

2001-9 Extraction Titane

Synthèse des expérimentations 2001-2002

Damien Gaboury

Arianne – Aurizon - Cambior - Maude Lake - McWatters - Noranda - Soquem
Développement Économique Canada - Ministère des Ressources naturelles du Québec
Minsitère de la sciences et des technologies du Québec - UQAM - UQAC

Plan de la présentation

1- Hydrométallurgie de l'ilménite

2- Caractéristiques et préparation du minerai

3- Phase 1 de l'expérimentation

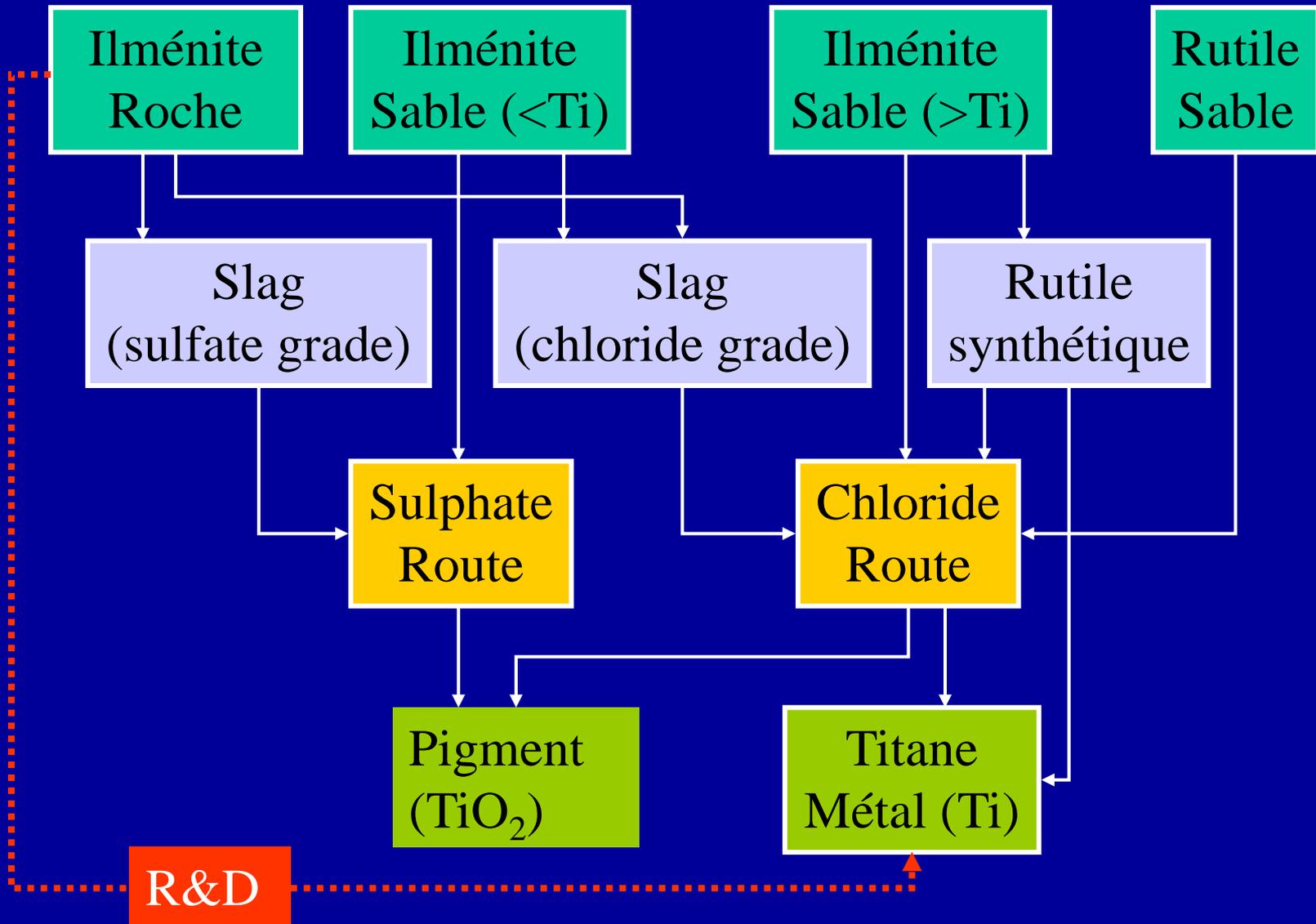
4- Résultats et améliorations

5- Phase 2 de l'expérimentation

6- Analyse des résultats

7- Conclusions

1- Hydrométaballurgie: Organigramme du titane



1- Hydroméallurgie: réactions chimiques et questions initiales

Attaque F

Réduction fluorure TiF₄



Problème
labo

A

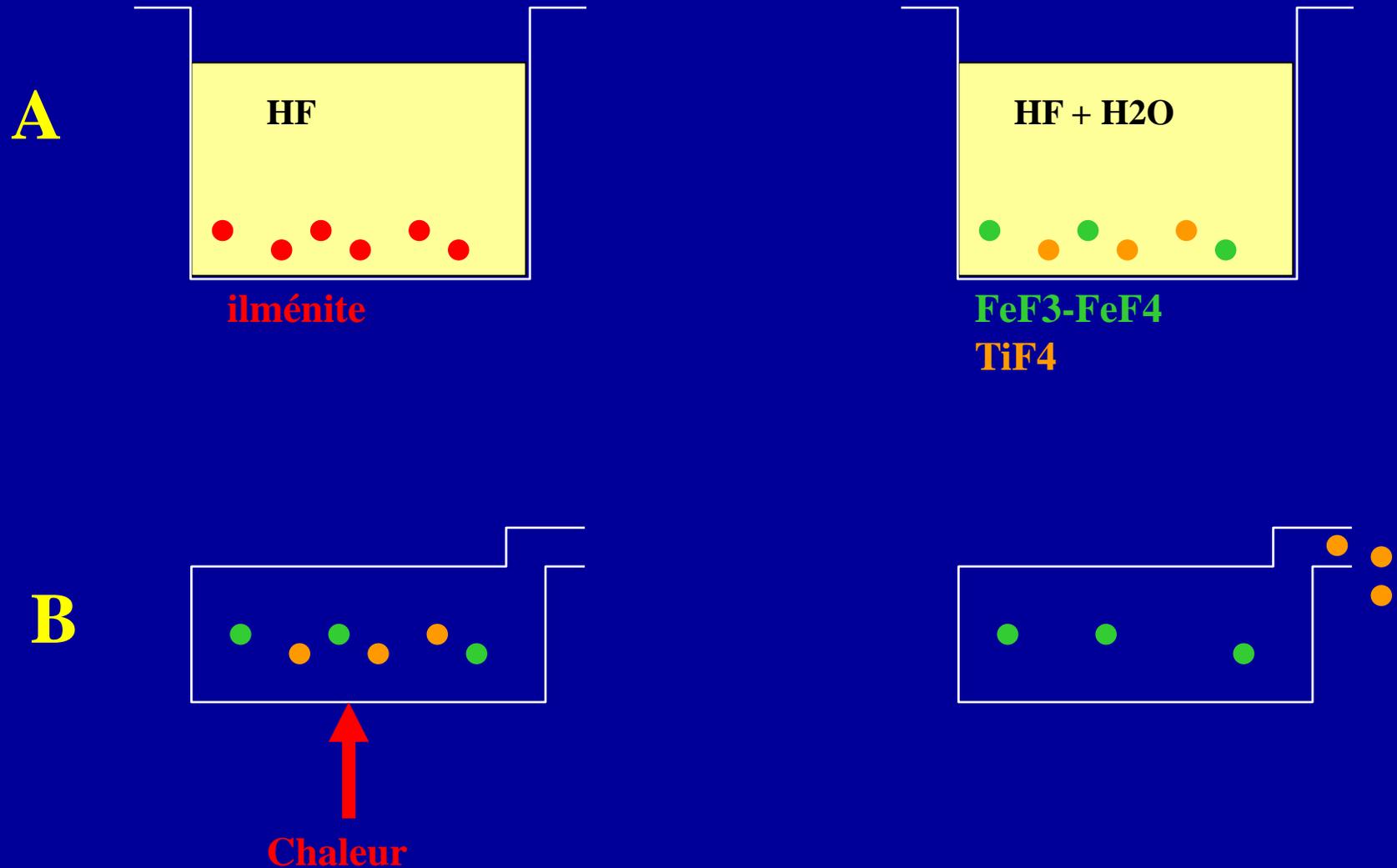
Réaction chimique aqueuse
Réactif: HF
Produit: précipité de Fluorures

