

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 541 309

②1 N° d'enregistrement national :

83 03061

⑤1 Int Cl³ : C 21 B 3/04; C 01 B 25/30, 31/24; C 21 C 1/04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22 février 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 24 août 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOLVAY & CIE, société anonyme. — BE.

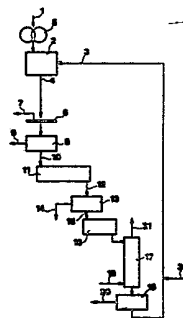
⑦2 Inventeur(s) : Gaëtan della Faille d'Huyse et Louis
Boxus.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé pour le traitement d'une scorie sidérurgique contenant des composés oxydés du sodium et du phosphore.

⑤7 On disperse la scorie 1 dans une solution aqueuse 3 de
phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium et on
refroidit la solution résultante 10 pour cristalliser conjointement
du phosphate de sodium et du carbonate de sodium 14.
Le procédé s'applique au traitement de scories de déphos-
phoration et de désulfuration de la fonte par le carbonate de
sodium.



FR 2 541 309 - A1

D

- 1 -

Procédé pour le traitement d'une scorie
sidérurgique contenant des composés oxydés du sodium
et du phosphore

La présente invention a pour objet un procédé pour le traitement des scories sidérurgiques contenant des composés oxydés du sodium et du phosphore, dans le but de récupérer le sodium et le phosphore sous la forme de composés valorisables.

5 On connaît une technique d'affinage d'alliages ferreux, plus particulièrement de fonte et d'acier, dans laquelle ces alliages sont soumis, à l'état fondu, à un traitement de déphosphoration et de désulfuration au moyen de carbonate de sodium, opéré en milieu oxydant. Cette technique d'affinage trouve une application dans la
10 déphosphoration et la désulfuration de la fonte, préalablement à sa décarburation en convertisseur d'aciérie. Elle présente l'inconvénient de consommer une quantité importante de carbonate de sodium et de produire des scories abondantes, riches en sodium et en phosphore (REVUE DE METALLURGIE, Cahiers d'Informations Techniques - 78e
15 année, N°7, juillet 1981, T.EMI "Progrès récents dans l'élaboration de l'acier à l'oxygène, notamment au Japon", pages 639 à 651 : pages 649 à 651).

 Dans un procédé connu pour valoriser une telle scorie, on disperse la scorie dans de l'eau, on traite la suspension aqueuse
20 résultante pour en séparer les matières insolubles et on traite la solution ainsi obtenue pour y cristalliser du phosphate de sodium dodécahydraté (brevet GB-A-3761 du 24 mars 1885 - W.P.Thompson, page 2, ligne 35 à page 3, ligne 36).

 Ce procédé connu ne permet généralement pas une valorisation
25 de la totalité des composés oxydés du sodium contenus dans la scorie, principalement dans le cas de scories riches en composés oxydés du sodium provenant d'un procédé de déphosphoration et de désulfuration d'un bain de fonte ou d'acier par du carbonate de sodium.

- 2 -

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient du procédé connu décrit ci-dessus, en fournissant un procédé nouveau qui permet d'améliorer, de manière simple et économique, la valorisation des composés oxydés des scories sidérurgiques, à l'état d'un produit unique dont la valorisation est aisée.

L'invention concerne à cet effet un procédé pour le traitement d'une scorie sidérurgique contenant des composés oxydés du sodium et du phosphore, selon lequel on disperse la scorie dans une solution aqueuse que l'on traite ensuite pour cristalliser du phosphate de sodium ; selon l'invention, on met en oeuvre une solution aqueuse de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium et, après y avoir dispersé la scorie, on la refroidit pour cristalliser du monocarbonate de sodium conjointement avec le phosphate de sodium.

Dans le procédé selon l'invention, la scorie sidérurgique mise en oeuvre peut être toute scorie contenant des composés du sodium et du phosphore. Elle consiste avantageusement en une scorie résultant d'un traitement de déphosphoration et de désulfuration d'un alliage ferreux tel que de l'acier et plus généralement de la fonte produite au haut fourneau ou au four électrique. Elle peut éventuellement contenir d'autres constituants habituels des scories sidérurgiques, notamment des composés du silicium, du manganèse, du fer, du soufre et du calcium, généralement des oxydes de ces éléments.

