

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

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

**2 578 830**

(21) N° d'enregistrement national :

**85 03740**

(51) Int Cl<sup>a</sup> : C 01 F 7/46; C 01 G 49/16.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 14 mars 1985.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOP « Brevets » n° 38 du 19 septembre 1986.

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

(71) Demandeur(s) : Société dite : *MAGYAR ASVANYOLAJ  
ES FOLDGAZ KISERLETI INTEZET*, société de droit hon-  
grois. — HU.

(72) Inventeur(s) : *Rezső Csikós, József Batory et István Far-  
kas.*

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Ores.

(54) Procédé de déferrisation de boue rouge et de bauxite, préparation d'une matière première pour l'industrie de l'alumine et de fer-pentacarbonyle.

(57) La présente invention est relative à un procédé pour éliminer le fer des boues rouges et de la bauxite.

Le procédé comprend :

a. L'activation de la boue rouge ou de la bauxite de départ à 150-800 °C sous une pression de 0,1 à 100 bars dans un courant gazeux réducteur, en présence d'un ou de plusieurs activateurs, et ensuite,

b. La carbonylation à 50-300 °C sous une pression de 25-300 bars, avec du monoxyde de carbone ou un gaz contenant du monoxyde de carbone, et l'élimination du système du fer-pentacarbonyle ainsi formé.

Utilisation pour déferriser une boue rouge.

FR 2 578 830 - A1

La présente invention est relative à un procédé pour éliminer le fer des boues rouges et de la bauxite et pour préparer une matière première de haute pureté pour l'industrie de l'alumine. Il se forme aussi du fer-pentacarbonyle, une matière de départ intéressante en métallurgie des poudres, en tant que sous-produit au cours du procédé.

La présente invention a pour objet de fournir un procédé pour déferriser une boue rouge formée dans la fabrication de l'alumine et de donner une matière première pouvant être utilisée dans l'industrie de l'alumine, à partir d'une boue rouge accumulée pendant des décades.

La présente invention a pour autre objet de fournir un procédé de fabrication de bauxite dépourvue de fer et de donner ainsi une matière première à faible teneur en fer et enrichie en oxyde d'aluminium pour l'industrie de l'alumine.

Conformément à la présente invention, on réduit de 80 à 95 %, ou même davantage, la teneur en fer de la bauxite de départ et ainsi on peut accroître de 20 à 25 % la capacité des usines d'alumine existantes. Un autre avantage de ce procédé est que la quantité de boue rouge formée au cours de la production de l'aluminium et celle d'oxyde d'aluminium résiduaire peuvent être notablement réduites.

Conformément au procédé de la présente invention, on élimine le fer sous forme de fer-pentacarbonyle à partir de la boue rouge ou de la bauxite et l'on peut préparer à partir de ce sous-produit, du fer pentacarbonyle pulvérulent de haute pureté. Ainsi, on peut alimenter en matière première la métallurgie des poudres qui se développe rapidement et réduire la quantité de matières résiduaire.

L'aluminium est en général préparé selon le procédé Bayer, par électrolyse d'alumine pure provenant de la bauxite. La teneur en oxyde d'aluminium d'une bauxite de bonne qualité est d'environ 50 %. Les impuretés de l'alumine (en particulier l'oxyde de fer et l'oxyhydrate de fer qui représentent une quantité d'environ 25 %) sont éliminées par un traitement

avec un alcali sous pression. La boue rouge formée dans cette étape contient 40 à 45 % d'oxyde de fer et 10 à 20 % d'oxyde d'aluminium. Comme on ne connaît aucune technologie convenable pour élaborer la boue rouge, il s'accumule au  
5 voisinage des usines d'alumine plusieurs millions de tonnes de boue rouge, et le stockage et le dépôt d'immenses quantités de boue rouge provoquent de sérieux problèmes.

Des bauxites de qualité inférieure ayant une faible teneur en oxyde d'aluminium et une forte teneur en oxyde de  
10 fer, ne peuvent pas être traitées par le procédé Bayer d'une façon économique.

Le procédé de la présente invention permet l'élaboration de la boue rouge et des bauxites de diverses qualités. Ainsi, le procédé de la présente invention peut améliorer  
15 l'apport en matière première des usines d'alumine et peut contribuer à la réduction de l'exploitation minière de la bauxite et de plus, la quantité considérable de fer-pentacarbonyle formé dans le procédé peut accroître le développement intensif de la métallurgie des poudres de fer. De plus, de  
20 grands champs intéressants, utilisés actuellement pour le stockage de la boue rouge, peuvent être consacrés à l'agriculture.

