

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 mai 1985.

③0 Priorité : IT, 13 juin 1984, n° 12539 A/84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 20 décembre 1985.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : VA. NI. M S.r.l. — IT.

⑦2 Inventeur(s) : Adolfo Piuma.

⑦3 Titulaire(s) :

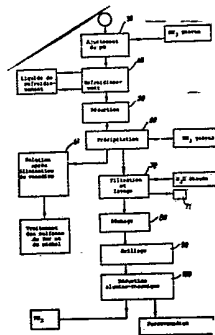
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldès.

⑤4 Procédé de séparation de composés métalliques par réduction.

⑤7 L'invention propose un procédé pour la séparation par
réduction de composés métalliques, même présents à de fai-
bles pourcentages, d'avec des poussières et boues.

On opère la séparation au moyen d'une tour 50 de réduction
contenant de préférence des débris ou rognures de fer, en
ajustant d'une part le pH des solutions entrantes selon les
compositions de celles-ci et d'autre part la vitesse à laquelle la
solution traverse la tour de réduction, de manière à obtenir
dans le produit sortant une valeur de pH particulière, dépen-
dant là encore du type de métal à traiter.

Le procédé est applicable avec succès à la séparation
sélective de pentoxyde de vanadium présent à des pourcen-
tages faibles dans des cendres de fiouls lourds, ainsi qu'à la
séparation et/ou à la passivation de composés de chrome,
dont le caractère polluant est bien connu.



La présente invention a pour objet un procédé de séparation par réduction de composés métalliques, même présents à de faibles pourcentages, d'avec des poussières et boues.

Ce procédé est particulièrement indiqué pour séparer
5 du pentoxyde de vanadium des cendres provenant de la combustion de fiouls lourds et obtenir du vanadium très pur, moyennant des frais extrêmement bas.

Le procédé de réduction peut tout aussi bien être appliqué à la séparation ou à la passivation de composés de chrome hexavalent, qui sont des corps fortement polluants et
10 qu'on peut soit récupérer, s'ils sont présents à des pourcentages relativement élevés, soit, s'ils ne sont présents qu'en pourcentages limités dans la matière à traiter, réduire en chrome trivalent par le même traitement de réduction,
15 puis passiver pour les transformer en composés insolubles dans l'eau.

On le sait, le vanadium est un métal présent dans de nombreux alliages et, sous la forme de pentoxyde de vanadium, il est largement utilisé comme catalyseur, à la place de la
20 mousse de platine plus coûteuse.

Le vanadium est présent dans la plupart des huiles brutes, à des teneurs de quelques dizaines de parties par million, variant considérablement selon la provenance de l'huile brute.

25 Le vanadium est par conséquent présent en général dans les cendres provenant de la combustion des fractions d'huile brute relativement lourdes. En général, il n'est pas payant d'extraire le vanadium de ces cendres, en raison des faibles teneurs ; en outre, ce vanadium est toujours accompagné par
30 d'autres métaux desquels on doit le séparer à une seconde étape, ce qui augmente encore les frais de production.

Selon le brevet CA 752 773, on sépare comme suit le vanadium présent dans les cendres provenant de la combustion des fractions lourdes d'huile brute :

35 on ajoute de l'acide sulfurique dilué à la poussière obtenue à partir des cendres de fioul lourds, de façon à obtenir des sulfates de vanadium, de nickel, de magnésium et de calcium ; au bout de 2 à 3 heures, la réaction est achevée et l'on ajoute alors de l'eau chaude pour mettre tous les

sulfates en solution.

La première phase du traitement est commune à tous les procédés, y compris celui sur lequel est basée la présente invention. On sépare la fraction solide par filtration et, 5 par des méthodes convenables, on sépare l'eau de lavage de la solution concentrée de sulfates, qu'on appellera ci-après "le filtrat". Selon le brevet canadien sus-cité, on oxyde le filtrat ainsi obtenu, constitué par une solution concentrée, pour faire passer tout le vanadium à l'état pen- 10 tavalent.

On opère de préférence l'oxydation dans une solution aqueuse diluée, en utilisant comme oxydant du chlorate de sodium, du chlorate de potassium ou du peroxyde d'hydrogène.

Le chlorate de sodium constitue l'oxydant préféré, car 15 on le trouve facilement sur le marché et il est moins onéreux que le chlorate de potassium ou que le peroxyde d'hydrogène.

