



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006509A3

NUMERO DE DEPOT : 09200826

Classif. Internat. : C22B

Date de délivrance le : 04 Octobre 1994

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 22 Septembre 1992 à 15H35 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : KRONOS TITAN GMBH
Peschstrasse 5, POSTFACH 10 07 20, D-51307 LEVERKUSEN(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 OBTENIR DES PRODUITS SUSCEPTIBLES D'EVACUATION AUX DECHETS A PARTIR DE CHLORURES METALLIQUES SANS FRACTIONS INERTES.

PRIORITE(S) 23.09.91 DE DEA 4131577

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 04 Octobre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

Procédé pour obtenir des produits susceptibles
d'évacuation aux déchets à partir de chlorures
métalliques sans fractions inertes.

L'invention concerne un procédé pour convertir d'une façon permettant l'évacuation aux déchets les chlorures métalliques, qui se forment comme poussière du cyclone lors de la fabrication du dioxyde de titane suivant
5 le procédé au chlorure, par empâtage la poussière du cyclone dans de l'eau et/ou un acide, de sorte que les chlorures métalliques se dissolvent, séparation des constituants inertes de la poussière du cyclone hors de la suspension à une première étape de séparation, précipitation sélective
10 des métaux à l'état d'hydroxydes métalliques par élévation progressive du pH du filtrat de la suspension jusqu'à une valeur inférieure à 12 et conversion des hydroxydes métalliques précipités, séparés à une deuxième étape de séparation, en un gâteau de filtration susceptible
15 d'évacuation aux déchets.

Lors de la production industrielle du tétrachlorure de titane, un minerai contenant du titane, par exemple de l'ilménite, du laitier, du rutile synthétique ou du rutile naturel est chloré en présence de coke comme
20 réducteur à des températures voisines de 1000°C dans un réacteur à lit fluidisé (document USA 4 961 911). En plus du tétrachlorure de titane, qui est le produit de réaction souhaité, les impuretés contenues dans le minerais sont également chlorées de façon continue et il se forme en
25 particulier du chlorure de fer (II) (mais pas de chlorure de fer (III)). Le mélange quittant le réacteur contient en plus de tétrachlorure de titane, des chlorures métalliques à point d'ébullition supérieur, des constituants à point d'ébullition inférieur, comme du monoxyde de carbone, du
30 dioxyde de carbone, de l'oxysulfure de carbone, du chlorure d'hydrogène et des solides "inertes", en particulier de la poussière de coke, ainsi que du dioxyde de silicium et du

dioxyde de titane.

Les chlorures à haut point d'ébullition sont condensés par refroidissement et séparés en même temps que les solides inertes dans un cyclone hors du courant de gaz.

- 5 Le produit qui se rassemble dans le cyclone est appelé ci-après poussière du cyclone et la qualification de chlorure résiduel ou chlorure de rebut est également en usage pour ce produit.

- 10 La poussière du cyclone est soumise à un traitement ultérieur suivant l'un des procédés connus ci-après :

- empâtage et filtration: le filtrat (une solution contenant essentiellement du chlorure de fer (II)) est, par exemple, propre au conditionnement des boues lors
15 du traitement des eaux usées, c'est-à-dire est un produit commercable; le résidu de filtration contenant du coke est susceptible d'évacuation aux déchets ou est, par exemple, exploitable comme combustible;

- empâtage, neutralisation et filtration; les
20 divers chlorures métalliques sont convertis à l'état d'hydroxydes en une forme solide insoluble dans l'eau et donnent conjointement avec les substances inertes de la poussière du cyclone un gâteau de filtration facile à filtrer et non thixotrope qui se prête à l'évacuation aux
25 déchets (document USA 3 655 344).

- neutralisation à sec et transformation en pellets (document DE 27 36 622 A1); en raison des exigences actuellement très sévères sur les substances à évacuer aux déchets, une telle évacuation n'entre actuellement plus en
30 compte.

