

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 février 2007 (22.02.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/020338 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/001840

(22) Date de dépôt international : 27 juillet 2006 (27.07.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0508556 16 août 2005 (16.08.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **VALDI**
[FR/FR]; Boulevard de la Boissonnette, F-42110 Feurs
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PICARD,**
Lyonel [FR/FR]; 50 grande rue de Randan, F-42110 Feurs
(FR). **LEFAUCHEUR, Charles-Elie** [FR/FR]; Chemin
des Murettes, F-42210 Boisset les Montrond (FR).

(74) Mandataire : **CABINET GERMAIN & MAUREAU;**
B.P. 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PREPARING CALCIUM SALTS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SELS DE CALCIUM

(57) **Abstract:** The invention relates to a method of preparing calcium salts from the group containing calcium molybdate, calcium vanadate, calcium tungstate and mixtures of same. The inventive method is characterised in that it comprises the following steps consisting in: a) using spent catalysts comprising a metal or a combination of metals, selected from among molybdenum, vanadium, tungsten and mixtures of same; b) roasting the spent catalysts from step (a) at a temperature varying between 700 and 1100 °C in excess air in order to obtain roasted catalysts and particulate matter; c) leaching the roasted catalysts and/or particulate matter obtained in step (b) using a base solution; d) purifying the aqueous leaching solution obtained in step (c) and comprising elements from the group containing molybdenum, vanadium, tungsten and mixtures of same, by means of treatment at neutral pH at approximately 90 °C; and e) precipitating the calcium salts from the group containing calcium molybdate, calcium vanadate, calcium tungstate and mixtures of same in the purified aqueous leaching solution obtained in step (d), using calcium compounds. The invention also relates to the use of calcium salts selected from among calcium molybdate (CaMoO₄), calcium vanadate (CaV₂O₆), calcium tungstate (CaWO₄) and mixtures of same, which are obtained using one such method for producing alloy steels.

(57) **Abrégé :** La présente invention porte sur un procédé de préparation de sels de calcium compris dans le groupe constitué du molybdate de calcium, du vanadate de calcium, du tungstate de calcium et de leurs mélanges, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : - a°) on dispose de catalyseurs usagés comprenant un métal ou une combinaison de métaux, choisis parmi le molybdène, le vanadium, le tungstène et leurs mélanges, - b°) on grille les catalyseurs usagés réunis en a°) à une température allant de 700 à 1100°C, sous excès d'air, pour obtenir des catalyseurs grillés et des poussières, - c°) on réalise une lixiviation des catalyseurs grillés et/ou des poussières obtenus en b°) à l'aide d'une solution basique, - d°) on purifie la solution aqueuse de lixiviation obtenue en c°) et comprenant les éléments compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges, par traitement à pH neutre à environ 90°C, - e°) on réalise, dans la solution de lixiviation aqueuse purifiée obtenue en d°), une précipitation des sels de calcium compris dans le groupe constitué du molybdate de calcium, du vanadate de calcium, du tungstate de calcium et de leurs mélanges, par des composés calciques. L'invention porte également sur l'utilisation de sels de calcium choisis parmi le molybdate de calcium (CaMoO₄), du vanadate de calcium (CaV₂O₆), du tungstate de calcium (CaWO₄) et de leurs mélanges, obtenus selon un tel procédé pour fabriquer des aciers alliés.

WO 2007/020338 A2

Procédé de préparation de sels de calcium

La présente invention porte sur un procédé de préparation de sels de calcium, en particulier de molybdate de calcium (CaMoO_4), de tungstate de calcium (CaWO_4) et de vanadate de calcium (CaV_2O_6), seuls ou en mélange, à
5 partir de catalyseurs usagés issus entre autres de l'industrie du pétrole (hydrotraitement, hydrodésulfuration et hydrocraquage).

En sidérurgie et en fonderie, on cherche à fabriquer des aciers alliés, c'est-à-dire des aciers comprenant un ou plusieurs métaux qui apportent
10 à l'acier des propriétés particulières souhaitées, comme par exemple la résistance à la température, la résistance à la corrosion, ou une résistance mécanique élevée, etc...en vue d'applications dans différentes industries, comme la construction automobile, l'aéronautique, les outils de coupe ou d'usinage, ou encore les transports.

Parmi les métaux utilisés dans la fabrication d'aciers alliés, Inox, réfractaires, spéciaux ou rapides, on trouve le molybdène, le tungstène ou encore le vanadium. Dans ce cas, on utilise couramment comme source de molybdène, de tungstène ou de vanadium, des ferro-alliages, tels que FeMo , FeV , FeW ou encore des briquettes d'oxydes, par exemple de MoO_3 , V_2O_5 et
20 WO_3 . Les ferro-alliages ou oxydes ci-dessus mentionnés sont coûteux et constituent une part importante du coût d'élaboration des aciers Inox ou rapides ci-dessus mentionnés.

D'autre part, l'utilisation des ferro-alliages ou des briquettes d'oxyde n'est pas totalement satisfaisante car elle nécessite l'apport de CaO ,
25 habituellement effectué par ajout de chaux vive. Or, il s'avère que le caractère hygroscopique de la chaux peut générer des défauts, tels que piqûres, soufflures ou encore bulles de gaz, qui sont la cause des rebuts des produits finis métalliques.

