

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 733 437

②① N° d'enregistrement national : **95 05298**

⑤① Int Cl[®] : B 01 D 57/00, H 05 H 1/46

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.04.95.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : AUBERT BRUNO — FR.

⑦② Inventeur(s) :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 31.10.96 Bulletin 96/44.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ **PROCEDE DE SEPARATION D'ELEMENTS CHIMIQUES PAR FORMATION DE COMPOSES VOLATILS AVEC
UN GAZ EXCITÉ DANS UN PLASMA FROID ET DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE.**

⑤⑦ Le procédé décrit consiste à exciter un gaz dans une
décharge ou un plasma froid pour former des espèces ré-
actives, aussi appelées radicaux, qui sont mises en
contact avec le produit contenant les éléments à séparer,
disposé dans un premier réacteur. Le gaz excité va réagir
sélectivement avec un élément du dit produit en formant un
composé volatil. Ce composé volatil est alors extrait et di-
rigé vers un second réacteur où il est condensé ou décom-
posé afin de piéger le dit élément et recycler le gaz.

FR 2 733 437 - A1



-1-

La présente invention a pour objets un procédé de séparation d'éléments chimiques contenus dans divers produits tels que des déchets, des cendres ou dans des matières premières tels que terres ou minerais.

5 Ledit procédé convient, comme cela va ressortir de son descriptif, pour la dépollution des terres contaminées par des métaux lourds, pour l'extraction minière ou pour la récupération d'éléments chimiques comme le cadmium, le nickel..., dans des résidus d'épuration de fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères (aussi appelés cendres
10 volantes).

Jusqu'à présent, lorsqu'on souhaitait extraire un élément parmi d'autres dans un produit, déchet ou minerais, il était nécessaire de recourir soit à un traitement chimique soit à un traitement thermique.

15 En ce qui concerne les procédés chimiques tel qu'une mise en solution suivie d'une extraction liquide/liquide, d'une cristallisation d'un échange d'ions ou d'une diffusion avec des membranes, des effluents secondaires sont générés en quantité importante et les installations nécessaires sont coûteuses tant du point de vue de
20 l'investissement que de l'exploitation.

En ce qui concerne les traitements thermiques tel qu'une évaporation, sublimation ou distillation, le chauffage à haute température de mélanges d'oxydes métalliques par exemple, conduit le plus souvent à une corrosion du four ou du creuset pouvant aller
25 jusqu'à la destruction de ces derniers. Les coûts de fonctionnement sont en outre élevés puisqu'il faut en moyenne 1KWH/KG pour fondre un mélange d'oxydes métalliques à 1100°C.

Il est développé de même, des procédés biologiques dans lesquels

-2-

sont mis en oeuvre des bactéries spécifiques à un corps à extraire et dont l'efficacité dépend fortement des conditions de température et de PH. Ces procédés ne conviennent donc pas pour l'extraction de plusieurs éléments dans des mélanges complexes de compositions variables.

5 Plus récemment, ont été mis en oeuvre des procédés d'extraction grâce à des plasmas froids, notamment sous micro-ondes, mais seulement pour enlever une partie d'un produit constitué d'un seul élément. C'est par exemple le cas dans la gravure en micro-électronique: le silicium est ôté là où il n'y a pas de masque grâce à un gaz de type fluoré qui
10 forme un composé volatil avec le dit silicium. Toutefois cette technique nécessite de trouver un gaz spécifique pour chaque élément, ne s'applique pas à tous les éléments et doit être réalisée sous vide.

Le procédé, objet de la présente invention, permet quant à lui
15 d'extraire une grande quantité d'éléments différents, mélangés ou non, avec le même gaz qui de surcroît n'est ni toxique ni corrosif et peu coûteux.

Ce procédé permet en outre de produire des composés inconnus jusqu'à présent permettant de multiples applications. Ce nouveau
20 procédé consiste à former des composés volatils avec le ou les éléments à extraire disposés dans un premier réacteur, grâce à un gaz mis hors d'état d'équilibre thermodynamique. Ces composés volatils sont ensuite extraits et dirigés vers un second réacteur destiné à décomposer les dits composés volatils afin de récupérer d'une part
25 l'élément extrait et d'autre part le gaz qui peut être recyclé.

On utilise avantageusement comme gaz réactif du dioxyde de carbone excité dans une décharge électrique, hautes fréquences (comprises entre 1 MHz et 300 MHz) ou micro-ondes (comprises entre 300 MHz et 30 GHz).

