

Brevet N° **82089**
 du **16 janvier 1980**
 Titre délivré : **10 SEP. 1981**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société anonyme dite: Société internationale de Publicité (1)
 et d'Agences commerciales, en abrégé: "Sipac", Quai aux Pierres
 de Taille, 27, Bruxelles, Belgique, représentée par Monsieur (2)
 Charles Munchen, agissant en qualité de mandataire

dépose ce seize janvier 1980 quatre-vingts (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
 "Procédé de préparation d'un échangeur de cations et procédé (4)
d'utilisation de cet échangeur pour l'extraction de métaux
de liquides",

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Messieurs Léon PETIT, Rue quai du Trompette, 19, Wavre, (5)
Belgique et Serge Rysman de Lockerente, Wolfpoorstraat,
36, Aalsemberg, Belgique

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 11 janvier 1980
 3. la description en langue /française de l'invention en deux exemplaires ;
 4. 3 planches de dessin, en deux exemplaires ;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 16 janvier 1980
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) // déposée(s) en (7) //
 le // (8)

au nom de // (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
11a, boulevard Prince-Henri (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois.

Le mandataire
Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale
 et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

16 janvier 1980

à 15.00 heures

Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
 p. d.



A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du
 dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité
 — (7) pays — (8) date — (9) déposant ou titulaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au nom de la société anonyme dite :

Société internationale de Publicité et d'Agences commerciales,
en abrégé : "Sipac".

pour :


"Procédé de préparation d'un échangeur de cations et procédé d'utilisation de cet échangeur pour l'extraction de métaux de liquides".

Inventeurs: Léon Petit

Serge Rysman de Lockerente.

La présente demande de brevet est relative à un procédé de préparation d'un échangeur de cations pour l'élimination de métaux contenus dans des liquides.

Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'un échangeur de cations qui est surtout efficace pour éliminer des impuretés



métalliques contenues dans certaines eaux de traitement de surface et qui, de plus, est d'un prix de revient suffisamment réduit pour ne pas nécessiter sa régénération. Il s'agit donc d'un échangeur qui peut être évacué après saturation.

Ce procédé de préparation est caractérisé par le fait qu'on ajoute, à un milieu d'acide silicique de préférence de poids moléculaire inférieur à 50.000, une base de manière à amener ce milieu à un pH d'au moins 8, de préférence de l'ordre de 10, et à former un précipité constituant ledit échangeur de cations.

Avantageusement, on sèche ce précipité et on le soumet à un broyage de manière à obtenir de préférence des particules ayant un diamètre moyen de 100 à 600 microns.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'objet de l'invention, on prépare une solution d'acide silicique à un pH compris entre 1 et 3 et de préférence de l'ordre de 2.

Suivant une forme de réalisation préférentielle de l'objet de l'invention, on utilise du ciment comme base pour former le précipité susdit.

L'invention vise également l'échangeur de cations obtenu par la mise en oeuvre de ce procédé.

L'invention concerne en outre un procédé d'extraction de métaux d'un liquide au moyen de l'échangeur susdit.

Ce procédé est caractérisé par le fait qu'on fait passer ledit liquide à travers un lit formé par ledit échangeur.

Avantageusement, on fait passer le liquide de bas en haut à travers le lit d'échangeur et on règle la vitesse du liquide à travers ce lit de manière à amener les particules d'échangeur dont il est constitué, en suspension, en formant ainsi un lit dit "agité" ou "fluidisé".

D'autres détails et particularité de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre d'exemple non limitatif, de quelques formes de réalisation particulière du procédé de préparation et d'application d'un échangeur de cations, avec référence aux dessins annexés.

La figure 1 montre schématiquement une forme de réalisation particulière du procédé suivant l'invention.

La figure 2 montre, par des graphiques, l'évolution du pH de l'effluent en fonction du volume traité par un échangeur de cations suivant l'invention.

La figure 3 montre, par des graphiques, l'évolution de la concentration en Fe^{++} et en Ni^{++} d'un effluent en fonction du volume traité par un échangeur de cations suivant l'invention.

La figure 4 montre, par des graphiques, l'évolution de la teneur en calcium de l'effluent en fonction du volume d'effluent traité.

L'invention concerne, d'une façon générale, un procédé de préparation d'un échangeur pour l'élimination de métaux contenus dans des liquides en ajoutant à un milieu d'acide silicique, de préférence un sol silicique de poids moléculaire inférieur à 50.000, une base pour amener ce milieu à un pH d'au moins 8, de préférence de l'ordre de 10, et pour former ainsi un précipité micro-spongieux constituant ledit échangeur de cations.

Ce précipité est alors séché et soumis à un broyage jusqu'à obtenir des particules ayant un diamètre moyen de 100 à 600 microns et de préférence de l'ordre de 200 à 400 microns.

Dans certains cas, il peut être utile de prévoir un tamisage après le broyage pour obtenir une classification des particules d'échangeur de cations.

