

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 581 397

(21) N° d'enregistrement national :

85 18326

(51) Int Cl^{*} : C 22 B 26/20, 5/04.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 11 décembre 1985.

(30) Priorité : US, 2 mai 1985, n° 729,536.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 45 du 7 novembre 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : ALUMINUM COMPANY OF AMERICA.
— US.

(72) Inventeur(s) : Roy A. Christini et Marilyn D. Ballain.

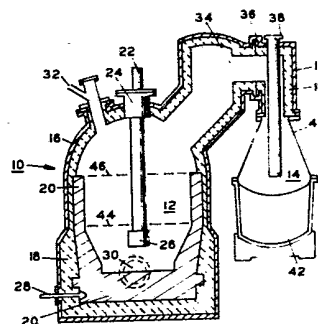
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Hirsch.

(54) Procédé de réduction thermique de préparation de calcium avec utilisation d'aluminium comme réducteur.

(57) On prépare du calcium par un procédé de réduction
thermique dans un système réaction-condensation possédant
une zone de réaction et une zone de condensation.

Selon le procédé, on met un agent de réduction en contact
pour le faire réagir dans la zone de réaction avec au moins une
scorie partiellement fondue pour préparer la vapeur de calcium.
On fait passer la vapeur de calcium de la zone de réaction à la
zone de condensation et on l'y condense.



FR 2 581 397 - A1

D

PROCEDE DE REDUCTION THERMIQUE DE PREPARATION DE CALCIUM AVEC
UTILISATION D'ALUMINIUM COMME REDUCTEUR

La présente invention a pour objet la préparation de calcium par
5 réduction thermique de l'oxyde de calcium en présence d'une scorie
d'oxyde fondu. La présente invention a plus particulièrement pour objet
la préparation de calcium par mise en contact ou en réaction d'un agent
réducteur à base d'aluminium avec une scorie fondue d'oxyde de calcium-
aluminium ou avec de l'oxyde calcium en présence de cette scorie.

10 On connaît plusieurs procédés de préparation du calcium par
réduction thermique. Ces procédés opèrent généralement par réaction de
l'oxyde de calcium à l'état solide avec un agent réducteur métallique,
par exemple du silicium ou de l'aluminium ou leurs mélanges ou leurs
alliages.

15 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 464 767 de Pidgeon et
col. (ci-après désigné sous le nom de procédé Pidgeon) décrit un procédé
de réaction à l'état solide pour la préparation du calcium. Dans la mise
en oeuvre de ce procédé, on mélange du minerai d'oxyde de calcium
finement broyé, de préférence de la pierre à chaux en teneur élevée en
20 calcium, avec de l'aluminium finement broyé et on le moule en petites
briquettes denses dont la densité est d'environ 2,2. Dans un mode de
réalisation préféré, un excès par rapport à la quantité théorique
d'aluminium requise pour réduire l'oxyde de calcium (c'est-à-dire un
excès de 5 à 20%) est mélangé aux briquettes. On charge les briquettes
25 dans une cornue chauffée au gaz ou à l'électricité possédant une zone de
réaction et une zone de condensation refroidie à l'eau. La cornue est
évacuée et chauffée de façon à ce que la température de la zone de
réaction soit d'environ 1170°C. Typiquement, la pression dans la zone de
réaction est inférieure à 10 μ m (c'est-à-dire 1,33 Pa). Dans ces condi-
30 tions, l'aluminium réagit avec le minerai d'oxyde de calcium pour

produire de la vapeur de calcium que l'on conduit dans la zone de condensation où elle se condense sous une forme solide.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 448 000 de Kemmer décrit un autre procédé de réaction thermique faisant usage d'une réaction à l'état solide. Ce procédé est décrit dans le contexte de la préparation du magnésium, mais il est mentionné que le procédé est tout aussi bien applicable au calcium et à d'autres métaux alcalino-terreux. Le procédé utilise l'aluminium comme agent réducteur, mais il nécessite également l'addition d'un agent de modération dans la zone de réaction. Cet agent de modération est constitué de nitrure d'aluminium, d'un mélange de nitrure d'aluminium, de carbure d'aluminium et d'oxyde d'aluminium ou d'un mélange de ferrosilicium, de nitrure d'aluminium, de carbure d'aluminium et d'oxyde d'aluminium. Dans un mode de réalisation de ce procédé, on utilise comme agent de réduction et agent de modération combinés "la masse que l'on obtient en fondant et en coulant ultérieurement l'aluminium ou des alliages d'aluminium" pourvu que cette masse contienne environ 0,5% à 10% en poids de nitrure d'aluminium.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 240 825 de Tamas décrit un autre procédé de réduction thermique à l'état solide pour la préparation de calcium. Selon ce procédé, de la pierre à chaux calcinée est réduite sous une pression inférieure à 1330 Pa et à une température de 1300 à 1600°C par un agent de réduction contenant du silicium et de l'aluminium dans un rapport pondéral de 4/1 à 1/1 dans lequel la quantité totale de silicium et d'aluminium dans l'agent de réduction peut varier entre 50 et 100% en poids. On applique de 100 à 200 parties en poids de l'agent de réduction pour transformer de 700 à 1000 parties en poids de pierre à chaux calcinée. Le procédé donne comme sous-produit du ciment au lieu d'une scorie inutilisable.