On opère de préférence l'oxydation à une température d'environ 66°C, bien que la réaction puisse même avoir lieu, 20 plus lentement, à de plus basses températures. A des températures supérieures à celle sus-indiquée, il apparaît une perte d'oxydant (oxygène) provoquée par le dégagement excessif de gaz de chlore.

Pendant l'oxydation, il n'est pas nécessaire que le pH 25 de ladite solution ait une valeur précise : il peut varier dans un certain intervalle. Quand le traitement d'oxydation est achevé, la couleur de la solution vire du bleu au vert ou au jaune.

Une fois l'oxydation achevée, on soumet la solution à 30 un autre traitement chimique. Ce dernier traitement consiste à séparer le vanadium de la solution par précipitation en ajoutant un réactif approprié, par exemple ammoniac, de préférence anhydre. On opère la précipitation à une température de 82 à 93°C et à un pH de 1,7 à 2,1.

35 Ainsi que le savent les experts en la matière, on peut précipiter le pentoxyde de vanadium à diverses températures mais, du fait de la nature de la réaction chimique impliquée, il est préférable d'opérer aussi près que possible du point d'ébullition de la solution. Plus la température est élevée,

meilleur est le résultat et moins il faut de temps pour obtenir la précipitation complète. Pour ce qui est du pH optimum, à un pH faible, le rendement en vanadium est moindre, tandis qu'avec un pH d'environ 2, le fer présent dans la solution peut précipiter en quantités considérables, ce qui n'est pas souhaitable. En outre, avec un pH élevé, le traitement exige des quantités excessives de réactifs chimiques et entraîne par conséquent des frais plus élevés. De toute façon, selon le brevet CA 752 773, la transformation de vanadium en pentoxyde de vanadium est rendue critique par le risque de précipiter le fer présent dans la solution. S'il en est ainsi, il faut recycler le produit qu'on vient d'obtenir.

Le procédé selon l'invention diffère de tous les procédés connus ayant le même champ d'application en ce que la transformation du vanadium en pentoxyde de vanadium est assurée non par oxydation mais par réduction, contrairement aux méthodes généralement utilisées dans l'état actuel de la technique en général et selon le brevet canadien précité en particulier. Le procédé selon l'invention est applicable au traitement d'autres sels de métaux, tels que chrome, par le même procédé de réduction.

A cet effet l'invention propose un procédé pour le traitement de composés métalliques en solution, en particulier de composés de vanadium et de chrome, caractérisé en ce que, si besoin est, on met les composés en question en solutions à pH de 1 à 1,5, et l'on fait passer ces solutions à travers des colonnes de réduction remplies de débris métalliques, notamment rognures de fer.

Les buts et avantages de l'invention ressortiront aussi de la description donnée ci-dessous de certains modes de mises en oeuvre, choisis à simple titre d'exemples, en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est un schéma fonctionnel de la première phase du procédé, commune à celui-ci et à la technique antérieure, considérée à propos du traitement de composés de vanadium ;

- la figure 2 illustre une seconde phase du procédé objet de l'invention, considérée encore à propos du traitement

de composés de vanadium.

Comme illustré par la figure 1, la première phase du procédé est mise en oeuvre comme indiqué ci-dessous.

La matière de départ est de la poussière d'imbrûlés provenant par exemple des précipitateurs électrostatiques de centrales thermiques utilisant du fioul contenant du vanadium.

Un échantillon de poussière obtenu en mélangeant des poussières provenant de vingt centrales s'est avéré avoir les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

(a) Caractéristiques physiques :

	- densité à sec	0,280
	- densité après mélange avec environ 25 à 30% d'eau	0,850
15	- répartition granulométrique	
	au-dessus de la maille 100	1,633%
	au-dessus de la maille 120	2,000%
	au-dessus de la maille 140	8,362%
	au-dessus de la maille 170	8,593%
20	au-dessus de la maille 200	14,311%
	au-dessus de la maille 230	9,232%
	au-dessus de la maille 270	9,410%
	au-dessus de la maille 325	12,784%
	au-dessus de la maille 400	6,125%
25	à la maille 400	27,539%

(b) caractéristiques chimiques (pourcentages pesés) :

	<u>Composés chimiques</u>	<u>Pourcentages en poids</u>
	Pentoxyde de vanadium (V_2O_5)	6,12%
	Oxyde de nickel (NiO)	2,63%
30	Oxyde de fer (Fe_2O_3)	1,53%
	Oxyde de magnésium (MgO)	6,50%
	Dioxyde de silicium (SiO_2)	1,00%
	Oxyde de calcium (CaO)	0,53%
	Anhydride sulfureux (SO_2)	15,00%

