

ETUDE CALORIMETRIQUE DE L'ENTHALPIE DE DISSOLUTION D'ALUMINES INDUSTRIELLES DANS DES BAINS CRYOLITHIQUES

*M. Yagoubi**, *Y. Bertaud*** et *R. Castanet**

*CENTRE DE THERMODYNAMIQUE ET DE MICROCALORIMETRIE DU CNRS, 26 RUE DU 141EME RIA, 13003 MARSEILLE

**LABORATOIRE DE RECHERCHES DES FABRICATIONS, ALUMINIUM-PECHINEY, 73300, ST JEAN DE MAURIENNE, FRANCE

(Reçu le 15 juin, 1989)

The partial molar enthalpies of dissolution in cryolitic baths of two different industrial aluminas were measured by calorimetry at 1290 K. The influence of the physico-chemical properties of the aluminas and of additions of excess AlF_3 in the bath were examined.

The effects of the presence in the solvent of NaF and LiF (F^- donors) and of AlF_3 in excess (F^- acceptor) agree well with the proposed mechanism of dissolution of alumina in cryolite.

Dans le procédé moderne de production d'aluminium, développé par Aluminium-Pechiney, faisant appel à l'électrolyse de son oxyde dissous à faible concentration dans un bain cryolithique riche en AlF_3 et utilisation de cuves thermiquement contrôlées, il importe de bien connaître l'enthalpie et la cinétique de dissolution des aluminas introduites par les doseurs, ainsi que la chimie des fluorures fondus (effet donneur/accepteur F^- des différents additifs).

Il y a une quinzaine d'années, nous avons déjà été amenés à déterminer l'enthalpie de dissolution des aluminas alpha [1] et gamma [2] dans ces milieux.

Nous avons repris récemment ce type de mesures, afin, d'une part de recueillir des informations thermocinétiques sur la dissolution d'aluminas industrielles [3], et d'autre part de déterminer l'influence de la qualité de ces aluminas et de celle des additifs ajoutés au bain sur l'enthalpie de dissolution.

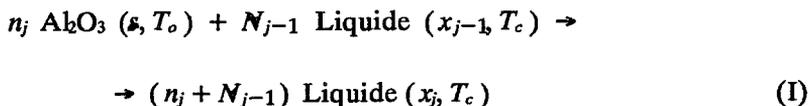
John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest

Ce sont les résultats correspondant à cette dernière partie qui sont présentés ici.

1. Méthode expérimentale

L'appareil utilisé est le calorimètre Tian-Calvet haute température ($T < 1400$ K) qui nous a servi pour nos précédents travaux en thermocinétique [3]. Nous avons employé pour réaliser les mesures la méthode de chute déjà décrite [1, 4]. De petites quantités d'alumine (~ 30 mg) à la température T_o (proche de 298 K) étaient dissoutes successivement dans le bain cryolithique (~ 6 g) à la température du calorimètre. Le bain était contenu dans un creuset en inconnu, résistant à la cryolithe, placé au fond de la cellule laboratoire également en inconnu. Les effets thermiques mesurés correspondaient à l'échauffement de l'alumine de T_o à T_c et à sa dissolution dans le bain. Les variations d'enthalpie de T_o à T_c des alumines étudiées étaient déterminées séparément par chutes dans un creuset vide. L'étalonnage du calorimètre était effectué par chutes de platine pur dont l'enthalpie est bien connue [5].

L'effet thermique dû à l'addition de rang j d'alumine dans le bain correspond donc à la réaction suivante:



où n_j est le nombre de moles d'alumine ajoutée au bain lors de l'addition de rang j

$$N_{j-1} = n_{\text{bain initial}} + \sum_{i=1}^{j-1} n_i \quad \text{est le nombre de}$$

moles du bain après l'addition de rang $j-1$ et

$$x_j = \sum_{i=1}^j n_i / [n_{\text{bain initial}} + \sum_{i=1}^j n_i]$$

est la fraction molaire en alumine du bain.