On prépare actuellement à l'échelle commerciale le calcium par des procédés à l'état solide semblables au procédé Pidgeon décrit ci-dessus. Les cornues dans lesquelles on prépare le calcium sont relativement petites et, de ce fait, les rendements par cornues sont plutôt faibles. Il en résulte qu'un nombre significatif de cornues sont nécessaires pour une production commerciale. En outre, le fonctionnement et l'entretien de ce nombre de cornues nécessite une main d'oeuvre importante.

Il serait, par conséquent, très apprécié de disposer d'un procédé à rendement plus élevé et nécessitant moins de main d'oeuvre pour préparer du calcium.

Un objet de la présente invention est de donner un procédé de préparation du calcium à l'état liquide par réduction thermique. Un autre but de la présente invention est de donner un procédé de réduction thermique à l'état liquide pour la préparation du calcium qui utilise un agent de réduction de faible prix, mais extrêmement réactif. Un autre objet de la présente invention est de donner un procédé de rendement élevé nécessitant peu de main d'oeuvre pour la préparation du calcium que l'on puisse mettre en oeuvre dans des installations de production utilisées de façon classique pour la préparation du magnésium. Un autre but de la présente invention est encore de donner un procédé de préparation de calcium de haute pureté pour des marchés spéciaux.

En accord avec ce but et avec d'autres buts encore, la présente invention a pour objet un procédé de réduction thermique de préparation du calcium utilisant une réaction à l'état liquide dans un système réaction-condensation présentant une zone de réaction et une zone de condensation. Selon ce procédé, une scorie contenant de l'oxyde de calcium disposée dans la zone de réaction est, de préférence, mise en contact avec un agent de réduction contenant de l'aluminium à une température maintenue entre 1500 et 1800°C et à une pression inférieure à 6650 Pa afin de produire de la vapeur de calcium. Cette vapeur de calcium est ensuite transportée de la zone de réaction à la zone de condensation où elle se condense et où on la recueille.

La scorie doit être préparée de façon à contenir de 50 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 25 à 45% en poids d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 5% en poids d'impuretés. On maintient, de préférence, la composition de la scorie de façon à ce qu'elle contienne de 50 à 63% en poids d'oxyde de calcium et de 34 à 47% en poids d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 3% en poids d'impuretés.

L'agent de réduction à base d'aluminium auquel on se réfère ci-dessus est, de préférence, obtenu par utilisation de particules bon marché de mousse d'aluminium ou de grenailles d'aluminium ayant une faible teneur en poussière. Les particules doivent avoir une dimension, un poids et une configuration tels que lorsqu'on les introduit dans la zone de réaction, une portion importante de l'aluminium des particules réagisse ou entre au contact de la scorie fondue pour produire la vapeur de calcium.

En vue de faciliter la compréhension de l'invention, un appareil dans lequel on peut mettre le procédé en pratique est illustré sur la figure unique et elle est suivie d'une description détaillée du procédé.

Toutefois, il n'est pas souhaité que l'invention soit limitée au mode de réalisation particulier décrit ou utilisé en connexion avec l'appareil représenté. Diverses variantes sont envisagées telles que peut les concevoir un spécialiste de la technique à laquelle se rapporte l'invention.

La figure unique est une section transversale en élévation schématique d'un appareil que l'on peut utiliser pour préparer du calcium par le procédé selon la présente invention.

Comme utilisé dans la présente, le terme "mousse d'aluminium" ou encore de "mousse" tel qu'utilisé dans la présente description signifie la couche d'oxydes, contenant du métal piégé, qui se forme à la surface de l'aluminium fondu ou des alliages d'aluminium fondus. La portion oxyde de la mousse d'aluminium est typiquement constituée à partir des oxydes introduits dans le métal fondu ou à partir d'oxyde produit à la surface de métal neuf exposé à l'atmosphère pendant ou après la fusion. La mousse d'aluminium contient typiquement de 20 à 95% en poids d'aluminium et de 5 à 80% en poids d'oxyde d'aluminium. Elle peut également contenir de petites quantités de substances telles que magnésium, manganèse, oxyde de magnésium, fer, silicium, cuivre, sodium et zinc, notamment lorsqu'on l'obtient à partir d'alliages d'aluminium qui contiennent ces substances. Du sable, du verre et de l'argile ou des matériaux réfractaires de fours se trouvent également souvent dans la mousse d'aluminium par exemple lorsque cette mousse provient de déchets d'emballages de boissons recyclés.