35 A une poudre de ce type on ajoute, à l'étape 10 de la figure 1, de l'acide sulfurique dilué à 30% de façon à obtenir :

- du sulfate de vanadium
- du sulfate de nickel

- du sulfate de magnésium
- du sulfate de fer
- du sulfate de calcium

5 Au bout d'environ deux heures, la réaction de sulfatation a pris fin et l'on peut ajouter de l'eau chaude afin de mettre en solution les sulfates formés, aisément solubles à l'exception du sulfate de calcium comme indiqué dans le tableau suivant.

Composé	Solubilité (g par 100 cm ³)	
	Dans l'eau froide	dans l'eau chaude
10 Sulfate de vanadium	99,85	99,90
Sulfate de nickel	29,30	87,70
Sulfate de magnésium	71	91
Sulfate de fer	100	100
15 Sulfate de calcium	0,209	0,1619
Oxyde de silicium	insoluble	insoluble

L'étape de sulfatation indiquée en 10 sur la figure 1 est suivie d'une opération de filtration, après laquelle les composés insolubles sont séparés des composés solubles dissous dans la solution. Parmi les composés insolubles, il importe de ne pas oublier les fractions non brûlées de poussière de carbone.

La fraction insoluble séparée pendant la filtration a la composition pesée suivante :

25	- eau	35%
	- carbone	64,35%
	- oxyde de calcium	0,195%
	- dioxyde de silicium (SiO ₂)	0,32%
	- oxydes divers	0,097%

30 On sèche ces composés insolubles au moyen des gaz de fumée d'une chaudière, puis on les renvoie au brûleur de celle-ci afin de produire de la vapeur qui servira à une étape ultérieure du processus.

La solution filtrée qui quitte le filtre 20, et qui
35 contient du vanadium, du nickel, du fer et du magnésium, a un pH d'environ 0,1 à 0,3.

Selon les procédés antérieurs, on aurait fait subir à la solution filtrée une oxydation, puis une précipitation.

Par contre, selon la présente invention (voir figure 2) on refoule la solution filtrée dans un réservoir 30, muni
5 d'un agitateur (non représenté) et d'un pH-mètre, dans lequel on introduit aussi du gaz ammoniac jusqu'à ce que le pH de la solution filtrée soit de 1. Le rôle du pH-mètre est donc de commander l'admission de gaz ammoniac jusqu'à
10 obtention du pH voulu. L'augmentation du pH de 0,1-0,3 (valeur initiale) jusqu'à 1 (valeur finale) amène la solution filtrée à s'échauffer jusqu'à une température d'environ 60°C. Un échangeur de chaleur, 40, recevant de l'eau comme liquide de refroidissement, sert à ramener la solution filtrée à température ambiante.

15 On envoie la solution filtrée, à un pH de 1 et à une température d'environ 25°C, dans le sommet d'une colonne de réduction, 50, contenant des débris de fer.

La couleur du liquide sortant de la colonne de réduction 50 a viré du vert au bleu et le pH du liquide est alors
20 d'environ 1,5 à 2,0.

Le pH du liquide sortant par le bas de la colonne est vérifié par un pH-mètre relié à une vanne asservie qui règle le débit auquel le liquide pénètre dans la colonne de réduction.

25 La phase suivante du traitement a lieu à l'intérieur d'un ou plusieurs réacteurs 60, à montage en cascade, dans lesquels on fait arriver du gaz ammoniac jusqu'à ce que le pH de la solution ait atteint une valeur d'environ 5,8 à 5,9. Quand le pH de la solution atteint ce niveau, le vanadium a pratiquement précipité en totalité sous la forme de
30 polyvanadate d'ammonium, tandis que les sulfates de nickel, de fer et de magnésium demeurent en solution.

Le précipité (polyvanadate d'ammonium) est filtré et lavé en 70, avec addition d'eau chaude destinée à faire en
35 sorte que la totalité du nickel et du fer demeurés en solution dans l'eau d'imbibition du précipité soient éliminés du filtrat ; on envoie l'eau de lavage à un réservoir de stockage 71.

Le précipité filtré et lavé (polyvanadate d'ammonium)

est séché dans un sécheur à un air chaud 80 et envoyé de là à un four de grillage 90.

Pendant le grillage, il y a formation de pentoxyde de vanadium (V_2O_5) par substitution d'oxygène au radical ammonium.