B

Extraction TiF₄
Par sublimation > 284 ° C
Réactif: fluorures
Produit: TiF₄

Question ??????
Pureté et efficacité
des réactions

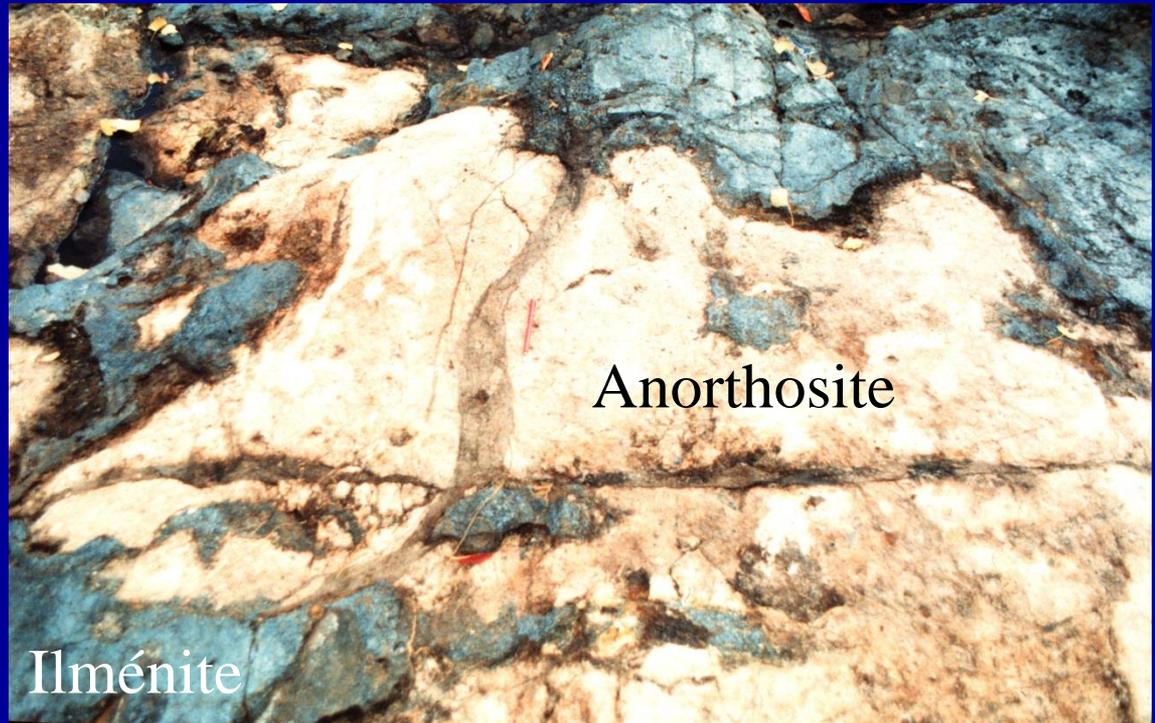
1- Hydrométallurgie: Réactions schématiques



2-Mineral: préparation du concentré d'ilménite (1)

- 1- Extraction sur le terrain de plusieurs échantillons de roche provenant d'un banc d'ilménite massive (propriété Mirepoix) (Bernard Lapointe)
- 2- Sélection visuelle d'échantillons (échantillons frais, sans patine de surface, ilménite massive) (Damien Gaboury + Bernard Lapointe).
- 3- Sélection d'un échantillon pour l'analyse pétrographique du minerai (lame mince). (Damien Gaboury)

Ilménite massive
propriété Mire Poix



2-Minerai: préparation du concentré d'ilménite (2)

Broyage des échantillons sélectionnés.
Une quantité de 50 Kg de roche a été broyé à la dimension de particules < 1 cm (broyeur à mâchoires et conique). (Marie-Claude Lévèque + Damien Gaboury).



Homogénéisation : mélange à la pelle sur une surface protectrice (toile bleu de polyéthylène) (Marie-Claude Lévèque + Damien Gaboury).



2- Minerai: préparation du concentré d'ilménite (3)

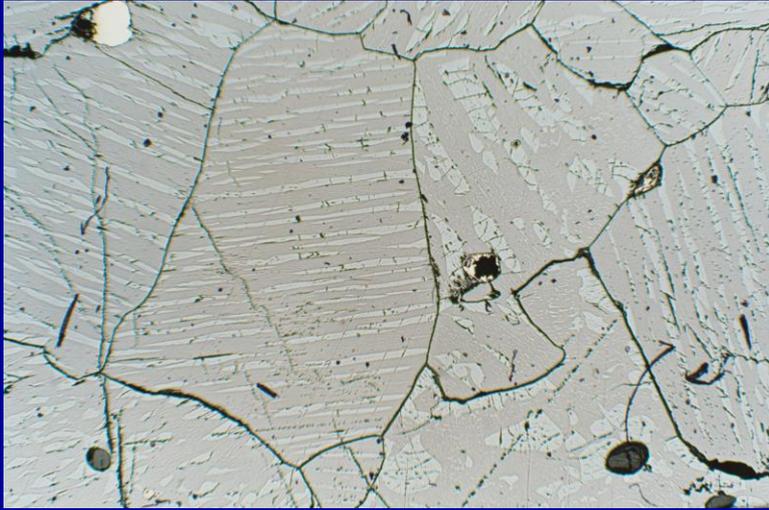
Prélèvement d'un échantillon témoin de matériel broyé pour fins d'expérimentation et d'analyses. Un quartage en croix a été utilisé pour prélever un échantillon de 6 kg de matériel. (Marie-Claude Lévêque + Damien Gaboury)



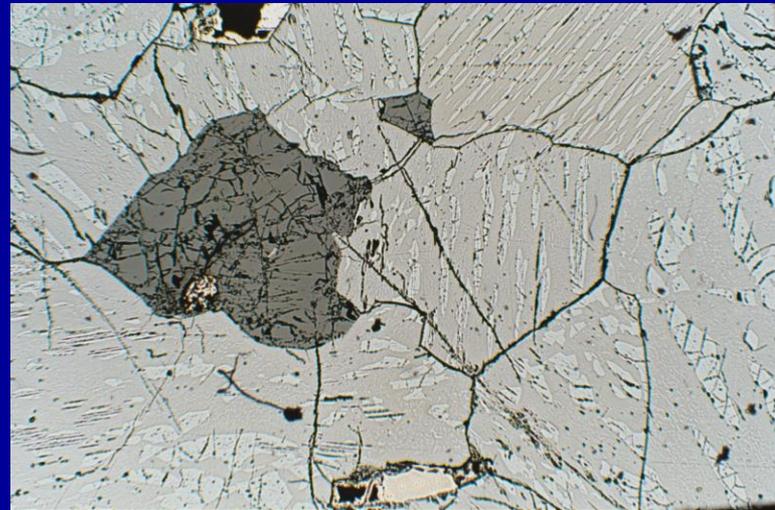
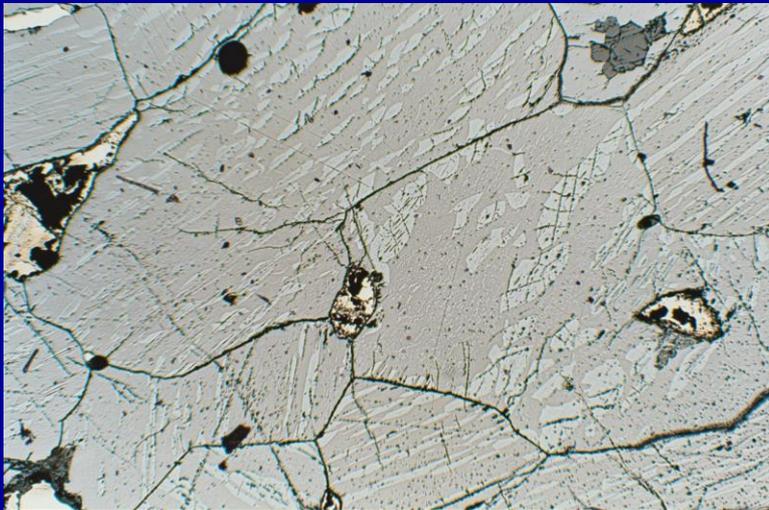
Pulvérisation de l'échantillon témoin: shatter Box : Cr-W pendant 2 minutes (Marie-Claude Lévêque). Analyse de deux échantillons représentatifs : éléments majeurs (XRF : COREM)

