

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
05 novembre 2020 (05.11.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2020/221968 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C01F 7/06 (2006.01)

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2020/000146

(22) Date de dépôt international :  
22 avril 2020 (22.04.2020)

Publiée:  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1904498 29 avril 2019 (29.04.2019) FR

(71) Déposant : IB2 [FR/FR] ; 846 chemin Saint-Pancrace, 84800 ISLE-SUR-LA-SORGUE (FR).

(72) Inventeur : OCCELLO, Yves ; 846 chemin Saint-Pancrace, 84800 ISLE-SUR-LA-SORGUE (FR).

(74) Mandataire : IXAS CONSEIL ; Martin SCHMIDT, 15 rue Emile Zola, 69002 LYON (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

(54) Title: PROCESS FOR TREATING BAUXITE PHYSICAL ENRICHMENT RESIDUES

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE RESIDUS D'ENRICHISSEMENT PHYSIQUE DE BAUXITE

(57) Abstract: Process for manufacturing alumina trihydrate or alumina from a bauxite physical enrichment residue, said physical enrichment residue having been pretreated by a process comprising calcining (2020) and leaching (2030), in order to obtain a residue referred to as pretreated, said process comprising the steps of: digesting (2120) said pretreated residue with an aqueous solution of soda at a temperature of at least 100°C, said aqueous solution of soda having a concentration of between 100 g Na<sub>2</sub>O/L and 220 g Na<sub>2</sub>O/L; separating (2130) the solid residue from the liquid phase; crystallizing the aluminium trihydrate (2160) by addition of seeds (2170); separating (2180) the crystallized aluminium trihydrate from the liquid phase, optionally, calcining (2194) said aluminium trihydrate in order to obtain alumina (2196).

(57) Abrégé : Procédé de fabrication de trihydrate d'alumine ou d'alumine à partir d'un résidu d'enrichissement physique de bauxite, ledit résidu d'enrichissement physique ayant été prétraité par un procédé comprenant une calcination (2020) et une lixiviation (2030), pour obtenir un résidu dit prétraité, ledit procédé comprenant les étapes de : digestion (2120) dudit résidu prétraité avec une solution aqueuse de soude à une température d'au moins 100 °C, ladite solution aqueuse de soude présentant une concentration comprise entre 100 g Na<sub>2</sub>O/L et 220 g Na<sub>2</sub>O / L; séparation (2130) du résidu solide de la phase liquide; cristallisation du trihydrate d'aluminium (2160) par ajout de germes (2170); séparation (2180) du trihydrate d'aluminium cristallisé de la phase liquide, optionnellement, la calcination (2194) dudit trihydrate d'aluminium pour obtenir l'alumine (2196).



WO 2020/221968 A1

## PROCEDE DE TRAITEMENT DE RESIDUS D'ENRICHISSEMENT PHYSIQUE DE BAUXITE

### Domaine technique de l'invention

5 L'invention concerne le domaine du traitement des minerais, et plus particulièrement les traitements physiques et chimiques de la bauxite. L'invention concerne en particulier la valorisation des résidus d'enrichissement physique de la bauxite. On entend par enrichissement physique de la bauxite en particulier les procédés de lavage-criblage et de flottation, qui sont utilisés de manière industrielle pour séparer la bauxite finement broyée  
10 de certaines fractions non valorisables par le procédé Bayer. Ces fractions non valorisables contiennent encore de l'aluminium, mais qui ne peut en être extrait par des méthodes économiquement viables.

L'invention concerne un procédé de traitement de ces résidus d'enrichissement physique de bauxite qui permet d'extraire une partie de l'aluminium permettant traitement chimique  
15 contenu dans ces résidus. Dans ce procédé on procède d'abord à un prétraitement thermique du résidu, suivi d'une lixiviation, puis on utilise ce résidu prétraité dans le procédé Bayer pour en extraire l'aluminium sous la forme de trihydrate d'aluminium, qui peut être transformé en alumine.

### 20 Etat de la technique

L'aluminium est le troisième élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre, après l'oxygène et le silicium. Associé à l'oxygène il se trouve dans un très grand nombre de roches. Le principal minerai industriel de l'aluminium est la bauxite, découverte en  
25 1821 au village Les Baux (France) par le géologue Pierre Berthier. La bauxite représente un mélange complexe d'oxydes de l'aluminium, du fer et du silicium qui peut comprendre diverses impuretés telles que le titane, le calcium, le magnésium. Plus précisément, la bauxite est un minerai comprenant principalement trois minéraux d'aluminium, à savoir la gibbsite ( $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ ), la boehmite ( $\text{gamma-AlO}(\text{OH})$ ) et le diaspore ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), mélangés avec des quantités plus faibles de minéraux de fer, à savoir la goethite et l'hématite  
30 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (qui confère à la bauxite sa couleur caractéristique), ainsi que des aluminosilicates (kaolinite, illite, ...) et des minéraux de titane (anatase et rutil ( $\text{TiO}_2$ ); ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ). Dans certaines bauxites on trouve également des teneurs variables de muscovite ( $(\text{K}_{1-x}, \text{Na}_x) (\text{Al}_{2-y}\text{Fe}_y) (\text{AlSi}_3) (\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ), sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) et magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

35 Le principal procédé industriel utilisé pour en extraire l'aluminium (sous forme d'oxyde) de la bauxite est le procédé Bayer, développé à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Il comprend

essentiellement deux étapes : une première étape de lixiviation du minerai sous pression par une solution de soude (voir le brevet DE 43 977 du 3 août 1888), et une deuxième étape de précipitation de l'alumine hydratée pure à partir de la solution d'aluminate de sodium ainsi obtenue, par ensemencement avec des cristaux d'alumine hydratée (voir le  
5 brevet DE 65604 du 3 novembre 1892). Cette alumine de précipitation, hydratée, peut ensuite être soumise à des traitements thermiques pour la déshydrater ; ce traitement thermique détermine également la structure et morphologie de l'alumine obtenue, en vue de son utilisation (dans le procédé Hall-Héroult pour produire de l'aluminium par réduction électrochimique de l'alumine en sel fondu, ou comme alumine technique, notamment  
10 dans l'industrie des céramiques).

Plus précisément, le procédé Bayer consiste principalement en une attaque (digestion) sélective des hydrates d'alumine contenus dans la bauxite par une solution (appelée « liqueur ») de soude caustique chaude, qui est recyclée. Après séparation par décantation et lavage des résidus de bauxite (ces résidus étant appelées « boues  
15 rouges »), la solution de soude enrichie en aluminate de sodium est refroidie puis décomposée (phase de cristallisation) pour précipiter et extraire le trihydrate d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ; ce dernier est alors lavé puis calciné à haute température pour donner l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La liqueur appauvrie en aluminate de sodium après la phase de cristallisation et diluée par les entrées d'eau, provenant essentiellement de lavage des  
20 résidus de bauxite, est évaporée et recyclée à l'attaque.

La composition de la bauxite dépend de son origine géographique. Cette variation de composition concerne à la fois sa teneur en éléments principaux (Al, O, Si), sa teneur en impuretés, et sa structure minéralogique. Par exemple, les bauxites latériques (sur substrat géologique alumino-silicaté) provenant de mines situées en Guinée ou Australie  
25 présentent en règle générale une teneur forte en gibbsite (qui est un trihydrate), et une teneur en silicium moins élevée, que les bauxites de karst (sur substrat géologique carbonaté) provenant de certaines mines situées en Iran, au Kazakhstan, en Azerbaïdjan et en Turquie, dans lesquelles l'aluminium se présente principalement sous la forme de boehmite et diaspore (deux modifications de monohydrates). Ainsi, un paramètre simple  
30 pour représenter la qualité d'une bauxite est le rapport alumine sur silice, abrégé « rapport A/S ». A titre d'exemple, les bauxites de Guinée présentent généralement des rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  de l'ordre de 20 ou plus, et les bauxites de l'Australie occidentale des rapports supérieurs à 15. Dans les bauxites du Nord Queensland l'aluminium est présent principalement sous forme de boehmite et de gibbsite.

35 La teneur en aluminium n'est cependant pas le seul critère : encore faut-il que cet aluminium se présente sous une forme chimique et cristallographique susceptible d'être

extraite de la bauxite par le procédé Bayer. On sait que le procédé Bayer traditionnel ne permet pas de solubiliser l'aluminium contenu dans les aluminosilicates : cette partie de l'aluminium est perdue dans des résidus appelés « boues rouges ». Par ailleurs, on sait que les alumino-silicates contenus dans les boues rouges peuvent emporter une partie de la soude et ainsi augmenter la consommation globale de soude du procédé Bayer ; cela est décrit dans la publication « *Basic Research on Calcification Transformation, Process of Low Grade Bauxite* » de Xiaofeng Zhu et al., parue dans *Light Metals* 2013, p. 239-244 (TMS).

Pour certains types de gisement de bauxite, un enrichissement de la bauxite est nécessaire afin d'avoir un minerai adapté au procédé Bayer. Ces procédés d'enrichissement sont le plus généralement des procédés physiques. Sachant que la bauxite est un minéral complexe qui comporte plusieurs phases, susceptibles de se séparer lors du broyage fin, la finalité de procédés physiques d'enrichissement de la bauxite est de séparer les particules riches en silicium (présent sous différentes formes minéralogiques) des particules riches en aluminium (présent sous différentes formes minéralogiques).

Le procédé physique le plus souvent utilisé pour cet enrichissement est le lavage – criblage. A titre d'exemple, le lavage – criblage est largement utilisé pour les bauxites extraites dans des régions telles que le Nord-Est de l'Australie, le Brésil, et le Sud de la Chine. Un autre procédé physique est la flottation ; il est moins utilisée, et principalement dans le Nord de la Chine. Encore un autre procédé physique d'enrichissement de la bauxite est la séparation gravimétrique, qui tire profit des différences de densité entre des grains de composition différente. Encore un autre procédé physique est la séparation granulométrique, qui exploite le fait que certains composés se retrouvent après broyage de la bauxite de manière préférentielle dans les fines.

Chacun de ces procédés physiques d'enrichissement vise à séparer la bauxite en au moins deux fractions : une fraction valorisable dans le procédé Bayer, et une fraction non valorisable dans le procédé Bayer. Cette dernière fraction constitue un résidu (ces résidus étant appelés en anglais « tailings »). Elle comporte non seulement du silicium, sous différentes formes minéralogiques, mais aussi de l'aluminium, mais cet aluminium ne peut en être extrait de manière économiquement viable par aucun procédé industriel connu. Par conséquent, selon l'état de la technique ces résidus sont des déchets ultimes qui doivent être déposés en décharge ; ils s'ajoutent aux résidus du procédé Bayer (connus sous le terme « boues rouges », « red mud » en anglais) pour lequel il n'existe pas non plus de filière de valorisation de capacité suffisante, et qui doivent, le plus souvent,

également être déposés en décharge. C'est ainsi que les sites industriels de l'extraction et de l'utilisation de la bauxite génèrent une grande quantité de résidus.

A titre d'exemple et pour donner une idée des ordres de grandeur, pour produire une tonne d'alumine avec les bauxites qui font habituellement l'objet d'un enrichissement par des procédés physiques, il faut typiquement environ cinq tonnes de bauxite, dont  
5 approximativement la moitié est valorisable dans le procédé Bayer, l'autre moitié formant le résidu d'enrichissement physique de la bauxite. En partant des environ 2,5 tonnes de bauxite enrichie qui résultent du procédé physique d'enrichissement de la bauxite, le procédé Bayer génère environ une tonne d'alumine et environ une tonne de boues  
10 rouges, le reste étant principalement perdu sous une forme gazeuse lors de la calcination du trihydrate d'aluminium en alumine.

La présente invention cherche à proposer une méthode de traitement des résidus d'enrichissement physique de la bauxite, dans le but d'en extraire au moins une partie de l'aluminium contenu dans ces résidus.

15

### **Objets de l'invention**

Selon l'invention le problème est résolu par un procédé de traitement des résidus d'enrichissement physique de la bauxite qui comprend un prétraitement desdits résidus, qui améliore leur aptitude à être utilisés comme matière première dans le procédé Bayer,  
20 connu en tant que tel, et en adaptant le procédé Bayer à ce résidu prétraité. En particulier, ce prétraitement des résidus améliore la solubilité de l'aluminium contenu dans ces résidus dans un procédé Bayer modifié.

Le procédé selon l'invention comprend deux séquences d'étapes. Dans une première séquence d'étapes, appelée ici « prétraitement », les résidus d'enrichissement physique  
25 de la bauxite sont traités par des méthodes thermiques et /ou chimiques visant une transformation chimique desdits résidus. Le produit intermédiaire qui résulte de cette première séquence d'étapes est appelé ici « résidu prétraité ». Ce prétraitement améliore l'aptitude du résidu d'enrichissement physique de la bauxite à être utilisé comme matière première dans le procédé Bayer.

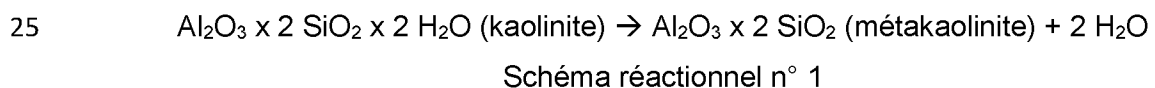
30 Dans une deuxième séquence d'étapes, ce résidu prétraité est introduit dans le procédé Bayer. Le procédé Bayer est connu en tant que tel depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Cependant, les inventeurs ont trouvé qu'il est utile d'adapter le procédé Bayer spécifiquement à ce résidu prétraité.

Ledit prétraitement des résidus d'enrichissement physique de la bauxite comprend une  
35 première étape de prétraitement, qui est un prétraitement physique, à savoir thermique. Ce prétraitement thermique (calcination) est destiné à provoquer une modification

chimique et cristallographique desdits résidus (ou au moins de certains de ces phases minéralogiques qui le constituent). Cette première étape de prétraitement des résidus d'enrichissement physique de la bauxite est avantageusement effectuée sur un résidu broyé. Elle conduit à un résidu modifié qui est ensuite soumis à une deuxième étape de prétraitement, chimique.

