



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **91401525.0**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23G 1/36, C01G 49/10**

㉔ Date de dépôt : **10.06.91**

③① Priorité : **15.06.90 FR 9007519**

④③ Date de publication de la demande :
02.01.92 Bulletin 92/01

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : **SOLLAC**
Immeuble Elysées La Défense, 29 Le Parvis
F-92800 PUTEAUX (FR)

⑦② Inventeur : **Scherer, Lothaire Walter**
255, rue Bruno Arnaud
F-13270 FOS-SUR-MER (FR)

⑦④ Mandataire : **Polus, Camille et al**
c/o Cabinet Lavoix 2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cedex 09 (FR)

⑤④ **Procédé de séparation de composés siliciques des bains de décapage et installation pour sa mise en oeuvre.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de séparation des composés siliciques des bains de décapage de substrats en acier contenant des ions fer et des composés siliciques, consistant en les étapes suivantes :

- a) on refroidit de manière contrôlée un bain de décapage usé concentré à une température inférieure à 60°C, de manière à précipiter les composés siliciques,
- b) on laisse refroidir le bain de décapage pendant au moins 2 heures,
- c) on réchauffe le bain de décapage,
- d) on sépare les composés siliciques précipités du bain de décapage.

La présente invention concerne un procédé de séparation des composés siliciques des bains de décapage contenant des ions fer et des composés siliciques ainsi qu'un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

Il est connu de la demande EP-0 141 034 un procédé pour séparer un composé silicique d'un bain usé de décapage des aciers.

5 Dans ce procédé, le bain de décapage usé traverse un filtre constitué d'un matériau adsorbant le composé silicique.

Un tel procédé à l'inconvénient de nécessiter une opération de régénération des matériaux adsorbants constituant le filtre. En effet, au cours de son utilisation, le filtre adsorbant s'obstrue et le débit et le volume du bain de décapage traité diminue progressivement.

10 Les bains de décapage actuellement utilisés pour le décapage de substrats en acier contiennent des ions fer, essentiellement sous forme d'ions ferreux, ainsi qu'une certaine proportion de composés siliciques formés à partir de l'élément silicium provenant du substrat.

Ces bains de décapage après avoir été préalablement concentrés sont décomposés par voie thermique par des méthodes connues et sont notamment calcinés dans un four de type RUTHNER, ce qui permet de récupérer des oxydes de fer, essentiellement sous forme Fe_2O_3 .

15 Les oxydes de fer, suffisamment purs peuvent être utilisés comme colorants, par exemple dans les peintures et produits cosmétiques, ou comme excipients dans l'industrie pharmaceutique. Ils entrent également dans la fabrication de composants magnétiques ou encore dans la fabrication de ciments pour améliorer leurs caractéristiques mécaniques.

20 La teneur en silice des oxydes de fer actuellement récupérés à partir des bains de décapage est au moins de 350 ppm, alors qu'il serait souhaitable d'abaisser celle-ci en-dessous de 100 ppm pour les applications mentionnées ci-dessus.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé permettant d'augmenter la pureté des oxydes de fer en abaissant leur teneur en composés siliciques résiduels.

25 L'invention a ainsi pour objet un procédé de séparation de composés siliciques des bains de décapage de substrats en acier contenant des ions fer et des composés du silicium, consistant en les étapes suivantes :

- a) on refroidit de manière contrôlée un bain de décapage usé concentré, à une température inférieure ou égale à 60°C, de manière à précipiter les composés du silicium,
- b) on laisse refroidir pendant au moins 2 heures le bain de décapage,
- 30 c) on réchauffe le bain de décapage,
- d) on sépare les composés du silicium précipités du bain de décapage.