SiO ₂	3.85	3.98
Al ₂ O ₃	1.15	1.20
Fe ₂ O ₃	59.50	60.60
MgO	3.09	3.22
CaO	0.34	0.36
Na ₂ O	0.10	0.10
K ₂ O	0.02	0.02
TiO ₂	32.20	33.00
MnO	0.16	0.16
P ₂ O ₅	0.13	0.14
Cr ₂ O ₃	0.15	0.16
V ₂ O ₅	0.37	0.38
ZrO ₂	0.04	0.04
ZnO	0.03	0.03
PAF	2.04	2.08

2- Minerai: Caractéristiques pétrographiques



95 % Ilménite avec exsolutions d'hématite
04 % Sulfures: pyrite, ± chalcopyrite
01% Magnétite



5 mm

3- Phase 1 de l'expérimentation: Réaction A

A

Réaction chimique aqueuse

Réactif: HF

Produit: précipité de Fluorures



19.33 M HF à 45 C: lessivage totale en 45 minutes

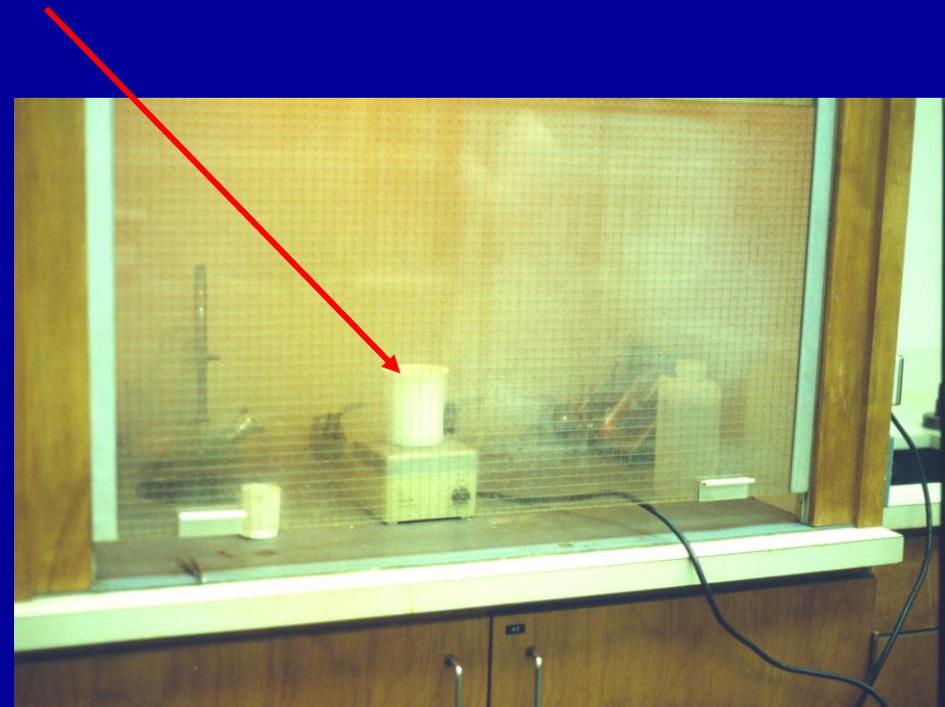
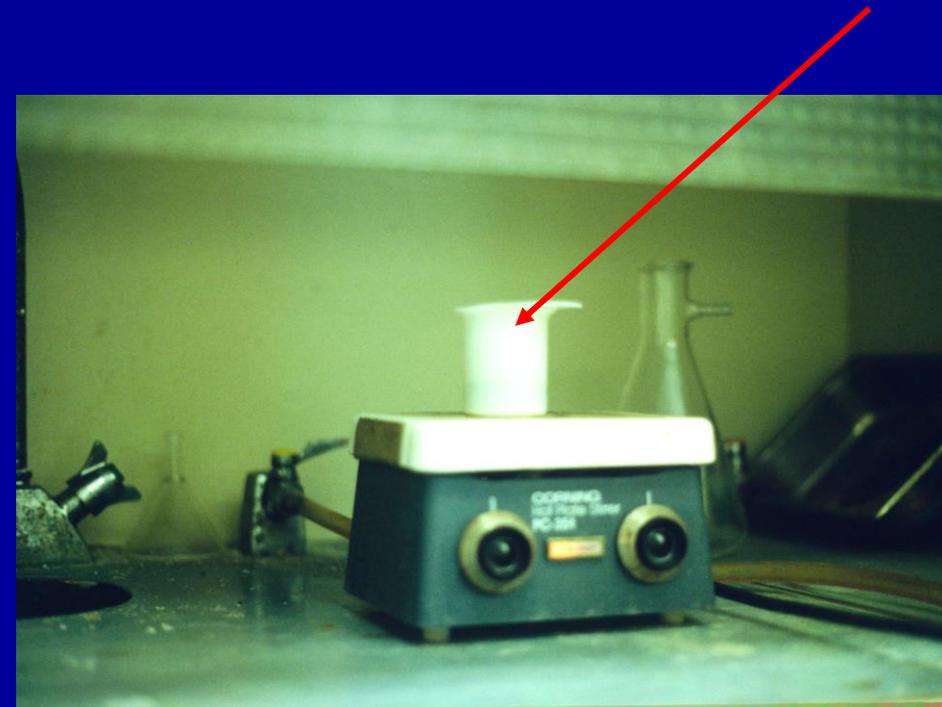
300 ml HF et 5 g FeTiO₃ + agitation

- Quantité minimale: solubilité de l'ilménite dans HF ?
- Réaction exothermique: implication versus température ?
- Récupération du précipité ou fluorure en solution ?
- Évolution dans le temps de la réaction ?

3- Phase 1 de l'expérimentation: Réaction A: Attaque au HF

Le concentré d'ilménite est lessivé par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF) dans un bûcher en téflon. La solution est agité grâce à un agitateur magnétique. La réaction s'effectue sous une hôte en raison de la toxicité du réactif.

Bûcher en téflon reposant sur une plaque chauffante et agitatrice

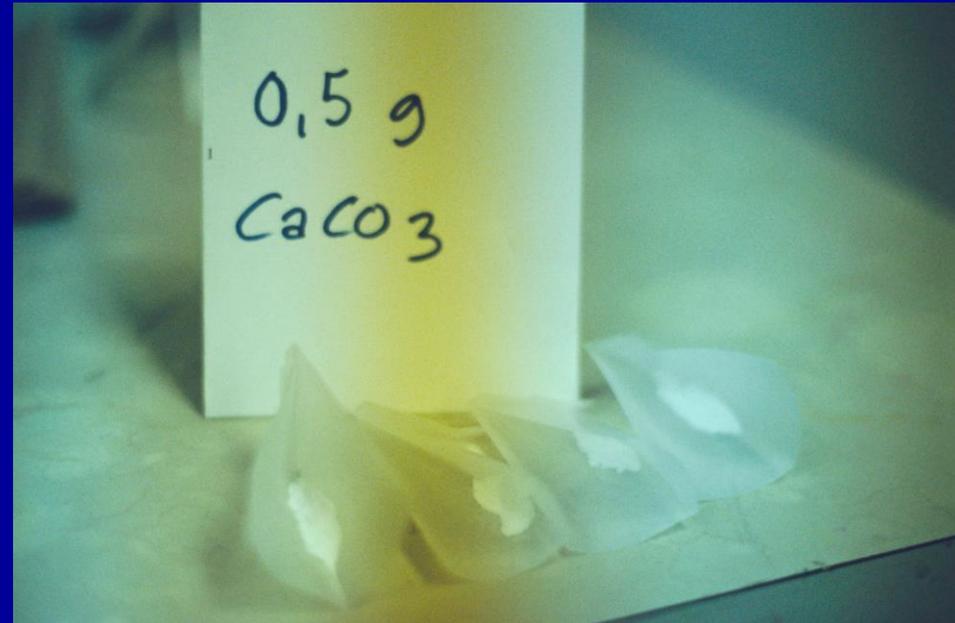
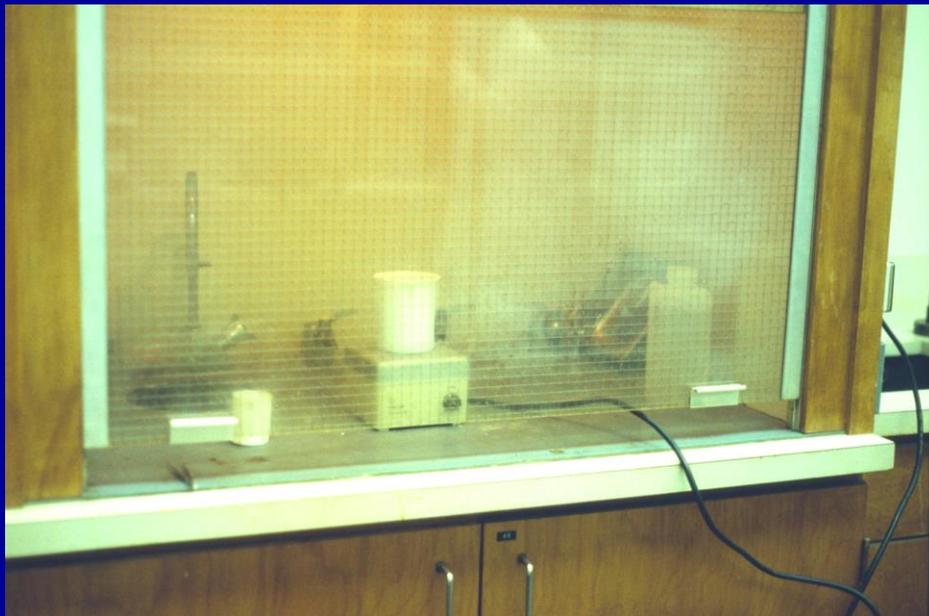