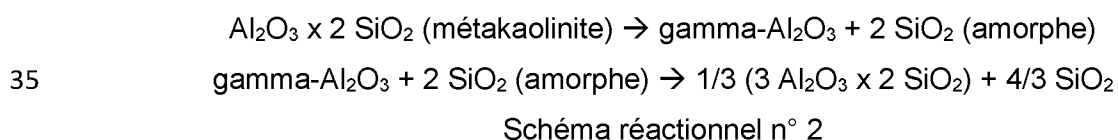
Plus particulièrement, ledit prétraitement thermique est effectué à une température et pendant une durée telle qu'au moins une partie des silicates présents dans les résidus d'enrichissement physique de la bauxite est transformée en silice amorphe. Cette température dépend légèrement de l'origine et de la nature de la bauxite initiale, et se situe généralement entre environ 960 °C et environ 1050 °C.

Le plus souvent la première étape du procédé de prétraitement sera effectuée à une température comprise entre 980 °C et 1 060 °C, et de préférence entre 1 000 °C et 1 050 °C. La durée de cette calcination dans cette plage de température peut être comprise entre 15 min et 60 min, de préférence entre 20 min et 45 min. Dans une mode de réalisation avantageux on effectue la calcination à une température comprise entre 1015°C et 1045 °C pendant une durée comprise entre 20 min et 45 min. A titre d'exemple, on calcine pendant 30 minutes à 1030 °C. Cette étape de calcination comprend typiquement une rampe de montée en température et une rampe de refroidissement ; les durées indiquées sont les durées de séjour dans la zone de température indiquée. Durant cette calcination les phyllosilicates sont deshydroxylés et se transforment. L'eau générée lors de cette réaction part dans la phase vapeur. A titre d'exemple, à une température typiquement comprise entre environ 530 °C et environ 590 °C, la kaolinite est deshydroxylée suivant le schéma réactionnel n° 1 :



De même, la gibbsite, la boehmite, le diaspore et d'autres formes minéralogiques susceptibles d'être présentes dans les résidus sont deshydroxylés.

Entre environ 900 °C et environ 1100 °C la métakaolinite se transforme progressivement en formant une phase de silice amorphe, selon les schémas réactionnels n° 2 ou n° 3 ; au-delà d'environ 1030 °C on observe l'apparition de mullite.



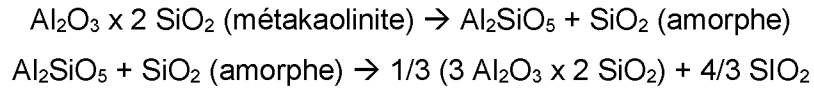


Schéma réactionnel n° 3

5

Dans le cadre du procédé selon l'invention, la formation de mullite est indésirable car cette phase est insoluble dans les conditions de lixiviation préférées, comme cela sera expliqué ci-dessous.

La perte de masse du résidu au cours de cette étape de calcination est principalement  
10 liée à la perte d'eau, qui résulte notamment de la déshydroxylation des phyllosilicates, de la gibbsite, de la boehmite et du diaspore. La perte de masse est typiquement de l'ordre de 10 % à 20 %, ou de 11 % à 18 %.

Un premier objet de la présente invention est donc un procédé de fabrication de trihydrate d'alumine ou d'alumine à partir d'un résidu d'enrichissement physique de bauxite, ledit  
15 résidu d'enrichissement physique ayant été prétraité par un procédé comprenant une calcination et une lixiviation, pour obtenir un résidu dit prétraité, ledit procédé comprenant les étapes de :

- (a) Traitement (appelé « digestion ») dudit résidu prétraité avec une solution aqueuse de soude à une température d'au moins 100 °C, ladite solution aqueuse de soude  
20 présentant une concentration comprise entre 100 g Na<sub>2</sub>O/L et 220 g Na<sub>2</sub>O / L, de préférence entre 140 g Na<sub>2</sub>O/L et 200 g Na<sub>2</sub>O / L, plus préférentiellement entre 155 g Na<sub>2</sub>O/L et 190 g Na<sub>2</sub>O / L, et encore plus préférentiellement entre 160 g Na<sub>2</sub>O/L et 180 g Na<sub>2</sub>O / L ;
- (b) Séparation du résidu solide de la phase liquide ;
- 25 (c) Cristallisation du trihydrate d'aluminium par ajout de germes ;
- (d) Séparation du trihydrate d'aluminium cristallisé de la phase liquide,
- (e) optionnellement, la calcination du trihydrate d'aluminium obtenu à l'étape (d) pour obtenir l'alumine.

La température à l'étape (a) est avantageusement comprise entre 150 °C et 350 °C, de  
30 préférence entre 200 °C et 300 °C, plus préférentiellement entre 220 °C et 280 °C, et encore plus préférentiellement entre 250 °C et 270 °C.

Ledit résidu prétraité présente avantageusement un rapport massique de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> supérieur à 3,0, de préférence supérieur à 4,0, et encore plus préférentiellement supérieur  
35 à 5,0.

Ledit résidu prétraité présente avantageusement une teneur massique en alumine supérieure à 50 %, préférentiellement supérieure à 55 %, et encore plus préférentiellement supérieure à 60 %. Il présente avantageusement une teneur massique en silice inférieure à 20 %, préférentiellement inférieure à 15 %, et encore plus  
5 préférentiellement inférieure à 14 %. Il présente avantageusement une perte au feu inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 % et encore plus préférentiellement inférieure à 2,5 %. Son taux massique de diaspore est avantageusement inférieur à 3 %, et son taux massique de kaolinite inférieur à 3 %.

Dans un mode de réalisation avantageuse de ce procédé, on réintroduit la phase liquide  
10 issue de l'étape (d) dans la solution aqueuse de soude utilisée à l'étape (a).

Le prétraitement comprend une première étape de calcination, qui est avantageusement effectué à une température comprise entre 980 °C et 1050°C, et de préférence entre 990 °C et 1040 °C, et encore plus préférentiellement entre 1000°C et 1040 °C. Il comprend une deuxième étape de lixiviation avec une solution aqueuse de soude.

15 Ce procédé de prétraitement thermique peut être mis en œuvre au moins en partie sur le site industriel de production de la bauxite ou entièrement sur le site industriel où est installé le procédé Bayer. Il nécessite un équipement dédié, à savoir un four. Ce procédé est avantageusement mis en œuvre sur un résidu broyé.

Selon l'invention, le procédé de traitement des résidus d'enrichissement physique de la  
20 bauxite comprend une deuxième étape de prétraitement, qui est une étape chimique. Elle comprend la lixiviation par la soude du résidu calciné. Cette lixiviation se fait à l'aide d'une de solution dite « solution de lixiviation », qui est une solution basique, et de préférence une solution de soude. Au cours de cette étape, et dans les conditions appropriées de température, de temps de séjour, de concentration en soude et de ratio solide/liquide, la  
25 silice amorphe obtenue lors de la calcination est dissoute alors que l'alumine passe très peu en solution. Cette étape de lixiviation doit être effectuée sur un résidu broyé, et pour cette raison il est avantageux que le broyage se fasse en amont de l'étape de prétraitement thermique. Le procédé de broyage et la taille de grain visée peuvent être similaires à ceux utilisés pour le procédé Bayer traditionnel. Il est également possible de  
30 rebroyer le résidu prétraité avant son introduction dans le procédé Bayer.

La concentration en soude NaOH de ladite solution de lixiviation peut être comprise entre 100 et 150 g/L, de préférence entre 125 et 135 g/L. En-dessous de cette concentration minimale on n'élimine pas assez de silice, et au-dessus de cette concentration maximale on solubilise trop d'aluminium, ce qui rend diminuer le rendement et/ou compromet la  
35 rentabilité économique du procédé. La température est d'au moins 85 °C, et de préférence d'au moins 95 °C. Elle n'a pas besoin de dépasser 100 °C. La durée de la



lixiviation peut typiquement être comprise entre 30 min et 120 min. La charge de minéral calciné peut typiquement être comprise entre 10 g/L et 200 g/L, de préférence entre 15 g/L et 150 g/L.

Le procédé de prétraitement des résidus d'enrichissement physique de la bauxite naturelle par un procédé comprenant successivement une calcination et une lixiviation conduit à un produit intermédiaire appelé ici « résidu prétraité », qui se distingue, à la fois sur le plan chimique et minéralogique, du résidu initial issu de l'enrichissement physique de bauxite. Ainsi, un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication de trihydrate d'alumine ou d'alumine à partir de résidus d'enrichissement physique de bauxite, lesdits résidus ayant été prétraités par un procédé comprenant une calcination et une lixiviation. Avantageusement ledit résidu d'enrichissement physique présente un rapport massique  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  supérieur à 1,5, préférablement supérieur à 2,0, et encore plus préférentiellement supérieur à 2,5. Sa teneur massique en alumine est avantageusement supérieure à 35 %, préférentiellement supérieure à 40 %, et encore plus préférentiellement supérieure à 45 %. Sa teneur massique en silice est inférieure à 45 %, préférentiellement inférieure à 40 %, et encore plus préférentiellement inférieure à 35 %.

Le dit prétraitement du résidu d'enrichissement physique de la bauxite conduit à un résidu dit prétraité, qui présente avantageusement un rapport massique de  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  supérieur à 3,0, préférentiellement supérieur à 4,0, et encore plus préférentiellement supérieur à 5,0. Ledit résidu prétraité est caractérisé en ce qu'il présente une perte au feu inférieure à 5 % massiques, de préférence inférieure à 3,0 %, et encore plus préférentiellement inférieure à 2,5 %. Avantageusement, ce résidu prétraité est également caractérisé par l'absence de diaspore et la présence de silice amorphe.

L'étape de calcination du trihydrate d'aluminium est optionnelle : si le procédé selon l'invention vise l'obtention de trihydrate d'aluminium, qui est un produit commercial, on se contentera de sécher le trihydrate d'aluminium obtenu à l'étape (d). Si le procédé vise l'alumine, l'étape (e) est nécessaire.

Ledit résidu prétraité présente avantageusement un rapport massique de  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  supérieur à 3,0, et de préférence supérieur à 4,0, et encore plus préférentiellement supérieur à 5,0. Sa teneur massique en alumine est avantageusement supérieure à 60 %, préférentiellement supérieure à 65 %, et encore plus préférentiellement supérieure à 70 %. Sa teneur massique en silice est inférieure à 12 %, préférentiellement inférieure à 10 %, et encore plus préférentiellement inférieure à 8 %.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on réintroduit la phase liquide issue de l'étape (d) dans la solution aqueuse de soude utilisée à l'étape (a).

La calcination conduit à une transformation chimique et cristallographique du résidu. Plus particulièrement, une fraction largement majoritaire (et souvent la totalité) du diaspore (qui est la forme sous laquelle se trouve la grande majorité (et souvent la quasi-totalité) de l'alumine dans les bauxites de faible rapport A/S) est transformée en alumine alpha. Cette transformation s'accompagne du départ de certaines matières volatiles présentes dans le résidu et/ou formés lors de ladite transformation chimique et cristallographique. La perte au feu est un paramètre facilement déterminable qui exprime de manière synthétique l'état de cette transformation chimique et cristallographique lors de la calcination.

10 Le résidu calcinée présente une meilleure solubilité de l'aluminium contenue notamment dans les aluminosilicates dans les conditions habituelles de l'étape dite de digestion de la bauxite du procédé Bayer, et une meilleure solubilité du silicium dans des conditions plus douces que celles de l'étape de digestion du procédé Bayer. Ainsi, le traitement de la bauxite calcinée par lixiviation avec une solution aqueuse de soude dans des conditions  
15 réactionnelles plus douces que celles de l'étape de digestion du procédé Bayer permet de solubiliser la silice.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication de trihydrate d'aluminium ou d'alumine à partir d'un résidu d'enrichissement physique de bauxite prétraité par  
20 calcination et lixiviation pour obtenir un résidu prétraité, comprenant les étapes suivantes :

(i) Un enrichissement physique d'une bauxite pour obtenir une bauxite enrichie et ledit résidu d'enrichissement physique de bauxite,  
(ii) ledit prétraitement dudit résidu d'enrichissement physique de bauxite, comprenant successivement :  
25     ○ une calcination,  
      ○ une lixiviation avec une solution aqueuse de soude,  
      ○ la séparation du solide de la phase aqueuse de lixiviation, ledit solide séparé représentant ledit résidu prétraité,

(iii) Un traitement dudit résidu prétraitée par le procédé décrit ci-dessus.  
30 Ledit résidu présente avant prétraitement un rapport de  $Al_2O_3 / SiO_2$  compris entre 1 et 7, de préférence compris entre 1 et 5,5 , encore plus préférentiellement compris entre 1 et 4, et le plus préférentiellement compris entre 1 et 3.

Un autre objet est une alumine susceptible d'être obtenue par l'un des procédés selon  
35 l'invention.

Encore un autre objet est une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant : une unité de prétraitement des résidus d'enrichissement physique de bauxite par calcination et lixiviation, permettant de transformer un résidu en résidu prétraité ; et une unité de fabrication d'alumine à partir dudit résidu prétraité pour

5 la mise en œuvre du procédé selon l'invention, caractérisée en ce que :

- ladite unité de prétraitement comprend :

- au moins un four de calcination pour calciner le résidu,
- au moins une unité de lixiviation pour lixivier le résidu calciné avec une solution aqueuse de soude (dite « solution de lixiviation »), et
- 10 ○ au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le résidu calciné et lixivié de ladite solution de lixiviation ;

- ladite unité de fabrication d'alumine à partir dudit résidu prétraité comprend

- au moins une enceinte pour traiter le résidu prétraité avec une solution aqueuse de soude (dite « liqueur Bayer ») à une température d'au moins 100°C,
- 15 ○ au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le résidu solide de ladite liqueur Bayer ;
- au moins une unité de cristallisation pour cristalliser du trihydrate d'aluminium à partir de ladite liqueur Bayer par ajout de germes de trihydrate d'aluminium ;
- au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le trihydrate
- 20 d'aluminium cristallisé de ladite liqueur Bayer ;
- optionnellement au moins une unité de calcination pour transformer ledit trihydrate d'aluminium en alumine.

