

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 20357

(54)

Procédé d'exploitation de roches contenant de la leucite.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 22 B 1/08; C 01 F 7/56; C 01 G 23/02.

(22)

Date de dépôt..... 29 octobre 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Italie, 6 novembre 1980, n° 25802 A/80.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 7-5-1982.

(71)

Déposant : Société dite : SAMIM SOCIETA AZIONARIA MINERO-METALLURGICA SPA, rési-
dant en Italie.

(72)

Invention de : Marco Vian.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Procédé d'exploitation de roches contenant de la leucite.

L'invention a pour objet un procédé d'exploitation industriel de leucites et éclogites. Plus particulièrement, l'invention a pour objet un nouveau procédé présentant un progrès important dans la pratique industrielle par le fait qu'il permet l'exploitation intégrale de leucites et/ou de roches renfermant de la leucite enrichie avec un concentré ayant une teneur élevée en dioxyde de titane extrait de roches renfermant de l'éclogite, par extraction de tous les constituants principaux tels que Al, K, Si, Ti et autres, sous forme de leur chlorure. Ces composés sont particulièrement importants et intéressants du point de vue commercial, à la fois pour les applications pour lesquelles on peut les utiliser telles quelles ainsi que pour les transformations qu'ils peuvent subir. Les roches renfermant de la leucite sont très répandues en Italie, mais des dépôts considérables peuvent également être trouvés aux Etats-Unis et en Allemagne.

La roche est généralement composée d'une matrice microcristalline dans laquelle sont noyés des phénocristaux de leucite. Aussi bien la roche matrice que les cristaux de leucite sont composés essentiellement d'un silico-aluminate de potassium et plus particulièrement les cristaux de leucite ont la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Dans la roche matrice, par contre, la teneur moyenne en K_2O est plus faible.

Sur le tableau 1 figurent les analyses chimiques de roches renfermant de la leucite ainsi que l'analyse de la leucite elle-même.

Le terme général "éclogites" comprend les roches métamorphiques formées sous une basse température et sous une pression très élevée et qui sont composées d'amphibolites du type éclogite qui sont très répandus dans la région Ligurienne.

Sur le tableau 2 figurent les indications de l'analyse chimique de roches renfermant de l'éclogite.

La leucite présente un intérêt considérable par suite de sa teneur en aluminium, potassium, silice et titane. Son extraction et utilisation ont été pratiquées depuis longtemps

et ont fait l'objet de deux procédés différents qui nécessitent l'utilisation de réactifs acides ou basiques.

Le premier procédé utilise des réactifs alcalins qui sont l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de sodium (procédé Jourdan). Une modification de ce procédé (procédé Jourdan-Sip) est un procédé pyrogénique dans lequel les réactifs sont essentiellement la chaux et l'oxyde de fer.

Le dernier procédé utilise comme réactifs, selon les méthodes individuelles qui ont été sélectionnées, de l'acide chlorhydrique (méthode Blanc et méthode Blanc-Jourdan) de l'acide sulfurique (procédé SALPA-Gallo, procédé Gallo-MONTECATINI), de l'acide nitrique (procédés Blanc et MONTEDISON).

Lesdits procédés conduisent, en tant que produit principal, à l'hydroxyde d'aluminium qui est ensuite transformé en alumine **pure**, tandis que les sous-produits sont, conformément aux réactifs individuellement utilisés, de l'hydroxyde de potassium, du sulfate, nitrate ou chlorure de potassium, du chlorure non broyé et/ou de la silice.

L'alumine ainsi obtenu peut être utilisé pour produire de l'aluminium métallique, par exemple par voie électrolytique. Cependant aucun de ces procédés n'a trouvé une application à l'échelle industrielle, soit pour des raisons technologiques ou pour des raisons économiques ou bien également parce qu'on n'a pu trouver de marché pouvant absorber les sous-produits.

Les roches renfermant de l'éclogite présentent un intérêt considérable par suite de leur teneur en titane. A partir de ces roches, on peut obtenir un concentré, par un procédé d'enrichissement qui comprend essentiellement les stades de séparation magnétique, séparation électrostatique et flottation. Ledit concentré contient 95% de dioxyde de titane, et son analyse figure sur le tableau 2.

Jusqu'à récemment, pas d'exploitation industrielle du concentré dérivé de roches renfermant de l'éclogite était possible à la fois pour des raisons technologiques et économiques.