Si besoin est, il est possible de transformer le pentoxyde de vanadium en ferrovanadium par réduction aluminothermique au four électrique, tandis que l'ammoniac qui se forme dans le four de grillage est évacué par un ventilateur et envoyé au réservoir de stockage de l'eau utilisée aux diverses phases du procédé. L'ammoniac libre contenu dans cette solution est récupéré par extraction ; le reste de la solution contenant de l'ammoniac lié sous forme de sulfate d'ammonium est envoyé à une batterie d'évaporation et de cristallisation.

Pour ce qui est de la solution 61 sortant de l'étage de précipitation du polyvanadate d'ammonium, 60, elle contient encore des sulfates surtout de fer et de nickel, qui peuvent être récupérés séparément. A cette fin, la solution 61 est décantée dans un réservoir (non représenté en détail) dans lequel les fractions de polyvanadate d'ammonium encore présentes précipitent en un temps allant d'environ 12 à 16 heures.

La solution, purifiée du polyvanadate d'ammonium, est envoyée à un réservoir dans lequel sont ajoutés du gaz ammoniac jusqu'à obtention d'un pH de 10 à 10,5, puis du peroxyde d'hydrogène, de sorte que le fer bivalent devient trivalent.

A ce niveau de pH, tout le fer précipite sous forme d'hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_3$), tandis que le nickel est certainement sous forme de complexe d'ammoniac (nickelammonium) et demeure en solution.

On peut filtrer le fer hydraté au moyen d'un filtre-presse, le laver à l'eau chaude, puis s'en débarrasser en le cédant à des fabricants de ciment d'aluminate.

La solution filtrée, qui contient alors seulement du nickel sous forme de complexe d'ammonium, est envoyée à une série de réacteurs montés en cascade à travers lesquels on fait barboter en sens opposé l'hydrogène sulfuré (H_2S) de façon à former du sulfure de nickel qui précipite et qu'on

élimine à son tour au filtre-presse.

Le sulfure de nickel, lavé à l'eau chaude et séché, est envoyé à un four de grillage pour former de l'oxyde de nickel (NiO). Une fois refroidi, celui-ci peut être emmagasiné en fûts, tandis que l'anhydride sulfureux qui se forme au cours du grillage du sulfure de nickel est recueilli au moyen d'un ventilateur et envoyé barboter dans le réservoir d'attaque de la poussière dans lequel l'acide sulfurique dilué est déjà en cours d'arrivée.

10 Le procédé décrit ci-dessus est applicable non seulement à la poussière extraite des filtres à gaz de fumée de centrales, mais encore aux cendres qui se rassemblent en bas des chaudières dans les mêmes centrales.

15 Dans ce dernier cas, on attaque les cendres à l'aide d'acide sulfurique à une concentration de 95 à 98% au lieu d'acide sulfurique dilué. On peut ajouter de l'eau chaude après quelques heures d'attaque à l'acide, après quoi il n'y a pas à apporter de modifications notables aux phases déjà décrites.

20 Il y a lieu de souligner que, lorsqu'on remplace la phase d'oxydation selon le procédé connu par la phase de réduction selon la présente invention, il est possible de séparer d'abord le vanadium, puis le fer et en dernier lieu le nickel dans des étages successifs distincts.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour le traitement par réduction de composés métalliques en solution, en particulier pour le traitement de composés de vanadium et de chrome, caractérisé en ce que,
5 si besoin est, on met les composés en question en solutions à pH de 1 à 1,5 et l'on fait passer ces solutions à travers des colonnes de réduction remplies de débris métalliques, notamment rognures de fer.
2. Procédé selon la revendication 1, pour l'obtention
10 de pentoxyde de vanadium à partir de poussières, résidus et cendres contenant des composés de vanadium et provenant de la combustion de fiouls lourds contenant du vanadium, du type comportant une première attaque initiale à l'acide sulfurique de ces poussières, résidus ou cendres, puis une filtration
15 destinée à séparer les composés insolubles des sulfates solubles, caractérisé en ce qu'on ajoute du gaz ammoniac à la solution filtrée jusqu'à obtention d'un pH d'environ 1,0, après quoi on envoie la solution traverser une colonne de réduction contenant des débris de fer, et en ce qu'on ajoute du gaz am-
20 moniac à la solution émanant de la colonne de réduction jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 5,5 à 6,5 et de préférence de 5,8 à 5,9 avec précipitation du vanadium sous la forme de vanadate d'ammonium.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce
25 qu'avant d'envoyer à la colonne de réduction la solution à pH d'environ 1, on la ramène à une température d'environ 25°C.
4. Procédé selon une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la colonne de réduction a la grandeur voulue pour que la solution de sortie ait un pH d'environ 1,5 à 2,0.
- 30 5. Procédé selon une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'on sépare par filtration le précipité constitué par du polyvanadate d'ammonium, on le lave à l'eau chaude, on le sèche, puis on le grille afin d'obtenir du pentoxyde de vanadium.
- 35 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on transforme si besoin est le pentoxyde de vanadium en ferrovanadium par traitement aluminothermique au four électrique.
7. Procédé selon une des revendications 2 et 3, caracté-