Encore un autre objet de l'invention est une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant :

- 25 - une unité de prétraitement des résidus d'enrichissement physique de bauxite par calcination et lixiviation, permettant de transformer ledit résidu en un résidu prétraité ; et
- une unité de fabrication d'alumine à partir dudit résidu prétraité pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention,

30 caractérisée en ce que :

- ladite unité de prétraitement comprend

- au moins un four de calcination pour calciner ledit résidu,
- au moins une unité de lixiviation pour lixivier le résidu calciné calcinée avec une solution aqueuse de soude (dite « solution de lixiviation »), et
- 35 ○ au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer la bauxite calcinée et lixivié de ladite solution de lixiviation ;

- ladite unité de fabrication d'alumine à partir dudit résidu prétraité comprend
  - o au moins une enceinte (tel qu'un autoclave ou un dispositif tubulaire) pour traiter ledit résidu prétraité avec une solution aqueuse de soude (dite « liqueur Bayer ») à une température d'au moins 100°C,
  - 5 o au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le résidu solide (appelé « boue rouge ») de ladite liqueur Bayer ;
  - o au moins une unité de cristallisation pour cristalliser du trihydrate d'aluminium à partir de ladite liqueur Bayer par ajout de germes de trihydrate d'aluminium ;
  - 10 o au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le trihydrate d'aluminium cristallisé de ladite liqueur Bayer ;
  - o optionnellement au moins une unité de calcination pour transformer ledit trihydrate d'aluminium en alumine.

Dans cette installation ladite liqueur Bayer issue de ladite unité de séparation solide –  
15 liquide utilisée pour séparer le trihydrate d'aluminium cristallisé de la phase liquide est recirculée vers l'étape de digestion.

## Figures

Dans les figures 1 et 2, les repères à trois chiffres désignent des objets matériels  
20 (dispositifs, composants ou produits), alors que les repères à quatre chiffres désignent des étapes de procédé. A la suite d'une étape de séparation de phase la lettre « L » désigne la phase liquide, la lettre « S » la phase solide.

[Fig. 1] montre un schéma simplifié du procédé Bayer selon l'état de la technique.

[Fig. 2] montre un schéma simplifié d'un mode de réalisation du procédé selon l'invention.

25

## Description

### 1. Terminologie et contexte

Le terme « résidu d'enrichissement physique de bauxite » désigne tout résidu qui résulte de l'application d'au moins un procédé physique d'enrichissement à une bauxite.

30 Nous entendons ici par procédé physique d'enrichissement de la bauxite tout procédé physique qui vise à augmenter, dans une bauxite naturelle, la teneur en alumine susceptible d'être extraite par le procédé Bayer. Ces procédés physiques d'enrichissement sont des procédés qui n'impliquent pas de transformation chimique de la bauxite, et ils s'opposent ainsi aux procédés chimiques d'enrichissement de la bauxite  
35 (comme par exemple les procédés de calcination ou de lixiviation de la bauxite). A titre d'exemple, ils ne comprennent pas les procédé de calcination – lixiviation (« roast –

leach ») qui ont été étudiés dans la littérature scientifique pour les bauxites à faible teneur d'alumine, ni les divers procédés de calcination en milieu réducteur (qui peuvent être mis en oeuvre avec du monoxyde de carbone, voir CN 103 614 547 ou CN 104 163 445, ou avec du charbon, voir CN 101 875 129), ni les procédé de calcination de bauxite à forte teneur en Si et Fe pour transformer le fer en phases susceptibles d'être séparés par un procédé magnétique (voir l'article « *Pre-beneficiation of low grade Diasporic bauxite ore by reduction roasting* » de K.Yilmaz et al., paru en 2015 dans la revue Int. J. Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, vol 9(9), p. 1023-1026).

Les procédés physiques d'enrichissement de bauxite comprennent notamment tous les procédés mécaniques. Ils sont mis en oeuvre en règle générale sur une bauxite broyée. Ils peuvent être basés par exemple sur un tri granulométrique par tamisage, ou sur un tri densitométrique, ou ils peuvent exploiter les différences de mouillabilité des différents types de grains par un milieu liquide selon leur taille et/ou leur morphologie et/ou leur composition chimique.

Les procédés physiques d'enrichissement de bauxite sont connus en tant que tels et utilisés industriellement. Ils ne font pas partie de la présente invention. Les procédés physiques d'enrichissement de la bauxite visent à produire au moins deux fractions : une première fraction dite « bauxite enrichie », et une deuxième fraction, appelée ici « résidu d'enrichissement physique de bauxite ». Dans la mesure où le procédé physique d'enrichissement d'une bauxite vise à augmenter la fraction d'alumine susceptible d'être extraite par le procédé Bayer, il s'ensuit qu'une bauxite enrichie comporte plus d'alumine récupérable que la bauxite naturelle dont elle est issue, et que le résidu comporte moins d'alumine susceptible d'être extraite par le procédé Bayer que la bauxite dont il est issu. Selon l'état de la technique, ce résidu est perdu pour la métallurgie extractive ; il est mis en décharge en tant que déchet ultime, ou valorisé comme remblai.

Selon l'invention, comme ce sera expliqué ci-dessous, le résidu d'enrichissement physique de bauxite doit être soumis à un prétraitement en deux étapes pour pouvoir être valorisé dans le procédé Bayer. Le terme « résidu prétraité » désigne ici le résidu ayant subi ce prétraitement en deux étapes, à savoir une calcination et une lixiviation. Le terme « résidu calciné » et « résidu calciné lixivié » sont utilisés pour désigner les produits intermédiaires issus de chacune de ces deux étapes.

Dans la présentation du procédé Bayer modifié selon l'invention pour digérer les résidus prétraités, la désignation « Na<sub>2</sub>O ctq » se réfère à la fraction utile (« caustique ») de la soude, alors que la désignation « Na<sub>2</sub>O cbte » se réfère à la fraction du Na<sub>2</sub>O qui correspond aux résidus de carbonate (« cbte ») ; cette distinction est possible en

analysant la phase liquide par titrage pH-métrique selon une méthode connue de l'homme du métier.

## 2. Le procédé Bayer classique

5 L'invention sera expliquée en détail par rapport au procédé Bayer selon l'état de la technique qui est représenté sur la figure 1. La bauxite en provenance d'une mine de bauxite est broyée (étape **1100**) en présence d'une phase liquide, qui est de l'aluminate de soude, comme cela sera expliqué en plus grand détail ci-dessous. Le broyage vise à augmenter la surface spécifique de la bauxite accessible à l'action de la phase liquide lors  
10 de l'attaque en vue de la digestion de la bauxite. On vise typiquement une taille de grains de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . Le broyage se fait avec l'ajout de chaux (étape **1102**), sous forme de lait ou sous forme solide. La chaux exerce une triple action : (i) lors de la digestion de la bauxite la chaux diminue la consommation de soude car elle favorise la précipitation des silicates solubles sous la forme de silico-aluminates de calcium plutôt que  
15 sous la forme de silico-aluminates de sodium (qui emporteraient autrement une partie du sodium de la soude, plus chère que la chaux) ; (ii) la chaux promeut la dissolution de l'aluminium et améliore le rendement d'extraction de l'alumine au cours de la digestion ; et (iii) la chaux améliore la décantation des boues après attaque, car elle favorise la transformation de la goéthite, difficilement décantable et filtrable, en hématite, mieux  
20 cristallisée.

La bauxite broyée est ensuite attaquée par une solution aqueuse de soude (étape **1110**) sous pression et à haute température dans des autoclaves ou des échangeurs tubulaires. Cette attaque (appelée « digestion ») conduit à la digestion partielle de la bauxite (étape **1120**), plus précisément, c'est la partie soluble des minéraux d'aluminium  
25 (l'alumine notamment, qu'elle soit présente sous la forme de monohydrate ou de trihydrate) qui forme des ions d'aluminate. Dans de nombreux cas la digestion se fait à une température comprise entre  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  en autoclaves fermés ou en échangeurs tubulaires. Ladite solution aqueuse de soude est en pratique une solution aqueuse d'aluminate de soude. On utilise typiquement une concentration en soude  
30 comprise entre  $235\text{ g Na}_2\text{O /L}$  et  $245\text{ g Na}_2\text{O /L}$ .

La plage de température entre  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  permet d'assurer que toute l'alumine soluble contenue dans la bauxite (y compris la fraction de diaspore, qui est la plus difficilement soluble parmi les oxydes d'aluminium, et dont la teneur peut être très variable) est digérée. En particulier, les bauxites de karst, qui sont le principal champ  
35 d'application de la présente invention, nécessitent cette plage de température. Certaines usines utilisant des bauxites de karst sont même conçues pour travailler à une

température jusqu'à 280 °C, afin de pouvoir s'adapter en cas de besoin à l'utilisation de bauxites de composition très spécifique.

Lors de cette étape de digestion **1120**, la bauxite peut être mise en contact avec la liqueur préchauffée (procédé dit à double flux), ou la suspension de bauxite dans la liqueur Bayer est constituée avant d'être chauffée (procédé dit à flux simple). Dans certaines usines l'étape de digestion **1120** est effectuée en deux étapes, chacune étant opérée à une température différente, afin de dissoudre d'abord les fractions facilement solubles, puis, à une température plus élevée, le résidu solide de la première étape. Cette variante à double digestion peut économiser de l'énergie, mais elle suppose un investissement plus important et complique le procédé.

Lorsque la suspension est détendue (étape **1124**), par étapes de détente successives, une partie de l'eau s'évapore (auto-évaporation).

Lors de la décantation à pression ambiante (étape **1130**) le résidu (appelé « boue rouge ») est séparé de la phase liquide (liqueur) ; on ajoute des agents flocculants qui augmentent la vitesse de séparation de phase et améliorent la clarification des liqueurs (i.e. la quantité résiduelle de matière sèche dans les liquide). La boue rouge contient toutes les phases cristallines provenant de la bauxite non réactive a la digestion (**1120**) et celles formées durant le cycle Bayer. On récupère la boue rouge (étape **1140**) et la lave à l'eau (étape **1142**) afin de récupérer un maximum de la liqueur ; ce lavage se fait en règle générale à l'eau brute et à contre-courant (afin de minimiser la quantité d'eau utilisée) ; il est suivi d'une étape de décantation et/ou filtration (non représentée sur la figure). Les boues rouges sont un résidu poudreux dont la valorisation n'est pas aisée, et qui finit encore fréquemment dans des stockages spécifiques.

La phase liquide (« L ») issue de l'étape **1130** de séparation de phases est une solution d'aluminate de sodium. Après dilution (étape **1150**) le trihydrate d'aluminium est cristallisé (étape **1170**) par refroidissement de l'aluminate et ajout de germes (appelés aussi « amorces ») de trihydrate d'aluminium (étape **1160**). Cette étape de cristallisation est appelée dans la profession la « décomposition » ; sa durée est de l'ordre de 40 heures. La dilution à l'eau froide (étape **1150**) réutilise les eaux de lavage des boues rouges.

Cette étape **1170** fait appel à un certain savoir-faire, connu de l'homme du métier, afin d'adapter les nombreux paramètres du procédé (saturation de la liqueur à l'entrée de la décomposition, concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  et en impuretés de différentes natures, températures de tête et de fin de décomposition, surface d'amorce, technologie de cristallisation, classement granulométrique) au mieux à la nature du produit alumine souhaité ; les phénomènes physico-chimiques qui interviennent relèvent surtout de la nucléation (formation spontanée de particules fines au sein d'une suspension), de

l'agglomération des particules fines, et du classement granulométrique par cyclonage et/ou décantation.

Le trihydrate précipité est séparé par décantation et filtration (étape **1180**) en utilisant différentes technologies connues; il est récupéré (étape **1190**). Une partie significative du trihydrate doit être recyclé dans l'étape de décomposition **1160**, le reste est séché (étape **1192**) et calciné (étape **1194**) en alumine. Cette dernière est stockée (étape **1196**) en vue de son acheminement vers un site consommateur. L'étape de séchage (étape **1192**) est typiquement effectuée comme première étape de la calcination (étape **1194**) qui se déroule en plusieurs étages. Lors de cette montée en température on élimine d'abord l'eau d'imprégnation, à partir d'environ 100 °C, puis l'eau de constitution du trihydrate (aux environs de 1 000 °C); la montée en température est ensuite poursuivie pour obtenir la structure cristalline souhaitée. Deux technologies sont utilisées majoritairement : la calcination en four à lit fluidisé circulant (en anglais « Circulating Fluid Bed », abrégé CFB), et la calcination en suspension dans des gaz chauds (en anglais « Gaz suspension calcination », abrégé GSC). D'anciennes usines disposent encore de fours rotatifs qui conviennent également pour la mise en œuvre de cette étape.

La phase liquide issue de l'étape de séparation de phase **1180** est une solution aqueuse de soude, plus diluée que celle utilisée à l'étape **1110** à cause des diverses entrées d'eau dans le flux (eau de lavage des boues rouges (étape **1142**) et du trihydrate, eau de dilution (étape **1150**)). Pour cette raison elle doit être concentrée par évaporation d'eau (étape **1210**) pour être recyclée (étape **1220**) dans la solution de soude utilisée pour l'étape de digestion (étape **1120**). Elle est également réutilisée (étape **1222**) dans l'étape de broyage humide de la bauxite (étape **1100**).

Le trihydrate obtenu à l'étape **1190** peut être lavé avant séchage ; cette eau de lavage peut être réutilisée dans le lavage des boues rouges à l'étape **1142** (non montré sur la figure).