Selon l'invention, la solution aqueuse utilisée pour disperser la scorie est une solution aqueuse diluée de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium. Il convient généralement d'utiliser une solution aqueuse comprenant, pour 100 g d'eau, de 3 à 45 g de carbonate de sodium dissous et de 2 à 20 g de phosphate de sodium dissous, de préférence de 5 à 25 g de carbonate de sodium dissous et de 3 à 10 g de phosphate de sodium dissous. La solution aqueuse de phosphate et de carbonate de sodium peut éventuellement contenir d'autres matières à l'état dissous, par exemple des oxydes de silicium dissous, ainsi que des matières insolubles en suspension telles que de la silice ou des oxydes métalliques provenant de la scorie.

La quantité de solution aqueuse mise en oeuvre dépend de sa concentration en phosphate de sodium et en monocarbonate de sodium, de sa température, du poids de scorie à traiter, de la teneur de celle-ci en composés oxydés solubles du sodium et du phosphore ainsi que du taux de récupération souhaité pour ces composés. En pratique, il est souhaitable de mettre en oeuvre une quantité de solution aqueuse suffisante pour dissoudre au moins 50% et de préférence la totalité des composés oxydés du sodium et du phosphore de la scorie.

Dans le procédé selon l'invention, il peut être avantageux de fragmenter la scorie pour faciliter et accélérer la dissolution de ses composés hydrosolubles dans la solution aqueuse. On peut par exemple réaliser la fragmentation par broyage de la scorie, ce broyage étant opéré à sec, avant l'addition de la solution aqueuse, ou au sein même de la solution aqueuse après qu'on y ait dispersé la scorie.

Pour faciliter la dispersion de la scorie et la dissolution de ses composés solubles, il est souhaitable d'utiliser une solution aqueuse chaude. La température maximum admissible de la solution aqueuse est fixée par la nécessité d'éviter son ébullition. En pratique, on la fixe avantageusement entre 30 et 80°C, de préférence entre 50 et 70°C.

On peut opérer le refroidissement par toute technique connue, par exemple au contact des surfaces métalliques réfrigérées d'un échangeur de chaleur, ou par contact direct avec un fluide de refroidissement non miscible avec l'eau, tel que du butane liquide. Le refroidissement doit être réglé pour amener la solution à une température pour laquelle du phosphate de sodium et du monocarbonate de sodium cristallisent simultanément. Le choix de cette température dépend des quantités pondérales relatives de phosphate de sodium et de carbonate de sodium souhaitées dans le mélange cristallisé, et il peut être déterminé aisément par un travail de routine au laboratoire ou par la consultation de tables ou de diagrammes de solubilité tels que ceux présentés dans l'article de Kenneth A.Kobe et Alexander Leipper, "The system trisodium phosphate-sodium carbonate-water"

publié dans Industrial and Engineering Chemistry, vol.32, N°2, février 1940, pages 198 à 203. En général, on choisit une température de refroidissement telle que l'eau mère résultant de la cristallisation contienne, pour 100 g d'eau, 3 à 45 g de carbonate de sodium dissous et 2 à 20 g de phosphate de sodium dissous, de préférence 5 à 25 g de carbonate de sodium dissous et 3 à 10 g de phosphate de sodium dissous. Des températures de refroidissement qui se sont révélées adéquates sont celles comprises entre -5 et +30°C, et plus spécialement celles comprises entre +1 et +25°C.

10 Dans le procédé selon l'invention, la solution aqueuse de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium utilisée pour la dispersion de la scorie peut être obtenue en dissolvant du phosphate de sodium et du carbonate de sodium dans de l'eau. On préfère toutefois, selon une forme de réalisation particulière de l'invention, 15 mettre en oeuvre un procédé cyclique, dans lequel une partie au moins de la solution aqueuse de phosphate et de carbonate de sodium est constituée par l'eau mère de la cristallisation du mélange de phosphate de sodium et de carbonate de sodium. Dans cette forme de réalisation de l'invention, il peut s'avérer nécessaire d'introduire 20 un complément d'ions carbonate dans le cycle. A cet effet, selon une variante de l'invention, on traite la solution aqueuse de phosphate de sodium et de carbonate de sodium avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique. On peut opérer ce traitement en tout endroit du cycle, par exemple sur l'eau mère recyclée, avant la 25 dispersion de la scorie ou après celle-ci. On utilise de préférence une quantité de gaz approximativement égale à celle qui est strictement nécessaire pour décomposer la totalité des ions hydroxyle de la solution. De cette manière, la quasi totalité des composés oxydés hydrosolubles de sodium de la solution est constituée de phosphate et de monocarbonate de sodium dissous. On peut invariablement 30 utiliser un gaz pauvre en anhydride carbonique, tel qu'un gaz de four à chaux contenant de 30 à 40% d'anhydride carbonique, un gaz de fumée ou un gaz enrichi tel qu'un gaz contenant de 60 à 80% d'anhydride carbonique, obtenu en mélangeant en proportions adéquates

- 5 -

un gaz de four à chaux avec un gaz résiduaire de la calcination de bicarbonate de sodium en monocarbonate de sodium.

