

Influence de l'addition de chaux à l'attaque alcaline en voie humide des bauxites à diaspore

H. MERCIER ET R. MAGRONE

L'attaquabilité des bauxites à diaspore est plus faible que celle des bauxites contenant de la boehmite et/ou de l'hydrargillite.

On examine l'influence d'une addition de chaux dans la suspension sur les phénomènes intervenant au cours de l'attaque, tels que :

— Vitesse de dissolution de l'alumine et ses conséquences sur le rendement d'attaque et la saturation des liqueurs.

— Passage en solution et reprecipitation des impuretés diverses, comme les oxydes de silicium, de titane, de fer, anhydrides phosphorique, vanadique, carbonique, etc.

Les réserves des minerais alumineux susceptibles d'être traités par le procédé Bayer sont essentiellement constituées par des latérites tropicales et des bauxites à boehmite; toutefois, une proportion, faible sans doute à l'échelle mondiale mais non négligeable à l'échelle locale de ces réserves, est constituée par un minerai de structure et de composition minéralogique particulière caractérisée par la présence de diaspore.

Ces bauxites dites « à diaspore » dans lesquelles tout ou partie de l'alumine libre est constituée par le diaspore présentent une dureté physique plus forte que les bauxites à boehmite courante mais surtout l'attaquabilité par voie humide alcaline dans les conditions les plus sévères du procédé Bayer (haute température et haute concentration) demeure très faible.

L'objet de cet exposé est donc d'examiner dans quelle mesure l'addition de chaux à l'attaque permet de rentabiliser l'exploitation de ces types de minerai; il comportera trois parties: l'influence sur l'attaquabilité, l'influence sur la consommation de soude par insolubilisation, et l'influence sur l'épuration des liqueurs du circuit. Il ne sera pas parlé par contre de l'action sur la séparation et le lavage des résidus car dans le cas des bauxites examinées, cette séparation ne pose pas de problèmes particuliers. Précisons par ailleurs, que cet exposé a un but essentiellement pratique et que de ce fait les résultats connus des recherches plus fondamentales relatives au mécanisme d'action de la chaux et à la nature des phases formées seront seulement cités et non discutés.

1. ATTAQUABILITÉ

Nous pensons utile en premier lieu de définir de façon précise ce qui doit être entendu par la notion d'attaquabilité et les grandeurs pratiques qu'il convient de mesurer. La

réaction chimique de dissolution de l'alumine comme toute réaction chimique suit un certain nombre de lois cinétiques connues. Dans le cas qui nous occupe, on peut écrire:

$$\frac{d \text{Al (OH)}_4^-}{dt} = k f_1 (S) f_2 (\text{OH}^-) f_3 (\text{Al (OH)}_4^-) f_4 (T) \quad (1)$$

dans laquelle:

- t est le temps;
- T est la température absolue;
- S est la surface globale du solide à l'instant t;
- OH⁻ est la concentration en soude libre à l'instant t;
- Al (OH)₄⁻ est la concentration en alumine dissoute à l'instant t;
- k est la valeur de la constante de vitesse à l'instant t;
- τ est la durée impartie à la réaction.

En pratique, cependant, on utilise comme paramètres la concentration en soude dite « caustique » exprimée en g/l d'oxyde Na₂O Cque et le rapport pondéral

$$R P = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ g/l}}{\text{Na}_2\text{O Cque g/l}}$$

dans la solution au lieu des paramètres de base: concentrations molaires (OH⁻) et (Al (OH)₄⁻).

Sans expliciter la transformation, l'équation (1) va devenir:

$$\frac{d \text{Al (OH)}_4^+}{dt} = k g_1 (S) g_2 (\text{Na}_2\text{O Cque}) g_3 (RP) g_4 (T) \quad (2)$$

D'autre part, la grandeur pratique à mesurer est en fait le rendement de dissolution obtenu sur l'alumine introduite avec la bauxite qui est l'intégrale de l'équation précédente pendant la durée τ impartie à la réaction.

$$\text{Rendement } R = 100 \frac{\int_0^\tau \frac{d \text{Al (OH)}_4^+}{dt} dt}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ introduite}} \quad (3)$$

Cette équation (3) est donc de la forme:

$$R^t = F (RP, \text{Na}_2\text{O}, \tau, T, S, k) \quad (4)$$

De ce fait, pour chaque valeur des paramètres que l'on se fixe (concentration, durée, température, granulométrie) ou qui sont imposés par la nature de la bauxite et le mécanisme de la réaction (constante de vitesse), on pourra tracer une courbe Rendement = f (RP) qui sera représentative de l'attaquabilité du minerai dans des conditions données; ce sont quelques-unes de ces courbes que nous avons tracées pour certaines valeurs de paramètres Na₂O Cque, τ, T et en présence de chaux à l'attaque.

