On a d'ailleurs pour cette valeur de z :

$$u = 1 - z - \beta \left(1 - \frac{1}{e} \right) = 0,54 - 0,63 \beta$$

Si, par exemple, on avait $\beta = 0,36$ ⁽¹⁾, on aurait :

$$\xi = 0,028 \quad u = 0,31$$

et, par suite :

$$\frac{u}{\xi} = \frac{28}{310} = 0,09$$

On peut donc, vu le degré d'approximation à obtenir, prendre :

$$u = (1 - \beta) \left(1 - \frac{z}{1 - \eta} \right)$$

et on aura alors :

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{\frac{n}{l} (1 - \beta)} \sqrt{1 - \frac{z}{1 - \eta}}$$

d'où :

$$dt = \sqrt{\frac{l}{n (1 - \beta)}} \frac{dz}{\sqrt{1 - \frac{z}{1 - \eta}}}$$

et comme $t=0$ pour $z=0$, on aura :

$$t = 2 \sqrt{\frac{l}{n (1 - \beta)}} (1 - \eta) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{z}{1 - \eta}} \right]$$

et comme, à la fin de la compression, $z = 1 - \eta$, on aura pour le temps total de la compression :

$$T = 2 \sqrt{\frac{l}{n (1 - \beta)}} (1 - \eta)$$

ou aux termes en β^2 près et en remplaçant η par sa valeur :

$$T = 2 \sqrt{\frac{l}{n}} \left[1 + \beta \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{e} \right) \right]$$

ou :

$$T = 2 \sqrt{\frac{l}{n}} (1 + 0,132 \beta) \quad (33)$$

D'ailleurs, en tenant compte de la relation (32) et de la valeur de η , on peut aussi écrire :

$$T = 2 \frac{l}{mv_0} \left(1 - \frac{\beta}{e} \right) \quad (34)$$

d'ailleurs les formules (22) et (33) qui donnent le coup de bélier maximum et la durée de la compression, font voir que, tant que β est petit, ξ_m et T varient lentement avec cette quantité.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que la conduite avait une section constante égale à S . Supposons maintenant qu'elle se compose d'une série de sections, la première du côté du distributeur, de section S et de longueur l_1 , la seconde de section S_2 et de longueur l_2 , ainsi de suite, et supposons de plus ces sections raccordées de façon à éviter les pertes de charge ; désignons de plus par v_1, v_2, v_3 ... les vitesses moyennes de l'eau dans les diverses sections, on aura pour la force vive totale de l'eau de la conduite :

$$\Sigma mv^2 = \frac{\pi}{g} (l_1 S v^2 + l_2 S_2 v_2^2 + \dots)$$

Mais, en vertu de l'équation de continuité :

$$Sv = S_2 v_2 = S_3 v_3$$

de sorte que l'on aura :

$$\Sigma mv^2 = \frac{\pi S v^2}{g} \left(l_1 + \frac{l_2 S}{S_2} + \frac{l_3 S}{S_3} + \dots \right)$$

et il suffira de poser :

$$l = l_1 + \frac{l_2 S}{S_2} + \frac{l_3 S}{S_3} + \dots$$

ou, d, d_2, d_3 étant les diamètres des différentes sections :

$$l = l_1 + \frac{l_2 d^2}{d_2^2} + \frac{l_3 d^2}{d_3^2} + \dots \quad (35)$$

pour être ramené aux formules employées plus haut.

(A suivre.)

ÉLECTROMÉTALLURGIE

L'INDUSTRIE DE L'ALUMINIUM

Les procédés actuels de fabrication de l'aluminium sont, depuis quelques années, tombés dans le domaine public, et l'industrie de ce métal vient de subir une crise économique assez aiguë ; en se prolongeant, cette crise aurait certainement entraîné des conséquences désastreuses, dont notre pays, plus peut-être que tout autre, aurait eu à souffrir. L'industrie de l'aluminium a, en effet, des attaches profondément françaises, dans le passé par son histoire chimique et électrochimique, dans le présent par les matières premières qu'elle utilise, ainsi que par l'importance, sans cesse grandissante, de nos usines.

