

DESCRIPTION

Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DES EAUX D'ARRET ET DES BOUES DE DECRASSAGE PAR CARBONATATION ET DECARBONATATION AU SEIN D'UNE INSTALLATION CHIMIQUE DE
5 **NITRURATION EN BAIN DE SELS FONDUS**

Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte à un procédé de traitement des eaux d'arrêt, et
10 des boues de décrassage issues du bain d'oxydation, pour récupérer des sels d'oxydation, des sels de carbonate et de l'eau, au sein d'une installation chimique de nitruration en bain de sels fondus.

Arrière-plan technologique

15 Dans les applications automobiles, aéronautiques, ou industrielles, les pièces mécaniques sont généralement soumises à d'importantes contraintes en service.

De manière classique, les pièces mécaniques peuvent recevoir des traitements de nature physico-chimique permettant d'améliorer certaines de leurs propriétés, parmi lesquelles figurent notamment les propriétés de frottement, la résistance à
20 l'usure, la résistance à la fatigue, la résistance au grippage, ou encore la tenue à la corrosion.

Un traitement connu de l'état de l'art est la nitruration. La nitruration consiste à plonger une pièce en métal ferreux dans un milieu susceptible de céder de l'azote, qui peut être en particulier un bain de sels fondus. Dans le présent texte, la
25 nitruration englobe également la nitrocarburation, qui est une variante de la nitruration, dans laquelle du carbone diffuse dans la pièce en plus de l'azote. Le procédé ARCOR®, conçu et mis en œuvre par le Demandeur, est un exemple préféré de procédé de nitruration.

En référence à la figure 1 qui représente une installation de nitruration conforme à
30 l'état de l'art, une telle installation 1 comprend plusieurs bains successifs, parmi lesquels, de l'amont vers l'aval, un bain de nitruration 2, un bain d'oxydation 3, et

un bain d'arrêt 4, dit également « bain d'arrêt eau ». En amont du bain de nitruration sont usuellement prévus un bain de dégraissage 5, un ou plusieurs bains de lavage 6, et un dispositif de séchage 7 tel qu'une étuve. En aval du bain d'arrêt 4 sont usuellement prévus un ou plusieurs bains de lavage 8, et un dispositif de

5 séchage 9 des pièces.

Les pièces mécaniques sont d'abord dégraissées, lavées, et chauffées par passage successivement dans le bain de dégraissage 5, dans les bains de lavage 6, et dans le dispositif de séchage 7 respectivement. Les pièces sont ensuite plongées dans le bain de nitruration 2, qui est un bain de sels fondus, contenant entre autres des

10 carbonates. En fonction des besoins, l'ajout de sels régénérants va entraîner la transformation des carbonates en cyanates qui sont les espèces réactives. L'azote (et éventuellement le carbone) diffuse dans les pièces et précipite sous forme de nitrures, ce qui conduit à la formation d'une couche de combinaison comprenant essentiellement des nitrures de fer (ou autres éléments d'alliage), et une zone de

15 diffusion sous-jacente dans laquelle l'azote est présent entre les atomes de fer (solution solide) ou bien l'azote réagit avec les éléments d'alliages contenus dans l'acier pour former des nitrures.

L'effet combiné de la couche de combinaison et de la couche de diffusion permet d'obtenir une pièce nitrurée présentant de bonnes propriétés de frottement, ainsi

20 qu'une excellente résistance à l'usure.

Après la nitruration, les pièces sont plongées dans le bain d'oxydation 3 comprenant des sels oxydants, typiquement des hydroxydes et/ou des nitrates, pour améliorer leur résistance à la corrosion et leur conférer un aspect noir uniforme.

Après l'oxydation, les pièces sont plongées dans le bain d'arrêt 4 qui contient de

25 l'eau froide, ce qui arrête l'oxydation, puis sont nettoyées par plusieurs lavages successifs dans les bains de lavage 8, avant d'être séchées dans le dispositif de séchage 9 puis déchargées.

Pour certains traitements, l'étape d'oxydation n'est pas requise, les pièces sont transférées du bain de nitruration directement à un bain d'arrêt dédié. Les eaux de ce bain d'arrêt sont enrichies en sel de nitruration (et non plus en sels d'oxydation).

Bien que la nitruration soit un procédé efficace pour l'amélioration des propriétés
5 des pièces mécaniques, il présente l'inconvénient de générer des déchets (appelés parfois effluents) liquides et solides, et nécessite de l'eau. Ceci représente un impact écologique non négligeable, et peut engendrer des coûts de production élevés, notamment dus au traitement des déchets décrit dans la suite.

Lors d'un traitement ARCOR, des sels de nitruration sont entraînés par les pièces
10 et polluent le bain d'oxydation, puis des sels du bain d'oxydation sont entraînés et transférés dans l'eau d'arrêt. Des réactions chimiques secondaires créent également des boues/déchets au sein même des bains de traitement (nitruration et oxydation).

Il est possible également que la ligne soit utilisée alternativement avec ou sans
15 oxydation et que le bain d'arrêt serve alors alternativement comme bain d'arrêt pour la nitruration puis pour l'oxydation. Des sels de nitruration et des sels d'oxydation sont alors transférés alternativement dans le même bain d'arrêt.