Dans le procédé Bayer selon l'état de la technique, de la soude est consommée au cours du traitement de la bauxite pour produire de l'alumine. Plus précisément, cette consommation est liée à trois mécanismes : (i) la formation de phases de silico-aluminate de sodium insolubles au cours de l'attaque (étape de digestion **1120**) ; (ii) la soude résiduelle entraînée avec les boues (**1140**) malgré leur lavage (étape **1142**) ; (iii) la co-précipitation avec l'alumine au cours de la phase de cristallisation (**1170**). Ces pertes doivent être compensées par l'ajout de soude neuve (étape **1110**). Dans la mesure du possible toutes les phases liquides de lavage comportant de la soude (y compris lors du nettoyage chimique des bacs et de tuyauteries) sont recyclées dans la liqueur Bayer.



### 3. Le prétraitement des résidus d'enrichissement physique de la bauxite selon l'invention

#### 3.1 Présentation générale

Un mode de réalisation du procédé selon l'invention est illustré sur la figure 2. Il comprend  
5 un prétraitement des résidus d'enrichissement physique de la bauxite. Les résidus  
prétraités sont introduits dans le procédé Bayer. Les étapes du procédé Bayer notées  
**11xx** et **12xx** sur la figure 1 sont désignées sur la figure 2 par les repères **21xx** et **22xx**,  
alors que les étapes de prétraitement portent les repères **20xx**.

Selon un mode de réalisation très avantageux de l'invention, certaines conditions  
10 opératoires de ce procédé Bayer sont adaptées à la composition chimique et  
minéralurgique des résidus prétraités ; cela sera expliqué ci-dessous en plus grand détail.  
Le résidu prétraité est un produit qui n'existe pas en tant que tel dans la nature, c'est  
nécessairement un produit résultant d'un procédé industriel, à savoir du procédé de  
prétraitement. Sa composition chimique se distingue de celle du résidu d'enrichissement  
15 physique dont il est issu par deux caractéristiques essentielles : il présente un rapport A/S  
supérieur (car il comporte moins de silicates), et il ne comporte plus que très peu d'eau de  
cristallisation. Par ailleurs, sa composition minéralogique est différente, suite aux  
transformations qu'il subit lors des différentes étapes du prétraitement, comme cela sera  
expliqué en plus grand détail ci-dessous.

20 Les différences essentielles concernent le diaspore et la kaolinite. Lors de la calcination,  
le diaspore subit une déshydratation et se transforme en alumine majoritairement alpha,  
qui est soluble dans la soude dans les conditions de digestion du procédé Bayer. De  
même, lors de la calcination, la kaolinite subit une déshydratation et se transforme en  
metakaolinite (comme cela est expliqué en section 3.3 ci-dessous), qui permet la  
25 solubilisation de la silice par la soude lors de la lixiviation.

La faible teneur en eau de cristallisation est un autre facteur qui distingue la composition  
chimique des résidus prétraités de celle des résidus d'enrichissement physique de la  
bauxite. La perte en eau de cristallisation est le principal paramètre qui entre dans la perte  
(de masse) au feu. A titre d'exemple, les résidus d'enrichissement physique de la bauxite  
30 présentent en général une perte au feu supérieure à environ 10 %, typiquement comprise  
entre 10 % et 20 %, alors qu'un résidu prétraité selon l'invention présente une perte au  
feu inférieure à 4,0 %, de préférence inférieure à 3,0 %, et encore plus préférentiellement  
inférieure à 2,0 %. La perte au feu est un paramètre connu de l'homme du métier ; des  
explications complémentaires sont données ci-dessous en section 3.3.

35 Selon l'invention, la bauxite en provenance d'une mine de bauxite est broyée (étape  
**2000**) après l'ajout d'eau (étape **2002**), puis soumise à au moins un procédé

d'enrichissement physique (étape **2003**). De ce procédé ressortent deux produits solides intermédiaires, à savoir la bauxite enrichie qui est séparée (étape **2005**), et le résidu d'enrichissement physique de bauxite. Le procédé physique d'enrichissement est le plus souvent un procédé humide, et dans ce cas il peut être nécessaire de sécher l'un et/ou  
5 l'autre des desdits produits intermédiaires ; cela est en tous cas nécessaire pour le résidu d'enrichissement physique de bauxite. De manière connue, la bauxite enrichie est utilisée comme matière première dans le procédé Bayer, comme cela est expliqué ci-dessus en section 2 de la description.

Le procédé physique d'enrichissement (étape **2003**) peut être un procédé de tamisage  
10 par voie humide (typiquement effectué sur des cribles vibrants) ; lors de ce procédé les particules les plus fines, très concentrées en silice, sont entraînées par l'eau de lavage et ainsi séparées des particules riches en alumine. On peut également utiliser la flottation ; dans ce procédé la bauxite finement broyée (inférieur à 200  $\mu\text{m}$ ) est flottée en utilisant des adjuvants chimiques pour adsorber les minéraux cibles qui se retrouvent dans les  
15 flottants, ce qui permet de les séparer des grains plus lourds. On peut également utiliser des procédés gravimétriques, en utilisant un ou plusieurs liquides de densité adaptée pour séparer la phase surnageante d'une suspension comprenant des grains de densité différente. Tous ces procédés physique d'enrichissement utilisés de manière industrielle conduisent à un résidu d'une composition assez similaire pour une bauxite donnée (ce  
20 résidu étant appelé « tailings » en anglais).

Quelle que soit la nature du procédé physique d'enrichissement dont sont issus les résidus, ils se présentent avantageusement sous une forme broyée, de préférence avec une taille de grain moyenne inférieure à 200  $\mu\text{m}$ , et encore plus préférentiellement avec 100 % des grains passant à travers un tamis avec ouverture de 200  $\mu\text{m}$ .

25 Selon une caractéristique essentielle du procédé de l'invention, le résidu d'enrichissement physique de bauxite (étape **2006**) est alors soumis à un prétraitement. Ce prétraitement est un prétraitement chimique, dans la mesure où il conduit à une transformation chimique du résidu. Il comprend deux étapes.

Le procédé de prétraitement des résidus comprend une première étape, qui est une  
30 calcination (étape **2010**). Il en résulte un produit intermédiaire appelé ici « résidu calciné ». La deuxième étape du prétraitement est une lixiviation : On ajoute une solution aqueuse de soude (étape **2020**) au résidu calciné et procède à sa lixiviation (étape **2030**). Cette étape est typiquement effectuée à chaud, en suspension.

Après la séparation de phase (étape **2040**) on récupère la phase solide qui est appelée ici  
35 « résidu calciné lixivié » ou plus simplement « résidu prétraité », et l'introduit dans le procédé Bayer ; en fonction de la taille de grain obtenue lors du broyage à l'étape **2000** il

peut être nécessaire de rebroyer le résidu (étape **2100**, non représentée sur la figure 2). La phase liquide issue de la séparation de phase à l'étape **2040** est traitée à la chaux pour précipiter les silicates (étape **2050**). Après une nouvelle séparation de phase (étape **2060**) on récupère le résidu, une boue blanche (étape **2070**). La phase liquide issue de la

5 séparation de phase à l'étape **2060** est une solution aqueuse de soude ; elle est récupérée (étape **2080**) et recyclée en partie dans la solution d'attaque du procédé Bayer. Avantageusement la chaux (**2052**) est introduite sous la forme de lait de chaux.

Selon l'invention ce procédé de prétraitement du résidu d'enrichissement physique de bauxite peut comporter de nombreuses variantes. A titre d'exemple, l'étape de séparation

10 de phase **2060** peut être suivie d'une étape supplémentaire de filtration de la phase liquide (étape non représentée sur la figure 2, désignée ici **2062**). Il peut comprendre un lavage des boues blanches (étape non représentée sur la figure 2, désignée ici **2064**) après l'étape de séparation de phase **2060**, l'eau de lavage étant recyclée à l'étape **1150**. Ces deux variantes peuvent être combinées.

15 Comme cela sera expliqué ci-dessous en détail, la mise en œuvre du résidu prétraité dans le procédé Bayer peut se faire dans la même usine, i.e. avec les mêmes équipements, et selon le même schéma de procédé, que la mise en œuvre de la bauxite enrichie. (La seule exception est l'étape d'évaporation **2210** qui peut être supprimée dans

20 certaines variantes du procédé selon l'invention). Cependant, si l'on utilise pour la mise en œuvre du résidu prétraité les mêmes paramètres opératoires (par exemple la durée, la température et/ou la concentration de la soude) on obtient un résultat différent de celui qui serait obtenu avec une bauxite enrichie, ou avec une bauxite non enrichie. Pour cette raison, dans certains modes de réalisation très avantageux de l'invention, pour certaines

25 étapes du procédé Bayer mises en œuvre avec des résidus prétraités selon l'invention les paramètres opératoires sont modifiées par rapport à un fonctionnement habituel du procédé Bayer.

Les inventeurs ont trouvé que la température de la calcination (étape **2010**) du résidu d'enrichissement physique de bauxite influe fortement sur le rendement d'extraction de l'alumine du résidu prétraité. Selon l'invention cette température de calcination doit être

30 supérieure à 980°C. Pour une température de calcination de 980°C ou inférieure, la kaolinite est activée et n'est pas complètement transformée, elle réagit à la lixiviation (étape **2030**) pour donner un composé insoluble du type zéolite. Pour cette raison une température de calcination supérieure à 990°C est préférée. Selon un mode de réalisation avantageux elle est supérieure à 1 000°C. Pour une température comprise entre 1 010 °C

35 et 1 035 °C la transformation de la kaolinite est totale ; on préfère une température entre 1 020 °C et 1 030 °C. La durée de cette calcination dans cette plage de température entre

980 °C et 1 050 °C peut être comprise entre 15 min et 60 min, de préférence entre 20 min et 45 min. Dans une mode de réalisation avantageux on effectue la calcination à une température comprise entre 1015°C et 1045 °C pendant une durée comprise entre 20 min et 45 min. A titre d'exemple, on calcine pendant 30 minutes à 1030 °C. Cette étape de calcination comprend typiquement une rampe de montée en température et une rampe de refroidissement ; les durées indiquées sont les durées de séjour dans la zone de température indiquée.

Le procédé de calcination est suivi d'une lixiviation qui sera expliquée ci-dessous.

Le résidu prétraité, amélioré qui résulte de ce procédé de calcination – lixiviation (Roast – Leach) peut être introduite tel quel dans le procédé Bayer. Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention le procédé Bayer est modifié. Plus précisément, certains paramètres opérationnels sont modifiés, ce qui permet de réduire sensiblement, entre autres, la consommation d'énergie.

### 15 3.2 Modes de réalisation particuliers

Pour illustrer des modes de réalisation de l'invention, nous précisons ici certaines étapes du procédé de prétraitement.

#### Calcination (étape **2010**)

20 La calcination du résidu d'enrichissement physique de bauxite à l'étape **2010** peut être effectuée dans un four de type rotatif ou statique. Le chauffage progressif permet d'éliminer l'eau d'imprégnation du résidu, puis l'eau de constitution, des phases cristallines présentes dans le résidu, puis d'opérer la transformation de ces phases, aux températures indiquées ci-dessus. Dans ces conditions, on observe que :

- 25 - La silice qui était présente sous forme de silicates est transformée en majeure partie en silice amorphe ;
- Les phases diaspore et boehmite sont transformés en alumine de type « alpha » ;
- Le fer qui était présent sous forme de goethite (FeO(OH)) est, après la calcination, transformé en hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ;
- 30 - Les phases contenant du carbone, des carbonates et du soufre sont dissociées thermiquement sous forme principalement de CO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub> pour la partie volatile.

#### Lixiviation (étape **2030**)

Après la calcination, le résidu calciné est plongé dans une solution de soude (étape **2020**). Cette étape de lixiviation (étape **2030**) permet de solubiliser la silice transformée ainsi que certaines impuretés. La teneur en soude de la phase liquide peut

être comprise entre environ 70 g NaOH/L et environ 160 g NaOH/L, préférentiellement entre environ 90 g/L et environ 150 g NaOH/L, et encore plus préférentiellement entre environ 110 g/L et environ 140 g NaOH/L. A titre d'exemple, une teneur de 129 g NaOH /L a été utilisée avec succès. Cette solution peut être obtenue à partir d'un mélange de soude recyclée et de lessive de soude à 50% dont les quantités sont ajustées pour obtenir la concentration nécessaire pour la lixiviation. Au-dessous de 70 g/L on dissout une fraction trop faible de la silice lixiviable, on a besoin d'un temps de séjour (i.e. d'un temps de contact entre la phase solide et la phase liquide) trop important, et on dilue trop le stock de solution de soude circulant dans les installations du procédé. Au-dessus de 150 g/L le risque de perte d'aluminium par dissolution d'alumine devient significatif. La température de la solution aqueuse de soude est typiquement comprise entre 80 °C et 120 °C ; si la température est trop faible la silice se dissout mal, si la température est trop élevée on tend à dissoudre de l'alumine.

A titre d'exemple, le résidu calciné et la solution de soude (**2010**) peuvent être introduites dans un bac réacteur agité de manière à obtenir une suspension initiale contenant environ 80 kg/m<sup>3</sup> de solide. Une température de réaction d'environ 100°C convient ; le temps de séjour à la température de réaction peut être de l'ordre de 45 mn.

#### 20 Séparation de phases (étape **2040**)

La séparation de phases à l'étape **2040** peut se faire par filtration sur un filtre, du type filtre-presse, alimenté par la suspension issue du réacteur de la lixiviation (**2030**). Le résidu solide est le « résidu calciné lixivié » ou « résidu prétraité » ; une imprégnation résiduelle de liqueur de lixiviation de l'ordre de 10 % massiques est acceptable. La phase liquide est une liqueur chargée en silice dissoute issue lors de la lixiviation (**2030**) ; elle est épurée en ajoutant de la chaux (**2052**). La matière première est avantageusement constituée de chaux vive (CaO) ou de lait de chaux (Ca(OH)<sub>2</sub>). On préfère utiliser une chaux vive à granulométrie fine, contenant au moins 85 % de CaO ; typiquement elle contient entre 85% et 95% de CaO. Le lait de chaux peut être fabriqué par extinction de cette chaux (de l'ordre de 100 kg de CaO/m<sup>3</sup>) avec de l'eau chaude dans un bac réacteur agité.

