvre un procédé caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

a) fixation du thallium et de l'arsenic à un pH compris entre 1 30 et 3, l'arsenic et le thallium étant présents dans une solution de sulfate de zinc et/ou de cadmium.

b) éluion du thallium au moyen d'acide sulfurique à une normalité comprise entre 0,5 et 5, de préférence 0,5 à 2.

c) éluion de l'arsenic au moyen d'une solution alcaline 35 choisie dans le groupe des hydroxydes et des carbonates alcalins et d'ammoniums (ammoniaque, amine, tétra-alcoyl ammonium) à un pH supérieur à 8.

Selon une autre variante de l'invention, on peut mettre en oeuvre un procédé pour extraire l'arsenic, le thallium et le cas échéant le cadmium d'une solution minérale les contenant, caractérisé par le fait qu'il comporte la séquence d'étapes suivantes :

- 5 a) mise en contact de la solution avec la résine à groupement thiol à un pH inférieur à 1
- b) neutralisation partielle pour amener la solution à un pH compris entre 2 et 5 et mise en contact avec un autre lit de résine du même type que le précédent
- 10 c) cémentation éventuelle du cadmium à la poudre de zinc ou précipitation d'un carbonate de cadmium
- d) régénération de la résine chargée en arsenic dans l'étape a) au moyen d'une solution alcaline choisie dans le groupe des hydroxydes et des carbonates alcalins et d'ammoniums
- 15 e) régénération de la résine chargée en thallium dans l'étape b) au moyen d'une élution à l'acide sulfurique à une normalité comprise entre 0,5 et 5.

Le groupement thiol étant facilement oxydable, il est préférable de régénérer les groupements qui avaient été oxydés par du sulfure de sodium.

Les exemples qui suivent et qui ne présentent aucun caractère limitatif ont pour but de mettre les spécialistes à même de déterminer aisément les conditions opératoires qu'il convient d'utiliser dans chaque cas particulier.

25

EXEMPLE 1

Co-fixation de l'arsenic et du thallium en présence
de zinc et de cadmium

Une solution ayant la composition suivante :

	Cd	6,3 g/l
30	As	0,82 g/l
	Zn	2,1 g/l
	Tl	0,34 g/l
	Fe	0,022 g/l
35	Anions	mélange d'ions bisulfite (en équilibre avec l'acide sulfureux), sulfate, bisulfate et chlorure
		5 g/l

est mise en contact avec une résine IMAC GT 73 dans les conditions suivantes :

- 100 ml de la solution ci-dessus pour 20 ml de résine température ambiante
- pH initial : 2,07
- 5 - pH final : 1,98.

L'analyse de la solution obtenue donne les résultats suivants :

- Tl : 0,057 g/l, soit 1,41 g/l sur la résine
- Cd : 5 g/l, soit 6,5 g/l sur la résine
- 10 As : non détecté, soit environ 4 g/l sur la résine.

Cette solution est remise en contact avec de la résine dans les conditions suivantes :

- 100 ml de la solution ci-dessus pour 20 ml de résine température ambiante
- 15 - pH initial : 1,98
- pH final : 1,87.

Après le deuxième contact, l'analyse de la solution donne les résultats suivants :

- Tl : 0,006 g/l, soit 0,26 g/l sur la résine
- 20 Cd : 3,4 g/l, soit 8 g/l sur la résine.

Le coefficient de partage apparent varie beaucoup entre les deux contacts puisqu'il est pour le thallium de 25 lors du premier contact et de 43 pour le second, alors qu'il est pour le cadmium de 1,3 pour le premier et de 2,3 pour le second.

- 25 Le coefficient de sélectivité entre cadmium et thallium en revanche ne varie pas puisqu'il est de 19 dans le premier cas et de 18,4 dans le second.

Le zinc n'est pas fixé.

Chaque essai a été réalisé avec de la résine vierge.

30

EXEMPLE 2

Séparation de thallium

Fixation du thallium

Une solution ayant la composition suivante :

	Tl	240 mg/l
35	As	270 mg/l

anions

mélange d'ions bisulfite (en équilibre avec l'acide sulfureux), sulfate et bisulfate

est mise en contact avec une résine IMAC GT 73 dans les conditions :

- 5
- vitesse de percolation : 6 BV/heure
 - volume total percolé : 50 BV
 - pH initial : 8

Après percolation, la solution contient moins de 1 mg/litre de thallium et la résine a fixé 13 g/l de thallium.

10 Elution de la résine

L'élution est effectuée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant 20 g/l de H_2SO_4 .

La solution après élution contient 5,5 g/l de Tl, correspondant à un rendement d'élution de 91%.

15 Cémentation du thallium sur plaque de zinc

Le rendement est supérieur à 99% après 1 heure à pH 3.