Ce procédé peut s'appliquer en deux étapes.

La première étape consiste à préparer un sol silicique par attaque d'un silicate dans un milieu dont le pH est compris entre 1 et 3 et de préférence de l'ordre de 1,5 à 2.

On utilise à cet égard généralement un silicate de calcium, de sodium et/ou d'aluminium et de préférence un laitier.

Dans le cas d'utilisation d'un silicate solide et afin d'empêcher la formation d'une pellicule de silice polymérisée autour des grains de silicate, on soumet ce dernier à une action abrasive lors de l'attaque de celui-ci par l'acide.

Par ailleurs, on ajoute, à cette solution d'acide silicique, de préférence un tampon, et notamment du sulfate d'aluminium, pour réduire la basicité de la solution lors de la deuxième étape.

Cette deuxième étape consiste essentiellement à porter le sol à la concentration désirée de manière à ce que la teneur en silicium soit comprise entre 0,2% à 12,5 % en poids de silicium, et de préférence de l'ordre de 0,5% de silicium, et à ajouter à cette solution une base.

Suivant l'invention, il a été constaté que des résultats très satisfaisants ont été obtenus par l'addition de ciment.

On utilise généralement un rapport ciment/silice de 5/1 à 30/1 et de préférence de l'ordre de 10 à 20/1.

En pratique, dans cette forme de réalisation préférentielle du procédé suivant l'invention, on additionne le sol silicique à une suspension ou une pâte de ciment. Ensuite et suivant la viscosité, le milieu peut être filtré. Le gâteau obtenu, subissant le phénomène de prise après 2 à 3 jours, peut être séché, puis broyé.

L'utilisation de ciment comme agent neutralisant du sol silicique acide entraîne une diminution de son caractère basique prononcé.

Les particules de granulométrie trop fine, obtenus au broyage, peuvent être réutilisées par exemple par un traitement de compactage suivi d'un nouveau broyage et tamisage.

Dans certains cas, on pourrait utiliser, comme base, un mélange de ciment et de chaux.

Dans un tel cas on a toutefois intérêt à ajouter un tampon, tel que du sulfate d'aluminium, comme mentionné déjà ci-dessus.

Une autre variante encore consiste à utiliser, comme acide fort, un acide résiduaire contenant des impuretés métalliques, tel que les résidus acides provenant de la production de dioxyde de titane.

Ces résidus acides contiennent principalement de l'acide sulfurique (250 g/litre) et du Fe^{++} (19,1 g/litre), ainsi que de nombreux autres éléments métalliques en faible concentration.

L'utilisation d'un tel acide nécessite donc l'élimination au moins partielle du fer au cours de la synthèse de

l'échangeur de cations.

Ainsi, dans un premier stade, on dissout, par exemple du laitier à un pH compris entre 1 et 1,5 au moyen de l'acide résiduaire susdit et on soumet la solution obtenue à une filtration visant à séparer le sulfate de calcium du sol silicique obtenu.

Dans un deuxième stade, on porte le pH de la solution à une valeur de 3,5 à 4,5, et de préférence de 3,8 à 4, par exemple par addition lente d'un lait de chaux, et on règle la concentration finale de la solution à environ 0,5% de silicium. A ce pH, la silice subit une réaction de polymérisation et est séparée du Fe^{++} , resté en solution, par décantation, centrifugation ou filtration.

Dans un troisième stade, cette silice polymérisée est remise en suspension dans de l'eau et une suspension de ciment est ajoutée.

Dans un quatrième stade, on sépare la phase solide de la phase liquide, par décantation, centrifugation ou filtration et éventuellement séchage.

Etant donné que la silice était déjà polymérisée au moment de l'addition du ciment, la phase solide susdite obtenue est de préférence soumise à un traitement de compactage pour obtenir un produit stable qui ne se désagrège pas au contact de l'eau.

Dans une cinquième phase, le produit, ainsi compacté, est soumis à un broyage et à un tamisage.

Une autre variante encore du procédé suivant
l'invention réside dans l'utilisation de chaux comme base
destinée à être mise en réaction avec le sol silicique.

Toutefois, le précipité ainsi obtenu nécessite
une déshydratation à une température de 100 à 150°C pen-
dant au moins un jour avant de pouvoir être soumis à un
voyage.

Le procédé de préparation de l'échangeur suivant
l'invention est illustré davantage par les exemples concrets
donnés ci-après.


1er exemple.

On partait de 133 gr d'un laitier ayant la compo-
sition suivante : CaO: 37,2%; SiO₂: 32,2%; Al₂O₃: 15,6%;
MnO: 8,5%; TiO₂: 1,12%; K₂O: 1,2%; Na₂O: 0,97%; Fe: 0,95%.

Il s'agit d'un laitier dans lequel le rapport
atomique Si/Al est d'environ 2.

Ce laitier a été broyé de manière à ce que les
particules obtenues aient un diamètre inférieur à 200 mi-
crons à l'aide d'un broyeur Humblod Wedag avec corps en
acier.