#### Précipitation des silicates (étape **2050**) et flux des phases

L'étape de précipitation des silicates (étape **2050**) permet de former un silicate de calcium insoluble. La précipitation de la silice peut se faire dans un bac réacteur sous agitation en présence de chaux vive ou de lait de chaux (100 g CaO/L) à 100°C durant 2 heures. Le

rapport stœchiométrique CaO : SiO<sub>2</sub> est avantageusement compris entre 1,1 et 1,5. On obtient typiquement une suspension qui contient, en fin d'opération, de l'ordre de 35 kg/m<sup>3</sup> à 50 kg/m<sup>3</sup> de solide, de préférence entre 39 kg/m<sup>3</sup> et 46 kg/m<sup>3</sup> de solide.

La séparation de phase (étape **2060**) peut se faire avantageusement par décantation de la suspension. Selon l'invention la phase liquide claire (« Over-flow ») est  
5 avantageusement recyclée dans le circuit de soude du procédé, de préférence en partie à la lixiviation (**2030**), et en partie en amont de l'étape de digestion du procédé Bayer (**2120**).

La suspension épaissie (« Under-flow ») constituée de silicate de calcium (typiquement de  
10 600 à 700 kg de solide/m<sup>3</sup>), appelée boue blanche (**2070**), est extraite du décanteur. Elle peut alimenter un filtre, du type filtre à bande, sur lequel s'opère un lavage méthodique (étape **2072**) à l'eau afin de diminuer la concentration de la liqueur d'imprégnation. La boue blanche lavée peut avoir une imprégnation résiduelle de liqueur diluée de l'ordre de 10% ; la concentration en soude de cette liqueur d'imprégnation est typiquement de  
15 l'ordre de 6 à 10 g NaOH /L. La boue blanche est composé d'un hydrate de silicate de calcium dont la composition est proche de celle de la Tobermorite (environ Ca<sub>4,31</sub>Si<sub>5,51</sub>Al<sub>0,5</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub> x 4 H<sub>2</sub>O). Elle peut être dirigée vers un stockage intermédiaire en attente de sa valorisation.

L'eau de lavage des boues de silicates (boues blanches **2070**) récupérées à l'issue de  
20 l'étape **2072** peut rejoindre le circuit de la phase liquide **2080** obtenue à l'étape **2060** pour être utilisé dans l'étape de lixiviation (étape **2030**) et dans le procédé Bayer (étape **2120**). Dans ce dernier cas elle nécessite un réajustement de sa teneur en soude (étape **2110**) qui sera devenue inférieure à la teneur initiale à l'étape **2030** (par exemple 129 g NaOH/l). Ce réajustement est effectué avec l'ajout d'un aliquote de lessive de soude à 50 %.

25 Le prétraitement selon l'invention génère une certaine perte de soude, par occlusion de sodium dans le silicate précipité et par imprégnation des boues blanches. Cette perte doit être compensée par l'ajout de lessive de soude, typiquement à 50 % (étape **2110**). Cependant, comme cela sera expliqué ci-dessous, le procédé Bayer modifié selon l'invention consomme moins de soude que le procédé Bayer traditionnel, ramené à la  
30 tonne d'alumine produite.

La liqueur Bayer est recirculée (étape **2200**) ; elle est constituée d'un mélange de liqueur issue de l'étape de filtration du trihydrate (étape **2180**) ayant subie ou non une concentration par évaporation d'eau (étape **2210**) et ajout de lessive de soude  
35 (étape **2110**).

### 3.3 Signification de la perte au feu

On sait que la perte au feu est un paramètre qui fait partie intégrante de la caractérisation usuelle d'une bauxite ; cette valeur, exprimée en pourcents massiques, figure sur le certificat d'analyse qui accompagne toute livraison de bauxite destinée au procédé Bayer.

5 Elle est déterminée en règle générale par calcination à 1060 °C pendant 2 heures, après un séchage préalable à 105 °C. La calcination de la bauxite conduit toujours à une perte nette de masse, qui est provoquée par le départ de matières volatiles, même s'il peut y avoir des réactions d'oxydation qui, prises isolément, conduisent à une augmentation de masse. Ce départ de matières volatiles résulte de phénomènes physiques (notamment de  
10 la sublimation) et chimiques (notamment la décomposition thermique, telle que la déshydratation, la deshydroxylation et la dissociation thermique, et la réduction). Plus précisément, la perte au feu correspond principalement à l'élimination de l'eau de constitution (i.e. des molécules d'eau qui sont intégrées dans la structure cristallographique), du dioxyde de carbone issu des matières organiques et des  
15 carbonates minéraux, et de certains autres composés volatils, notamment des oxydes de soufre.

Le même raisonnement est applicable aux résidus d'enrichissement physique de la bauxite. La perte au feu d'un tel résidu dépend de sa composition chimique et minéralurgique. Sa valeur est en règle générale inférieure à 20 % massiques, de  
20 préférence inférieure à 18 %, et encore plus préférentiellement inférieure à 16 %. Elle peut être déterminée par simple pesée avant et après la calcination dans les conditions indiquées. On peut également utiliser la thermogravimétrie différentielle, qui permet en plus de caractériser les espèces minérales présentes dans le résidu.

On observe en particulier que la perte au feu du résidu après calcination est en règle  
25 générale inférieure à 0,50 %, et typiquement inférieure à 0,40 %, mais elle augmente légèrement après lixiviation, à cause de la formation de phases hydratées.

### 4. Le procédé Bayer modifié selon l'invention, utilisant le résidu prétraité

La séparation de phase (étape **2040**) permet, de préférence après filtration, de séparer le  
30 solide de la liqueur pour pouvoir utiliser le résidu prétraité dans l'étape de digestion (étape **2120**) du procédé Bayer. Les inventeurs ont fait un certain nombre d'observations qui les ont conduits à modifier certaines étapes du procédé Bayer ; cette modification constitue une caractéristique essentielle de la présente invention.

35 Digestion (étape **2120**)

La digestion consiste à solubiliser les phases alumineuses contenues dans le résidu prétraité dans une liqueur de soude. L'alumine alpha contenue dans le résidu prétraité, qui a été générée lors de la calcination, est solubilisée par la liqueur Bayer à haute température, en même temps que l'alumine soluble préexistante. Cette étape peut être effectuée dans des conditions de température et de pression similaires à celles du procédé Bayer traditionnel, à savoir : une température typiquement comprise entre 250 °C et 270 °C en autoclaves fermés ou en système tubulaire sous pression (environ 50 bars à 60 bars). Le chauffage se fait avantageusement en augmentant progressivement la température jusqu'à la température de réaction. Le temps de séjour à la température de réaction est avantageusement compris entre 30 min et 60 min, de préférence entre 30 min et 50 min, et encore plus préférentiellement entre 35 min et 45 min.

Selon une caractéristique essentielle du procédé selon l'invention on peut utiliser pour la digestion du résidu prétraité une concentration en soude significativement plus faible que celle utilisée pour une bauxite normale dans le procédé Bayer traditionnel. Plus particulièrement, cette concentration est comprise entre 140 g Na<sub>2</sub>O/L et 200 g Na<sub>2</sub>O/L, de préférence entre 155 g Na<sub>2</sub>O/L et 190 g Na<sub>2</sub>O/L, et encore plus préférentiellement entre 160 g Na<sub>2</sub>O/L et 180 g Na<sub>2</sub>O/L. Cette concentration est avantageusement surveillée de manière continue par la mesure de la conductivité électrique de la liqueur ; elle peut faire également l'objet d'une analyse chimique en laboratoire.

Dans un mode de réalisation, les inventeurs ont constaté que malgré un débit circulant plus important de la liqueur d'attaque (12,11 m<sup>3</sup>/t contre 8,52 m<sup>3</sup>/t) dû à une plus faible concentration en soude caustique (162 g/L contre 240 g/L) de la liqueur de digestion les rendements d'extraction de l'alumine restent très élevés ; ils sont supérieurs à 96 % sur alumine moins silice par l'adaptation des paramètres de réglage de l'atelier, par exemple, la saturation de la liqueur (concentration en alumine et R<sub>P</sub> (défini ci-dessous)), l'addition de chaux (8 à 10,4 %) et la température (260 °C).

#### Evaporation (étape **2210**)

A la sortie de la digestion la suspension est détendue, c'est-à-dire elle est ramenée à pression atmosphérique par détentes successives ; cette opération permet d'évaporer une quantité d'eau importante (auto-évaporation).

Puisque le procédé selon l'invention utilise une liqueur Bayer à concentration en soude significativement plus faible que le procédé Bayer traditionnel, la quantité d'eau à évaporer est beaucoup plus faible. Dans certains cas l'évaporation lors de la détente de l'autoclave (étape **2124**) à la digestion (**2120**) est suffisante pour maintenir la concentration de la liqueur d'aluminate recyclée (**2220**) ; l'étape d'évaporation **2210** peut



alors être omise. L'étape d'évaporation **2210** consomme de l'énergie thermique et nécessite un investissement significatif en évaporateurs ; le fait de pouvoir minimiser voire même supprimer cette étape présente un intérêt économique important.

On note que s'il existe des usines exploitant le procédé Bayer traditionnel qui n'effectuent pas l'étape évaporation **1210**, à savoir des usines qui utilisent exclusivement une bauxite  
5 générant une quantité particulièrement faible de boues rouges, la suppression de cette étape serait totalement impossible dans le cas de bauxites à faible rapport A/S digérées avec le procédé Bayer traditionnel.

10 Décantation des boues rouges (étape **2130**)

A la sortie de la digestion la suspension est diluée avec une liqueur d'aluminate provenant du premier étage de lavage des boues rouges à l'étape **2140**. Cette dilution est régulée en fonction de l'entrée d'eau de lavage. Elle permet d'atteindre une concentration de la  
15 liqueur compatible avec la séparation solide-liquide et la cristallisation à l'étape **2160**.

15

La décantation s'effectue dans un appareil nommé « décanteur », bac de grand diamètre (la plupart du temps avec un fond plat ou conique) muni d'une agitation lente permettant la séparation. La décantation est optimisée par l'emploi d'additifs appelés floculant afin  
20 d'augmenter la vitesse de sédimentation des particules solides.

20

Dans le procédé selon l'invention, l'absence de certaines phases comme la goethite, qui a été transformée lors de la calcination de la bauxite à l'étape **2010** et qui est connue pour gêner la floculation, permet de réduire la quantité de floculant employée.

25 Typiquement, la suspension épaissie (Under-flow) est envoyée vers le premier étage de lavage. La liqueur clarifiée (Over-flow) est envoyée vers la filtration dite « de sécurité » qui a pour but d'éliminer les très fines particules de boues afin de garantir une liqueur exempte d'impuretés vers la cristallisation.

30 Lavage des boues rouges (étape **2140**)

Le lavage des boues rouges à l'étape **2140** s'effectue de préférence à contre-courant ; l'eau de lavage est introduite au dernier étage de la chaîne de laveurs. La chaîne de laveurs peut être complétée par une filtration des boues issues du dernier laveur en utilisant un filtre-pressé. L'emploi de floculant permet d'améliorer la sédimentation afin  
35 d'assurer un meilleur lavage des boues.

Les inventeurs ont trouvé qu'avec le résidu prétraité par le procédé selon l'invention, l'ajustement judicieux des principaux paramètres du procédé Bayer, en particulier à l'attaque (temps de séjour, saturation des liqueurs, quantité de chaux ajoutée, etc.) permet de conserver d'excellents rendements de solubilisation de l'alumine (supérieurs à 5 96% sur alumine moins silice) avec des liqueurs d'attaque à faible concentration en soude caustique (de l'ordre de 160 à 170 g/L pour 238 g/L à 240 g/L pour les attaques classiques). Ces résultats et l'amélioration de l'efficacité du lavage des boues permettent de conduire le cycle de la liqueur Bayer à faible concentration en soude caustique, générant une économie importante d'énergie et des coûts de maintenance au niveau de 10 l'atelier d'évaporation. En supprimant l'étape d'évaporation **2210** on fait en plus l'économie de l'investissement dans un atelier d'évaporation dans le cas d'une nouvelle ligne de production.

#### Désilication du lixiviat, traitement des boues blanches

15 L'étape de désilication (**2050**) (appelée aussi « désilication ») par précipitation des silicates génère des boues spécifiques (« boues blanches ») qui n'apparaissent pas dans le procédé Bayer traditionnel. Ces boues sont décantées (étape **2060**). Après séparation (étape **2070**), lavage à l'eau (étape **2072**) et séchage elles peuvent être mises en 20 décharge en tant que déchet ultime, ou éventuellement être valorisées dans des produits utilisables.

#### Bilan de déchets ultimes résultant du procédé selon l'invention

La quantité de boues rouges produites par le procédé Bayer modifié selon la présente invention, en utilisant comme matière première le résidu d'enrichissement physique de 25 bauxite, prétraité par calcination et lixiviation selon l'invention, est comparable à celui d'une bauxite de qualité médiocre. Le bilan total en quantité de résidu ultime, depuis le traitement d'enrichissement physique initial de la bauxite jusqu'à l'obtention de l'alumine par le procédé Bayer à partir du résidu prétraité (en intégrant la quantité de boues blanches générées lors de la désilication du lixiviat) est donc significativement positif. 30 Autrement dit : la quantité de résidus ultimes générés par la valorisation du résidu prétraité (à savoir : les boues rouges et les boues blanches) est significativement moins importante que la quantité de résidu d'enrichissement physique de bauxite engagée dans le procédé selon l'invention, sachant que c'est le mérite du procédé selon l'invention de proposer une méthode pour valoriser dans des conditions économiquement viables un 35 résidu qui était jadis un résidu ultime, à savoir le résidu d'enrichissement physique de bauxite.

