

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 81 16024**

---

⑤④ Procédé pour réduire la teneur en fer de matières premières contenant du fer, du silicium et de l'aluminium et pour produire de l'oxyde ferrique, éventuellement avec un concentré d'alumine.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 22 B 3/00; C 01 F 7/46; C 01 G 49/10;  
C 22 B 1/08.

②② Date de dépôt..... 20 août 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Hongrie, 26 août 1980, n° 2109/80.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 5-3-1982.

---

⑦① Déposant : TATABANYAI SZENBANYAK et MECSEKI ERCBANYASZATI VALLALAT, résidant  
en Hongrie.

⑦② Invention de : B. Czeglédi, M. Csóvari, M. Erdélyi, J. Ieli, L. Stocker, A. Szóke, K. Szabó, S.  
Riederauer, M. Ormassy, G. Terényi, I. Csurgay.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,  
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un nouveau procédé pour réduire la teneur en fer de matières premières contenant du fer, du silicium et de l'aluminium, de préférence des bauxites à faible teneur et des minerais argileux et pour produire de l'oxyde ferrique, éventuellement avec un concentré d'alumine. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé hydrométallurgique à froid par lequel on réduit la teneur en fer de minerais à faible teneur en aluminium et l'on produit de l'oxyde ferrique et éventuellement un concentré d'alumine.

La qualité des matières premières à partir desquelles on peut préparer de la terre alumineuse ou que l'on peut utiliser dans l'industrie de la céramique répond de moins en moins aux besoins de la production économique et convient de moins en moins bien pour fabriquer un produit de bonne qualité. Ainsi le procédé Bayer est d'autant moins économique qu'il y a plus de fer et de silicium dans les matières premières de départ car au cours de la dissolution alcaline, le fer et les minerais silicatés s'introduisent dans la boue rouge, augmentant ainsi son volume et les pertes alcalines, et le rendement en alumine baisse également. Etant donné que les propriétés de pollution de l'environnement des boues rouges sont bien connues, il est extrêmement peu souhaitable d'en augmenter la quantité.

On sait en outre depuis longtemps que les bauxites et les argiles minérales conviennent particulièrement pour fabriquer des produits réfractaires dans l'industrie de la céramique, p. ex. des briques réfractaires et des briques façonnées pour l'industrie sidérurgique. Les ressources naturelles en minerais de haute qualité, pratiquement dépourvus de fer (teneur en oxyde de fer atteignant au plus 2%) s'épuisent et ne peuvent se trouver que dans un petit nombre de sites, en Inde, en Amérique

du Nord, en Chine et en Afrique du Sud.

Depuis quelques décennies, on a donc fait de nombreux essais pour réduire la teneur en fer des minerais aluminifères à haute teneur en fer et en silicium par des procédés hydrométallurgiques, c'est-à-dire par un traitement acide. Les autres procédés pour enlever le fer, comme les procédés physiques et les procédés de grillage, n'ont pas donné les résultats désirés, tandis que la généralisation des procédés chlorométallurgiques a été tout d'abord empêchée par des difficultés dues aux appareils et par leur forte consommation d'énergie. Parmi les procédés acides, il faut mentionner particulièrement les techniques décrites dans les brevets hongrois n° 129 334 et 130 857. Dans ces procédés on utilise de l'acide sulfurique et du dioxyde de soufre pour l'élimination du fer. Le grand inconvénient de ces procédés est qu'outre le fer, on dissout également une quantité substantielle d'aluminium, ce qui exclut pratiquement la possibilité d'utiliser ces procédés dans l'industrie. Selon le brevet hongrois n° 150 459 on grille les minerais, on les broie et on dissout leur teneur en aluminium, en calcium et en fer par une solution aqueuse à 20% d'acide chlorhydrique. En dernière étape on sépare le chlorure ferrique et le chlorure d'aluminium par un procédé d'échange d'ions. Cependant, ce procédé ne convient pas pour une élimination quantitative de l'alumine, la pureté du produit obtenu n'est pas satisfaisante, on ne peut recueillir l'acide chlorhydrique, et le procédé n'est donc pas économique.

Le brevet hongrois n° 173 407 décrit un procédé amélioré pour produire du chlorure d'aluminium anhydre. L'amélioration consiste à dissoudre partiellement la teneur en fer et en aluminium des produits de départ avant la chloruration, à une température comprise entre 50 et 90°C. De cette manière on accroît considérablement la vitesse

de formation du chlorure d'aluminium. Ce procédé ne peut être employé qu'à l'échelle du laboratoire, et ne fournit pas de solution pour la séparation de l'aluminium et du fer.

Selon le procédé décrit dans le brevet anglais n° 205 563, on prépare l'alumine à partir du chlorure d'aluminium cristallin pur en dissolvant la teneur en aluminium et en fer des produits de départ avec de l'acide chlorhydrique, en filtrant puis en faisant évaporer la solution d'acide chlorhydrique et en cristallisant le chlorure d'aluminium à partir du résidu contenant le chlorure ferrique et le chlorure d'aluminium. Étant donné l'importance des pertes d'aluminium, ce procédé n'est pas rentable.

Selon un autre procédé, décrit dans le brevet anglais n° 857 245, on dissout du fer et de l'aluminium à partir d'un matériau contenant du fer avec de l'acide chlorhydrique, après calcination. On sépare la solution obtenue du résidu contenant du silicium. En chauffant on obtient un produit brut contenant de l'oxyde ferrique et de l'alumine, que l'on soumet alors à un traitement alcalin. Ce procédé est assez coûteux et, étant donné la dissolution incomplète par l'acide chlorhydrique, son efficacité est très mauvaise.