Le problème de l'élaboration et de l'utilisation de la boue rouge et de la fabrication de bauxites débarrassées  
25 de fer, a été largement étudié dans le monde entier. Plusieurs publications et brevets traitent le problème de l'accroissement de la production de l'oxyde d'aluminium et de l'aluminium, en réduisant la teneur en fer de la bauxite. Cependant, les méthodes de l'art antérieur n'ont pas été exploitées à  
30 l'échelle industrielle jusqu'à maintenant, ou leur utilisation était très limitée. Ceci peut être attribué au fait selon lequel ces technologies connues sont compliquées, coûteuses; il se forme des sous-produits qui ne peuvent pas être traités, il faut de grandes quantités d'agents auxiliaires, le besoin  
35 en énergie est élevé et les procédés ne sont pas sélectifs.

Selon une opinion largement répandue, la boue rouge est une source potentielle secondaire de matière première [Thakur, R.S., Sant. B.R.: Chem. Era, 1980 16 (5)106-7 ; Zimmer, E.; Aluminium (Düsseldorf) 1980, 56 (10), 639-42 ].

5 Selon un autre procédé (Yoshii Chikao, Ishimura Koutaro, Hokkaido Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 1978, (89) 1-6 ], on grille une boue rouge en présence d'oxyde de calcium, en tant qu'agent formant des scories à une température de 1450°C, puis l'on traite le produit grillé avec un alcali  
10 fondu et l'on dissout la boue rouge et l'aluminium sous forme de  $\text{NaAl}_2\text{O}_2$ .

Conformément à un autre procédé (Matyash, V.G., Kudinov, B.Z., Léontev, L.I.: Tr. Inst. Metall., Akad. Nauk USSR. Ural. Neuchn. Tsentr. 1977, 30, 103-5) la matière  
15 première est grillée avec de l'oxyde de calcium à une température de 1100°C et cette étape est combinée avec une réduction par du semi-coke. On peut ainsi éliminer 80 % de la teneur en fer.

Selon un autre procédé [Ejima, Tatsuhiko, Shimakage Kazuyoshi, Hoshi Nasayoshi : Keikinzoku 1978, 28 (9) 443-9 ], le grillage est effectué à 450°C avec du  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . L'aluminium et le fer sont dissous à partir du produit grillé à l'aide d'acide sulfurique.

Selon un autre procédé [Logomerac, V.G. : Trav. Com. Int. Etude Bauxites, Alumine Alum. 1979, 15, 279-85 ]  
25 le grillage est conduit dans un four électrique, puis les métaux sont dissous avec de l'acide sulfurique à 30 % et les composants intéressants sont récupérés par extraction avec de l'acide bis-2-éthylhexyl-phosphorique.

30 Selon une autre méthode, le grillage est réalisé entre 400 et 1000°C, en présence de  $\text{FeSO}_4$  et les sulfates sont séparés de la  $\text{SiO}_2$  par dissolution dans l'eau [Mitsui Alumina Seizo K.K.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8177,309, 29 Nov. 1979 ].

35 Plusieurs procédures reposent sur l'utilisation

d'acides forts, par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou le trioxyde de soufre [Zimmer, E.: Aluminium (Düsseldorf) 1980, 56 (10) 639-42 ; voir le brevet hongrois N° 150 459 ; le brevet U.S. 3 185 545 ; le brevet hongrois N° 179 799 ]. Selon ces procédés, une boue rouge séchée et broyée est traitée avec l'acide à contre-courant et le sel métallique formé est converti en oxyde correspondant par grillage.

Une méthode très intéressante est décrite dans le brevet britannique N° 2 078 211. La boue rouge neutralisée est séparée en deux fractions à l'aide d'un aimant, l'une de fractions est enrichie en fer, tandis que l'autre a une faible teneur en fer.

Dans le procédé Bayer, on peut réduire la teneur en fer des bauxites riches en fer en augmentant la quantité de chaux de 15 à 20 % [Pauker, V.I., Zubarev, V.I., Simakov L.G. (USSR) (Tsvetn) Tsvetn. Met. 1980, (7) 79-83 ].