Ce laitier ainsi broyé a été attaqué par 105 ml de
H₂SO₄ concentré dans 1 litre, de manière à obtenir un pH
compris entre 1 et 1,5, dans un récipient incliné, animé d'un
mouvement de rotation et contenant des billes de verre, de
manière à ce que l'action abrasive exercée par les billes de
verre sur les particules de laitier empêchait la formation
d'une pellicule de silice polymérisée autour des grains. La
dissolution du laitier était complète après environ 1 h.15'.



La concentration de la silice a ensuite été portée à 2 % Si en poids en ramenant le volume à 2 litres par l'addition d'eau.

Ensuite, on a ajouté à cette solution une suspension de 800 gr de ciment dans 500 ml d'eau et, après un temps de contact suffisant, on a filtré ce milieu.

Après 6 à 8 jours, le gâteau obtenu après filtration était suffisamment dur pour pouvoir être broyé et tamisé.

L'échangeur ainsi obtenu contenait un rapport ciment/silice:20/1 et une concentration finale de silice de 1,5%. La porosité était de 0,8 cm³/gr et la granulométrie de 200-400 microns.

2ème exemple.

On partait de 1 litre de silicate de soude ayant la composition suivante: SiO₂ 31%, Na₂O 8%. Cette solution de silicate de soude a été ajoutée à une solution d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la basicité du silicate de soude. En fin de réaction, on obtenait un sol de silice dont le pH = 1,5 et la concentration en SiO₂ était de 110 gr/l.

On a préparé une pâte de ciment en mélangeant 2.200 gr de ciment avec de l'eau. Le sol de silice a alors été ajouté en 30 minutes à la pâte de ciment. Le produit a été conservé 8 jours à l'humidité puis séché, broyé et tamisé.

3ème exemple.

On partait de 1 litre de silicate de soude ayant la composition suivante: SiO₂ 31%, Na₂O 8%.

Cette solution de silicate de soude a été ajoutée à une solution d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la

basicité du silicate de soude. En fin de réaction on obtenait un sol de silice dont le pH = 1,5 et la concentration en SiO₂ était de 110 gr/l.

On a ajouté alors 30 gr. d'aluminium sous forme de Al(SO₄)₃.

On a préparé une pâte de ciment en mélangeant 2.200 gr. de ciment avec de l'eau. Le sol de silice a alors été ajouté en 30 minutes à la pâte de ciment.

Le produit a été conservé 8 jours à l'humidité, puis séché broyé et laminé.

Comme déjà signalé ci-dessus, l'invention concerne également un procédé pour l'application de l'échangeur précité à l'extraction de métaux d'un liquide.

Ce procédé consiste à extraire des traces de métaux d'un liquide au moyen de l'échangeur décrit ci-dessus en faisant passer ce liquide à travers un lit formé par cet échangeur contenu de préférence dans une colonne d'extraction.

Afin d'obtenir, à l'échelle industrielle, un rendement et une capacité d'extraction maximum, on fait passer le liquide à travers plusieurs colonnes d'extraction montées en série.

Cependant, pour les faibles débits, où le rendement de réaction n'est pas critique, il est préférable, pour la facilité de mise en oeuvre, de n'utiliser qu'une seule colonne.

Dans ces colonnes, on remplace, périodiquement et d'une manière échelonnée dans le temps, l'échangeur de cations, qu'elles contiennent, et, avec la même fréquence que le

remplacement de l'échangeur, on modifie le trajet suivi par le liquide à travers les colonnes de manière à faire passer toujours le liquide en premier lieu à travers l'échangeur le plus saturé et en dernier lieu à travers l'échangeur le moins saturé d'ions extraits des liquides, c'est-à-dire l'échangeur frais qui vient d'être remplacé.

Le contrôle du pH pour chaque colonne au cours du traitement d'effluents de liquide permet de déterminer l'effet neutralisant de l'échangeur de cations.

Ainsi, on a constaté une chute importante du pH pour chaque colonne après un traitement d'un volume déterminé de liquide, ce qui correspond donc au moment à partir duquel la colonne considérée n'assure plus la neutralisation complète de l'effluent.

Toutefois, dans ces conditions, la colonne partiellement saturée possède encore une certaine réactivité et permet encore de retenir une quantité appréciable d'ions métalliques. C'est pour cette raison que les colonnes situées en deuxième, troisième et quatrième position assurent l'épuration totale d'un plus grand volume d'effluents.

Ici apparaît donc la complémentarité des colonnes utilisées en série.

Ce type d'installation présente un intérêt, non seulement au niveau de l'exploitation maximale de la

capacité de neutralisation et de fixation des produits à éliminer, mais également au niveau du mode de précipitation des métaux.