Ces déchets sont représentés sur la figure 1. Il s'agit d'effluents solides E_S mais également d'effluents liquides E_L .

20 Les effluents solides E_S sont appelés « boues de décrassage ». Elles sont recueillies en majorité dans le bain d'oxydation 3 ainsi que dans le bain de nitruration 2 (après la réalisation du procédé), et sont généralement envoyées dans des mines de sels pour y être traitées et stockées. Elles contiennent des espèces insolubles et du sel. Pour les deux types de sels (sel de nitruration et sel d'oxydation), les métaux et
25 oxydes métalliques provenant des pièces à traiter (fer et métaux d'alliages) constituent des insolubles. Pour le sel d'oxydation, les carbonates constituent une grande partie des insolubles. Les boues de décrassage sont retirées physiquement lors d'opérations de maintenance régulières.

Les effluents liquides E_L sont appelés « eaux d'arrêt ». Elles sont recueillies en sortie du bain d'arrêt 4, et sont généralement envoyées dans des stations d'épuration ou prises en charge par des sociétés spécialisées dans le traitement des déchets.

- 5 De plus, les coûts d'achat des matières premières sont eux aussi relativement élevés, il est donc intéressant d'en optimiser la consommation.

Brève description de l'invention

Face à cette situation, le Demandeur a donc cherché une solution pour réduire

- 10 l'impact environnemental et maîtriser les coûts associés aux procédés de nitruration.

Le Demandeur a tout particulièrement axé ses recherches sur la réduction des déchets, et la limitation du gaspillage tant des ressources renouvelables telles que l'eau, que des ressources non renouvelables que sont les matières premières

- 15 utilisées dans les bains de nitruration et d'oxydation, c'est-à-dire les sels de nitruration et d'oxydation.

Le Demandeur est parvenu à mettre au point un procédé de traitement permettant de régler l'ensemble des inconvénients susmentionnés, et ceci sans modifier l'architecture des chaînes de nitruration, donc pouvant être mis en œuvre sur des

- 20 lignes existantes.

A cette fin, l'invention propose un procédé de traitement des eaux d'arrêt (E_L), et/ou des boues de décrassage (E_S) issues du bain d'oxydation, pour récupérer des sels d'oxydation et des carbonates, au sein d'au moins une installation de nitruration en bain de sels fondus comprenant un bain de nitruration, un bain

- 25 d'oxydation, ainsi qu'un bain d'arrêt,

le procédé de traitement comprenant :

- un procédé A de décarbonatation comprenant les étapes suivantes :

décarbonatation des eaux d'arrêt et/ou des boues de décrassage par précipitation

- des ions carbonates CO_3^{2-} ,
séparation d'une phase liquide contenant des sels d'oxydation et d'une phase solide contenant un précipité de carbonate,
récupération d'une part des sels d'oxydation et d'autre part des carbonates,
- 5 - un procédé B de carbonatation comprenant les étapes suivantes :
transformation des ions hydroxydes OH^- des eaux d'arrêt et/ou des boues de décrassage en ions carbonates CO_3^{2-} ,
séparation de l'eau et des sels de carbonate formés par les ions carbonates et les cations métalliques issus des sels d'oxydation,
- 10 récupération des sels de carbonate.
- En sélectionnant l'un et/ou l'autre de ces deux procédés A et B, il est possible d'orienter la récupération ou le recyclage vers les sels dont on a le plus besoin à un moment donné, ou pour lesquels le coût d'achat est le plus élevé.
- Selon le procédé de traitement de l'invention, les eaux d'arrêt en sortie du bain
- 15 d'arrêt et les boues de décrassage du bain d'oxydation sont traitées, et de préférence recyclées afin d'alimenter le bain d'oxydation en sels d'oxydation, le bain de nitruration en sels de carbonate, qui sont un composant des sels de nitruration, et avantageusement le bain d'arrêt et/ou les bains de lavage en eau lorsqu'une étape de recyclage de l'eau telle que décrite dans la suite est réalisée.
- 20 Les ions carbonates CO_3^{2-} proviennent de l'entraînement des sels du bain de nitruration et se forment dans le milieu réactionnel. Ils constituent une espèce « contaminante » pour le bain d'oxydation. L'étape de décarbonatation a pour objectif d'éliminer les carbonates par précipitation, afin de pouvoir isoler les espèces oxydantes (nitrates et/ou hydroxydes) nécessaires au bon fonctionnement
- 25 du bain d'oxydation.
- Après séparation solide/liquide, on récupère les sels d'oxydation. Ces derniers peuvent alors être réinjectés dans le bain d'oxydation ou être revalorisés, et l'eau est avantageusement réinjectée dans le bain d'arrêt et/ou les bains de lavage.

Ce faisant, les effluents d'oxydation et d'arrêt alimentent le bain d'oxydation et avantageusement les différentes cuves d'eau.