Si on emploie des mousses d'aluminium comme agent réducteur à base d'aluminium dans le procédé selon la présente invention, il est important pour produire du calcium de qualités acceptables, que les substances présentes dans la mousse comme par exemple, le manganèse, le sodium, le zinc, d'autres substances à tension de vapeur élevée et de façon surprenante du cuivre, n'excèdent pas certaines limites. Ces substances sont gênantes dans les conditions du procédé parce qu'elles ont tendance à se vaporiser, à se transporter et à se condenser en même temps que la vapeur de calcium, ce qui contamine le calcium produit. Les niveaux de contaminants que l'on peut tolérer dans le procédé selon l'invention pour produire une qualité de calcium acceptable seront discutés plus en détail ci-après. En tout cas, on peut généralement préparer une mousse dont les niveaux de contaminants soient acceptables par mélange d'une mousse dont on sait que ses niveaux de contaminants sont élevés avec une mousse dont on sait que ses niveaux de contaminants sont faibles.

Une mousse d'aluminium doit également avoir, de préférence, une faible teneur en poussière. La poussière dans la mousse pose un problème de contamination parce qu'elle a tendance à rester en suspension au-dessus de la scorie fondue agitée après qu'on l'y ait chargée et, en tant que telle, elle a tendance à être entraînée dans la vapeur de calcium se dégageant de la scorie. Il en résulte que la poussière est transportée dans le condenseur où elle contamine le calcium en cours de condensation. On a trouvé que le tamisage était un moyen effectif d'enlever la poussière de la mousse d'aluminium et que des particules de mousse, de dimension suffisante pour être retenues par un tamis de mailles 8 (série de Tyler), sont généralement assez lourdes pour tomber à travers la vapeur de calcium qui le dégage, entrer au contact de la scorie et réagir avec celle-ci. En outre, on a trouvé que le traitement ou le lavage des particules de mousse à l'aide d'eau pendant le tamisage ou ensuite conduisait à une élimination de la poussière encore plus importante.

La "grenaille d'aluminium" telle qu'utilisée dans la présente signifie des granules d'aluminium semi-sphériques, sensiblement purs (c'est-à-dire contenant plus de 95% en poids d'aluminium), ayant un poids semblable à celui requis des particules de mousse, c'est-à-dire assez lourdes pour entrer au contact de la scorie fondue et réagir avec celle-ci lorsqu'on les charge dans la zone de réaction. Au contraire des particules de mousse cependant, les granules de la grenaille d'aluminium, à cause de leur densité plus importante, peuvent être un peu plus petites que les particules de mousse. Dans un mode de réalisation préféré, le diamètre des particules est généralement compris entre 5/8ème et 1/8ème de pouce.

Les granules tels qu'on les envisage de préférence ici, sont préparés à partir d'une source d'aluminium bon marché, par exemple des déchets d'aluminium et de mousse d'aluminium. Si la source est formée de mousse d'aluminium, l'aluminium libre qui y est contenu est la matière dont les granules sont constitués. Par conséquent, pour faire de la grenaille d'aluminium à partir de mousse d'aluminium, l'aluminium libre de la mousse doit tout d'abord être séparé des oxydes d'aluminium qui y sont contenus. Les spécialistes sont familiarisés avec de nombreux procédés permettant une telle préparation. Un procédé que l'on a trouvé convenable implique l'utilisation de flux salin, procédé dans lequel un four à sel à tambour tournant, tel que celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 468 524 de C.W. Haack, est chargé de sels

gemmes ou d'un autre flux de mousse contenant des halogénures. Le sel est fondu pour former une scorie de sel fondu. On ajoute alors de la mousse d'aluminium et, après un certain laps de temps, le sel mouille l'oxyde d'aluminium contenu dans la mousse et occasionne la coalescence
5 de l'aluminium libre fondu que l'on recueille au fond du four, ce qui permet ensuite de l'extraire du four.

Un procédé de transformation de l'aluminium fondu en granulés, qu'il soit obtenu à partir de la mousse d'aluminium, tel que décrit ci-dessus, ou par fusion de déchets d'aluminium nécessite que l'on
10 charge l'aluminium fondu dans des rigoles qui alimentent des cuves de coulée, chaque fond de cuve présentant plusieurs trous de 2 à 3 mm de diamètre. Les cuves sont placées sur un châssis que l'on fait vibrer vigoureusement par un ensemble de marteaux mécaniques. L'aluminium fondu versé dans les cuves prend la forme de gouttelettes en tombant à travers
15 les trous. Les gouttelettes fondues tombent dans un puits rempli d'eau où, au contact de l'eau, elles se solidifient rapidement pour prendre leur forme finale de granulés. Un transporteur à godets peut être employé pour élever en permanence les granulés du fond du puits d'eau et les introduire dans un sécheur rotatif horizontal chauffé au gaz.
20 Lorsqu'ils sont secs, les granulés que l'on désignent maintenant sous le nom de grenaille sont prêts à être chargés dans la zone de réaction du procédé selon la présente invention pour préparer du calcium. La grenaille ainsi produite présente une surface lisse et non friable qui la rend extrêmement résistante à la formation de poussière qui serait autrement
25 produite lors de la manipulation ou du transport de la grenaille ou lors de son chargement dans la zone de réaction du procédé selon la présente invention pour préparer du calcium.