En effet, lorsqu'une telle installation fonctionne en continu, la première colonne devenant, après vidange, la dernière colonne, l'effluent acide n'est jamais directement en contact d'échangeur frais très basique mais est, au contraire, neutralisé progressivement au fur et à mesure de son avancement à travers les différentes colonnes.

Dans la figure 1, on a montré schématiquement, une installation comprenant quatre colonnes 1, 2, 3 et 4, montées en série, contenant chacune une quantité déterminée d'échangeur 5 maintenu au-dessus d'une paroi perméable 6 laissant passer l'effluent de liquide mais retenant les particules de l'échangeur de cations.

La figure 2 montre l'évolution du pH de l'effluent à sa sortie de la première colonne 1, deuxième colonne 2, troisième colonne 3 et quatrième colonne 4 en fonction du volume traité, l'échangeur utilisé contenant un rapport $\text{CaO/SiO}_2 = 3$.

La figure 3 montre l'évolution, en fonction du volume d'effluent traité, de la teneur en Ni^{++} et en Fe^{++} de l'effluent à la sortie de la première colonne (1), deuxième colonne (2), troisième colonne (3) pour un échangeur dans lequel la teneur $\text{CaO/SiO}_2 = 3$. Cette courbe

montre donc qu'effectivement qu'une colonne n'assurant plus l'épuration totale présente encore une activité appréciable.

Les courbes représentées à la figure 4 illustrent l'évolution de la teneur en calcium de l'effluent, au sortir de chaque colonne, en fonction du volume d'effluent traité. La comparaison de cette figure avec les figures 2 et 3 fait apparaître que le pic de libération du calcium correspond pour chaque colonne au stade d'efficacité maximum pour la fixation des métaux. De plus, on peut remarquer qu'après l'épuration de 600 ml d'effluent, la première colonne, auparavant saturée, libère encore du calcium, ce qui confirme le maintien d'une certaine activité.

La teneur en anions, sulfate des effluents au sortir de la dernière colonne, déterminé par dosage graphimétrique, est comprise entre 0,5 et 0,8 gr par litre; compte tenu de la teneur en calcium, cette concentration correspond à la solubilité du sulfate de calcium.

La capacité totale de l'échangeur de chaque colonne a été évaluée en considérant le fonctionnement en continu des colonnes et correspond au volume d'effluent épuré. Il est mesuré par le décalage suivant l'axe des abscisses des courbes se rapportant à la troisième et la quatrième colonne.

Dans les colonnes d'extraction 1 à 4, on fait passer le liquide de bas en haut à travers le lit échangeur

5 et on règle la vitesse du liquide à travers ce lit de manière à amener les particules d'échangeur dont il est constitué, en suspension en formant ainsi un lit dit "agité" ou "fluidisé".

Ceci assure donc un contact maximum entre le liquide et les particules d'échangeur de cations.

Pour le cas où les liquides contiendraient du Cr^{6+} , on fait d'abord passer le liquide à travers une colonne 8 contenant des particules solides de fer 9, notamment de la limaille de fer, pour réduire le Cr^{6+} en Cr^{+++} , avant de faire passer ce liquide à travers l'adsorbant 5.

En effet, l'ion CrO_4^{--} est soluble dans toute l'échelle de pH; par contre le chrome trivalent précipite déjà en milieu acide à un pH de l'ordre de 3.

Pour diminuer la basicité et éviter la précipitation de l'hydroxyde en dehors des grains d'échangeur de cations, on met avantageusement un agent neutralisant en présence du lit 5.

En pratique, ceci peut être réalisé en faisant passer, à travers le liquide dans les colonnes 1 à 4, un courant de CO_2 , comme indiqué par les flèches 10, de manière à former sur l'échangeur un film de carbonate permettant de fixer le Fe^{+++} et de neutraliser ainsi le liquide.

Une autre solution est d'ajouter des particules de carbonate de calcium au lit d'échangeur de cations.

De plus, après le passage à travers la dernière colonne 4, l'effluent est purifié mais pourrait avoir une dureté trop haute, de sorte qu'il pourrait être intéressant d'adoucir l'effluent purifié. Pour cette raison,

la colonne 4 est suivie de deux colonnes supplémentaires 11 et 12 montées également en série. La colonne 11 contient un échangeur organique de cations 13 alors que la colonne 12 contient par exemple un échangeur organique d'anions 14.

Le procédé suivant l'invention s'applique avantageusement à la purification des liquides de traitement de surface de métaux, tels que des liquides de rinçage contenant des ions métalliques à éliminer.

Ci-après sera donné à cet égard un exemple concret de la purification d'une eau de rinçage polluée par des ions CrO_4^{--} au moyen de l'échangeur suivant l'invention.

Il s'agit d'une eau de rinçage contenant 8 mg/litre de CrO_3 et 236 mg/litre de H_2SO_4 . Cette eau a été envoyée avec un débit horaire de l'ordre de 100 litres sur un lit d'échangeur de cations.

L'installation comprenait une série de deux colonnes, la première contenant de la limaille de fer, le second contenant l'échangeur de cations.

