

Critères de qualité de l'alumine pour l'électrolyse et l'épuration des gaz émis

E. BARRILLON*, T. BRAULT* et R. MAGRONE**

La production d'aluminium par électrolyse requiert une alumine de caractéristiques chimique et physique bien précises; ces critères de qualité évoluent actuellement avec la généralisation de la purification des gaz de cuves sur alumine.

Nous examinons dans le présent exposé les caractéristiques texturales et structurales de quelques aluminés couvrant la gamme des fabrications actuelles et nous indiquons quels sont, à notre avis, les niveaux recherchés de certaines de ces propriétés pour les utilisations envisagées: électrolyse et captation.

1. INTRODUCTION

La production d'aluminium par voie électrolytique requiert une alumine de caractéristiques chimique et physique bien précises de façon à obtenir un métal d'une pureté donnée, ceci avec un coût de transformation minimal.

Cette recherche d'un coût minimal a conduit à deux types d'aluminés distinctes, dites plâtreuse et fluente, l'une utilisée dans les pays où l'énergie est chère, l'autre dans les pays où cette même énergie était meilleur marché. Depuis quelques années, la lutte anti-pollution a conduit à développer des installations de purification des gaz d'électrolyse sur l'alumine et le bilan économique précédent peut se trouver modifié, l'alumine fluente, à grande surface spécifique, qui permet seule ce type de purification pouvant acquérir un avantage substantiel dans cette comparaison. C'est la raison pour laquelle nous pensons utile de rappeler les différences essentielles entre ces deux groupes de produits, en indiquant en particulier quelles sont les caractéristiques texturales demandées aux aluminés utilisés dans les installations de traitement à sec des gaz de cuves.

2. QUALITÉ CHIMIQUE DE L'ALUMINE

Avant d'envisager la distinction entre les aluminés plâtreuse et fluente, nous donnons à titre indicatif, sous la forme d'un tableau, quelles sont les tolérances sur les impuretés contenues dans les aluminés pour électrolyse.

<i>Elément</i>	<i>Valeur recherchée ppm</i>	<i>Maxima toléré ppm</i>
Fer	la plus faible possible	200
Silicium	»	100
Titane	»	30
Vanadium	»	20
Zinc	»	100
Calcium	200	500
Na ₂ O	7 000 sans captation sur alumine 3 500 avec captation sur alumine	

Il va de soi qu'avec le développement des traitements de gaz de cuves sur alumine, les quantités d'impuretés tolérées dans l'alumine iront en diminuant, puisque l'on réintroduit dans la cuve une grande partie, sinon la totalité des éléments métalliques qui se purgeaient naturellement avant l'installation de ce type de procédé.

Le problème est déjà sensible pour le sodium et le deviendra probablement pour d'autres impuretés.

3. QUALITÉ PHYSIQUE DE L'ALUMINE

Nous pensons préférable de dégager quelques règles générales à partir d'exemples précis et c'est la raison pour laquelle nous commencerons par l'examen de quatre aluminés typiques.

3.1. Aluminés examinés

Nous avons choisi pour couvrir la gamme des aluminés métallurgiques:

- une alumine dite « plâtreuse », très fine et très calcinée: A;
 - la même alumine, très fine, mais calcinée dans les conditions classiques des aluminés fluentes américaines pour l'amener à leur niveau de surface spécifique, soit B;
 - deux aluminés fluentes typiques, qui diffèrent par leur niveau de surface spécifique.
- Elles seront notées C et D.

3.2. Examens effectués

Nous classerons ces quatre échantillons à l'aide des méthodes d'investigation suivantes:

- l'analyse granulométrique (et leur diamètre de grain moyen);
- l'examen en microscopies optique et à balayage;
- la densité apparente;
- le talus d'éboulement;
- le taux d'alumine « alpha »;
- l'étendue de leur surface spécifique obtenue par la classique méthode BET et par diffusion centrale des rayons X;
- l'examen de leur spectre de pores complet obtenu au porosimètre à mercure pour les macropores ($\varnothing > 200 \text{ \AA}$), par désorption d'azote et calcul suivant la méthode BJH-Montarnal pour la microporosité ($\varnothing < 200 \text{ \AA}$);
- la mesure des densités à l'eau et à l'hélium.