Selon le brevet anglais n° 982 098, on calcine de l'argile et on la traite avec de l'acide chlorhydrique. On sépare alors le fer et l'aluminium de la solution de chlorure par échange d'ions. La séparation de l'aluminium par ce procédé n'est pas satisfaisante et, comme l'acide chlorhydrique n'est pas récupéré, le procédé est coûteux.

Selon le procédé décrit dans les brevets américains n° 3 959 438 et 4 056 363, on traite les minerais contenant de l'aluminium, du fer et des silicates avec de l'acide chlorhydrique dans une tour, dans un contre-courant continu. A partir de la solution de chlorure d'aluminium obtenue, on prépare l'hydroxyde d'aluminium,

et on recycle le gaz chlorhydrique libéré dans l'étape de traitement acide.

Le caractère commun de ces procédés est qu'ils ne donnent pas de solution satisfaisante pour la séparation  
5 quantitative entre l'aluminium et le fer.

Enfin, on citera ce qu'on appelle la technique H-Plus de préparation de terre alumineuse, mise au point en coopération par les sociétés Péchiney et Alcan (Engineering and Mining Journal, 2 [1975] 33). Selon ce  
10 procédé on traite la matière première avec un système acide sulfurique concentré/acide chlorhydrique. La consommation énergétique de cette technique est d'environ 60% supérieure à celle du procédé Bayer bien connu; de plus cette technique ne peut-être appliquée économiquement que  
15 jusqu'à une concentration en terre d'environ 8%. Un inconvénient supplémentaire est que ce procédé ne donne pas de solution économique pour l'utilisation du fer. Le principal avantage de ce procédé tient au fait qu'il donne une terre alumineuse très pure, dans laquelle la quantité  
20 d'impuretés est inférieure d'une puissance de dix à ce qu'elle est dans la terre alumineuse obtenue par le procédé Bayer.

Le procédé antérieur le plus développé dans ce domaine est le procédé de la demanderesse décrit dans la  
25 demande de brevet hongrois n° TA-1478. Selon ce procédé, on traite une matière première minérale finement broyée avec une quantité double de solution concentrée d'acide chlorhydrique, à 90 à 130°C; on isole le chlorure ferrique obtenu par échange d'ions et on le transforme en oxyde  
30 ferrique tout en recueillant l'acide chlorhydrique, on sépare le résidu par filtration et on le traite par le procédé Bayer ou on le dissout par l'acide sulfurique, évaporé à 400°C, on dissout le sulfate d'aluminium dans l'eau et on le sépare de la silice et de l'oxyde de titane  
35 insolubles par filtration et enfin on le transforme

en alumine à une température de 800°C à 1000°C.

On recycle la presque totalité des acides à utiliser dans ce procédé et de cette manière le procédé peut être appliqué économiquement pour enlever le fer dans  
5 n'importe quel type de minerai aluminifère et pour séparer les sous-produits utiles. Cependant, l'inconvénient de ce procédé est que la matière première doit être broyée à une granulométrie très fine, et qu'il faut utiliser une grande quantité d'acide chlorhydrique concentré à une  
10 température élevée, éventuellement sous pression. Ceci fait apparaître des problèmes techniques et nécessite des équipements spéciaux. En outre la filtration de la bouillie acide chaude présente de graves difficultés.

L'invention a pour objet de réduire la teneur  
15 en fer des matières premières contenant du fer, du silicium et de l'aluminium en utilisant une quantité considérablement plus faible d'acide chlorhydrique, en éliminant la nécessité d'utiliser une solution acide chaude et de filtrer la bouillie acide et ainsi en fournissant un  
20 procédé plus économique et plus simple.

L'invention concerne un procédé pour réduire la teneur en fer des matières premières contenant du fer, du silicium et de l'aluminium et pour produire de l'oxyde ferrique, éventuellement avec un concentré d'alumine, que  
25 l'on peut traiter plus avant de façon classique, en traitant les produits de départ avec de l'acide chlorhydrique, en concentrant la solution de chlorure ferrique et/ou en la soumettant à une chromatographie par échange d'ions, en soumettant le résidu à une décomposition pyrolytique et  
30 éventuellement en traitant le résidu ayant une teneur réduite en fer avec de l'acide sulfurique, en dissolvant le produit dans l'eau, en le libérant de la silice et en soumettant le sulfate d'aluminium à une décomposition pyrolytique, en faisant recirculer l'acide chlorhydrique et  
35 l'acide sulfurique dans le système. Le procédé se