5 Dans l'exécution du procédé selon l'invention, on peut utiliser tout moyen adéquat pour séparer le mélange de phosphate de sodium et de carbonate de sodium de l'eau mère, par exemple une technique de filtration, une technique de sédimentation et décantation, une technique de centrifugation ou une combinaison de ces techniques.

10 Les scories de déphosphoration et de désulfuration de la fonte par le carbonate de sodium contiennent généralement des matières insolubles dans l'eau, notamment de la silice et des oxydes métalliques. A cet effet, il s'avère généralement nécessaire, dans l'exécution du procédé selon l'invention, de séparer ces matières insolubles avant de refroidir la solution. Cette séparation peut également être opérée par une technique de filtration, une technique de
15 sédimentation et décantation, une technique de centrifugation ou une combinaison de ces techniques.

Le procédé selon l'invention permet de récupérer de manière simple et économique, le sodium et le phosphore des scories de déphosphoration de l'acier ou de la fonte par le carbonate de
20 sodium, en fournissant directement, en une seule étape de cristallisation, un mélange de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium ; ces composés sont généralement en majeure partie à l'état hydraté, habituellement à l'état de phosphate de sodium dodécahydraté et de carbonate de sodium heptahydraté ou décahydraté, dans le mélange
25 qui peut être valorisé tel quel pour la fabrication d'engrais ou de tripolyphosphate de sodium.

Des particularités et détails de l'invention ressortiront de la description suivante de quelques formes d'exécution du procédé selon l'invention, en référence aux dessins annexés.

30 La figure 1 est un schéma d'une première forme d'exécution du procédé selon l'invention ;

La figure 2 est un schéma d'une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention.

35 Dans ces figures, des mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

- 6 -

Dans le procédé schématisé à la figure 1, une scorie 1 à l'état solide, provenant de la déphosphoration d'un bain de fonte par du carbonate de sodium est d'abord traitée dans un broyeur 5 (par exemple un broyeur à boulets), puis elle est introduite dans un mélangeur 2, conjointement avec une solution aqueuse 3 de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium. La suspension aqueuse résultante 4 est transférée successivement au travers d'un crible 6 pour en éliminer, en 7, les grosses particules et les agglomérats de matières insolubles et sur un filtre 8 pour en extraire, en 9, toutes les matières non dissoutes. Les matières solides 7 recueillies sur le crible 6 sont généralement très riches en fer et peuvent dès lors être avantageusement recyclées dans un procédé d'aciérie ou au haut fourneau.

Le filtrat 10 recueilli sous le filtre 8 est une solution aqueuse de phosphate et de carbonate de sodium ; elle est envoyée dans un réfrigérant 11 où elle est refroidie jusqu'à une température suffisamment basse pour cristalliser un mélange de phosphate de sodium, généralement dodécahydraté, et de monocarbonate de sodium, généralement heptahydraté ou décahydraté. La suspension de cristaux 12 recueillie du réfrigérant 11 est filtrée en 13 et on recueille séparément le mélange précité de cristaux de phosphate de sodium et de carbonate de sodium 14 et une eau mère 15. L'eau mère 15 est envoyée dans un réchauffeur 16 puis transférée en tête d'une colonne de carbonatation 17, alimentée à sa partie inférieure, avec un gaz 18 contenant de l'anhydride carbonique. Le traitement de l'eau mère avec le gaz dans la colonne 17 est arrêté dès qu'on n'y décèle plus d'ions hydroxyle. L'excès de gaz est évacué en 21, en tête de la colonne 17. Pendant ce traitement de carbonatation, le silicate de sodium éventuellement présent dans l'eau mère est décomposé et de la silice précipite. A la sortie de la colonne de carbonatation 17, l'eau mère est d'abord transférée sur un filtre 19 pour en séparer la silice 20, puis, après avoir été additionnée d'un appoint d'eau chaude 30, elle est recyclée dans le mélangeur 2 pour y reconstituer la solution aqueuse de départ 3.

L'appoint d'eau 30 est destiné à compenser l'eau entraînée avec les matières solides 7, 9, 14, 20, ainsi que l'eau d'hydratation du phosphate de sodium et du carbonate de sodium cristallisés.

5 Dans une variante du procédé qui vient d'être décrit, en référence à la figure 1, le filtre 19 est supprimé, et la suspension aqueuse soutirée à la base de la colonne de carbonatation 17 est recyclée telle quelle dans le mélangeur 2, avec l'appoint d'eau 30.