Comme dans le cas de la mousse d'aluminium, pour produire un calcium de qualité acceptable, la grenaille d'aluminium ne doit pas
30 contenir des teneurs gênantes en substances à tension de vapeur élevée. Ces niveaux de concentration seront discutés plus en détail ci-dessous. Référons nous maintenant à la figure qui illustre un appareil 10 de préparation du calcium par un procédé de réaction thermique. L'appareil 10 comprend un système réaction-condensation possédant une
35 zone de réaction 12 et une zone de condensation 14. La zone de réaction 12 est délimitée par une enveloppe extérieure en acier 16. A l'intérieur de cette enveloppe, se trouve un revêtement réfractaire 18 isolé thermiquement et un revêtement intérieur en carbone 20. Une électrode 22, de préférence en cuivre,

et refroidie à l'eau, descend à travers un manchon 24 isolé électriquement dans la zone de réaction. A l'extrémité inférieure de l'électrode 22 se trouve un cylindre de graphite 26. Le revêtement de carbone 20 sert d'électrode de sole et se trouve incorporé à ce revêtement le conducteur de courant 28 qui est convenablement isolé du contact avec l'enveloppe en acier 16. A la partie inférieure de la zone de réaction, se trouve le trou de prélèvement 30 que l'on utilise pour éliminer la scorie résiduaire de la zone de réaction. Ce trou de prélèvement est fermé de façon étanche lorsque le système fonctionne. Dans la partie supérieure de la zone de réaction se trouve l'orifice d'introduction 32 à travers lequel on introduit l'agent de réduction et le minerai d'oxyde de calcium dans la zone de réaction.

La tuyère 34 sert de passage aux vapeurs de calcium produites dans la zone de réaction et transportées vers la zone de condensation. Un connecteur à brides 36 susceptible d'être refroidi par de l'eau de circulation, réunit la zone de réaction 12 à la zone de condensation 14. La partie supérieure de la zone de condensation 14 est délimitée par la continuation de l'enveloppe en acier 16 et le revêtement réfractaire d'isolation thermique 18. Dans la partie supérieure de la zone de condensation sont situés la conduite d'introduction de la pompe à vide 38 et le coude 40. Le tuyau d'introduction 38 donne accès au système réaction-condensation pour le maintien et le contrôle des conditions de pression que l'on souhaite voir y régner. Le coude 40 refroidit les vapeurs de calcium pour faciliter la condensation des vapeurs de calcium dans le creuset 42 où l'on recueille le calcium condensé.

La présente invention peut être mise en oeuvre dans un système réaction-condensation tel que l'appareil 10. Dans la mise en oeuvre de ce procédé, on introduit une scorie d'oxyde fondu et on la maintient dans la zone de réaction. L'agent de réduction et le matériau contenant le calcium peuvent être mélangés ensemble et fondus dans la zone de réaction pour former une scorie ayant la composition désirée ou on peut utiliser une scorie convenable provenant d'une opération antérieure.

On peut former une scorie convenable en chargeant, dans la zone de réaction et en l'y faisant fondre, un matériau contenant au moins 95% en poids d'oxyde de calcium et un agent de réduction contenant de l'aluminium. L'aluminium disponible dans le commerce préparé sous une forme convenable pour le chargement dans la zone de réaction étant coûteux, on

se procure, de préférence, l'aluminium sous forme de particules bon marché de mousse d'aluminium ou de grenaille (définie ci-dessus), celles-ci ayant toutes les deux, de préférence, une faible teneur en poussières. Comme on l'a mentionné ci-dessus, la faible teneur en
5 poussières est avantageuse car elle minimise le transports de poussières vers la zone de condensation par la vapeur de calcium produite dans la zone de réaction.

Un matériau contenant du calcium présentant la composition mentionnée ci-dessus et donnant de bons résultats est la chaux ou la pierre
10 à chaux calcinée. Les résultats préférés peuvent s'obtenir lorsque la chaux comporte moins de 4% en poids d'oxyde de magnésium et/ou de dioxyde de silicium (SiO_2). Si on emploie de la mousse d'aluminium comme agent réducteur, on a trouvé que les résultats préférés pouvaient s'obtenir avec des mousses contenant de 40 à 95% en poids d'aluminium, le
15 complément à 100% étant essentiellement constitué d'oxyde d'aluminium. Comme on l'a mentionné ci-dessus, on doit employer de préférence de la grenaille d'aluminium contenant 95% en poids d'aluminium.