Au préalable, il convient de déterminer la quantité optimale de chaux à utiliser pour une bauxite donnée. Nous avons opéré sur une bauxite « typique » de composition suivante:

PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	CO ₂
13,6	2,7	58,0	20,9	2,7	1,56	1,20

Par ailleurs, 50% de l'alumine libre environ est sous forme de diaspore et 50% sous forme de boehmite. On effectue des attaques en faisant varier le taux de chaux introduite dans les conditions suivantes:

Température d'attaque: 250 °C.

Durée de séjour en température: 0 h 50.

Concentration de la liqueur d'attaque: 220 g/l Na_2O Cque.

RP de la liqueur d'attaque: 0,55.

charge de bauxite sèche: 240 g/l.

Remarque : Dans ces essais préliminaires, la charge est fixe et calculée pour avoir un RP fin d'attaque de 1,09.

Les résultats sont représentés sur la figure 1 dans laquelle, en abscisse, on a porté le taux de chaux exprimé en pourcentage du poids de bauxite sèche, et en ordonnée, le rendement obtenu. On constate qu'il existe pratiquement une quantité limite de chaux en-dessous de laquelle le rendement obtenu décroît brutalement; puis au-delà de ce seuil, le rendement passe par un maximum et décroît lentement; il existe donc un taux optimum de chaux à utiliser du seul point de vue de l'attaquabilité; cependant nous pouvons observer que

