

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 587 021

②1 N° d'enregistrement national :

85 13514

⑤1 Int Cl⁴ : C 01 F 7/54, 7/02.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 6 septembre 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 13 mars 1987.

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

⑦1 Demandeur(s) : ALUMINIUM PECHINEY. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Laurent Seigneurin.

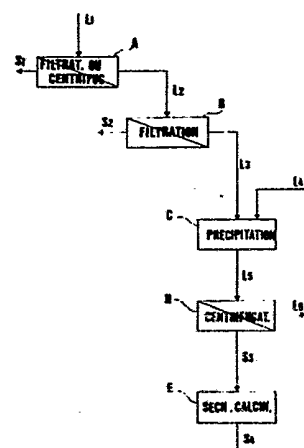
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean-Marie Latard, Pechiney.

⑤4 Procédé de récupération de l'aluminate de sodium contenu dans les boues rouges.

⑤7 Procédé de récupération sous forme de cryolithe et de
chiolithe, par attaque à l'acide fluorhydrique de l'aluminate de
sodium contenu dans la liqueur d'imprégnation des boues
rouges avant rejet, résultant de l'attaque de la bauxite selon le
procédé Bayer.

Une précipitation quantitative par l'acide fluorhydrique de
l'alumine en solution, même à très faible concentration, est
possible sous forme de cryolithe selon certaines conditions
opératoires qui sont étudiées.



FR 2 587 021 - A1

D

PROCEDE DE RECUPERATION DE L'ALUMINATE DE SODIUM CONTENU DANS LES BOUES ROUGES

DOMAINE TECHNIQUE

5

L'invention concerne un procédé de récupération de l'aluminate de sodium présent dans la liqueur d'imprégnation des boues rouges issues du procédé Bayer.

EXPOSE DU PROBLEME

10

Il est bien connu d'une manière générale, que les boues rouges, résidu insoluble de l'attaque de la bauxite selon le procédé Bayer, sont lavées par remise en suspension dans de l'eau, afin d'extraire la liqueur d'imprégnation constituée par de la solution concentrée d'aluminate de sodium. Les boues après lavage sont
15 rejetées alors que les eaux de lavage enrichies en liqueur d'imprégnation sont réintroduites dans le circuit Bayer, généralement à l'étape de dilution de la liqueur d'aluminate de sodium provenant de l'attaque de la bauxite.

L'efficacité du lavage des boues rouges, souvent réalisé par lavage décantation
20 à contre-courant, est fonction notamment du nombre de lavages ainsi que des volumes d'eau mis en jeu. Dans la mesure où l'on veut limiter la perte d'aluminate de sodium dans les boues avant rejet, il convient donc d'utiliser d'importants volumes d'eau de lavage qu'il est ensuite impossible de recycler directement dans le circuit Bayer, même comme liqueur de dilution après
25 attaque, sans une concentration préalable. Cette concentration est effectuée par évaporation, opération grosse consommatrice d'énergie pouvant dans le cas présent entraîner également une immobilisation prolongée de certaines installations et par suite limiter la capacité globale de la chaîne de production d'alumine.

30

Pour l'homme de métier, il faut donc trouver le meilleur compromis, en terme économique, entre un gain de rendement matière et les surcoûts d'exploitation qu'il engendre en contrepartie.

35 Dans une optique de meilleure valorisation des déchets de fabrication d'alumine selon le procédé Bayer, la demanderesse a étudié un procédé de préparation de

cryolithe et de chiolithe à partir de solutions d'aluminate de sodium très diluées provenant des eaux de lavage imprégnant les boues rouges avant rejet.

ART ANTERIEUR

5

Il est bien connu de produire des fluorures doubles de sodium et d'aluminium sous forme de cryolithe, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, et de chiolithe, $\text{AlF}_3 \cdot 5/3 \text{NaF}$ par action de l'acide fluorhydrique sur des solutions d'aluminate de sodium dont la concentration en alumine est au moins de 100 grammes par litre. Ces solutions
10 sont généralement obtenues par redissolution d'alumine à trihydrate, gibbsite ou hydrargillite, dans une liqueur sodique concentrée et à une température voisine de 100°C. Ce procédé est coûteux en raison de la nature des matières premières utilisées et de la consommation d'énergie, c'est pour cela que plusieurs méthodes de production de cryolithe de synthèse préconisent l'utilisation de matières
15 premières de récupération comme le fluor et l'acide fluorhydrique.