Dans le procédé B de carbonatation, les boues de décrassage et/ou les eaux d'arrêt sont débarrassées des ions hydroxydes OH^- , ces derniers étant des composants du
5 bain d'oxydation. Selon l'invention, les ions hydroxydes sont transformés en ions carbonates. Les sels de carbonate correspondant (ions carbonates sous forme de sels) sont ensuite récupérés puis avantageusement réinjectés dans le bain de nitruration.

De manière usuelle, des sels régénérants sont injectés dans le bain de nitruration.
10 Ces derniers convertissent les ions carbonates $(\text{CO}_3)^{2-}$ en ions cyanates CNO^- .

Ainsi, lorsque les ions carbonates $(\text{CO}_3)^{2-}$ recyclés sont réinjectés dans le bain de nitruration, ils sont convertis en ions cyanates CNO^- par les sels régénérants.

L'eau est avantageusement réinjectée dans le bain d'arrêt et/ou les bains de rinçage/lavage.

15 Ce faisant, les effluents d'oxydation et d'arrêt alimentent le bain de nitruration et avantageusement les différentes cuves d'eau, notamment les bains de lavage et/ou le bain d'arrêt.

La revalorisation des sels d'oxydation et des sels de carbonate, et le cas échéant le recyclage de ceux-ci, réduit drastiquement l'impact environnemental du procédé
20 de nitruration industriel, en réduisant les déchets solides et liquides tout en réutilisant ces derniers afin d'alimenter le procédé, réduisant de ce fait les quantités et les coûts des matières premières que sont les sels oxydants et les sels de nitruration.

Le procédé de l'invention offre donc un double avantage écologique et
25 économique.

On précise que les pièces peuvent ne subir qu'une nitruration, sans oxydation, auquel cas le bain d'arrêt sert à arrêter la réaction de nitruration. Le procédé de l'invention ne s'applique pas à une ligne de nitruration seul, sans bain d'oxydation, car dans ce cas la récupération des carbonates peut se faire par simple filtrage des
5 eaux d'arrêt.

L'installation de nitruration peut comprendre plusieurs baigns de nitruration et/ou plusieurs baigns d'oxydation et/ou plusieurs baigns d'arrêt.

L'installation de nitruration est utilisée dans le présent texte dans son acception la plus générale. Les différents baigns qu'elle comporte peuvent en pratique être
10 installés dans un même lieu ou dans des lieux différents. Par exemple, le procédé A peut être réalisé avec une première installation chimique dans un premier lieu, et le procédé B peut être réalisé avec une deuxième installation chimique dans un deuxième lieu différent du premier. En outre, un même lieu peut comprendre plusieurs installations de nitruration, c'est-à-dire plusieurs lignes de nitruration,
15 chacune des installations pouvant mettre en œuvre l'un des procédés A et B ou les deux procédés A et B.

Dans le procédé A, l'étape de décarbonatation peut être notamment réalisée de plusieurs manières :

- décarbonatation des eaux d'arrêt seules, ou
- 20 - décarbonatation des boues de décrassage préalablement lixivées dans de l'eau, ou plus généralement dans une solution aqueuse par exemple l'eau du réseau ou de l'eau industrielle, ou plus généralement dans une solution aqueuse, ou
- décarbonatation des boues de décrassage préalablement lixivées dans les eaux d'arrêt.

25 Dans le procédé B, l'étape de transformation peut être notamment réalisée de plusieurs manières :

- transformation des ions hydroxyde OH^- des eaux d'arrêt seules, ou
- transformation des ions hydroxyde OH^- des boues de décrassage, avec au

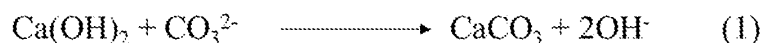
préalable, une solubilisation desdits ions hydroxyde OH^- par lixiviation des boues de décrassage dans de l'eau, ou plus généralement dans une solution aqueuse, par exemple l'eau du réseau ou l'eau industrielle, ou

- transformation des ions hydroxyde OH^- des boues de décrassage, avec au

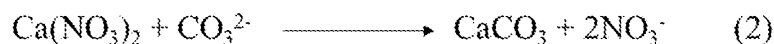
- 5 préalable, une solubilisation desdits ions hydroxyde OH^- par lixiviation des boues de décrassage dans les eaux d'arrêt.

Selon d'autres aspects, le procédé de traitement selon l'invention présente les différentes caractéristiques suivantes prises seules ou selon leurs combinaisons techniquement possibles :

- 10 - la décarbonatation est réalisée par réaction entre les ions carbonates CO_3^{2-} et les cations monovalents ou divalents choisis parmi : les ions calcium Ca^{2+} (précipité CaCO_3), lithium Li^+ (précipité Li_2CaO_3), baryum Ba^{2+} (précipité BaCO_3), magnésium Mg^{2+} (précipité MgCO_3), fer (II) Fe^{2+} (précipité FeCO_3), cuivre Cu^{2+} (précipité CuCO_3), manganèse Mn^{2+} (précipité MnCO_3), cobalt Co^{2+} (précipité CoCO_3), ou leurs mélanges. On cible les espèces peu solubles aptes à précipiter en solution ;
- la décarbonatation du procédé A est réalisée avec des hydroxydes et/ou nitrates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux afin de former des carbonates de ces métaux alcalins et/ou alcalino-terreux ;
- 20 - la décarbonatation du procédé A est réalisée avec de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et/ou du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pour former un précipité de carbonate de calcium CaCO_3 , selon l'une et/ou l'autre des réactions (1) et (2) respectives suivantes :
- [Chem. 1]



