



SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Procédé Bayer, comportant le broyage (L, B) puis l'attaque (N2, A) d'une bauxite par mise en contact avec une liqueur d'aluminate de sodium (20b, 120b). L'attaque conduisant à la formation d'une suspension (3a, 103) qui est ensuite traitée pour séparer les résidus insolubles (5a, 105a) de la liqueur d'aluminate de sodium. La liqueur est ensuite décomposée (D) puis recyclée comme liqueur d'attaque (20, 120) après avoir été séparée du trihydrate d'alumine (11, 111) précipité au cours de la décomposition et concentrée par évaporation (E). Le procédé comprend un traitement de prédessilication (P) au cours duquel la bauxite broyée est, avant attaque, mise en contact avec une solution sodique aqueuse, caractérisé en ce qu'on utilise pour ledit traitement de prédessilication une solution sodique aqueuse (30, 130) dont la teneur en carbonates, en sulfates et éventuellement en chlorures, exprimée en pourcentage par rapport à la concentration en soude caustique est inférieure à la moitié de la teneur en impuretés correspondantes de la liqueur décomposée (8, 108).

- 1 -

**PERFECTIONNEMENT AU PROCEDE BAYER DE PRODUCTION DE TRIHYDRATE
D'ALUMINE PAR ATTAQUE ALCALINE DE BAUXITE, LEDIT PROCEDE
COMPORTANT UNE ETAPE DE PREDESSILICATATION**

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de fabrication de trihydrate d'alumine par attaque alcaline de bauxite selon le procédé Bayer, comportant le broyage puis l'attaque de ladite bauxite broyée par mise en contact avec une liqueur
10 d'aluminate de sodium, l'attaque conduisant à la formation d'une suspension que l'on traite pour séparer les résidus insolubles de la liqueur d'aluminate de sodium, la liqueur d'aluminate ainsi obtenue étant ensuite décomposée puis recyclée comme liqueur d'attaque après avoir été séparée du trihydrate
15 d'alumine précipité au cours de la décomposition. L'invention concerne plus particulièrement un procédé permettant de réduire la teneur en silice dissoute dans la liqueur d'aluminate circulant dans la chaîne Bayer.

ETAT DE LA TECHNIQUE

20 Le contrôle de la teneur en silice dissoute dans la liqueur d'aluminate est essentiel pour éviter l'entartrage des canalisations du circuit Bayer et maîtriser la pureté du trihydrate produit. Suivant la nature de la bauxite traitée, ce contrôle doit être effectué avec une plus ou moins grande vigilance. Paradoxalement, c'est avec les bauxites ayant une faible teneur en silice réactive que ce
25 contrôle s'avère être le plus délicat à mener.

Un premier type de dessilication est effectué sur la totalité de la liqueur elle-même. On l'effectue par exemple juste après l'attaque avec un temps de séjour suffisant pour que la quantité de silice dissoute atteigne un seuil critique
30 de sursaturation, ce qui amorce la réaction de dessilication par précipitation de composés siliceux et conduit ainsi à un abaissement de la concentration en

- 2 -

silice dans la liqueur à un niveau acceptable juste avant la séparation des résidus insolubles. On peut également l'effectuer avant l'attaque, en introduisant localement des germes de précipitation: par exemple, dans le procédé décrit par US 6 086 834 (ALCAN), où la liqueur doit traverser un lit
5 composé d'un mélange de sable et de sodalite ou encore dans celui décrit dans la demande française n° 03 11909 (ALUMINIUM PECHINEY), où un composé à base de calcium, comportant typiquement des hydrogrenats, est introduit dans la liqueur d'aluminate en amont d'échangeurs de chaleur.

10 Un deuxième type de dessilication, appelé prédessilication, est effectué avant attaque par mise en contact de la bauxite broyée avec une solution alcaline. Les brevets US 3 481 705, AU 0 474 596 et US 4 426 363 indiquent que cette solution alcaline peut être une solution d'hydroxyde de sodium, éventuellement mélangée avec du carbonate de sodium ou une solution
15 d'hydroxyde de potassium, ou encore, de préférence, une aliquote de liqueur d'aluminate provenant de la chaîne Bayer. Dans la pratique, c'est cette dernière, beaucoup plus économique, qui est utilisée: une faible partie de la liqueur décomposée est dirigée vers le broyage par voie humide de la bauxite. La silice contenue dans la bauxite est dissoute dans cette aliquote de liqueur,
20 qui atteint rapidement un seuil de sursaturation. Il en résulte une précipitation de produits appelés DSP ("dessilication products") qui sont ensuite éliminés avec les résidus insolubles de l'attaque de la bauxite. La prédessilication permet ainsi d'agir directement sur les composants de la bauxite introduits dans le Bayer mais, contrairement aux traitements du premier type, elle ne peut pas
25 être utilisée efficacement pour diminuer rapidement la teneur en silice de la liqueur en un endroit précis du Bayer. C'est pourquoi, en général, on combine les deux types de traitement de dessilication sur un même Bayer.

La présente invention concerne un perfectionnement du traitement de
30 prédessilication.

- 3 -

Le traitement de prédessilication peut être considéré comme un traitement préventif, effectué sur la bauxite entrant dans le Bayer. Toutefois, l'efficacité d'un tel traitement ne s'avère que s'il permet d'éviter que la liqueur avant décomposition atteigne un certain seuil de concentration critique en silice dissoute – typiquement un ratio silice / soude caustique voisin de 0,7 % pour les usines ayant une concentration en soude caustique d'environ 155 g/l (nous noterons par la suite de tels ratios rapportés au poids de soude caustique "% ctq" ou, en l'occurrence, "% SiO₂ ctq"] – ce qui permet de maîtriser notamment la pureté du trihydrate produit.

10

Or on s'est aperçu que les traitements de prédessilication préconisés par les différents documents de l'art antérieur, bien qu'apparemment efficaces, ne permettraient pas, dans certaines circonstances, d'atteindre une teneur en silice dissoute suffisamment basse dans la liqueur.

15

Une prédessilication parfaite consisterait à transformer toutes les phases siliceuses solubles de la bauxite (kaolinite par exemple) en une phase (DSP) la plus stable possible dans les conditions d'attaque. De cette manière, la concentration en silice de la liqueur en sortie attaque serait au maximum équivalente à celle de la solubilité du DSP (solubilité comprise entre 0.5 et 0.9% ctq en fonction des conditions d'attaque). Toutefois, dans l'article "Effect of Predesilication and Digestion Conditions on Silica Level in Bayer Liquor – Light Metals 2004 TMS, 2004", les auteurs (E.TIZON, Ph. CLERIN, B. CRISTOL) ont mis en évidence que les phases supposées insolubles (DSP) créées pendant la prédessilication ne sont en fait pas toutes stables dans les conditions d'attaque, surtout pour les temps de séjour typiquement utilisés dans l'industrie (6 à 10 h), et que leur dissolution au cours de l'attaque peut finalement participer à l'augmentation de la teneur en silice dissoute dans la liqueur. Ainsi, dans certaines conditions, la prédessilication telle que réalisée actuellement ne permet pas de contrôler efficacement la teneur en silice dissoute dans la liqueur d'aluminate en sortie attaque.

20
25
30

- 4 -

Il a également été montré que la solubilité du DSP augmente fortement lorsque la concentration en alumine augmente. Ainsi, cette perte d'efficacité de la prédessilication peut notamment conduire à des pertes de production à l'attaque (concentration en alumine limitée par la concentration en silice).

PROBLEME POSE

La demanderesse a donc cherché, dans le but d'augmenter l'efficacité de la prédessilication, un procédé qui permettrait de réduire la solubilité du DSP formé tout en assurant une transformation maximum des phases siliceuses solubles en DSP.