Ainsi, le brevet français 1 202 322 décrit un procédé de récupération du fluor et de vapeurs d'acide fluorhydrique dans les gaz résiduels provenant notamment des cellules d'électrolyse de production d'aluminium. Le piégeage du fluor est
20 réalisé par lavage des gaz résiduels à l'eau. Le fluor absorbé forme une solution diluée d'acide fluorhydrique qui est recyclée comme eau de lavage et s'enrichit progressivement jusqu'à une teneur pondérale en HF de 3 à 10 %. L'acide fluorhydrique dilué ainsi récupéré est ensuite mis en contact à chaud, soit directement avec une solution d'aluminate de sodium concentrée pour précipiter
25 directement une cryolithe soit dans une première étape avec une suspension de trihydroxyde d'aluminium dans de l'eau pour former un trifluorure d'aluminium soluble dans la solution d'acide fluorhydrique qui est dans une deuxième étape neutralisée par une lessive alcaline concentrée pour précipiter la cryolithe. Les rendements de précipitation de cryolithe atteignent 90 % et peuvent être
30 améliorés par addition de chlorure de sodium solide ou en solution très concentrée pour diminuer la solubilité des fluorures doubles de sodium et d'aluminium (brevet français 2 103 484).

Un processus réactionnel similaire est décrit dans le brevet français 2 075 063,
35 qui se différencie, par le fait que le piégeage du fluor et des vapeurs d'acide fluorhydrique dans les gaz résiduels est réalisé par voie sèche, par la mise en contact directe des gaz avec des granulés d'aluminate de sodium.

Ces procédés ont en commun d'utiliser comme matières premières pour combinaison avec le fluor ou l'acide fluorhydrique de récupération, des composés à l'état solide ou en solution concentrée pris dans le groupe de l'aluminate de sodium, de la soude et du carbonate de sodium, du trihydroxyde d'aluminium.

- 5 Dans ces conditions, l'intérêt économique de tels procédés est lié à la seule possibilité de récupération du fluor qui implique donc de se trouver sur un site de production ou d'utilisation de produits fluorés.

OBJET DE L'INVENTION

10

- Le procédé selon l'invention consiste à effectuer la précipitation de cryolithe et de chiolithe à partir d'une solution d'aluminate de sodium très diluée, dont la concentration en alumine peut descendre à moins de 1 g/litre avec un rapport de concentration $R_p = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 0,35 et 0,6 dans lequel les
- 15 concentrations respectives de Al_2O_3 en solution et Na_2O en solution à l'état libre ou combiné sont exprimées en grammes par litre. Ladite solution d'aluminate de sodium diluée est mise en contact avec de l'acide fluorhydrique pour précipiter la cryolithe et la chiolithe à pH contrôlé entre 3,5 et 9,5. Dans ces conditions, la précipitation de l'aluminium (à l'état d'alumine) sous forme de
- 20 cryolithe devient quantitative et peut atteindre un rendement de 94 %, la perte correspondant sensiblement à la solubilité de la cryolithe dans les conditions de l'expérimentation. Après séparation des phases solide et liquide par décantation ou centrifugation, la phase solide constituée de cryolithe et d'un peu de chiolithe dans la mesure où R_p est compris entre 0,54 et 0,6, est séchée puis
- 25 calcinée en augmentant progressivement la température de 100° à 500°C.

- Au cours de ses recherches, la demanderesse a effectué tout d'abord de nombreux prélèvements de boues rouges issues d'une chaîne industrielle de production d'alumine, juste avant leur rejet. Ces boues rouges sortant du dernier
- 30 laveur à contre-courant ont été filtrées à froid pour en extraire les eaux d'imprégnation du dernier lavage. Dans le filtrat, la teneur en alumine variait dans un intervalle de concentration compris entre 3 et 6 g/litre alors que le $R_p = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ g/l} / \text{Na}_2\text{O}$ restait compris entre 0,45 et 0,6 et cela pour des conditions standard de lavage dans la chaîne industrielle.