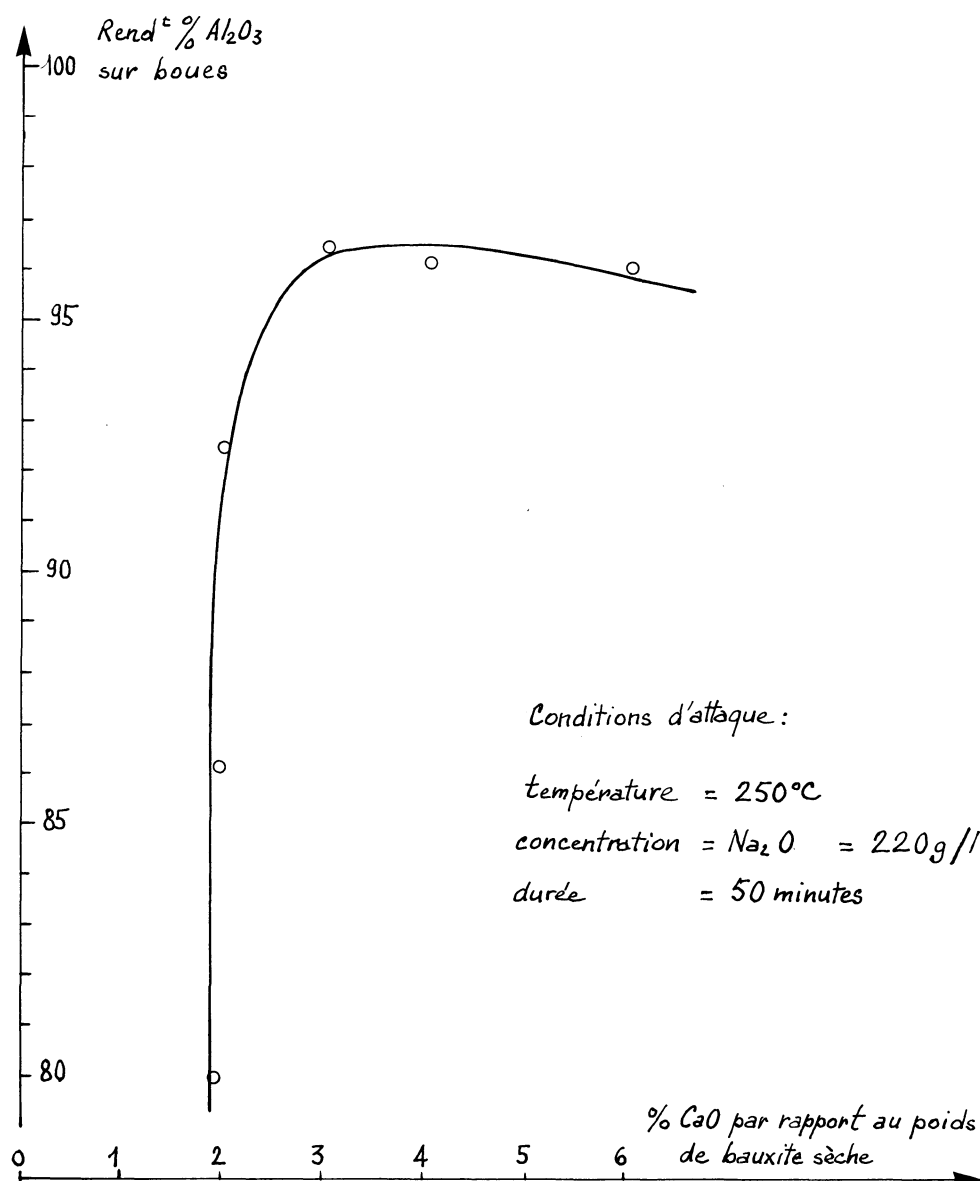


Fig. 1. — Rendement en fonction de la quantité de chaux introduite à l'attaque avec la charge optimum de bauxite.

la variation du rendement au-delà du taux optimum est faible (0,5% pour un doublement de la quantité de chaux utilisée).

Remarque : Cette forme de courbe peut en fait être interprétée par les connaissances sur le mécanisme d'action de la chaux; on sait en effet que la faible vitesse de dissolution de l'alumine des bauxites dites à diaspore n'est pas due à la nature minéralogique de la phase alumineuse (le diaspore pur a en effet une vitesse de dissolution du même ordre que celle de la boehmite), mais à l'effet inhibiteur de l'oxyde de titane présent et que cet effet inhibiteur est supprimé, ou au moins atténué, par formation de titanate de chaux du type pérovskite. Par ailleurs, on sait aussi que la réaction parasite de formation d'aluminate tricalcique hexahydraté sera d'autant plus importante que la quantité de chaux introduite sera plus élevée. On conçoit donc qu'il existe un taux optimum à utiliser qui dépend de la nature et des compositions minéralogique et élémentaire de la bauxite.