OBJET DE L'INVENTION

Un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication de trihydrate d'alumine par attaque alcaline de bauxite selon le procédé Bayer, comportant le broyage puis l'attaque de ladite bauxite broyée par mise en contact avec une liqueur d'aluminate de sodium, l'attaque conduisant à la formation d'une suspension qui est ensuite traitée pour séparer les résidus insolubles de la liqueur d'aluminate de sodium, ladite liqueur d'aluminate ainsi obtenue étant ensuite décomposée puis recyclée comme liqueur d'attaque après avoir été séparée du trihydrate d'alumine précipité au cours de la décomposition, ledit procédé Bayer comprenant un traitement de prédessilication au cours duquel la bauxite broyée est, avant attaque, mise en contact avec une solution sodique aqueuse, caractérisé en ce qu'on utilise pour ledit traitement de prédessilication une solution sodique aqueuse qui provient, au moins partiellement, de la chaîne Bayer et qui est traitée de sorte que sa concentration caustique est comprise entre 60 g Na₂O/l et 220 g Na₂O/l et que sa teneur pondérale en carbonates et en sulfates ou sulfites, exprimée en

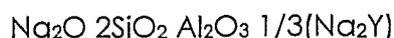
pourcentage par rapport à la soude caustique, est inférieure à la moitié de la teneur en impuretés correspondantes de la liqueur décomposée.

La teneur pondérale en carbonates et en sulfites ou sulfates est exprimée
5 indépendamment des cations associés. Par exemple, la teneur en carbonates
peut être exprimée en terme de poids de CO_3 par unité de volume. Rapportée
à la concentration caustique exprimée en terme de poids de Na_2O par unité
de volume, nous la noterons "% CO_3 ctq". De même, la teneur en sulfites ou
10 sulfates peut être exprimée en terme de poids de SO_3 par unité de volume.
Rapportée à la concentration caustique exprimée en terme de poids de Na_2O
par unité de volume, nous la noterons "% SO_3 ctq". Les concentrations en
impuretés carbonates et sulfates ou sulfites des liqueurs Bayer dépendent de la
nature des bauxites attaquées, c'est pourquoi il est difficile de définir des
15 concentrations critiques en impuretés par des valeurs absolues. L'important est
d'éviter la présence de ces impuretés, ou du moins d'en diminuer sensiblement
la quantité, à l'étape de la chaîne Bayer où elles risquent d'être les plus
nuisibles. Typiquement, pour une chaîne Bayer ayant une liqueur décomposée
contenant 12 % CO_3 ctq et 2 % SO_3 ctq, la teneur en impuretés de la solution
20 sodique aqueuse utilisée pour la prédessilication doit avoir une concentration
en carbonates inférieure à 6 % CO_3 ctq et en sulfates ou sulfites inférieure à 1%
 SO_3 ctq.

En observant avec minutie les nombreux produits précipités apparaissant au
cours d'un traitement de prédessilication, la demanderesse a constaté avec
25 surprise que, parmi les DSP obtenus, les composés appartenant à la famille des
sodalites n'étaient en fait pas tous aussi stables que le suggérait la littérature
spécialisée. Elle a notamment observé que les sodalites étaient d'autant plus
stables à l'attaque qu'elles contenaient moins d'ions de type carbonates,
sulfates ou sulfites et plus d'ions aluminates.

- 6 -

Les sodalites formées sont représentées avec la formule générale suivante:



Y représentant CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ou SO_3^{2-} , ou encore 2Cl^- ou $2\text{Al}(\text{OH})_4^-$

A une mole de silice correspond un sixième de mole Na_2Y , qui se comporte
5 comme une "cage" emprisonnant un ion carbonate, sulfate ou sulfite, ou
encore deux ions chlorures ou aluminates.

La demanderesse a constaté que la stabilité des sodalites au cours de
l'attaque pouvait dépendre fortement de la nature des ions provenant de la
10 solution aqueuse utilisée pour le traitement de prédessilicatation et piégés par
les cages Na_2Y . Les sodalites comprenant des ions aluminates sont les plus
stables. Celles comprenant des ions carbonates et/ou des ions sulfates ou
sulfites sont les moins stables. Dans une moindre mesure, les ions chlorures ont
également une influence négative sur la stabilité de la sodalite au cours de
15 l'attaque.

Une modalité préférée de l'invention consiste à utiliser pour la prédessilicatation
une solution sodique aqueuse dont la teneur en chlorures est également
inférieure à la moitié de la teneur en chlorures de la liqueur décomposée. La
20 teneur en chlorures peut être exprimée en terme de poids de Cl par unité de
volume. Rapportée à la concentration caustique exprimée en terme de poids
de Na_2O par unité de volume, nous la noterons "% Cl ctq". Typiquement, pour
une chaîne Bayer ayant une liqueur décomposée contenant 4 % Cl ctq, la
teneur en chlorures de la solution sodique aqueuse utilisée pour la
25 prédessilicatation doit être inférieure à 2% Cl ctq.

La liqueur d'aluminate Bayer a une teneur en impuretés (% SO_3 ctq, % CO_3 ctq
ou % Cl ctq) quasiment identique quelle que soit son point de prélèvement
(avant attaque, après attaque ou après dilution). Les variations dans le temps
30 de ces teneurs peuvent être dues à un changement de la qualité bauxite

- 7 -

(principale entrée d'impuretés dans le cycle) ou à une modification des pertes en soude soluble (principale sortie des impuretés du cycle). Un suivi hebdomadaire est souvent suffisant pour relever un changement éventuel de ces teneurs en impuretés qui, pour une usine donnée, varient assez peu dans le
5 temps.

Jusqu'à présent, la solution sodique aqueuse utilisée pour la prédessilication était traditionnellement une aliquote de la liqueur d'aluminate décomposée. Selon l'invention, la solution sodique aqueuse utilisée pour la prédessilication
10 provient, au moins partiellement, de la chaîne Bayer et est traitée de façon à contenir moins d'impuretés de type sulfates ou sulfites, carbonates ou chlorures que la liqueur d'aluminate circulant dans la chaîne Bayer. Il peut s'agir d'une aliquote de liqueur décomposée qui doit être traitée pour comprendre moins
15 d'impuretés ou encore d'une liqueur d'aluminate ayant une concentration caustique moindre, typiquement un effluent d'une chaîne de lavage, et qui doit être traitée, par exemple par ajout d'hydroxyde de sodium, pour retrouver une concentration caustique suffisante, comprise entre 60 g Na₂O/l et 220 g Na₂O/l.

20 Lorsque la solution sodique aqueuse utilisée pour la prédessilication est une aliquote de liqueur décomposée, celle-ci est débarrassée, en totalité ou partiellement, des impuretés qu'elle contient, typiquement des ions carbonates, sulfates ou sulfites et éventuellement des chlorures par un traitement spécifique de purification comme la filtration membranaire ou la
25 précipitation.

La solution sodique aqueuse peut également résulter du mélange d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium avec une liqueur d'aluminate prélevée en un point du circuit Bayer où elle possède le moins possible
30 d'impuretés. La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium peut être obtenue par dilution d'hydroxyde de sodium du commerce (que nous appellerons par la

suite également "soude pure" ou "soude neuve") dans une eau dont la teneur en impuretés est contrôlée. Cette eau peut provenir des condensats issus de l'évaporation de l'eau dans les étapes d'évaporation ou d'attaque; elle peut être également de l'eau chaude issue de la purge des chaudières de l'usine ou encore de l'eau brute. La liqueur d'aluminate destinée à être mélangée à la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est de préférence un effluent issu d'une chaîne de lavage : un clair de caustification, un clair de premier laveur ou encore le filtrat ou clair de lavage de l'hydrate. Le clair issu du procédé de caustification, qui est souvent réalisé sur un clair de lavage des boues, a une concentration en soude caustique de 30 à 60 g/l. Ces clairs ont pour la plupart un niveau en impuretés exprimé en % ctq identique mais ils ont l'avantage d'avoir également une concentration en soude caustique plus faible que la liqueur décomposée (typiquement (30-70 g/l au lieu de 160-180 g/l), ce qui permet de limiter la quantité globale d'impuretés introduites à la prédessilication. Le clair issu du procédé de caustification a de plus l'avantage d'avoir une teneur en carbonates plus faible que celle du reste du cycle (entre 4 et 8 % CO₃ ctq).