Conformément à un autre groupe de procédures, le fer est éliminé sous forme de chlorure de fer. La bauxite est séchée et calcinée à une température élevée de 600-700°( broyée et traitée à contre-courant avec de l'acide chlorhydrique ou du chlore gazeux. Dans ce procédé, l'aluminium est également converti en chlorure et il doit être séparé des chlorures de fer, du titane, du magnésium, du calcium et du silicium au cours d'une distillation fractionnée ou il peut être dissous sélectivement à partir de ces composés [Zotik A.N., Kozlov, V.M., Vinkelberg, V.G., Guseva, N.S., Pavlova L.M. : (USSR) Ref. Zh. Metall. 1979. Abstr. N° 12 G 175. ; Foley E., Wadsley, M.W. : British Pat. Spec. 2 023 113 28th Dec. 1979 ; Zotikova, A.N., Vinkelberg, V.G., Pavlova, L.M., Minina, K.P.: (USSR) Ref. Zh. Khim. 1982. Abstr. N° 1 L 98. ; Kapoly L., Szabó Lné, Czéglédi B., Stocker L., Riederauer Sz., Stocker L.: "Hazai bauxitol vastalanitása" Tatabánya, 1st November 1982 ].

Selon certaines procédures, on traite avec de

l'acide chlorhydrique, la solution d'aluminate formée dans le procédé Bayer et l'on sépare le fer à partir de cette solution à l'aide de phosphates organiques ou d'agents oxydants [Ni, L.P., Savchenko, A.I. : (USSR) Kompleksn, 5 Ispolz. Miner. Syrya, 1980 (6) 81-83 ; Cocco, A., Colussi, I., Kikic, I., Meriani, S.: Int. Solvent Extr. Conf. (Proc) 1980, 3, Paper 80-186, 7 pp.]

Conformément aux travaux qui sont publiés par des chercheurs hongrois, on traite avec du chlorure d'ammonium 10 une bauxite riche en fer ou enrichie en boue rouge, à une température élevée et l'on élimine ainsi le fer sous la forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou de  $\text{FeCl}_3$  [Zambó, J., Molnár L., Siklósi P. : Bányász. Kohász Lapok Kohász, 1980, 113 (6) 270-3 ; Zambó J., Molnár L., Siklósi P. : Trav. Com. Int. Etude Bauxites, 15 Alumine Alum. 1981, 16, 183-92].

On peut, selon ces procédures, éliminer environ 70 à 80 % de la teneur en fer d'une façon très compliquée et dans la plupart des cas, on obtient l'aluminium sous forme de chlorure.

20 Plusieurs publications traitent de la préparation du fer-pentacarbonyle. Cependant, aucune de ces références ne décrit la préparation du fer-pentacarbonyle à partir de la boue rouge ou de la bauxite.

Le fer-pentacarbonyle a été découvert en France en 25 1891, par M. Berthelot [Berthelot, M. : Compt. rend. 112, 1343 (1891), 113, 679 (1892)] et indépendamment de cet auteur, en Angleterre par Mond et coll. [Mond, L., Langer C. : J. Chem. Soc. 59, 1090 (1891)]. Pour obtenir du fer-pentacarbonyle, on fait réagir une poudre de fer obtenue 30 par la réduction d'oxalate de fer, avec du monoxyde de carbone à la pression atmosphérique. Pour améliorer les faibles rendements, on a élevé la pression du CO jusqu'à 300 bars ; mais cependant, on n'a pas réussi à atteindre une conversion de 100 %.

35 On a obtenu de très bons résultats selon Mittasch

A. [Mittasch, A.: Z. Angew. Chem. 41, 827 (1928)] et Hieber et al [Hieber, W.: Metallcarbonyle, FIAT Review. Inorg. Chem. Part. II. 108-145 (1946)] en utilisant du fer Raney comme matière première.

5 Reppe et coll. ont préparé du fer-carbonyle à partir de sulfate de fer, à haute température et sous pression élevée [Reppe, W.: Ann. Chem. 1953. N° 582, 116-121].

10 Une production de fer-pentacarbonyle à l'échelle industrielle est effectuée à partir de poudre de fer - obtenue par réduction d'oxydes de fer - à 180-200°C sous une pression de CO de 200 bars [Szirkin, V.G.: Karbonylnie Metalli, Moszkva, 1978 p. 98].

15 Conformément au procédé de la présente invention, de la boue rouge séchée ou de la bauxite broyée, est de préférence activée en présence d'agents favorisant l'activation et la carboxylation dénommés "activateurs", sous une pression de 0,1 à 100 bars, à une température de 150-800°C dans un gaz réducteur contenant de l'hydrogène, de préférence dans un courant gazeux dépourvu de monoxyde de carbone, puis elle est  
20 carbonylée à une température de 50 à 300°C, sous une pression de monoxyde de carbone de 25 à 300 bars.