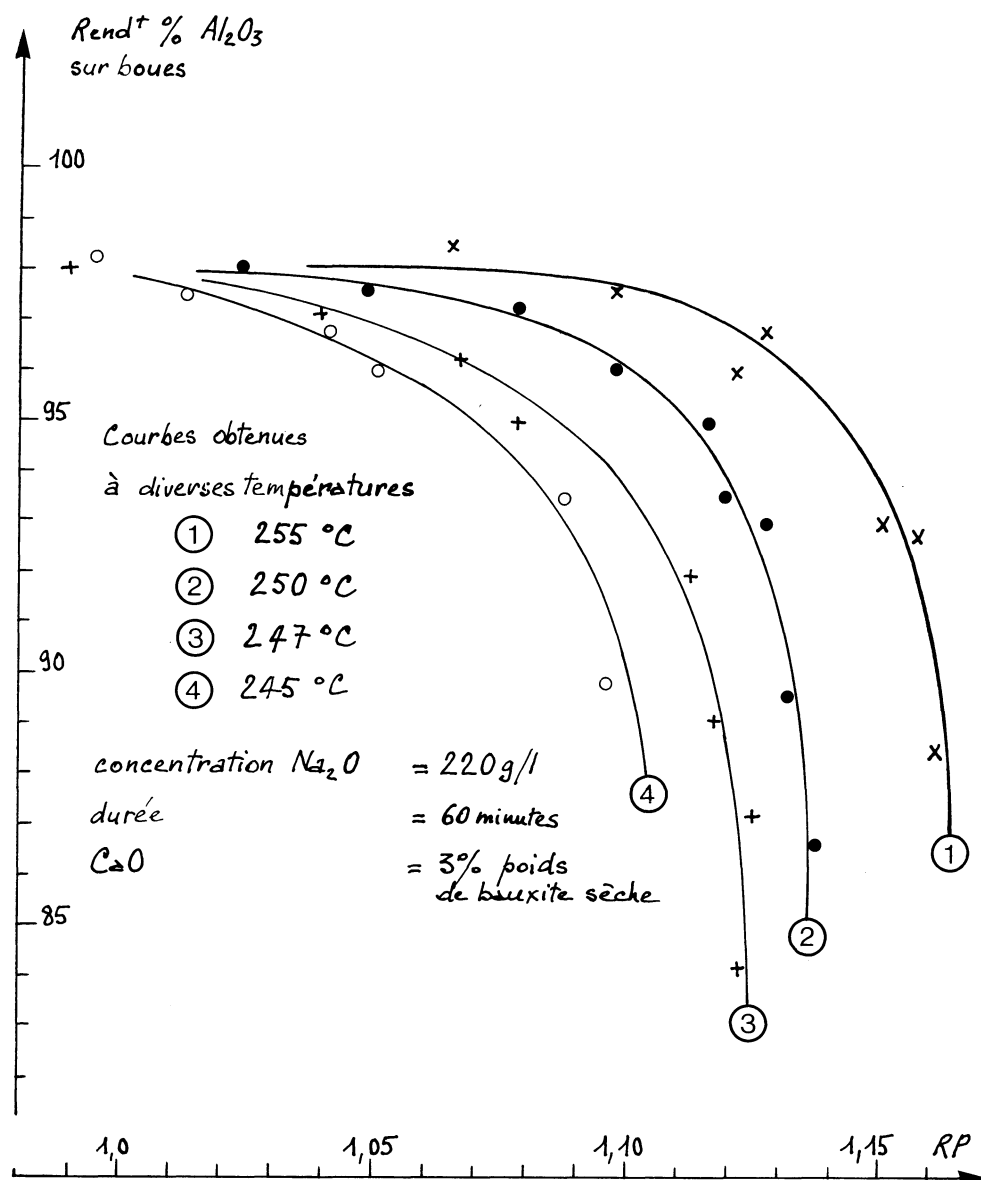


Fig. 2. — Rendement d'attaque en fonction du rapport pondéral en fin d'attaque

$$RP = \frac{Al_2O_3 \text{ g/l}}{Na_2O \text{ g/l}}$$

La suite des essais a donc été effectuée avec une addition de CaO de 3% en poids de bauxite sèche; une plage restreinte des trois paramètres température, durée et concentration d'attaque a été explorée. Les résultats exprimés sous la forme des courbes expérimentales $R^t = f(RP)$ sont respectivement présentés:

Figure 2: Paramètre température de 245 à 255 °C.

Figure 3: Paramètre concentration de 200 à 240 g/l Na₂O Cque.

Figure 4: Paramètre durée de 20 mn à 60 mn.

Un certain nombre d'observations peuvent être faites sur l'ensemble de ces résultats:

1) Toutes les courbes ont qualitativement la même allure soit valeur asymptotique du rendement plafond pour les très faibles saturations et au contraire décroissance du rendement et valeur asymptotique de la saturation quand la charge augmente. Cette allure générale est d'ailleurs parfaitement normale dans ce mode de présentation; en effet, si l'équilibre thermodynamique était atteint le diagramme représentatif serait constitué