Ainsi, il serait intéressant de disposer de produits purs à base de molybdène, tungstène ou vanadium, seuls ou en mélange, utilisables dans la
30 fabrication d'aciers alliés, qui en particulier seraient moins coûteux que les ferro-alliages ou briquettes d'oxydes et qui remédieraient aux problèmes de qualité des aciers ci-dessus mentionnés.

Par ailleurs, le molybdène, le tungstène et le vanadium sont eux-mêmes des métaux coûteux. Ces métaux sont par exemple utilisés dans la
35 composition de catalyseurs, en particulier de catalyseurs utilisés dans

l'industrie du pétrole, par exemple pour des opérations d'hydrotraitement, d'hydrodésulfuration et d'hydrocraquage.

Il est important, pour des raisons économiques et environnementales, de récupérer les métaux précieux que sont le molybdène, le tungstène et le vanadium, lorsque ces catalyseurs sont usagés.

La Demanderesse a découvert un procédé particulier permettant de produire des sels de calciums, en particulier du molybdate de calcium, du tungstate de calcium et du vanadate de calcium, particulièrement purs, seuls ou en mélange, à partir de catalyseurs usagés comprenant du molybdène, du tungstène et/ou du vanadium.

Dans la présente demande, on entend par « sels de calcium purs », des sels de calcium pratiquement exempts de polluants indésirables tels que l'arsenic (As) et le phosphore (P), notamment des sels de calcium dont la teneur respective en arsenic et en phosphore est strictement inférieure à 200 ppm.

Ces sels de calcium peuvent ensuite être avantageusement utilisés dans la production de ferro-alliages ou encore comme matière d'enrichissement en molybdène, tungstène et/ou vanadium dans la fabrication des alliages ferreux ou non ferreux, en particulier en substitution aux ferro-alliages FeMo, FeV et FeW ou des briquettes d'oxyde de MoO_3 , V_2O_5 et WO_3 .

Un objet de l'invention est un procédé de préparation de sels de calcium compris dans le groupe constitué du molybdate de calcium, du vanadate de calcium, du tungstate de calcium et de leurs mélanges, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a°) on dispose de catalyseurs usagés comprenant un métal ou une combinaison de métaux, choisis parmi le molybdène, le vanadium, le tungstène et leurs mélanges,

- b°) on grille les catalyseurs usagés réunis en a°) à une température allant de 700 à 1100°C, sous excès d'air, pour obtenir des catalyseurs grillés et des poussières,

- c°) on réalise une lixiviation des catalyseurs grillés et/ou des poussières obtenus en b°) à l'aide d'une solution basique,

- d°) on purifie la solution aqueuse de lixiviation obtenue en c°) et comprenant les éléments compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges, par traitement à pH neutre à environ 90°C,

- e°) on réalise, dans la solution de lixiviation aqueuse purifiée obtenue en d°), une précipitation des sels de calcium compris dans le groupe constitué du molybdate de calcium, du vanadate de calcium, du tungstate de calcium et de leurs mélanges, par des composés calciques.

5 Le procédé selon l'invention permet à la fois de récupérer des métaux précieux sous une forme directement utilisable et de produire, soit des ferro-alliages purs ou combinés, soit des matières d'enrichissement en ces métaux particulièrement simples à utiliser en sidérurgie et en fonderie. Par ailleurs, les sels de calcium produits selon le procédé de l'invention peuvent
10 être utilisés dans la fabrication des aciers alliés sans ajout de chaux vive : une telle utilisation présente l'avantage de limiter les risques de piqûres, soufflures et bulles de gaz très souvent observés lors de l'emploi de chaux vive.

En particulier, les sels de calcium obtenus selon le procédé de l'invention sont pratiquement exempts de polluants particulièrement
15 indésirables tels que l'arsenic (As) et le phosphore (P).

Enfin, le procédé selon l'invention permet de produire des sels de calcium à un coût économique réduit et de limiter l'atteinte à l'environnement en autorisant le recyclage de matières premières précieuses comme le molybdène, le tungstène et le vanadium contenus dans des produits en fin de
20 vie.

Grâce à une succession spécifique d'étapes pyrométallurgiques et hydrométallurgiques choisies, le procédé selon l'invention permet de recycler de façon simple, rapide et peu coûteuse des catalyseurs usagés et de produire, soit des ferro-alliages, soit des matières d'enrichissement en molybdène, tungstène et/ou vanadium directement utilisables en sidérurgie et en fonderie.
25

Dans une première étape du procédé selon l'invention, on réunit des produits de départ sous la forme de catalyseurs usagés comprenant un métal ou une combinaison de métaux, généralement supportés par le catalyseur, choisis parmi le molybdène, le vanadium, le tungstène et leurs
30 mélanges. Ces catalyseurs sont généralement utilisés dans l'industrie de la chimie, du traitement des gaz ou encore du pétrole, en particulier dans les procédés de cracking et de raffinage, par exemple pour désulfurer les produits de distillation. Le métal ou la combinaison de métaux peuvent être choisis parmi le Ni-Mo, le Co-Mo, le Ni-Co-Mo, le Ni-Mo-V, le Bi-Co-Mo, le Ni-W, le V-
35 W.