##### 5. Avantages du procédé selon l'invention

Comme indiqué ci-dessus, le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages. Son avantage principal est de permettre la mise en œuvre, dans le cadre du procédé  
5 Bayer, des résidus d'enrichissement de bauxites. Ces résidus ne peuvent pas être valorisés dans la production d'alumine par des techniques industrielles connues, et doivent être déposés en décharge. Cela améliore le bilan d'extraction global des bauxites, et en particulier des bauxites à faible rapport A/S.

Ainsi, l'exploitation du procédé selon l'invention permet d'augmenter les gisements  
10 valorisables en bauxite dans la comptabilité (microéconomique ou macroéconomique), en permettant d'utiliser des ressources minérales qui ne peuvent pas être utilisés avec les procédés selon l'état de la technique dans des conditions économiques compétitives. En effet, le procédé selon l'invention permet d'extraire l'alumine de résidus d'enrichissement  
15 physique de la bauxite qui ne peuvent être valorisés de cette manière par des procédés de l'état de la technique. Cela augmente la valeur des gisements de bauxite, et réduit la quantité de résidus qui doivent être mis en décharge sur le site d'extraction minière.

Il est bien évidemment envisageable, et cela rentre dans le cadre de la présente invention, d'alimenter une usine Bayer, dont le procédé a été modifié selon l'invention,  
20 avec des résidus prétraités qui n'ont pas été prétraités sur le même site : ce résidu prétraité peut provenir soit d'une usine de prétraitement séparée (par exemple installée à proximité d'une mine de bauxite, afin de réaliser des économies de coût de transport de la bauxite), soit d'une usine intégrée (unité de prétraitement + unité de Bayer) qui est surcapacitaire en résidu prétraité. Ce premier mode de réalisation avec une unité de  
25 prétraitement séparée n'est cependant pas préféré car la valorisation de la phase liquide chargée de soude issue de l'étape de lixiviation **2040** et du lavage des boues blanches **2072** ne peut dans ce cas pas se faire par recirculation dans la liqueur Bayer.

Un autre avantage est que le prétraitement selon l'invention élimine non seulement le  
30 silicium, mais aussi la quasi-totalité du carbone organique et une grande partie du soufre naturellement contenus dans les résidus. On sait que le carbone organique s'accumule dans la liqueur d'aluminate de soude et une partie peut précipiter sous forme d'oxalate sur le trihydrate. On sait que dans le cas désirable où la concentration en oxalate de la liqueur Bayer est faible, on dispose d'une plus grande latitude pour adapter les paramètres de  
35 l'étape **2160** de décomposition (notamment la température, le temps de séjour et le taux de recyclage des amorces) aux besoins d'obtenir un produit avec une taille de particules,

une distribution de la taille des particules et une forme de cristallites contrôlées. Par ailleurs, le rendement de cette étape de cristallisation est plus élevé si la concentration en oxalate de la liqueur Bayer est faible. On observe ainsi que l'introduction dans le circuit de liqueur Bayer issue de l'attaque de bauxite (voire de Bauxite enrichie) d'une fraction de  
5 liqueur Bayer issue de l'attaque des résidus prétraités selon l'invention ne conduit pas à un accroissement de carbone organique dans la liqueur Bayer. De même, le procédé selon l'invention ne conduit pas à l'augmentation de la teneur résiduelle de l'alumine en fer et silice.

Un autre avantage, déjà mentionné ci-dessus, est la diminution de la quantité d'eau à évaporer à l'étape d'évaporation d'eau (étape **2210**), qui peut être supprimée dans de  
10 nombreux cas. Cela contribue significativement à l'économie d'énergie.

Le procédé selon l'invention comporte une étape supplémentaire de calcination (étape **2010**) qui consomme de l'énergie thermique et de la soude. Cependant, cette soude peut être recyclée en grande partie dans le procédé Bayer et la consommation d'énergie de  
15 l'étape de calcination est quasiment compensée par l'économie faite sur le procédé Bayer.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé de manière avantageuse avec des résidus d'enrichissement physique de bauxites présentant un rapport A/S compris entre 1,3 et 12 et de préférence entre 1,5 et 9. Le rapport A/S des résidus non prétraités est  
20 avantageusement supérieur à 1,5. La limite basse dépend légèrement des considérations technico-économique ; le procédé permettrait de traiter le kaolin (A/S = 1), mais cela ne présente aucun avantage économique.

Sur le plan économique le procédé présente un bilan positif. Par ailleurs, la réduction significative de la quantité de résidus ultimes, qui tendent à avoir une valeur économique  
25 négative, diminue aussi le coût de leur retraitement et stockage. En ce qui concerne les boues blanches (essentiellement des silicates), elles comportent moins de métaux lourds et autres substances potentiellement toxiques (si elles venaient à passer en solution) que les boues rouges ; leur valeur économique n'est pas nécessairement négative. En effet la minéralogie du silicate de calcium sous forme de Tobermorite laisse entrevoir des  
30 applications notamment dans le domaine de la construction.

## Exemples

### 1) Sélection et analyse des résidus

Quatre lots de bauxite (références A, B, C et D) ont été soumis à l'un ou l'autre de deux  
35 procédés physiques d'enrichissement ; ces procédés physiques d'enrichissement

appliqués à ces lots de bauxite sont des procédés industriels connus de l'homme du métier.

Selon un premier procédé physique d'enrichissement, la bauxite est concassée puis tamisée par voie humide sur des cribles vibrants. Les particules les plus fines, très concentrées en silice, sont entraînées par l'eau de lavage et rejetées ; elles forment le résidu (résidus A, B et C) qui sera ensuite traité par le procédé selon l'invention .

Selon un deuxième procédé physique d'enrichissement, la bauxite finement broyée (taille de grain moyenne environ 200  $\mu\text{m}$ ) est flottée en utilisant des adjuvants chimiques pur adsorber les minéraux cibles qui se retrouvent ensuite dans les flottants et sont ainsi séparés du résidu (résidu D) comportant surtout des minéraux silicatés. Les flottants comprennent, adsorbés sur les phases solides, des résidus organiques provenant des adjuvants de flottation.

On a analysé par fluorescence X la composition chimique de ces résidus, ainsi que leur structure cristallographique. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

15

Tableau 1 : Composition chimique des résidus				
Résidu	A	B	C	D
Paramètre				
Perte du feu	16,3	10,6	14,80	12,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,3	40,9	55,50	46,6
SiO <sub>2</sub>	22,86	31,63	12,71	31,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,2	7,5	13,00	4,7
TiO <sub>2</sub>	2,69	2,37	2,31	2,4
CaO	0,19	0,65	0,05	0,19
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,47	0,29	0,2
K <sub>2</sub> O	0,761	2,876	0,25	0,983
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,058	0,036	0,12	0,035
MnO	0,192	0,019	0,25	0,023
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,196	0,176	0,15	0,02
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,056	0,083	0,03	0,031
ZnO	0,034	0,004	0,03	0,004
ZrO <sub>2</sub>	0,095	0,079	0,15	0,077
MgO	0,434	0,537	0,23	0,258
A/S	1,72	1,29	4,37	1,48
Les valeurs sont données en pourcents massiques ; la valeur A/S en rapport massique.				

Résidu	A	B	C	D
Phase				
Gibbsite	36		17	
Boehmite	0		1	3
Diaspore	13	31	46	23
Quartz	17	14	7	2
Kaolinite	3	12	12	55
Muscovite	6	24		8
Chamosite	5	6	1	
Rutile et Anatase	3	2	2	2
Hématite	16	7	13	5
Calcite	0,3	1	0,1	0,3
Autres	0,7	3	20,9	1.7

L'analyse chimique montre des concentrations en alumine assez variables supérieures à 39 %, alors que la teneur en silice varie entre 12 % et 31 %. Le rapport A/S varie de 1,3 à 4,4. L'analyse cristallographique aux rayons X montre que le silicium est présent sous la forme de phyllosilicates comme la kaolinite, la muscovite et la chamosite, et le reste de la silice est sous forme de quartz. L'aluminium est présent sous la forme de diaspore, de boehmite, de gibbsite, et sous la forme de phase combiné avec la silice.

Le résidu A contient une forte quantité d'hydroxyde d'aluminium (49 %), avec une faible proportion de phyllosilicates (14 %), alors que le résidu B contient moins d'hydroxydes d'aluminium (30 %) et une grande quantité de phyllosilicates (42 %) dont la plus grande partie est constituée de muscovite (20 %).

Les résidus A et B ont une forte teneur en quartz (17 % ; 14 %). Le quartz se transforme en quartz  $\beta$  durant la calcination et reste insoluble lors de la lixiviation. La forte teneur en quartz d'une part et le type de phases siliceuses (muscovite) d'autre part font que ces résidus A et B ne sont pas propices pour le procédé selon l'invention, car la fraction d'aluminium récupérable est trop faible pour être économiquement intéressant.

Le résidu C est riche en hydroxyde d'aluminium (54 %) ; il contient peu de phyllosilicates (12,5%), et une teneur en quartz moyenne (7%).

Le résidu D est plus riche en phyllosilicates (64 %) dont la majeure partie est sous forme de kaolinite (55%) ; les hydroxydes d'aluminium sont en faible quantité (26 %) et le quartz est peu présent (2 %). Ces résidus C et D ont été choisis pour être traité par le procédé selon l'invention car ils contiennent une quantité importante de phases siliceuses susceptibles d'être transformées par le traitement thermique en silice soluble.

## 2) Prétraitement des résidus

### 2.1 Première étape de prétraitement des résidus : Calcination

Les résidus C et D ont été broyés (taille moyenne 100 % inférieure à 200  $\mu\text{m}$ ) puis calcinés dans un four moufle préchauffé à une température de 1 030 °C pendant 30 minutes. A la fin de la calcination les résidus ont été refroidis dans un dessiccateur. Le tableau 3 montre la composition des échantillons C et D après calcination. Leur composition chimique a été analysée par fluorescence X, leur structure par diffraction des rayons X, leur teneur en matière volatile (en anglais « loss on ignition », abrégé LOI) par pesée avant et après chauffage à 1060°C.

Tableau 3 : Composition chimique des résidus après calcination		
Résidu	C	D
Paramètre		
Perte du feu	0,30	0,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,40	51,60
SiO <sub>2</sub>	16,48	35,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,10	5,10
TiO <sub>2</sub>	2,60	2,73
CaO	0,45	0,22
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,25
K <sub>2</sub> O	0,29	1,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,04
MnO	0,37	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,24
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,03
ZnO	0,04	0,00
ZrO <sub>2</sub>	0,17	0,09
MgO	0,26	0,31
A/S	3,85	1,47
Perte de masse	14,5	12,5

Les valeurs sont données en pourcents massiques ; la valeur A/S en rapport massique.

10

L'analyse cristallographique du résidu C calciné montre la disparition des phases alumineuses et des phyllosilicates, alors que le quartz, l'hématite ; le rutil et l'anatases sont encore présentes (ainsi qu'une petite quantité de harmunite (CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)). On observe l'apparition d'une phase corindon très marquée.

15 L'analyse cristallographique du résidu D calciné montre entre  $2\theta = 23^\circ$  à  $28^\circ$  une zone correspondant à des phases moins cristallisées : la kaolinite a été transformée pour partie en silice amorphe et en alumines de transition de type gamma. On observe l'apparition

d'une phase silico-alumineuse identifiée comme de la mullite. La transformation de la kaolinite (kaolinite dite 1M) en mullite étant inhabituelle à 1030 °C, on peut penser à la formation d'un composé intermédiaire qui s'est décomposé en mullite à une température inférieure ; il pourrait s'agir de la Dickite (appelée aussi kaolinite-2M, de formule approximative  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) qui se transforme en mullite à une température entre 990 °C et 1020 °C. La proximité des pics de diffraction ne permet pas de différencier ces deux kaolinites. On observe également l'apparition d'une phase corindon, qui résulte de la transformation des hydroxydes d'aluminium. Par ailleurs, on détecte les phases muscovite, quartz, anatase, rutile et hématite.

## 10 2.2 Deuxième étape de prétraitement des résidus : Lixiviation

La lixiviation des résidus calcinés a été effectuée sur une suspension à une température de 100 °C pendant 60 minutes, avec une solution de soude pure (NaOH = 130 g/L) pour un volume de suspension de 500 mL. La charge de résidu était de 90 g/L pour le résidu calciné C, et de 30 g/L pour le résidu calciné D. La suspension ainsi obtenue a été maintenue pendant une heure à 100 °C, et a ensuite été filtrée sur un filtre Millipore à membrane (5 µm). Le filtrat a été conservé à l'étuve à 90 °C, un aliquote a été prélevé pour analyse. Le résidu est le résidu calciné et lixivié ; il a été lavé et séché.

Le tableau 4 donne l'analyse chimique des résidus calcinés lixiviés, obtenue par fluorescence X.

Résidu	C	D
Paramètre		
Perte du feu	1,00	2,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66,70	64,60
SiO <sub>2</sub>	10,86	16,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,50	8,10
TiO <sub>2</sub>	2,84	4,32
CaO	0,45	0,42
Na <sub>2</sub> O	0,41	1,90
K <sub>2</sub> O	0,08	0,70
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,06
MnO	0,38	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,13
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,04
ZnO	0,04	0,01
ZrO <sub>2</sub>	0,18	0,14
MgO	0,31	0,49
A/S	6,14	3,93
Perte de masse	12,3	23,3



Les valeurs sont données en pourcents massiques ;  
la valeur A/S en rapport massique.

On observe que le résidu issu de la lixiviation a été enrichi en aluminium, car le rapport A/S est passé de 3,9 à 6,1 pour le résidu C, et de 1,5 à 3,9 pour le résidu D.

La perte de masse confirme que la lixiviation a bien éliminé la majeure partie de la silice amorphe. Les valeurs de la perte au feu, supérieures après lixiviation par rapport à au résidu calciné, montrent la formation de phases hydratées. On constate un recombinaison des phases dissoutes en silico aluminat de sodium de type zéolithe ( $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{SiO}_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Le résidu D présente une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  plus importante indiquant qu'il y a dans sa composition du silico aluminat de sodium.

