

**Production d'alumine de spécialité à partir d'un gisement  
d'argilité**

***Production of alumina of speciality starting from a layer  
of argility***

Fabienne BIASOTTO

Centre d'études dsz procédés chimiques du québec  
6220 rue Sherbrooke Est  
Montréal  
Canada

Email : [fbiasotto@ceprocq.com](mailto:fbiasotto@ceprocq.com)

**EURODEUR – ECGP'6 2007 – France – Marseille**

*HARBOUR-CONFERENCES-CONGRESSETSALONSINTERNATIONAUX*

**PRODUCTION D'ALUMINE DE SPÉCIALITÉS À PARTIR D'UN  
GISEMENT D'ARGILITE**

Fabienne Biasotto<sup>1</sup>, Serge Alex<sup>1</sup>, Joël Fournier<sup>1</sup> et Richard Boudreault<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Centre d'études des procédés chimiques du Québec, 6220 rue Sherbrooke Est, Montréal, Québec,  
H1N 1C1*

<sup>2</sup>*Orbite VSPA, 400 St-Jacques, bureau 200, Montréal, Québec, H2Y 1S1*

## RÉSUMÉ

Bien que le Québec soit un grand producteur d'aluminium, il doit importer sa matière première (la bauxite). Or, cette province renferme d'importants gisements d'argilites alumineuses. Toutefois, elles ont reçu jusqu'à présent peu d'attention car les coûts de production d'alumine à partir de ces dernières demeurent encore trop élevés. Elles sont en effet plus pauvres en alumine que les bauxites commerciales (20-28 % contre 40-60 %) et les procédés existants ne peuvent être utilisés. Bien que l'alumine produite mondialement provienne à plus de 95 % de la bauxite, ce minerai pourrait représenter une alternative intéressante pour sa production en raison de l'augmentation du prix du carburant et de la pression sur les matières premières. Pour en faire un produit d'intérêt économique, le projet vise la production d'alumines de spécialités pour des applications bien spécifiques (domaines optique, chimique, médicinal), un créneau encore peu exploité avec cette ressource plutôt que de cibler la production d'aluminium. Plusieurs stratégies de lessivage permettant de récupérer le maximum d'aluminium ont été expérimentées. Une méthode hydrométallurgique et économique d'extraction sous forme d'ions aluminium a été développée. Lors de la présentation, l'accent sera mis sur la difficulté à favoriser l'extraction de l'aluminium au dépend de son impureté principale, le fer, sans perte de rendement. L'objectif de produire une alumine de spécialités constitue une excellente voie pour la valorisation des minerais d'argilite, cependant les essais doivent être poursuivis pour s'assurer de la conservation de la pureté dans les dernières étapes du procédé. Enfin, tout au long de la recherche, une attention particulière a été portée sur la réutilisation des réactifs afin d'abaisser les coûts et réduire au maximum les effets négatifs sur l'environnement.

## **ABSTRACT**

Although Quebec is a large aluminium producer, it must import its raw material (bauxite). However, this province contains important aluminous mudstone layers. But until now, they received little attention because the production costs of alumina remain still too high. They are indeed lower in alumina than commercial bauxites (20-28 % against 40-60 %) and the existing processes cannot be used. Although alumina produced universally comes by more than 95 % of bauxite, this ore could represent an interesting alternative for its production because of the raising of transportation prices and the pressure on raw materials. To make an economic product of interest, the project targets the production of speciality alumina for specific applications (medical, chemical, optical applications), still little a poorly exploited niche rather than the aluminium production. Several extractions strategies has been tested and an original and economic method based on liquid-liquid extraction has been developed. Aluminium is recovered under an ionic form  $Al^{3+}$  into an acidic solution. In this work, the difficult iron-aluminium separation has received a special attention, iron being the major impurity and the two ions being similar. The objective to produce a speciality alumina constitutes an excellent way for the valorization of the mudstone ores, however the tests must be continued to optimize the various stages of the process. Recently, throughout research, a close attention has been paid to the re-use of the reagents in order to lower the costs and to reduce the negative effects on the environment