On peut écrire:

$$\Delta H_j^{\text{diss}} (\text{Al}_2\text{O}_3, T_c) = \Delta H_j - n_j \Delta T_c^T H (\text{Al}_2\text{O}_3)$$

où ΔH_j est la variation d'enthalpie mesurée lors de l'addition de rang j , correspondant à la réaction (I).

$\Delta H_j^{\text{diss}} (\text{Al}_2\text{O}_3, T_c)$ est l'enthalpie de dissolution des n_j moles d'alumine à la température T_c et $\Delta T_c^T H (\text{Al}_2\text{O}_3)$, la variation d'enthalpie molaire de l'alumine de T_o à T_c .

Comme les quantités d'alumine ajoutées au bain sont faibles vis à vis du bain solvant, on peut écrire:

$$\Delta H^{\text{diss}} = \Delta H_j^{\text{diss}} / n_j$$

où ΔH^{diss} est l'enthalpie molaire partielle de dissolution de l'alumine dans le bain cryolithique de fraction molaire en alumine x_j à la température T_c .

Les bains cryolithiques utilisés sont complexes et le calcul de x_j dépend de l'ensemble des molécules ou ions choisis pour représenter la solution. Pour pallier cette ambiguïté nous avons choisi de représenter ΔH^{diss} non pas en fonction de la fraction molaire x_j mais de la fraction pondéral r exprimée en %.

2. Dissolution dans la cryolithe pure

2.1 Alumine α

Afin de comparer nos résultats à ceux de Phan-Xuan *et al.* [1], obtenus quinze ans auparavant par la même méthode à 1290 K, nous avons procédé à la mesure de l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine α dans la cryolithe pure à la même température. Nos résultats actuels sont en bon accord avec les précédents. Nous obtenons à dilution infinie $\Delta H^{\text{diss}} = 257$ kJ.mole⁻¹ au lieu de 258 kJ.mole⁻¹. La dépendance en concentration est également semblable à celle qu'ont obtenus Phan-Xuan *et al.* (Fig. 1): ΔH^{diss} diminue lorsque r passe de 0 à 4, reste constante pour $4 < r < 8$ et décroît enfin jusqu'à la saturation. ΔH^{diss} décroît progressivement pour $r > 8$ alors que l'on devrait observer une chute brutale à zéro pour $r = 13,5$, valeur qui

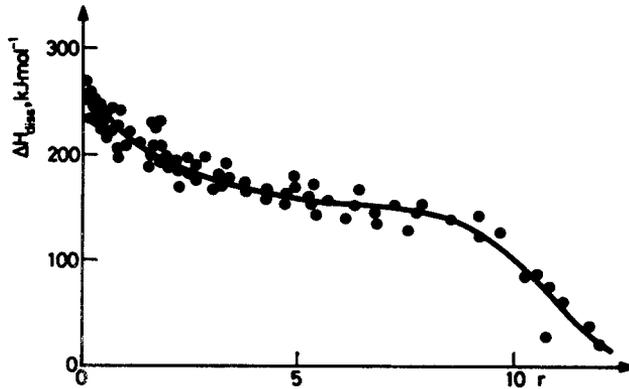


Fig. 1 Enthalpie molaire partielle de dissolution de l'alumine α solide dans la cryolithe pure à 1290 K

correspond à la saturation suivant Foster [6]. Ainsi que l'ont fait remarquer Phan-Xuan *et al.*, ce phénomène est dû à une cinétique de dissolution de plus en plus lente lorsque l'on s'approche du liquidus ce qui correspond à un flux thermique très faible en fin de dissolution et à des quantités de chaleur non détectées de plus en plus élevées.