35

Pour l'homme de métier, une première constatation est la diminution importante du Rp de la liqueur Bayer qui après attaque, dilution et décantation, se situe entre 1 et 1,2 et chute aux environs de 0,5 dans les jus d'imprégnation des boues issus de la même liqueur mais contenant un aluminat de sodium fortement dilué par les lavages successifs. Cette diminution de Rp est sans doute imputable à une rétrogradation d'une partie de l'alumine en solution sous forme de trihydrate d'alumine précipité dans les boues rouges par suite du changement de pH provoqué par les dilutions successives. Le fait de conserver un rapport de concentration Rp toujours voisin de 0,5 est intéressant pour précipiter directement par simple apport d'acide fluorhydrique une cryolithe puisque le rapport théorique Al/Na pour ce composé est de 0,39 et de 0,54 exprimé sous la forme $Rp = Al_2O_3/Na_2O$.

Dans le cas présent, le fait de traiter par HF des solutions contenant seulement 3 g/litre d'alumine pouvait constituer une impossibilité à la précipitation quantitative de la cryolithe. Au cours d'une nouvelle série d'essais toujours réalisés à partir de prélèvements effectués sur la chaîne industrielle, la demanderesse s'est efforcée de déterminer dans quelles conditions il était possible de précipiter quantitativement sous forme de cryolithe et de chiolithe l'alumine en solution, à des concentrations inférieures à 10 g/litre.

C'est ainsi qu'après filtration d'une suspension de boues rouges après lavage, la liqueur constituant le filtrat avait une concentration de 3,6 g/litre en Al_2O_3 et de 7,3 g/l de Na_2O correspondant donc à un Rp de 0,49. Sur différentes fractions de 1 litre de ladite liqueur, chauffée entre 80 et 90°C et agitée, des additions d'acide fluorhydrique en proportions variables pour faire varier le pH, ont permis d'obtenir différents précipités qui après filtration et séchage à 100°C ont été analysés. L'examen aux Rayons X a montré qu'il s'agissait dans tous les cas de cryolithe $AlF_3 \cdot 3NaF$ bien cristallisée.

Le tableau ci-après permet d'apprécier l'influence du pH sur le rendement de précipitation de l'alumine sous forme de cryolithe.

Tableau I

Essais sur fractions de 1 litre solution Al_2O_3 -3,6 g/l Rp-0,49				
HFg	pH	Rendt % cryolithe	Rendt % Na_2O	Rendt % HF
6,38	9,5	65	58	86
7,66	8,3	89	81	98
8,13	7	89	79	92
9,3	5,5	94	84	85
10,4	3,5	91	82	75

A pH > 8, une proportion importante d'alumine reste en solution.

A pH < 5, la solubilité de la cryolithe en milieu acide augmente et le rendement de précipitation décroît.

A $5 < \text{pH} < 7$, la précipitation d' Al_2O_3 sous forme de cryolithe est quasi quantitative, étant seulement limitée par la solubilité de la cryolithe en milieu aqueux, soit 0,58 g/l représentant 0,25 g/l d'alumine et une perte de rendement de précipitation de près de 7 %.

Les rendements de transformation de Na_2O et HF en cryolithe sont un peu inférieurs à celui de l'alumine à pH 5-6 du fait de la légère surconsommation de HF pour neutraliser le petit excès de soude libre non combinée.

De la même façon, la limite inférieure acceptable de concentration en alumine dans les eaux de lavage des boues rouges a été recherchée en se plaçant dans la plage de pH la plus favorable, c'est-à-dire entre pH 5 et 7 pour obtenir un rendement minimum de précipitation de cryolithe de 90 %.

Par dilutions successives d'une liqueur provenant de la filtration de boues rouges et dont la concentration initiale en alumine était de 5,8 g/litre et Rp = 0,53, on a précipité à chaud par HF à un pH voisin de 6 de la cryolithe avec les résultats suivants :

Tableau 2

	Concentration Al_2O_3 g/litre	Rendement % cryolithe
5	5,8	94
	3,6	94
	0,72	75
	0,48	51
10	0,36	9

Le rendement de transformation d'alumine en cryolithe insoluble diminue de façon sensible à des concentrations inférieures à 3 g/litre d' Al_2O_3 pour tendre vers 0 lorsque l'on se rapproche, pour les très faibles concentrations, de la limite de solubilité de la cryolithe dans les conditions de l'expérimentation. A titre indicatif, cette solubilité à 20°C est de 0,60 g/litre pour $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ équivalent à 0,25 g/litre d' Al_2O_3 .