25 Le procédé de la présente invention est le seul procédé de l'industrie de la bauxite permettant d'éliminer sélectivement presque toute la teneur en fer de la boue rouge ou de la bauxite, sous la forme de fer-pentacarbonyle. La boue rouge et la bauxite contiennent plusieurs sortes de métaux, mais parmi ceux-ci, le fer peut réagir avec le monoxyde de carbone avec la plus grande vitesse de réaction et le fer-pentacarbonyle liquide volatil formé peut être facilement  
30 éliminé.

Conformément au procédé de la présente invention, l'élimination du fer est effectuée en une seule étape, en l'absence de tout solvant, mettant en oeuvre une matière première solide broyée et ne fournissant aucun sous-produit.  
35 Ainsi, presque toute la teneur en oxyde d'aluminium de la boue

rouge et de la bauxite peut être récupérée et la teneur en fer peut être enlevée sous forme d'un produit de grande pureté.

Il faut remarquer que, contrairement à la majorité des procédures de l'industrie chimique, il ne se forme absolument aucun sous-produit indésirable dans le procédé de la présente invention et qu'ainsi, la présente invention est un bel exemple de méthodes modernes évitant une pollution de l'environnement.

Conformément au procédé de la présente invention, la boue rouge séchée ou la bauxite broyée est de préférence activée en présence d'agents favorisant l'activation et la carbonylation dénommés "activateurs", sous une pression de 0,1 à 100 bars à une température de 150 à 800°C dans un gaz réducteur contenant de l'hydrogène, de préférence dans un courant gazeux dépourvu de monoxyde de carbone, après quoi elle est carbonylée à une température de 50 à 300°C sous une pression de monoxyde de carbone de 25 à 300 bars.

On peut mettre en oeuvre au cours de la procédure, du soufre élémentaire, un composé inorganique ou organique du soufre (par exemple :  $H_2S$ ,  $HgS$ ,  $CuS$ ,  $FeS$ , mercaptan ou  $HgO$ ,  $CuO$ ) de l'iode élémentaire ou des composés de l'iode (par exemple,  $HI$ ,  $CuI$ ) ou un mélange de ceux-ci en tant qu'activateurs, en une quantité de 0,5 à 30 % calculée en poids de la matière première. On modifie l'activateur en fonction de la composition, de la teneur en fer, de la teneur en métal alcalin et de la teneur en chaux de la matière première. Par exemple, la teneur en alcalin et en chaux de la boue rouge est supérieure à celle de la bauxite. Ainsi, si de la boue rouge est utilisée comme matière de départ, il est préférable d'utiliser un activateur acide (par exemple  $S$ ,  $H_2S$  ou  $HI$ ) ou un mélange de ceux-ci. D'un autre côté, si l'on traite de la bauxite, on utilisera de préférence du soufre élémentaire du mercaptan,  $HgO$ ,  $CuO$ ,  $FeS$  ou  $FeCO_3$  ou un mélange de ceux-ci.

Les composés du fer présents dans la matière première brute subissent une décomposition thermique pendant

la procédure d'activation, en raison de la haute température. Ainsi, les oxyhydrates, carbonates, hydroxydes et autres composés du fer se décomposent en oxydes de fer qui sont réduits en fer actif par l'hydrogène. Au cours de l'étape d'activation, les activateurs favorisent la décomposition et la réduction des composés du fer et dans l'étape de formation du produit carbonyle, ces activateurs augmentent la vitesse de formation de ces derniers.

Le gaz réducteur peut être de l'hydrogène pur, de préférence un gaz dépourvu de monoxyde de carbone, du gaz à l'eau, de l'ammoniac ou un gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'ammoniac. L'activation peut être conduite de préférence sous pression atmosphérique. La température est de préférence de 150 à 300°C pour cette étape.

Après l'étape d'activation, on refroidit la boue rouge ou la bauxite activée depuis la forte température d'activation jusqu'à la température de carboxylation de 50 à 300°C, de préférence à 50-80°C, puis on la traite avec du monoxyde de carbone sous une pression de 25 à 300 bars. Du monoxyde de carbone pur, un gaz de synthèse contenant du monoxyde de carbone, un gaz de générateur ou un gaz de gazogène peuvent être employés pour la carbonylation. La carbonylation est une réaction exothermique et l'augmentation de la température indique la formation du fer-pentacarbonyl. Le fer-pentacarbonyl est simultanément condensé pendant sa formation sous pression et déchargé en continu du réacteur vers une cuve de stockage sous courant de CO.

La demanderesse a constaté avec surprise, qu'au cours des étapes d'activation et de formation du produit carbonyle, l'effet des activateurs est accru si plus d'un activateur - c'est-à-dire du soufre en poudre ou des composés organiques ou inorganiques contenant du soufre - sont mis en oeuvre simultanément. Lorsqu'on utilise deux ou plusieurs activateurs, l'effet de chacun n'est pas simplement additif mais il est potentialisé et l'on peut observer un effet

synergique imprévu.