Les autres caractéristiques avantageuses de l'invention sont :

- la vitesse de refroidissement contrôlé est comprise entre 0,2 et 4°C/mn, et est de préférence d'environ 2°C/mn,
- 35 – la température de refroidissement du bain de décapage est de préférence comprise entre 20 et 40°C,
- on réchauffe le bain de décapage à une température d'environ 80°C,
- les composés siliciques précipités sont séparés du bain de décapage par tout moyen approprié notamment par décantation, centrifugation et/ou filtration. Dans le cas d'une filtration, celle-ci est effectuée avantageusement sur des filtres ayant une porosité inférieure ou égale à 20 μm .

40 L'invention a également pour objet une installation comprenant des moyens pour la régénération du bain de décapage contenant des ions fer et des composés siliciques caractérisée en ce que les moyens de régénération comprennent en outre au moins un bac de refroidissement contrôlé du bain de décapage et de réchauffage de celui-ci et au moins un dispositif de séparation du ou des composés siliciques précipités du bain de décapage, le dispositif de séparation consistant avantageusement en un dispositif de centrifugation et/ou un

45 dispositif de filtration comportant des filtres d'une porosité inférieure ou égale à 20 μm .
Le procédé et l'installation de l'invention sont décrits plus en détail ci-après en se référant à la fig. 1 qui représente un schéma d'une installation de décapage de tôles d'acier.

L'installation comprend une unité de décapage 1 à la sortie de laquelle le bain de décapage contenant de l'eau, de l'acide chlorhydrique, des chlorures de fer et un ou plusieurs composés siliciques est appauvri en

50 acide et enrichi en fer. La température du bain est d'environ 90°C, il contient de 30 à 60 g/l d'acide chlorhydrique et 90 à 140 g/l d'ions fer, et éventuellement un composé évitant l'attaque du substrat. Le bain usé de décapage est ensuite dirigé vers un évaporateur 2 pour y être concentré. L'évaporateur 2 est constitué d'un échangeur liquide-gaz alimenté par des gaz chauds sortant d'un dispositif thermique 3 par l'intermédiaire d'un cyclone 4.

L'évaporateur 2 permet de préchauffer le bain tout en le concentrant par évaporation de l'eau contenue

55 dans celui-ci.

Le bain usé concentré récupéré à la sortie de l'évaporateur 2 est dirigé vers des bacs de refroidissement et de réchauffage 5 et 6, où il est refroidi jusqu'à une température égale ou inférieure à 60°C de préférence avec une vitesse de refroidissement d'environ 2°C/mn. On laisse ensuite refroidir le bain de décapage pendant

une durée d'au moins 2 heures, ce qui permet de créer des conditions favorables pour que les composés siliciques cristallisent sous forme de particules relativement grosses.

Ensuite, le bain est réchauffé pour que la dissolution notamment du chlorure de fer soit suffisante et pour obtenir une viscosité du bain permettant une séparation, par exemple par filtration du ou des composés siliciques.

La vitesse de réchauffage n'est pas déterminante et peut varier de quelques minutes à plusieurs heures.

A la sortie des bacs de refroidissement et de réchauffage 5 et 6, le bain de décapage est avantageusement centrifugé et/ou filtré sur l'unité de centrifugation et/ou de filtration automatique 7 ce qui permet de recueillir le ou les composés siliciques précipités et non redissous.

Le bain de décapage appauvri en composés siliciques est alors dirigé vers la partie haute du dispositif thermique 3 où il est traité pour obtenir l'oxyde de fer. L'oxyde de fer est recueilli à la base du dispositif thermique 3.

Dans le dispositif thermique 3 connu pour la mise en oeuvre par exemple du procédé RUTHNER, les vapeurs d'eau et d'acide produites contenant une quantité résiduelle d'oxyde de fer sont envoyées dans un cyclone 4 qui sépare l'oxyde de fer. L'oxyde de fer résiduel ainsi séparé est réintroduit dans le dispositif thermique 3.

Les gaz chauds prélevés en tête du cyclone 4 sont utilisés pour le fonctionnement de l'évaporateur 2.