caractérise en ce qu'on fait passer à travers un ou plusieurs lit(s) préparé(s) à partir de la matière première non broyée mais de préférence pré-cassée et calibrée une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration excède 100 g/l et qui a une température en-dessous de 90°C, de préférence la température ambiante, en continu ou en discontinu, en maintenant le rapport solide/liquide entre 1:0,3 et 1:1, éventuellement en présence d'une substance qui exerce une action flocculante dans le milieu fortement acide, avec une concentration ionique élevée. On assure la concentration en acide chlorhydrique nécessaire en absorbant au moins une partie du gaz chlorhydrique formé au cours de la décomposition des chlorures préparés dans la solution contenant le chlorure ferrique. Ce procédé convient pour le traitement des bauxites à faible teneur, des roches de houillères, des scories, de la boue rouge et des minerais argileux. Selon un mode de réalisation préféré de ce procédé, on fait monter lentement la solution d'acide chlorhydrique à travers les lits formés à partir des matières premières minérales, de préférence à une vitesse de 0,2 à 10 cm/heure. Selon un autre mode de réalisation préféré, on fait passer la solution d'acide chlorhydrique à travers un plus grand nombre de lits de matière première reliés en série, dans un contre-courant semi-continu. Eventuellement, dans la solution d'acide chlorhydrique, on dissout de 100 à 500 g de substances flocculantes/tonnes de bauxite ou, simultanément à l'introduction de la charge, on pulvérise sur la matière première une solution aqueuse de l'agent flocculant. On utilise de préférence la solution de lavage qui quitte le système de contre-courant, lequel contient d'environ 200 à 300 g/litre d'acide chlorhydrique, pour une dissolution sélective du carbonate de calcium, du carbonate de magnésium et des autres carbonates qui sont présents dans les matières premières, p. ex. la bauxite. On sépare la fraction de la solution

contenant surtout du chlorure de calcium et de magnésium, des fractions suivantes, qui sont plus riches en chlorure ferrique, et éventuellement on prépare les sulfates correspondants au moyen d'une quantité calculée d'acide sulfurique.

Si le fer doit être séparé avec une pureté élevée, on adsorbe le chlorure ferrique de la solution contenant le chlorure ferrique de façon connue, de préférence sur une résine échangeuse d'anions, contenant des groupes actifs triméthylamine, diméthyl-éthanolamine et/ou pyridine, puis on l'élue avec de l'eau et éventuellement on le libère à partir du calcium par l'acide sulfurique, on le fait évaporer et on le transforme en oxyde ferrique d'une manière pyrolytique. On lave avec de l'eau le résidu de lit dont on a enlevé le fer et on l'utilise, éventuellement après chauffage, dans l'industrie de la céramique ou, comme produit de départ dont on a enlevé le fer, dans le procédé Bayer ou - après traitement avec de l'acide sulfurique, dissolution dans l'eau, élimination de la silice et décomposition pyrolytique du sulfate d'aluminium - comme concentré d'alumine. On adsorbe également partiellement dans la liqueur de lavage du résidu de lit le gaz chlorhydrique dérivé de la décomposition acide et/ou pyrolytique du chlorure ferrique et les autres chlorures.

L'invention concerne une amélioration d'une technique complexe à plusieurs étapes. Bien que la technique dans son ensemble soit considérablement améliorée par l'application de l'invention, naturellement, certaines étapes qui interviennent sont connues des spécialistes. Cependant, ces étapes sont utilisées soit dans une version modifiée, soit dans une combinaison nouvelle. D'autres étapes de la technique sont nouvelles par elles-mêmes.

Une étape connue du procédé selon l'invention est la dissolution de la teneur en fer des matières premières par l'acide chlorhydrique, l'élimination ultérieure

du chlorure ferrique de la solution acide par une résine échangeuse d'ions, l'élution et la décomposition pyrolytique du chlorure ferrique, puis la séparation de la silice du sulfate d'aluminium par filtration et la préparation pyrolytique de l'alumine, ainsi que la recirculation de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique obtenus au cours de la décomposition pyrolytique dans le système. Lorsqu'on compare avec les techniques connues, la différence essentielle tient au fait qu'il n'est pas nécessaire de broyer les matières premières, mais qu'au contraire il suffit, et il est même souhaitable, de partir de matières premières cassées et calibrées, qui ont une granulométrie plus grosse. On peut donc éliminer l'étape de broyage fin des procédés antérieurs. Un autre avantage est qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer le traitement avec l'acide chlorhydrique selon l'invention à une température élevée, sous pression, et ainsi l'étape désagréable de filtration de la solution acide chaude est également éliminée. Selon l'invention, on fait passer la solution d'acide chlorhydrique, qui est de préférence à la température ambiante, à travers des lits des matières premières, de préférence vers le haut à très faible vitesse. De cette manière la solution acide passe à travers les lits de façon homogène, et entre en contact de façon intensive avec les matières premières, en pénétrant la roche minérale. Par ce procédé on peut réaliser une dissolution pratiquement totale de la teneur en fer des matières premières, et l'éluat évacué à partir des lits est pur; il n'est donc pas besoin de le soumettre à une purification ultérieure. Le rendement et la capacité du procédé sont considérablement augmentés en réduisant le rapport du solide au liquide à un intervalle de 1:0,3 à 1:1. Le faible rapport du solide au liquide est tout d'abord rendu possible par le caractère semi-continu, à contre-courant, du procédé, et par la découverte selon laquelle il n'est pas nécessaire de réaliser l'extraction des matières ayant

une haute teneur en oxyde de fer avec une solution fraîche et concentrée d'acide chlorhydrique, l'acide chlorhydrique utilisé pour la formation des chlorures métalliques étant complété en absorbant le gaz chlorhydrique dans les solutions contenant du chlorure ferrique, ce qui fournit des solutions de chlorure ferrique plus concentrées. Un autre caractère important de l'invention est que la solution de chlorure ferrique passant à travers le système de lits sert également de solvant et dissout la teneur en calcium et en magnésium de la substance minérale tout en subissant elle-même une hydrolyse, puisqu'elle est transformée en hydroxyde ferrique. De cette manière les premières fractions qui quittent le système de contre-courant ne contiennent qu'une quantité minimum de chlorure ferrique, mais contiennent à la place la plus grande partie de la teneur en calcium et en magnésium de la matière première. Par ce procédé on peut séparer ces impuretés du chlorure ferrique avec une très bonne sélectivité. Les premières fractions contiennent également une partie de l'eau adhésive et structurale présente dans les matières premières minérales. On préfère donc utiliser ces premières fractions séparément, car de cette manière on peut améliorer la qualité de la solution de chlorure ferrique et indirectement de l'oxyde ferrique préparé à partir de celle-ci; d'un autre côté on peut préparer du sulfate de calcium, du sulfate de magnésium et de l'acide chlorhydrique par traitement des premières fractions avec l'acide sulfurique.