On suppose qu'en employant deux ou plusieurs activateurs, le fer forme des composés intermédiaires actifs avec les activateurs et les composés actifs ainsi formés peuvent réagir plus facilement avec le monoxyde de carbone. L'étape de carbonylation comprend un procédé d'échange de ligands dans ce cas ; les ligands liés au fer sont échangés par du monoxyde de carbone. La somme des énergies d'activation de ces deux procédés est bien inférieure à l'énergie d'activation de la simple liaison des ligands de type monoxyde de carbone au fer, si bien que les activateurs facilitent notablement la formation du fer-pentacarbonyle.

L'effet synergique optimum des activateurs dépend de la composition chimique de la boue rouge de départ et pour cette raison, la quantité optimum des activateurs doit être déterminée pour chaque boue rouge brute, par des expériences particulières. Après avoir déterminé la composition chimique de la boue rouge ou de la bauxite, on effectue des pré-expériences dans un réacteur à l'échelle du laboratoire en utilisant des échantillons de 100 g avec diverses combinaisons d'activateurs et on compare les résultats de ces expériences préalables.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention.

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples de mise en oeuvre, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

#### Exemple 1

On chauffe 100 g de boue rouge sèche broyée

[teneur en oxyde d'aluminium : 15,9 g ; teneur en oxyde de fer : 43,1 g (Fe = 30,1 g)] dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable, en agitant dans un courant d'hydrogène avec une vitesse de chauffage de 50 à 60°C/heure jusqu'à 350°C et on l'active à cette température en présence d'hydrogène sous une pression de 20 bars, en agitant pendant 12 heures. La boue rouge activée est refroidie à 150°C et carbonylée sous une pression de monoxyde de carbone de 50 bars, sous agitation pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle liquide formé est refroidi, puis évacué du réacteur. Le résidu restant dans l'autoclave renferme 15,2 g de fer. On a ainsi pu éliminer 49,5 % de la teneur totale en fer de la matière de départ. A la suite de l'étape d'élimination du fer, la teneur en oxyde d'aluminium de la boue rouge est élevée de 15,9 % à 22,0 %.

#### Exemple 2

On mélange soigneusement 100 g de boue rouge sèche broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 15,9 g ; teneur en oxyde de fer : 43,1 g (Fe = 30,1g)] avec 2 g de poudre de soufre, puis on chauffe le mélange dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable, en agitant, dans un courant d'hydrogène avec une vitesse de chauffage de 50-60°C/heure jusqu'à 700°C et on l'active à cette température en agitant et sous une pression de 30 bars pendant 12 heures. La boue rouge activée est carbonylée sous une pression de monoxyde de carbone de 150 bars, à une température de 200-210°C en agitant pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle liquide formé est enlevé du réacteur sous refroidissement. Le résidu dans l'autoclave contient 8,2 g de fer. Ainsi, le taux d'élimination du fer s'élève à 72,8 %. A la suite de l'étape d'élimination du fer, la teneur en oxyde d'aluminium de la boue rouge est portée de 15,9 % à 24,3 %.

#### Exemple 3

On mélange soigneusement 100 g de boue rouge sèche broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 15,9 g ; teneur en

oxyde de fer : 43,1 g (Fe = 30,1 g)] avec 5,5 g de sulfure de fer (S = 2 g), puis on chauffe dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable en agitant dans un courant d'hydrogène, avec une vitesse de chauffage de 50-60°C/heure jusqu'à 400°C et on l'active à cette température, en présence d'hydrogène sous la pression atmosphérique pendant 12 heures. La boue rouge activée est carbonylée à 230°C sous une pression de monoxyde de carbone de 115 bars sous agitation pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle liquide formé est sorti du réacteur sous refroidissement. La boue rouge dans l'autoclave contient 8,5 g de fer résiduel. Le taux d'élimination du fer s'élève à 71,8 %. A la suite de l'étape d'élimination du fer, la teneur en oxyde d'aluminium de la boue rouge est portée à 24,2 %.