Le support de ces catalyseurs usagés est généralement choisi parmi l'alumine, la silice, l'oxyde de titane et leurs mélanges.

Généralement, le métal ou combinaison de métaux est présent minoritairement dans le catalyseur usagé, de préférence à une teneur allant de 5 à 30%, de préférence encore de 15 à 30%, en poids, par rapport au poids du catalyseur usagé.

De préférence, le support est présent dans le catalyseur usagé à une teneur allant de 65 à 90%, de préférence encore de 70 à 85%, en poids, par rapport au poids du catalyseur usagé.

Ces catalyseurs peuvent aussi comprendre du soufre. Le soufre peut être présent dans le catalyseur usagé à une teneur allant de 3 à 25%, de préférence encore de 8 à 12%, en poids, par rapport au poids du catalyseur.

Ces catalyseurs usagés comprennent également généralement des hydrocarbures et du carbone provenant des produits de distillation que ces catalyseurs ont servi à désulfurer ou du traitement des gaz par exemple lors du craquage des oxydes d'azote pour limiter des les émissions de gaz à effet de serre.

Ces catalyseurs usagés comprennent ainsi principalement, en totalité ou en partie, des composés oxydés ou soufrés de molybdène (Mo), de nickel (Ni), de cobalt (Co), de tungstène (W), de vanadium (V), de bismuth (Bi), d'aluminium (Al), de titane (Ti) et de silicium (Si), du soufre (S), du carbone (C), des hydrocarbures (HC) ainsi que des métaux résiduels de type arsenic (As), phosphore (P).

Dans une deuxième étape du procédé selon l'invention, on grille ces catalyseurs usagés à une température allant de 700 à 1100°C, sous excès d'air, pour obtenir des catalyseurs grillés et des poussières.

De préférence, les catalyseurs usagés sont grillés sélectivement et par campagne en atmosphère contrôlée et oxydante. Un tel grillage permet d'extraire des catalyseurs usagés le soufre (S), le carbone (C), les hydrocarbures (HC) et l'arsenic (As).

Dans une forme de réalisation du procédé de l'invention, on grille les catalyseurs usagés à une température allant de 800 à 1000°C. On limite ainsi la formation de spinelles alumine-oxydes métalliques ce qui permet ensuite une meilleure lixiviation lors de l'étape ultérieure du procédé. Par ailleurs, une telle température permet de sublimer un polluant tel que l'arsenic

(As) qui passe ainsi dans les poussières. Une telle température permet également de faire passer les sulfures à l'état d'oxydes.

Lors de l'étape de grillage, le métal ou la combinaison de métaux compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges, est partiellement sublimé. Par exemple, le molybdène est sublimé lors de son oxydation sous forme de MoO_3 . De préférence, ce MoO_3 est récupéré au niveau du premier étage d'un filtre à manches. Les composés oxydés des éléments Al, As, P, V et W accompagnent les poussières. Ainsi, ces poussières riches en MoO_3 comprennent également du Al_2O_3 , du P_2O_5 et de l' As_2O_3 .

Le grillage poussé permet de sublimer jusqu'à 70 % de la quantité de métal ou de la combinaison de métaux compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges, initialement présent dans le catalyseur usagé : la teneur en métal ou combinaison de métaux compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges, dans les catalyseurs usagés est ainsi fortement diminuée.

Après grillage, la teneur en carbone (C) dans les catalyseurs usagés est de préférence inférieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids des catalyseurs usagés.

Après grillage, la teneur en soufre (S) dans les catalyseurs usagés est de préférence inférieure ou égale à 3% en poids, par rapport au poids des catalyseurs usagés.

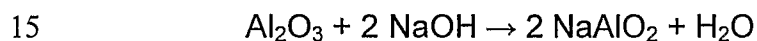
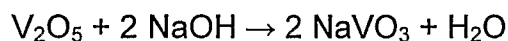
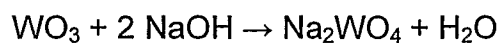
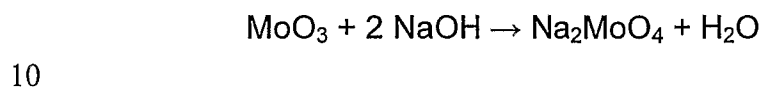
Après grillage, la teneur en métal ou combinaison de métaux compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges, dans les catalyseurs usagés est de préférence inférieure ou égale à 6% en poids, par rapport au poids des catalyseurs usagés.

Dans une forme de réalisation du procédé selon l'invention, les effluents gazeux issus du grillage peuvent transiter dans une chambre de post-combustion après leur sortie du four de grillage et peuvent être brûlés à plus de 850°C en excès d'air. Après dépoussiérage, ces effluents gazeux sont traités avec des sels basiques de manière à neutraliser et capter sous forme de composé stable le dioxyde de soufre SO_2 généré par le grillage. Les sels basiques employés sont l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou préférentiellement du bicarbonate de sodium comme par exemple décrit dans la demande EP 1 550 495.