Certaines de ces techniques d'investigation demandent à être précisées:

L'analyse granulométrique:

Elle est effectuée à l'aide de tamis électroformés, et le diamètre de grain moyen est tel que 50% en poids de l'alumine ont un diamètre inférieur au diamètre moyen.

Cette granulométrie est relative à la taille des agglomérats, elle dépend plus de la décomposition que de la calcination; elle ne donne pas d'indication sur la taille des monocristaux.

L'examen en microscopie optique et à balayage:

L'examen aux microscopes optique et électronique montre que les diverses aluminés se différencient par la grosseur et la forme de leurs microcristaux. Ainsi, sur les figures 3 à 6, obtenues au microscope à balayage, on distingue:

A: des agglomérats de monocristaux de 1 à 2 μ soudés entre eux, et à l'empilement désordonné;

B: deux types de grains, l'un constitué de blocs massifs, stratifiés, où les cristaux sont extrêmement fins, l'autre d'un assemblage désordonné de monocristaux de quelques microns;

C et D: de petits agglomérats de 10 à 20 μ , constitués par des cristaux extrêmement fins d'alumine α ou d'alumine de transition.

La densité apparente :

Elle n'a qu'une valeur de test, et les résultats n'ont pas du tout la précision de la densité absolue. En fait, le contrôle de la densité apparente sert surtout à connaître l'encombrement de l'alumine au transport.

On peut noter qu'il existe une corrélation entre le talus et la densité apparente, les aluminés à haut talus ayant les densités apparentes les plus faibles.

La surface spécifique :

Elle est mesurée, soit par la technique BET à l'azote ou au Krypton à -196°C , soit par diffusion centrale des rayons X, en appliquant la loi de Porod en collimation linéaire:

$$S = K \frac{\lim_{s \rightarrow 0} s^3 \cdot I(s)}{\int I(s) ds}$$

qui n'est valable que dans le cas d'une pente de hauteur infinie devant la largeur de la plage de travail.

On choisit dans ce but une longueur d'onde relativement courte (molybdène) permettant de réduire cette plage. Une telle radiation nécessite un détecteur approprié: scintillateur NaI.

Les résultats sont dépouillés à l'aide d'un ordinateur qui permet d'effectuer les corrections nécessaires (bruit de fond, diffusions parasites) puis d'atteindre rapidement l'aire du matériau et son spectre de pores (voir également à ce congrès la publication de MM. Barrillon et Bertaud sur l'utilisation de cette technique dans le cas des coques de pétrole).

Le taux d'alumine « alpha » :

Il est déterminé aux rayons X.

3.3. Résultats et commentaires

Les principaux résultats facilement représentables par une seule valeur, sont donnés sur le tableau de la page suivante. Les autres déterminations sont présentées sous une forme simplifiée sur les figures n° 1, 2, 3, 4, 5, 6, où sont donnés:

Figure 1: les spectres de micropores des alumines B, C et D (l'alumine A, plâtreuse, a une microporosité quasi inexistante).

Figure 2: les spectres de macropores.

Figures 3, 4, 5, 6: des clichés obtenus en microscopie à balayage, clichés montrant la forme des agrégats cristallins.

Analyse granulométrique type (sortie four)	Alumine			
	A	B	C	D
% en poids passant à 100 μ	97	94	52	78
80 μ	90	87	29	55
60 μ	72	77	12	27
45 μ	45	52	7	9
30 μ	32	16	4,8	1,5
15 μ	7	2	0,25	0
Diamètre moyen (μ)	50	50	100	80
Densité apparente (g/cm ³)	0,66	0,95	0,95	1,0
Talus (angle en °)	50	32	35	32
Taux d'alpha %	95	50	50	25
Surface BET m ² /g	1	30	29	55
Surface par diffusion centrale des rayons X m ² /g	0,5	29	27	60
Densité à l'eau à 25 °C g/cm ³	3,95	3,78	3,79	3,67
Densité à l'hélium à 25 °C g/cm ³	3,95	3,73	3,76	3,60