On a découvert un procédé pour l'exploitation de leucites et d'éclogites, qui est avantageux à la fois du point de vue industriel et commercial, ledit procédé consistant en un traitement de chloruration, en présence d'un agent réducteur

de leucites et/ou de roches renfermant de la leucite , enrichis avec un concentré extrait des roches renfermant de l'éclogite, dont les constituants sont transformés en chlorures anhydre. Les chlorures ainsi produits sont ensuite séparés l'un de l'autre par des méthodes classiques et on peut les utiliser soit tels quels , soit après transformation ultérieure.

Les procédés de chloruration minérale sont connus depuis longtemps. Pour pouvoir mettre en oeuvre un procédé de chloruration d'un minerai, il est nécessaire que le minerai à traiter réagisse dans un appareil approprié (par exemple dans un réacteur à lit fixe ou à lit fluide) avec un agent de chloruration et avec un agent réducteur, à une température appropriée et sous une pression appropriée.

Plus particulièrement, les procédés de chloruration de minéraux ou de matières contenant de l'aluminium sont connus . Parmi ces procédés, les mieux connus sont les procédés de GULF, Badische Anilin u.Soda Fabrik et plus récemment ALCOA et TOTH ALUMINIUM CORPORATION.

Cependant, les trois premiers de ces procédés nécessitent comme matière première du bauxite de première qualité ou de l'alumine pur.

Le procédé TOTH (brevets IT-1 020 959 et US-3 615 359, US-3 615 360, US-3 644 742, US-3 713 809 et US-3 717 811), et également les procédés décrits dans les brevets US-1 233 604, US-1 507 709 et US-1 859 252, sont, par contre, des procédés pour la chloruration d'argile.

Aucun de ces procédés cependant n'a été exploité commercialement.

La présente invention a pour objet un procédé de chloruration de leucites et/ou de roches renfermant des leucites, enrichis avec un concentré extrait de roches renfermant de l'éclogite, ledit procédé étant basé sur les idées et les modalités ci-après décrites, ledit procédé étant mis en oeuvre essentiellement comme suit :

a) La matière première consiste en une roche renfermant des leucites, ou la leucite telle quelle ou également une roche renfermant de la leucite et la leucite telle quelle mélangées ensemble ou bien de la leucite et/ou de la roche renfermant la

leucite, enrichies avec un concentré extrait de roches renfermant de l'éclogite.

La matière première ci-dessus indiquée peut contenir à l'état mélangé d'autres matières et/ou minéraux qui contiennent de l'aluminium et/ou du titane tel que par exemple des résidus ou scories provenant d'autres procédés ou des matières telles que par exemple de la bauxite, l'alumine et/ou la rutil.

Il est ainsi avantageux de pouvoir modifier si nécessaire la teneur de l'un ou de quelques-uns ou de tous les composants de la première matière.

b) La matière première peut être utilisée telle quelle ou bien peut être soumise à une première purification pour éliminer la teneur en fer ou bien pour réduire cette teneur. En procédant ainsi, on obtient l'avantage d'avoir une quantité moindre de fer à chlorurer. Le premier stade de purification peut être mis en oeuvre de plusieurs façons : par exemple par des procédés d'enrichissement magnétique, étant donné que le fer est présent sous forme de magnétite dans les roches renfermant de la leucite. Un tel procédé préalable peut également être mis en oeuvre par des procédés de lessivage bien choisis.

c) L'agent résiduel est composé essentiellement d'une matière charbonneuse contenant un pourcentage élevé de soufre tel que par exemple un charbon bitumineux ou sous-bitumineux contenant de 3 à 10% de soufre.

En fait, en utilisant comme agent réducteur une matière charbonneuse contenant environ 8% de soufre, la vitesse de chloruration qu'on peut obtenir peut être supérieure à celle dans tous les autres cas. Le fait d'adopter du charbon contenant un pourcentage élevé de soufre en plus de permettre l'augmentation de la vitesse de chloruration et du rendement, permet de réduire considérablement le coût du procédé de l'invention, comparativement à tous les procédés classiques, et ceci est dû au fait que dans lesdits procédés, le soufre est habituellement ajouté sous forme de soufre élémentaire ou sous forme de composés de soufre qui sont généralement très chers, alors que le charbon bitumineux qui contient un pourcentage

élevé de soufre, est bon marché et/ou est beaucoup moins cher que les autres matières charbonneuses pouvant être utilisées.

d) La matière première est broyée et ensuite séchée.