L'eau sortant de la deuxième colonne, c'est-à-dire après purification, avait la composition suivante :

Cr ⁺⁺⁺	indécelable
Ca ⁺⁺ - Mg ⁺⁺	120 ppm
Na	1 ppm
K	5 ppm
pH	7 - 8
Fe ⁺⁺	indécelable

La dureté de l'eau épurée était de 30°F alors que celle de l'eau de ville locale est de 44°F. Il était donc avantageux d'adoucir cette eau épurée avant de la recycler.

La teneur indécélable de chrome et la neutralité du pH démontrent l'efficacité du procédé suivant l'invention.

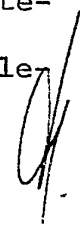
Un échangeur suivant l'invention d'un rapport ciment/silice 20/1, de porosité 0,8 cm³/gr et de granulométrie 200-400 microns a été testé en colonne. Le pH de l'effluent obtenu a été porté à une valeur de 11; on a constaté une absence totale de boue d'hydroxyde.

La capacité d'un tel échangeur était de 6 méquivalents/gr ; elle correspond à un facteur de concentration compris entre 50 et 60 et à une fixation de métaux égale à 20% du poids de l'échangeur de cations.

Les particules de granulométrie trop fine qui ont été soumises à une forte pression suivie d'un broyage et tamisage donnent une capacité équivalente. Ceci permet de conclure que la fine granulométrie compense la perte de porosité de l'échangeur de cations.

En général, on constate une augmentation de la capacité d'un même échangeur lors de l'utilisation d'une granulométrie plus fine. Ceci résulte entre autres du fait que les métaux précipitent en pellicules sur la surface des grains de l'échangeur de cations.

Par ailleurs, les échangeurs de plus faible teneur en chaux ont une capacité supérieure, vraisemblable




ment suite à leur plus grande surface spécifique et porosité.

Le volume du lit fluidisé d'échangeur est un autre paramètre très important, car il détermine le dimensionnement des installations.

On constate qu'un échangeur d'un rapport 3 CaO/SiO_2 montre que le volume du lit fluidisé atteint une valeur minimale de $1,5 \text{ cm}^3/\text{gr}$. Lorsque le diamètre augmente, il y a nécessité d'augmenter le débit pour qu'une bonne fluidisation du lit soit assurée.

Le traitement en colonnes d'effluents acides d'un pH de l'ordre de 2 contenant par exemple $0,5 \text{ gr/litre}$ de Ni^{++} et $0,5 \text{ gr/litre}$ de Fe^{++} permet une concentration du polluant dans le liquide à purifier d'un facteur variant de 10 à 40 selon la texture de l'échangeur utilisé.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites et que bien des variantes pourraient être envisagées sans sortir du cadre du présent brevet.



REVENDEICATIONS.

1.- Procédé de préparation d'un échangeur de cations pour l'élimination de métaux contenus dans des liquides, caractérisé en ce qu'on ajoute à un milieu d'acide silicique, de préférence de poids moléculaire inférieur à 50.000, une base de manière à amener ce milieu à un pH d'au moins 8, de préférence de l'ordre de 10, et à former un précipité constituant ledit échangeur de cations.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sèche ce précipité et en ce qu'on le soumet à un broyage.


3.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on soumet le précipité à un broyage de manière à obtenir des particules ayant un diamètre moyen de 100 à 600 microns, de préférence de 200 à 400 microns.

4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on prépare une solution d'acide silicique à un pH compris entre 1 et 3 et de préférence de l'ordre de 2.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on prépare une solution d'acide silicique par l'action d'un acide fort, tel que de l'acide sulfurique, sur un silicate.

6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise un silicate de calcium, de sodium et/ou d'aluminium.

7. - Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise un laitier.



8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'on soumet le silicate solide à une action abrasive lors de l'attaque de celui-ci par l'acide, de manière à empêcher la formation d'une pellicule de silice polymérisée ou de gypse autour des grains de silicate.

9.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on ajoute éventuellement du sulfate d'aluminium à la solution d'acide silicique et en ce qu'on en sépare éventuellement le gypse formé.

10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise du ciment comme base.

11.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise, comme base, de la chaux.

12.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on soumet le précipité, obtenu après l'addition de la chaux à la solution, à une déshydratation.

13.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé en ce qu'on utilise, comme acide fort, un acide résiduaire contenant des impuretés métalliques, en ce qu'on porte le pH du milieu entre 3,5 et 4,5, de préférence 3,8 à 4, de manière à faire subir à la silice une réaction de polymérisation, en ce qu'on



sépare les impuretés métalliques restées en solution, en ce qu'on remet la silice polymérisée en suspension dans de l'eau et en ce qu'on amène ce milieu à un pH d'au moins 8.

14.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on soumet le précipité à un traitement de compaction avant de le soumettre à un broyage.

15.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 14, caractérisé en ce qu'on soumet le produit broyé à un tamisage.