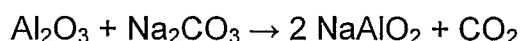
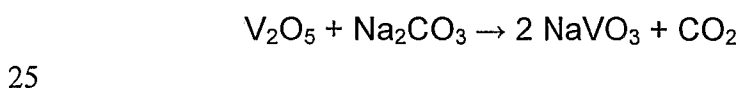
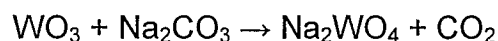
Dans une troisième étape du procédé selon l'invention, à savoir selon l'étape c°), on réalise une lixiviation des catalyseurs grillés et/ou des poussières obtenus en b°) à l'aide d'une solution basique.

La lixiviation peut être réalisée avec de la soude NaOH, de
5 l'ammoniaque NH₃ ou du carbonate de sodium Na₂CO₃ en solution aqueuse.

La lixiviation à la soude implique les réactions suivantes :



La lixiviation au carbonate de sodium implique les réactions suivantes :



Lors de cette étape de lixiviation, un soin particulier doit être apporté à la minimisation de la dissolution de l'alumine. En effet, l'alumine est
30 nécessaire ultérieurement à la purification de la solution de lixiviation et ne doit pas être dissoute en grande quantité lors de cette étape de lixiviation.

De préférence, on réalise la lixiviation des catalyseurs usagés avec de la soude NaOH ou du carbonate de sodium Na₂CO₃. En effet, bien que l'ammoniaque soit moins agressif que la soude ou le carbonate de sodium
35 envers l'alumine, il dissout les éléments Co, Ni, Mo et V. Or, il est important

pour l'étape ultérieure d'obtenir une solution de lixiviation exempte de Co et de Ni.

De préférence, la lixiviation des catalyseurs usagés est réalisée avec un mélange de soude (NaOH) et de carbonate de sodium Na_2CO_3 , dopé
5 avec de l'eau oxygénée (H_2O_2).

Les paramètres de la lixiviation (pH, potentiel rédox, temps de séjour, débits, concentrations, rapport liquide/solide, ..., etc) sont adaptés en fonction du catalyseur de façon à éviter une trop importante dissolution de l'alumine.

10 De préférence, la soude est présente en excès, par exemple de 20%, par rapport à la stoechiométrie de la réaction de lixiviation pour chaque oxyde MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 . Un tel excès de soude permet la limitation de la dissolution de l'alumine.

L'étape de lixiviation peut durer généralement de 30 à 200 minutes.
15 La lixiviation s'effectue généralement à une température modérée allant de 50 à 100°C, préférentiellement allant de 70 à 90 °C, de préférence en continu et à contre-courant dans une série d'au moins 2 bacs, par exemple de 3 à 12 bacs ou davantage, par percolation.

On a pu constater sur un exemple que dans le cas de la soude, le
20 rendement d'extraction du molybdène et du tungstène, dépendant du type de catalyseur, est de 75 à 85 % : celui du vanadium est compris entre 65 et 80 %.

La solution de lixiviation obtenue à la fin de cette étape comprend les éléments compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges ainsi que des impuretés telles que P, As, Al et
25 éventuellement Ni et Co. Toutefois, de préférence, le Ni et le Co éventuellement présents dans les catalyseurs usagés de départ ne sont pas dissous et restent sur les supports desdits catalyseurs.

Dans une quatrième étape du procédé selon l'invention, à savoir selon l'étape d°), on purifie la solution aqueuse de lixiviation obtenue en c°) et
30 comprenant les éléments compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges.

Selon le procédé de l'invention, la solution de lixiviation est purifiée par traitement à pH neutre. Cela permet d'éliminer par précipitation les éléments P, As, Al, et les traces de Ni et Co quasi-complètement. Les traces
35 de Fe et Si peuvent également être éliminées avec des rendements très élevés.

Après cette purification, la teneur respective en chacun des éléments As, Al, P, Ni, Co, Fe et Si dans la solution de lixiviation est de préférence inférieure à 2 mg/l.

Les acides minéraux H_3PO_4 , HNO_3 , HCl et H_2SO_4 peuvent être utilisés pour cette précipitation par neutralisation acide. Ainsi, dans une forme de réalisation du procédé de l'invention, lors de la purification de l'étape d°), la solution de lixiviation est amenée à pH neutre par ajout d'un acide choisi parmi H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 et leurs mélanges. De préférence, l'acide est le H_2SO_4 .

Selon le procédé de l'invention, le traitement à pH neutre ou neutralisation de l'étape de purification se fait à environ 90°C. Une telle température permet d'améliorer la précipitation de P, As, Fe et Si et simultanément limite la précipitation éventuelle et non souhaitée du molybdène et/ou du vanadium. Grâce au procédé de l'invention, il est donc possible de séparer les polluants indésirables tels que l'arsenic et le phosphore de la solution de lixiviation. Les sels de calcium obtenus en fin de procédé sont ainsi pratiquement exempts de ces polluants.