A ces divers titres, l'aluminium est en quelque sorte un sujet d'actualité permanente, et d'un intérêt d'autant plus général que les emplois du métal deviennent de jour en jour plus nombreux et finissent par s'étendre à presque toutes les branches de l'activité industrielle. C'est cet argument d'intérêt général qu'on a fait valoir à mes yeux, et que je présenterai comme excuse, pour justifier cette modeste contribution vulgarisatrice, sur une question que tant d'auteurs compétents ont traitée avant moi ⁽¹⁾.

I. — L'HISTOIRE DE L'ALUMINIUM

L'aluminium possède, vis-à-vis de l'oxygène et de la plupart des métalloïdes, des affinités chimiques extrêmement énergiques. C'est pour cette raison qu'on ne le rencontre pas à l'état libre dans la nature, et qu'on n'a pu, pendant longtemps, réussir à le séparer, à l'état métallique, de ses combinaisons naturelles ou artificielles.

Après les tentatives infructueuses de Davy et de Berzelius, Wöhler parvient, en 1827, à isoler l'aluminium, sous forme

⁽¹⁾ Je ne puis faire ici la bibliographie du sujet ; mais je tiens, en raison de leur caractère original et parce que j'y ai puisé certains renseignements, à signaler les nombreux articles de M. Pitaval, soit dans le *Bulletin de la Société des Ingénieurs Civils* (novembre 1909), soit dans le *Journal du Four Electrique et de l'Electrolyse*, publication à laquelle j'ai emprunté de précieuses données statistiques ; je citerai aussi une très intéressante étude de M. Lobin, parue dans les *Annales des Mines* (novembre 1909).

⁽¹⁾ Ce qui correspondrait à un exemple que nous traiterons plus loin.

d'une poudre grise, en réduisant le chlorure d'aluminium par le potassium. En 1845 seulement, Wöhler obtient l'aluminium en globules métalliques, assez gros pour pouvoir constater et décrire les principales propriétés physiques et chimiques de ce corps. Vers 1850, l'aluminium préparé par le procédé Wöhler, valait plus de 1 000 francs le kilogr.

LES PROCÉDÉS CHIMIQUES. — De 1854 à 1857, le célèbre chimiste français, Sainte-Claire Deville, s'attache à rendre industrielle la préparation de l'aluminium ; il est obligé de créer tout d'abord, dans ce but, la fabrication du sodium. Son procédé, qui restera jusqu'en 1886 le seul procédé exploité, consiste à réduire au rouge par le sodium le chlorure double d'aluminium et de sodium, en présence d'un fondant, la cryolithe, fluorure naturel d'aluminium et de sodium.

C'est à Sainte-Claire Deville qu'on doit d'avoir obtenu pour la première fois, en lingots compacts, l'aluminium pur, et d'en avoir établi définitivement les propriétés chimiques et physiques ; c'est lui aussi qui entrevit l'avenir réservé au nouveau métal et qui, à la suite d'essais infructueux d'affinage, formula cette constatation capitale, dont l'importance pratique ne saurait être trop soulignée : « Le caractère particulier de la métallurgie de l'aluminium, c'est qu'il faut, du premier jet, obtenir le métal parfaitement pur. Il est extrêmement important de ne livrer au commerce que de l'aluminium entièrement exempt de la scorie, au milieu de laquelle il s'est produit ».

Le procédé Sainte-Claire Deville, qui abaissa de suite le prix de l'aluminium à 300 francs environ le kilogramme, fut d'abord exploité à Nanterre, puis repris à Salindres (Gard) par l'usine Péchiney, qui allait, pendant plus de 25 ans, être la seule fabrique d'aluminium du monde. Vers 1883, le prix du métal était lentement descendu de 300 fr. à 100 fr., et Salindres produisait par an 2 à 3 tonnes, qui suffisaient à la consommation mondiale ; aujourd'hui, l'aluminium ne coûte pas 2 fr. le kilogr. et les usines fabriquent par an 25 000 tonnes de métal.

Cependant, vers 1883, l'activité des chercheurs s'éveilla. Des perfectionnements furent apportés au procédé chimique, notamment par Webster-Castner, dont les essais aboutirent, en 1887, à la création, par l'Aluminium Company, d'une usine à Oldbury, près de Birmingham : l'aluminium était obtenu par action, au rouge-blanc, du sodium sur un mélange de fluorure et de chlorure d'aluminium. L'usine d'Oldbury vécut 3 ans, de 1888 à 1891, époque de la naissance industrielle du procédé électrolytique.