#### 15 Exemple 4

On mélange soigneusement 100 g de boue rouge sèche broyée [teneur en oxyde d'aluminium = 12,9 g, teneur en oxyde de fer = 42,4 g (Fe = 29,7 g)] avec 2,7 g de sulfure de fer (S = 1 g) et 1 g de soufre en poudre. Le mélange est chauffé dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable avec agitation, dans un courant d'hydrogène, avec une vitesse de chauffage de 40 à 60°C/heure jusqu'à 600°C et il est activé à cette température en présence d'hydrogène, sous la pression atmosphérique pendant 12 heures. La boue rouge activée est carbonylée à 200°C sous une pression de monoxyde de carbone de 90 bars, sous agitation pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle liquide est éliminé du réacteur sous refroidissement. La boue rouge résiduelle contient 2 g de fer. Le taux d'élimination du fer s'élève à 93,3 % et se traduit par une augmentation de la teneur en oxyde d'aluminium de la boue rouge à 21,6 %.

#### 30 Exemple 5

On mélange soigneusement 100 g de boue rouge sèche broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 12,9 g; teneur en oxyde de fer : 42,4 g (Fe = 29,7 g)] avec 2 g de soufre

en poudre et 4 g de pyrite finement pulvérisée (composition  $H_2O=1,0\%$  ;  $S=50,6\%$  ;  $Fe=45,5\%$  ;  $SiO_2=0,9\%$  ;  $Zn=0,10\%$  ;  $Cu=0,31\%$  ;  $Pb=0,2\%$  ;  $As=0,09\%$  ;  $Ca=0,49\%$  ;  $Mg=0,05\%$ ). Le mélange est chauffé dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable avec agitation, sous un courant d'hydrogène, avec une vitesse de chauffage de  $50-60^\circ C/heure$  jusqu'à  $500^\circ C$  et activé à cette température en présence d'hydrogène sous agitation et à la pression atmosphérique pendant 12 heures. La boue rouge activée est carbonylée sous agitation à  $200^\circ C$  sous une pression de monoxyde de carbone de 90 bars pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle liquide formé est évacué du réacteur sous refroidissement. La boue rouge résiduelle contient 0,8 g de fer, le taux d'élimination du fer s'élève à 97,3 % et cela fournit une augmentation de la teneur en oxyde d'aluminium de la boue rouge à 22,0 %.

#### Exemple 6

On mélange soigneusement 100 g de boue rouge sèche broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 12,9 g ; teneur en oxyde de fer : 42,4 g ( $Fe=29,7\%$ )] avec 1,5 g de soufre en poudre et 3 g de pyrite finement pulvérisée (composition  $H_2O=1,0\%$  ;  $S=50,6\%$  ;  $Fe=45,5\%$  ;  $SiO_2=0,9\%$  ;  $Zn=0,10\%$  ;  $Cu=0,31\%$  ;  $Pb=0,2\%$  ;  $As=0,09\%$  ;  $Ca=0,49\%$  ;  $Mg=0,05\%$ ). Le mélange est chauffé dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable sous agitation dans un courant d'hydrogène, avec une vitesse de chauffage de  $50-60^\circ C/heure$  jusqu'à  $500^\circ C$  et activé à cette température à la pression atmosphérique, tant que de l'hydrogène est lentement introduit pendant 12 heures. La boue rouge est traversée en continu par de l'hydrogène auquel on a ajouté un total de 2 g d'éthylmercaptan. La boue rouge activée est carbonylée sous agitation à  $200^\circ C$ , sous une pression de monoxyde de carbone de 90 bars, pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle liquide formé est évacué du réacteur sous refroidissement. La boue rouge résiduelle contient 1,0 g de fer, le taux d'élimination du fer est de 96,6 %. A la suite de l'étape d'élimination du fer, la

teneur en oxyde d'aluminium de la boue rouge de départ est élevée de 12,9 à 22,0 %.

Exemple 7

On mélange soigneusement 100 g de boue rouge sèche  
5 broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 12,9 g ; teneur en  
oxyde de fer : 42,4 g (Fe = 29,7 g)] avec 0,75 g d'iode élémen-  
taire et 1,12 g de CuI. Le mélange est chauffé dans un réac-  
teur de 500 ml en acier inoxydable sous agitation, dans un  
courant d'hydrogène, avec une vitesse de chauffage de 50-60°C/  
10 heure, jusqu'à 485°C et activé à cette température pendant  
10 heures. La charge du réacteur est refroidie à 180°C et  
carbonylée sous une pression de monoxyde de carbone de 110 bars  
pendant 8 heures. Le fer-pentacarbonyle formé est condensé  
sous pression et refroidissement par de l'eau et le liquide  
15 formé est déchargé en continu dans le courant de monoxyde  
de carbone. La boue rouge résiduelle contient 0,95 g de fer,  
le taux d'élimination du fer s'élève à 96,8 % . La teneur  
en oxyde d'aluminium du résidu est portée à 22,0 %.