- 25 [Chem. 2]

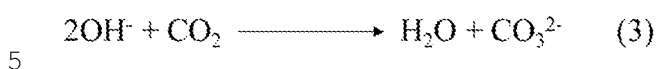


Le choix de la réaction de décarbonatation permet de sélectionner le carbonate que l'on souhaite produire (selon le cation utilisé) pour la valorisation et/ou le recyclage. Il est ainsi possible d'adapter le procédé à la demande en carbonates.

- le procédé A de décarbonatation comprend en outre, avant l'étape de
5 décarbonatation, une étape de lixiviation des boues de décrassage par ajout d'eau ;
- la lixiviation des boues de décrassage est réalisée au moins en partie avec les eaux d'arrêt ;
- le procédé A de décarbonatation comprend en outre, avant l'étape de
décarbonatation, une étape de séparation des particules métalliques ou d'oxydes
10 métalliques présents dans les eaux d'arrêt et/ou les boues de décrassage, par exemple par filtration. Ceci permet d'optimiser la pureté du précipité de carbonate en vue de sa revalorisation ;
- l'étape de séparation de la phase liquide et de la phase solide du procédé A de décarbonatation est réalisée par décantation puis filtration ;
- 15 - le procédé A de décarbonatation comprend en outre, après l'étape de séparation de la phase liquide et de la phase solide, une étape de séparation de l'eau et des sels d'oxydation dans la phase liquide, pour récupérer les sels d'oxydation sous forme solide ;
- dans le procédé A de décarbonatation, la séparation de l'eau et des sels
20 d'oxydation dans la phase liquide est réalisée par séchage de la phase liquide, par exemple dans un évaporateur sous vide ;
- le procédé A de décarbonatation comprend en outre, après l'étape de séparation de la phase liquide et de la phase solide, une étape de réinjection des sels d'oxydation dans le bain d'oxydation. De préférence, lorsqu'une séparation de
25 l'eau et des sels d'oxydation dans la phase liquide pour récupérer les sels d'oxydation sous forme solide est réalisée, l'étape de réinjection des sels d'oxydation est réalisée après cette dernière ;
- le procédé A de décarbonatation comprend en outre, après la séparation de l'eau et des sels d'oxydation, une étape de recyclage de l'eau vers le bain d'arrêt
30 et/ou au moins un bain de lavage ;

- l'étape de transformation du procédé B est réalisée par réaction des ions hydroxydes OH^- avec du dioxyde de carbone CO_2 , pour former des ions carbonates CO_3^{2-} et de l'eau, selon la réaction (3) suivante :

[Chem. 3]



- le procédé B de carbonatation comprend, avant la transformation des ions hydroxydes OH^- en ions carbonates CO_3^{2-} , une étape de séparation des particules métalliques ou d'oxydes métalliques présentes dans les eaux d'arrêt et/ou les boues de décrassage, avantageusement par filtration. Ceci permet d'optimiser la pureté
10 du sel de nitruration, puisque les particules métalliques sont des impuretés ;
 - la transformation des ions hydroxydes OH^- dans le procédé B de carbonatation est réalisée par insufflation de dioxyde de carbone CO_2 ;
 - la transformation des ions hydroxydes OH^- dans le procédé B de carbonatation est réalisée par insufflation d'air. Les hydroxydes réagissent alors
15 avec le CO_2 présent dans l'air. La transformation prendra plus de temps, mais le procédé sera simple à mettre en œuvre et moins coûteux ;
 - dans le procédé B de carbonatation, l'étape de séparation de l'eau et des sels de carbonate est réalisée par filtration et/ou séchage ;
 - le procédé B de carbonatation comprend en outre, après la séparation de
20 l'eau et des sels de carbonate, une étape de recyclage de l'eau vers le bain d'arrêt et/ou au moins un bain de lavage ;
 - le procédé B de carbonatation comprend en outre, après la séparation de l'eau et des sels de carbonate, une étape de réinjection des sels de carbonate dans le bain de nitruration ;
- 25 - le procédé B de carbonatation comprend, avant la réinjection des sels de carbonate dans le bain de nitruration, une étape de réajustement des teneurs des cations aux teneurs du bain de nitruration, pour les rendre compatibles avec les sels de nitruration. Cette étape consiste en pratique à rajouter des carbonates alcalins (par exemple des carbonates de lithium, sodium ou potassium) aux sels de
30 carbonate obtenus, pour en faire correspondre les teneurs aux teneurs

expérimentales des sels de carbonate dans le bain de nitruration. Elle permet de maintenir un rapport des différents cations sensiblement constant, ou tout du moins d'en limiter les variations. Cette étape est donc tout particulièrement avantageuse lorsque l'on recycle les sels de carbonate en les réinjectant dans le bain de nitruration, puisque le bain de nitruration conserve dans le temps des propriétés physico-chimiques sensiblement constantes, ce qui améliore la reproductibilité du procédé ;

- le bain de nitruration comprend des ions cyanates CNO^- et des ions carbonates CO_3^{2-} ;
- 10 - le bain de nitruration comprend en outre des ions alcalins, de préférence des ions lithium Li^+ , et/ou des ions potassium K^+ , et/ou des ions sodium Na^+ ;
- le bain d'oxydation comprend des ions hydroxydes OH^- et/ou des ions nitrates NO_3^- , et éventuellement des ions carbonates.