## **PRODUCTION D'ALUMINE DE SPECIALITES A PARTIR D'UN GISEMENT D'ARGILITE**

Fabienne Biasotto<sup>1</sup>, Serge Alex<sup>1</sup>, Joël Fournier<sup>1</sup> et Richard Boudreault<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centre d'études des procédés chimiques du Québec, 6220 rue Sherbrooke Est, Montréal, Québec, H1N 1C1

<sup>2</sup>Orbite VSPA, 400 St-Jacques, bureau 200, Montréal, Québec, H2Y 1S1

## **INTRODUCTION**

L'alumine ( $Al_2O_3$ ) produite mondialement provient à 96 % de la bauxite, minerai particulièrement riche en alumine (40-60 %) dont les principaux pays fournisseurs sont la Jamaïque, l'Australie, le Brésil, l'Afrique et la Russie. La région de Grande-Vallée en Gaspésie possède de bonnes quantités

d'argilite, un alumino-silicate relativement riche en alumine (20-28 %), mais cette dernière a reçu peu d'attention jusqu'à maintenant car les coûts de production demeuraient trop élevés. Fait aujourd'hui contrebalancé en raison, entre autres, de la conjoncture énergétique, du développement de nouvelles technologies et de l'augmentation des coûts de transport. Toutefois, en raison de la présence de silicates, le procédé Bayer employé pour la bauxite ne peut être appliqué. De plus, l'emploi de soude caustique (relativement coûteuse et non récupérable) et le recours à des autoclaves pour opérer sous pression le rendent peu attrayant. Des traitements alternatifs pour produire l'alumine doivent donc être développés. Dans les années 70, la firme française Pechiney avait développé un procédé capable de produire de l'alumine à partir d'argilites. Actuellement, seuls les russes utilisent la néphéline (dont les caractéristiques de certains gisements se rapprochent de ceux de Grande-Vallée) pour produire de l'aluminium à des coûts concurrentiels. Pour rappel, il faut environ 2,5 fois plus d'argilite que de bauxite pour produire 1 tonne d'alumine.

Le marché de l'alumine peut être subdivisé en deux principaux segments : celui de l'alumine métallurgique, utilisée pour produire l'aluminium, et celui de l'alumine de spécialité, plus pure, employée dans diverses applications. En effet, en raison de ses propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, cette dernière peut se retrouver dans le domaine de la chimie (produits ignifuges, catalyseurs), de l'optique (capteurs à fibres, verre), de la médecine (prothèses, implants), de la filtration (matériaux absorbants) ou être utilisée pour la fabrication de produits réfractaires (briques, ciments) et de semi-conducteurs (diodes). Ses propriétés sont fortement conditionnées par son degré de pureté et les conditions de sa fabrication. Son importance sur le marché mondial représente environ 10 % du tonnage mais en raison de son large spectre d'utilisations, la demande ne cesse d'augmenter. Le projet vise la fabrication d'alumine *ultrapure* à des fins de commercialisation dans des secteurs à très forte valeur ajoutée pour en assurer la rentabilité.

Les paragraphes suivants donnent les grandes lignes du procédé développé pour produire de l'alumine à partir du gisement d'argilite de Grande-Vallée. L'organigramme 1 en résume les principales étapes.