A noter enfin que l'acide fluorhydrique utilisé pour ces essais était une solution industrielle de HF à 40 % en poids. Il est tout à fait possible d'employer des solutions d'acide fluorhydrique plus diluées provenant notamment de récupération, mais il convient que la teneur pondérale en HF ne soit pas inférieure à 5 % pour ne pas créer un effet de dilution supplémentaire pouvant réduire le rendement de précipitation lorsque la concentration en Al_2O_3 n'excède pas 3 g/litre dans la solution diluée d'aluminate de sodium.

Une dernière série d'essais de précipitation de cryolithe à froid a été effectuée dans le but de s'affranchir de l'opération coûteuse de réchauffage à 80/90°C de la solution diluée d'aluminate de sodium lors de l'addition d'acide fluorhydrique pour accélérer la précipitation de cryolithe et faciliter sa filtration.

A partir de la même liqueur (Al_2O_3 = 5,8 g/l; Rp = 0,53) additionnée d'acide fluorhydrique à 40 % en poids jusqu'à pH = 6, l'on a précipité sans chauffer une cryolithe qui décantait lentement. Par centrifugation les jus clairs ont pu être facilement séparés de la phase solide constituée par une boue contenant 42 % de cryolithe qui a été séchée à 100°C puis calcinée. Le rendement de

transformation d'alumine en cryolithe insoluble était comme précédemment très voisin de 94 %.

5 A partir de ces différents essais, il s'est donc avéré possible de précipiter à froid et quantitativement sous forme de cryolithe, par addition d'acide fluorhydrique à pH contrôlé (5-7), l'aluminate de sodium contenu dans les eaux d'imprégnation des boues rouges avant rejet et cela à des concentrations en alumine inférieures à 10 g/litre et pouvant même atteindre moins de 3 g/litre.

10 La description par étapes successives du procédé de récupération selon l'invention, de l'aluminate de sodium contenu dans les boues rouges avant rejet, sera mieux comprise à partir d'un schéma général représenté par la figure 1.

Selon cette figure, la suspension de boues rouges L1 issue du dernier laveur
15 d'un circuit Bayer est filtrée au poste A. La phase solide S1 constituée par le gâteau de boues rouges contenant 20 à 30 % d'humidité et jeté alors que la phase liquide L2 après avoir subi une filtration de sécurité au poste B pour éliminer les fines particules solides S2, donne une liqueur claire L3 qui est ensuite neutralisée à pH contrôlé entre 5 et 6 par une solution d'acide
20 fluorhydrique industrielle L4 pour précipiter la cryolithe poste C. La suspension L5 qui en résulte est ensuite centrifugée au poste D pour séparer la phase liquide L6 qui est rejetée, de la phase solide S3 constituée par le gâteau humide de cryolithe qui est séché et calciné au poste E pour donner de la cryolithe S4.

25 Ces conditions de mise en oeuvre ont été vérifiées dans l'exemple d'application industrielle suivant :

EXEMPLE D'APPLICATION

30 117,5 m³ de boues rouges prélevées à la sortie du dernier laveur d'une chaîne industrielle, et contenant 450 g/litre de matière sèche en suspension ont été filtrés. Alors que le gâteau humide représentant environ 52,9 tonnes de matières solides a été jeté, le filtrat après une deuxième filtration pour clarification des jus représentait un volume de 72,5 m³ d'une solution diluée d'aluminate de
35 sodium contenant 3,6 g/litre de Al₂O₃ et 7,3 g/litre de Na₂O, soit un Rp de 0,49. La quantité d'alumine en solution était donc de 261 kg représentant 138,17 kg d'aluminium qui a été précipité sous forme de cryolithe à température

ambiante et à pH contrôlé entre 5 et 6 par addition lente, de $1,46 \text{ m}^3$ de solution industrielle de HF à 40 % en poids, soit 1686 kg de solution contenant 674,4 kg de HF (équivalent à 640,7 kg de fluor).

- 5 La réaction de précipitation a été effectuée par mélange, en continu, des constituants dosés arrivant à la base d'un premier réacteur agité communiquant par débordement avec un deuxième réacteur agité où était effectué le contrôle du pH et éventuellement l'ajustement du débit d'acide fluorhydrique dans le réacteur de tête.

10

- A la sortie, toujours par débordement de ce deuxième réacteur, la suspension a été envoyée dans une cuve de stockage de grande capacité, faiblement agitée et pour alimenter une centrifugeuse. En effet, en raison des difficultés de séparation de la phase solide de cryolithe, par simple décantation, la suspension
- 15 a été centrifugée et un filtrat de jus clairs d'environ 72 m^3 contenant Al_2O_3 - 0,25 g/l, Na_2O - 1,17 g/l et HF - 1,40 g/l a été éliminé. Le gâteau d'insolubles contenant plus de 50 % d'humidité a été séché à 100°C puis calciné à 500°C . Le poids de cryolithe ainsi récupéré était de 1002 kg. L'examen, par diffraction aux Rayons X, a montré qu'il s'agissait de cryolithe bien cristallisée.