Certains sels de carbonate produits par le présent procédé peuvent présenter un potentiel de valorisation important, comme par exemple le carbonate de lithium Li_2CO_3 .

Un avantage supplémentaire du procédé B de carbonatation est qu'il permet de piéger du CO_2 .

20 Description des figures

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées suivantes :

[Fig. 1] La figure 1 est un schéma qui illustre une installation industrielle de nitruration en bain de sels fondus conforme à l'état de l'art.

[Fig. 2] La figure 2 est un schéma qui illustre une installation industrielle de nitruration en bain de sels fondus selon l'invention, dans laquelle seuls les bains de

nituration, d'oxydation, et d'arrêt sont représentés, et dans laquelle la boucle de recyclage des sels d'oxydation est représentée.

[Fig. 3] La figure 3 est un schéma qui illustre en détails la réaction de décarbonatation des boues de décrassage et/ou des eaux d'arrêt.

- 5 [Fig. 4] La figure 4 est un schéma qui illustre une installation industrielle de nituration similaire à celle de la figure 2, dans laquelle la boucle de recyclage des sels de nituration est représentée.

[Fig. 5] La figure 5 est un schéma qui illustre en détails la réaction de transformation des ions hydroxydes OH^- des boues de décrassage et/ou des eaux de
10 trempe par insufflation de dioxyde de carbone CO_2 .

[Fig. 6] La figure 6 est un schéma qui illustre une installation industrielle de nituration similaire à celle des figures 2 et 4, dans laquelle la boucle de recyclage des sels d'oxydation et la boucle de recyclage des sels de nituration sont représentées.

15

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

Le procédé de l'invention va maintenant être décrit en détails en référence à la figure 2 qui est une représentation simplifiée d'une installation 10 de nituration en bain de sels fondus, en ce que seuls les principaux éléments de l'installation sont
20 conservés, à savoir un bain de nituration 11, un bain d'oxydation 12, et un bain d'arrêt 13, dans un but de simplification du présent texte.

Les pièces mécaniques à traiter, préalablement dégraissées, puis rincées et séchées en étuve, sont immergées dans le bain de nituration 11. Le bain de nituration 11 est composé de sels de nituration fondus qui sont portés à une température qui se
25 situe typiquement entre 500°C et 630°C.

La nituration a pour but de conférer aux pièces une dureté plus élevée, et d'améliorer leurs propriétés mécaniques, notamment la résistance au grippage et à

l'usure, par diffusion dans l'acier de l'azote, et éventuellement de carbone dans le cas d'une nitrocarburation.

Le bain de nitruration 11 comprend essentiellement des ions cyanates CNO^- et des ions carbonates CO_3^{2-} . Des sels régénérants sont rajoutés au besoin dans le bain de
5 nitruration pour convertir rapidement les ions carbonates CO_3^{2-} en ions cyanates CNO^- .

Le bain de nitruration 11 comprend en outre des ions alcalins, de préférence des ions lithium Li^+ , et/ou des ions potassium K^+ , et/ou des ions sodium Na^+ .

Après l'étape de nitruration, les pièces mécaniques sont immergées dans le bain
10 d'oxydation 12. Le bain d'oxydation 12 est composé de sels oxydants fondus portés à une température typiquement de l'ordre de 450°C . Les sels d'oxydation sont composés entre autres d'hydroxydes.

L'oxydation a pour but d'améliorer la résistance à la corrosion des pièces, et de leur conférer un aspect noir uniforme.

15 Après l'étape d'oxydation, les pièces sont plongées dans le bain d'arrêt 13, qui contient de l'eau (eau d'arrêt), puis sont nettoyées dans des bains de lavage, de préférence des lavages en cascade successifs, avant d'être séchées dans une étuve, puis déchargées.

Comme on peut le voir sur la figure 2, l'oxydation des pièces génère des boues que
20 l'on extrait par décrassage du bain, conduisant à la formation des boues de décrassage E_S , et l'arrêt eau génère des eaux d'arrêt E_L , qui constituent respectivement des déchets solides et liquides que le procédé de l'invention permet de recycler.

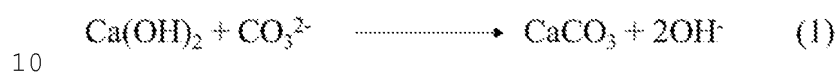
Le procédé de traitement selon l'invention comprend un procédé A de
25 décarbonatation et un procédé B de carbonatation.