2.2 Alumines industrielles

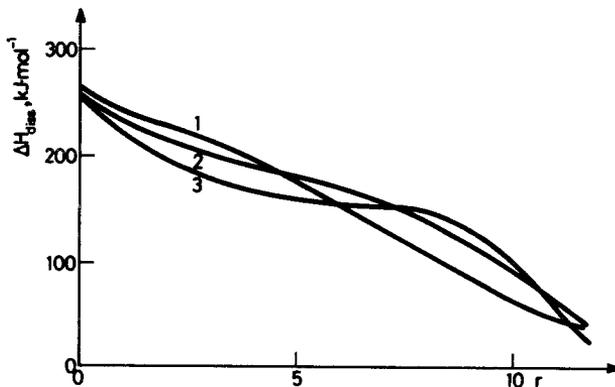


Fig. 2 Enthalpie molaire partielle de dissolution de différentes variétés d'alumines solides dans la cryolithe pure à 1290 K. 1: alumine 238, 2: alumine 172, 3: alumine α

Les caractéristiques chimiques et granulométriques des aluminés étudiées sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques physico-chimiques des aluminés étudiées

	Alumine 172	Alumine 238
Taux α , %	27.4	16
Perte au feu (300-1000 K)	0.36	0.7
Impuretés chimiques, ppm		
Na ₂ O	4317	5500
CaO	232	620
Si	91	82
Fe	90	37
Zn	8	-
Ti	-	5
V	-	47
P	-	8
Granulométrie, %		
160	0.2	0.1
146-160	0.1	0.2
124-146	1.7	1.4
100-124	12.0	9.7
80-100	24.3	23.1
60-80	33.1	44.8
45-60	21.1	16.8
35-45	5.6	4.6
15-35	1.9	1.2
0-15	0	0

Les résultats obtenus sont représentés en fonction de r sur la figure 2. La dissolution des aluminés 238 et 172 est plus endothermique que celle de l'alumine α pour $r < 6$. C'est le contraire qui se produit aux fortes concentrations où la diminution progressive de l'enthalpie de dissolution des aluminés industrielles provoque la disparition du palier observé pour l'alumine α entre $r = 4$ et 8. Un tel comportement s'explique par une dissolution encore plus lente que celle de l'alumine α lorsque l'on se rapproche de la saturation ainsi que nous l'avons établi lors de notre précédente étude thermocinétique [3]: la vitesse de dissolution des aluminés 238 et 172 diminue progressivement lorsque r augmente alors que celle de l'alumine α décroît plus brutalement au voisinage de la saturation. Il est même probable

qu'une partie des alumines industrielles introduites dans le bain se dépose au fond du creuset sans se dissoudre.

3. Influence du fluorure d'aluminium en excès

L'addition de composés fluorés aux bains cryolithiques abaisse leurs points de fusion et permet donc d'effectuer la dissolution de l'alumine à des températures inférieures à 1282 K, température de fusion de la cryolithique pure [7]. La figure 3 représente l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine 238 dans un bain cryolithique à 3% en excès de fluorure d'aluminium et dans la cryolithe pure. Malgré la dispersion des résultats expérimentaux la diminution de l'enthalpie partielle de dissolution dans tout le domaine de concentration est indiscutable.

Les résultats obtenus avec des bains contenant 6 et 10 % massique de fluorure d'aluminium en excès sont représentés sur la figure 5. Du fait de la dispersion des résultats il est difficile de dire si l'augmentation de la teneur en fluorure d'aluminium a une influence significative sur

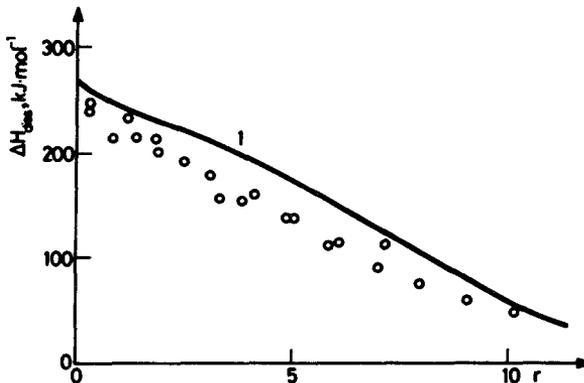


Fig. 3 Enthalpie molaire partielle de dissolution de l'alumine 238 solide à 1290 K dans la cryolithe pure (courbe 1) et dans la cryolithe contenant 3 % massique de AlF_3 en excès (O).

l'enthalpie de dissolution pour $r > 3$. Par contre, l'addition de 6 et 10 % de fluorure diminue nettement l'enthalpie partielle à dilution infinie de l'alumine 238. L'enthalpie partielle reste alors pratiquement constante jusqu'à $r = 3$ ($\Delta H^{diss} \approx 204 kJ.mol^{-1}$).

Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Phan-Xuan [8] en ce qui concerne la dissolution d'alumine dans des bains cryolithiques contenant 5,

6, 12 et 23 % en masse de fluorure d'aluminium en excès. Pour des teneurs de 5, 6 et 12 %, Phan-Xuan n'a pas observé de modifications significative de

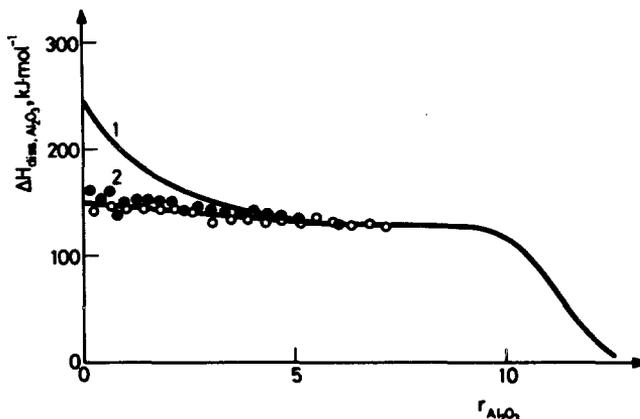


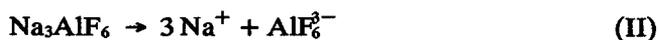
Fig. 4 Enthalpie molaire partielle de dissolution de l'alumine α solide à 1290 K dans la cryolithe pure (courbe 1) et dans la cryolithe contenant 23 % massique de AlF_3 en excès (courbe 2)

l'enthalpie de dissolution de l'alumine α comparée à la dissolution dans la cryolithe pure. Il a par contre constaté une forte diminution de l'enthalpie partielle à dilution infinie ($\Delta H^{\text{diss}, \infty} = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ au lieu de $\sim 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pour α 23%.

ΔH^{diss} décroît ensuite faiblement lorsque r croît et retrouve les valeurs dans la cryolithe pure pour $r = 5$ (Fig. 4).

Il semble donc qu'il n'y ait pas un accord parfait entre nos résultats actuels et ceux plus anciens de Phan-Xuan *et al.* [1, 2, 8] en ce qui concerne l'effet de fluorure d'aluminium en excès sur l'enthalpie de dissolution de l'alumine. Les divergences constatées ne peuvent être mises sur le compte de la différence de nature des aluminés utilisées (α ou 238). La différence essentielle entre ces deux aluminés est constituée en effet par la teneur en alumine α (100 % ou 16 %) et devrait se manifester sur l'enthalpie de dissolution par une translation le long de l'axe des ordonnées et non pas par une différence d'évolution en fonction de r .

Il est communément admis qu'en première approximation la cryolithe se dissocie lors de la fusion suivant les deux réactions suivantes:



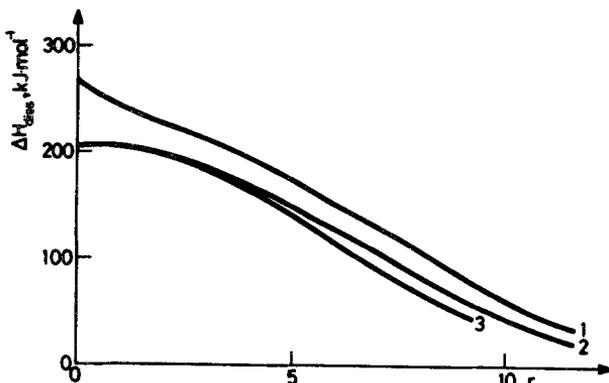
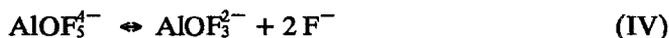
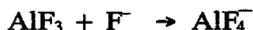