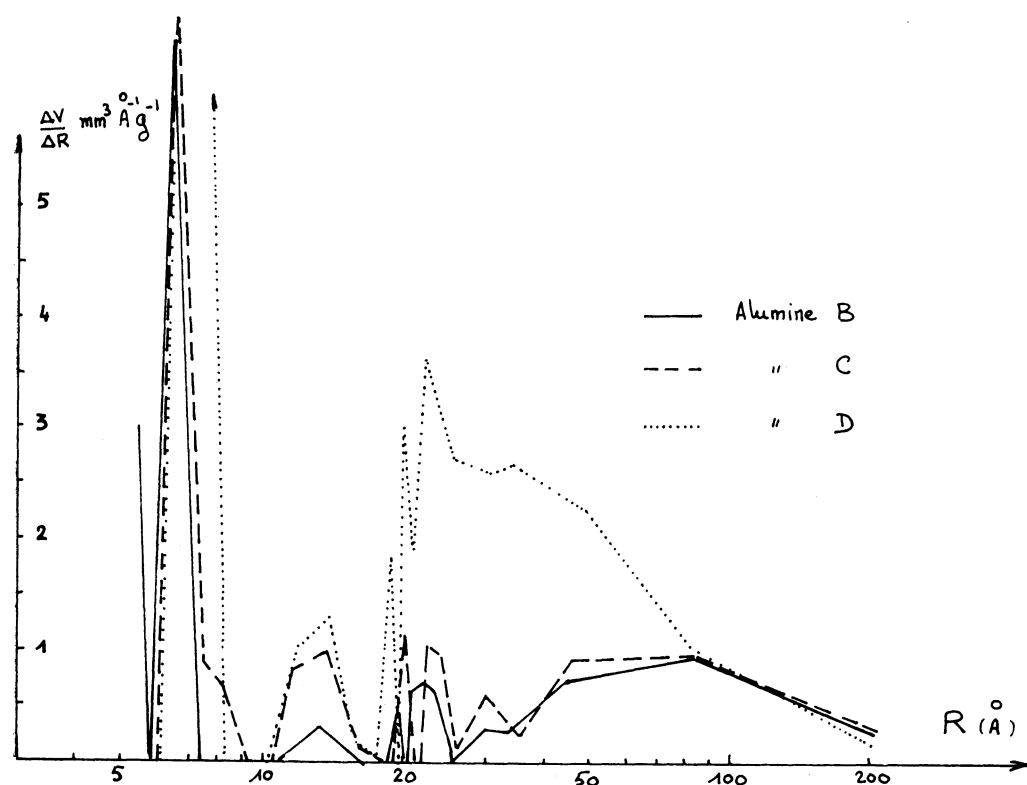


Fig. 1. — Microporosité (à l'azote)