20

Bilan matières

1. Rendement de transformation Al_2O_3 en cryolithe

- 25 Poids théorique de cryolithe $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ précipité à partir de 138,17 kg d'aluminium : 1074,65 kg.

Poids réellement obtenu : 1002 kg - Perte 72,65 kg.

Rendement : 93,2 %.

- 30 Ce résultat confirme les essais laboratoire, et est corroboré par la perte contrôlée à partir des rejets 72000 litres x 0,25 g - 18 kg d'alumine représentant 74 kg de cryolithe.

2. Rendement de transformation de Na_2O en cryolithe

35

Quantité de Na_2O mise en jeu : $72500 \times 7,3 = 529,25$ kg
représentant 392,67 kg de Na en solution. La quantité théoriquement
combinée dans 1074,65 kg de cryolithe est de 353,13 kg soit 93 %.

La quantité réellement combinée dans 1002 kg de cryolithe est de 329,25 kg
soit 83,8 %.

La perte de $392,67 - 329,25 = 63,42$ kg de Na représentant 85,47 de Na_2O est
bien transformée par le contrôle des pertes dans les rejets à savoir $72000 \times$
 $1,17 = 84,24$ kg de Na_2O .

10 3. Rendement de transformation de HF en cryolithe

La quantité réelle de HF mise en jeu est de 674,4 kg soit 640,7 de fluor. La
quantité de fluor réellement combinée dans 1002 kg de cryolithe est de
543,94 kg.

Le rendement est donc de 84,9 %.

L'excès de fluor de $640,7 - 543,94 = 96,76$ kg ou 101,85 kg de HF correspond
bien là aussi à la quantité perdue dans les rejets à savoir $72000 \times 1,40 =$
100,8 kg de HF.

REVENDECATIONS

1. Procédé de récupération sous forme de cryolithe et de chiolithe, par attaque à l'acide fluorhydrique de l'aluminate de sodium contenu dans la liqueur d'imprégnation des boues rouges avant rejet, résultant de l'attaque de la bauxite selon le procédé Bayer, caractérisé par les étapes suivantes :
- 5 a) On extrait par un moyen de séparation connu la liqueur d'imprégnation des boues rouges contenant de l'aluminate de sodium à une concentration minimale de 0,7 g/litre d'alumine et avec un rapport de concentration $R_p = \frac{Al_2O_3 \text{ soluble}}{Na_2O}$ compris entre 0,35 et 0,6.
- 10 b) On filtre ladite liqueur pour éliminer les fines particules en suspension et clarifier les jus.
- c) On introduit dans la liqueur filtrée à une température inférieure à 100°C et en agitant une solution d'acide fluorhydrique jusqu'à l'obtention d'un pH stabilisé entre 3,5 et 9,5.
- 15 d) On sépare ensuite par un moyen connu la phase solide constituée de cryolithe et d'un peu de chiolithe lorsque le R_p de la liqueur d'imprégnation des boues rouges est compris entre 0,54 et 0,6, de la phase liquide qui est rejetée.
- e) On sèche à 100°C puis on calcine à une température $\leq 500^\circ C$ jusqu'à poids constant ladite phase solide constituée de cryolithe et éventuellement de
- 20 chiolithe.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration minimale en alumine dans la liqueur diluée d'aluminate de sodium, après séparation des boues rouges, est > 3 g/litre.
- 25 3. Procédé selon revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le rapport R_p des concentrations de Al_2O_3 en g/litre et de Na_2O en g/litre, dans la liqueur diluée d'aluminate de sodium est compris entre 0,45 et 0,6.
- 30 4. Procédé selon revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la température de mise en contact de la liqueur diluée d'aluminate de sodium avec la solution d'acide fluorhydrique est inférieure à 40°C.