Il a été observé que la teneur initiale en Al de la solution de lixiviation a un effet notable sur la purification et le rendement de précipitation de As, Mo, V, P, Ni et Co. En effet, le comportement suivant est observé (cf tableau 1):

Rendement de précipitation (pds%)

	Ni	Co	As	P	Mo	V
Al = 0,2 g/l	100	100	0	0	0	0
Al = 0,5 g/l	100	100	48	56	1	1
Al = 1 g/l	100	100	77	84	2	5
Al = 2 g/l	100	100	100	100	5	14
Al = 3 g/l	100	100	100	100	7	22

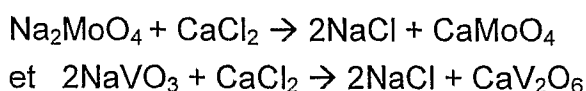
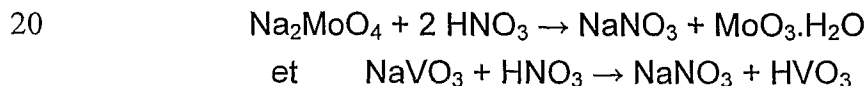
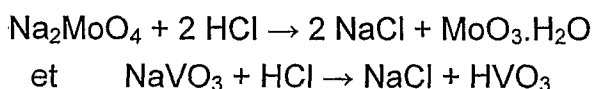
Tableau 1 : Rendement de précipitation des éléments Ni, Co, As, P, Mo et V selon la teneur en Al de la solution de lixiviation

La sédimentation des précipités formés est favorisée par l'ajout de flocculants en présence de bullage d'air.

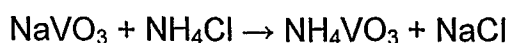
Une fois la purification effectuée, on réalise, dans une cinquième étape du procédé selon l'invention, à savoir selon l'étape e°), une précipitation des sels de calcium compris dans le groupe constitué du molybdate de calcium, du vanadate de calcium, du tungstate de calcium et de leurs
 5 mélanges, par des composés calciques.

Dans une forme de réalisation de l'invention, la solution de lixiviation purifiée est précipitée par ajout de chlorure de calcium (CaCl_2) ou de lait de chaux pour obtenir des sels de calcium des métaux du groupe constitué par le molybdène, le vanadium, le tungstène et leurs mélanges.

10 Dans une forme de réalisation de l'invention, on réalise une précipitation non sélective du vanadium et du molybdène ; la solution de lixiviation épurée est alors par exemple acidifiée à un pH allant de 4 à 5 par ajout d'acide chlorhydrique HCl ou d'acide nitrique HNO_3 . Du CaCl_2 est ensuite ajouté pour précipiter le molybdène contenu en solution. Les réactions mises
 15 en jeu sont les suivantes :

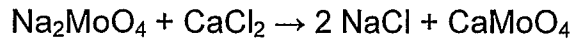


25 Dans une autre forme de réalisation du procédé selon l'invention, on réalise une précipitation sélective du vanadium puis du molybdène ; la solution de lixiviation est alors par exemple d'abord neutralisée à un pH compris entre 7 et 8 par ajout de chlorure d'ammonium NH_4Cl . Le vanadium
 30 est précipité sous forme de métavanadate de sodium NH_4VO_3 selon la réaction :



Une séparation solide/liquide, à l'aide d'un filtre-presse par exemple, permet d'expurger la solution des cristaux de métavanadate de sodium qui sont séchés avant conditionnement.

Le molybdate de sodium présent dans la solution ainsi clarifiée est
5 ensuite précipité par ajout de chlorure de calcium CaCl_2 selon la réaction :



Dans une autre forme de réalisation du procédé selon l'invention,
10 du lait de chaux peut également être employé.

Enfin, une séparation solide/liquide, à l'aide d'un filtre-presse par exemple, permet d'expurger la solution des cristaux de molybdate de calcium avec ou sans les vanadates de calcium et tungstates de calcium en mélange. Ces cristaux peuvent être séchés ou calcinés avant conditionnement.

15 Dans une forme de réalisation du procédé selon l'invention, de façon à produire un molybdate de calcium exempt de soufre et de phosphore, impuretés nuisibles en applications métallurgiques, la précipitation du molybdène peut être poussée jusqu'à 80 % de molybdène précipité par rapport à la quantité totale de molybdène présent dans la solution de lixiviation. La
20 solution est filtrée et précipitée de nouveau avec production d'un molybdate de calcium, avec ou sans les vanadates de calcium et tungstates de calcium en mélange, et contenant du soufre notamment.

Le molybdate de calcium (CaMoO_4) obtenu peut être soit vendu tel quel soit remis en tête du procédé de lixiviation.

25 Dans une forme de réalisation du procédé de l'invention, on réalise optionnellement un séchage et/ou une calcination des sels obtenus à la cinquième étape, à savoir le molybdate de calcium (CaMoO_4), le tungstate de calcium (CaWO_4), le vanadate de calcium (CaV_2O_6) et/ou leurs mélanges.