Le procédé A comprend une décarbonatation des boues de décassage E_S et/ou des eaux d'arrêt E_L par précipitation des ions carbonates CO₃²⁻.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la décarbonatation est réalisée par précipitation des ions carbonates CO₃²⁻ des boues de décassage E_S et/ou des
5 eaux d'arrêt E_L avec de la chaux Ca(OH)₂ et/ou du nitrate de calcium Ca(NO₃)₂, pour former du carbonate de calcium CaCO₃.

Les ions carbonates CO₃²⁻ réagissent avec la chaux Ca(OH)₂ selon l'équation (1) suivante :

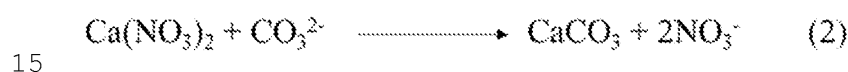
[Chem. 1]



On obtient alors des ions hydroxydes et du carbonate de calcium.

Les ions carbonates CO₃²⁻ réagissent avec le nitrate de calcium Ca(NO₃)₂ selon l'équation (2) suivante :

[Chem. 2]



Dans ce cas on obtient des ions nitrates et du carbonate de calcium.

Lorsque de la chaux Ca(OH)₂ et/ou du nitrate de calcium Ca(NO₃)₂ sont tous les deux ajoutés dans le milieu réactionnel, les réactions (1) et (2) se produisent toutes les deux. Les ions carbonates CO₃²⁻ réagissent donc à la fois avec la chaux
20 Ca(OH)₂ et le nitrate de calcium Ca(NO₃)₂.

Lorsque seule la chaux Ca(OH)₂ est ajoutée dans le milieu réactionnel, seule la réaction (1) se produit. Lorsque seul le nitrate de calcium Ca(NO₃)₂ est ajouté dans le milieu réactionnel, seule la réaction (2) se produit.

Après une phase de décantation, on sépare la phase liquide contenant les sels
25 d'oxydation 23 et la phase solide contenant le précipité de carbonate de calcium

CaCO_3 . De préférence, la séparation est réalisée par filtration, par exemple sur filtre presse.

Dans la phase liquide, on sépare ensuite l'eau et les sels d'oxydation 23, de préférence par séchage, afin d'obtenir les sels d'oxydation 23 sous forme solide.

- 5 Les sels d'oxydation 23 sous forme solide peuvent être conservés pour être valorisés, ou peuvent être réinjectés dans le bain d'oxydation.

La décarbonatation est illustrée plus en détails sur la figure 3.

- Sur cette figure, les boues de décrassage E_S sont mises en solution avec les eaux d'arrêt sous agitation dans une étape de lixiviation. On obtient une solution de
10 lixiviation 14.

On précise que la solution de lixiviation 14 peut être préparée par solvation des boues de décrassage E_S seules, en ajoutant de l'eau, ou par solvation des boues de décrassage E_S avec les eaux d'arrêt E_L .

- Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, la solution de lixiviation 14
15 est formée par solvation des boues de décrassage E_S par les eaux d'arrêt E_L . Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux, en ce qu'il permet de recycler les eaux d'arrêt E_L tout en utilisant ces dernières en tant que solvant pour solvater les boues de décrassage E_S , ce qui permet de réduire la consommation d'eau.

- La solution de lixiviation 14 est transférée dans un réacteur 15, alimenté en chaux
20 Ca(OH)_2 et/ou en nitrate de calcium $\text{Ca(NO}_3)_2$, et mise sous agitation.

Un précipité de carbonate de calcium CaCO_3 se forme en solution. Le mélange est alors composé d'une phase solide, le précipité de carbonate de calcium CaCO_3 , et d'une phase liquide contenant des sels d'oxydation.

- Après décantation, on effectue une séparation solide/liquide du décantât 16, de
25 préférence par filtration du mélange comme l'illustre la figure 3 à l'aide d'un dispositif de filtration 17.

Le résidu 18 comprenant le précipité de carbonate de calcium CaCO_3 est mis de côté, et peut être valorisé par la suite. Le filtrat 19 est de préférence réinjecté dans le réacteur afin de maximiser le rendement de la décarbonatation.

Le surnageant 20 du réacteur est alors transféré dans un dispositif de séchage 21, tel qu'une étuve par exemple.

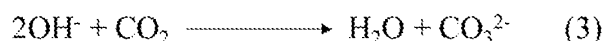
De préférence, les condensats 22 de séchage sont réinjectés dans la solution de lixiviation 14, ou dans le bain d'arrêt, ou dans les bains de lavage, afin de réduire la consommation d'eau.

Le séchage permet d'obtenir des sels d'oxydation 23 recyclés, qui sont alors conservés ou réinjectés dans le bain d'oxydation.

Le procédé B comprend une réaction de transformation des ions hydroxydes OH^- des boues de décrassage et/ou des eaux d'arrêt, pour former des ions carbonates CO_3^{2-} .