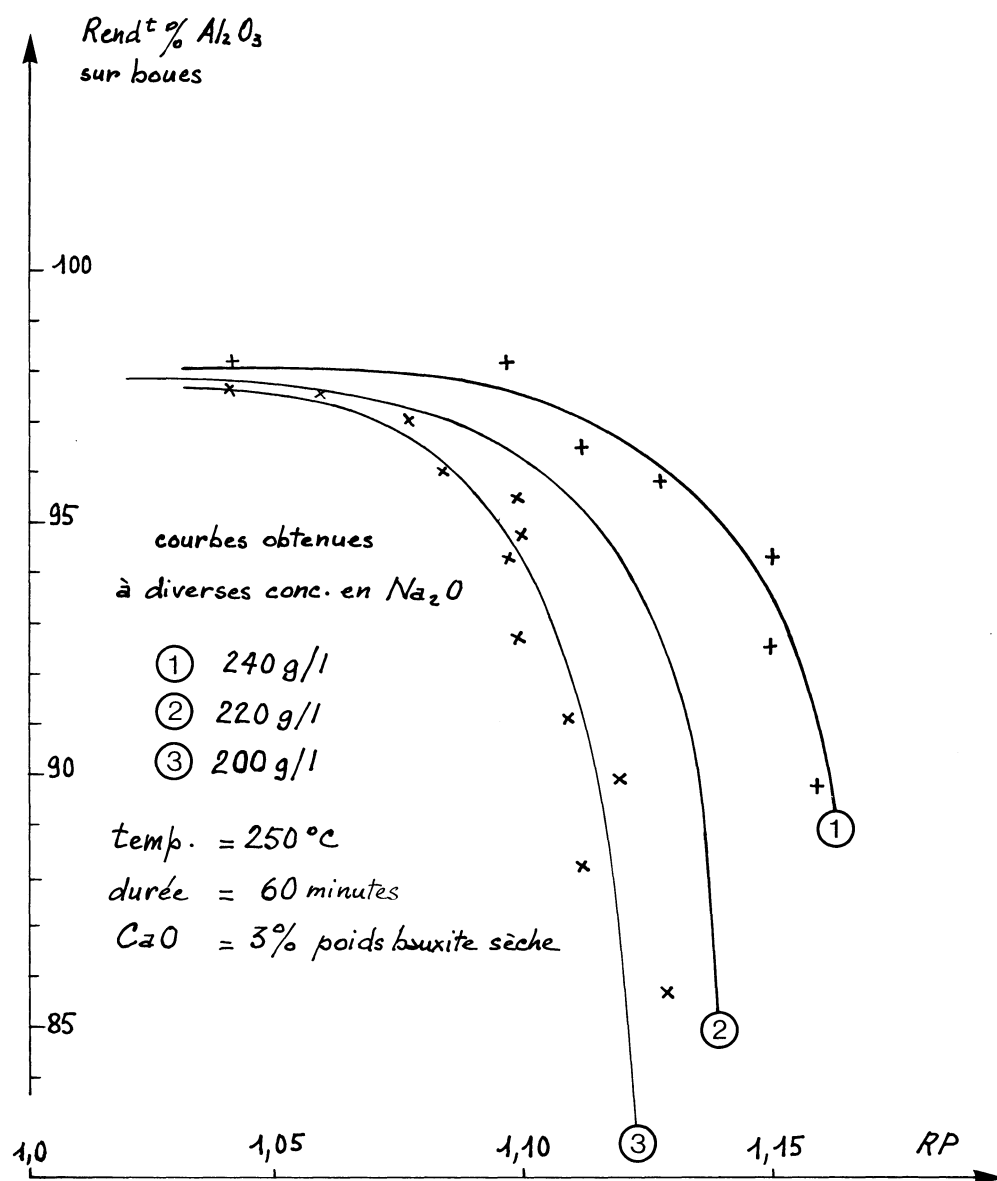


Fig. 3. — Rendement d'attaque en fonction du rapport pondéral en fin d'attaque

$$RP = \frac{Al_2O_3 \text{ g/l}}{Na_2O \text{ g/l}}$$

par deux droites parallèles aux axes des abscisses et des ordonnées soit rendement constant tant que la charge est inférieure à la saturation à l'équilibre, puis saturation constante et rendement décroissant quand la charge dépasse les possibilités de saturation à l'équilibre.

2) L'importance du facteur température est très grande; en effet, ce paramètre agit à la fois sur le facteur cinétique (action exponentielle) et thermodynamique en déplaçant l'asymptote de saturation vers les RP élevés.

3) L'influence de la concentration est comme prévue plus faible; en effet, ce paramètre agit sur le RP de saturation mais son influence sur la vitesse de dissolution est plus faible que celle de la température; en effet, alors que la variation de la vitesse en fonction de la température est exponentielle, celle en fonction de la concentration suit une fonction puissance.

4) La durée de la réaction, enfin, ne modifie évidemment pas la position des asymptotes ni la valeur de la vitesse instantanée de dissolution; les valeurs de rendement et de satu-