Le procédé selon l'invention permet de récupérer des métaux
30 précieux sous une forme directement utilisable pour produire des ferro-alliages purs ou combinés ou de produire des matières d'enrichissement en ces métaux précieux particulièrement simples à utiliser en sidérurgie et en fonderie. Par ailleurs, les sels de calcium produits selon le procédé de l'invention sont particulièrement purs et peuvent être utilisés dans la fabrication des aciers
35 alliés sans ajout de chaux vive : une telle utilisation présente l'avantage de

limiter les risques de piqûres, soufflures et bulles de gaz qu'on observe habituellement lors de l'emploi de chaux vive.

Le procédé selon l'invention permet en particulier d'obtenir des sels de calcium pratiquement exempts de polluants indésirables tels que l'arsenic et le phosphore.

La présente invention porte encore sur l'utilisation des sels de calcium choisis parmi le molybdate de calcium (CaMoO_4), du vanadate de calcium (CaV_2O_6), du tungstate de calcium (CaWO_4) et de leurs mélanges, obtenus selon le procédé ci-dessus, pour fabriquer des aciers alliés.

La présente invention va maintenant être illustrée à l'aide des exemples suivants :

EXEMPLE 1 :

Dans une première étape, on dispose de catalyseurs usagés provenant de l'hydrotraitement de coupes pétrolières, présentant la composition suivante :

Elément	Teneur (pds%)
Al	36,5
Mo	9,7
V	1,5
Ni	0,3
Co	3,2
W	0,1
Si	0,5
Fe	0,2
As	0,01
P	0,3
Na	0,2

Tableau 2 : Composition chimique de catalyseur usagé d'hydrotraitement de coupes pétrolières (renormalisation des teneurs après élimination du carbone et du soufre)

Grillage :

Dans une deuxième étape, ces catalyseurs sont grillés sous excès d'air à une température allant de 700 à 800 °C. On récupère des catalyseurs usagés grillés et des poussières riches en oxydes de molybdène, de tungstène et/ou de vanadium.

Lixiviation :

Dans une troisième étape, on réalise une lixiviation des catalyseurs usagés grillés obtenus à l'étape précédente à l'aide de la soude.

On lixivie 200 g de catalyseurs grillés obtenus à l'étape précédente avec 300 ml de soude concentrée à 60 g/l pendant 3 heures à 90°C. Le tableau 3 présente les résultats obtenus.

15

	Résidu	Solution
Masse ou volume	174 g	280 ml
pH	-	11,8
Teneur Mo	1,6 %	39,6 g/l
Teneur V	0,6 %	4,3 g/l
Teneur Al	40,7 %	5,2 g/l
Teneur NaOH libre	-	13,6 g/l

Tableau 3 : Résultats de la lixiviation de catalyseur d'hydrotraitement par de la soude

Les rendements de lixiviation de Mo, V et Al sont respectivement de 86 %, 65 % et 3 %.

Purification par précipitation en milieu neutre:

Dans une quatrième étape, on purifie la solution de lixiviation obtenue à l'étape précédente par traitement de cette solution à pH neutre.

La précipitation est réalisée à 90 °C.

Un volume de 14 ml d'acide sulfurique H₂SO₄ concentré à 100 g/l est ajouté à 100 ml de solution de lixiviation de pH 11,8. Après ajout de H₂SO₄,

le pH est porté de 11,8 à 7. Le volume de la solution purifiée est de 114 ml et le pH de 6,6. Un précipité est recueilli : sa masse est de 2 g.

5 Le tableau 4 présente les résultats obtenus lors de la purification.

	Teneur			
	g/l			mg/l
	Mo	V	Al	As
Solution de lixiviation	39,6	4,3	5,2	27,3
Solution purifiée	25,3	2,1	< 0,05	0,8

10 **Tableau 4 :** Résultats de la purification de la solution de lixiviation de catalyseur d'hydrotraitement par de la soude

Les rendements de précipitation de Mo, V, Al et As sont respectivement de 8 %, 28 %, > 98 % et 97 %.

15 Ainsi, la séparation de l'arsenic, et donc son élimination, est particulièrement performante.

Précipitation de V et de Mo: cas d'une précipitation sélective

20 Dans une cinquième étape, on réalise une précipitation sélective du vanadium et du molybdène.

La précipitation sélective de Mo et V contenus dans la solution de lixiviation purifiée est effectuée sur 100 ml de solution purifiée à 90°C avec ajout de 38 ml de solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH₄Cl concentrée à 100 g/l.

25 Les rendements de précipitation du molybdène et du vanadium sont respectivement de 1,5 % et supérieur à 95 %. La solution est filtrée et clarifiée.

Ensuite, la solution ainsi clarifiée et débarrassée du vanadium est mélangée avec 14 ml de solution aqueuse de CaCl_2 concentrée à 100 g/l.

Le rendement de précipitation du molybdène est supérieur à 95 %. La solution est filtrée et clarifiée.

5

Le taux d'humidité du molybdate de calcium filtré en filtre-presse est de 40 à 45 %. La teneur en Mo du molybdate de calcium, sur sec, est comprise entre 35 et 45 %. Le molybdate de calcium est pulvérulent après séchage. Une étape de calcination entre 500 et 700°C ou de granulation

10 permet d'obtenir respectivement des blocs frittés (diamètre inférieur à 100 mm) ou des granulés (diamètre inférieur à 50 mm).