3- Phase 1 de l'expérimentation: Réaction A: Neutralisation

Après un temps T, la réaction est complétée et il faut se débarrasser du HF en excédant pour pouvoir récupérer un précipité de fluorure de fer et de titane. Deux approches ont été utilisées, soit l'évaporation rapide du HF par une chauffe et la neutralisation de la solution avec du CaCO_3

Évaporation de la solution par un chauffage à 80°C de la solution

Neutralisation par CaCO_3 ajouté par dose successivement de 0.5 g pour éviter un débordement par ébullition de la solution à neutraliser



3- Phase 1 de l'expérimentation: Réaction A: Filtration du précipité

Une filtration sous vide permet de récupérer le précipité dans un papier filtre. Le précipité fut abondamment lavé à l'eau pour éliminer les résidus d'acide fluorhydrique.

Étape de la filtration



Récupération du précipité



Paramètres des essais de lessivage (réaction A)

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
HF	25 ml	30 ml	20 ml	30 ml
Eau	25 ml	0 ml	20 ml	0 ml
Ilménite	4 g	5 g	10 g	17 g
Temps	5H30	2H00	1H45	3H15
Neutralisation	Évaporation	32 g CaCO ₃	13 g CaCO ₃	7 g CaCO ₃
Filtration	Filtre	Filtre	Filtre	Filtre
Lavage	Eau	Eau	Eau	Eau
Récupération (g)	0.45g	37 g	17.3 g	12.6 g
Taux récupération	10%	100% (?)	60 %	32 %
Objectif	Teste	Neutraliser	Stœchiométrie	Ajout progres.
Note		? CaCO ₃	Exothermique	Sursaturation

3- Phase 1 de l'expérimentation: Réaction B: sublimation

B

Extraction TiF₄

Par sublimation > 284 ° C

Réactif: fluorures

Produit: TiF₄

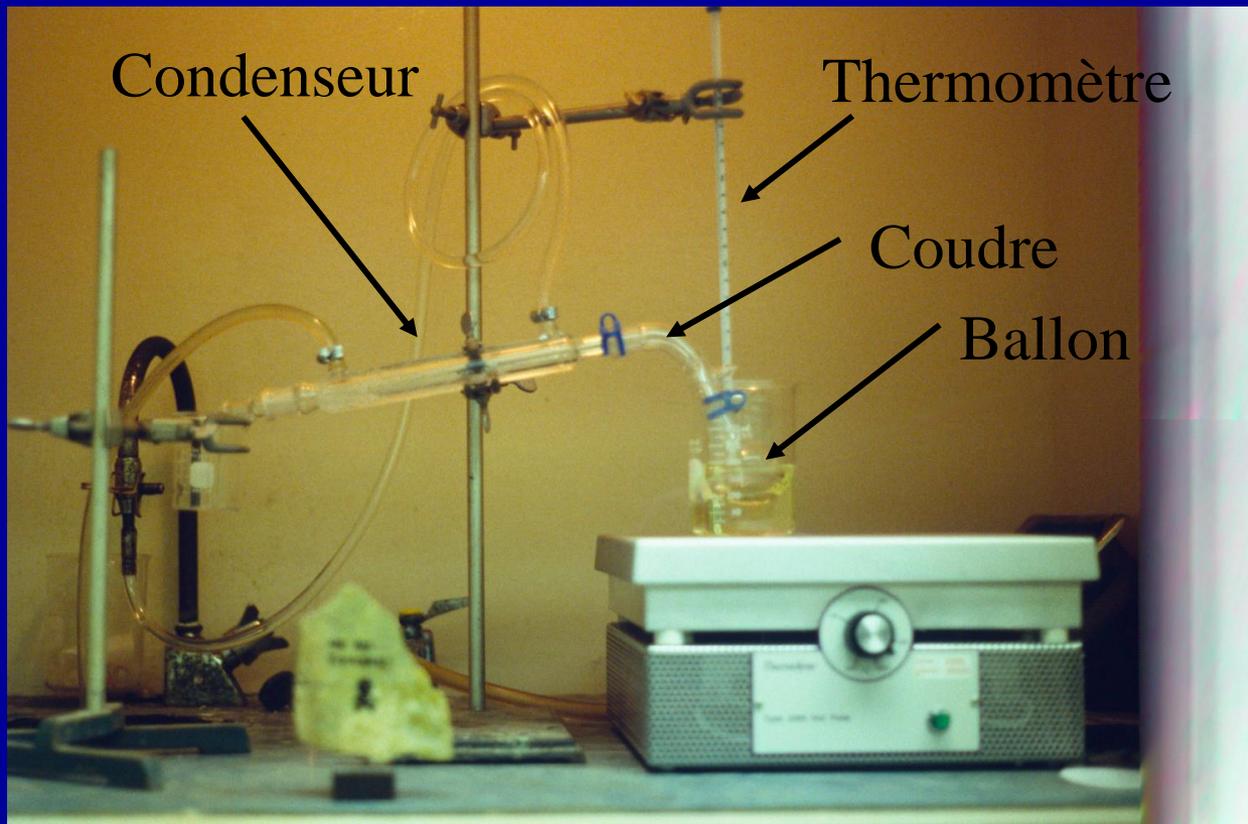
Sublimation du TiF₄ à 284° C

Ébullition du FeF₃ et FeF₄ > 1000 ° C

- Pureté du TiF₄ extrait par sublimation: type analyse ???
- Composition du résidu (FeF₃-FeF₄)

3- Phase 1 de l'expérimentation: Réaction B: sublimation

Le précipité de fluorure est inséré dans un ballon en verre et chauffé à une température de 300°C . Cette chauffe permet de séparer le fluorure de titane du fluorure de fer par la vaporisation de fluorure de titane.