16.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on règle la concentration de silicium dans le milieu entre 0,2% et 12,5% en poids et de préférence de l'ordre de 0,5 %.

17.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'on prépare un adsorbant dont le rapport CaO/SiO_2 est compris entre 1 et 3,5.

18.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 10 à 17, caractérisé en ce qu'on utilise un rapport ciment/silice de 5/1 à 30/1 et de préférence de l'ordre de 10/1 à 20/1.

19.- Procédé de préparation d'un échangeur de cations tel que décrit, ci-dessus.

20.- Procédé d'extraction de métaux d'un liquide au moyen de l'échangeur suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait



passer ledit liquide à travers un lit formé par ledit échangeur de cations.


21.- Procédé suivant la revendication 20, caractériser en ce qu'on fait passer le liquide à travers au moins une colonne d'extraction contenant l'échangeur de cations.

22.- Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce qu'on fait passer le liquide à travers plusieurs colonnes d'extraction montées en série.

23.- Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce qu'on remplace périodiquement et d'une manière échelonnée dans le temps l'échangeur contenu dans les différentes colonnes d'extraction et en ce qu'on modifie, sensiblement avec la même fréquence que le remplacement de l'échangeur le trajet suivi par le liquide à travers les colonnes, de manière à faire passer le liquide en premier lieu à travers l'échangeur le plus saturé et en dernier lieu à travers l'échangeur le moins saturé d'ions extraits du liquide.

24.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce qu'on fait passer le liquide de bas en haut à travers le lit d'échangeur et en ce qu'on règle la vitesse du liquide à travers ce lit de manière à amener les particules d'échangeur, dont il est constitué, en suspension en formant ainsi un lit dit "agité" ou "fluidisé".

25.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 20 à 24, caractérisé en ce que, pour le cas où le



liquide contiendrait du Cr^{6+} , on fait passer ce liquide à travers des particules solides de fer pour réduire le Cr^{6+} en Cr^{+++} avant de mettre ce liquide en contact avec l'échangeur de cations susdit .

26.- Procédé suivant la revendication 25, caractérisé en ce qu'on forme un lit de particules de fer dans une colonne agencée en série avec la colonne d'extraction susdite contenant l'échangeur de cations.

27.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 20 à 26, caractérisé en ce qu'on met un agent neutralisant en présence du lit d'échangeur de cations.

28.- Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce qu'on fait passer, à travers le liquide, un courant de CO_2 traversant le lit d'échangeur, de manière à former sur ce dernier un film de carbonate permettant de fixer le Fe^{+++} et de neutraliser le liquide.

29.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 27 et 28, caractérisé en ce qu'on ajoute des particules de carbonate de calcium au lit d'échangeur.

30 .- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 20 à 29, caractérisé en ce qu'on utilise l'échangeur pour purifier des liquides de traitement de surface de métaux, tels que des liquides de rinçage contenant des ions métalliques à éliminer.

31.- Procédé d'extraction de métaux d'un liquide tel que décrit ci-dessus.

32.- Echangeur de cations obtenu par la mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus.



33.- Installation pour la mise en oeuvre
du procédé ci-dessus.

Dessins : 3 planches
22 pages dont 16 pages de dessins
6 pages de renseignements
1 page descriptive

Lumière de la 16 janvier 1980

La typographe :

Charles Munchen.