- Le document EP 390 293 A1 décrit un procédé de conversion sélective des chlorures métalliques, au cours duquel les chlorures métalliques mis en solution sont séparés à un premier stade des constituants inertes, après
35 quoi les hydroxydes métalliques, qui devront être séparés et débarrassés de l'eau, sont précipités sélectivement de la solution séparée par addition d'agents basiques dans

l'intervalle de pH de 3,5 à 4. A ce stade, il n'est cependant pas fait allusion à une grosse difficulté : les hydroxydes métalliques précipités et préparés qui sont isolés sans substance inerte hors de la suspension sont
5 thixotropes et ne peuvent être abandonnés sur un dépôt de déchets.

A la base de l'invention est le problème de trouver un procédé pour la conversion de la poussière du cyclone suivant lequel les constituants inertes peuvent
10 avoir été séparés et les chlorures métalliques peuvent être amenés sous une forme qui permet l'évacuation aux déchets.

La solution du problème résulte d'un procédé du genre décrit ci-dessus et est caractérisée en ce que la précipitation sélective est exécutée de façon que le pH du
15 filtrat de la suspension de 5,0 n'est franchi vers le haut qu'après l'addition d'un agent d'oxydation dans le domaine de pH de 4,2 à 5.

Des formes de réalisation avantageuses du procédé sont décrites dans les revendications dépendantes.

20 Les avantages particuliers du procédé conforme à l'invention tiennent au fait qu'on n'utilise pas les constituants inertes de la poussière du cyclone pour obtenir un produit propre à l'évacuation aux déchets, de sorte que la quantité du gâteau de filtration qui se forme est
25 notablement réduite, ce qui est un grand avantage en raison de la limitation de l'espace de dépôt, mais qu'on peut les utiliser comme matières premières dans d'autres procédés chimiques et que malgré tout, le gâteau de filtration obtenu dans le procédé n'est pas thixotrope mais susceptible
30 d'évacuation aux déchets.

Le point décisif dans le procédé conforme à l'invention devrait être une oxydation partielle du fer bivalent lors de la "maturation" simultanée du filtrat de la suspension dans des conditions spéciales, de sorte que
35 par la suite, tous les hydroxydes métalliques sont déposés ou transformés par l'élévation du pH en une forme qui permet une évacuation aux déchets sur une grande échelle. Il semble

que lors du repos ou pendant l'oxydation, les hydroxydes sinon difficiles à filtrer de l'aluminium, du titane, du chrome, du vanadium, du zirconium et du niobium, qui se forment déjà tous à un $\text{pH} \leq 4,5$, subissent une maturation
5 telle que par après lors de l'ajustement du filtrat de la suspension à un pH du domaine jusqu'à 10 les grandes quantités surtout d'hydroxyde de fer soient précipitées "sur" les hydroxydes déjà formés, ce qui semble avoir pour
10 conséquence que même sans les constituants inertes que sont le coke, le dioxyde de titane et le dioxyde de silicium, il se forme un solide facile à filtrer non thixotrope.

Suivant un mode opératoire avantageux, la suspension doit être diluée au point que la teneur en fer soit inférieure à 20 g par litre.

15 Lors du traitement oxydant dans le domaine de pH entre 4 et 5, une admission d'air est particulièrement préférée, en ordre de grandeur, par m^3 de suspension, 20 m^3 normaux d'air devraient être introduits en une durée de 10 à 100 minutes.

20 Dans l'exemple suivant, le procédé est décrit plus en détail et comparé à des procédés connus.

Une poussière du cyclone, qui se forme dans l'exploitation d'un réacteur de chloration consommant du laitier comme matière première, est composée de la façon
25 suivante (la quantité est rapportée à une tonne de dioxyde de titane) :

241 de chlorure de fer (II)

137 kg de chlorures de manganèse, d'aluminium, de vanadium,
de zirconium, de chrome, de niobium, de titane, de

30 magnésium et de calcium

115 kg de coke

18 kg de dioxyde de silicium

56 kg de dioxyde de titane

On empâte 0,66 tonne de cette poussière du
35 cyclone dans 1 m^3 d'eau usée acide; le pH est inférieur à 1. Une telle suspension est le produit de départ pour les trois modes opératoires suivants (I-III).