Une combinaison d'un mélange de plusieurs de ces liqueurs est également possible (soude pure, eau, liqueur sodique avec peu d'impuretés, liqueur décomposée, etc..)

Dans la pratique, la solution sodique aqueuse utilisée pour le traitement de prédessilication est souvent également utilisée pour le broyage humide de la bauxite: une première aliquote est prélevée pour le broyage de la bauxite et la seconde aliquote est ajoutée à l'ensemble ainsi broyé de façon à obtenir une suspension à forte teneur en matière sèche, typiquement comprise entre 300g/l et 1500g/l. Si la solution utilisée lors du broyage humide est différente de celle ajoutée lors de la prédessilication, on choisira, selon l'invention, l'une et l'autre de telle sorte que leur mélange – réalisé au début de la prédessilication - ait une teneur – exprimée par rapport à la concentration caustique - en

- 9 -

carbonates, sulfites ou sulfates, et éventuellement chlorures, inférieure à la moitié de la teneur en impuretés correspondantes de la liqueur décomposée.

Typiquement, le traitement de prédessilicatation consiste à mettre, avant
5 attaque, la bauxite broyée et une solution sodique aqueuse dont la concentration caustique est comprise entre 60 g Na₂O/l et 220 g Na₂O/l, de préférence entre 60 g Na₂O/l et 180 g Na₂O/l. Un caustique minimum en fin de prédessilicatation situé, suivant la bauxite attaquée, entre 60 g Na₂O/l et 140 g Na₂O/l est recommandé pour obtenir un^e sodalite la plus stable possible (au
10 delà de ce caustique minimum, la stabilité de la sodalite ne dépend plus du caustique). La suspension résultant du mélange de la bauxite broyée et de la solution sodique aqueuse est maintenue pendant une durée inférieure à 24 heures, typiquement comprise entre 1 et 24 heures, de préférence entre 5 et 24 heures, à une température comprise entre 80°C et 150°C. De préférence, la
15 quantité de solution sodique aqueuse est ajustée pour que la teneur en matière sèche de ladite suspension soit comprise entre 800 et 1500 g/l. Pour les fortes teneurs en matière sèche, il est possible d'ajouter un additif permettant de réduire la viscosité de la suspension, tel que l'additif DREWO (marque déposée).

20

Plus particulièrement dans le cas où la solution sodique aqueuse provient d'un mélange avec une aliquote de liqueur Bayer, une concentration en matière sèche la plus élevée possible (dans la limite des contraintes de viscosité et de caustique minimum) est souhaitable de manière à limiter l'introduction
25 d'impuretés à la prédessilicatation.

Dans une modalité préférée de l'invention, la solution aqueuse utilisée pour le traitement de prédessilicatation est obtenue par dissolution de soude pure du commerce dans une eau (sodique ou non) suffisamment pauvre en
30 carbonates et sulfates ou sulfites, et éventuellement en chlorures, pour que les teneurs finales recommandées dans le cadre de l'invention soient respectées.

A l'heure actuelle, de l'hydroxyde de sodium (soude pure du commerce) est apporté en une quantité telle qu'elle compense les pertes en soude (soude contenue dans les résidus insolubles mis en décharge, soude contenue dans
5 l'hydrate d'alumine produit et soude contenue dans les sorties liquides du cycle Bayer). Cet hydroxyde de sodium est traditionnellement introduit dans la liqueur d'aluminate, directement ou indirectement, en sortie d'évaporation. L'introduction indirecte d'hydroxyde de sodium consiste par exemple à utiliser la
10 liqueur provenant du décolmatage des décomposeurs ou de certains filtres (filtre de sécurité par exemple). En effet, les parois des décomposeurs s'enrochent, certains filtres se colmatent au cours du temps et il faut régulièrement les démonter pour nettoyage. Si on utilise une solution aqueuse pure d'hydroxyde de sodium pour enlever les croûtes d'hydrate qui s'y sont
15 déposées, la liqueur résultant du traitement, enrichie en alumine dissoute, peut être versée ensuite dans la liqueur d'aluminate. On avait donc l'habitude de verser l'hydroxyde de sodium, directement ou après traitement de décolmatage, dans la liqueur d'aluminate après concentration par évaporation et, selon cette modalité de l'invention, au lieu de la verser dans la
20 liqueur d'aluminate après évaporation, on l'utilise directement pour la prédessilicatation.

Dans le cas où l'hydroxyde de sodium est d'abord utilisé pour nettoyer les décomposeurs ou certains filtres, le nouveau procédé est un peu moins efficace car la dissolution des croûtes entraîne une contamination de la soude
25 par les impuretés présentes dans la liqueur d'imprégnation des croûtes. D'autre part, pour certaines bauxites, il peut y avoir un intérêt à utiliser une liqueur de prédessilicatation avec une teneur en alumine dissoute rapportée à la concentration caustique (ratio Rp dont la définition est détaillée dans l'exemple 1) la plus faible possible de manière à accroître la dissolution de la
30 gibbsite durant la prédessilicatation, ce qui permet de favoriser l'accessibilité du kaolin et sa transformation en DSP (cf. fin de l'exemple 2). La dissolution des

- 11 -

croûtes faisant augmenter le Rp, elle peut donc être défavorable par rapport à un procédé où la soude pure est injectée directement, mais elle reste toujours favorable par rapport à un procédé classique.

- 5 Selon l'invention, on peut utiliser maintenant cet hydroxyde de sodium pour la prédessilication. On déplace le point d'injection de la soude pure (ou de la liqueur de décolmatage) en le mettant en alimentation (totale ou partielle) de la solution sodique aqueuse destinée au traitement de prédessilication. Encore faut-il que la quantité de soude pure nécessaire pour dessilicer la
- 10 bauxite coïncide avec la quantité de soude nécessaire pour compenser les pertes en soude du circuit Bayer. Malheureusement, ce cas ne se présente en général pas avec une attaque atmosphérique, moyenne pression, ou haute pression simple, car la quantité de soude nécessaire pour compenser les pertes est sensiblement plus faible que celle correspondant au flux de solution sodique
- 15 aqueuse utilisée pour la prédessilication. Toutefois, cette modalité préférée de l'invention peut s'appliquer avantageusement au moins dans les trois cas suivants:

Cas 1: Attaque avec sweetening

- 20 Lors d'une attaque haute pression incluant un sweetening, il est généralement possible de prédessilicer totalement la bauxite à sweetening avec la soude pure. Le sweetening est un procédé - décrit par exemple dans le brevet européen EP 0 960 069 (ALUMINIUM PECHINEY) - qui concerne plus particulièrement l'attaque alcaline selon le procédé Bayer de bauxites
- 25 contenant du monohydrate d'alumine (boehmite ou diaspore) en proportion importante, dans lequel on augmente la sursaturation de la liqueur en alumine par un apport de bauxite à trihydrate d'alumine (gibbsite), celle-ci étant introduite après broyage humide dans la suspension issue de l'attaque à haute
- 30 température de la bauxite contenant du monohydrate. Dans le cadre de la présente invention, l'aliquoté de liqueur utilisée pour le broyage humide et la prédessilication de la bauxite à gibbsite est remplacée par une solution

- 12 -

aqueuse d'hydroxyde de sodium, obtenue par dissolution de soude pure du commerce dans une eau suffisamment pauvre en carbonates et sulfates ou sulfites, et éventuellement en chlorures.