Comme on l'a mentionné ci-dessus, il est souhaitable que l'agent réducteur à base d'aluminium présente des niveaux de concentration
20 faibles en substances ayant une tension de vapeur élevée. On a trouvé que le zinc, le cuivre et le manganèse étaient particulièrement gênants et, pour cette raison, l'aluminium doit, de préférence, qu'il soit sous forme de grenaille ou de mousses, contenir moins de 0,2% en poids de zinc, moins de 1% en poids de manganèse et moins de 1% en poids de
25 cuivre. En outre, il est particulièrement souhaitable que les mousses contiennent aussi peu que possible de carbures d'aluminium et de nitrures d'aluminium. La mousse d'aluminium ne doit donc, de préférence, pas contenir plus de 0,5% en poids de carbures d'aluminium et pas plus de 0,5% en poids de nitrures d'aluminium. Bien que l'on ne sache pas
30 exactement quel effet exerce la présence de ces composés sur la réaction, on pense que l'aluminium se dissocie de l'azote et du carbone dans la zone de réaction et forme des oxydes de carbone et d'azote qui sont alors transportés dans la zone de condensation en même temps que la vapeur de calcium où il se produit une rétro-réaction qui consomme du
35 calcium et produit de l'oxyde et des nitrures de calcium.

En ce qui concerne les considérations de fonctionnement de l'appareil illustré sur la figure, il faut noter que la quantité de scories que l'on maintient dans la zone de réaction 12 doit être contrôlée de

façon à ce que le cylindre de graphite 26 se trouvant à l'extrémité inférieure de l'anode 22 soit submergé. Ce contrôle peut être exercé en introduisant des suppléments de charge par l'orifice d'entrée 32 et en éliminant ou en prélevant la scorie en excès par le trou de prélèvement 30. Les traits 44 et 46 indiquent les niveaux minimum et maximum entre lesquels on doit maintenir la scorie.

La composition de la scorie est contrôlée par addition périodique ou continue de minerai et d'agent de réduction. On peut obtenir de bons résultats en veillant à la composition de la scorie de façon à ce qu'elle contienne de 50 à 70% en poids d'oxyde de calcium et 45 à 25% en poids d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 5% d'impuretés. On doit ainsi maintenir le rapport pondéral de l'oxyde de calcium à l'oxyde d'aluminium dans la scorie entre environ 2,8 et 1,1. On obtient de meilleurs résultats en veillant à la composition de la scorie de façon à ce qu'elle contienne de 50 à 63% en poids d'oxyde de calcium et de 47 à 34% en poids d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 3% en poids d'impuretés. Ceci se traduit par un rapport pondéral de l'oxyde de calcium à l'oxyde d'aluminium compris entre 1,9 et 1,1. On peut obtenir des résultats optimaux avec une scorie contenant de 55 à 60% en poids d'oxyde de calcium et 42 à 37% en poids d'oxyde d'aluminium, le complément à 100% contenant à nouveau moins de 3% en poids d'impuretés. Le rapport pondéral de l'oxyde de calcium à l'oxyde d'aluminium de cette composition de scorie doit être compris entre 1,6 et 1,3. Pour maintenir la concentration de l'oxyde de calcium en-dessous des limites supérieures, on doit donc ajouter, à la scorie, des quantités suffisantes d'agent réducteur à base d'aluminium. Normalement, ceci signifie que la quantité d'aluminium dans la charge formée d'un mélange de chaux et d'agent réducteur à base d'aluminium doit représenter jusqu'à 10% d'excès par rapport à la quantité nécessaire pour obtenir la composition de scorie désirée.

Les impuretés principales de la scorie auxquelles indiquées ci-dessus sont l'oxyde de magnésium et le dioxyde de silicium. Elles sont apportées typiquement dans la scorie par la pierre à chaux et leur présence dans la scorie doit être minimisée en choisissant des pierres à chaux dont les concentrations en ces produits sont faibles. Les teneurs en autres impuretés transportant de la vapeur, constitués par Mg, Mn, Cu, Zn et Sn, qui sont amenées typiquement dans la scorie par l'agent réducteur à base d'aluminium doivent aussi être surveillées. A nouveau,

on peut minimiser la présence de ces impuretés par le choix des sources d'aluminium (que ce soit de la mousse d'aluminium, de la grenaille ou d'autres sources d'aluminium) dont les concentrations en ces impuretés sont faibles. On pense qu'une sélection soigneuse des sources d'aluminium et de réducteur permet de produire du calcium de haute pureté, de qualité pharmaceutique, dont la teneur en calcium est supérieure à 99% en poids. Pour produire ce calcium, le produit contenant du calcium doit contenir au moins 98% en poids d'oxyde de calcium et 0,5% en poids au maximum d'oxyde de magnésium. L'agent de réduction doit contenir moins de 99% en poids d'aluminium et au maximum 0,5% en poids de zinc, 0,5% en poids de manganèse ou 0,5% en poids de magnésium.