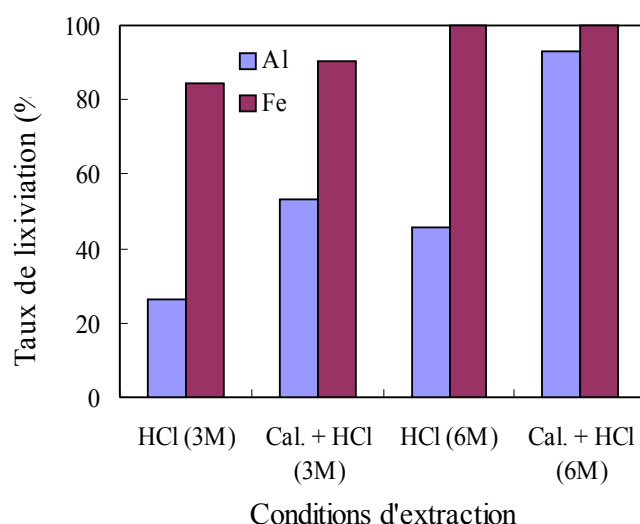
## PRÉPARATION DE L'ARGILITE

La première étape consiste à broyer l'argilite brute. Cette opération est indispensable pour réduire la taille des particules afin d'en augmenter la surface de contact, et faciliter ainsi l'étape de lixiviation. Plus les particules seront divisées et plus la lixiviation en sera facilitée. Par contre, leur grosseur doit être suffisamment importante pour pouvoir envisager une séparation solide-liquide. Un équilibre doit donc être trouvé entre la grosseur des particules, la durée et le rendement de lixiviation, la séparation et les coûts associés au broyage. Une granulométrie moyenne de l'ordre de 30-50  $\mu\text{m}$  semble, pour l'argilite étudiée, facile à obtenir et suffisante pour atteindre une bonne extraction. La deuxième étape correspond au traitement thermique de l'argilite broyée. Il est souvent indispensable car il permet en modifiant la structure du réseau cristallin de la fragiliser et de la rendre plus accessible à l'acide lors de l'étape de lixiviation. Cependant, les conditions de calcination doivent être contrôlées afin de limiter la formation de phases insolubles et ainsi aller à l'encontre du but recherché. Dans notre cas, une calcination à 600 °C pendant deux heures a permis de doubler les rendements de lixiviation pour des temps de réaction identiques (graphe 1).

## Organigramme 1 : Présentation des différentes étapes de la production d'alumine

### LIXIVIATION ACIDE

L'argilite préalablement broyée et traitée thermiquement est lixiviée en présence d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à température élevée pendant une période de temps déterminée. L'étude de l'influence des paramètres a démontré que les conditions expérimentales les plus appropriées nécessitaient un rapport argilite/acide de 1:10 (masse/volume), une concentration en HCl de 6 M, une température de 100-110 °C et un temps de réaction de 5 à 7 heures. Dans ces conditions, plus de 93 % de l'aluminium et 100 % du fer peuvent être extraits. Le graphe 1 montre un aperçu des résultats obtenus avec une argilite calcinée ou non calcinée avec des concentrations en HCl de 3M et de 6 M.



**Graphe 1** : Taux de lixiviation en fonction des conditions d'extraction.  
(rapport argilite/acide de 1:10, 7 heures, 100-110 °C, argilite broyée et calcinée ou non calcinée)

Une fois l'extraction terminée, l'argilite traitée est séparée du lixiviat par filtration, puis lavée. Toutefois, à l'échelle pilote, la séparation par décantation pourrait être privilégiée. L'eau de lavage

qui contient des ions  $\text{Al}^{3+}$  peut être utilisée pour une nouvelle lixiviation acide ou ajoutée au lixiviat filtré. L'étape suivante consiste à réaliser une réduction du volume supérieure à 80 %. Cette opération permet d'abaisser les quantités nécessaires d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour ajuster le pH lors de l'étape subséquente et de récupérer l'acide pour une nouvelle utilisation. Il suffit de réajuster son titre soit par ajout de HCl gazeux, soit par ajout de HCl concentré (12 M). Plusieurs analyses ont montré qu'après réaction, le titre de l'acide pouvait varier de 4 M à un peu moins de 6 M selon les conditions expérimentales. Quant à l'argilite traitée, pauvre en aluminium et dépourvue de fer, des essais de valorisation vont être menés car elle représente 75 à 85 % de la masse initiale. Malgré une performance moindre envisageable en comparaison à des matériaux comme les zéolites, elle pourrait être employée par exemple comme résine échangeuse d'ions ou comme adsorbant.