- 5 Autrement dit, il s'agit d'un procédé Bayer incluant une attaque avec sweetening dans lequel la totalité de la soude pure - qui est introduite dans le circuit dans le but de compenser les pertes en soude - sert à alimenter la solution aqueuse utilisée pour le traitement de prédessilication de la bauxite à sweetening, la liqueur décomposée étant, elle, essentiellement redirigée
10 directement, après évaporation, vers l'attaque principale.

L'application de l'invention à l'attaque avec sweetening est particulièrement intéressante. Ce procédé permet en effet d'atteindre des concentrations en soude et en alumine en sortie attaque particulièrement élevées qui, en contre
15 partie, ont tendance à donner au DSP "stable" (la sodalite) une solubilité supérieure au niveau silice acceptable en sortie attaque. En diminuant les impuretés susceptibles de "polluer" la sodalite obtenue, on obtient ainsi un DSP beaucoup plus stable en sortie attaque et donc un niveau en silice plus bas dans la liqueur.

20

Cas 2: Mise en place d'une nouvelle unité d'attaque dans une installation existante

Lors de la mise en place d'une nouvelle unité d'attaque et en particulier pour les attaques à forte productivité (forte concentration en soude et en alumine
25 entraînant des niveaux de silice élevés) dans une usine existante, il est possible de réaliser la totalité de la prédessilication de la nouvelle ligne d'attaque avec la soude neuve ou la liqueur de décolmatage de l'usine, c'est-à-dire de l'ensemble de l'installation.

Cas 3: Application temporaire dans une installation ancienne

Ce procédé peut être utilisé ponctuellement (typiquement une semaine) dans une usine existante, pour un procédé standard (un seul type d'attaque) ou plus complexe (sweetening ou attaque parallèle à une attaque principale). Une telle mise en oeuvre ponctuelle permet de réduire temporairement le niveau silice de la liqueur, en prévention ou comme moyen permettant de sortir d'une crise de précipitation de silice à la décomposition ou d'entartrage important dans les échangeurs ou à l'évaporation.

10 La figure 1 illustre des cinétiques de dissolution de la silice au cours de l'attaque avec des sodalites synthétisées dans des conditions de prédessilicatation différentes, à savoir en utilisant une solution sodique aqueuse utilisée contenant plus ou moins d'impuretés.

15 La figure 2 schématise les étapes d'une modalité particulière du procédé selon l'invention, mise en oeuvre dans le cadre du perfectionnement de l'attaque avec sweetening décrite par EP 0 960 069.

20 La figure 3 illustre trois cinétiques de dissolution de la silice au cours de l'attaque avec sweetening schématisée en figure 2, chacune de ces courbes étant relative à l'emploi d'une solution sodique aqueuse particulière destinée à la prédessilicatation de la gibbsite.

25 La figure 4 schématise les étapes d'une modalité particulière du procédé selon l'invention, mise en oeuvre temporairement dans le cadre d'un procédé Bayer "classique".

EXEMPLES

Exemple 1 – Cinétiques de dissolution (figure 1)

30 Différentes sodalites ont été synthétisées pendant 24 heures dans des conditions de prédessilicatation choisies de manière à évaluer l'effet de la

présence d'impuretés dans la solution sodique aqueuse.

Les teneurs en impuretés des différentes solutions sodiques utilisées sont les suivantes:

5	I :	13 % CO ₃ ctq,	4% SO ₃ ctq,	4% Cl ctq
	II :	13 % CO ₃ ctq,	0% SO ₃ ctq,	0% Cl ctq
	III :	0 % CO ₃ ctq,	4% SO ₃ ctq,	0% Cl ctq
	IV :	0 % CO ₃ ctq,	0% SO ₃ ctq,	4% Cl ctq
	V :	0 % CO ₃ ctq,	0% SO ₃ ctq,	0% Cl ctq

10

Ces sodalites ont été ensuite attaquées avec de l'hydrate dans les conditions d'attaque suivantes:

Température : 145°C

Liqueur d'aluminate:

15 - concentration caustique: 200 g Na₂O/l

- sursaturation en alumine:

$$R_p = \frac{\text{concentration en Al}_2\text{O}_3 \text{ dissoute (en g/l)}}{\text{concentration en Na}_2\text{O caustique dissoute (en g/l)}} = 1,29$$

- teneur en impuretés: 12 % CO₃ ctq, 4% SO₃ ctq, 4% Cl ctq

20 Comme on peut l'observer sur la figure 1, l'attaque de ces sodalites donne lieu à des courbes de cinétique de dissolution (teneur en silice dissoute rapportée à la teneur en soude caustique dissoute dans la liqueur en fonction du temps) qui présentent la même allure, quelle que soit la sodalite de départ: passage par un teneur maximale (en raison de l'échelle de temps choisie, le maximum observé sur la courbe V n'est pas encore complètement atteint sur la figure 1)

25 puis décroissance lente du niveau de silice au cours du temps.

La sodalite synthétisée avec le maximum d'impuretés (**II**) conduit aux niveaux de silice les plus élevés. tandis que la sodalite sans impuretés (**V**) est la plus

30 stable au cours de l'attaque.

Exemple 2 – Attaque d'une bauxite à monohydrates avec sweetening (figures 2 et 3)

5

Cet exemple illustre un perfectionnement du procédé d'attaque avec sweetening décrit dans le brevet européen EP 0 960 069.

Une bauxite à monohydrate **1**, après un premier broyage humide **A1** en
10 présence d'une aliquote **20a** de liqueur d'attaque **20**, dont le Rp est de
préférence compris entre 0,55 et 0,65 et la concentration en soude est
comprise entre 160 et 220 g Na₂O/l, est introduite avec une autre aliquote **20b**
de la liqueur d'attaque **20** dans des autoclaves pour former une suspension qui
est chauffée à une température comprise entre 220 et 300°C pendant une
15 durée suffisante pour solubiliser le monohydrate d'alumine, typiquement
comprise entre 0,2 et 1 heure. La suspension **2** issue de cette première attaque
sous pression **A2**, dont la sursaturation en alumine est caractérisée par un Rp
compris entre 1,05 et 1,20, est partiellement refroidie et détendue
(Refroidissement/Détente **N1**). A une température inférieure à 200°C, on injecte
20 sous pression ("Sweetening" **N2**) une pulpe **6'** résultant du broyage humide **L**
d'une bauxite à trihydrate **13**. Avant d'être injectée dans la suspension **2**, la
pulpe broyée **6'** est maintenue pendant 8 heures à 100°C, de façon à produire
une prédessilicatation **P** de ladite pulpe.

25 Dans le brevet EP 0 960 069, le broyage humide et la prédessilicatation se
faisaient avec une troisième aliquote 20c de la liqueur d'attaque. Selon
l'invention cet apport d'aliquote est supprimé totalement ou partiellement (on
a fait figurer ce dernier cas sur la figure 2 en illustrant une aliquote **20d** en
pointillés) et remplacé par l'apport d'une solution sodique aqueuse **30** qui est
30 une solution aqueuse pure d'hydroxyde de sodium **9'** diluée avec une eau **15**
dont la teneur en impuretés a été contrôlée. Cette eau peut éventuellement