5. Procédé selon revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le pH est maintenu entre 5 et 7 lors de la mise en contact de la liqueur diluée d'aluminate de sodium avec la solution d'acide fluorhydrique.
- 5 6. Procédé selon revendications 1 et 5, caractérisé en ce que la solution d'acide fluorhydrique utilisée pour précipiter la cryolithe et ajuster le pH à la valeur désirée est une solution dont la teneur en HF est au moins égale à 5 %.
7. Procédé selon revendication 1 caractérisé en ce que la séparation de la phase
10 solide de cryolithe en suspension est réalisée par centrifugation.
8. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que la séparation des boues rouges de leur liqueur d'imprégnation constituée d'aluminate de sodium dilué est effectuée par filtration ou centrifugation.

1-1

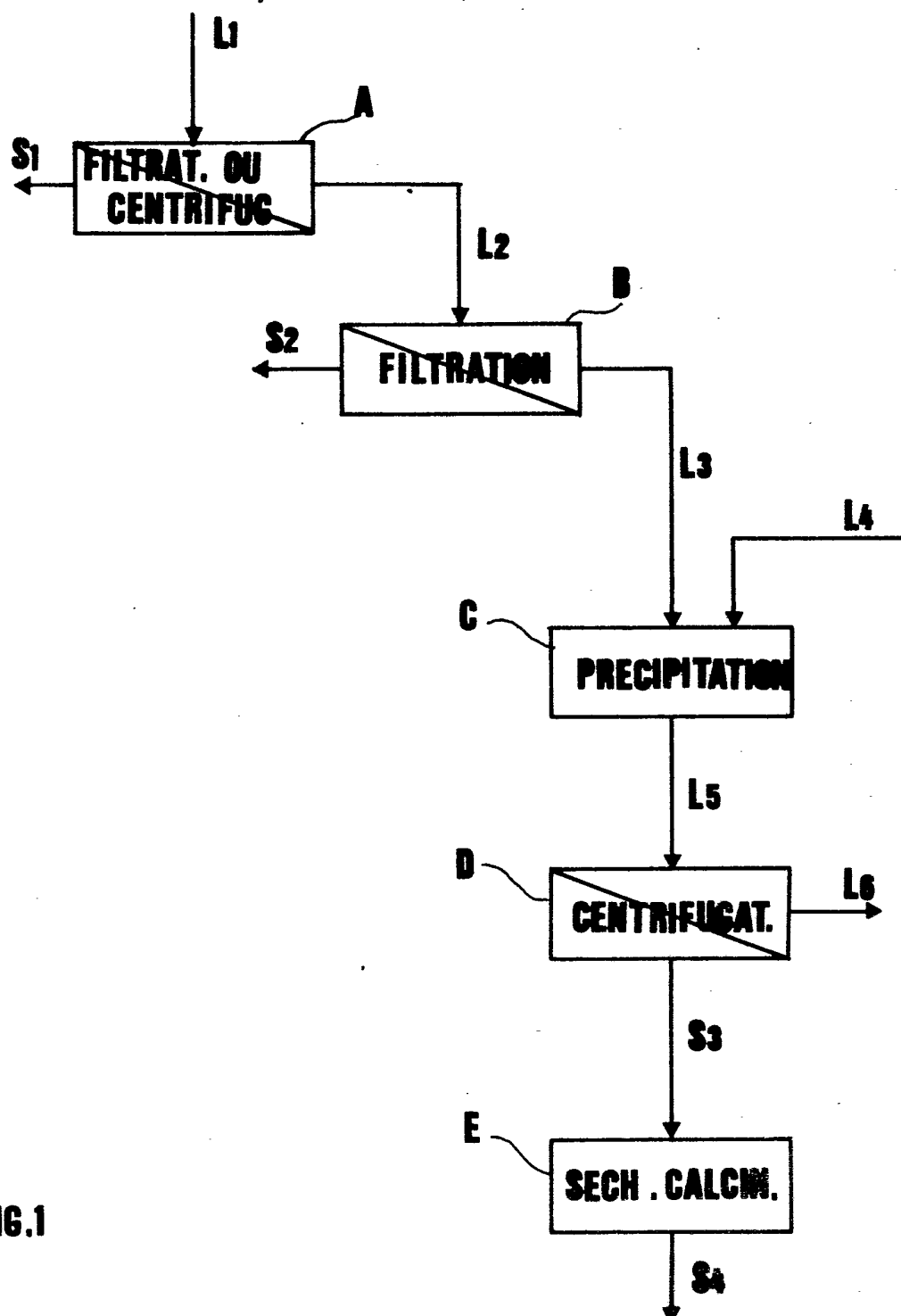


FIG.1