Procédé I (état connu de la technique)

La suspension d'origine est diluée dans le rapport de 1:1 avec un supplément d'eaux usées acides disponibles dans l'usine et est amenée à un pH de 10 avec
5 du lait de chaux; les hydroxydes formés sont séparés conjointement avec les constituants inertes dans un filtre-presse.

Procédé II (état connu de la technique)

Les constituants inertes sont séparés sur un
10 filtre-presse à membranes de la suspension acide d'origine et le filtrat de la suspension est dilué à peu près dans le rapport de 1:1. Ensuite, les chlorures métalliques sont précipités sous la forme d'hydroxydes par addition de chaux. Ils se présentent sous forme très finement divisée. Des
15 difficultés notables accompagnent la filtration; le résidu de filtration est thixotrope et est impropre à l'évacuation aux déchets.

Procédé III (conforme à l'invention)

Les constituants inertes sont séparés comme dans
20 le procédé II et si le filtrat de la suspension est traité conformément à l'invention, les solides précipités ne sont plus thixotropes, mais susceptibles d'évacuation aux déchets.

Le temps de maturation dans des conditions
25 oxydantes dans un domaine de pH inférieur à 5 est caractéristique pour le procédé conforme à l'invention. Lors d'expériences en marche discontinue, quelques centaines de m³ normaux d'air sont insufflés en un temps de l'ordre d'une heure dans environ 20 m³ de filtrat. Le tableau donne des
30 indications sur les différents paramètres opératoires. La fraction de substance sèche dans le gâteau de filtration suivant le procédé III est en fait un peu plus petite que dans le procédé I. Le gâteau de filtration peut cependant être évacué même sans fraction inerte à un dépôt de déchets.
35 Il faut à peu près 40% d'espace de dépôt en moins lorsque les constituants inertes ne doivent pas être évacués simultanément. En outre, le procédé est d'autant plus

économique que les substances utiles des constituants inertes de la poussière du cyclone peuvent être recyclées au procédé au chlorure ou être utilisées avec avantage dans d'autres procédés.

09200826

09200826

7

Procédé	I (Etat connu)	II (Etat connu)	III (Invention)			
			1	2	3	4
Variante						
Paramètres opératoires lors de la maturation oxydante :						
Dilution du filtrat de la suspension à une teneur en Fe (g/l)	27,7	22,0	22,0	20,5	21,3	20,0
Quantité du filtrat de la suspension (m ³)	-	-	21,5	21,0	21,4	20,0
pH avant l'oxydation	-	-	4,5	4,9	4,7	4,6
Air introduit (m ³ N/h)	-	-	350	380	400	410
Temps de séjour (h)	-	-	1,0	1,5	1,0	1,5
Température (°C)	-	-	40	40	40	40
Fraction de Fe ³⁺ après oxydation, sur base Fe _{tot} , en %	-	-	11	14	16	19
pH en fin de précipitation	9,5	10,0	10,1	10,2	10,4	10,4

Procédé	I (Etat connu)	II (Etat connu)	III (Invention)			
Gâteau de filtration :						
quantité (kg/t de TiO ₂)	1031	900	600	595	590	587
Matière sèche (% p)	46,5	26,5	37,7	38,4	38,6	39,0
Teneur en chlorure dans le gâteau de filtration (% p)	4,0	4,6	4,0	3,9	3,7	3,6
Etat du gâteau de filtration	solide	thixo.	solide	solide	solide	solide
Aptitude à l'évacuation aux déchets	propre	impropre	propre	propre	propre	propre