- être remplacée par une liqueur d'aluminate prélevée en un point du circuit Bayer où elle possède le moins possible d'impuretés, typiquement du clair de caustification prélevé en sortie de l'étape de caustification du carbonate de sodium. L'ajout est effectué ici en deux étapes: une première aliquote **30a** de la solution sodique aqueuse **30** est utilisée au broyage humide de la bauxite à trihydrate **13** et la deuxième aliquote **30b** est versée dans la suspension qui résulte du broyage humide, avec une quantité ajustée pour atteindre une teneur en matière sèche de 1000g/l.
- 10 L'injection s'effectue de préférence entre 190°C et 130°C dans le détendeur qui correspond à cette température et qui assure un temps de séjour d'au moins deux minutes. La suspension **3a**, enrichie en alumine grâce à l'injection de la pulpe broyée **6'**, est ensuite refroidie et détendue jusqu'à la pression atmosphérique. Elle a un Rp compris entre 1,20 et 1,40 et sa concentration en soude caustique est comprise entre 180 et 240 g Na₂O/l. Elle est soumise à une première dilution par apport d'une fraction **7b** de liqueur diluée remontant du lavage des boues. Sa concentration est abaissée à une valeur comprise entre 160 et 175 g Na₂O/l. Puis elle est soumise, à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition (mais inférieure de moins de 5°C), à une
- 20 décantation **C1** en présence d'un agent flocculant et enfin à une filtration **C2** pour séparer la liqueur **4a** d'aluminate de sodium des résidus insolubles **5**. Après lavage à contre-courant par de l'eau **7** et par les eaux de lavage **14a** du trihydrate d'alumine produit **11**, ces résidus inertes **5a**, ou boues sont mis en décharge **G**.
- 25 La liqueur d'aluminate **4a** est diluée (dilution **M**) avec les eaux de lavage **7c** filtrées (filtration **O**) des résidus **5**. La solution diluée **4b** a une concentration en soude comprise entre 140 et 155 g Na₂O/l. Elle est ensuite refroidie et décomposée (**D**) entre 80°C et 50°C, en présence de fines particules de précipité **10** recyclées servant d'amorce. Les grains de trihydrate d'alumine
- 30 ainsi obtenus sont classés de telle sorte que les plus gros **11** sont récupérés pour

- 17 -

lavage **H** à l'eau **14** et calcination **K** en vue de fournir l'alumine de production **12**, tandis que les plus fins restent au sein de l'amorce **10** recyclée. La liqueur décomposée **8** est ensuite concentrée par évaporation **E**. Une fois concentrée, la liqueur est utilisée comme liqueur d'attaque **20**.

5

L'ordre de grandeur des flux en jeu est le suivant: la suspension **2** – issue de l'attaque de la bauxite à monohydrate - circule dans l'installation à raison de 650-1500 m³/h, le flux de la suspension **6'** associée au sweetening est de l'ordre de 30 à 80 m³/h, tandis que la solution aqueuse pure d'hydroxyde de sodium
10 est introduite dans l'eau **15** avec un débit compris entre 5 et 10 m³/h.

Il n'y a plus d'ajout de soude après évaporation **E**, référencé 9 dans la figure 2 de EP 0 969 096. Cet ajout est effectué au niveau du broyage humide **L** de la bauxite à gibbsite **13** et de la prédessilicatation **P** avec l'apport de soude **9'**.
15 quantité de soude pure nécessaire pour dessilicater la bauxite coïncide avec la quantité de soude nécessaire pour compenser les pertes en soude du circuit Bayer.

La figure 3 illustre trois courbes représentatives de cinétiques de dissolution de la
20 silice au cours de l'attaque avec sweetening d'une bauxite à diaspore, chacune de ces courbes étant relative à l'emploi d'une solution sodique différente au cours de la prédessilicatation au sweetening. Dans un tel type d'attaque, la concentration caustique est élevée (voisine de 220 g Na₂O/l) et le seuil de concentration critique en silice dissoute qu'il est préférable de ne pas
25 dépasser dans la liqueur en sortie attaque est ici de l'ordre de 0,85 % SiO₂ ctq – 0,90 % SiO₂ ctq.

La courbe référencée (**X**) trace la cinétique de dissolution de la silice dans la liqueur lorsque la prédessilicatation a été faite avec une aliquote de liqueur
30 décomposée. Après un passage par une teneur maximale très élevée (1,02 %

- 18 -

SiO₂ ctq), la teneur décroît lentement, en restant nettement au-dessus du seuil critique.

La courbe référencée **(XI)** trace la cinétique de dissolution de la silice dans la
5 liqueur lorsque la prédessilicatation a été faite en utilisant une solution aqueuse
pure d'hydroxyde de sodium diluée avec une eau brute. Après un passage par
une teneur maximale de 0,90 % SiO₂ ctq, la teneur décroît en passant au-
dessous du seuil critique.

10 La courbe référencée **(XII)** trace la cinétique de dissolution de la silice dans la
liqueur lorsque la prédessilicatation a été faite en utilisant une solution aqueuse
d'hydroxyde de sodium contenant des impuretés en concentration identique à
celle de la liqueur décomposé. La différence avec la liqueur décomposée
réside donc essentiellement dans l'absence d'alumine dissoute ($R_p=0$). Après un
15 passage par une teneur maximale de 0,96 % SiO₂ ctq, la teneur décroît
lentement, tout en restant assez élevée (0,94 % SiO₂ ctq) au bout de 80
minutes. Cette dernière courbe, qui donne des résultats intermédiaires, permet
de quantifier les effets respectifs de la teneur en alumine dissoute dans la
solution sodique et de la teneur en impuretés de cette même solution sodique.
20 On peut estimer ainsi l'effet d'un R_p nul à environ 1/3 du gain total résultant du
remplacement de la liqueur décomposée par de la soude pure à la
prédessilicatation. Avec un R_p nul, on solubilise une quantité plus importante
d'alumine lors de la prédessilicatation et on favorise ainsi l'accessibilité du kaolin
et sa transformation en sodalite.

25

Exemple 3 – Mise en oeuvre temporaire dans une installation ancienne (figure 4)

Le procédé Bayer de cet exemple est destiné à traiter une bauxite à trihydrate d'alumine (gibbsite).

5

Une bauxite à gibbsite **101** est soumise à un broyage humide **B** en présence d'une solution sodique qui est habituellement une aliquote de la liqueur d'attaque **120**. La bauxite broyée subit un traitement de prédessilicatation **P** (typiquement 8 heures à 100°C), habituellement en utilisant une aliquote de la
10 liqueur d'attaque **120**. La suspension **102** issue de l'attaque **A** est soumise à une postdessilicatation **Q** puis à une dilution par apport d'une fraction **107b** de liqueur diluée remontant du lavage des boues. La suspension résultante **103** est ensuite soumise à une décantation **C1** en présence d'un agent flocculant et enfin à une filtration **C2** pour séparer la liqueur **104a** d'aluminate de sodium des
15 résidus insolubles **105**. Après lavage à contre-courant par de l'eau **107** et par les eaux de lavage **114a** du trihydrate d'alumine produit **111**, ces résidus inertes **105a**, ou boues sont mis en décharge **G**.

La liqueur d'aluminate **104a** est diluée (dilution **M**) avec les eaux de lavage
20 **107c** filtrées (filtration **O**) des résidus **105**. La solution diluée **104b** a une concentration en soude comprise entre 140 et 155 g Na₂O/l. Elle est ensuite refroidie et décomposée (**D**) entre 80°C et 50°C, en présence de fines particules de précipité **110** recyclées servant d'amorce. Les grains de trihydrate d'alumine ainsi obtenus sont classés de telle sorte que les plus gros **111** sont
25 récupérés pour lavage **H** à l'eau **114** et calcination **K** en vue de fournir l'alumine de production **112**, tandis que les plus fins restent au sein de l'amorce **110** recyclée. La liqueur décomposée **108** est ensuite concentrée par évaporation **E**. Une fois concentrée, la liqueur est utilisée comme liqueur d'attaque **120**.