Pour obtenir un procédé applicable en pratique, il fallait obtenir que l'hydroxyde ferrique qui se précipite dans les lits formés à partir de matières premières minérales n'arrête pas l'extraction. Ainsi, lorsqu'il y a un danger de transformation de chlorure ferrique en hydroxyde ferrique, il faut ajouter au système un agent flocculant capable de concentrer l'hydroxyde ferrique même dans le système fortement acide, ayant une haute

concentration ionique, et assurant ainsi que l'hydroxyde ferrique se précipite à la surface des grains de minerai et ne remplisse pas l'espace situé entre les grains des matières premières minérales.

5 Dans ce but on peut utiliser par exemple les flocculants Sedosan, Preastol, 2900, 2935. On dissout alors facilement l'hydroxyde ferrique précipité dans les autres fractions de la solution de chlorure ferrique et la solution qui quitte le système de contre-courant contient au  
10 moins 200 g/litre de chlorure ferrique et peut être soumise à une pyrolyse sans autre évaporation.

Lorsque la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée à la matière première de départ ne suffit pas pour obtenir une dissolution complète, c'est-à-dire lorsqu'on  
15 utilise un système à contre-courant continu ou semi-continu avec un plus grand nombre de lits, on amène la solution contenant le chlorure ferrique, ou une partie de celle-ci, dans un absorbeur, où le gaz chlorhydrique est absorbé dans la solution. Dans cette étape, étant donné la haute con-  
20 centration en chlorure obtenue lorsque le gaz chlorhydrique est absorbé dans la solution, on peut précipiter, puis séparer si on le désire, du chlorure d'aluminium hexahydraté. A partir du précipité on peut préparer du sulfate d'aluminium avec de l'acide sulfurique, et le combiner et  
25 l'utiliser avec les autres produits analogues obtenus dans d'autres phases de la production.

Si du chlorure ferreux est présent dans la solution utilisée pour le traitement acide, il est également préférable d'utiliser du chlore gazeux pour compenser les  
30 pertes d'acide chlorhydrique. Le procédé peut naturellement s'effectuer également dans un système entièrement continu et le traitement acide des matières premières peut également se dérouler sur un lit unique. La solution technique la plus appropriée dépend surtout des équipements disponibles.  
35 Cependant, il est essentiellement indépendant de la

variante effectivement utilisée que la solution d'acide chlorhydrique passe à travers le lit de matières premières lentement, pour fournir une durée de contact suffisante et pour éviter la formation de conduits dans le lit.

5 On préfère donc répandre le liquide de bas en haut à travers le lit.

On poursuit le traitement des solutions concentrées de chlorure ferrique de façon classique, par concentration et/ou évaporation, recristallisation et pyrolyse  
10 lorsqu'on obtient de l'oxyde ferrique et de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on doit préparer une solution de sel ferrique de pureté élevée ou un composé de fer correspondant, on isole le fer de la solution de chlorure ferrique de préférence par une résine échangeuse d'ions, p. ex.  
15 VAT 660. Si la concentration de la solution en fer excède 150 g/l, environ 100 g de  $Fe_2O_3$  sont adsorbés sur 1 litre de la résine. Par élution de la résine saturée, on obtient une solution de chlorure ferrique avec une pureté élevée.

La solution d'acide chlorhydrique s'écoule à  
20 partir de la matière première minérale à teneur réduite en fer, et on débarrasse le système de son fer en faisant passer vers le haut de l'eau, contenant de préférence un agent flocculant, à contre-courant. La liqueur de lavage dont on utilise environ 1 m<sup>3</sup> pour 1 tonne de bauxite peut être  
25 utilisée comme milieu absorbant dans les absorbeurs chlorhydriques ou, partiellement, pour une dissolution sélective de la teneur en calcium et en magnésium de la bauxite.

On laisse couler un filet d'eau de la matière première pauvre en fer lavée. Si la matière première est  
30 de la bauxite, que l'on doit traiter plus avant par le procédé Bayer, on l'introduit de préférence dans le système par un "base-gun", à travers un hydrocyclone. Dans ce cas seule la bouillie de l'hydrocyclone doit être broyée.

L'invention est précisée par les exemples non  
35 limitatifs qui suivent.