10 Le tableau 5 donne l'analyse chimique du lixiviat, obtenue selon les éléments par ICP ou chromatographie. Le lixiviat contient de la silice ; une petite partie de l'alumine a également été solubilisée.

Tableau 5 : Analyse chimique du lixiviat		
Lixiviat	C	D
Paramètre		
$\text{Na}_2\text{O}$ ctb	96,50	95,70
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,00	2,90
$\text{Na}_2\text{O}$ cbtée	7,10	8,80
$\text{Na}_2\text{O}$ totale	103,6	104,5
$\text{SiO}_2$	5,06	7,38
CaO	0,003	0,004
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,038	0,025
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,070	0,030
Cl	0,059	0,034
La composition est indiquée en g/L		

15 Le tableau 6 donne le résultat net de la lixiviation. On note que le taux de dissolution de la silice du résidu C est proche du maximum atteignable (43 %) : après lixiviation il ne reste pratiquement plus de quartz, et il y a eu peu d'incorporation de soude et peu de dissolution d'alumine.

Le taux de dissolution de la silice du résidu D indique que 75 % de la silice des phyllosilicates ont été éliminée. Il y a une forte solubilisation d'alumine (19,3 %).

Lixiviat	C	D
Paramètre		
Résidu calciné utilisé [g]	90,00	30,00
Résidu calciné et lixivié [g]	78,75	19,33
Perte de masse [g]	11,25	10,67
Perte de masse [%]	12,50	35,57
Solubilisation SiO <sub>2</sub> [%]	42,34	63,80
Solubilisation Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	2,10	19,33
Incorporation Na <sub>2</sub> O [%]	0,41	1,90

Le diffractogramme aux rayons X montre que les phases encore présentes dans le résidu C calciné et lixivié sont le quartz, l'hématite, le rutile, l'anatase, la muscovite et le corindon. Dans le résidu D on observe ces mêmes phases, mais aussi de nouvelles phases, comme la mullite et la kaolinite-1A.

C'est à cause du taux de kaolinite très important (55 %) dans le résidu brut D que la charge à la lixiviation avait été réduit par rapport au résidu C, car la transformation de la kaolinite s'est avérée incomplète dans les conditions de calcination appliquées en l'occurrence. L'incorporation de soude (1,9 % Na<sub>2</sub>O) montre qu'un silicoaluminate de sodium s'est formé (environ 8 %). Vraisemblablement les conditions de calcination n'ont pas permis la transformation de la métakaolinite, qui s'est recombinaée avec la soude pour former une zéolithe. Un essai avec une plus haute charge en résidu D calciné (90 g/L) a confirmé la présence d'une phase silico alumineuse qui se combine avec la soude pour former un silicoaluminate de sodium (45 %), d'où une moindre performance du procédé de prétraitement des résidus : le taux de désilication tombe alors à 33 %.

### 2.3 Désilication du lixiviat

Le lixiviat contenant la silice dissoute a été traité par du lait de chaux en excès (150%) à 100 g/L de CaO et avec du CaO solide. Le lait de chaux a été préparé sous agitation à 70 °C pendant 90 min puis à 85 °C pendant 60 min. Cette désilication est effectuée sous agitation durant 2 h à une température de 100 °C. La silice précipite sous forme de silicates de calcium. Le rendement de désilication atteignable se situe entre 80% et 90%.

Les silicates obtenus sont composés en majeure partie de Tobermorite (68%) et de produits calciques (Calcite, Portlandite). La Tobermorite présente la formule approximative Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub> x 4 H<sub>2</sub>O.

Après lavage est séchage ces silicates être valorisés par exemple comme base dans la fabrication de matériaux pour le secteur du bâtiment et de la construction, notamment dans des ciments, plaques isolantes etc.

### 3. Utilisation du résidu prétraité dans le procédé Bayer

5

#### 3.1 Essais de digestion des résidus prétraités

On a testé les résidus prétraités afin de déterminer la solubilité de l'alumine par le procédé Bayer et de déduire les consommations spécifiques de minerai, de soude et de chaux pouvant être atteinte avec ces résidus.

10

Le résidu prétraité (i.e. calciné et lixivié) a été attaqué sous pression dans un autoclave de 150 mL à 260 °C par un aluminat de soude concentré (appelé par l'homme du métier : liqueur d'attaque) dont la composition a été la suivante :

15  $\text{Na}_2\text{O}$  ctq 169,8 g/L ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  94,07 g/L ;  $\text{SiO}_2$  1,1 g/L ;  $\text{Na}_2\text{O}$  cbtée 12,8 g/L  
 $R_p = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$  ctq = 0,554.

A la charge de résidu a été ajoutée de la chaux sous forme de lait de chaux (pour obtenir le lait de chaux, la chaux vive est éteinte et broyée avec un aluminat concentré à faible  
20  $R_p$ ) pour assurer la catalyse de la dissolution du corindon et diminuer l'incorporation de soude dans le résidu final. Le temps de séjour à la température d'attaque a été fixé à 40 min. La charge de résidu a été définie pour une saturation visée de  $R_p = 1.10$  ( $R_p = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$  ctq) à la fin de l'attaque en considérant que le de rendement de solubilisation sur l'alumine extractible est de 100 %.

25

Les charges de résidu utilisées pour l'attaque par le procédé Bayer ont été :

Résidu prétraité C : 114 g/L de suspension ; Résidu prétraité D : 128 g/L de suspension.

Après l'attaque du résidu dans les conditions décrites ci-dessus les boues rouges (i.e. les résidus solides résultant de l'attaque) ont été rapidement séparées de la liqueur puis  
30 lavées, séchées et analysées. La liqueur concentrée a été stabilisée et analysée. Le tableau 7 montre l'analyse des boues (résultats obtenus par fluorescence X).

Boue issue du résidu prétraité		C	D
Paramètre			
Perte au feu [%]		11,80	9,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]		21,50	24,10
SiO <sub>2</sub> [%]		14,45	22,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]		21,30	9,30
TiO <sub>2</sub> [%]		3,68	4,86
Na <sub>2</sub> O [%]		9,92	12,47
CaO [%]		15,24	15,55
CaO / SiO <sub>2</sub>		1,055	0,686
Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>		0,687	0,550
Chaux ajoutée (calculé) CaO [%]		11,80	13,64

5

Le diffractogramme aux rayons X des boues issus de l'attaque Bayer du résidu C prétraité fait apparaître la présence d'une phase corindon, et aussi la présence d'une phase de cancrinite ( $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 1/3(2\text{NaCl})$ ) résultat de l'insolubilisation de la soude sous forme de silicoaluminat de sodium. On observe également la présence de katoite qui est un aluminat de calcium. Il y a aussi des traces de quartz, de portlandite et de goethite. Des phases grenat comme l'aluminat tricalcique ( $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'hydrogrenat ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)$ ) ne sont pas détectées.

15 Le diffractogramme aux rayons X des boues issus de l'attaque Bayer du résidu D prétraité montre la présence d'une phase corindon, de la cancrinite, ainsi que de la sodalite ( $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 1/3(2\text{NaCl})$ ) ; par ailleurs, la katoite est accompagnée d'une autre phase calcique de type portlandite. On retrouve également de l'hématite et de l'anatase.

On a également analysé les liqueurs Bayer résultant de la digestion des résidus prétraités.

20

Liqueur Bayer	Résidu prétraité C	Résidu prétraité D
Paramètre		
Na <sub>2</sub> O ctb	161,7	158,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174,2	177,3
R <sub>p</sub>	1,077	1,120
SiO <sub>2</sub>	0,99	0,72
Na <sub>2</sub> O cbtée	7,5	7,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,013	0,006
La composition est indiquée en g/L		

Les teneurs en fer (13 mg/l ; 6 mg/L) et en silice (1 g/L ; 0,7 g/L) sont celles que l'on retrouve classiquement dans les aluminates issus du traitement de bauxites par le procédé Bayer.

On a calculé le rendement de solubilisation de l'alumine obtenu après attaque par le procédé Bayer : Le rendement sur  $Al_2O_3 - SiO_2$  est de 90,23 % pour le résidu C, et de de 97,41 % pour le résidu D. Le rendement sur  $Al_2O_3$  total est de 75,04 % pour le résidu C, et de de 67,28 % pour le résidu D.

Les rendements obtenus montrent que les résidus modifiés par un prétraitement comprenant une calcination et une lixiviation peuvent être avantageusement utilisés pour la production d'alumine par le procédé Bayer. L'alumine du résidu d'enrichissement physique de la bauxite, qui était combinée à la silice, est extraite en grande partie et vient augmenter la quantité d'alumine extractible. La quantité d'alumine extractible passe de 90% à 95% de l'alumine totale dans le cas du résidu C et de 46% à 84% dans le cas du résidu D. L'attaque Bayer a permis de solubiliser environ 79% à 80% de l'alumine extractible des résidus C et D.

### 3.2 Conclusions

Les exemples ci-dessus montrent que le procédé selon l'invention permet l'utilisation des résidus d'enrichissement physique de la bauxite en modifiant leurs caractéristiques cristallines, les rendant ainsi utilisables par un procédé Bayer ajusté à ce résidu prétraité.

On note en particulier :

Pour le résidu de lavage C :

- Le traitement thermique du résidu C brut de lavage, a permis de transformer la totalité de la kaolinite et d'éliminer 98% de la silice combinée.
- La présence de 7% de quartz, qui passe en majeure partie en solution (90%) et se combine pour former un silicoaluminate de sodium insoluble, diminue le rendement de l'attaque du procédé Bayer.
- La production d'alumine avec ce type de résidu prétraité réduit la quantité de résidus produite par le procédé Bayer de 16% par rapport à l'utilisation de ce résidu sans prétraitement.

Pour le résidu de flottation D :

- Le résidu brut de flottation D, qui contient 55% de kaolinite et très peu de quartz, est plus difficile à traiter à cause de sa forte teneur en phyllosilicates (63%).

- Le traitement thermique doit être augmenté pour éviter de produire une phase susceptible de se recombinaison avec la soude dans les conditions de lixiviation.
- La silice combinée est éliminée à 70%. Le rendement d'attaque du procédé Bayer est limité par la formation de silico aluminate de sodium provenant essentiellement des silicates restants solubilisés et recombinaison.  
5
- La quantité de chaux nécessaire pour effectuer la désilication des lixiviats, compte tenu de la quantité de silice dissoute à insolubiliser, est importante. La quantité de silicates produits est de 1,07 t/t de résidu calciné et lixivié.
- Les résidus finaux de l'attaque du procédé Bayer représenteraient 59% de la  
10 masse de résidu prétraité brut utilisée.
- Le traitement thermique permet d'éliminer les matières organiques imprégnant le résidu et provenant des adjuvants de flottation.

Les performances du procédé Bayer adapté à ces résidus prétraités sont conformes à celles obtenues sur des bauxites naturelles diasporiques présentant un rapport A/S  
15 équivalent.

La solubilisation du corindon durant l'attaque par le procédé Bayer, en présence d'une quantité de chaux suffisante, se situe entre de 75% et 85%.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de trihydrate d'alumine ou d'alumine à partir d'un résidu d'enrichissement physique de bauxite, ledit résidu d'enrichissement physique ayant été prétraité par un procédé comprenant une calcination (2020) et une lixiviation (2030), pour obtenir un résidu dit prétraité, ledit procédé comprenant les étapes de :
  - (a) Traitement (2120) dudit résidu prétraité avec une solution aqueuse de soude à une température d'au moins 100 °C, ladite solution aqueuse de soude présentant une concentration comprise entre 100 g Na<sub>2</sub>O/L et 220 g Na<sub>2</sub>O / L, de préférence entre 140 g Na<sub>2</sub>O/L et 200 g Na<sub>2</sub>O / L, plus préférentiellement entre 155 g Na<sub>2</sub>O/L et 190 g Na<sub>2</sub>O / L, et encore plus préférentiellement entre 160 g Na<sub>2</sub>O/L et 180 g Na<sub>2</sub>O / L ;
  - (b) Séparation (2130) du résidu solide de la phase liquide ;
  - (c) Cristallisation du trihydrate d'aluminium (2160) par ajout de germes (2170) ;
  - (d) Séparation (2180) du trihydrate d'aluminium cristallisé de la phase liquide,
  - (e) optionnellement, la calcination (2194) du trihydrate d'aluminium obtenu à l'étape (d) pour obtenir l'alumine (2196).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température à l'étape (a) est comprise entre 150 °C et 350 °C, de préférence entre 200 °C et 300 °C, plus préférentiellement entre 220 °C et 280 °C, et encore plus préférentiellement entre 250 °C et 270 °C.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit résidu prétraité présente un rapport massique de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> supérieur à 3,0, de préférence supérieur à 4,0, et encore plus préférentiellement supérieur à 5,0.
4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit résidu prétraité présente une teneur massique en alumine supérieure à 50 %, préférentiellement supérieure à 55 %, et encore plus préférentiellement supérieure à 60 %.
5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit résidu prétraité présente une teneur massique en silice inférieure à 20 %, préférentiellement inférieure à 15 %, et encore plus préférentiellement inférieure à 14 %.
6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit résidu prétraité présente une perte au feu inférieure à 5 %, de préférence inférieur à 3 % et encore plus préférentiellement inférieur à 2,5 %.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit résidu prétraité présente un taux massique de diaspore inférieur à 3 %, et un taux massique de kaolinite inférieur à 3 %.
8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel on réintroduit (2220) la phase liquide issue de l'étape (d) dans la solution aqueuse de soude utilisée à l'étape (a).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit résidu prétraité a été prétraité par calcination (2020) à une température comprise entre 980 °C et 1050°C, et de préférence entre 990 °C et 1040 °C, et encore plus préférentiellement entre 1000°C et 1040 °C.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit résidu prétraité a été prétraité par lixiviation (2030) avec une solution aqueuse de soude.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :
  - (i) Un enrichissement physique d'une bauxite pour obtenir une bauxite enrichie et ledit résidu d'enrichissement physique de bauxite,
  - (ii) ledit prétraitement dudit résidu d'enrichissement physique de bauxite, comprenant successivement :
    - une calcination (2010),
    - une lixiviation (2030) avec une solution aqueuse de soude,
    - la séparation (2040) du solide de la phase aqueuse de lixiviation, ledit solide séparé représentant ledit résidu prétraité,
  - (iii) Un traitement dudit résidu prétraité par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit résidu présente avant prétraitement un rapport de  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  compris entre 1 et 7, de préférence compris entre 1 et 5,5, encore plus préférentiellement compris entre 1 et 4, et le plus préférentiellement compris entre 1 et 3.
13. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, comprenant :
  - une unité de prétraitement des résidus d'enrichissement physique de bauxite par calcination et lixiviation, permettant de transformer un résidu en résidu prétraité ;  
et