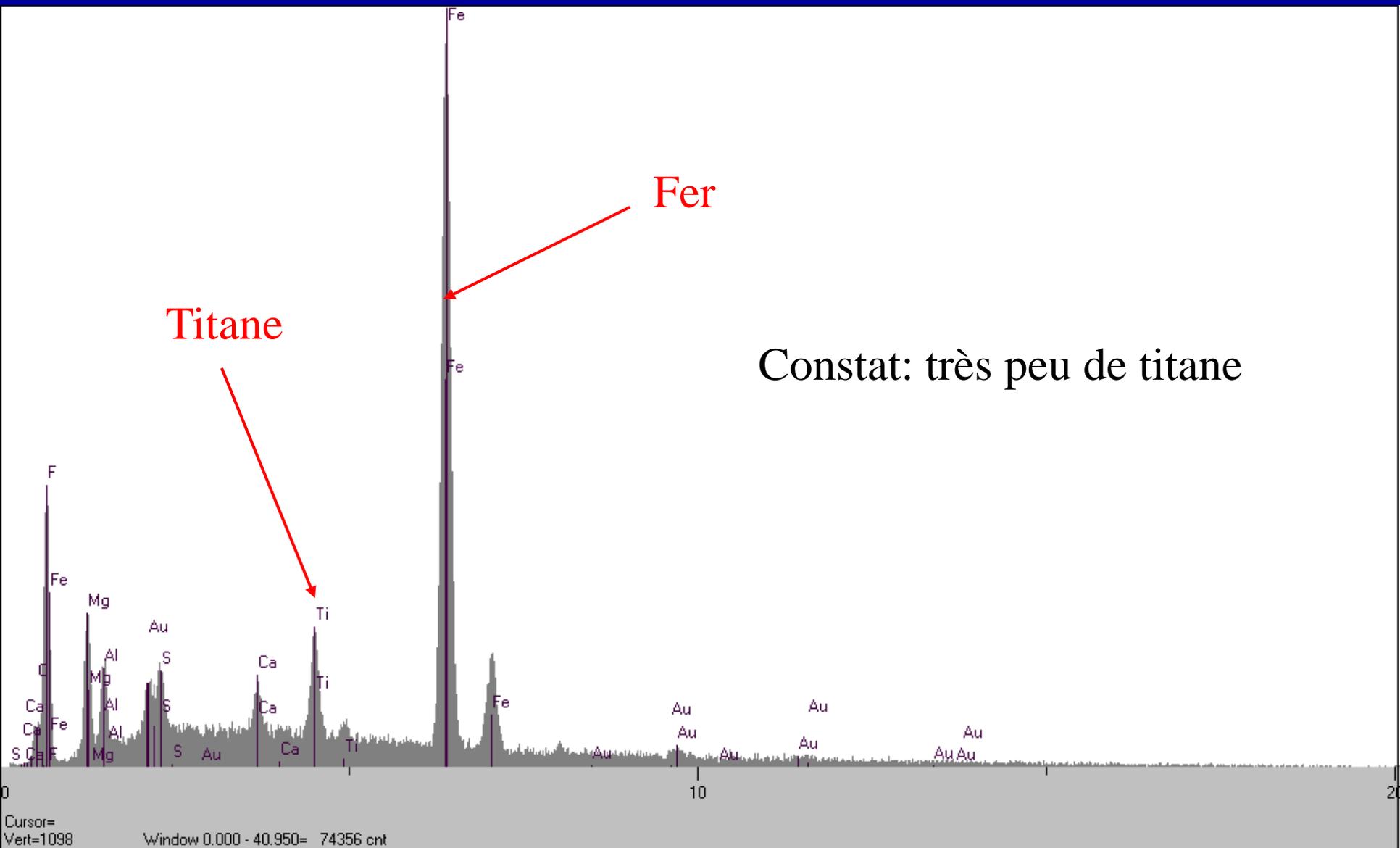
3- Phase 1 de l'expérimentation: Paramètres des essais de sublimation

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Précipité	# 3	#	#	#
quantité	3 g	3 g	3 g	3 g
Déshydratation T			80 ° C	80° C
Temps			30 minutes	30 minutes
Température	260 ° C	310 ° C	360 ° C	360 ° C
Résultats	-	Inflammation	Précipité Blanchâtre	Précipité Blanchâtre
Récupération (g)	-	-	0.3 g	0.1 g
Lessivage	-	-	Acétone	Acétone
Note			Mélange 3 +4 pour analyse	

4- Résultats: Méthodes analytiques

- Suivi avec diffraction-X à l'UQAC
 - concentré d'ilménite
 - précipité de lessivage essais 1, 2 et 3
 - précipité sublimation essais 3 + 4
- MEB à l'UQAM
 - précipité de lessivage essais 1 et 3
 - précipité sublimation essais 3 + 4

4- Résultats: MEB précipité essai 1 (réaction A)



4- Réponses aux questions initiales

Réaction A

- Quantité minimale: solubilité de l'ilménite dans HF (OK)
- Réaction exothermique: implication versus température (OK)
- Récupération du précipité ou fluorure en solution (OK)
- Évolution dans le temps de la réaction (OK)

Réaction B

- Pureté du TiF_4 extrait par sublimation: type analyse (OK)
- Composition du résidu (FeF_3 - FeF_4) (NON)

4- Constats et Améliorations pour phase 2

Lessivage

Constat: peu de TiF_4 dans les précipités

Problème: TiF_4 se dissout et se dégrade dans l'eau

Solution: Lavage avec autre solvant ou évaporation

Sublimation

Constat: dissolution de la silice du coudre ou ballon

Problème: attaque de l'appareillage par le F

Solution: utilisation d'appareillage en acier inoxydable

5- Phase 2 de l'expérimentation

Objectifs

Réaction A: augmenter le contenu en titane dans le précipité de fluorure

Approche: Lessivage sans eau - minimisation de l'eau

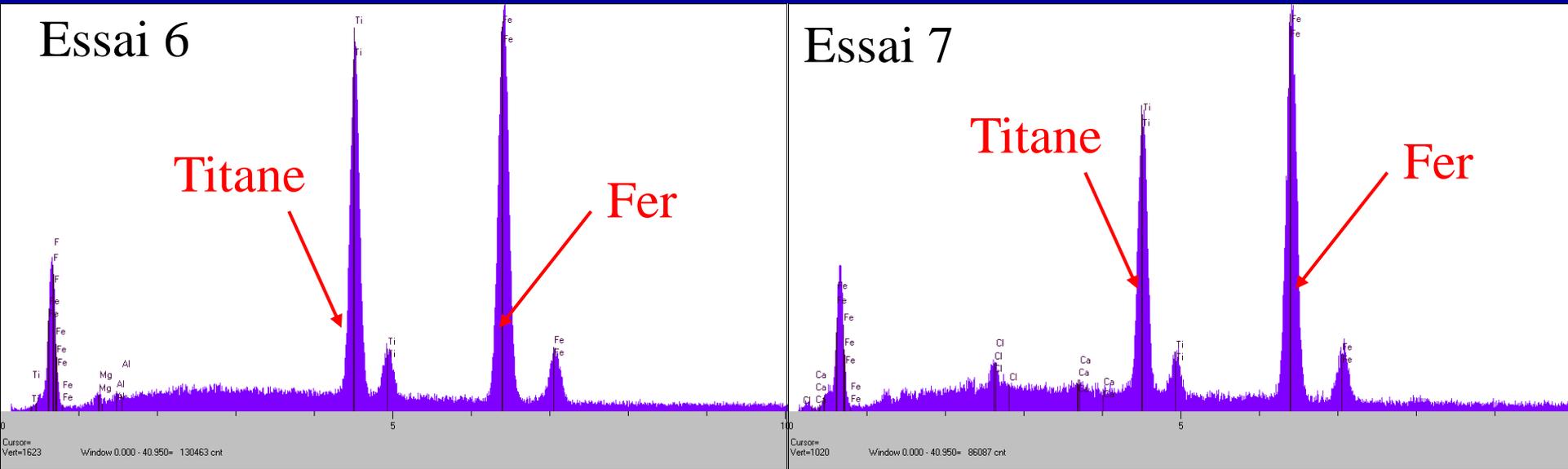
Réaction B: Utilisation d'un creuset en acier inoxydable

Fabrication sur mesure d'un creuset en acier T-316 à l'UQAC et adaptation du montage de refroidissement

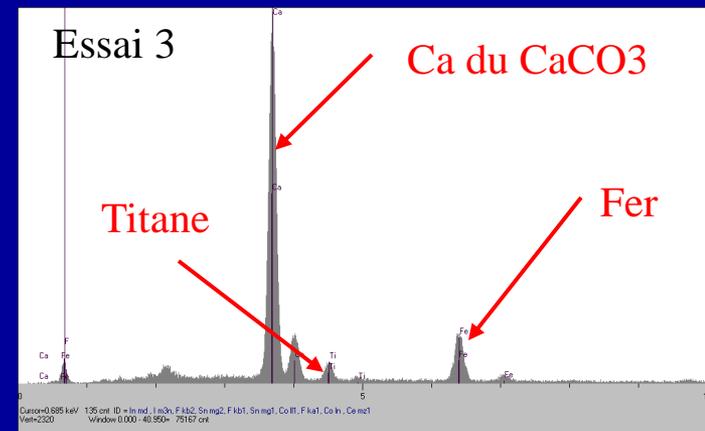
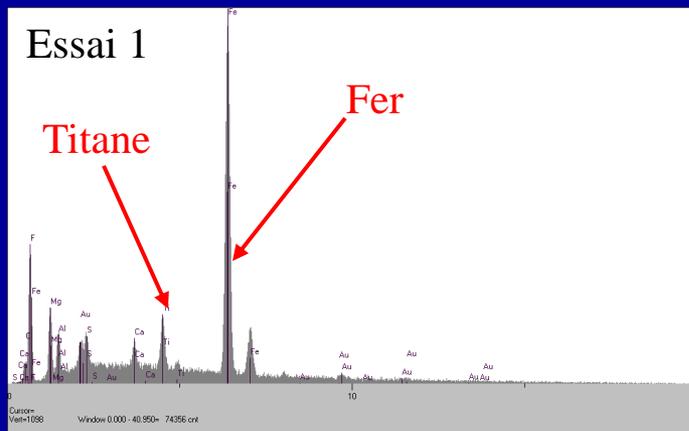
5- Paramètres des essais de lessivage (réaction A)