Exemple 1

On utilise comme matière première 7 kg de bauxite avec 18% d'humidité adhésive, ayant la composition chimique suivante: 53,3% d'alumine, 23,0% d'oxyde ferrique, 6,6% de silice, 2,5% d'oxyde de titane, 1,1% d'oxyde de calcium, 0,5% d'oxyde de magnésium, 12,9% de pertes au feu, 0,1% d'autres composants. La matière première est brisée à une granulométrie inférieure à 20 mm et mélangée avec 2 litres d'une solution aqueuse contenant 300 g/l d'acide chlorhydrique et 7 g de flocculant Sedosan. Lorsque le dégagement de dioxyde de carbone dû à la décomposition des carbonates se termine, on verse la bouillie sur une couche de ballast disposée dans une colonne de 6,7 cm x 154 cm en une épaisseur de 10 cm. On introduit ensuite dans la colonne, vers le haut à travers la couche de ballast, un volume supplémentaire de 2,3 l de la solution d'acide chlorhydrique ci-dessus, et on laisse reposer le contenu de la colonne pendant 2 jours. Au bout de ce temps une quantité substantielle de la teneur en fer de la bauxite est dissoute et la concentration en acide chlorhydrique de la solution utilisée pour le traitement acide a diminué. On chasse de la colonne la solution obtenue, contenant du chlorure ferrique, en ajoutant encore 2,3 litres de solution fraîche d'acide chlorhydrique, que l'on fait passer vers le haut à travers la couche, à une vitesse de 0,2 cm/h. On sature la solution obtenue, qui contient environ 100 g/l de chlorure ferrique, avec du gaz chlorhydrique, et on l'utilise pour le traitement d'un autre lot de bauxite fraîche.

On fait passer à travers la bouillie de bauxite une solution fraîche d'acide chlorhydrique et on continue le traitement jusqu'à ce que 90% de la teneur en fer de la bauxite soit dissous et qu'on obtienne une solution dont la concentration en chlorure ferrique excède 140 g/l. On élimine le calcium de cette solution en ajoutant

135 g d'acide sulfurique concentré, et l'on obtient 220 g de sulfate de calcium. La solution de chlorure ferrique dépourvue de calcium est directement introduite dans un pyrolysateur. On concentre le chlorure ferrique grâce à l'acide chlorhydrique et aux autres produits de combustion qui pénètrent dans le pyrolysateur à une température d'environ 800°C. Pendant l'évaporation ces gaz se refroidissent à environ 100°C. On introduit la solution concentrée de chlorure ferrique dans la partie décomposition du pyrolysateur par une tête de pulvérisation. La décomposition s'effectue par une chaleur de 4 000 Kcal par kg d'oxyde ferrique. L'oxyde ferrique obtenu par décomposition du chlorure ferrique contient moins de 0,1% de chlorure. Le gaz chlorhydrique qui se dégage est absorbé dans la solution aqueuse que l'on obtient après avoir la colonne avec 7 litres d'eau.

### Exemple 2

On sépare la bauxite cassée selon l'exemple 1 en trois fractions de granulométrie différente sur un tamis vibrant à deux niveaux. La fraction pulvérulente s'élève à environ 25%. On la laisse de côté. La matière restante se compose d'environ 40% d'une fraction de 4 à 20 mm et d'environ 60% d'une fraction de 1 à 5 mm. Dans une colonne de 0,7 m x 2,8 m ayant un volume utile de  $1 \text{ m}^3$ , munie d'un revêtement de gomme, on introduit une couche de ballast de 15 cm d'épaisseur et au-dessus de celle-ci, alternativement, des couches de 20 à 30 cm des deux fractions ci-dessus, en une quantité totale de 1,6 tonne. On prépare une seconde colonne de manière analogue. On dissout ensuite dans  $1 \text{ m}^3$  de solution d'acide chlorhydrique à environ 300 g/litre, 300 g de flocculant Praestol 2900 et on introduit la solution obtenue dans le fond de la première colonne à une vitesse de 5 cm/h, jusqu'à ce que la colonne soit remplie de la solution. Après avoir rempli la colonne,

on réduit le débit de la solution d'acide chlorhydrique à 0,5 cm/h. La solution qui quitte le sommet de la première colonne est entièrement claire, libre de tout dépôt. On recueille des fractions de 60 litres de cette solution et on les fait passer de bas en haut à travers la seconde colonne. Les premières fractions contiennent tout d'abord du chlorure de calcium et de magnésium accompagnés d'environ 20 à 30 g/l de chlorure ferrique, et enlèvent une quantité substantielle de l'eau adhésive de la bauxite.

10 La solution qui quitte le sommet de la seconde colonne est pratiquement dépourvue de fer et contient du chlorure de calcium et de magnésium comme composant caractéristique. Dans la fraction de 300 litres qui suit, la teneur en fer augmente graduellement et la concentration de chlorure ferrique peut atteindre 130 g/l, tandis que la quantité de chlorures de calcium et de magnésium baisse à environ 0,3 g/l, que la quantité de chlorure d'aluminium est réduite à environ 2 g/l, et que la concentration d'acide chlorhydrique libre passe à 150 g/l. Dans la fraction de 20 400 litres qui suit, la concentration de chlorure ferrique baisse rapidement et la concentration d'acide chlorhydrique libre augmente. Après avoir fait passer à travers la colonne 1,6 m<sup>3</sup> d'une solution d'acide chlorhydrique comme il est dit ci-dessus et avoir recueilli les fractions ci-dessus,

25 on lave les colonnes avec 1,6 m<sup>3</sup> d'eau contenant 200 g de flocculant Preastol 2900, vers le haut. On absorbe le gaz chlorhydrique libéré des solutions de chlorure comme il est dit dans l'exemple 1 dans l'eau de lavage utilisée comme liqueur absorbante dans l'absorbeur.

