



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005210A3

NUMERO DE DEPOT : 09200810

Classif. Internat. : C01G

Date de délivrance le : 25 Mai 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 16 Septembre 1992 à 15H40 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : KRONOS INTERNATIONAL, INC.
Peschstrasse 5, Postfach 100720, D-5090 LEVERKUSEN 1 (REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 -
B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR ELEVER LA PURETE DU CHLORURE DE FER TECHNIQUE.

PRIORITE(S) 17.09.91 DE DEA 4130808

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 25 Mai 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Ministre d'Administration

Procédé pour élever la pureté du chlorure de fer
technique.

L'invention concerne un procédé pour isoler le chlorure de fer (II) à partir d'une suspension, qui est obtenue par empâtage d'un mélange de solides qui se forme lors de la chloration d'une matière première contenant du
5 titane et du fer et qui contient en substance du chlorure de fer (II), outre d'autres chlorures métalliques, de même que des constituants insolubles dans l'eau.

Le chlorure de fer (II) se forme en grandes quantités lors de la production de dioxyde de titane suivant
10 le procédé dit au chlorure. En l'occurrence, une matière première contenant du titane et du fer, par exemple du laitier de titane, est chlorée en présence de coke comme réducteur à des températures voisines de 1000°C dans un réacteur à lit fluidisé. Outre le tétrachlorure de titane,
15 il se forme ainsi également du chlorure de fer (II). Le chlorure de fer (II) est séparé conjointement avec les solides insolubles dans l'eau, en substance du coke, du dioxyde de titane et du dioxyde de silicium qui n'ont pas réagi, de même que d'autres chlorures métalliques, dans un
20 cyclone agencé en aval, hors du gaz quittant le réacteur. Le mélange séparé est appelé aussi poussière du cyclone. Le traitement onéreux de la poussière du cyclone est décrit, par exemple, dans le brevet USA n° 3 867 515.

Il est connu aussi d'utiliser une solution de
25 chlorure de fer (II) comme agent de précipitation et de floculation lors de l'épuration des eaux usées (Wassertechnische Information der KRONOS TITAN-GMBH, FERROFLOC®). Par empâtage de la poussière du cyclone dans de l'eau et séparation des constituants insolubles dans
30 l'eau, on obtient une solution qui contient principalement du chlorure de fer (II), mais, en outre, aussi du chlorure d'aluminium, du chlorure de manganèse, du chlorure de magnésium, du tétrachlorure de zirconium et des

oligo-éléments. Lorsqu'une telle solution de chlorure de fer (II) doit être utilisée pour l'épuration des eaux usées et le conditionnement des boues, il faut veiller à ce que la présence de quantités d'oligo-éléments, qui est
5 inévitable en raison de la composition de la matière première, ne fasse pas, par le détour des agents chimiques, apparaître dans les eaux usées des constituants qui suscitent, à leur tour, des problèmes d'élimination. Les teneurs en chrome et en vanadium sont, dans ce cas,
10 particulièrement critiques.

A la base de l'invention est le problème de préparer à partir de la solution des chlorures métalliques, un chlorure de fer (II) aussi pur que possible; en particulier, les teneurs en chrome et en vanadium doivent
15 être réduites.

Le problème est résolu par le procédé énoncé ci-dessus, qui est caractérisé par les stades suivants :

a) empâtage du mélange de solides par addition d'eau ou d'acide chlorhydrique dilué, la quantité de liquide
20 ajoutée étant mesurée de façon que la concentration en fer de la suspension se situe dans un domaine déterminé au préalable;

b) élimination des constituants insolubles dans l'eau de la suspension par filtration;

25 c) évaporation sous vide de la solution filtrée, mais uniquement dans la mesure où il n'en résulte pas encore une cristallisation des chlorures;

d) refroidissement de la solution filtrée, au moins initialement sous vide, de façon que le chlorure de
30 fer (II) se dépose en cristaux;

e) séparation des cristaux hors de la liqueur mère;

f) lavage des cristaux.

Les paramètres opératoires favorables du procédé
35 sont indiqués dans les sous-revendications.

Le procédé conforme à l'invention permet de

préparer à partir de la poussière du cyclone, qui se forme en grandes quantités lors de la production du dioxyde de titane suivant le procédé au chlorure, de façon simple, un agent chimique pur qui se prête à l'épuration de l'eau et
5 au conditionnement des boues. Le traitement économique de la poussière du cyclone est d'un poids décisif pour l'économie de la production du dioxyde de titane.

En plus de l'économie, la sécurité d'exécution du procédé est particulièrement importante. Avec les grandes
10 quantités de poussière du cyclone qui sont toujours formées, le traitement doit être assuré sans perturbation à long terme. Les intervalles préférés indiqués dans les sous-revendications comprennent un certain jeu de sécurité, de sorte que, même lors de fluctuations inévitables des
15 paramètres, le domaine de sécurité n'est pas encore franchi. L'homme de métier devra évidemment exécuter quelques essais d'orientation avant d'établir les conditions d'exploitation pour des matières premières différentes.