	Essai 5	Essai 6	Essai 7
HF	30 ml	10 ml	10 ml
Eau	0 ml	0 ml	0 ml
Ilménite totale	30 g	10 g	10 g
Séquence	5 g / h	5 g / h	5 g / h
Temps	> 8 h	2 h	2 h
Neutralisation	> 30 g CaCO ₃	Évaporation	Évaporation
Filtration	aucune	aucune	aucune
Lavage	15 ml eau	10 ml HF	10 ml HF
Récupération (g)	nil	7.0 g	7.0 g
Taux récupération	nil	70%	70%
Objectif	stockiométrique	Récupération solide	Récupération solide
Note	Abandonné	Chauffage à 80° C	Chauffage à 80° C

5- Résultats: MEB – Lessivage (essais 6-7) (réaction B)



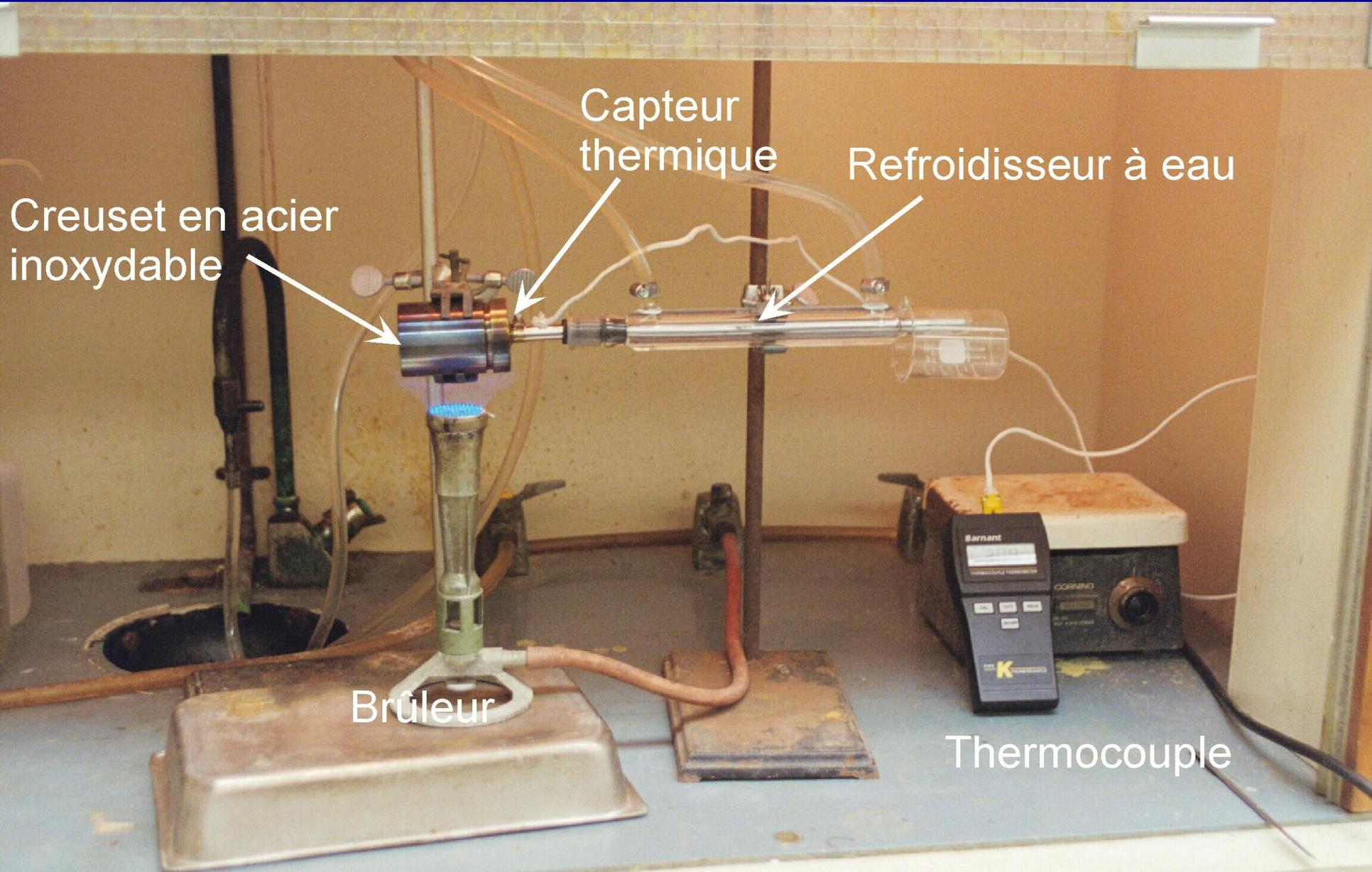
Constat: nette amélioration de la récupération du titane dans le précipité



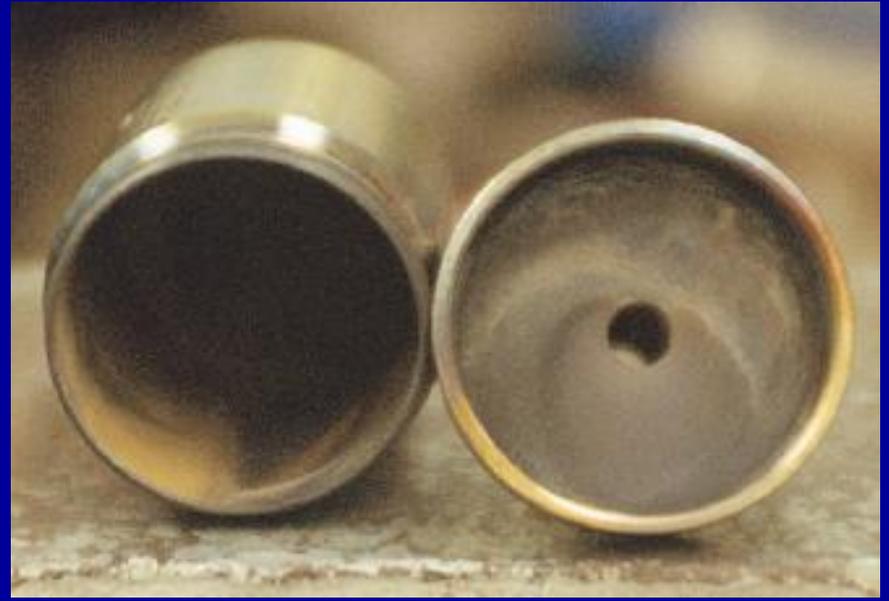
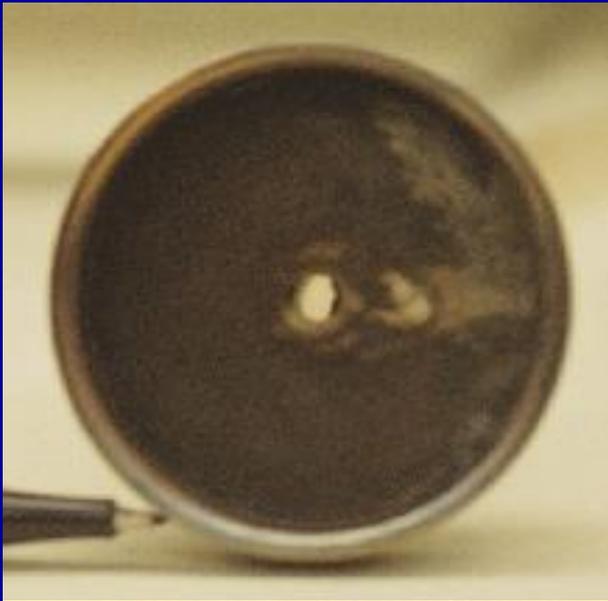
5- Phase 2 de l'expérimentation: Paramètres des essais de sublimation

	Essai B5	Essai B6	Essai B7
Précipité	# 6	# 7	# 7
Quantité	2 g	2 g	2 g
Déshydratation T	Aucune	Aucune	aucune
Temps	30 minutes	30 minutes	60 minutes
Température	> 300 ° C	> 300 ° C	> 300 ° C
Résultats	Précipité grisâtre à blanchâtre	Précipité grisâtre à blanchâtre	Précipité grisâtre à blanchâtre
Quantité résiduelle	1.53 g	1.62 g	1.53 g
Extraction (g)	0.47	0.38 g	0.47 g
Extraction	À sec	À sec	À sec
Note	Précipité dans le tube à l'endroit déterminé	Précipité dans le tube à l'endroit déterminé	Précipité dans le tube à l'endroit déterminé

