



⑫ FASCICULE DU BREVET A5



615 650

⑲ Numéro de la demande: 8693/76

⑳ Date de dépôt: 07.07.1976

㉑ Priorité(s): 09.07.1975 FR 75 21556

㉒ Brevet délivré le: 15.02.1980

㉓ Fascicule du brevet  
publié le: 15.02.1980

㉔ Titulaire(s):  
Aluminium Pechiney, Lyon (FR)

㉕ Inventeur(s):  
Joseph Cohen, Gardanne (FR)  
Pierre Maurel, Aix-en-Provence (FR)

㉖ Mandataire:  
William Blanc & Cie conseils en propriété  
industrielle S.A., Genève

㉗ **Procédé d'oxydation d'un sulfate ferreux dissous dans une solution aqueuse sulfurique.**

㉘ Pour favoriser l'oxydation, par de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, d'un sulfate ferreux dissous dans une solution aqueuse qui contient de l'acide sulfurique, on introduit dans cette solution de l'acide chlorhydrique.

Ce procédé trouve une application à des solutions qui contiennent en outre du sulfate d'aluminium.

## REVENDECATIONS

1. Procédé d'oxydation d'un sulfate ferreux dissous dans une solution aqueuse contenant 250 à 600 g/l d'acide sulfurique, caractérisé en ce qu'on met en contact intime ladite solution avec un gaz contenant de l'oxygène après y avoir introduit une quantité d'acide chlorhydrique comprise entre 60 et 250 g/l.

2. Application du procédé selon la revendication 1 à une solution contenant du sulfate ferreux, de l'acide sulfurique libre et du sulfate d'aluminium.

La présente invention concerne un procédé d'oxydation d'un sulfate ferreux dissous dans une solution aqueuse contenant 250 à 600 g/l d'acide sulfurique.

Les sels ferreux sont en général considérés comme facilement oxydables en présence d'eau et transformables par cette voie en sels ferriques. Ils sont, d'autre part, relativement solubles dans les solutions du type ci-dessus contenant de notables quantités d'acide sulfurique libre.

Cependant, la vitesse d'oxydation du sulfate ferreux en solution aqueuse est diminuée si la solution contient en outre des chlorures ou des sulfates («Encyclopedia of Chemical Technology», vol. 8, p. 64, édition 1952. Kirk & Othmer, The Interscience Encyclopedia Inc., New York).

Dans le nouveau traité de «Chimie minérale», vol. XVIII, pp. 10 et 81, 1959, Masson & C<sup>ie</sup>, Paris, il est signalé qu'au contact de l'air et dans l'eau pure le sulfate ferreux donne lieu à l'apparition d'un sulfate ferrique basique (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Fe · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'acide sulfurique, mais aussi que la présence d'un excès d'acide sulfurique empêche l'hydrolyse du sulfate ferreux, hydrolyse qui donne lieu à la formation d'un sulfate Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> OH facilement oxydable.

En fait, si l'on met en contact intime à 70° C une solution aqueuse contenant 450 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 7,2 g/l de FeO avec de l'oxygène, on constate qu'au bout de 1 h 94% du fer sont encore à l'état ferreux et qu'après 2 h il en reste 91% sous cet état. La présence d'autres sulfates dans la solution ne fait que ralentir encore davantage l'oxydation.

Un procédé industriel d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique ne peut être fondé sur une réaction à vitesse aussi faible, et cette voie de l'oxydation par l'air d'une solution contenant du sulfate ferreux, de l'acide sulfurique libre et éventuellement d'autres sulfates, ne peut être considérée comme industrielle.

La titulaire a constaté avec surprise que l'oxydation du sulfate ferreux présent dans une solution aqueuse contenant des quantités notables et même importantes d'acide sulfurique libre et, éventuellement des quantités importantes de sulfate d'aluminium, éventuellement aussi de faibles quantités de sulfates divers, en particulier alcalins, est très rapide si la solution contient en outre de l'acide chlorhydrique.

Ainsi, selon l'invention, le procédé d'oxydation d'un sulfate ferreux dissous dans une solution aqueuse contenant 250 à 600 g/l d'acide sulfurique est caractérisé en ce qu'on met en contact intime ladite solution avec un gaz contenant de l'oxygène après y avoir introduit une quantité d'acide chlorhydrique com-

prise entre 60 et 250 g/l. Par gaz contenant de l'oxygène, on entend ici l'oxygène pur, l'ozone et les mélanges gazeux contenant de notables quantités d'oxygène, par exemple l'air.

La température de réaction n'est pas critique. Cependant, on préférera opérer à des températures modérées ou basses, par exemple comprises entre la température ambiante et environ 50° C, où la solubilité d'HCl dans les solutions sulfuriques est augmentée.

La réaction peut être réalisée en continu ou en discontinu.

L'oxydation du fer est très rapide.

Dans le cas où la solution de départ contient du sulfate d'aluminium qui peut faire l'objet d'une double décomposition, par exemple selon la réaction:



accompagnée d'une cristallisation de chlorure d'aluminium hexahydraté, la quantité d'acide chlorhydrique introduite devra être excédentaire par rapport à la quantité nécessaire pour la double décomposition, de façon que la liqueur obtenue contienne 60 à 250 g/l d'HCl.

Un tel procédé est utilisable par exemple dans un procédé où, après avoir attaqué une matière alumineuse contenant du fer au moins en partie à l'état ferreux par l'acide sulfurique sans oxydation préalable à l'attaque, on obtient une solution sulfurique contenant principalement du sulfate d'aluminium et du sulfate ferreux. Si l'on traite une telle solution pour en précipiter un chlorure d'aluminium, ce précipité est pollué par du fer ferreux ou ferrique présent dans les eaux mères, et éventuellement par du chlorure ferreux précipité en même temps que le chlorure d'aluminium. Si la plus grosse partie du fer présent dans les eaux mères peut être éliminée par des lavages, ceux-ci ne font pas disparaître le chlorure ferreux précipité. La pollution par les sels ferreux est évitée si le sel ferreux est oxydé en sel ferrique soluble, ce qui peut être facilement obtenu par le procédé selon l'invention.

Le présent procédé rend possible l'élimination ultérieure du fer sous forme de sulfate double ferrique et potassique.

*Exemple 1:*

On disposait d'une solution contenant 6,5 g/l de FeO et 485 g/l d'acide sulfurique libre à 40° C. On a ajouté à cette solution 155 g/l d'HCl. Puis on l'a fait circuler en circuit fermé dans une trompe à Venturi avec de l'oxygène pur dans un essai, avec de l'air dans d'autres essais.

Au bout de 1 h, le fer était totalement oxydé à l'état ferrique.

*Exemple 2:*

Une suspension de chlorure d'aluminium hexahydraté dans une liqueur de composition:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> libre	486 g/l
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,37 g/l sous forme de sulfate
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	10,9 g/l
dont Fe <sup>++</sup> exprimée en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3 g/l
K <sub>2</sub> O	16,2 g/l
TiO <sub>2</sub>	1,55 g/l
HCl	156 g/l

a été traitée par un gaz contenant de l'oxygène pendant 1 h à 40° C. Au bout de ce temps, la solution mère ne contenait plus que des traces de fer à l'état ferreux.