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

1.- Procédé pour convertir d'une façon permettant l'évacuation aux déchets les chlorures métalliques, qui se forment comme poussière du cyclone lors de la fabrication du dioxyde de titane suivant le procédé au chlorure, par empâtage de la poussière du cyclone dans de l'eau et/ou un acide, de sorte que les chlorures métalliques se dissolvent, séparation des constituants inertes de la poussière du cyclone hors de la suspension à une première étape de séparation, précipitation sélective des métaux à l'état d'hydroxydes métalliques par élévation progressive du pH du filtrat de la suspension jusqu'à une valeur inférieure à 12 et conversion des hydroxydes métalliques précipités, séparés à une deuxième étape de séparation, en un gâteau de filtration susceptible d'évacuation aux déchets, caractérisé en ce que la précipitation sélective est exécutée de façon que le pH du filtrat de la suspension de 5,0 n'est franchi vers le haut qu'après l'addition d'un agent d'oxydation dans le domaine de pH de 4,2 à 5.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que pendant ou après l'addition de l'agent d'oxydation un temps de séjour est respecté avant que le pH de 5 soit franchi.

3.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le temps de séjour est de 10 à 100 minutes.

4.- Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que de l'air est introduit comme agent d'oxydation.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la température du filtrat de la suspension est d'au moins 40°C pendant le temps de séjour.

6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le filtrat de la suspension est dilué au point que la concentration en fer

est ensuite inférieur à 20 g par litre.

A B R E G E

Procédé pour obtenir des produits susceptibles
d'évacuation aux déchets à partir de chlorures
métalliques sans fractions inertes.

En vue de la conversion des chlorures métalliques, qui se présentent sous forme de poussière du cyclone dans la fabrication du dioxyde de titane par le procédé au chlorure, on propose, après la séparation des constituants inertes, en particulier du coke, d'exécuter une précipitation sélective et d'intercaler une phase de maturation dans des conditions oxydantes. Chose surprenante, le résidu formé d'hydroxydes métalliques, même sans constituants internes, n'est pas thixotrope. La quantité à évacuer est réduite à peu près de moitié.



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

BO 3826
BE 9200826

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)
Y,D	EP-A-0 390 293 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPIJ B.V.) 3 Octobre 1990 * revendications *	1,4	C22B34/12 C22B7/02
Y	GB-A-2 051 765 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION) 21 Janvier 1981 * revendications 1,4 *	1,4	
A,D	US-A-3 655 344 (MITCHELL ET AL.) 11 Avril 1972		
A	EP-A-0 149 501 (PELT&HOOPYKAAS B.B.) 24 Juillet 1985		
A	GB-A-2 017 670 (OUTOKUMPU OY) 10 Octobre 1979		
A	FR-A-2 336 484 (VON ROLL AG) 22 Juillet 1977		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C22B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 Avril 1994		Wittblad, U	
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.**

**B0 3826
BE 9200826**

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.

19-04-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0390293	03-10-90	AU-B- 624691	18-06-92
		AU-A- 5224090	04-10-90
		DE-T- 69002664	02-12-93
		JP-A- 2285038	22-11-90
		US-A- 5271910	21-12-93

GB-A-2051765	21-01-81	EP-A- 0021809	07-01-81
		JP-A- 56022603	03-03-81

US-A-3655344	11-04-72	AUCUN	

EP-A-0149501	24-07-85	NL-A- 8400107	01-08-85
		NL-A- 8401797	02-01-86
		AU-A- 3762985	18-07-85
		JP-A- 60216900	30-10-85
		US-A- 4601832	22-07-86

GB-A-2017670	10-10-79	AT-B- 367800	26-07-82
		DE-A,C 2911855	11-10-79
		FR-A,B 2421951	02-11-79
		JP-C- 1387201	14-07-87
		JP-A- 55011187	25-01-80
		JP-B- 61053414	18-11-86
		SE-B- 444579	21-04-86
		SE-A- 7902955	05-10-79

FR-A-2336484	22-07-77	AUCUN	