5- Réaction B: Détail du montage



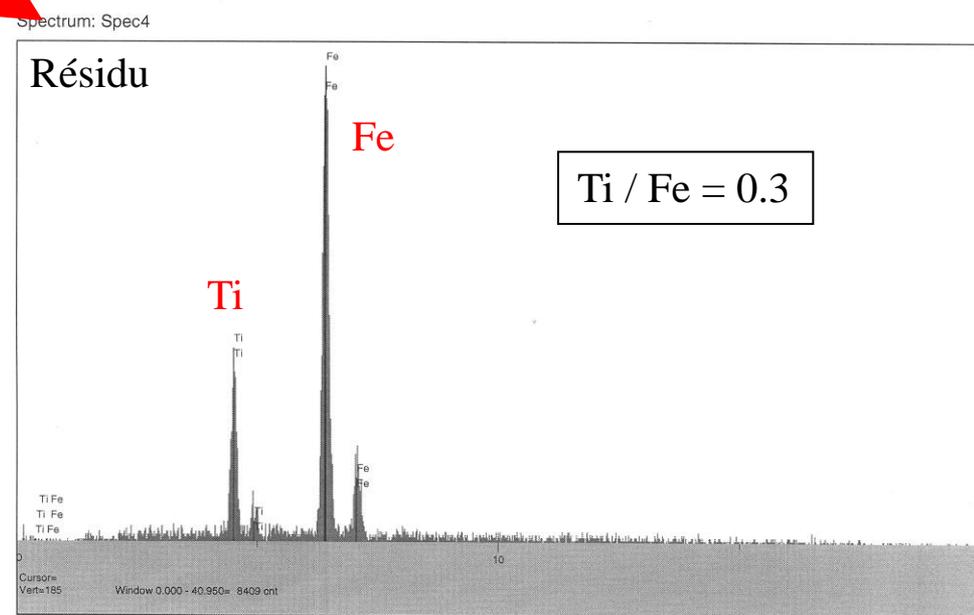
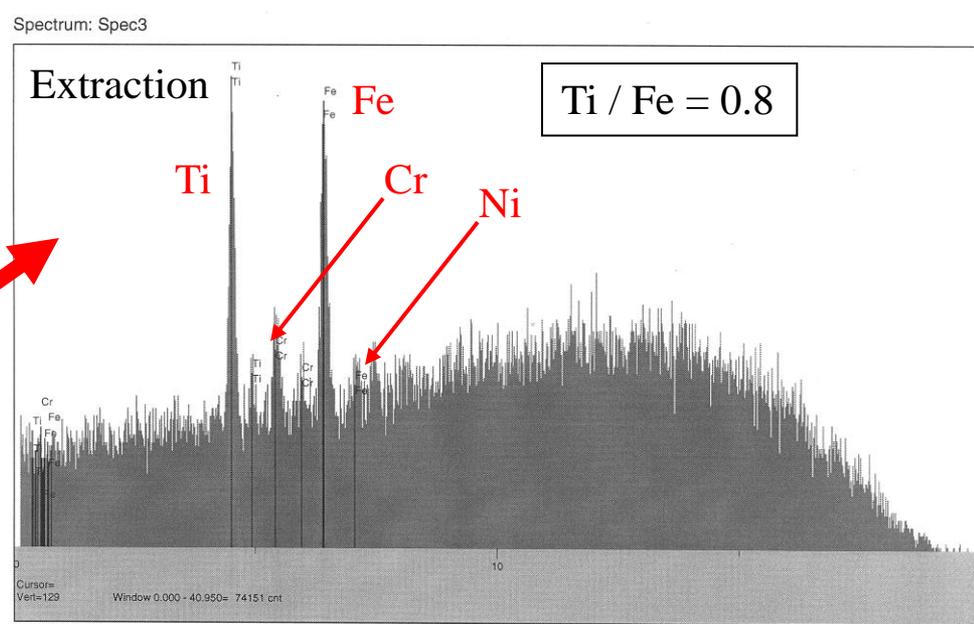
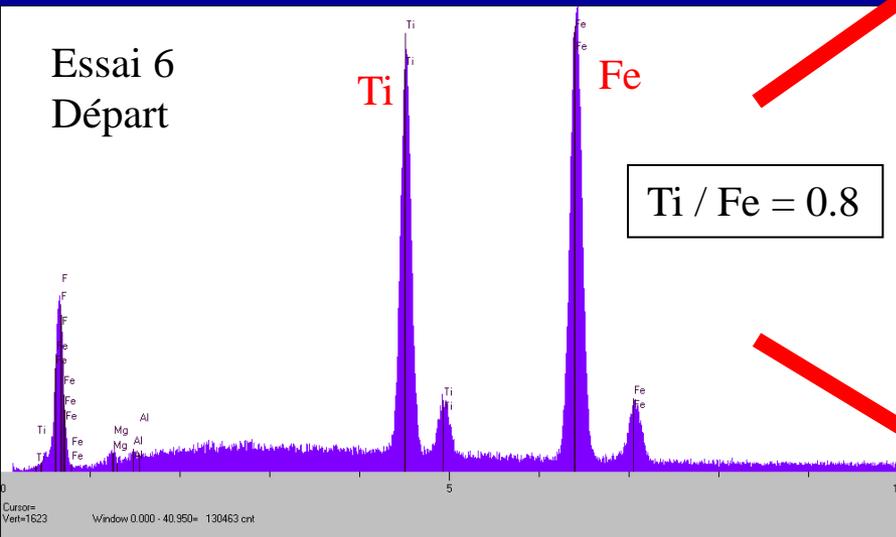
5- Évidences de réactions au sein du creuset