-3-

Le dioxyde de carbone se décompose ainsi à température ambiante en espèces radicalaires de type monoxyde de carbone excité (CO°).

Ces radicaux vont réagir sélectivement sur l'élément à extraire, en fonction du niveau d'énergie injecté dans le gaz et de la température du réacteur.

Dans un premier temps, les oxydes sont réduits compte tenu du caractère très réducteur du monoxyde de carbone excité. Rapidement après, le métal ainsi formé va réagir avec plusieurs autres radicaux de monoxyde de carbone pour former un carbonyle métallique.

En fonction de la température du réacteur, le carbonyle formé peut se trouver sous forme vapeur et donc être aspiré vers un deuxième réacteur dans lequel on maintient des conditions de température et de pression de manière soit à décomposer le carbonyle en le métal qui condense et le gaz qui est recyclé, soit à condenser le carbonyle en vue d'un usage ultérieur.

L'intérêt d'utiliser la forme carbonyle est qu'il existe une grande variété de composition avec la plupart des métaux. D'autre part, les carbonyles ont des températures d'ébullition proches de la température ambiante ce qui permet de traiter des matériaux à relativement basse température et donc de réduire la consommation énergétique.

Toutefois, la formation de carbonyles métalliques tel que par exemple le carbonyle d'or, nécessite de mettre en oeuvre des températures et des pressions très élevées (environ 200°C et 200 bars d'après l'Encyclopédie des Gaz éditée par l'Air Liquide).

C'est là que l'utilisation d'une décharge, plus communément appelée plasma froid, trouve toute sa justification. En effet, il est possible, grâce aux radicaux libres extrêmement réactifs formés dans le

-4-

plasma, de synthétiser des carbonyles à température ambiante et à basse pression (sous vide ou à pression atmosphérique).

A titre d'exemple, on donne ci-après une liste non exhaustive de carbonyles:

5 $\text{Se}(\text{CO})$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$,
 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, $\text{Ru}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,
 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$,
 $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$.

La plupart de ces carbonyles ont des températures d'ébullition
 10 inférieures à 150°C environ à pression atmosphérique. D'autre part, ces
 températures d'ébullition sont distinctes les unes des autres ce qui
 permet de réaliser une séparation sélective de chaque élément en
 ajustant la température et la pression du réacteur pour chaque élément
 à séparer.

15 Toutefois, dans le cas de deux métaux donnant des carbonyles de
 propriétés trop proches comme par exemple pour l'Osmium et le Fer, ou
 pour des éléments présentant une faible aptitude à être transformés en
 carbonyles, on ne s'interdit pas d'ajouter un peu d'halogène, tel que du
 chlore, dans le gaz principal qui est du dioxyde de carbone. En
 20 effet, grâce au chlore (Cl_2 , HCl ...), il est possible de former des
 chloro-carbonyles avec des propriétés plus différenciées comme par
 exemple $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$.

On cite ci-après l'exemple d'une terre polluée par du chrome (cas
 n°1) ainsi que l'exemple de la récupération d'éléments de la colonne
 25 2B du tableau de Mendeleïf (Zn, Hg...) dans les résidus d'épuration de
 fumées d'incinération d'ordures ménagères (cas N°2).

-5-

Cas N°1 :La figure 1 en annexe,représente un schéma du procédé.La terre polluée(3) est introduite dans le réacteur(4) cylindrique horizontal et thermostaté,sous léger vide (1 Torr environ) assuré par la pompe à vide (2).Dès que le vide requis est atteint,la pompe(2) est arrêtée et le circuit correspondant fermé.La pompe(1) est alors mise en route pour assurer une recirculation.Le réacteur(1) est ensuite mis en mouvement(rotation alternative par exemple) afin d'assurer un brassage de la terre et donc un contact intime avec le gaz réactif.

Du dioxyde de carbone est injecté via l'arrivée(10) dans un tube en quartz(7) traversant le guide d'onde TE01(6) dans lequel est maintenu un fort champ électromagnétique.Ce guide est relié à un générateur micro-ondes 2,45 GHz(5).Le gaz excité est alors rapidement dirigé,grâce à la pompe de recirculation(1), sur la terre maintenue à 50°C dans le premier réacteur(4).La réaction de formation du carbonyle de chrome s'opère rapidement dès contact du gaz excité avec la terre polluée.Il suffit alors d'extraire les vapeurs formées par la sortie(9) à l'autre extrémité du réacteur(4) et de les diriger vers un second réacteur(8) maintenu à basse température(0°C environ),pour y récupérer le carbonyle.Le traitement dure environ 30 minutes,pour une consommation énergétique très faible.