Il n'est pas nécessaire d'utiliser des températures élevées, car de telles matières premières ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Le broyage est mis en oeuvre jusqu'à une dimension de particules appropriées, c'est-à-dire à des valeurs inférieures à 30 μ et on obtient les meilleurs résultats avec des dimensions de particules de l'ordre de 15 μ .

e) La matière charbonneuse qui est constituée essentiellement de charbon bitumineux ou sous-bitumineux contenant environ 8% de soufre, est aussi broyée jusqu'à une dimension inférieure à 53 μ et de préférence jusqu'à une dimension comprise entre 5 μ et 30 μ , ce broyage est suivi de séchage. La matière charbonneuse peut être broyée ensemble avec les matières premières, mais on a trouvé qu'un broyage séparé est plus avantageux.

f) La matière première et la matière charbonneuse sont mélangées ensemble pour former une "phase solide" que l'on soumet à la chloruration. Il est très important que le mélange soit mis en oeuvre de façon telle qu'il n'y est pas de formation de "houppes" contrairement à ce qui se produit couramment dans tous les autres procédés par compactage, par liant et/ou par formage physique. Le mélange de la matière première avec la matière charbonneuse, selon le procédé de l'invention, est mis en oeuvre d'une façon telle que les deux constituants sont seulement mélangés ensemble, mais non compactés de façon intime, sinon la vitesse de la réaction de chloruration baisse.

g) Le mélange de la matière première et du charbon qui contient un pourcentage élevé de soufre, est chloruré à une température comprise entre 700°C et 1200°C, dans un réacteur approprié tel que par exemple un réacteur à lit fluide ou un four rotatif. L'agent de chloruration est un courant gazeux contenant du chlore. Le courant gazeux peut être constitué uniquement de chlore, mais il peut également être constitué de chlore et de monoxyde de carbone. L'addition de monoxyde de carbone n'accélère pas la réaction de chloruration mais elle

rend cette réaction plus sélective par le fait qu'il encourage le chloruration de l'aluminium plutôt que celle d'autres éléments contenus dans la matière première. L'addition de tétrachlorure de silice rend également la réaction sélective et favorise la réaction avec l'aluminium. Ainsi, chaque fois que l'on désire favoriser la réaction de l'aluminium par rapport aux autres constituants de la matière première, le courant gazeux est formé de chlore additionné de monoxyde de carbone et de tétrachlorure de silicium, les meilleurs résultats étant obtenus à la température d'environ 950°C et sous une pression allant de la pression atmosphérique à une pression cinq fois supérieure. Néanmoins, on peut également utiliser des pressions plus élevées.

Les procédés selon l'invention procurent les avantages suivants :

- A) Il permet d'exploiter un minerai qui forme un alternatif à la bauxite et qui a un intérêt considérable, tel que la leucite et/ou les roches renfermant de la leucite qui contiennent de l'aluminium, du potassium, du silicium, du titane et d'autres éléments.
- B) Il permet d'enrichir la leucite et/ou les roches renfermant de la leucite par un concentré extrait de roches d'éclogite et rutile, permettant de varier la production de tétrachlorure de titane dans un large intervalle. La même chose est également vraie pour le titane métallique et/ou le dioxyde de titane.
- C) Il permet d'utiliser comme agent réducteur une sorte de charbon de qualité faible tel que les charbons bitumineux et sous-bitumineux ayant une teneur élevée en soufre, cette sorte de charbon étant très répandue.
- D) Il constitue un perfectionnement considérable et une avance par rapport aux procédés de chloruration de minerais contenant de l'aluminium et/ou du titane, car il permet d'obtenir des rendements et des vitesses de réaction suffisamment élevés pour rendre ledit procédé acceptable du point de vue économique.
- E) Il permet l'exploitation de matières contenant de l'aluminium et/ou de titane tels que les résidus et les scories

provenant d'autres procédés.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs ci-après.

EXEMPLE

- 5 L'appareil utilisé à l'échelle de laboratoire pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention comprend :
- a) un four électrique de forme tubulaire avec une résistance électrique, placé verticalement et contrôlé automatiquement par un programmeur de zone. Le four électrique
- 10 a pour tâche de chauffer le réacteur pendant la réaction de chloruration, à une température choisie pour l'essai et de maintenir cette température constante pendant toute la durée de l'essai;
- b) une balance de précision électronique placée au-dessus du four électrique;
- 15 c) un réacteur de forme cylindrique;
- d) une tuyauterie pour alimenter le gaz réactif, interrompue par une partie flexible et soudée à l'extrémité inférieure du réacteur, et une tuyauterie pour retirer les
- 20 produits de la réaction et pour éliminer le chlore, ladite tuyauterie étant également interrompue par une partie flexible et soudée à l'extrémité supérieure du réacteur.