5- Résultats MEB

Sublimation: essai 6

30 minutes



Constat: extraction Titane

Contamination Ni-Cr

Acier T-316

Ni = 10-14 %

Cr = 16-18 %

Fe provient
du creuset

6E

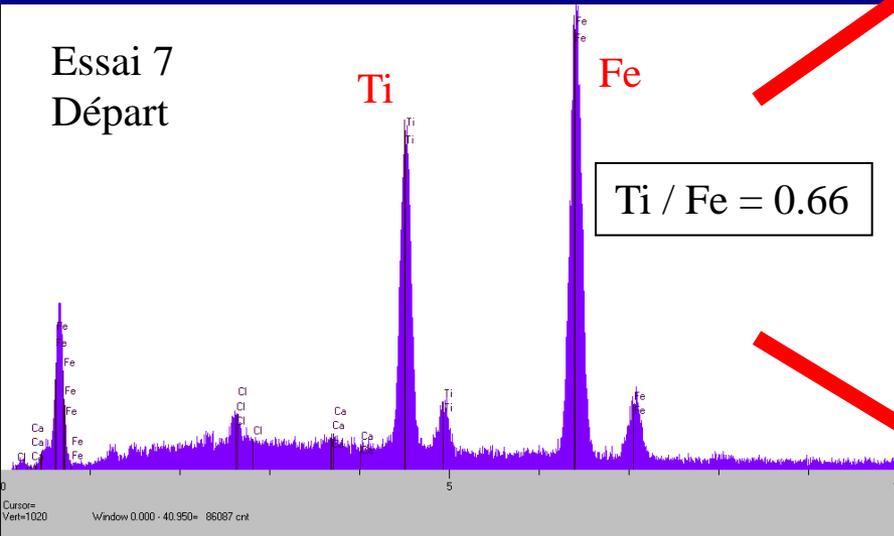
6R

5- Résultats MEB

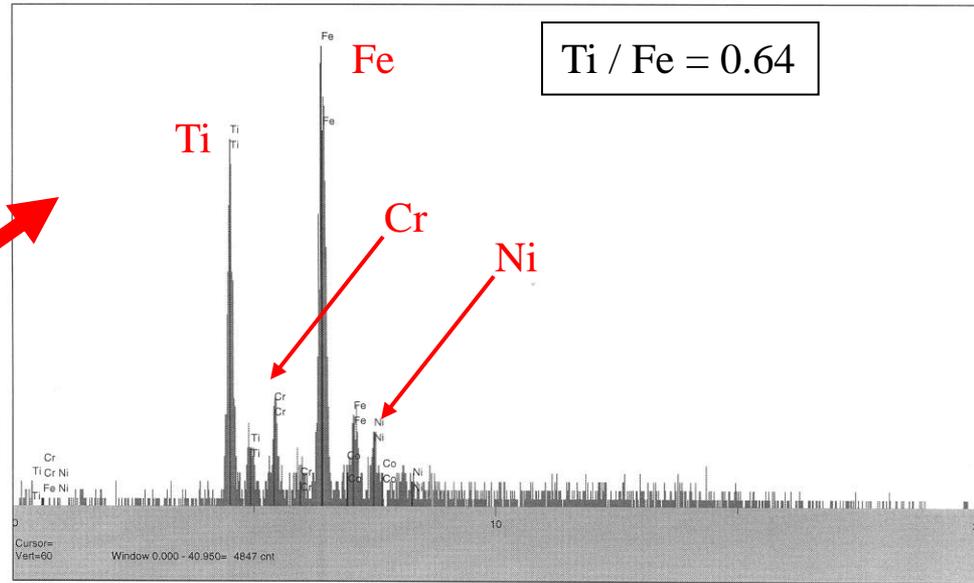
Sublimation: essai 7

30 minutes

Essai 7
Départ

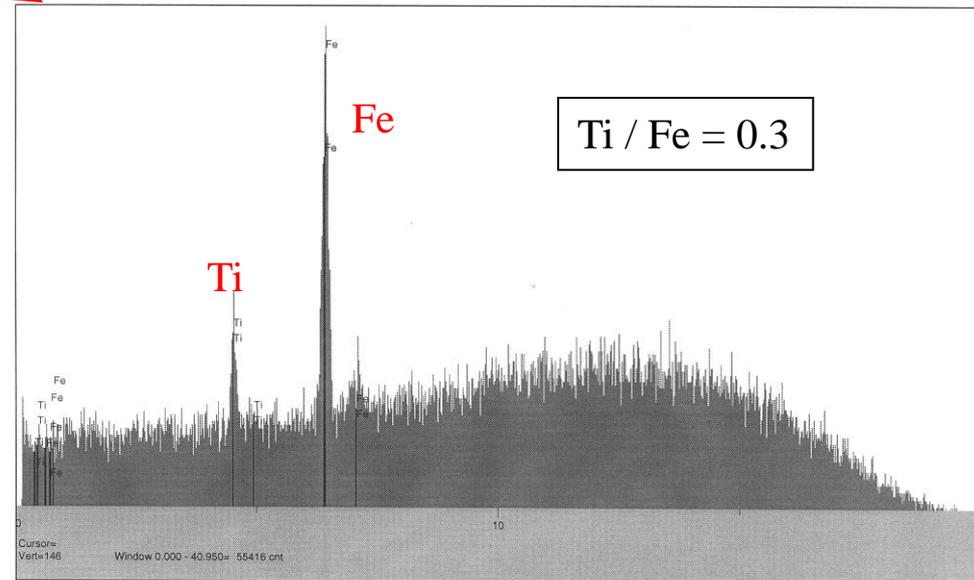


Spectrum: Spec1



7-1E

Spectrum: Spec1



7-1R

Constat: extraction Titane

Contamination Ni-Cr

Acier T-316

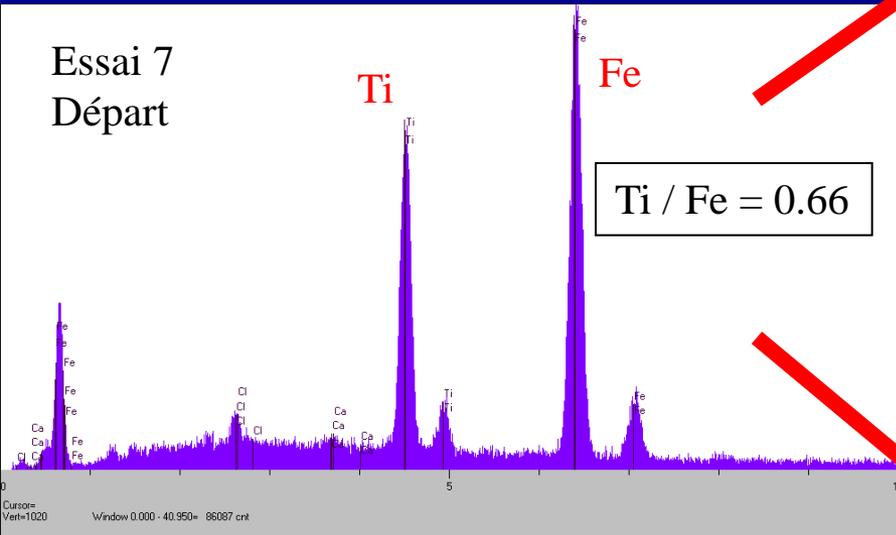
Ni = 10-14 %

Cr = 16-18 %

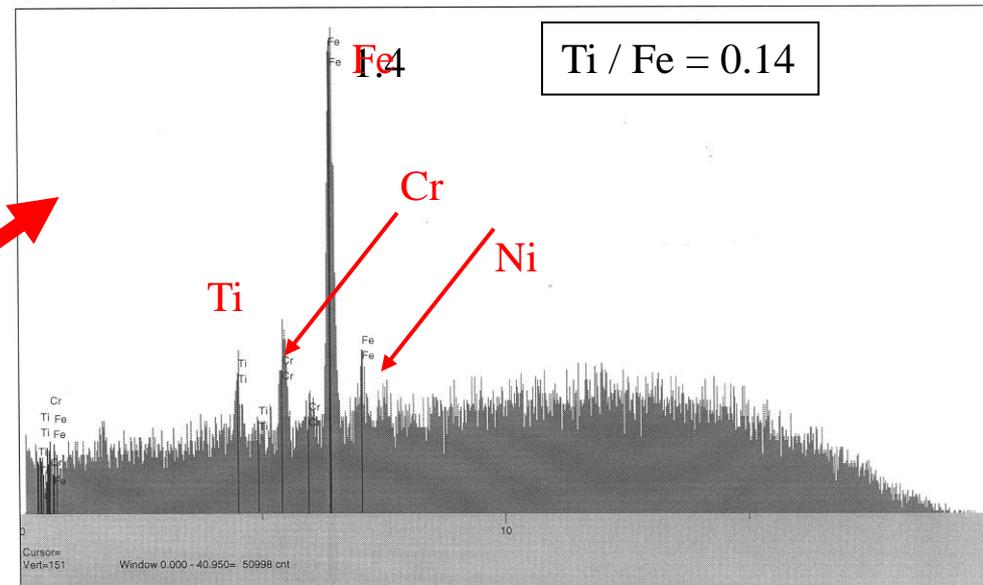
Fe provient
du creuset

5- Résultats MEB Sublimation: essai 7 60 minutes

Essai 7
Départ



Spectrum: Spec2

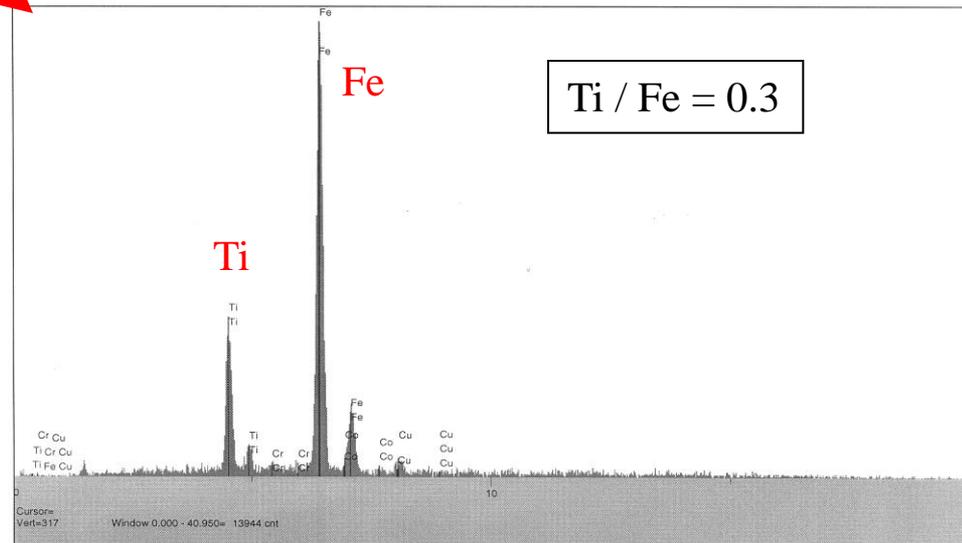


7-2E

Après 60 minutes: Perte de titane

-> Certainement sous la forme de fluorure et non sous la forme d'oxyde après la sublimation

Spectrum: Spec5



7-2R

Conclusions

La deuxième phase d'expérimentation a permis d'obtenir:

- 1) Réaction A: Une bonne récupération du titane sous la forme de fluorures
- 2) Réaction B: Une démonstration de la sublimation du Titane et des capacités d'extraction de la méthode

Malgré l'attaque du bûcher en acier inoxydable, (un phénomène normal) les phases expérimentales démontrent la viabilité de l'approche

La méthode est fortement dépendante des paramètres expérimentaux

Des discussions internes au CONSOREM s'imposent pour la suite du projet