- une unité de fabrication d'alumine à partir dudit résidu prétraité pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,

caractérisée en ce que :

- ladite unité de prétraitement comprend
    - au moins un four de calcination pour calciner le résidu,
    - au moins une unité de lixiviation pour lixivier le résidu calciné avec une solution aqueuse de soude dite « solution de lixiviation », et
    - au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le résidu calcinée et lixiviée de ladite solution de lixiviation ;
  - ladite unité de fabrication d'alumine à partir dudit résidu prétraité comprend
    - au moins une enceinte pour traiter le résidu prétraité avec une solution aqueuse de soude dite « liqueur Bayer » à une température d'au moins 100°C,
    - au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le résidu solide de ladite liqueur Bayer ;
    - au moins une unité de cristallisation pour cristalliser du trihydrate d'aluminium à partir de ladite liqueur Bayer par ajout de germes de trihydrate d'aluminium ;
    - au moins une unité de séparation solide – liquide pour séparer le trihydrate d'aluminium cristallisé de ladite liqueur Bayer ;
    - optionnellement au moins une unité de calcination pour transformer ledit trihydrate d'aluminium en alumine.
14. Installation selon la revendication 13, caractérisée en ce que ladite liqueur Bayer issue de ladite unité de séparation solide – liquide pour séparer le trihydrate d'aluminium cristallisé de ladite liqueur Bayer est recirculée vers l'étape de digestion (2120).

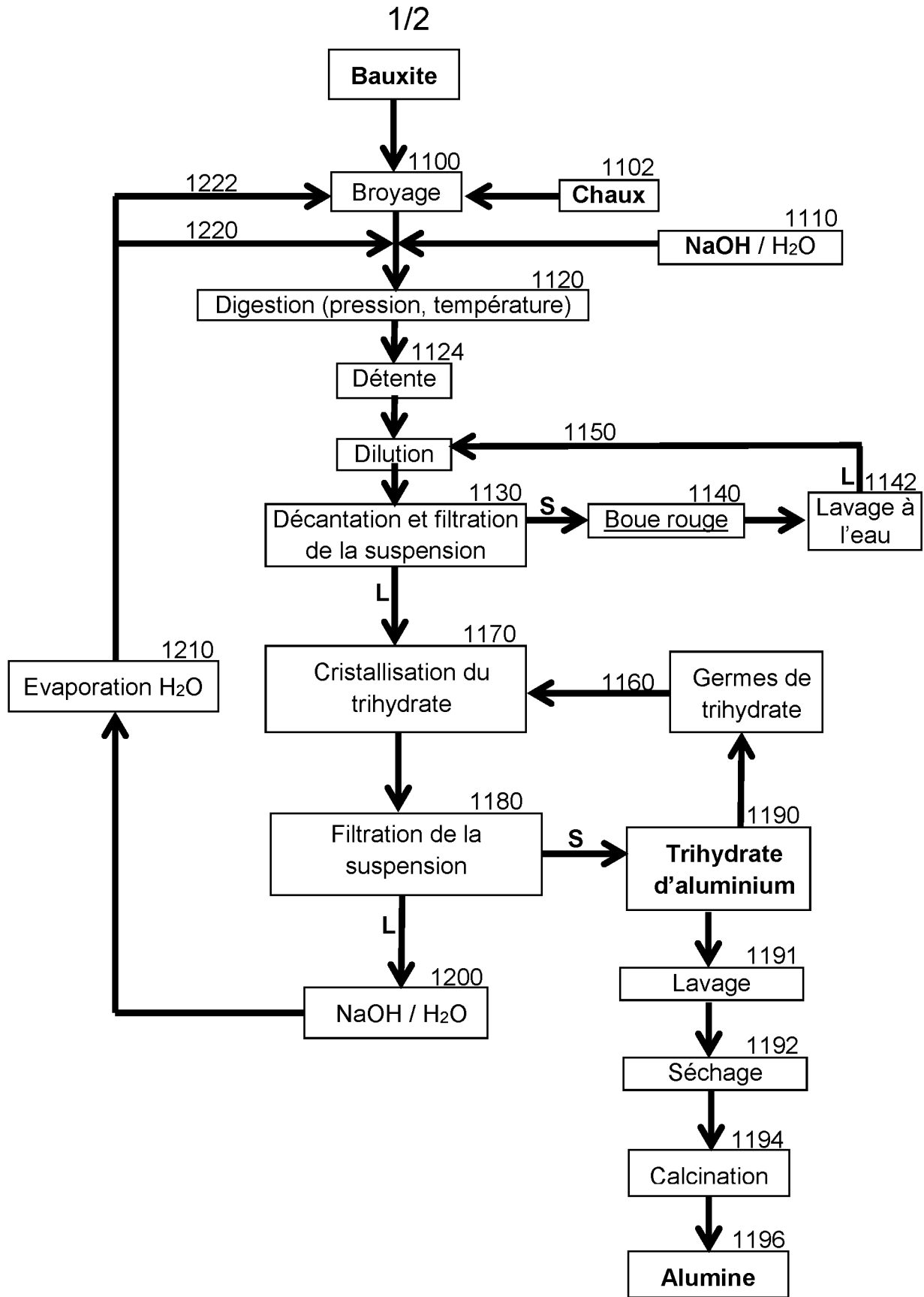


Figure 1

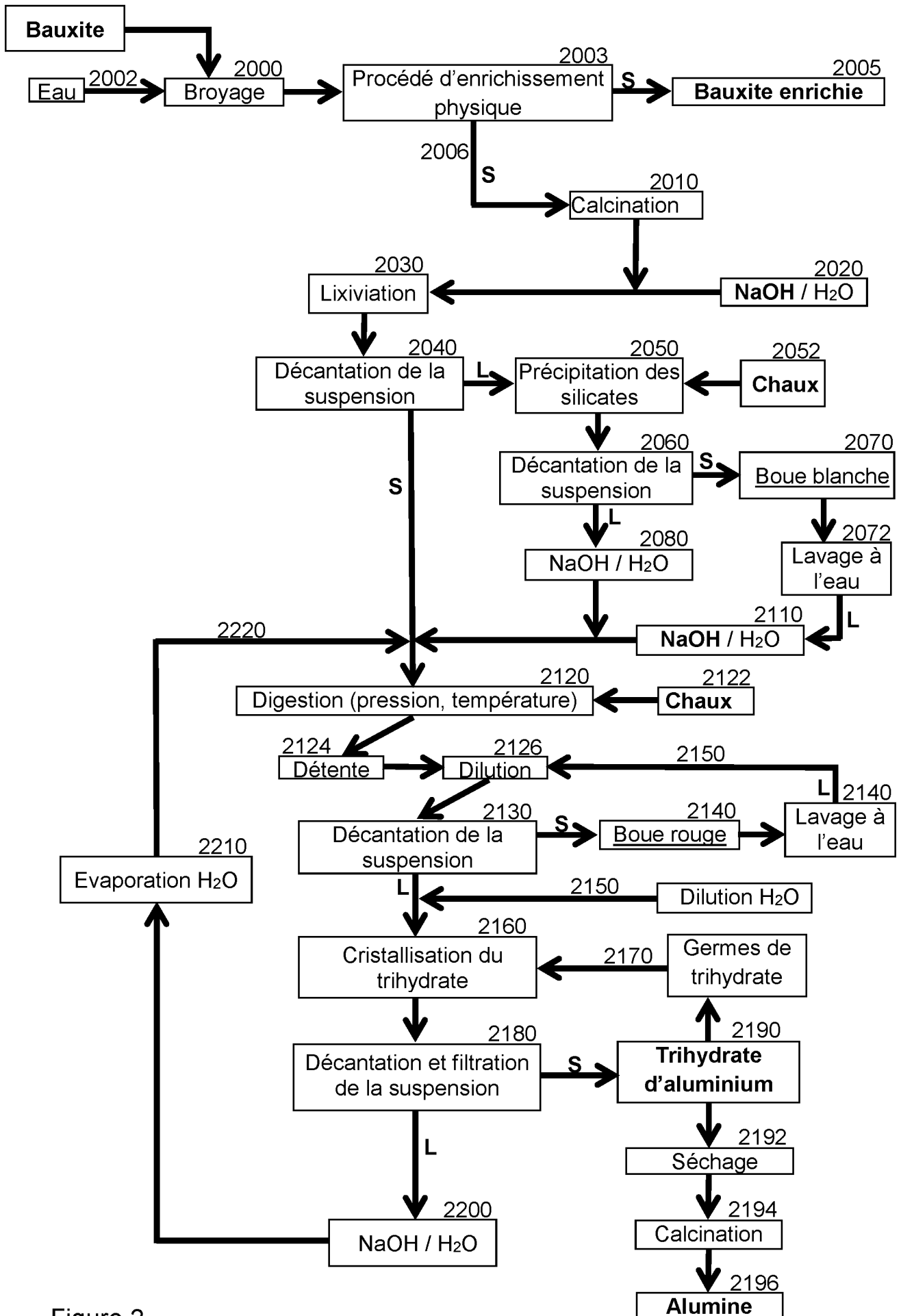


Figure 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2020/000146**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C01F 7/06</i> (2006.01) <i>i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01F		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4614641 A (GRUBBS DONALD K [US]) 30 September 1986 (1986-09-30) figure 1 page 4, line 54 - page 6, line 47	1-14
A	W WULANDARI ET AL. "A study of bauxite tailing quality improvement by reverse flotation" <i>I O P CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING</i> , GB, Vol. 285, 30 January 2018 (2018-01-30), page 012025 DOI: 10.1088/1757-899X/285/1/012025 ISSN: 1757-8981, XP055657657 abstract	1-14
X	CN 104163445 A (ALUMINUM CORP OF CHINA LTD) 26 November 2014 (2014-11-26) cited in the application paragraphs [0021] - [0036]	13,14
X	CN 101913615 B (AIFANG PAN) 25 April 2012 (2012-04-25) abstract; claims 1,2,7	13,14
A	WO 2005123591 A1 (PECHINEY ALUMINIUM [FR]; TIZON ERIC [FR]; FRYNS CLOTILDE [FR]) 29 December 2005 (2005-12-29)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>08 July 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 July 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Stratford, Katja</b> Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2020/000146**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SMITH ET AL. "The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes" <i>HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 98, No. 1-2, 24 August 2009 (2009-08-24), pages 162-176, [retrieved on 2009-04-24] DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2009.04.015 ISSN: 0304-386X, XP026172174	1-14
.....		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2020/000146**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4614641	A	30 September 1986	NONE			
CN	104163445	A	26 November 2014	NONE			
CN	101913615	B	25 April 2012	NONE			
WO	2005123591	A1	29 December 2005	AU	2005254281	A1	29 December 2005
				BR	PI0511191	A	04 December 2007
				CN	1956925	A	02 May 2007
				EP	1751059	A1	14 February 2007
				FR	2870535	A1	25 November 2005
				UA	91977	C2	27 September 2010
				US	2007178041	A1	02 August 2007
				WO	2005123591	A1	29 December 2005

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE                  INV. C01F7/06                  ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)                  C01F</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)                  EPO-Internal</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 614 641 A (GRUBBS DONALD K [US]) 30 septembre 1986 (1986-09-30) figure 1 page 4, ligne 54 - page 6, ligne 47 -----	1-14
A	W WULANDARI ET AL: "A study of bauxite tailing quality improvement by reverse flotation", I O P CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 285, 30 janvier 2018 (2018-01-30), page 012025, XP055657657, GB ISSN: 1757-8981, DOI: 10.1088/1757-899X/285/1/012025 abrégé ----- -/--	1-14
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>		<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p>		
<p>"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)</p>		
<p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>		
<p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p>		
<p>8 juillet 2020</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>22/07/2020</p>
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2                  NL - 2280 HV Rijswijk                  Tel. (+31-70) 340-2040,                  Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Stratford, Katja</p>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 104 163 445 A (ALUMINUM CORP OF CHINA LTD) 26 novembre 2014 (2014-11-26) cité dans la demande alinéas [0021] - [0036] -----	13,14
X	CN 101 913 615 B (AIFANG PAN) 25 avril 2012 (2012-04-25) abrégé; revendications 1,2,7 -----	13,14
A	WO 2005/123591 A1 (PECHINEY ALUMINIUM [FR]; TIZON ERIC [FR]; FRYNS CLOTILDE [FR]) 29 décembre 2005 (2005-12-29) -----	1-14
A	SMITH ET AL: "The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes", HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL, vol. 98, no. 1-2, 24 août 2009 (2009-08-24), pages 162-176, XP026172174, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2009.04.015 [extrait le 2009-04-24] -----	1-14



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/000146

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4614641	A	30-09-1986	AUCUN
-----			
CN 104163445	A	26-11-2014	AUCUN
-----			
CN 101913615	B	25-04-2012	AUCUN
-----			
WO 2005123591	A1	29-12-2005	AU 2005254281 A1 29-12-2005
			BR PI0511191 A 04-12-2007
			CN 1956925 A 02-05-2007
			EP 1751059 A1 14-02-2007
			FR 2870535 A1 25-11-2005
			UA 91977 C2 27-09-2010
			US 2007178041 A1 02-08-2007
			WO 2005123591 A1 29-12-2005
-----			