30 Les pertes en soude sont compensées en régime "normal" par un ajout régulier de soude après évaporation **E** (flèche en tireté référencée **109**). Lorsque l'on

- 20 -

constate que le niveau silice de la liqueur atteint un seuil dangereux au-delà duquel on s'expose à un risque de crise de précipitation de silice à la décomposition ou d'entartrage intempestif dans les échangeurs ou à l'évaporation, ou encore si l'on est déjà dans cette situation et que l'on se
5 trouve dans l'obligation de faire baisser le niveau en silice et si on ne veut pas baisser le Rp sortie attaque (ce qui aurait pour conséquence une perte de productivité), on modifie l'alimentation en solution sodique du broyage humide **B** et de la prédessilication **P** en déplaçant l'ajout de soude pure effectué après l'évaporation. Cet ajout est alors effectué au niveau du broyage humide **B** de
10 la bauxite à gibbsite **101** et de la prédessilication **P** avec l'apport de soude **109'**. La quantité de soude pure nécessaire pour dessilicer la bauxite étant nettement supérieure à la quantité de soude nécessaire pour compenser les pertes en soude du circuit Bayer, cet ajout ne peut être que temporaire. L'ajout est effectué ici en deux étapes: une première aliquote **130a** de la solution
15 sodique aqueuse **130** est utilisée au broyage humide de la bauxite et la deuxième aliquote **130b** est versée dans la suspension qui résulte du broyage humide, avec une quantité ajustée pour atteindre une teneur en matière sèche de 1000g/l.

20

L'ordre de grandeur des flux en jeu est le suivant:

- la suspension **102** circule dans l'installation à raison de 650-1500 m³/h,
- la solution aqueuse pure d'hydroxyde de sodium **109** utilisée en régime "normal" a un débit compris entre 5 et 10 m³/h environ
- 25 • la solution aqueuse pure d'hydroxyde de sodium **109'** utilisée ponctuellement à la prédessilication a un débit compris entre 40 et 80 m³/h environ.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de trihydrate d'alumine par attaque alcaline de bauxite selon le procédé Bayer, comportant le broyage (L, B) puis l'attaque
5 (N2, A) de ladite bauxite broyée par mise en contact avec une liqueur d'aluminate de sodium (20b, 120b), l'attaque conduisant à la formation d'une suspension (3a, 103) qui est ensuite traitée pour séparer les résidus insolubles (5a, 105a) de la liqueur d'aluminate de sodium, ladite liqueur d'aluminate ainsi obtenue étant ensuite décomposée (D) puis recyclée
10 comme liqueur d'attaque (20, 120) après avoir été séparée du trihydrate d'alumine (11, 111) précipité au cours de la décomposition et concentrée par évaporation (E), ledit procédé Bayer comprenant un traitement de prédessilicatation (P) au cours duquel la bauxite broyée est, avant attaque, mise en contact avec une solution sodique aqueuse, caractérisé en ce
15 qu'on utilise pour ledit traitement de prédessilicatation une solution sodique aqueuse (30, 130) qui provient, au moins partiellement, de la chaîne Bayer et qui est traitée de sorte que sa concentration caustique est comprise entre 60 g Na₂O/l et 220 g Na₂O/l et que sa teneur pondérale en carbonates et en sulfates ou sulfites, exprimée en pourcentage par rapport à la soude caustique, est inférieure à la moitié de la teneur pondérale correspondante
20 en carbonates et en sulfates ou sulfites de la liqueur décomposée (8,108).
- 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite solution sodique aqueuse (30, 130) a également une teneur pondérale en chlorures, exprimée en pourcentage par rapport à la soude caustique, inférieure à la
25 moitié de la teneur correspondante en chlorures de la liqueur décomposée (8,108).
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite solution sodique aqueuse (30, 130) provient du mélange d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium avec un effluent issu d'une chaîne de lavage de la chaîne Bayer
30

- 22 -

- et où ladite solution aqueuse d'hydroxyde est obtenue par dilution d'hydroxyde de sodium dans une eau dont la teneur en impuretés est contrôlée, typiquement un condensat issu de l'évaporation de l'eau dans les étapes d'évaporation ou d'attaque du circuit Bayer, ou de l'eau chaude
5 issue de la purge des chaudières de l'usine ou encore de l'eau brute.
- 4) Procédé selon la revendication 3, dans lequel ledit effluent est le clair de caustification, le clair de premier laveur ou le filtrat de lavage de l'hydrate.
- 10 5) Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite solution sodique aqueuse est une aliquote de liqueur décomposée débarrassée, en totalité ou partiellement, des impuretés qu'elle contient, typiquement des ions carbonates, sulfates ou sulfites et éventuellement des chlorures, par un traitement spécifique de purification comme la filtration membranaire ou la
15 précipitation.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la suspension résultant du mélange de la bauxite broyée et de ladite solution sodique aqueuse est maintenue pendant une durée inférieure à 24 heures,
20 typiquement comprise entre 1 et 24 heures, à une température comprise entre 80°C et 150°C.
- 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la quantité de solution sodique aqueuse est ajustée pour que la teneur en
25 matière sèche de ladite suspension soit comprise entre 300 et 1500 g/l, de préférence entre 800 et 1500 g/l.
- 8) Procédé selon la revendication 3 ou 4 dans lequel on utilise pour le
30 traitement de dessilication l'hydroxyde de sodium apporté pour compenser les pertes en soude de l'installation Bayer.

- 5 9) Procédé selon la revendication 3 ou 4 dans lequel on utilise pour le traitement de dessilication de la liqueur de décolmatage, provenant typiquement du nettoyage par de la soude neuve des bacs de décomposition ou des filtres colmatés par de l'hydrate d'alumine.
- 10 10) Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel on déplace le point d'injection de la soude pure ou de la liqueur de décolmatage, situé habituellement en sortie d'évaporation (9,109), en le mettant en un point d'injection (9', 109') alimentant la solution sodique aqueuse (30, 130) destinée au traitement de prédessilication (P).
- 15 11) Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la prédessilication de la bauxite à gibbsite lors d'une attaque avec sweetening.
- 20 12) Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la mise en place d'une nouvelle unité d'attaque dans une installation Bayer existante.
- 25 13) Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour une mise en oeuvre temporaire qui permet de réduire le niveau silice de la liqueur, en prévention ou comme moyen de sortir d'une crise de précipitation de silice à la décomposition ou d'un entartrage important dans les échangeurs ou à l'évaporation.