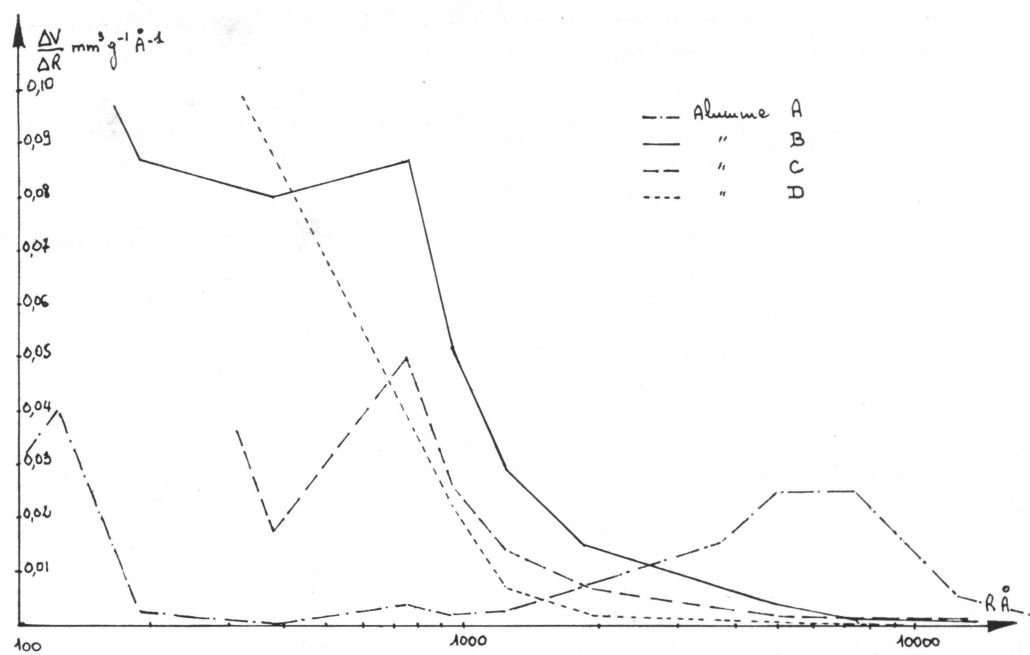


Fig. 2. — Macroporosité (au mercure)

Examen au microscope à balayage

Fig. 3. — Alumine A

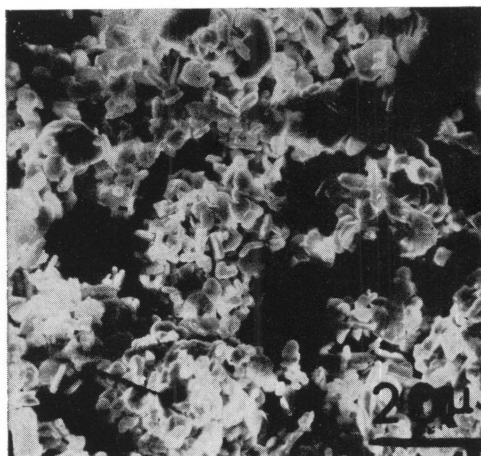


Fig. 4. — Alumine B

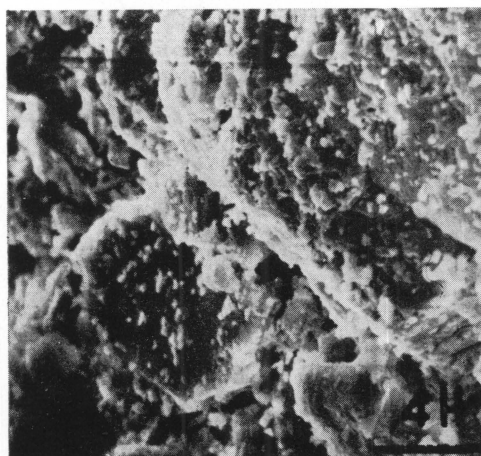
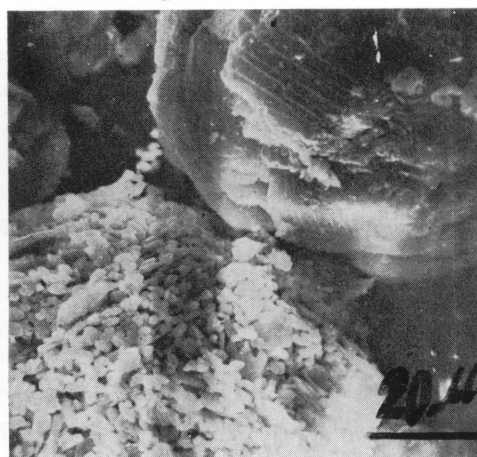


Fig. 5. — Alumine C

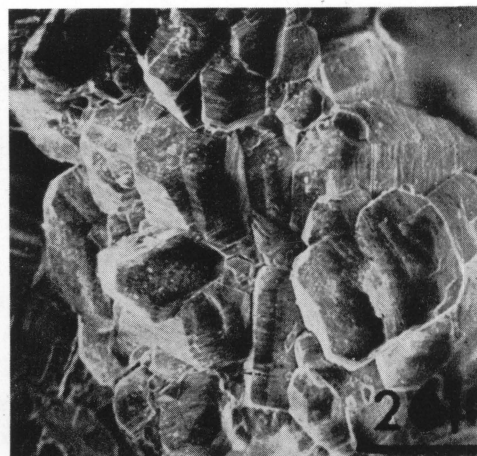


Fig. 6. — Alumine D

L'ensemble de ces données, jointes à celles mesurées sur divers autres échantillons de provenance différente, permet de tirer un certain nombre de conclusions:

— la surface spécifique délimitée par la porosité totale (surface obtenue aux rayons X) est égale à la surface spécifique délimitée par la porosité ouverte de l'alumine (surface obtenue par la technique BET). On en conclut qu'il n'existe aucune porosité fermée sur les échantillons examinés et que la totalité de la surface sera probablement accessible aux divers gaz, notamment HF, si les diamètres de pores donnant accès à cette microporosité ne sont pas trop restreints;

— le niveau de cette surface spécifique n'est fonction que de la température de calcination de l'hydrargillite obtenue lors de la décomposition et ne dépend pas du mode d'obtention de cet hydrate (figure 7);

— cette température de calcination peut se caractériser, soit par le taux d' α de l'alumine, soit par la densité vraie de cette alumine, une liaison linéaire existant entre ces deux paramètres de caractérisation (figure 8);

— cette densité vraie doit, en toute rigueur, se mesurer à l'hélium car si les valeurs obtenues à l'eau et à l'hélium sont égales sur l'alumine plâtreuse, celles-ci divergent quand croît la surface spécifique de l'alumine (figure 9). Pour expliquer cet écart, nous proposons l'interprétation suivante: quand augmente la surface spécifique de l'échantillon, la contribution de la couche d'eau adsorbée sur cette surface lors des déterminations pycnométriques devient de plus en plus marquée. Or cette couche adsorbée est dans un état plus « organisé », donc plus dense que dans l'état liquide et l'on mesure une densité par excès;

— enfin la porosité de ces aluminés est assez étalée, aussi bien dans le domaine des macropores que dans celui des micropores. L'accessibilité aux gaz de la totalité de la surface spécifique est donc en grande partie garantie.