Exemple 8

20 On mélange une fraction de 100 g de bauxite sèche  
[teneur en oxyde d'aluminium : 50,7 % ; teneur en oxyde de  
fer : 24,4 %, (Fe = 17,1 %)] ayant une dimension particulaire  
de 300 à 400  $\mu$ , avec 0,5 g de soufre en poudre et l'on intro-  
duit le mélange dans un autoclave de 500 ml en acier inoxy-  
25 dable. La charge du réacteur est chauffée dans un courant  
d'hydrogène avec une vitesse de chauffage de 50-60°C/heure  
jusqu'à 350°C et activée à cette température pendant 12 heures.  
La bauxite activée est refroidie à 200°C et carbonylée sous  
une pression de monoxyde de carbone de 180 bars, à 190-210°C  
30 pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle formé est déchargé  
en continu du système, sous refroidissement. La teneur en  
oxyde d'aluminium de la bauxite résiduelle s'élève à 61,9 %.  
La teneur en fer est réduite de 17,1 % à 6,3 % et le taux  
d'élimination du fer est de 63,2 %.

Exemple 9

On mélange 100 g de bauxite sèche broyée (teneur en oxyde d'aluminium : 50,7 % ; teneur en fer : 17,1 %), avec 2 g de soufre en poudre et on introduit le mélange dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable. Le mélange est chauffé dans un courant d'hydrogène avec une vitesse de chauffage de 60°C/heure jusqu'à 500°C et activé à cette température sous une pression d'hydrogène de 25 bars pendant 12 heures. Après activation, le mélange réactionnel est refroidi à 200°C et carbonylé sous une pression de monoxyde de carbone de 150 bars à 200°C pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle obtenu est condensé sous pression et déchargé en continu. La bauxite résiduelle contient 62,7 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 5,2 % de fer. Le taux d'élimination du fer est de 69,6 %.

15 Exemple 10

On mélange avec soin 100 g de bauxite sèche [teneur en oxyde d'aluminium : 50,7 g ; teneur en oxyde de fer : 24,4 % (Fe = 17,1 %)] avec 3 g de soufre en poudre. Le mélange est introduit dans un autoclave de 500 ml en acier inoxydable et chauffé dans un courant d'hydrogène avec une vitesse de chauffage de 50 à 60°C/heure jusqu'à 600°C, puis activé à cette température sous la pression atmosphérique pendant 12 heures. La bauxite activée est refroidie à 190°C et carbonylée sous une pression de monoxyde de carbone de 115 bars pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle formé est éliminé en continu du système, sous refroidissement. La teneur en oxyde d'aluminium de la bauxite résiduelle s'élève à 63,5 %. La teneur en fer s'abaisse de 17,1 % à 4,3 %. Le taux d'élimination du fer s'élève à 74,9 %.

30 Exemple 11

On mélange soigneusement 100 g de bauxite sèche broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 50,7 % ; teneur en oxyde de fer : 24,4 % (Fe = 17,1 %)] avec 20 g de soufre en poudre. Le mélange est introduit dans un autoclave de 500 ml en acier inoxydable, puis chauffé à 700°C dans un courant

d'hydrogène avec une vitesse de chauffage de 50-60°C/heure et activé à cette température sous agitation, à la pression atmosphérique pendant 12 heures. La bauxite activée est carbonylée à 200°C sous une pression de monoxyde de carbone de 90 bars pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle formé est déchargé en continu du système sous refroidissement. La teneur en oxyde d'aluminium de la bauxite résiduelle s'élève à 66,0 % ; la teneur en fer est réduite de 17,1 % à 1,3 %. Le taux d'élimination du fer est de 92,4 %.

10 Exemple 12

On charge 100 g de bauxite sèche broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 50,7 % ; teneur en oxyde de fer : 24,4 % ; (Fe = 17,1 %)] dans un autoclave de 500 ml en acier inoxydable et on chauffe jusqu'à 500°C, à raison de 50 à 60°C/heure, tandis qu'on introduit un mélange d'ammoniac et de gaz de synthèse. La matière première est activée à cette température pendant 12 heures à la pression atmosphérique alors que le gaz de synthèse traverse en continu le système. On ajoute 8 g d'éthyl mercaptan au courant de gaz de synthèse pendant l'activation. La bauxite activée est carbonylée à 200°C sous une pression de monoxyde de carbone de 100 bars pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle formé est déchargé en continu du réacteur sous refroidissement. La teneur en oxyde d'aluminium de la bauxite résiduelle s'élève à 66,2 % et la teneur en fer est réduite de 17,1 % à 1,2 %. Le taux d'élimination du fer est de 93 %.