De préférence, l'étape de transformation est réalisée par réaction des ions hydroxydes OH^- avec du dioxyde de carbone CO_2 , pour former des ions carbonates CO_3^{2-} et de l'eau, selon la réaction (3) suivante :

[Chem. 3]



Les ions carbonates CO_3^{2-} , référencés 32 sur la figure 4, sont ensuite réinjectés sous forme de sels dans le bain de nitruration, où ils pourront éventuellement être convertis en ions cyanates CNO^- par les sels régénérants.

Il est également possible de valoriser certains carbonates, notamment le carbonate de lithium. Ce dernier est d'ailleurs facilement séparé des carbonates de sodium et de potassium par précipitation grâce à sa solubilité très faible. Il peut par exemple être récupéré après une première décantation suivie d'un filtrage, puis les autres carbonates sont récupérés par exemple par séchage.

De préférence, avant la transformation des ions hydroxydes OH^- en ions carbonates CO_3^{2-} , on réalise une étape de séparation des particules métalliques ou d'oxydes métalliques présentes dans les eaux d'arrêt, avantageusement par filtration éventuellement suivie d'un séchage.

- 5 De préférence, après la séparation de l'eau et des ions carbonates CO_3^{2-} , on réalise une étape de recyclage de l'eau vers le bain d'arrêt.

De préférence, avant la réinjection des ions carbonates CO_3^{2-} dans le bain de nitruration, on réalise une étape de séparation des sels de carbonate et des eaux, avantageusement par filtration éventuellement suivie d'un séchage.

- 10 De préférence, avant la réinjection des ions carbonates CO_3^{2-} dans le bain de nitruration, on réalise une étape de réajustement des teneurs des cations aux teneurs du bain de nitruration, pour les rendre compatibles avec les sels de nitruration.

- Un mode de réalisation de la réaction de transformation des ions hydroxydes OH^-
15 des boues de décrassage solubilisées et/ou des eaux d'arrêt, est illustré plus en détails sur la figure 5. Selon ce mode de réalisation, la réaction est effectuée par insufflation de dioxyde de carbone CO_2 .

- Sur cette figure, les eaux d'arrêt E_L et éventuellement les boues de décrassage E_S solubilisées sont préalablement mises en solution 24 dans un premier récipient 25
20 en verre. Un deuxième récipient 26 en verre est plongé dans la solution 24 en position retournée, de sorte à ménager une ouverture pour le passage d'un tube 27, entre l'intérieur et l'extérieur du deuxième récipient 26. La solution 24 occupe ainsi les volumes des deux récipients 25, 26. L'objectif de cette installation est de piéger le dioxyde de carbone CO_2 .

- 25 Le tube 27 présente une première ouverture 28 débouchant dans la solution à l'intérieur du deuxième récipient 26, et une deuxième ouverture 29 débouchant sur des moyens d'alimentation en dioxyde de carbone CO_2 à l'extérieur des récipients

25, 26. Le tube 27 est ainsi partiellement immergé dans la solution 24, et traverse les deux récipients 25, 26.

La solution qui se trouve à l'extérieur du premier récipient 25 contient des ions hydroxydes OH^- et des ions carbonates CO_3^{2-} .

- 5 Du dioxyde de carbone CO_2 est injecté dans le deuxième récipient 26 via la deuxième ouverture 29 du tube 27. Des bulles 30 de dioxyde de carbone CO_2 se forment dans la solution 24 à l'intérieur du deuxième récipient 26. La solution 24 située à l'intérieur du deuxième récipient 26 s'enrichit en ions carbonates CO_3^{2-} issus de la réaction entre le dioxyde de carbone CO_2 et les ions hydroxydes OH^- , et
- 10 la région 31 sus-jacente s'enrichit en dioxyde de carbone CO_2 , ce dernier étant piégé par ledit deuxième récipient 17.

Par la suite, les ions carbonates CO_3^{2-} peuvent précipiter. La précipitation dépend de plusieurs paramètres que l'on ajuste à cette fin, notamment la concentration de la solution en ions hydroxydes OH^- , en ions carbonates CO_3^{2-} , et en cations.

- 15 En fonction de la formation des précipités, l'eau 40 est alors filtrée, au moyen d'un filtre presse par exemple, puis les carbonates récupérés sont séchés. Pour récupérer davantage de carbonates (non précipités), il est envisageable d'évaporer l'eau au moyen d'un sécheur par exemple.

- Les carbonates solides sont alors réinjectés en tant que sels de nitruration dans le
- 20 bain de nitruration. Dans un but de simplification, les sels de nitruration sont, comme pour les ions carbonates CO_3^{2-} , référencés 32 sur les figures 4 et 6.

De préférence, l'eau 40 est recyclée vers le bain d'arrêt 13.

La figure 6 illustre les deux boucles de recyclage des procédés A et B, représentées séparément sur les figures 2 et 4.

- 25 Le procédé selon l'invention permet ainsi non seulement de réduire les déchets de nitruration et d'oxydation, mais également de recharger le bain d'oxydation en sels

d'oxydation, et le bain de nituration en sels de nituration, ce qui se traduit par un recyclage économique et écologique, en phase avec les normes et modalités environnementales actuelles.