La température de la zone de réaction doit être maintenue entre 1500 et 1800°C pendant la mise en oeuvre du procédé. Avec des compositions de scorie à teneur élevée en oxyde de calcium, c'est-à-dire supérieure à environ 62% en poids, la température de la zone de réaction (c'est-à-dire du four) doit être surveillée étroitement et maintenue au-dessus de 1730°C car la surchauffe désirée du four pour ces scories est d'environ 200 à 250°C et ces scories se solidifient à 1535°C. Il est recommandé d'opérer avec des scories dont la teneur en oxyde de calcium est comprise entre 50 et 63% en poids car les températures de four ne doivent alors pas être maintenues aussi élevées. Ces scories se solidifient typiquement autour de 1400°C. Ainsi, avec une surchauffe du four de 200°C, on peut maintenir un fonctionnement satisfaisant avec des températures de four voisines de 1600°C. On pense que des scories présentant des concentrations en oxyde de calcium inférieures à 50% en poids ne conviennent pas car la tension de vapeur du calcium qui se dégage sera probablement trop faible pour permettre un transport significatif de la vapeur de calcium vers le condenseur.

La pression dans la zone de réaction pendant la mise en oeuvre du procédé doit être maintenue inférieure à 6650 Pa et, de préférence, inférieure à 2660 Pa, les résultats optimaux pouvant être obtenus à des pressions voisines de 1330 Pa ou inférieures à 1330 Pa. Un intervalle de pression de fonctionnement que l'on a trouvé favorable se situe entre 5 et 2660 Pa.

Lorsque l'on met en oeuvre le procédé comme on l'a décrit dans la présente, l'agent de réduction à base d'aluminium réagit dans la zone de réaction du système avec la scorie ou avec l'oxyde de calcium en présence de la scorie pour produire de la vapeur de calcium. Cette vapeur se

dégage de la surface de la scorie et s'évacue dans la zone de condensation du système où elle se condense et où on la recueille. On peut utiliser un gaz inerte, par exemple l'argon ou d'hydrogène, pour empêcher l'air de venir au contact du calcium. Lorsque la réaction suit son cours, le niveau de la scorie dans la zone de réaction augmente. Ainsi, de temps en temps, une partie de la scorie et de tous les composants de l'agent de réduction qui n'ont pas réagi, par exemple le fer, le silicium, le titane, etc., sont éliminés par le trou de prélèvement 30.

Le tableau 1 rassemble les résultats concernant des échantillons prélevés lors de quatre essais effectués pour démontrer la viabilité de l'invention. Le matériau contenant du calcium utilisé dans les essais était la chaux et l'agent de réduction à base d'aluminium était la grenaille d'aluminium contenant approximativement 98% en poids d'aluminium. Les essais ont été menés dans une installation de production sensiblement semblable à celle illustrée par la figure. Avant les essais, l'installation était utilisée industriellement à la production de magnésium. Le magnésium était produit par le procédé de réduction thermique décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 478 637 de Christini et col. Comme le procédé de préparation de magnésium Christini utilise du silicium comme agent de réduction de l'oxyde de magnésium, une quantité résiduaire de silicium adhère aux parois du four sous la forme de dioxyde de silicium. Des quantités résiduaires d'autres ingrédients du procédé, par exemple d'oxyde de magnésium, s'étaient aussi rassemblées ou adhèrent également aux parois du four. Les spécialistes apprécieront que ceci explique pourquoi les scories testées avaient des concentrations plutôt élevées en dioxyde de silicium. On peut, cependant, voir à partir des résultats sur échantillons que la présence de dioxyde de silicium diminue à chaque essai, à l'exception de l'essai n° 2. Au quatrième essai, la teneur en dioxyde de silicium a chuté de façon significative (c'est-à-dire à 1,9% en poids, la valeur supérieure de l'essai n° 2 étant de 5,1). On peut également voir que la teneur en oxyde de magnésium de la scorie a chuté significativement pendant les essais (c'est-à-dire de 0,4% en poids dans l'essai n° 1 à 0,1% en poids dans l'essai n° 4). La chute a cependant été plus significative pour le pourcentage pondéral du magnésium métallique recueilli dans le condenseur qui est tombé de 62,6% en poids dans l'essai n° 1 à 8,14% en poids dans l'essai n° 4. En outre, on pense que d'autres essais auraient fait chuter cette teneur à environ 3% en poids et en choisissant

des sources de chaux et d'aluminium faible teneur en magnésium, on pense que la teneur en magnésium présente pourrait être encore plus faible.