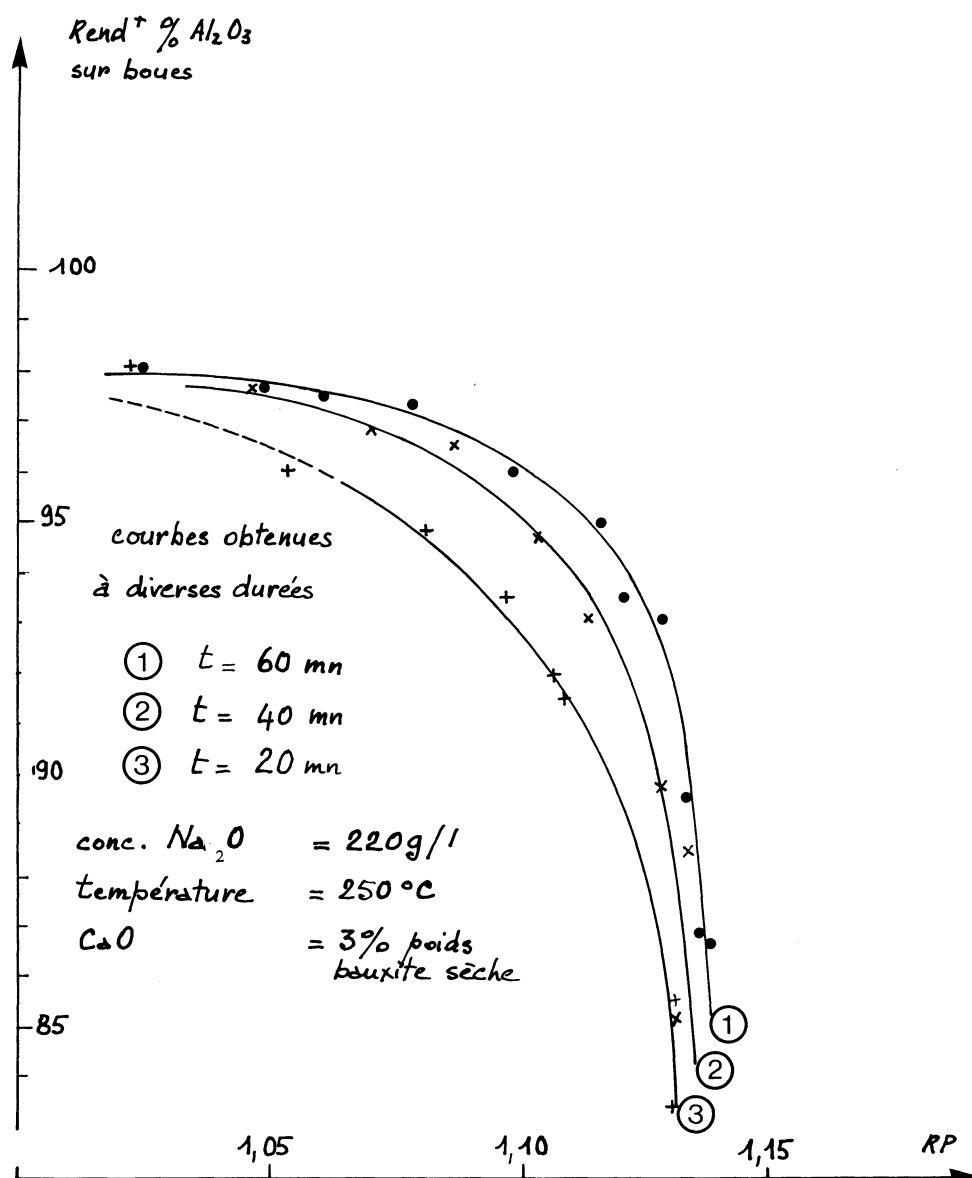


Fig. 4. — Rendement d'attaque en fonction du rapport pondéral en fin d'attaque

$$\text{RP} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ g/l}}{\text{Na}_2\text{O g/l}}$$

ration qu'il est possible d'atteindre, toutes autres conditions demeurant égales, sont d'autant plus élevées que la durée est elle-même plus élevée.

En conclusion, l'adjonction de chaux à l'attaque des bauxites à diaspore permet d'obtenir des résultats voisins de ceux obtenus dans le traitement de la plupart des bauxites à boehmite; en particulier les saturations pratiques et par voie de conséquence, la productivité de l'atelier d'attaque, sont du même ordre pour un même rendement soit pour une même consommation de bauxite à l'unité d'alumine dissoute; ce résultat est atteint au prix d'une consommation de chaux supplémentaire qui intervient dans le bilan matière et dont nous allons maintenant examiner l'incidence.

2. ACTION SUR LA SOUDE INSOLUBILISÉE

On sait que la silice présente dans la bauxite sous forme de kaolinite ou même de quartz (dans le cas des attaques à haute pression et haute concentration) reprécipite sous forme de silicoaluminate de soude, insolubilisant ainsi approximativement son poids d'alumine et 0,65 ou 0,67 fois son poids de soude.

Les consommations de matières premières principales sont donc constituées non seulement par la bauxite mais aussi par la soude et ces consommations sont d'autant plus importantes que la teneur en alumine du minerai est plus basse et que sa teneur en silice est plus élevée, ceci bien entendu à rendement constant.