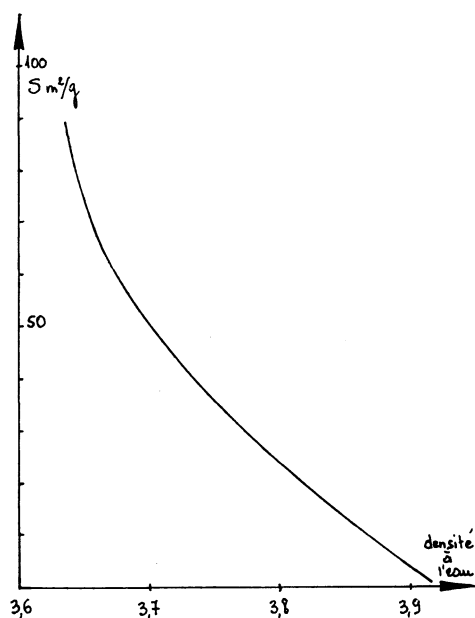


Fig. 7

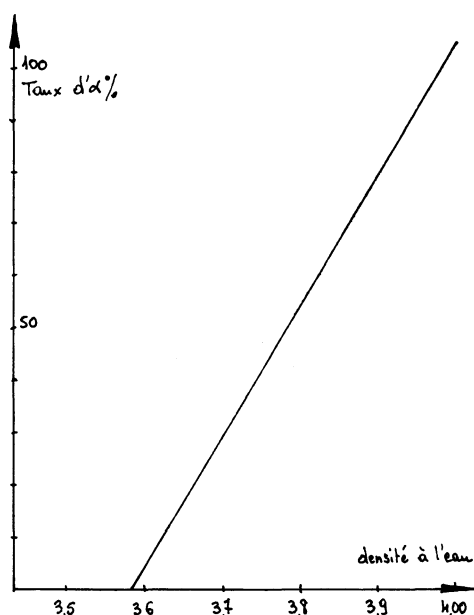


Fig. 8

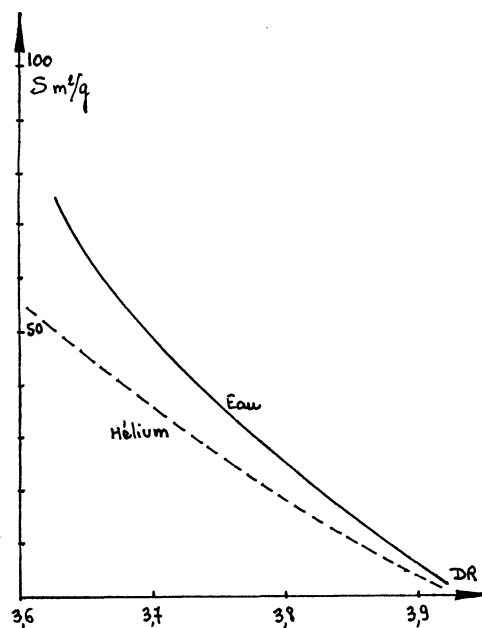


Fig. 9

4. UTILISATION INDUSTRIELLE DE CES ALUMINES

4.1. En électrolyse

Au niveau de l'électrolyse proprement dite, outre la pureté chimique qui conditionne celle du métal produit, deux propriétés ont une influence directe sur la fabrication: le pouvoir calorifique et la vitesse de dissolution.

Le pouvoir calorifique est lié au talus d'écroulement et à la méthode d'alimentation en alumine; l'alumine plâtrée qui couvre mieux les cuves, diminue notablement les pertes thermiques par le haut.

Les mécanismes de dissolution sont complexes, et il est difficile de définir un optimum. On sait que l'alumine sous-calcinée se transforme en alumine α très rapidement lorsqu'elle est introduite dans la cryolithe. L'effet thermique lié à cette transformation pourrait être favorable puisqu'il diminue d'autant la chaleur de dissolution. Quant à cette dernière, elle varie très peu en fonction des propriétés physiques de l'alumine. Par contre, la cinétique de la dissolution doit en dépendre fortement.

En conclusion, les propriétés physiques de l'alumine ne sont pas critiques pour l'électrolyse dans la mesure où il est possible d'adapter la marche des cuves à l'alumine (au prix éventuellement d'une dépense d'énergie supplémentaire), mais il est essentiel que ces propriétés restent aussi constantes que possible dans le temps.

4.2. Comme adsorbant pour l'épuration des gaz d'électrolyse

Une publication récente de notre laboratoire au dernier congrès AIME de février 1973 (MM. Mühlrad et Chauvineau — *Light Metal* 1973 — vol. 1, p. 209) traite en détail de cette question de qualité de l'alumine pour l'épuration à sec des gaz d'électrolyse, ainsi que des moyens à mettre en œuvre pour réaliser l'interaction alumine-acide fluorhydrique. Nous pensons donc inutile d'y revenir, et nous signalerons uniquement les conclusions essentielles:

— pour une émission de l'ordre de 8 kg/t Al de HF (16 kg/t Al d'émission totale répartie en 50/50 en poussières fluorées et HF), la surface minima nécessaire de l'alumine est de 20 à 25 m²/g environ;

— cette surface doit être fournie par un réseau de micropores et macropores assez étalé, de façon à assurer la diffusion du HF dans les pores de l'alumine; dans ces conditions, la totalité de la surface sera accessible à HF et il y aura proportionnalité entre le taux de saturation possible en HF, sans perte de rendement sur le réacteur, et la surface BET;

— enfin des aluminés fluents à gros grains (types C ou D) facilitent les manutentions et la technologie de filtration, mais une alumine fine de même surface spécifique peut être utilisée.

5. CONCLUSIONS

Un examen approfondi des propriétés chimiques, et surtout physiques des aluminés permet de se faire une idée qui, sans être définitive, permet de prévoir avec une assez grande certitude le comportement de l'alumine en électrolyse et dans la marche des réacteurs de traitement par voie sèche des gaz émis par électrolyse. Il n'en reste pas moins qu'actuellement des confirmations sur cuves-pilote d'essais avec réacteur de traitement sont nécessaires, mais l'on entrevoit déjà le moment où ces tests ne seront plus requis avant de prendre la décision d'utiliser ou de produire tel ou tel type d'alumine.

** Société Aluminium Pechiney
73300 Saint-Jean-de-Maurienne (France)*

*** Société Aluminium Pechiney
13120 Gardanne (France)*