La calcination permet de porter la teneur en molybdène, sur sec, entre 40 et 46% Mo.

15 La composition chimique typique du molybdate de calcium en sortie de filtre-presse, sur base sèche, est présentée dans le tableau 5.

Elément	Teneur (pds%)
Mo	35 - 45
Ca	20 – 25
V	< 500 ppm
W	< 500 ppm
P	< 200 ppm
As	< 200 ppm
Ni	Traces
Co	Traces
Si	Traces
Fe	Traces

Tableau 5 : Composition chimique du molybdate de calcium
20 produit à partir de catalyseurs d'hydrotraitement

Comme il apparaît clairement du tableau 5, le molybdate de calcium obtenu par le procédé selon l'invention est pratiquement exempt de polluants indésirables tels que l'arsenic et le phosphore, ces derniers étant
25 présents à des teneurs strictement inférieures à 200 ppm.

EXEMPLE 2 :

Dans une première étape, on dispose de catalyseurs usagés
 5 provenant de l'hydrotraitement de coupes pétrolières, présentant la composition suivante :

Elément	Teneur (pds%)
Al	38,9
Mo	8,9
Co	2,4
Si	4,1
As	0,1
P	0,2
Na	0,2

10 **Tableau 6 :** Composition chimique de catalyseur usagé d'hydrotraitement de coupes pétrolières (renormalisation des teneurs après élimination du carbone et du soufre)

Grillage :

15

Dans une deuxième étape, ces catalyseurs sont grillés sous excès d'air à une température allant de 700 à 1000 °C. On récupère des catalyseurs usagés grillés et des poussières riches en oxydes de molybdène,.

20

Lixiviation :

Dans une troisième étape, on réalise une lixiviation des catalyseurs usagés grillés obtenus à l'étape précédente à l'aide de la soude.

25 On lixivie 200 g de catalyseurs grillés obtenus à l'étape précédente avec 500 ml de soude concentrée à 70 g/l pendant 3 heures à 90°C de façon à respecter un ratio massique NaOH en Kg / Mo en Kg = 2. Le tableau 7 présente les résultats obtenus.

16

	Résidu	Solution
Masse ou volume	185 g	450 ml
pH	-	13-14
Teneur Mo	1,5 %	33,4 g/l
Teneur Al	39,1 %	12,7 g/l

Tableau 7 : Résultats de la lixiviation de catalyseur d'hydrotraitement par de la soude

5

Les rendements de lixiviation de Mo et Al sont respectivement de 80% et 9,9%.

Purification par précipitation en milieu neutre:

10

Dans une quatrième étape, on purifie la solution de lixiviation obtenue à l'étape précédente par traitement de cette solution à pH neutre.

La précipitation est réalisée à 90 °C, pendant 1 h avec agitation.

Un volume de 17 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 à 98 % de pureté est ajouté à 450 ml de solution de lixiviation de pH 13-14, afin de porter le pH à 7.. Le volume de la solution purifiée est de 467 ml et le pH de 7. Un précipité est recueilli : sa masse est de 32,3 g. Ce précipité comprend essentiellement de l'arsenic (As), de l'Aluminium (Al) et une petite proportion de molybdène (Mo).

20

Le tableau 8 présente les résultats obtenus lors de la purification.

	Teneur			
	g/l			mg/l
	Mo	V	Al	As
Solution de lixiviation	23,1	-	12,2	70
Solution purifiée	19,5	-	6,4	20

Tableau 8 : Résultats de la purification de la solution de lixiviation de catalyseur d'hydrotraitement par de la soude

25

La perte de molybdène due à la précipitation d'une partie du molybdène lors de la purification représente de 5 à 15% du molybdène présent dans la solution de lixiviation avant purification.

5 Les rendements de précipitation de Al et As lors de la purification vont respectivement de 40 à 60 % et de 60 à 85 %.

Ainsi, la séparation de l'arsenic, et donc son élimination, est particulièrement performante.

10

Précipitation de Mo: cas d'une précipitation non sélective

On ajoute à la solution purifiée obtenue à l'étape précédente de l'acide (HCl à 37 % de pureté ou HNO₃ à 69 % de pureté) afin de porter le pH de la solution purifiée entre 4 et 5.

15

On ajoute ensuite du CaCl₂ en respectant un ratio massique de 1 entre la quantité de CaCl₂ et celle du Mo théorique. On obtient après agitation un précipité.

20

Le rendement de précipitation du molybdène est supérieur à 60%.

Un lavage à l'eau claire du précipité formé peut être effectué pour éliminer les sels résiduels tels que Cl, Na, ...

25

Le taux d'humidité du molybdate de calcium filtré en filtre-presse est de 30 à 50 %. La teneur en Mo du molybdate de calcium, sur sec, est comprise entre 20 et 30 %. Le molybdate de calcium est pulvérulent après séchage. Une étape de calcination entre 500 et 700°C ou de granulation permet d'obtenir respectivement des blocs frittés (diamètre inférieur à 100 mm) ou des granulés (diamètre inférieur à 50 mm).