Il est connu, par ailleurs, que la chaux introduite dans une suspension de résidus en milieu dilué permet de libérer une partie de la soude insolubilisée sous forme de silicoaluminate. Nous avons donc mesuré, pour des attaques effectuées avec des taux de chaux variables et pour des bauxites de teneurs en silice diverses, la variation de la soude insolubilisée en fonction de la quantité de chaux. En fait, on constate que le rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mesuré dans les boues après attaque ne dépend que du rapport pondéral CaO/SiO_2 de la bauxite et demeure pratiquement indépendant de la valeur absolue de la teneur en silice dans un large domaine. Il est évident toutefois que cette addition de chaux à l'attaque avec un rapport CaO/SiO_2 élevé ne peut être envisagé pour des teneurs en silice trop fortes, car elle conduirait à des consommations de chaux prohibitives qui, nous l'avons vu dans la première partie de l'exposé, diminueraient le rendement d'attaque nuisant ainsi à l'économie du procédé.

Sur la figure 5, nous avons porté le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mesuré dans le résidu en fonction du rapport CaO/SiO_2 de la bauxite.

On constate que la courbe expérimentale n'est pas exactement linéaire et présente un point d'inflexion situé à une abscisse de 0,8 environ; cependant on peut, à partir de cette courbe et pour des teneurs en silice de la bauxite correspondant à l'expérimentation soit 2 à 7% environ, calculer l'économie de soude apportée par l'addition de chaux. On trouve une équivalence de 4,5 à 5 c'est-à-dire que une unité de soude comptée en oxyde Na_2O est récupérée par la consommation de 4,5 à 5 unités de CaO .

Suivant les conditions économiques locales, cette économie de soude permet donc de rentabiliser tout ou partie de la consommation de chaux.

3. ACTION SUR L'ÉPURATION DES LIQUEURS

Nous parlerons dans ce chapitre des impuretés minérales mises en solution à l'attaque à partir de la bauxite et qui peuvent soit précipiter à la décomposition et dégrader la qualité chimique de l'alumine produite, c'est le cas notamment du fer, soit nécessiter un