Une tonne de terre peut être ainsi traitée avec quelques M^3 de CO_2 et quelques KWH(2KWH pour le plasma micro-ondes,une dizaine de KWH pour les moteurs d'agitation ,les pompes et le système de froid).Par un procédé purement thermique de distillation par exemple,la consommation énergétique aurait été d'environ 500 KWH.

Cas N°2 :La figure 3 montre un schéma du procédé et la figure 2 montre une coupe du réacteur principal qui fonctionne cette fois à une

-6-

pression voisine de la pression atmosphérique. Les cendres volantes sont introduites dans le réacteur(1) cylindrique, horizontal et en acier fritté (donc poreux) recouvert d'un matériau diélectrique (silico-alumineux) lui-même poreux. Le réacteur(1), qui peut donc être traversé
5 par un gaz, est disposé dans une enceinte étanche métallique(2). Cette enceinte étanche(2) est munie d'une multitude de pointes métalliques(4). Le réacteur (1) et l'enceinte(2) sont isolées électriquement entr'eux et sont reliés à un générateur de tension alternative (25000 V ET 7000 Hz). Des décharges couronnes sont ainsi
10 générées entre les pointes de l'enceinte(2) et le réacteur(1), c'est à dire dans les zones(13). Du dioxyde de carbone est injecté dans l'enceinte(2) via l'arrivée(14). La pompe de recirculation(6) permet de créer une circulation au travers du réacteur poreux(1). Le dioxyde de carbone passe donc dans la zone de décharge où il est excité et
15 rencontre immédiatement après, les cendres volantes dans le réacteur(1), pour former du carbonyle de Zinc. La pompe de recirculation(6) permet de diriger les gaz formés vers le second réacteur qui est quant à lui maintenu à 100°C environ pour décomposer le carbonyle de Zinc et recycler le CO₂. Il est ainsi possible de
20 récupérer des matières à forte valeur ajoutée dans de simples cendres volantes qui de toute façon auraient été dirigées vers une décharge de déchets.

Différents auteurs ont par ailleurs déjà publié des travaux sur l'utilisation de plasmas froids pour des traitements de surfaces et
25 sur l'emploi de CO₂.

Ainsi, le brevet US 4501717 du 26 Février 1985, fait état de l'utilisation notamment de monoxyde de carbone combiné avec des plasmas froids, mais dans le but de fritter une poudre en atmosphère

-7-

réductrice, probablement pour faciliter les migrations en phase solide. Mais en aucun cas il n'est fait mention de réactions chimiques en état hors d'équilibre pour former des composés volatils. L'objectif dans ce brevet n'est pas d'extraire un élément chimique.

5 Dans le brevet français N° 9008602, qui décrit un procédé de métallisation d'une surface, il est bien question de carbonyles métalliques, mais ceux-ci sont injectés dans un plasma froid pour qu'ils soient décomposés et que le métal soit déposé sur un substrat. C'est donc une technique de dépôt qui est décrite, et de plus, l'auteur
10 doit partir de carbonyles déjà formés, alors que selon l'invention les carbonyles sont synthétisés dans le procédé.

Dans le brevet français N°9113720, il est question de plasma froid, mais c'est également une technique de dépôt qui est décrite et non pas une technique de séparation.

15 Le brevet français N°8908085 décrit lui aussi une technique de dépôt par plasma froid.

Le brevet allemand N°2508907 traite également de plasma froids mais pour du traitement de surface (nituration).

Le brevet anglais N°2192196 A décrit un procédé par plasmas froids
20 pour traiter des surfaces, mais afin d'en améliorer les propriétés (dureté), par insertion et/ou réaction avec divers éléments (B, C, N, Al, Si, P, S, Ti, V).

Le brevet français N°8805091 cite également l'utilisation de plasmas froids avec notamment du CO₂, mais là encore pour du traitement
25 de surfaces métalliques (amélioration de la résistance à la corrosion de matériaux métalliques). Il s'agit en fait d'une passivation de surface par oxydation ou réduction.

Le brevet US N°3951843 décrit un procédé sous plasma froid, pour éliminer les matières photo-résistantes dans la fabrication des semi-conducteurs, avec une composition fluorocarbonée. C'est en fait la composition du solvant qui est revendiquée.