Le pourcentage pondéral du calcium métallique recueilli dans le condenseur est indiqué dans la ligne inférieure du tableau 1. Au contraire du magnésium, la présence de calcium augmente à chaque essai. Le métal recueilli dans l'essai n° 4 contient une teneur surprenante de 89,3% en poids de calcium. Ceci démontre tout à fait clairement que, non seulement le procédé fonctionne mais qu'il fonctionne en fait à une échelle commerciale. En outre, puisqu'on s'attend à ce que d'autres essais dans l'installation pilote élimine encore plus de magnésium résiduaire adhérent aux parois du four, on doit même pouvoir obtenir du calcium plus pur contenant éventuellement jusqu'à 96% en poids de calcium. En outre, puisque l'on peut encore purifier ce métal en le soumettant à des étapes d'affinage classiques (que les spécialistes connaissent bien) on s'attend à ce qu'après cet affinage, on puisse obtenir du calcium dont les degrés de pureté atteignent jusqu'à 97% en poids. A nouveau donc, en choisissant soigneusement la source de calcium et d'agent de réduction, on pense pouvoir préparer du calcium de haute pureté, de qualité pharmaceutique dont la pureté soit supérieure à 99% en poids de calcium.

On peut également voir dans le tableau 1 que l'on introduit dans le four plus d'aluminium par livre de calcium dans l'essai n° 4 que dans les trois essais précédents (voir les rapports pondéraux agent réducteur à base d'aluminium/oxyde de calcium dans la charge de minerai). Ceci produit la scorie la plus souhaitable ayant une teneur élevée en oxyde d'aluminium (c'est-à-dire supérieure à 34% en poids) et une teneur moins élevée en oxyde de calcium (c'est-à-dire inférieure à 63% en poids) ce qui, comme on l'a mentionné ci-dessus, est souhaitable parce qu'on peut mettre le procédé en oeuvre à des températures plus basses sans crainte de prise en masse de la scorie.

On n'a pas fait de relevés exacts de température pendant les essais. Cependant, des mesures aléatoires et l'observation visuelle indiquent que les températures de four fluctuent entre 1500 et 1700°C. Les pressions dans le four sont contrôlées mises à la valeur de celles indiquées dans le tableau 1. Le tableau 2 donne les analyses de la chaux utilisée dans les essais. Le tableau 3 donne les analyses du métal recueilli dans le condenseur dans les essais. L'agent de réduction utilisé dans tous les essais est la grenaille d'aluminium dont le

diamètre est compris entre 1/8ème et 5/8ème de pouce, contenant plus de 95% en poids d'aluminium.

TABLEAU 1

		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
5	. charge de minéral de CaO (en f)	37 788	40 838	26 837	43 090
	. charge d'agent de réduction à				
10	base d'aluminium (en f)	6 155	6 841	4 487	8 007
	. rapport pondéral dans la charge de				
	minéral agent de réduction Al/CaO	0,160	0,168	0,167	0,185
	. pression de fonctionnement (en Pa)	10	9	7	7
	. composition de la scorie en poids %:				
15	CaO	66,4	66,9	67,9	62,5
	Al ₂ O ₃	27,5	28,5	29,5	37,4
	MgO	0,4	0,2	0,3	0,1
	SiO ₂	4,9	5,1	3,9	1,9
	. poids de métal recueilli dans le				
20	condenseur (en f)	5 900	6 320	8 390	9 700
	. poids % de Mg dans le métal recueilli	64,0	34,4	11,9	8,3
	. poids % de Ca dans le métal recueilli	35,0	64,9	87,2	90,9

TABLEAU II

Analyse de la chaux en poids %

		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
30	. CaO	96,4	96,9	95,8	95,6
	. MgO	1,2	1,3	1,8	1,7
	. SiO ₂	1,60	1,36	1,66	1,90
	. Al ₂ O ₃	0,53	0,24	0,46	0,56
	. Fe ₂ O ₃	0,26	0,21	0,28	0,31
35	. MnO	0,003	0,004	0,008	0,10

TABLEAU III
Analyse du métal condensé en poids %

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
5				
. Zn	0,04	0,02	0,01	0,01
. Cu	0,01	0,00	0,00	0,00
. Ni	0,00	0,00	0,00	0,00
. Fe	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
10 . Mn	0,57	0,35	0,37	0,33
. Si	0,23	0,11	0,15	0,12
. Al	0,11	0,11	0,28	0,25
. Mg	62,6	32,7	11,4	8,14
. Na	0,07	0,10	0,07	0,12
15 . Ca	34,2	61,7	83,4	89,3
. K	<0,01	0,02	0,02	<0,01
. Sn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

L'invention ayant été décrite en termes de modes de réalisation
20 préférés, les revendications joints entendent embrasser tous les modes
de réalisation qui entrent dans l'esprit de l'invention.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de
réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nom-
breuses variantes accessibles à l'homme de l'art sans que l'on ne
25 s'écarte de l'esprit de l'invention.