30

La calcination permet de porter la teneur en molybdène, sur sec, entre 25 et 45 % Mo, selon les impuretés résiduelles.

35

La composition chimique typique du molybdate de calcium en sortie de filtre-presse, sur base sèche, est présentée dans le tableau 9.

Elément	Teneur (pds%)
Mo	25 - 45
Ca	15 - 25
P	< 200 ppm
As	< 200 ppm
Co	Traces
Si	Traces
Cl	0 - 5
O	Balance

Tableau 9 : Composition chimique du molybdate de calcium
5 produit à partir de catalyseurs d'hydrotraitement

Comme il apparaît clairement du tableau 9, le molybdate de calcium obtenu par le procédé selon l'invention est pratiquement exempt de polluants indésirables tels que l'arsenic et le phosphore, ces derniers étant
10 présents à des teneurs strictement inférieures à 200 ppm.

**EXEMPLE 3 : Production de ferroalliages à partir de molybdate de calcium, du vanadate de calcium, du tungstate de calcium, purs ou en
15 mélange :**

Les molybdates, tungstates, vanadates de calcium purs ou en mélange produits à partir de catalyseurs usagés du raffinage de coupes pétrolières peuvent être utilisés en production de ferroalliages de type FeMo, FeV, FeW, FeMoV, FeVW, FeMoW par exemple ou en enrichissement
20 d'alliages ferreux ou non ferreux.

Les vanadate, tungstate et molybdate de calcium sont avantageusement enfournés en tant que matériau de substitution des oxydes techniques MoO₃, WO₃ ou V₂O₅ ou des ferroalliages FeMo, FeV et FeW
25 associés.

Ferroalliages :

Par exemple, pour produire une tonne de FeMo contenant 70 %Mo, il est utilisé 1488 kg de CaMoO_4 avec un rendement de 98 %. Cela équivaut à
5 1071 kg d'oxyde technique MoO_3 et 417 kg CaO équivalent à 435 kg de chaux d'enfournement.

Enrichissement :

10 Par exemple, pour produire une tonne d'acier à outils contenant typiquement 5 % Mo, 6 %W et 1,5 %V, il est utilisé 106 kg CaMoO_4 , 96 kg CaWO_4 et 36 kg CaV_2O_6 .

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de sels de calcium compris dans le groupe constitué du molybdate de calcium (CaMoO_4), du vanadate de calcium (CaV_2O_6), du tungstate de calcium (CaWO_4) et de leurs mélanges, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a°) on dispose de catalyseurs usagés comprenant un métal ou une combinaison de métaux, choisis parmi le molybdène, le vanadium, le tungstène et leurs mélanges,
 - 10 - b°) on grille les catalyseurs usagés réunis en a°) à une température allant de 700 à 1100°C, sous excès d'air, pour obtenir des catalyseurs grillés et des poussières,
 - c°) on réalise une lixiviation des catalyseurs grillés et/ou des poussières obtenus en b°) à l'aide d'une solution basique,
 - 15 - d°) on purifie la solution aqueuse de lixiviation obtenue en c°) et comprenant les éléments compris dans le groupe constitué du molybdène, du tungstène, du vanadium et de leurs mélanges, par traitement à pH neutre à environ 90°C,
 - e°) on réalise, dans la solution de lixiviation aqueuse purifiée
20 obtenue en d°), une précipitation des sels de calcium compris dans le groupe constitué du molybdate de calcium, du vanadate de calcium, du tungstate de calcium et de leurs mélanges, par des composés calciques.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lors de l'étape b°), on grille les catalyseurs usagés à une température allant de 800 à
25 1000°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, à l'étape c°), on réalise la lixiviation des catalyseurs usagés avec un mélange de soude (NaOH) et de carbonate de sodium Na_2CO_3 , dopé avec de l'eau oxygénée (H_2O_2).
- 30 4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la soude est présente en excès de 20% par rapport à la stoechiométrie de la réaction de lixiviation pour chaque oxyde MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'étape c°), la lixiviation s'effectue à une
35 température modérée allant de 50 à 100°C, préférentiellement allant de 70 à 90 °C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, lors de la purification de l'étape d°), la solution de lixiviation est amenée à pH neutre par ajout d'un acide choisi parmi H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 et leurs mélanges.

5 7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'acide est le H_2SO_4 .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans l'étape e°), la solution de lixiviation purifiée est précipitée par ajout de chlorure de calcium (CaCl_2) ou de lait de
10 chaux pour obtenir des sels de calcium des métaux du groupe constitué par le molybdène, le vanadium, le tungstène et leurs mélanges.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans l'étape e°), on réalise une précipitation non sélective du vanadium et du molybdène .

15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans l'étape e°), on réalise une précipitation sélective du vanadium puis du molybdène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise un séchage et/ou une calcination
20 des sels obtenus à l'étape e°).

12. Utilisation de sels de calcium choisis parmi le molybdate de calcium (CaMoO_4), du vanadate de calcium (CaV_2O_6), du tungstate de calcium (CaWO_4) et de leurs mélanges, obtenus selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour fabriquer des aciers alliés.