10 Selon une forme d'exécution modifiée du procédé, représentée à la figure 2, la suspension aqueuse 4 recueillie sous le crible 6 est envoyée directement dans la colonne de carbonatation 17 où elle est traitée avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique, de la manière décrite ci-dessus en référence à la figure 1. La suspension aqueuse 22 recueillie à la base de la colonne 17 est transférée sur un filtre 23 pour en extraire toutes les matières non dissoutes 24.

15 Le filtrat 25 recueilli du filtre 23 est une solution aqueuse de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium. Elle est envoyée dans le réfrigérant 11 où elle est refroidie de manière réglée pour cristalliser un mélange de phosphate de sodium, généralement hydraté, et de carbonate de sodium, généralement hydraté. La suspension

20 aqueuse résultante 26, sortant du réfrigérant est directement filtrée en 27 pour séparer le mélange de cristaux 28 et une eau mère 29 que l'on introduit dans le réchauffeur 16 avec l'appoint d'eau 30, puis recycle dans le mélangeur 2 pour y reconstituer la solution aqueuse de départ 3.

25 Dans une variante d'exécution avantageuse du procédé qui vient d'être décrit, en référence à la figure 2, l'appoint d'eau 30 consiste en une solution aqueuse provenant du lavage des filtres 23 et 27 avec de l'eau.

30 Le procédé qui vient d'être décrit en référence à la figure 2 présente l'avantage de nécessiter seulement deux étapes de filtration 23 et 27. Par ailleurs, le fait d'exécuter la carbonatation de la suspension aqueuse 4 avant la première étape de filtration 23 présente l'avantage d'insolubiliser d'abord l'oxyde de silicium généralement présent à l'état colloïdal et de faciliter ainsi la

35 filtration ultérieure de la suspension 22 sur le filtre 23.

- 8 -

A titre d'exemple, 500 g d'une scorie de déphosphoration et de désulfuration d'une fonte hématite par du carbonate de sodium ont été traités avec 2285 g d'une solution de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium.

5 La scorie avait la composition pondérale suivante :

SiO₂ : 16 %
 P₂O₅ : 4 %
 Na₂O : 49 %
 Fe : 5 %
 10 S : 1 %

La solution aqueuse avait la composition pondérale suivante :

H₃PO₄ : 2,63 %
 NaOH : 3,24 %
 Na₂CO₃ : 6,13 %
 15 H₂O : 88,00 %

La température du mélange a été maintenue à environ 60°C.

La suspension aqueuse résultant du mélange a été traitée avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique, puis elle a été filtrée pour en éliminer les matières insolubles et le filtrat a été refroidi
 20 pour amener sa température à +2°C, et on a recueilli séparément un mélange de cristaux de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium et une eau mère. Le bilan des matières du procédé est répertorié au tableau ci-dessous.

	Matières apportées (g/kg de scorie)		Matières produites (g/kg de scorie)	
	Scorie	Solution	Mélange de cristaux	Eau mère
SiO ₂	85,74	-	0,28	0,42
Na ₂ O	245,0	278,46	304,59	186,20
CO ₂	7,12	116,24	162,13	118,39
P ₂ O ₅	42,79	87,53	22,61	22,64

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

- 1 - Procédé pour le traitement d'une scorie sidérurgique contenant des composés oxydés du sodium et du phosphore, selon lequel on disperse la scorie dans une solution aqueuse que l'on
5 traite ensuite pour cristalliser du phosphate de sodium, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution aqueuse de phosphate de sodium et de monocarbonate de sodium et en ce qu'après y avoir dispersé la scorie, on la refroidit pour cristalliser du monocarbonate de sodium conjointement avec le phosphate de sodium.
- 10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution aqueuse qui contient, pour 100 g d'eau, de 3 à 45 g de carbonate de sodium dissous et de 2 à 20 g de phosphate de sodium dissous.
- 15 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution aqueuse qui contient, pour 100 g d'eau, de 5 à 25 g de carbonate de sodium dissous et de 3 à 10 g de phosphate de sodium dissous.
- 20 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution aqueuse dont la température est comprise entre 50 et 70°C et on règle le refroidissement pour l'amener à une température comprise entre 1 et 25°C.
- 25 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'une partie au moins de la solution aqueuse de phosphate et de monocarbonate de sodium est l'eau mère de la cristallisation du phosphate de sodium et du carbonate de sodium.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on traite la solution avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique, en quantité égale à celle qui est nécessaire pour décomposer la totalité des ions hydroxyle de la solution.
- 30 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'avant de refroidir la solution, on la filtre.