A la sortie de l'évaporateur 2, les gaz chauds comprenant essentiellement de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique passent dans un absorbeur 8 alimenté en eau dans sa partie supérieure par de l'eau provenant de l'unité de rinçage 9 servant au rinçage des substrats qui sortent de l'unité de décapage 1.

Les vapeurs appauvries en acide sortant à la partie supérieure de l'absorbeur 8 sont dirigées vers un dispositif de lavage de fumées 10 alimenté en eau par un appoint d'eau 11. L'eau de lavage de fumée est ajoutée à l'eau alimentant l'absorbeur 8 à partir de l'unité de rinçage 9.

A la partie inférieure de l'absorbeur 8, on recueille un bain régénéré contenant une solution d'acide chlorhydrique qui peut à nouveau être utilisée pour un second cycle de décapage et de régénération.

On donnera ci-après les résultats d'essais réalisés sur plusieurs bains de décapage en mettant en oeuvre le procédé selon l'invention qui a consisté à refroidir des bains de décapage contenant des ions fer et des composés siliciques de la température d'environ 80°C à une température d'environ 40°C avec une vitesse de refroidissement d'environ 2°C/mn, à laisser refroidir les bains de décapage pendant une durée d'environ 3 heures, à réchauffer les bains à 80°C, puis à séparer le ou les composés siliciques précipités des bains de décapage par filtration sur des filtres de porosité variable.

L'efficacité du procédé de l'invention est contrôlée par dosage du silicium ou de la silice selon les méthodes suivantes :

- méthode gravimétrique pour mesurer la quantité de silice retenue par les filtres
- méthode d'absorption atomique pour mesurer la quantité de silicium contenue dans le filtrat
- par ICP (Plasma à couplage inductif) pour mesurer la quantité de silicium dans les oxydes de fer obtenus par évaporation du bain de décapage.

Les résultats obtenus exprimés en teneur de silice sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Type de bains	Temp. de refroidis. des bains	Temps de stabilisation	Porosité des filtres (μm)	Si exprimé sous forme de SiO_2		
				séparée sur filtre (mg/ml)	restant dans le bain (mg/ml)	restant dans l'oxyde de fer (ppm)
usé concentré	<40°C	+ 3 h	2	non dosé	<4*	70
			5	non dosé	<4	75
			8	108	<4	100
			10	non dosé	<4	80
			16	112	<4	80
			20	106	<4	80

* limite de détection du dispositif de mesure.

Le procédé et le dispositif selon l'invention pour l'élimination substantielle des composés siliciques des bains de décapage, sont aisément transposables en milieu industriel et permettent d'obtenir de l'oxyde de fer dont la teneur en silice est inférieure à 100 ppm.

Revendications

- Procédé de séparation des composés siliciques des bains de décapage de substrats en acier contenant des ions fer et des composés siliciques, consistant en les étapes suivantes :
 - on refroidit de manière contrôlée un bain de décapage usé concentré à une température inférieure à 60°C, de manière à précipiter les composés siliciques,
 - on laisse refroidir le bain de décapage pendant au moins 2 heures,
 - on réchauffe le bain de décapage,
 - on sépare les composés siliciques précipités du bain de décapage.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vitesse de refroidissement est comprise entre 0,2 et 4°C/mn.
- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la vitesse de refroidissement est d'environ 2°C/mn.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on refroidit de manière contrôlée le bain de décapage usé concentré à une température comprise entre 20 et 40°C/mn.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de réchauffage est d'environ 80°C.
- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés siliciques précipités sont séparés du bain de décapage par décantation, centrifugation et/ou filtration.
- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les composés siliciques précipités sont séparés du bain de décapage par filtration sur des filtres ayant une porosité inférieure ou égale à 20 μm .
- Installation comprenant des moyens pour la régénération d'un bain de décapage contenant des ions fer

et des composés siliciques, caractérisée en ce que les moyens de régénération du bain de décapage comprennent en outre au moins un bac de refroidissement contrôlé du bain de décapage et de réchauffage de celui-ci et au moins un dispositif de séparation des composés siliciques précipités du bain de décapage.