- 1 / 4 -

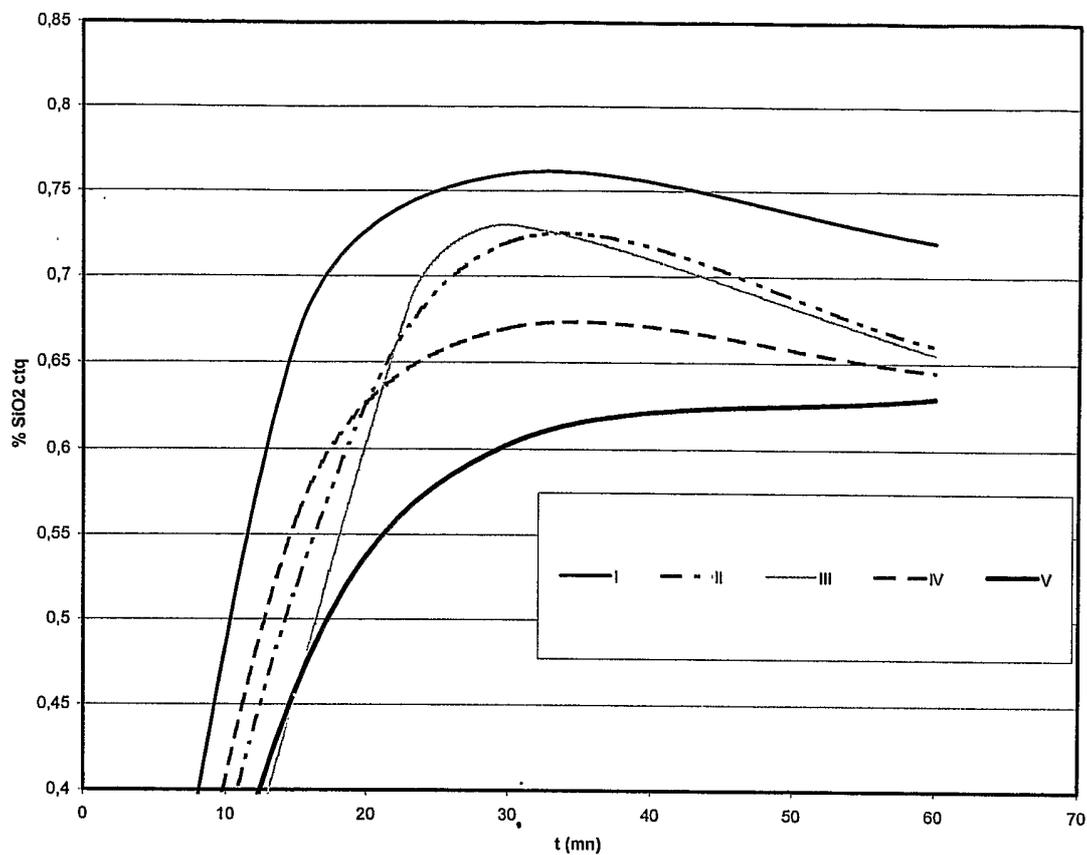


Fig. 1

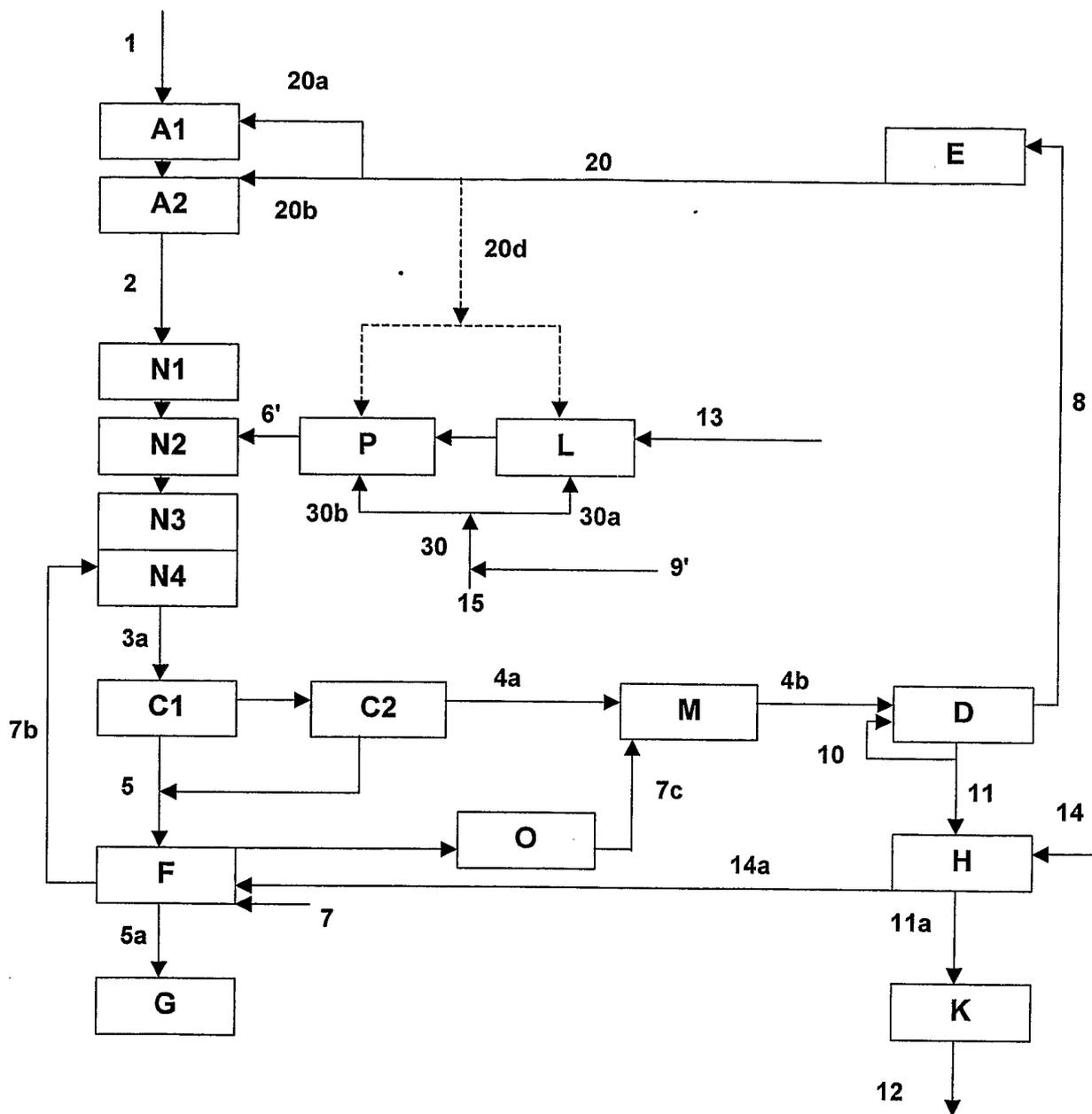


Fig. 2

- 3 / 4 -

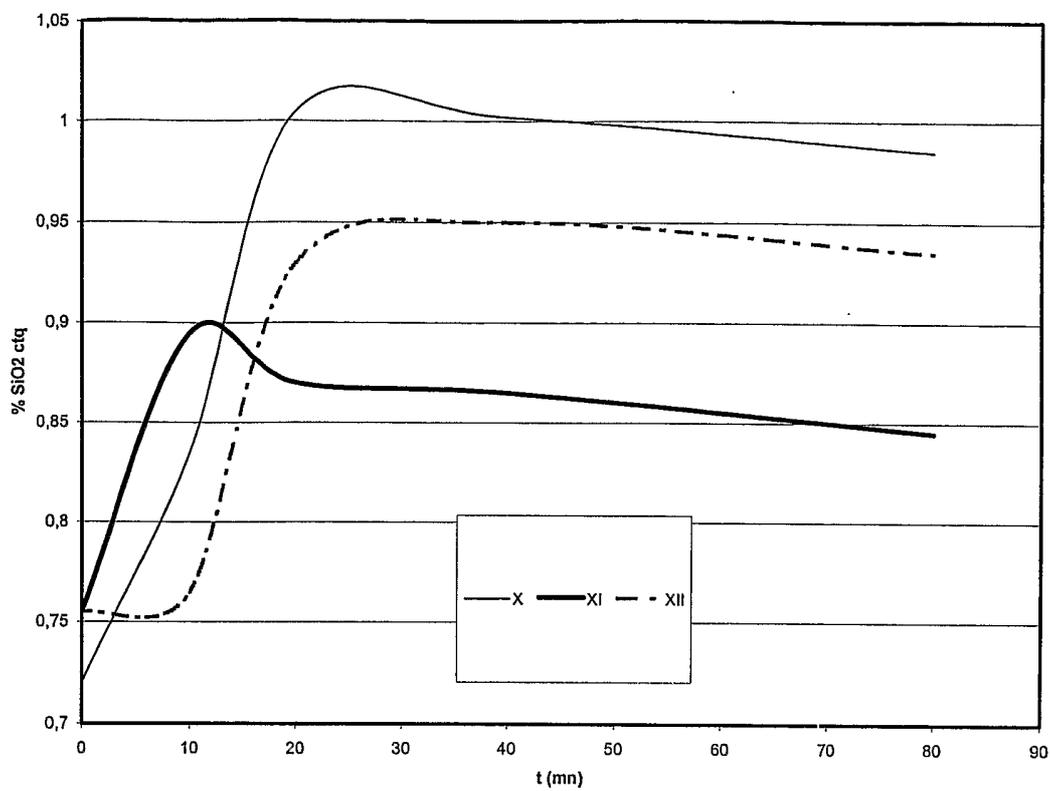


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/001177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER CO1F7/47				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO1F				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US 3 413 087 A (R.C. ROBERTS) 26 November 1968 (1968-11-26) cited in the application column 2, line 70 - column 3, line 72; claims	1-13		
Y	----- US 3 481 705 A (A.C. PECK ET AL.) 2 December 1969 (1969-12-02) column 3, line 10 - line 53; claims	1-13		
Y	----- AU 474 596 B (KAISER ALUMINUM & CHEMICAL CORPORATION) 25 July 1974 (1974-07-25) cited in the application page 6, paragraph 2 - page 7, paragraph 2 page 8, line 15 - page 9, line 20; claims ----- -/--	1-13		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">2 December 2005</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">09/12/2005</p>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Schut, R</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/001177