5 Enfin, le brevet français N°8806607 décrit un procédé d'élimination des huiles et graisses de la surface d'objets, par immersion de ces derniers dans un plasma froid. Le procédé est mis en oeuvre avec O₂, N₂ ou Ar, et un gaz fluoré ou chloré. Cette technique ne s'applique donc que pour les composés organiques et c'est plutôt une
10 dégradation qui est réalisée. Certes, il y est précisé que cette technique d'élimination peut être appliquée à certains dépôts métalliques, mais il n'est précisé ni lesquels et surtout ni quels mécanismes réactionnels sont mis en jeux. En fait, il paraît douteux que les mécanismes de dégradation observés sur les matières organiques
15 puissent permettre d'éliminer des dépôts métalliques suivant le même mécanisme réactionnel. Il paraît plus vraisemblable que l'élimination observée sur certains métaux soit plus liée à la volatilisation naturelle que l'on obtient aux faibles pressions de travail indiquées (inférieure à 100 millibars). Tout ceci est confirmé par le
20 fait que dans la revendication principale de ce brevet, il est bien spécifié qu'il s'agit d'un procédé de décomposition et non pas, comme le propose la présente invention, un procédé de séparation par formation de composés volatils déterminés et spécifiques.

Enfin, il n'est pas spécifié dans ce brevet, comme dans les autres,
25 l'utilisation de dioxyde ou monoxyde de carbone comme gaz précurseurs de la formation de carbonyles pour la séparation d'éléments chimiques.

D'après l'art antérieur, il apparaît donc qu'il n'existe pas de procédé de séparation d'éléments chimiques métalliques par plasma

-9-

froid permettant de travailler sur plusieurs éléments avec un seul gaz et avec des mécanismes connus et maîtrisés pour assurer la sélectivité requise. Le procédé objet de la présente invention est en outre surprenant tant sur le plan de la variété d'éléments pouvant être
5 séparés que sur le plan de la facilité à le faire car le gaz utilisé (CO_2) est peu coûteux et non toxique, et les conditions de traitement ne sont pas contraignantes.

10

15

20

25

REVENDEICATIONS

1-Procédé de séparation d'éléments chimiques solides ou liquides, par volatilisation puis condensation des dits éléments, caractérisé en ce que la volatilisation est effectuée selectivement sur chaque élément par formation d'un composé volatil
5 entre le dit élément et un gaz excité dans une décharge électrique.

2-Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'excitation du gaz est réalisée grâce à une décharge couronne.

3-Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'excitation du gaz est réalisée avec une décharge Haute Fréquence
10 comprise entre 1 MHz et 300 MHz.

4-Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'excitation du gaz est réalisée avec une décharge micro-ondes comprises entre 300 MHz et 30 GHz.

5-Procédé suivant l'une quelconque des revendications
15 précédentes, caractérisé en ce que le gaz utilisé est du dioxyde ou du monoxyde de carbone, afin de former des composés volatils de type carbonyles.

6-Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que le gaz utilisé est un mélange de dioxyde ou de
20 monoxyde de carbone et d'halogène, afin de former des composés volatils de type halogéno-carbonyles.

7-Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que la sélectivité de l'extraction des divers éléments est obtenue en agissant sur la température et la pression
25 dans le réacteur pendant le traitement.

8-Procédé selon l'une des revendications 1,2,3,4,5 ou
6,caractérisé en ce qu'il s'applique à l'extracion minière,à la
dépollution des sols contaminés par des métaux lourds et à la
récupération de métaux dans les déchets,les catalyseurs usagés ou les
5 résidus d'épuration des fumées d'incinération de déchets.