Fig. 5 Enthalpie molaire partielle de dissolution de l'alumine 238 solide à 1290 K dans la cryolithe pure (courbe 1) et dans la cryolithe contenant 6 % massique (courbe 2) et 10 % massique (courbe 3) de AlF_3 en excès

et que la dissolution de l'alumine dans la cryolithe [9, 10, 11] s'effectue suivant un mécanisme qui consomme des ions AlF_4^- pour donner des ions complexes oxyfluorés du type AlOF_n^{n-1} , probablement AlOF_5^{4-} et AlOF_3^{2-} en équilibre:



L'addition dans le bain cryolithique de fluorures donneurs d'ions F^- , tels que NaF ou LiF , devrait donc déplacer l'équilibre (IV) dans le sens 2 tandis que celle de AlF_3 , accepteur d'ions F^- :



devrait le déplacer dans le sens 1.

Si, comme l'ont avancé Phan-Xuan *et al.* [1], l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe peut se diviser en deux domaines de concentration (de part et d'autre de $r = 5$) dans lesquels prédominent soit AlOF_5^{4-} soit AlOF_3^{2-} , l'addition de NaF ou LiF doit déplacer la frontière (début du palier) vers les valeurs élevées de r tandis que l'addition de AlF_3 doit provoquer l'apparition du palier dès les premières additions d'alumine.

Selon Phan-Xuan *et al.*, c'est bien ce qui se passe pour NaF et LiF ($r = 11$ au lieu de 5 pour 6 % en masse de NaF) mais pas pour AlF_3 (sauf pour de

Selon Phan-Xuan *et al.*, c'est bien ce qui se passe pour NaF et LiF ($r = 11$ au lieu de 5 pour 6 % en masse de NaF) mais pas pour AlF_3 (sauf pour de très fortes teneurs telles que 23 %, Fig. 4). Nos résultats actuels confirment par contre totalement cette façon de voir en révélant l'existence d'un palier dès $r = 0$ (jusqu'à $r = 3$) pour 6 et 10 % massique en excès de AlF_3 (Fig. 5).

Bibliographie

- 1 D. Phan-Xuan, R. Castanet et M. Laffitte, *Rev. Inter. Htes Temp. et Refract.*, 11 (1974) 125.
- 2 D. Phan-Xuan, R. Castanet et M. Laffitte, *Rev. Inter. Htes Temp. et Refract.*, 11 (1974) 285.
- 3 M. Yagoubi, J.-P. Dubès, Y. Bertaud et R. Castanet, *J. Therm. Anal.*, 31 (1986) 1359.
- 4 T. Kang et R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 51 (1977) 125.
- 5 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, et D. D. Wagmans, "Selected values of the Thermodynamic Properties of the Elements". Amer. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio (USA), 1973.
- 6 P. A. Foster Jr., *J. Amer. Cer. Soc.*, 43 (1960) 66.
- 7 K. Grojtheim, *Norske Videvstas Selslabs Striffev n° 5*, 1956.
- 8 D. Phan-Xuan, Thèse Sci. Phys., Univ. Aix-Marseille, 1974.
- 9 W. B. Franck et L. M. Foster Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 997.
- 10 G. Petit et M. Bourlange, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 270C (1970) 937.
- 11 K. Halvor, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 237.

Zusammenfassung — Mittels Kalorimetrie wurden die partiellen molaren Lösungsenthalpien bei 1290 K für zwei verschiedene industrielle Tonerden in Kryolith-Bädern bestimmt. Der Einfluß der physikalischen Eigenschaften der Tonerden und des Zusatzes von AlF_3 im Überschuß wurde untersucht. Die durch die Gegenwart von NaF, LiF (F^- -Donoren) bzw. überschüssigem AlF_3 (F^- -Akzeptor) im Bad verursachten Effekte stimmen gut mit dem für die Lösung von Tonerde in Kryolith vorgeschlagenem Mechanismus überein.