### 30 Exemple 3

7 Variante a): On remplit 4 colonnes de 1,6 m x 6,7 cm de couches alternées de bauxite décrites dans l'exemple 2. On remplit les 10 cm inférieurs des colonnes d'un ballast ayant une granulométrie comprise

entre 2 et 5 cm, et les couches de la bauxite la plus brute sont d'environ 10 cm d'épaisseur tandis que la fraction de bauxite plus fine est utilisée en couches d'environ 15 cm d'épaisseur. Une colonne contient environ 7 kg de bauxite. Les colonnes sont reliées en série. Le rapport du solide au liquide dans le système à quatre stades, y compris la couche de ballast et les volumes morts, s'élève à 1:0,5.

On fait passer une solution d'acide chlorhydrique ayant une concentration de 350 g/l à travers la première colonne à une vitesse de 53 cm/jour. La solution d'acide chlorhydrique contient 14 g/l de flocculant Praestol 1935. On fait passer la solution qui quitte le sommet de la colonne à travers la seconde, la troisième et la quatrième colonnes, toujours vers le haut, à contre-courant. La solution qui quitte la quatrième colonne est pratiquement dépourvue d'acide, de plus une partie du chlorure ferrique formé au cours du traitement acide est également hydrolysée. On sépare 7 litres de la solution provenant de la quatrième colonne, puis on relie au procédé une cinquième colonne analogue, tandis que l'on déconnecte la première colonne, qui contient de la bauxite pratiquement dépourvue de fer, et qu'on la lave à l'eau. En même temps on conduit directement la solution concentrée d'acide chlorhydrique vers la seconde colonne. On lave la première colonne déconnectée avec environ 7 litres d'eau jusqu'à la libérer des chlorures à la vitesse utilisée dans le traitement acide. La première fraction d'1 litre de la solution de lavage contient environ 350 g/l d'acide chlorhydrique, la concentration en acide chlorhydrique de la fraction d'1 litre suivante est d'environ 200 g/l, tandis que les 5 litres suivants de liqueur de lavage contiennent environ 50 g/l d'acide chlorhydrique. La première fraction, concentrée, est utilisée pour le traitement acide d'un autre lot de bauxite, la fraction à 200 g/l est de préférence complétée

avec du gaz chlorhydrique, puis on l'utilise dans l'étape de traitement acide, tandis que la dernière fraction, diluée, est utilisée de préférence pour l'absorption du gaz chlorhydrique à contre-courant.

5                    On peut naturellement continuer le traitement ci-dessus en déconnectant la première colonne effective et en connectant une nouvelle colonne à la fin de la série jusqu'à obtention d'un équilibre (à l'introduction de la huitième nouvelle colonne environ). Cet équilibre se caractérise par les données suivantes: La composition de la solution provenant de la première colonne effective est: environ 10 320 g/l d'acide chlorhydrique, environ 30 g/l de chlorure ferrique et moins de 0,2 g/l de calcium et de magnésium. La composition de la solution provenant de la seconde colonne effective est la suivante: environ 15 70 g/l d'acide chlorhydrique, environ 145 g/l de chlorure ferrique, 0,7 g/l de calcium et 0,4 g/l de magnésium. La composition de la solution provenant de la troisième colonne effective est la suivante: 20 10 g/l d'acide chlorhydrique, environ 160 g/l de chlorure ferrique, environ 1,5 g/l de calcium et environ 1,1 g/l de magnésium. La solution provenant de la quatrième colonne effective, qui est recueillie de préférence en une fraction de 1,5 l et une fraction de 5,5 l, a la composition suivante: La première fraction de 1,5 l contient 25 environ 2 g/l d'acide chlorhydrique, 40 g/l d'ion ferrique, 30 g/l de calcium et 15 g/l de magnésium; la fraction de 5,5 l contient environ 5 g/l d'acide chlorhydrique, 180 g/l d'ion ferrique, moins de 1,5 g/l de calcium et moins de 1 g/l de magnésium.

30                    On peut refuser la fraction de 1,5 l après neutralisation avec de la chaux, ou on l'utilise pour la production d'oxyde ferrique, de sulfate de calcium et de sulfate de magnésium. Dans ce dernier cas on ajoute à la solution 165 g de carbonate de calcium, on sépare par 35 filtration l'hydroxyde ferrique précipité, on le lave

puis on l'ajoute à la fraction de 5,5 litres. On fait évaporer le filtrat et on ajoute environ 350 g d'acide sulfurique concentré. On sépare par filtration le sulfate de calcium précipité. Par évaporation du filtrat, on obtient du sulfate de magnésium cristallin.

La fraction de 5,5 litres obtenue est décomposée dans un pyrolysateur de façon classique et on recycle l'acide chlorhydrique obtenu dans l'étape de traitement acide tandis que l'oxyde ferrique est utilisé en métallurgie [pureté environ 92%].

La bauxite obtenue après lavage à l'eau de la première colonne déconnectée peut être traitée par le procédé Bayer ou est un produit de départ intéressant pour fabriquer des matériaux réfractaires. Après séchage, cette matière dont on a enlevé le fer a la composition suivante: 14,67% de pertes au feu, 69,54% d'alumine, 7,92% de silice, 1,73% d'oxyde ferrique, 2,40% d'oxyde de titane, 1,41% d'oxyde de calcium, 1,25% d'oxyde de sodium et 0,45 g d'oxyde de potassium. La composition de la même matière après chauffage à 1600°C est la suivante: 81,54% d'alumine, 9,28% de silice, 2,02% d'oxyde ferrique, 2,81% d'oxyde de titane, 1,65% d'oxyde de calcium, 1,44% d'oxyde de sodium et 0,52% d'oxyde de potassium.