- 5 **9.** Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le dispositif de séparation des composés siliciques consiste en un dispositif de centrifugation et/ou un dispositif de filtration comportant des filtres d'une porosité inférieure ou égale à 20 μm .

10

15

20

25

30

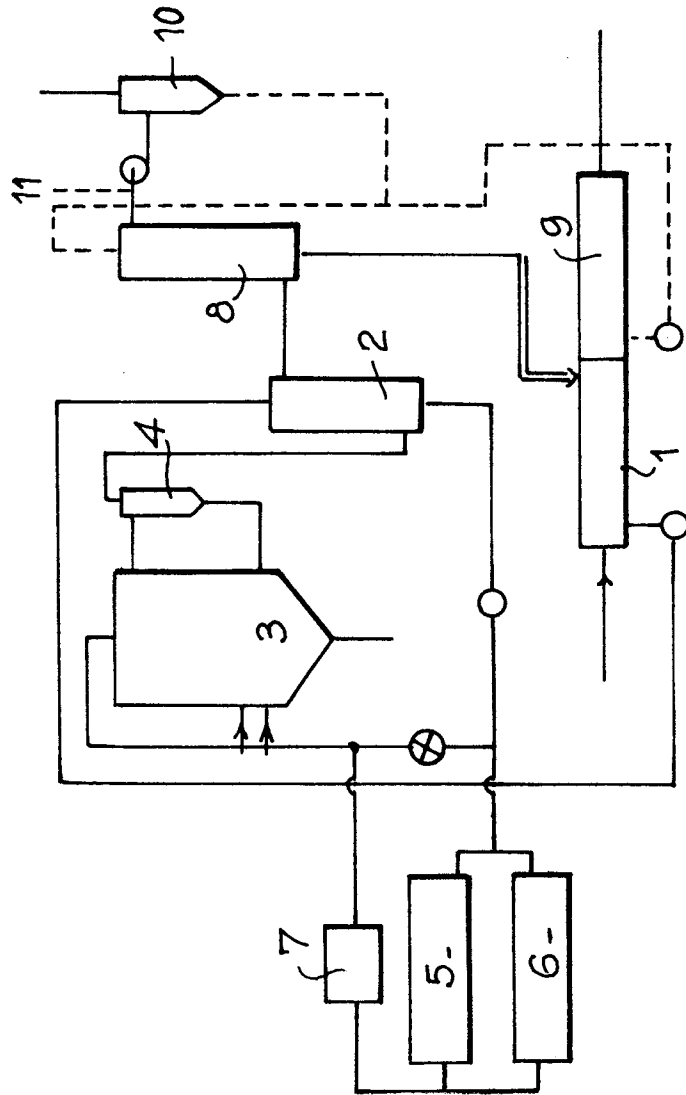
35

40

45

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 1525

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-1 432 661 (COMPAGNIE DES ATELIERS ET FORGES DE LA LOIRE) * Résumé; figure * ---	1,8	C 23 G 1/36 C 01 G 49/10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 12, no. 405 (C-539)[3252], 26 octobre 1988; & JP-A-63 144 123 (SUMITOMO METAL IND., LTD) 16-06-1988 * Résumé * ---	1,6,7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 13, no. 49 (C-565)[3397], 3 février 1989; & JP-A-63 242 932 (SUMITOMO METAL IND.) 07-10-1988 ---	1,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no. 225 (C-247)[1662], 16 octobre 1984; & JP-A-59 111 930 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) 28-06-1984 ---	1,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 9, no. 21 (C-263)[1744], 29 janvier 1985; & JP-A-59 169 902 (TADAYOSHI KARASAWA) 26-09-1984 -----	1,5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 23 G C 01 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-10-1991	Examineur TORFS F.M.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)