EXEMPLE 3

Fixation du thallium sur résines .Essai comparatif

Les essais ont été effectués sur les 2 résines suivantes :

- 20
- résine vendue sous la dénomination IMAC TMR (groupement thiol -S-H) commercialisée par la Société Duolite ;
 - résine vendue sous la dénomination LEWATIT TP 214 commercialisée par la Société Bayer

25 thiourée :

$$\begin{array}{c} H_2N \\ | \\ C = S \end{array}$$

$$H_2N$$

La solution traitée est une solution composée de :

Tl : 0,64 g/l SO_4^{2-} - 25,9 g/l

Cd : 1 mg/l Cl^- - 6,6 g/l

30 As : 1 mg/l pH = 9,6

l'électroneutralité est assurée par l'ion sodium

Après un contact d'une heure, à température ambiante entre 10 ml de résine et 5 litres de phase aqueuse, nous observons :

IMAC GT 73 (charge sur résine : 151 g/l
(Tl en phase aqueuse : 0,338 g/l

5

TP 214 (charge sur résine : 10 g/l
(Tl en phase aqueuse : 620 mg/l

EXEMPLE 4

10

Une solution dont la composition est la suivante :

Zn : 140 g/l (sous la forme de $ZnSO_4$)

Cd : 5 g/l (sous la forme de $CdSO_4$)

Tl : 0,26 g/l (sous la forme de Tl_2SO_4)

15 percole au travers d'une colonne de résine IMAC GT 73 à la vitesse de 5 BV/h et à température ambiante.

Deux essais ont été menés à des pH différents. Après saturation de la colonne de résine, nous avons mesuré la charge en cadmium, thallium et en zinc de la résine.

20

Résultats	Tl fixé	Cd fixé	Sélectivité
essai 1 pH = 1,5	2,57 g/l	5,94 g/l	8,3
essai 2 pH = 3	6,89 g/l	27,7 g/l	4,8

25

La sélectivité est définie par le rapport de deux facteurs $\frac{\alpha}{\beta}$ sachant que :

$$\alpha = \frac{[Tl] \Phi_{organique}}{[Tl] \Phi_{aqueuse}} \quad \beta = \frac{[Cd] \Phi_{organique}}{[Cd] \Phi_{aqueuse}}$$

30

La charge en zinc de la résine est quasi nulle après avoir chassé l'imprégnant.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour extraire et récupérer le thallium à partir d'une solution qui le contient sous forme de sels d'acides minéraux forts, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape de mise en contact de ladite solution avec une résine échangeuse d'ions présentant un groupement thiol.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la résine échangeuse d'ions présentant le groupement Thiol comporte également des groupements sulfoniques vicinaux.
3. Procédé selon la revendication 1 et 2, caractérisé par le fait que la solution contient en outre des sels choisis dans le groupe constitué par les sels de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt, de plomb, de bismuth et d'arsenic.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3 prises séparément, caractérisé par le fait que l'on maintient le potentiel redox à un niveau réducteur.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le potentiel redox est maintenu sur le diagramme potentiel redox/pH en-dessous d'une ligne variant 0,6 V à pH - 1 jusqu'à + 0,2 V à pH 6, puis - 0,1 V à pH 13.
6. Procédé selon les revendications 1 à 5 prises séparément, caractérisé par le fait que le pH est maintenu à une valeur supérieure à 1.
7. Procédé selon les revendications 3 à 6 prises séparément, caractérisé par le fait que, pour fixer sélectivement le thallium par rapport à l'arsenic, l'on fixe le pH à une valeur comprise entre 4 et 13.
8. Procédé selon les revendications 1 à 7 prises séparément, caractérisé par le fait que l'on régénère la résine en éluant le thallium au moyen d'une solution acide à un pH inférieur à environ 1.
9. Procédé selon les revendications 3 à 6 prises séparément, caractérisé par le fait que l'on régénère la résine en éluant l'arsenic au moyen d'une solution basique à un pH supérieur à 8.
10. Procédé selon les revendications 3 à 6, 8 et 9, prises séparément, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

a) fixation du thallium et de l'arsenic à un pH compris entre 1 et 3, l'arsenic et le thallium étant présents dans une solution de sulfate de zinc et/ou de cadmium

b) élution du thallium au moyen d'acide sulfurique à une normalité comprise entre 0,5 et 5

5 c) élution de l'arsenic au moyen d'une solution alcaline choisie dans le groupe des hydroxydes et des carbonates alcalins et d'ammoniums (ammoniaque, amine, tétra-alcoyl, ammonium) à un pH supérieur à 8.

11. Procédé selon les revendications 3 à 5, 8 à 9 prises
10 séparément, caractérisé par le fait que l'on sépare l'arsenic et le thallium par la séquence d'étapes suivantes :

a) mise en contact de la solution avec la résine à groupement thiol à un pH inférieur à 1

b) neutralisation partielle pour amener la solution à un
15 pH compris entre 2 à 5 et mise en contact avec un autre lit de résine du même type que le précédent

c) cémentation éventuelle du cadmium à la poudre de zinc

d) régénération de la résine chargée en arsenic dans
l'étape a) au moyen d'une solution alcaline choisie dans le
20 groupe des hydroxydes et des carbonates alcalins et d'ammoniums

e) régénération de la résine chargée en thallium dans
l'étape b) au moyen d'une élution à l'acide sulfurique à une
normalité comprise entre 0,5 et 5.

25

30

35