D'autres points de vue importants dans le procédé conforme à l'invention sont la dépense d'appareillage
20 relativement modeste et la consommation économe de l'énergie.

On obtient avec le procédé un chlorure de fer (II) cristallin en gros grains; la grosseur du grain est
25 décisive pour ce produit, parce qu'au cas contraire, une augmentation de la pureté par lavage serait à peine possible.

Le procédé est davantage illustré et décrit, à titre d'exemple, ci-après.

30 La quantité d'eau qui est ajoutée lors de l'empâtage de la poussière du cyclone est régie par la concentration en fer de la suspension. De préférence, une concentration en fer (II) d'environ 11% sera ajustée dans la solution débarrassée des substances insolubles dans
35 l'eau. De la sorte, la consommation d'énergie lors de l'évaporation ultérieure est réduite au minimum.

Pour l'amorçage de la cristallisation sélective du chlorure de fer (II), la solution hors de laquelle les constituants insolubles dans l'eau ont été séparés est d'abord évaporée sous vide. Ce stade, qui est d'importance
5 pour l'appauvrissement en chrome et en vanadium, doit être exécuté dans des conditions définies. Dans un domaine de pression de 260 à 290 mbars et à une température d'environ 87°C, le chlorure de fer (II) ne précipite pas encore, si la concentration en fer n'excède pas 14%. Le condensat de
10 l'évaporation est renvoyé à l'empâtage et/ou utilisé pour le lavage des cristaux de chlorure de fer (II) séparés.

Lors du refroidissement sous vide en aval, le chlorure de fer (II) cristallise à l'état de tétrahydrate en gros cristaux recherchés. Il est opportun d'interrompre
15 le refroidissement à environ 40°C, parce qu'au cas contraire, en raison de l'évaporation de trop de HCl hors de la solution, les sels de titane et de zirconium s'hydrolysent.

Pour augmenter davantage le rendement de la
20 cristallisation et ne pas évaporer davantage de HCl hors de la solution, la cristallisation est réalisée à un deuxième stade par refroidissement indirect jusqu'à environ 20°C.

Les cristaux de chlorure de fer (II) en grains relativement gros sont, de préférence, séparés de la liqueur
25 mère à l'aide d'une centrifugeuse. Par lavage des cristaux de chlorure de fer (II), leur pureté peut être notablement augmentée, mais la haute solubilité des cristaux est un inconvénient. Il s'est révélé particulièrement favorable d'utiliser pour le lavage des cristaux, le condensat acide
30 formé lors de l'évaporation. Une quantité de 10 à 15% du condensat, rapportée au sel non lavé, donne déjà un effet d'épuration notable. Cette quantité semble être un optimum entre l'effet d'épuration et l'obtention d'une quantité aussi grande que possible des cristaux de chlorure de
35 fer (II) très solubles.

Le procédé conforme à l'invention permet, de

façon économique, d'atteindre un facteur d'appauvrissement pour le chrome de 87 et pour le vanadium de 96, par rapport à la teneur en fer.

EXEMPLE 1.-

5 On empâte des résidus de chloration (poussière du cyclone) qui se forment lors de la chloration de laitiers contenant du titane, dans de l'acide chlorhydrique à 2-2,5% à une teneur en fer en solution de 11%. On sépare au
10 filtre-presse à membrane les substances insolubles dans l'eau, comme le coke, le quartz et le dioxyde de titane. La solution limpide contient sous forme de chlorures les éléments suivants :

	Fer	10,96%
	Aluminium	0,64%
15	Manganèse	1,40%
	Vanadium	0,28%
	Chrome	0,14%
	Magnésium	0,74%
	Niobium	0,10%
20	Zirconium	0,18%
	Sodium	0,40%
	Titane	0,10%
	HCl	2,20%

25 On concentre 100 kg de cette solution dans une cuve d'évaporation sous 270 mbars et à 86°C jusqu'à une teneur en fer de la solution de 13,5%. Il se forme ainsi 18,7 kg de condensat ayant une teneur en HCl de 8,3% et 81,3 kg de solution de chlorure exempte de cristaux.

30 On pompe la solution évaporée dans une cuve à agitateur équipée d'un échangeur de chaleur et d'un raccord à vide. Dans les 100 minutes, la température baisse de 86°C à 40°C, tandis que le vide est entretenu. La pression finale est de 27 mbars. Au terme du refroidissement sous vide, on obtient à nouveau 4,4 kg de condensat à 4,4% de HCl et

76,9 kg de suspension de sel. On refroidit ensuite davantage la suspension de sel en 77 minutes sous la pression normale par échange de chaleur indirect de 40°C jusqu'à 20°C.