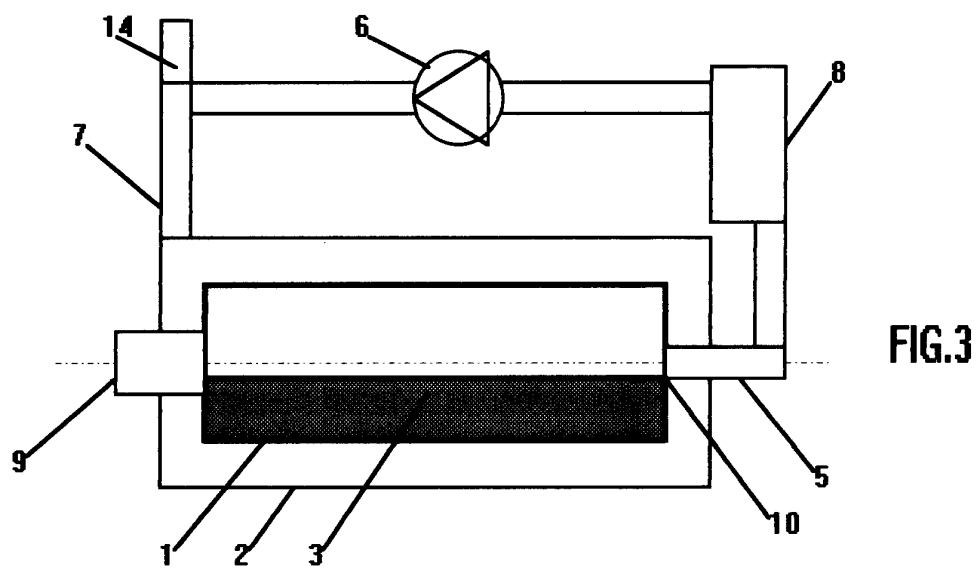
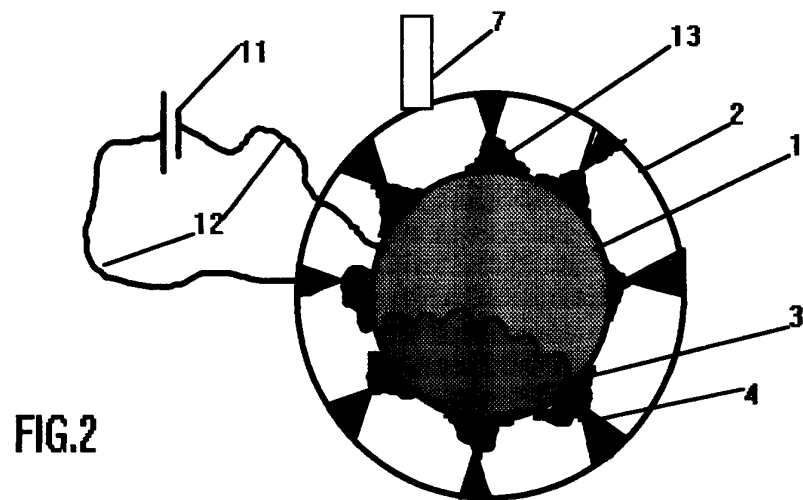
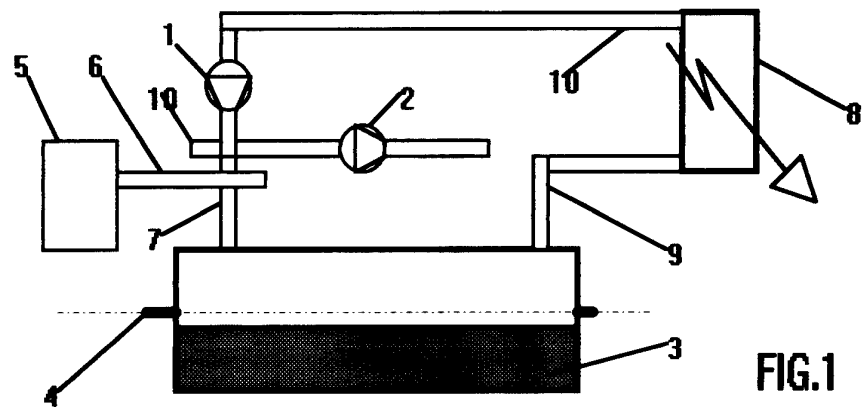
10

15

20

25

1/1



RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 519977
FR 9505298

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A D	EP-A-0 340 077 (INSTITUT DE RECHERCHE DE LA SIDERURGIE FRANCAISE) * page 2, ligne 24 - ligne 45; revendication 1 * & FR-A-8 805 091 ---	1,2,5
A,D	US-A-3 951 843 (A.JACOB) * colonne 2, ligne 39 - colonne 3, ligne 15; revendication 1 * ---	1,2,6,7
A	WO-A-92 21917 (R.LATER) * revendications 1-12 * ---	1,8
A D	EP-A-0 343 038 (SOCIETE DE PRESTATIONS DE SERVICES) * le document en entier * & FR-A-8 806 607 -----	1,4,8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		B01D B09C B01J C23C B08B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
31 Janvier 1996		Bertram, H
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		