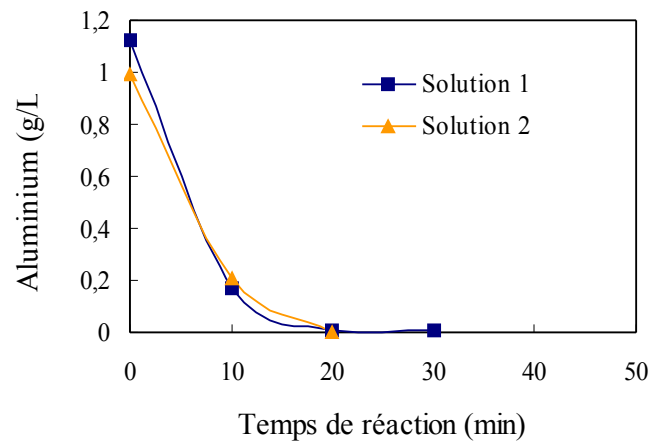
## ÉLIMINATION DU FER

L'argilite de Grande-Vallée contient 8 à 10 % d'hydroxyde de fer,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , soit une masse métallique de l'ordre de 56 g par kilogramme d'argilite. Or, cet élément non négligeable doit être éliminé avant les opérations de récupération de l'aluminium afin d'amoindrir son effet. L'enlèvement du fer lixivié s'effectue par précipitation en milieu basique ( $\text{pH} > 10$ ) par ajout de NaOH (10 M). Ensuite, il suffit de faire une séparation solide-liquide par filtration. Cette étape permet de surcroît d'éliminer la quasi totalité des impuretés métalliques (les hydroxydes métalliques étant presque tous insolubles dans l'eau). Par contre, une partie de l'aluminium se trouve entraînée (de l'ordre de 20-30 %) et il demeure en solution quelques alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

## RÉCUPÉRATION DE L'ALUMINIUM

La solution après précipitation du fer contient entre 70 et 80 % d'aluminium. La récupération de ce dernier se fait par extraction liquide-liquide dans un contacteur membranaire à fibres creuses. Le principe repose sur une réaction de contact entre les ions  $\text{Al}^{3+}$  contenus en solution et un extractant spécifique à l'aluminium dissous dans un solvant organique non miscible dans l'eau. L'intérêt d'une telle technique réside dans l'impossibilité à former des émulsions entre les deux phases. Le contact se fait aux niveaux des pores de la membrane et implique un mécanisme d'échanges ioniques qui entraîne une libération d'ions  $\text{H}^+$ . Le pH doit donc être maintenu à une valeur adéquate afin d'éviter une chute des rendements d'extraction. Ensuite, les ions aluminium piégés dans la phase organique sont extraits de nouveau avec une solution acide (d'où l'appellation d'extraction inverse ou en retour). La phase organique se trouve alors renouvelée et peut être utilisée pour capter de nouveaux ions  $\text{Al}^{3+}$ . Entre les solutions de lessivage (lixiviat) et la solution d'extraction inverse, il existe un facteur de concentration en volume. La figure 1 en explique le principe général, tandis que la figure 2 illustre le fonctionnement au niveau des fibres. L'unité a été bâtie autour d'un module Liquid-Cel Extra-flow vendu par Membrana (division de Celgard Inc., Charlotte, NC, USA) (figure 3, photo de droite). Elle comprend deux boucles de circulation alimentées par deux pompes à engrenage qui servent à injecter les deux solutions dans le module (celle à traiter et celle extractante). En fonctionnement normal, la solution extractante circule à l'intérieur des fibres et la solution contaminée à l'extérieur. Chaque ligne est équipée de vannes de régulation et de manomètres protégés pour éviter leur détérioration au contact des fluides. Avec ce système, les meilleures pressions d'opération sont respectivement de 70 kPa et de 35 kPa pour les faces externe et interne des fibres. Le maintien d'un gradient de 35 kPa à travers la paroi de la fibre assure le non-mélange des deux fluides. Ceci reste vrai jusqu'à un différentiel de 14 kPa. Le système comprend également une boucle de régulation du pH. Le traitement s'effectue en cuvée mais la solution à traiter pourrait être amenée en continu à partir d'un réservoir tampon. Quant à la solution extractante, elle peut être régénérée de façon discontinue (cas 1) ou simultanée (cas 2). Pour le cas 1, la solution extractante contenue dans le réservoir de réserve est agitée pour assurer l'homogénéité du système mais il ne contient pas d'autre solution, tandis que pour le cas 2, la phase de régénération de l'extractant est introduite au fond du réservoir (figure 3, schéma de gauche). Une