On sépare le chlorure de fer (II) (tétrahydrate) en gros cristaux de la liqueur mère dans une centrifugeuse à racle ($G = 450$) et on le lave avec 4,3 kg de condensat acide du stade d'évaporation. On obtient 28,9 kg de sel. La granulométrie est caractérisée par la valeur $d_{36,8\%} = 0,45$ mm. Le sel est déjà sensiblement plus pur, comme le montrent les résultats analytiques suivants :

	Fer	25,3%
	Aluminium	0,03%
	Manganèse	2,5%
	Vanadium	0,01%
15	Chrome	0,006%
	Magnésium	0,03%
	Niobium	0,01%
	Zirconium	0,06%
	Sodium	0,42%
20	Titane	0,01%

Il ne contient pas de produits d'hydrolyse insolubles dans l'eau. En raison de la faible teneur en chrome et en vanadium, ce produit peut être utilisé directement pour l'épuration de l'eau. Il convient aussi parfaitement pour la fabrication de supports magnétiques.

EXEMPLE 2.-

On évapore la solution de chlorure filtrée décrite dans l'exemple 1 sous une pression de 270 mbars jusqu'à 88°C. La solution évaporée contient du sel finement cristallin. On conduit la cristallisation, la séparation et le lavage comme dans l'exemple 1. La grandeur caractéristique $d_{36,8\%}$ pour le spectre granulométrique est de 0,25 mm plus petite que dans l'exemple 1. La teneur en chrome est de 0,018% et celle en vanadium de 0,03%. La

solution ne contient pas de produits d'hydrolyse insolubles dans l'eau. En raison de la teneur en chrome et en vanadium beaucoup plus élevée, ce sel ne convient pas pour l'épuration de l'eau.

5 EXEMPLE 3.-

A la différence de l'exemple 2, on refroidit la solution concentrée en 118 minutes sous vide jusqu'à 35°C (ce qui correspond à 21 mbars). Il se forme ainsi 4,7 kg de condensat à 5,69% de HCl. En raison du plus fort prélèvement
10 de HCl, l'hydrolyse du titane et du zirconium commence. On refroidit la suspension de sel davantage par échange de chaleur indirect jusqu'à 20°C et on en poursuit le traitement comme dans l'exemple 1. Le sel ayant $d_{36,8\%} = 0,4$ mm contient, outre 0,017% de chrome et 0,02% de
15 vanadium, aussi 0,18% de produit d'hydrolyse insoluble dans l'eau. Celui-ci consiste pour 73% en composés du zirconium et pour 27% en composés du titane.

On peut se débarrasser de manière connue de la liqueur mère provenant de la cristallisation en l'utilisant
20 pour un grillage. Grâce au procédé spécial conforme à l'invention, on obtient à partir d'un produit de rebut, dont il est onéreux et difficile de se débarrasser, un produit précieux pour le traitement de l'eau.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1.- Procédé pour isoler le chlorure de fer (II) à partir d'une suspension, qui est obtenue par empâtage d'un mélange de solides qui se forme lors de la chloration d'une matière première contenant du titane et du fer et qui contient en substance du chlorure de fer (II), outre d'autres chlorures métalliques, de même que des constituants insolubles dans l'eau, caractérisé par les stades suivants :
- 5 a) empâtage du mélange de solides par addition d'eau ou d'acide chlorhydrique dilué, la quantité de liquide ajoutée étant mesurée de façon que la concentration en fer de la suspension se situe dans un domaine déterminé au préalable;
- 10 b) élimination des constituants insolubles dans l'eau de la suspension par filtration;
- 15 c) évaporation sous vide de la solution filtrée, mais uniquement dans la mesure où il n'en résulte pas encore une cristallisation des chlorures;
- 20 d) refroidissement de la solution filtrée, au moins initialement sous vide, de façon que le chlorure de fer (II) se dépose en cristaux;
- e) séparation des cristaux hors de la liqueur mère;
- 25 f) lavage des cristaux.
- 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, lors de l'empâtage, la quantité de liquide est réglée de façon qu'une teneur en fer de 8 à 11,5% soit ajustée dans la solution filtrée.
- 30 3.- Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le filtrat est évaporé dans le domaine de pression de 260 à 290 mbars à des températures jusqu'à 87°C sans qu'une teneur en fer de 14% soit franchie par excès.
- 35 4.- Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le refroidissement n'est exécuté à une

première étape sous vide que jusqu'à une température intermédiaire, après quoi suit une deuxième étape de refroidissement par évacuation indirecte de chaleur.

5 5.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la température intermédiaire est d'environ 40°C.

6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la séparation des cristaux hors de la liqueur mère est effectuée avec une
10 centrifugeuse.

7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le lavage des cristaux est effectué avec environ 10 à 15% en poids du condensat acide provenant du processus d'évaporation, par
15 rapport au sel non lavé.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9200810
BO 3820

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	GB-A-877 066 (KESTNER EVAPORATOR AND ENGINEERING CO) * page 2, colonne de droite; revendications 1-4 * ---	1,2,6	C01G49/10
A	DE-A-3 521 632 (METALLGESELLSCHAFT) * le document en entier * -----	1,2,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C01G C22B
Date d'achèvement de la recherche 25 FEVRIER 1993		Examineur libberecht-verbeeck	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant			

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

BE 9200810
BO 3820

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

25/02/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-877066		Aucun	
DE-A-3521632	18-12-86	AU-B- 577951 AU-A- 5872786	06-10-88 18-12-86