Charles Munchen

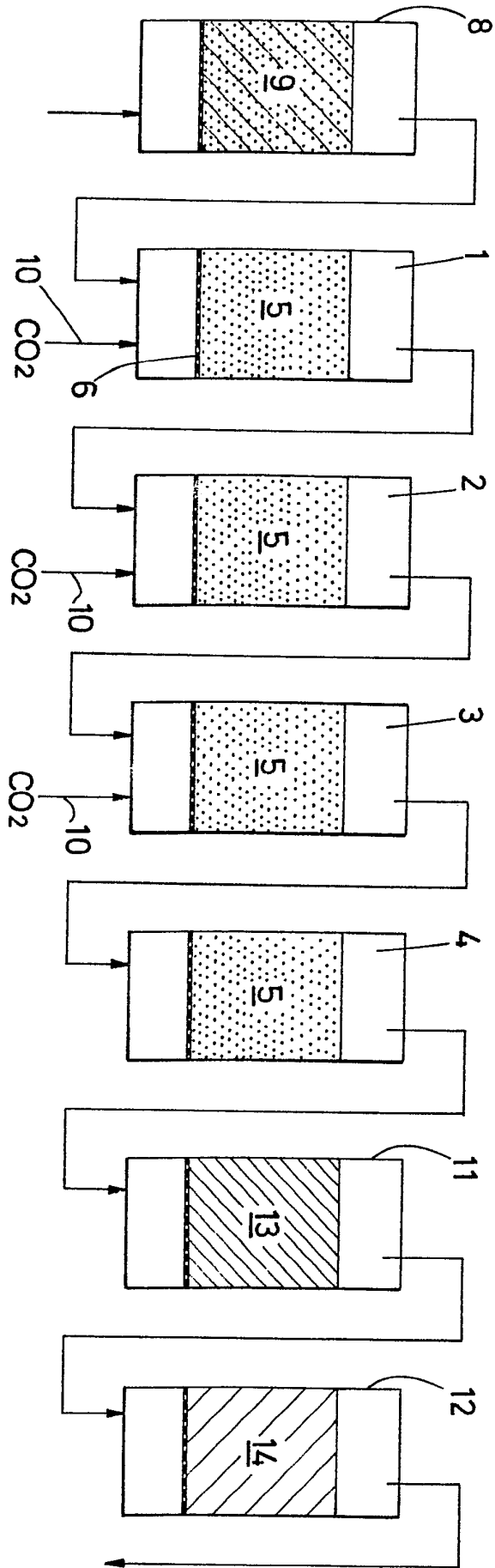


Fig. 1

Charles K. Hume

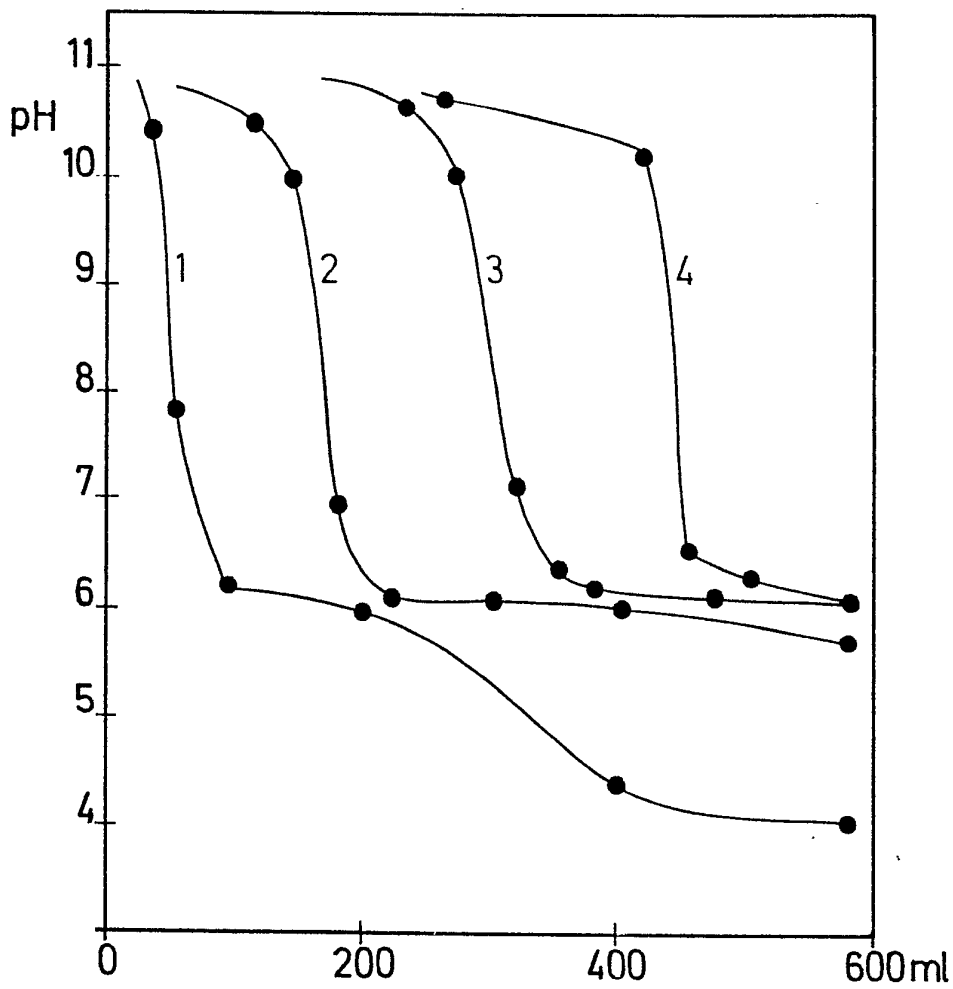


Fig. 2

Charles W. Wether.