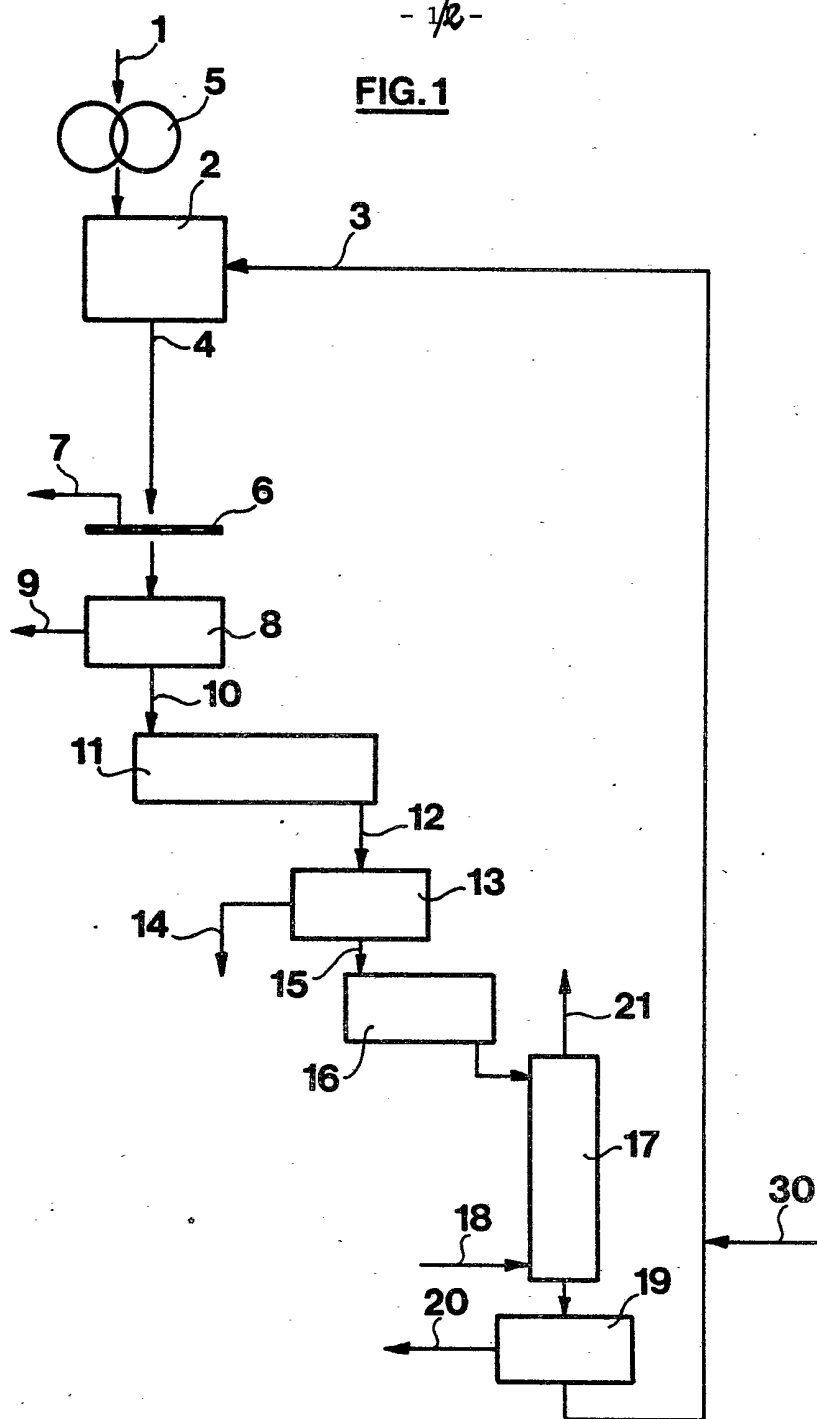
- 10 -

8 - Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on traite la solution avec le gaz après y avoir dispersé la scorie.

5 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'après avoir dispersé la scorie dans la solution, celle-ci est successivement traitée avec le gaz, filtrée, refroidie et filtrée une seconde fois pour recueillir séparément le mélange de phosphate de sodium et de carbonate de sodium et l'eau mère qui est ensuite additionnée d'un appoint d'eau, préchauffée puis recyclée pour la dispersion de la
10 scorie.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre, pour une partie au moins de l'appoint d'eau, une solution aqueuse recueillie du lavage des filtres ayant servi à filtrer la solution.

- 1/2 -

FIG. 1

- 2 -

FIG. 2