autre alternative consisterait à utiliser un second contacteur pour effectuer l'extraction en retour. Dans ce cas, il faudrait recourir à un matériau autre que l'acier inoxydable car il supporte mal les conditions acides. Le graphe 2 présente quelques résultats obtenus de rendements d'extraction réalisés sur des lixiviats faiblement concentrés ( $[Al^{3+}] = 1,0-1,2 \text{ g/L}$ ).



**Graphe 2 :** Efficacité d'un contacteur membranaire à fibres creuses  
(*rapport phase aqueuse/phase organique de 1:1, pH 3,3 ± 0,3, débit 1 L/min*)

**Figure 1 :** Principe de l'extraction liquide-liquide

**Figure 2 :** Schéma de principe interne de la membrane

**Figure 3 :** Schéma de principe du contacteur liquide-liquide avec extraction inverse simultanée (à

gauche). Photo du contacteur (à droite).

Une fois le concentré obtenu, les ions  $Al^{3+}$  doivent être convertis en hydroxyde d'aluminium,  $Al(OH)_3$ , par ajout de NaOH. Ensuite, pour produire l'alumine,  $Al_2O_3$ , l'hydroxyde doit subir une décomposition thermique. Son obtention s'effectue entre 800 et 1200 °C suivant la granulométrie et la forme cristalline recherchées. La principale difficulté de ce procédé consiste à éliminer le sodium de manière à atteindre une très haute pureté. Pour cela, l'hydroxyde doit être lavé plusieurs fois avec de l'eau ultra-pure avant la calcination.

#### EFFET SUR L'ENVIRONNEMENT

Un des objectifs du projet est de concevoir une unité de production la moins dommageable possible pour l'environnement. À ce jour, l'emphase a été mise sur la réutilisation des réactifs (acide chlorhydrique, extractant, solvant, eau) et sur les possibilités de réemploi de l'argilite après extraction. Ce recyclage permet de surcroît de réduire les coûts de production. À l'avenir, la récupération du fer à partir du précipité pourrait être aussi envisagée. Enfin, des dispositifs particuliers et/ou de traitement devront être mis en place pour récupérer ou éliminer les vapeurs acides et de solvants.

Les étapes les plus critiques concernent les deux avant dernières phases car il est difficile d'obtenir une grande pureté avec un rendement maximal. Lors de la conférence, l'emphase sera mise sur la séparation aluminium-fer et sur la purification de l'hydroxyde d'aluminium après son extraction.

#### REMERCIEMENTS

Ce travail a été supporté par le Programme d'Aide à la Recherche Technologique (PART) du Ministère de l'Éducation du Loisir et du Sport (MELS). Nous remercions également la compagnie Cytec Industries Inc. (Niagara Falls, Ontario, Canada) pour nous avoir gracieusement fourni des échantillons de sa gamme d'extractants Cyanex.