Si l'on doit utiliser le contenu de la première colonne, déconnectée, pour la production de chlorure d'aluminium anhydre, la bauxite pauvre en fer n'est pas lavée à l'eau et le fer est éliminé de la solution concentrée d'acide chlorhydrique provenant de la première colonne par échange d'ions sur une résine Varion AT 660. On conduit la solution du canal de trop-plein venant du sommet de la colonne vers la résine qui est sous forme chlorure, le fer est lié sous forme d'un complexe et la solution d'acide chlorhydrique contenant du fer de la première colonne est déplacée par la solution dépourvue de fer obtenue. De cette manière, on peut éviter le lavage à l'eau et donc la dilu-

tion du système. On élue le chlorure ferrique de la résine contenant le complexe de fer avec de l'eau désionisée. La concentration de chlorure ferrique s'élève à environ 70 g/l et le produit est pratiquement dépourvu d'impuretés. On fait

5 évaporer la solution à une concentration d'environ 180 g/l et on la soumet à une décomposition dans un pyrolysateur de façon classique. De cette manière on obtient l'oxyde ferrique et le gaz chlorhydrique qui conviennent pour la production de pigment et de ferrite. L'oxyde ferrique a

10 la composition suivante: 99,20% d'oxyde ferrique, 0,015% d'oxyde de sodium, 0,001% d'oxyde de calcium, 0,002% d'oxyde de magnésium, 0,013% d'oxyde de potassium, 0,01% de chrome, 0,01% de vanadium, 0,04% de titane, 0,004% de cobalt et 0,001% de nickel. On retire la bauxite de la

15 colonne, qui contient une solution concentrée d'acide chlorhydrique, on la mélange avec une solution technique concentrée d'acide sulfurique en une quantité calculée pour les oxydes solubles. Au cours du mélange la température de la bouillie obtenue monte à environ 150°C et il

20 se dégage du gaz chlorhydrique que l'on conduit dans l'absorbeur. Le mélange se solidifie en environ 20 à 30 minutes. On brise la substance solide obtenue à une granulométrie inférieure à 5 mm, après quoi on transforme l'alumine en sulfate d'aluminium avec un traitement thermique intensif

25 à une température de 380°C à 400°C, avec une transformation de 94 et 96%. On sépare par distillation l'excès d'acide sulfurique et, après condensation, on peut le réutiliser. On broie le sulfate en une poudre, on le mélange avec une quantité trois fois supérieure d'eau chaude à 80 à 90°C et

30 on sépare par filtration les silicates ainsi que les impuretés insolubles. On cristallise le sulfate d'aluminium. Après décomposition à environ 800°C on obtient le produit avec une pureté de 94 à 96%. La composition de la gamma-alumine est la suivante: pertes au feu [à 1200°C]:

35 2,03%, silice: 0,24%, alumine: 95,65%, oxyde ferrique: 0,51%,

dioxyde de titane: 1,27%, pentoxyde de vanadium: 0,067%,  
pentoxyde de chrome : 0,235%; angle de repos: 52,5°,  
litre volume: 0,09 kg.

On peut chlorurer très facilement la gamma-alumine obtenue.

- 5 En même temps on obtient également du trioxyde de soufre,  
que l'on absorbe dans l'acide sulfurique et que l'on  
recycle sous cette forme dans l'étape de traitement à  
l'acide sulfurique.

Variante b): On suit pour l'essentiel le procédé  
10 décrit dans la variante a) avec certaines modifications  
secondaires, à la suite desquelles on peut traiter de façon  
considérablement plus simple la fraction riche en calcium  
provenant de la quatrième colonne et l'oxyde ferrique obtenu  
à une pureté accrue.

15 L'amélioration consiste à utiliser, de la liqueur  
de lavage de la première colonne effective, la fraction à  
50 g/l dans l'élimination sélective du calcium et du magné-  
sium de la nouvelle cinquième colonne. De cette manière le  
fer est pratiquement non dissous tandis qu'on peut éliminer  
20 d'environ 85 à 90% du calcium et du magnésium présents.  
La concentration en acide chlorhydrique de la solution  
(5 l) qui quitte la cinquième colonne par le canal de trop-  
plein est presque de 0 g/l, sa concentration en ions  
ferrique est inférieure à 1 g/l, tandis que sa teneur en  
25 calcium et en magnésium s'élève à 10 g/l et 5 g/l, respecti-  
vement. La solution provenant de la quatrième colonne  
contient environ 5 g/l d'acide chlorhydrique, 190 g/l d'ions  
ferriques et moins de 0,5 g/l de calcium et de magnésium.  
On peut donc introduire directement cette solution dans  
30 le pyrolysateur. De cette manière on obtient de l'oxyde  
ferrique avec une qualité améliorée. Tandis que la pureté  
de l'oxyde ferrique obtenue selon la variante a) est  
d'environ 92%, par la variante b) on peut obtenir un  
produit ayant la composition suivante: 1,85% d'alumine,

96,65% d'oxyde ferrique, 0,07% d'oxyde de sodium, 0,50% d'oxyde de calcium, 0,15% d'oxyde de magnésium, 0,07% d'oxyde de potassium, 0,06% de chrome, 0,06% de vanadium, 0,55% de titane, 0,006% de cobalt et 0,28% de nickel.