Le réacteur est placé verticalement à l'intérieur du four électrique à résistance et il est suspendu à la balance

25 électronique (balance de précision) au moyen d'un dispositif d'accrochage approprié.

Etant donné que le réacteur est relié à la tuyauterie d'introduction de gaz réactif et à la tuyauterie destinée à retirer les vapeurs produites, au moyen de tubes flexibles

30 en une matière appropriée, il est possible au moyen de la balance de précision, de peser le réacteur en continu pendant l'essai. Ceci signifie qu'il est possible de peser en continu la perte de poids du mélange ou de la matière première et de la matière charbonneuse pendant tout l'essai, de façon qu'on peut

35 déterminer la vitesse de la réaction de chloruration.

Au moyen de l'analyse chimique du mélange de matière première et de matière charbonneuse avant et après l'essai, et

par l'analyse chimique des vapeurs produites par la réaction de chloruration, vapeurs qui sont réunies et condensées, on obtient un rendement de la réaction de chloruration.

Avant le début de l'essai, on charge le réacteur avec
5 l'échantillon du mélange de matière première et de matière charbonneuse à soumettre à la réaction de chloruration, puis on scelle le réacteur à son extrémité supérieure, on le place à l'intérieur du four, on l'accroche à la balance de précision électronique et on le relie à la tuyauterie flexible pour
10 introduire le gaz réactif et pour retirer la vapeur produite.

L'échantillon de mélange à traiter est préparé comme suit :

- Si l'on traite une roche renfermant de la leucite telle quelle, on l'a broie à une dimension de particules
15 comprise entre 10 microns et 20 microns, par des procédés classiques, par des opérations successives de broyage et de tamisage. Le produit obtenu est ensuite séché dans un four à mouffle pour exclure complètement l'humidité.

- Si l'on utilise de la leucite, il est nécessaire de
20 broyer la matière de départ à une dimension de particules inférieure à 3 mm. Les particules comprises entre 3 mm et 0,1 mm sont envoyées directement à la séparation magnétique et les particules les plus fines sont jetées car elles sont trop
pauvres en leucite; elles représentent un faible pourcentage et par
25 conséquent elles ne sont pas importantes. Etant donné que le fer, sous forme de magnétite, est contenu principalement dans la partie inférieure de la bouillie, le stade de séparation magnétique conduit à de la leucite qui est presque exempte de fer. La leucite ainsi obtenue est ensuite broyée à une dimen-
30 sion de particules comprise entre 10 microns et 20 microns et elle est séchée dans un four à mouffle.

- Si l'on utilise une roche renfermant de la leucite ou de la leucite enrichie par un concentré extrait de roches renfermant de l'éclogite, il est nécessaire de broyer les cons-
35 tituants de la matière première à une dimension de particules comprise entre 10 microns et 20 microns, selon les procédés connus. Les produits ainsi obtenus sont séchés et mélangés soigneusement ensemble pour former une phase physiquement

homogène.

La matière charbonneuse constituée essentiellement de charbon sous-bitumineux contenant 8% de soufre est également broyée à une dimension de particules comprise entre 10
5 microns et 20 microns et elle est séchée dans un four à mouffle.

La matière première de base et la matière charbonneuse sont mélangées dans un récipient, dans une proportion de 50 parties de matière première et 15 parties de matière charbonneuse.

10 Du mélange ainsi préparé, on prélève un échantillon d'environ 70 grammes, que l'on pèse soigneusement et qu'on introduit dans un réacteur en quartz. L'échantillon est placé à environ la moitié du réacteur en quartz et est maintenu en position par un lit de laine de verre placé en-dessous et par
15 un lit de laine de verre similaire placé au-dessus. Après le placement du réacteur dans le four, et son accrochage

à la balance en le reliant à la tuyauterie pour introduction du gaz réactif ainsi qu'à la tuyauterie pour retirer les vapeurs formées, on chauffe le four de façon que
20 le chauffage du réacteur démarre et continue jusqu'à ce qu'il atteigne une température de 950°C. Pendant le chauffage, on balaie le réacteur par un courant de gaz inerte tel que l'argon. Lorsque la température du réacteur atteint 950°C ou une température comprise entre 800 et 1200°C, selon les
25 essais à effectuer, on arrête le courant d'argon et on le remplace par un courant de chlore provenant d'un récipient spécial, le débit étant mesuré par un débit-mètre qui permet de régler le débit. On ajuste le débit du gaz réactif de façon qu'il corresponde à 1000 m³(normalisé)/heure. Lorsqu'on introduit
30 également du monoxyde de carbone, le débit de gaz réactif est ajusté de façon que le débit de chlore soit de 500 m³/heure et le débit de monoxyde de carbone 500 m³/heure. Aussitôt que le gaz réactif arrive à l'intérieur du réacteur, la balance commence à montrer une perte de poids. Ceci signifie que la
35 réaction de chloruration est amorcée et progresse. Dans les conditions ci-dessus décrites, c'est-à-dire selon le procédé de l'invention, la réaction peut durer de 7 minutes à un maximum de 20 minutes.