30

35

REVENDICATIONS

- 1.- Procédé de récupération du calcium à partir d'un matériau contenant du calcium, ce procédé étant mis en oeuvre dans un système possédant une zone de réaction et une zone de condensation, ce procédé
- 5 comprenant les étapes:
- a.- on introduit dans la zone de réaction un matériau contenant du calcium et un agent de réduction contenant l'aluminium;
 - b.- on introduit une scorie d'oxyde de calcium-aluminium au moins partiellement fondue dans la zone de réaction, cette scorie
 - 10 contenant de 50 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 40 à 25% en poids d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 5% en poids d'impuretés;
 - c.- on maintient la zone de réaction à une température et à une pression suffisante pour produire de la vapeur de calcium;
 - 15 d.- on fait passer la vapeur de calcium de la zone de réaction à la zone de condensation; et
 - e.- on condense la vapeur de calcium dans la zone de condensation.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau est de la pierre à chaux calcinée.
- 20 3.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température est comprise entre 1500 et 1800°C.
- 4.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température est comprise entre 1500 et 1700°C.
- 5.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau
- 25 contient au moins 95% en poids d'oxyde de calcium et moins de 4% en poids d'oxyde de magnésium et de dioxyde de silicium.
- 6.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent réducteur est la grenaille d'aluminium.
- 7.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent réduc-
- 30 teur est de la mousse d'aluminium.
- 8.- Procédé selon la revendication 7, dans lequel la mousse d'aluminium contient de 40 à 95% en poids d'aluminium.
- 9.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la scorie contient de 50 à 63% en poids d'oxyde de calcium et de 47 à 34% en poids
- 35 d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 3% en poids d'impuretés.
- 10.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la scorie contient de 55 à 60% en poids d'oxyde de calcium et de 42 à 37% en

poids d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 3% en poids d'impuretés.

11.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pression est inférieure à 6650 Pa.

5 12.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pression est inférieure à 2660 Pa.

13.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pression est maintenue d'environ 5 à environ 2660 Pa.

14.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport
10 pondéral de l'oxyde de calcium à l'oxyde d'aluminium dans la scorie est inférieur à 2,8 et supérieur à 1,1.

15.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral de l'oxyde de calcium à l'oxyde d'aluminium dans la scorie est inférieur à 1,9 et supérieur à 1,1.

15 16.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral de l'oxyde de calcium à l'oxyde d'aluminium dans la scorie est inférieur à 1,6 et supérieur à 1,3.

17.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la scorie contient moins de 5% en poids de dioxyde de silicium.

20 18.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la scorie contient moins de 5% en poids d'oxyde de magnésium.

19.- Procédé de récupération du calcium à partir d'un matériau contenant du calcium, le procédé étant mis en oeuvre dans un système comportant une zone de réaction et une zone de condensation, le procédé
25 contenant les étapes suivantes:

a.- on met en contact une scorie dans la zone de réaction à une température comprise entre 1500 et 1800°C, à une température inférieure à 6650 Pa avec un agent de réduction contenant de l'aluminium, l'agent de réduction entrant au contact de la scorie
30 pour produire de la vapeur de calcium, la scorie ayant une composition telle qu'elle contient de 50 à 70% en poids d'oxyde de calcium et de 45 à 25% en poids d'oxyde d'aluminium, le reste contenant moins de 5% en poids d'impuretés; et

b.- on transporte la vapeur de calcium de la zone de réaction à la
35 zone de condensation pour condenser le calcium.

20.- Procédé de récupération de calcium à haute pureté à partir d'un matériau contenant du calcium, ce procédé étant mis en oeuvre dans un système possédant une zone de réaction et une zone de condensation,

le procédé comprenant les étapes suivantes:

- 5 a.- on charge, dans la zone de réaction, un matériau contenant du calcium et un agent de réduction, ce matériau contenant du calcium contenant au moins 98% en poids d'oxyde de calcium et moins de 0,5% en poids d'oxyde de magnésium, cet agent de réduction contenant de l'aluminium contenant moins de 0,5% en poids de zinc, 0,5% en poids de manganèse et 0,5% en poids de magnésium;
- 10 b.- on introduit au moins une scorie partiellement fondue dans la zone de réaction, cette scorie contenant de l'oxyde de calcium et de l'oxyde d'aluminium;
- c.- on maintient la zone de réaction à une température et à une pression suffisantes pour produire de la vapeur de calcium;
- d.- on fait passer la vapeur de calcium de la zone de réaction à la zone de condensation; et
- 15 e.- on condense la vapeur de calcium dans la zone de condensation.

20

25

30

35