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98/22390 A (COMALCO ALUMINIUM LIMITED) 28 May 1998 (1998-05-28) page 14, paragraph 1 page 15, paragraphs 2,3; claims -----	1
X	US 3 853 535 A (KATALIN SZABO NEE MOGYOROSI ET AL.) 10 December 1974 (1974-12-10) claims; example 6 -----	1
Y	US 4 650 653 A (J. LEPETIT ET AL.) 17 March 1987 (1987-03-17) column 4, line 29 - line 65; claims; figure 1 -----	4
Y	US 4 289 629 A (C.R. ANDREWS) 15 September 1981 (1981-09-15) claims -----	1,5
Y	US 4 430 310 A (J.T. MALITO ET AL.) 7 February 1984 (1984-02-07) claims -----	1,5
Y	US 4 426 363 A (KOICHI YAMADA ET AL.) 17 January 1984 (1984-01-17) cited in the application column 4, line 12 - line 54; claims -----	1-13
A	US 5 653 947 A (J.M. LAMERANT) 5 August 1997 (1997-08-05) claims -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/001177

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3413087	A	26-11-1968	NONE	
US 3481705	A	02-12-1969	NONE	
AU 474596	B	25-07-1974	NONE	
WO 9822390	A	28-05-1998	CA 2272322 A1 CN 1242756 A EA 1917 B1 EP 0950020 A1 JP 2001503727 T OA 11048 A US 6309615 B1	28-05-1998 26-01-2000 22-10-2001 20-10-1999 21-03-2001 07-02-2002 30-10-2001
US 3853535	A	10-12-1974	NONE	
US 4650653	A	17-03-1987	AU 578359 B2 AU 5681486 A BR 8601923 A CA 1268317 A1 CN 86102989 A DE 3671739 D1 EP 0203873 A1 ES 8704429 A1 FR 2581053 A1 GB 2183621 A GR 861072 A1 HU 41326 A2 IE 59069 B1 IN 167247 A1 JP 1676360 C JP 3036766 B JP 61251513 A NZ 215963 A OA 8239 A YU 69686 A1	20-10-1988 06-11-1986 30-12-1986 01-05-1990 17-12-1986 12-07-1990 03-12-1986 16-06-1987 31-10-1986 10-06-1987 19-08-1986 28-04-1987 15-12-1993 29-09-1990 26-06-1992 03-06-1991 08-11-1986 29-09-1988 30-10-1987 31-08-1988
US 4289629	A	15-09-1981	NONE	
US 4430310	A	07-02-1984	NONE	
US 4426363	A	17-01-1984	AU 543275 B2 AU 8074882 A CA 1179149 A1 JP 57145029 A	18-04-1985 01-09-1983 11-12-1984 07-09-1982
US 5653947	A	05-08-1997	AU 705287 B2 AU 5278796 A BR 9605948 A CA 2190295 A1 DE 69600868 D1 DE 69600868 T2 EP 0765290 A1 ES 2124093 T3 FR 2732332 A1 WO 9630305 A1 HR 960126 A1 OA 10384 A	20-05-1999 16-10-1996 12-08-1997 03-10-1996 03-12-1998 27-05-1999 02-04-1997 16-01-1999 04-10-1996 03-10-1996 31-08-1997 30-11-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/FR2005/001177

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C01F7/47		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	US 3 413 087 A (R.C. ROBERTS) 26 novembre 1968 (1968-11-26) cité dans la demande colonne 2, ligne 70 - colonne 3, ligne 72; revendications	1-13
Y	US 3 481 705 A (A.C. PECK ET AL.) 2 décembre 1969 (1969-12-02) colonne 3, ligne 10 - ligne 53; revendications	1-13
Y	AU 474 596 B (KAISER ALUMINUM & CHEMICAL CORPORATION) 25 juillet 1974 (1974-07-25) cité dans la demande page 6, alinéa 2 - page 7, alinéa 2 page 8, ligne 15 - page 9, ligne 20; revendications	1-13
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 2 décembre 2005		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/12/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schut, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/FR2005/001177

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	WO 98/22390 A (COMALCO ALUMINIUM LIMITED) 28 mai 1998 (1998-05-28) page 14, alinéa 1 page 15, alinéas 2,3; revendications	1
X	US 3 853 535 A (KATALIN SZABO NEE MOGYOROSI ET AL.) 10 décembre 1974 (1974-12-10) revendications; exemple 6	1
Y	US 4 650 653 A (J. LEPETIT ET AL.) 17 mars 1987 (1987-03-17) colonne 4, ligne 29 - ligne 65; revendications; figure 1	4
Y	US 4 289 629 A (C.R. ANDREWS) 15 septembre 1981 (1981-09-15) revendications	1,5
Y	US 4 430 310 A (J.T. MALITO ET AL.) 7 février 1984 (1984-02-07) revendications	1,5
Y	US 4 426 363 A (KOICHI YAMADA ET AL.) 17 janvier 1984 (1984-01-17) cité dans la demande colonne 4, ligne 12 - ligne 54; revendications	1-13
A	US 5 653 947 A (J.M. LAMERANT) 5 août 1997 (1997-08-05) revendications	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête Internationale No
PCT/FR2005/001177

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 3413087	A	26-11-1968	AUCUN		
US 3481705	A	02-12-1969	AUCUN		
AU 474596	B	25-07-1974	AUCUN		
WO 9822390	A	28-05-1998	CA	2272322 A1	28-05-1998
			CN	1242756 A	26-01-2000
			EA	1917 B1	22-10-2001
			EP	0950020 A1	20-10-1999
			JP	2001503727 T	21-03-2001
			OA	11048 A	07-02-2002
			US	6309615 B1	30-10-2001
US 3853535	A	10-12-1974	AUCUN		
US 4650653	A	17-03-1987	AU	578359 B2	20-10-1988
			AU	5681486 A	06-11-1986
			BR	8601923 A	30-12-1986
			CA	1268317 A1	01-05-1990
			CN	86102989 A	17-12-1986
			DE	3671739 D1	12-07-1990
			EP	0203873 A1	03-12-1986
			ES	8704429 A1	16-06-1987
			FR	2581053 A1	31-10-1986
			GB	2183621 A	10-06-1987
			GR	861072 A1	19-08-1986
			HU	41326 A2	28-04-1987
			IE	59069 B1	15-12-1993
			IN	167247 A1	29-09-1990
			JP	1676360 C	26-06-1992
			JP	3036766 B	03-06-1991
			JP	61251513 A	08-11-1986
			NZ	215963 A	29-09-1988
			OA	8239 A	30-10-1987
			YU	69686 A1	31-08-1988
US 4289629	A	15-09-1981	AUCUN		
US 4430310	A	07-02-1984	AUCUN		
US 4426363	A	17-01-1984	AU	543275 B2	18-04-1985
			AU	8074882 A	01-09-1983
			CA	1179149 A1	11-12-1984
			JP	57145029 A	07-09-1982
US 5653947	A	05-08-1997	AU	705287 B2	20-05-1999
			AU	5278796 A	16-10-1996
			BR	9605948 A	12-08-1997
			CA	2190295 A1	03-10-1996
			DE	69600868 D1	03-12-1998
			DE	69600868 T2	27-05-1999
			EP	0765290 A1	02-04-1997
			ES	2124093 T3	16-01-1999
			FR	2732332 A1	04-10-1996
			WO	9630305 A1	03-10-1996
			HR	960126 A1	31-08-1997
			OA	10384 A	30-11-2001