5 Les principaux avantages du procédé selon l'invention par rapport aux procédés antérieurs sont les suivants:

- On peut éviter le broyage fin des matières premières minérales.
- 10 - La réduction de la teneur en fer des produits de départ peut s'effectuer à un rapport solide/liquide très favorable, et on peut donc obtenir des solutions concentrées.
- Comme la solution d'acide chlorhydrique consommée est renforcée, l'efficacité du traitement acide est améliorée et on peut éviter d'avoir à utiliser des solutions d'acide chlorhydrique concentré.
- 15 - Il n'est pas nécessaire de chauffer pour le traitement acide.
- Les équipements sont moins corrodés.
- 20 - Les écoulements massiques sont considérablement inférieurs à ce qu'ils sont dans le cas des procédés où l'on utilise des bouillies.
- Comme on utilise de plus faibles volumes de solutions, on n'a à faire évaporer que des volumes inférieurs de 50% de solvants, ou on peut entièrement omettre l'évaporation.
- 25 - La teneur en alumine de la bauxite obtenue excède 70%, tandis que sa teneur en fer est inférieure à 2,5%. La bauxite convient également pour préparer de la terre alumineuse selon le procédé Bayer ou pour produire des matériaux réfractaires.
- 30 - Si la bauxite obtenue est utilisée dans le procédé Bayer, la quantité de boue correspondant à la boue rouge diminue considérablement.
- 35 - A la suite des facteurs soulignés ci-dessus, la

capacité de production augmente et les coûts d'installation et de production diminuent.

REVENDEICATIONS:

1. Procédé pour réduire la teneur en fer des matières premières contenant du fer, du silicium et de l'aluminium et pour produire de l'oxyde ferrique, éventuellement avec un  
5 concentré d'alumine, que l'on peut commodément traiter plus avant, en traitant les produits de départ avec de l'acide chlorhydrique ou avec de l'acide chlorhydrique et du chlore gazeux, en concentrant et/ou en désionisant la solution  
10 contenant du chlorure ferrique avec une résine échangeuse d'ions à partir de laquelle on élue du chlorure ferrique, en soumettant le chlorure ferrique à une décomposition pyrolytique, éventuellement en traitant le résidu à teneur  
réduite en fer avec de l'acide sulfurique puis avec de l'eau, en éliminant la silice par décomposition pyrolytique de  
15 sulfate d'aluminium et en recyclant l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dans le système, procédé qui implique de faire passer à travers un ou plusieurs lits préparés à partir de la matière première non broyée mais de préférence  
pré-cassée et calibrée une solution aqueuse d'acide chlorhy-  
20 drique d'une concentration excédant 100 g/l et à une température inférieure à 90°C, de préférence la température ambiante, éventuellement en présence d'une substance qui a un effet flocculant dans le milieu fortement acide, qui a une concentration ionique élevée, et en garantissant la  
25 concentration d'acide chlorhydrique requise en absorbant au moins une partie du gaz chlorhydrique formé durant la décomposition des chlorures formés dans la solution contenant le chlorure ferrique.

30 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise comme matières premières d'origine minérale des bauxites, des bauxites de faible teneur, des roches de houillères, des scories, des boues rouges ou des minerais argileux.

3. Procédé tel que revendiqué dans les revendications 1 ou 2, dans lequel on fait monter la solution d'acide chlorhydrique à travers le(s) lit(s) préparé(s) à partir des matières premières minérales, lentement, de préférence à une vitesse de 0,2 à 10 cm/h.

4. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel on fait passer la solution d'acide chlorhydrique à travers un plus grand nombre de lits reliés en série par un procédé semi-continu, graduel, à contre-courant.

5. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, qui implique de dissoudre dans la solution d'acide chlorhydrique et/ou dans l'eau utilisée pour laver les lits de matières premières un agent flocculant, en une quantité de 100 à 500 g/tonne de bauxite.

6. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui implique de séparer la partie contenant surtout du chlorure de calcium et de magnésium, de la première fraction de solution enlevée du système des autres fractions riches en chlorure ferrique, et éventuellement d'isoler les sulfates correspondants préparés par une quantité calculée d'acide sulfurique.

7. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel on adsorbe la teneur en fer de la solution de chlorure ferrique sur une résine échangeuse d'anions, contenant de préférence des groupes actifs triméthylamine, diméthyl-éthanolamine et/ou pyridine puis où on l'élue, on la concentre et on la transforme en oxyde ferrique par décomposition pyrolytique.

8. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des

revendications 1 à 7, qui implique de laver le résidu de lit ayant une teneur en fer réduite avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et/ou de l'eau et de l'utiliser comme produit de départ dépourvu de fer du procédé Bayer, produit de départ dans l'industrie de la céramique ou - après traitement avec l'acide sulfurique, dissolution dans l'acide chlorhydrique ou l'eau, élimination de la silice, décomposition pyrolytique du sulfate ou chlorure d'ammonium - comme concentré d'alumine.

9. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui implique de séparer le chlorure d'aluminium hexahydraté, qui est éventuellement précipité lorsqu'on absorbe du gaz chlorhydrique dans la solution contenant du chlorure ferrique.

10. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, qui implique d'absorber une partie du gaz chlorhydrique qui se dégage pendant la décomposition des chlorures dans la liqueur de lavage du résidu de lit ou dans les solutions légèrement acides contenant du fer.