Habituellement, la durée de réaction est de 10 à 15 minutes. Le rendement de la réaction de chloruration est d'environ 75% et peut même être supérieur et atteindre 90%.

5

TABLEAU N°1

	CONSTITUANTS	% DANS LA ROCHE	% DANS LA LEUCITE
	Al ₂ O ₃	21,70	22,95
	SiO ₂	55,05	55,00
10	K ₂ O	9,60	18,75
	Fe ₂ O ₃ +F ₂ O	4,55	0,75
	CaO	4,05	0,90
	MgO	1,50	0,45
	Na ₂ O	2,55	0,90
15	P ₂ O ₅	0,50	0,10
	TiO ₂	0,50	0,20

TABLEAU N°2

	CONSTITUANTS	% DE LA MASSE D'ECLOGITE	% DU CONCENTRE D'ECLOGITE
20	TiO ₂	5,72	95,00
	SiO ₂	43,33	3,00
	Al ₂ O ₃	10,93	0,80
	Fe ₂ O ₃ +FeO	18,91	0,80
25	CaO	8,25	0,10
	MgO	6,57	0,16
	P ₂ O ₅	0,05	0,14
	MnO	0,25	--
	Na ₂ O	3,02	--
30	K ₂ O	0,08	--
	H ₂ O	2,60	--

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'exploitation industriel de leucites et d'éclogites, caractérisé par le fait que les leucites et/ou les roches renfermant de la leucite enrichis par le concentré
5 extrait de roches renfermant de l'éclogite sont soumis à un traitement de chloruration, en présence d'un agent réducteur composé de charbon bitumineux et/ou sous-bitumineux contenant un pourcentage élevé de soufre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par
10 le fait que la matière première de base est de la roche leucite en mélange avec la leucite.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière première de base est une roche renfermant de la leucite et/ou de la leucite à laquelle on ajoute un
15 concentré extrait de roches d'éclogite, en proportion appropriée.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on ajoute à la matière première de base, d'autres minerais contenant de l'aluminium
20 tels que la bauxite et/ou de l'alumine pur et/ou des résidus ou des déchets provenant d'autres procédés et contenant de l'aluminium, tel que des scories de la première fusion dans les procédés de production d'aluminium et/ou des minerais et/ou des matières contenant du titane tel que la rutilite et/ou
25 l'ilménite.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la matière première de base est broyée, avant chloruration, à une dimension de particules inférieure à 53 microns, et de préférence à une dimension de
30 particules moyennes de l'ordre de 30 microns, ce broyage étant suivi de séchage.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la leucite est séparée de la roche renfermant de la leucite par un traitement d'enrichissement magnétique ou par
35 des traitements de lessivage.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la matière charbonneuse est composée de charbon

bitumineux et/ou sous-bitumineux contenant de 3 à 10% de soufre.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le charbon bitumineux et/ou sous-bitumineux contient environ 8% de soufre.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la matière carbonneuse est mélangée avec du charbon de bonne qualité ayant une faible teneur de soufre et/ou avec du coke.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la matière carbonneuse est broyée à une dimension de particules inférieures à 53 microns et de préférence comprise entre 5 microns et 30 microns et qu'il est ensuite séché.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la matière première de base et la matière charbonneuse sont, après broyage et séchage **et si nécessaire mise** à feu, mélangées ensemble sans les soumettre à aucune opération de compactage et sans y ajouter aucun liant.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'agent de chloruration est composé essentiellement de gaz chlore anhydre.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'on ajoute au chlore gazeux anhydre du monoxyde de carbone et/ou du tétrachlorure de silicium de façon à rendre la réaction de chloruration plus sélective.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la réaction de chloruration est mise en oeuvre dans un réacteur à lit fixe et/ou dans un réacteur à lit fluide et/ou dans un four rotatif.

35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la réaction de chloruration est mise en oeuvre à une température comprise entre 700 et 1200°C et de préférence à une température de 950°C.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la réaction de chloruration est mise en oeuvre sous une pression comprise entre la

pression atmosphérique et une pression cinq fois supérieure
et de préférence à la pression atmosphérique.