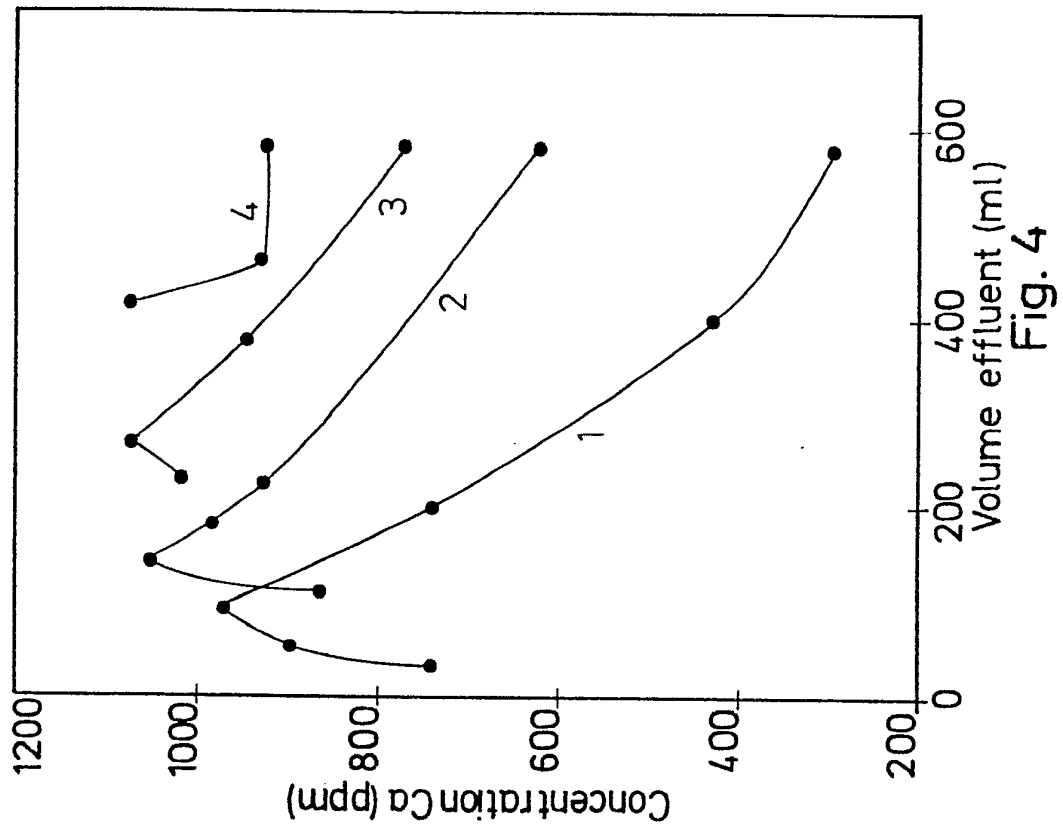


Fig. 4

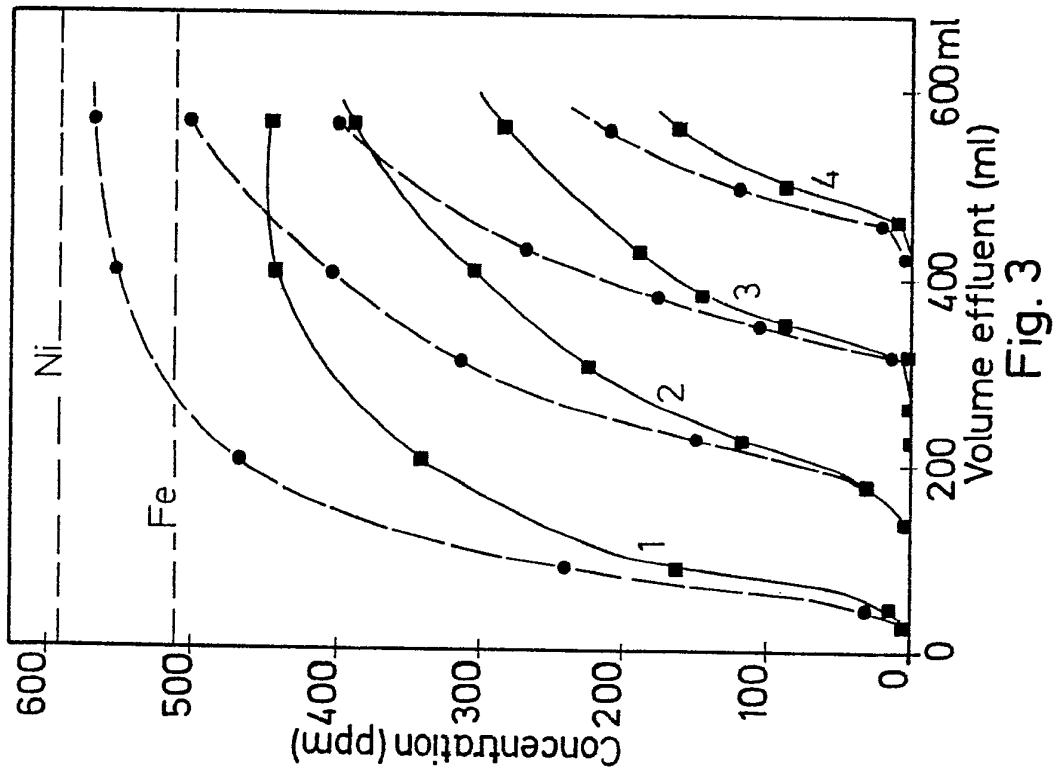


Fig. 3

Charles Kunchen.