risé en ce qu'on ajoute le gaz ammoniac à la solution dont on a extrait le vanadium sous la forme de polyvanadate d'ammonium jusqu'à atteindre un pH de 9,10 à 12,0 et de préférence de 10,0 à 10,5, de sorte que le fer précipite sous la

5 forme d'hydroxyde ferrique insoluble.

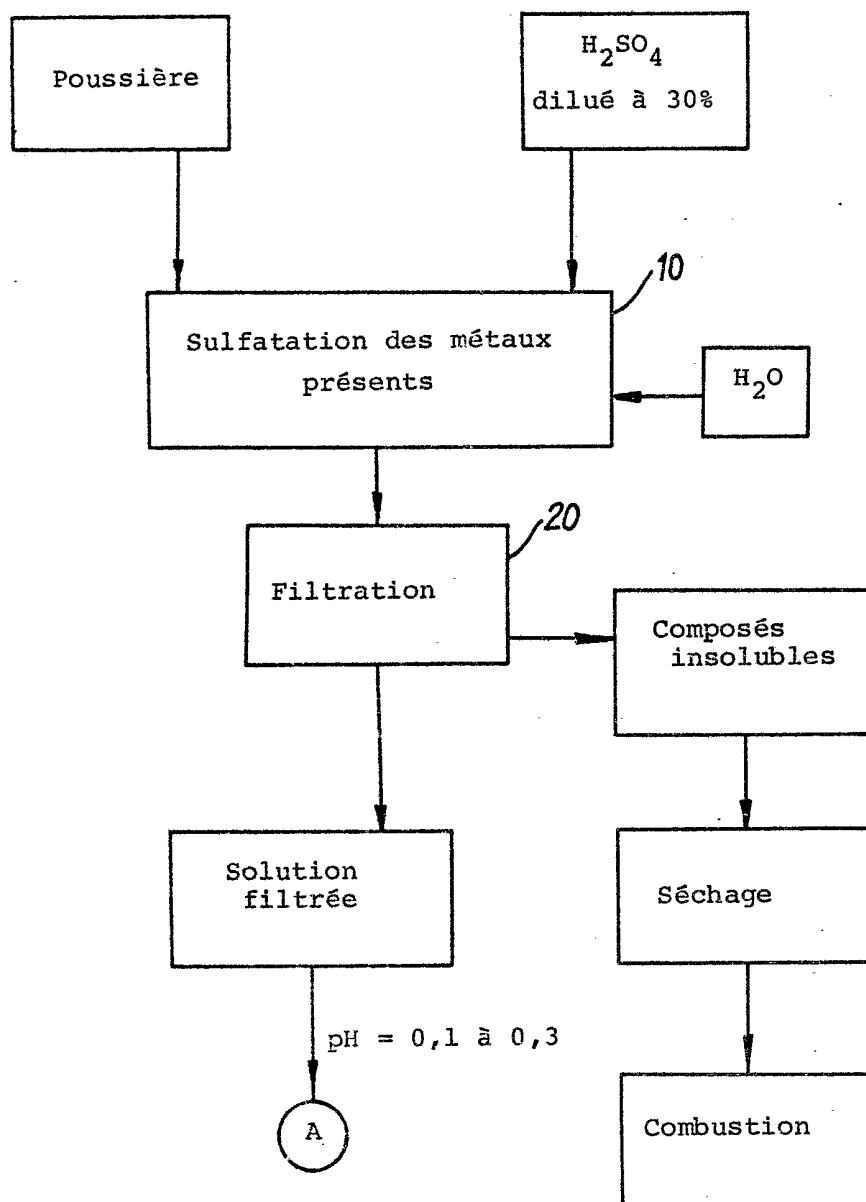


Fig.1