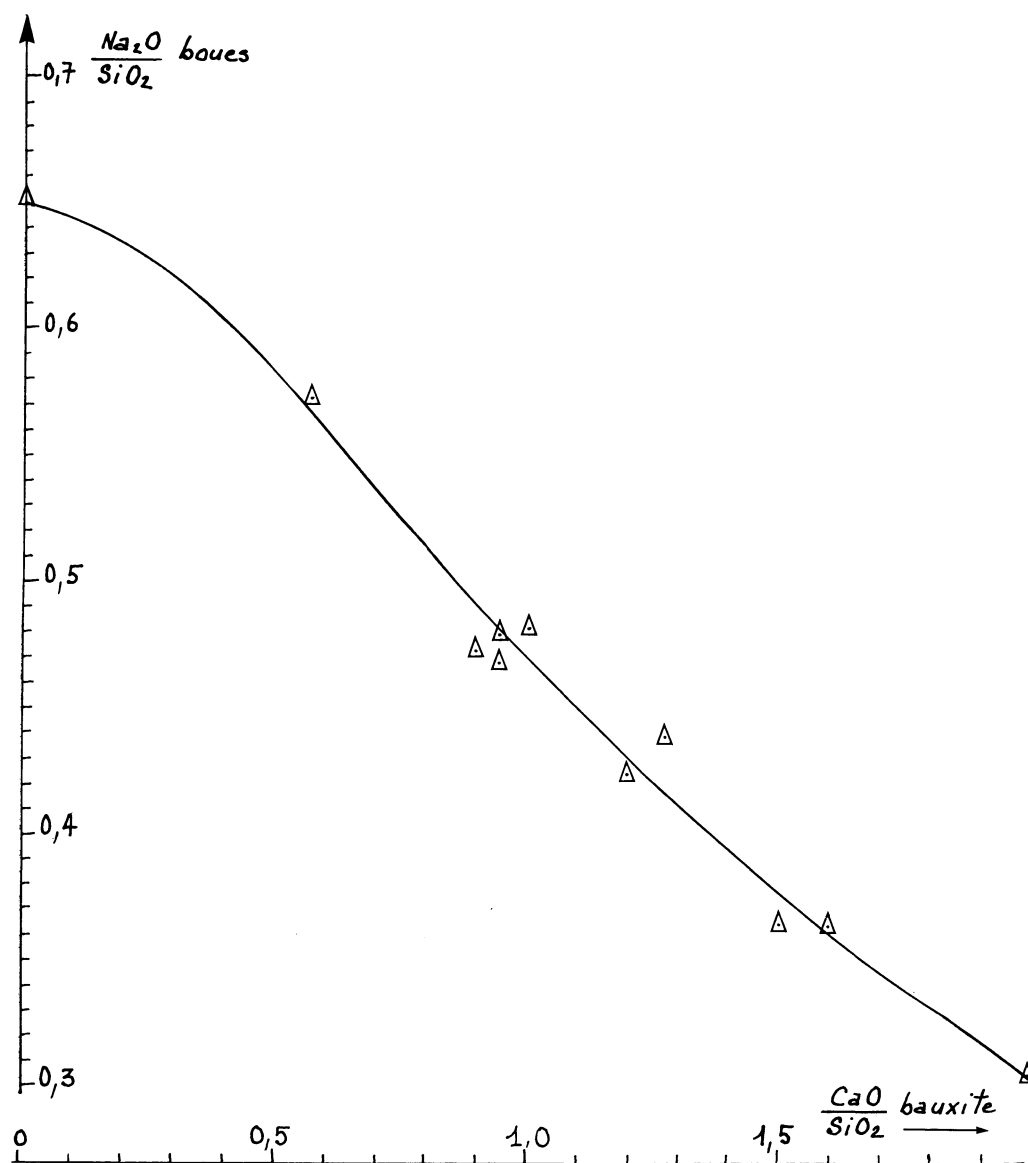


Fig. 5. — Soude (Na_2O) insolubilisée dans les boues en fonction de la chaux (CaO) introduite à l'attaque (rapportées à SiO_2)

traitement spécial d'épuration et de lavage, c'est le cas notamment de l'anhydride phosphorique et vanadique et du fluor constituant les « sels vanadifères ».

La teneur en fer, dans le cas d'une attaque sans chaux effectuée à haute concentration et haute pression, peut dépasser après dilution dans la liqueur d'aluminate filtrée la valeur de 20 mg/l et quelquefois 25 mg/l. Dans le cas d'une attaque avec addition de la quantité nécessaire de chaux pour solubiliser l'alumine (soit 3% environ), on constate que la teneur en fer résiduelle dans la liqueur diluée est divisée par un facteur de 3 à 4, et par voie de conséquence, la teneur en fer de l'alumine produite est divisée par le même facteur si la filtration de sécurité est bien conduite.

L'addition de chaux à l'attaque pratiquée en fait pour améliorer les rendements dans des conditions données apporte donc un « déferrage » des liqueurs pratiquement gratuit permettant d'améliorer notablement la qualité de l'alumine produite.

En ce qui concerne les anions phosphorique, vanadique et fluorhydrique, le problème est plus complexe. On sait que les teneurs des liqueurs en roulement sont déterminées par l'extraction des sels vanadifères en un point du circuit. L'addition de chaux à l'attaque rompt cet équilibre en précipitant sélectivement de façon différente les anions constitutifs des sels. On constate que la teneur des liqueurs en P_2O_5 baisse à 0,09 % Na_2O Cque; dans ces conditions, les sels vanadifères ne peuvent plus être séparés et les teneurs des liqueurs en anion vanadique et fluorure sont celles de l'équilibre de précipitation des vanadates et fluorure de calcium dans le milieu soit respectivement 0,3 et 0,6 % Na_2O Cque.

Dans ces conditions, l'action de la chaux peut donc être considérée comme néfaste dans la mesure où il n'est plus possible d'extraire des sels vanadifères éventuellement valorisables.

4. CONCLUSIONS

Parmi les procédés connus susceptibles d'être utilisés pour solubiliser par voie humide les bauxites à diaspore, on peut citer la prolongation de la durée d'attaque à température élevée, ce qui conduit à des investissements élevés pour des productivités assez faibles, et la calcination préalable à 550 °C au moins, qui détruit la structure du diaspore et procure une attaquabilité plus élevée mais conduit à un investissement et une consommation d'énergie supplémentaires.

Le procédé utilisant l'addition de chaux à l'attaque permet de solubiliser les bauxites à diaspore dans des conditions très voisines de celles employées pour les bauxites à boehmite, et donc avec le même type d'appareillage et avec des productivités et des investissements du même ordre. En contrepartie, ce procédé conduit à une consommation de chaux relativement élevée mais dont le prix de revient peut être partiellement ou totalement compensé par l'économie réalisée sur la consommation de soude. Par ailleurs, cette utilisation fournit une alumine de qualité chimique meilleure, ce qui actuellement est une préoccupation essentielle de différents producteurs.

*Société Aluminium Pechiney, Centre d'Etude de l'Alumine
13120 Gardanne (France)*