25 Exemple 13

On mélange 100 g de bauxite sèche et finement broyée [teneur en oxyde d'aluminium : 50,7 % ; teneur en oxyde de fer : 24,4 % (Fe = 17,1 %)] avec 8 g de pyrite finement pulvérisée (composition : H<sub>2</sub>O=1,0 % ; S=50,6 % ; Fe=45,5% ; SiO<sub>2</sub>=0,9 % ; Zn=0,10 % ; Cu=0,31 % ; Pb=0,2 % ; As=0,09 % ; Ca=0,49 % ; Mg=0,05 %), puis l'on chauffe dans un réacteur de 500 ml en acier inoxydable, sous agitation, dans un courant d'hydrogène avec une vitesse de chauffage de 50-60°C/

30  
35

heure jusqu'à 500°C et l'on active à cette température en présence d'hydrogène, sous agitation et à la pression atmosphérique pendant 12 heures. La bauxite activée est carbonylée sous agitation à 200°C sous une pression de monoxyde de carbone de 100 bars pendant 10 heures. Le fer-pentacarbonyle formé est déchargé du réacteur sous refroidissement. La teneur en oxyde d'aluminium de la bauxite résiduelle s'élève à 65,6 %, la teneur en fer est réduite de 17,1 % à 1,8 %. Le taux d'élimination du fer est de 89,5 %.

10 Exemple 14

On mélange 100 g de bauxite broyée (teneur en oxyde d'aluminium 50,7 % ; teneur en oxyde de fer : 24,4 % (Fe = 17,1 %) ), avec 2 g de HgO et 3,35 g de périodate de sodium et l'on charge le mélange dans un réacteur tubulaire de 500 ml en acier inoxydable. Le mélange est chauffé sous un courant de gaz de synthèse dépourvu de CO et de gaz à l'eau d'unité d'ammoniac (150-300 ml/heure) avec une vitesse de chauffage de 30-50°C/heure jusqu'à 650°C et activé à cette température sous agitation et à la pression atmosphérique pendant 10 heures. La bauxite activée est refroidie à 100°C et carbonylée par augmentation continue de la pression du courant gazeux de monoxyde de carbone de 10 à 160 bars pendant 11 heures. La température s'élève parallèlement avec la pression. On peut suivre la vitesse de formation du fer-pentacarbonyle avec la vitesse d'accroissement de la température. Le fer-pentacarbonyle formé est condensé sous pression et déchargé en continu du réacteur avec le courant gazeux de monoxyde de carbone dans une cuve de stockage de fer-pentacarbonyle. La teneur en fer de la bauxite résiduelle est réduite de 17,1 à 1,15 %, ce qui correspond à un taux d'élimination du fer de 93,25 % . La teneur en oxyde d'aluminium de la bauxite restant dans l'autoclave, est portée de 50,7 % à 66,6 %.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise

en oeuvre de réalisation et d'application qui viennent d'être  
décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au con-  
traire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du  
technicien en la matière, sans s'écarter du cadre ni de la  
5 portée de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour déferriser la boue rouge et la bauxite et préparer une matière première pour l'industrie de l'alumine et du fer-pentacarbonyle, caractérisé en ce qu'il comprend :
- 5           a) l'activation de la boue rouge ou de la bauxite de départ à 150-800°C sous une pression de 0,1 à 100 bars dans un courant gazeux réducteur, en présence d'un ou de plusieurs activateurs, et ensuite,
- 10           b) la carbonylation à 50-300°C sous une pression de 25-300 bars, avec du monoxyde de carbone ou un gaz contenant du monoxyde de carbone, et l'élimination du système du fer-pentacarbonyle ainsi formé.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un gaz contenant de l'hydrogène, de préférence un gaz dépourvu de monoxyde de carbone, comme courant gazeux réducteur.
- 15           3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise de l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène et/ou de l'ammoniac, comme courant gazeux réducteur.
- 20           4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise de préférence du soufre en poudre, un ou plusieurs composés organiques ou inorganiques du soufre ou substances minérales contenant du soufre, et/ou de l'iode et/ou un ou plusieurs composés de l'iode en tant qu'activateur.
- 25           5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise l'activateur en une quantité de 0,1 à 30 % en poids, par rapport à la matière première brute.
- 30           6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise un gaz de gazogène un gaz à l'eau, un gaz de synthèse formé dans la décomposition du gaz naturel ou du gaz de gazogène, en tant que gaz comprenant du monoxyde de carbone.
- 35