REVENDICATIONS

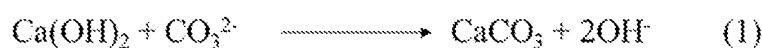
1. Procédé de traitement des eaux d'arrêt (E_L), et/ou des boues de décrassage (E_S) issues du bain d'oxydation, pour récupérer des sels d'oxydation et des
5 carbonates, au sein d'au moins une installation (10) de nitruration en bain de sels fondus comprenant un bain de nitruration (11), un bain d'oxydation (12), ainsi qu'un bain d'arrêt (13),
le procédé de traitement comprenant :
 - un procédé A de décarbonatation comprenant les étapes suivantes :
10 décarbonatation des eaux d'arrêt (E_L) et/ou des boues de décrassage (E_S) par précipitation des ions carbonates CO_3^{2-} ,
séparation d'une phase liquide contenant des sels d'oxydation (23) et d'une phase solide contenant un précipité de carbonate,
récupération d'une part des sels d'oxydation (23) et d'autre part des carbonates,
15 - un procédé B de carbonatation comprenant les étapes suivantes :
transformation des ions hydroxydes OH^- des eaux d'arrêt (E_L) et/ou des boues de décrassage (E_S) en ions carbonates CO_3^{2-} ,
séparation de l'eau et des sels de carbonate formés par les ions carbonates et les cations métalliques issus des sels d'oxydation,
20 récupération des sels de carbonate.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans le procédé A, la décarbonatation est réalisée par réaction entre les ions carbonates CO_3^{2-} et les
cations monovalents ou divalents choisis parmi : les ions calcium Ca^{2+} (précipité
25 $CaCO_3$), lithium Li^+ (précipité Li_2CaO_3), baryum Ba^{2+} (précipité $BaCO_3$),
magnésium Mg^{2+} (précipité $MgCO_3$), fer (II) Fe^{2+} (précipité $FeCO_3$), cuivre Cu^{2+} (précipité $CuCO_3$), manganèse Mn^{2+} (précipité $MnCO_3$), cobalt Co^{2+} (précipité $CoCO_3$), ou leurs mélanges.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans le procédé A, la décarbonatation est réalisée avec des hydroxydes et/ou nitrates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux afin de former des carbonates de ces métaux alcalins et/ou alcalino-terreux.

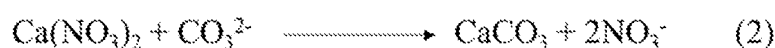
5

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la décarbonatation du procédé A est réalisée avec de la chaux Ca(OH)_2 et/ou du nitrate de calcium $\text{Ca(NO}_3)_2$, pour former un précipité de carbonate de calcium CaCO_3 , selon l'une et/ou l'autre des réactions (1) et (2) respectives suivantes :

10 [Chem. 1]



[Chem. 2]



5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
15 le procédé A de décarbonatation comprend en outre, avant l'étape de précipitation, une étape de lixiviation des boues de décrassage (E_S), la précipitation étant réalisée dans la solution de lixiviation (14).

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la lixiviation des boues de
20 décrassage (E_S) est réalisée avec les eaux d'arrêt (E_L).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
le procédé A de décarbonatation comprend en outre, avant l'étape de
décarbonatation, une étape de séparation des particules métalliques ou d'oxydes
25 métalliques présents dans les eaux d'arrêt (E_L) et/ou les boues de décrassage (E_S).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
le procédé A de décarbonatation comprend en outre, après l'étape de séparation de
la phase liquide et de la phase solide, une étape de séparation de l'eau et des sels

d'oxydation (23) dans la phase liquide, pour récupérer les sels d'oxydation sous forme solide.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le procédé A de
5 décarbonatation comprend en outre, après la séparation de l'eau et des sels d'oxydation (23), une étape de recyclage de l'eau vers le bain d'arrêt (13) et/ou au moins un bain de lavage (6, 8).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
10 le procédé A de décarbonatation comprend en outre, après l'étape de séparation de la phase liquide et de la phase solide, une étape de réinjection des sels d'oxydation (23) dans le bain d'oxydation (12).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
15 l'étape de transformation du procédé B est réalisée par réaction des ions hydroxydes OH^- avec du dioxyde de carbone CO_2 , pour former des ions carbonates CO_3^{2-} et de l'eau, selon la réaction (3) suivante :

[Chem. 3]



20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé B de carbonatation comprend, avant la transformation des ions hydroxydes OH^- en ions carbonates CO_3^{2-} , une étape de séparation des particules métalliques ou d'oxydes métalliques présentes dans les eaux d'arrêt (E_L) et/ou les boues de décrassage (E_S).

25

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, après la séparation de l'eau et des sels de carbonate, une étape de réinjection des sels de carbonate dans le bain de nitruration (11).

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le procédé B de carbonatation comprend en outre, avant la réinjection des sels de carbonate dans le bain de nitruration (11), une étape de réajustement des teneurs des cations aux teneurs du bain de nitruration (11), pour les rendre compatibles avec les sels de
5 nitruration.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé B de carbonatation comprend en outre, après la séparation de l'eau et des sels de carbonate, une étape de recyclage de l'eau vers le bain d'arrêt (13)
10 et/ou au moins un bain de lavage (6, 8).