LES PROCÉDÉS ÉLECTROCHIMIQUES. — Simultanément, en effet, d'autres savants entreprenaient des essais de préparation par voie électrochimique. Les uns avaient recours à la technique électrothermique : ils espéraient, grâce à la puissance calorifique de l'arc voltaïque, réduire l'oxyde d'aluminium par le charbon. La réduction se produit en fait ; mais l'aluminium, mis en liberté, s'unit partiellement au charbon pour donner du carbure d'aluminium ou, plus exactement, une fonte d'aluminium.

Les frères Cowles réussirent à tourner la difficulté, en opérant la réduction en présence d'un métal, tel que le cuivre ou le fer, qui s'emparait immédiatement de l'aluminium ; on obtenait donc, non pas de l'aluminium pur, mais un alliage d'aluminium (ferro- ou cupro-aluminium). Le procédé fut exploité, de 1886 à 1892, en Angleterre, à l'usine de Milton, qui disposait de 400 HP. Le four adopté était du type à chauffage par résistance (fig. 1) : dans les parois latérales de la cuve, étaient disposées obliquement des électrodes, que

l'on pouvait éloigner ou rapprocher l'une de l'autre, à volonté. Le four était rempli d'un mélange d'alumine, de charbon et de fer ou de cuivre. L'alliage fondu s'accumulait sur la sole du four : la teneur en aluminium variait entre 5 et 10 % pour le ferro-aluminium, entre 18 et 30 % pour le cupro-aluminium.

FIG. 1. — Four COWLES pour la fabrication des alliages d'aluminium.

Tous ces procédés, chimiques et électrothermiques, allaient disparaître devant la découverte et le rapide développement des procédés électrolytiques, basés sur l'action décomposante spéciale du courant électrique. Si l'on fait passer du courant continu dans un composé d'aluminium, maintenu à l'état de fusion ignée, l'aluminium est théoriquement mis en liberté au pôle négatif, à la cathode. Cette séparation théorique ne correspond pas toujours à une séparation effective, et, si diverses conditions expérimentales favorables, qu'il a d'abord fallu découvrir, ne sont pas réalisées simultanément, la formation d'aluminium est insignifiante, le rendement devient dérisoire ou la fabrication impraticable.

FIG. 2. — Four HÉROULT pour la fabrication de l'aluminium.

C'est à un Français, M. Héroult, que revient l'honneur d'avoir décrit le premier, par son brevet du 23 avril 1886, le procédé électrolytique, employé encore actuellement, sous une forme à peine modifiée, dans un grand nombre d'usines.

Le procédé consiste à électrolyser l'alumine, dissoute dans un bain de cryolithe en fusion. Ces matières sont contenues dans une cuve, revêtue intérieurement de charbon, en communication avec le pôle négatif d'une dynamo, tandis qu'une anode de charbon plonge dans le bain et est reliée au pôle positif de la dynamo (fig. 2). Dans le procédé Héroult, le courant électrique fournit à la fois l'énergie nécessaire à la décomposition de l'alumine, et la chaleur indispensable pour apporter et maintenir en fusion les substances introduites dans le four.

Abstraction faite de toute considération sur la composition même du mélange soumis à l'électrolyse, le chauffage du bain, par passage du courant à travers un électrolyte fondu, sans intervention d'aucun foyer calorifique extérieur, constituait un progrès décisif : ce mode de chauffage, et lui seul, permettait la mise en œuvre industrielle du procédé, tout emploi d'une source extérieure de chaleur entraînant une destruction rapide des parois du four.

Que M. Héroult ait, ou non, explicitement formulé, dans son premier brevet, cette revendication du chauffage par effet Joule, qu'il ait eu, ou non, dès cette époque, pleine conscience de l'importance technique de cette revendication, c'est là un point qui a été, de divers côtés, mis en discussion, et qui ne paraît pourtant pas offrir beaucoup d'intérêt, même au point de vue des droits d'antériorité qui sont généralement reconnus à M. Héroult.

En effet, dès le 15 avril 1887, un certificat d'addition au brevet précédent décrivait la préparation des alliages d'aluminium, par électrolyse de l'alumine maintenue en fusion par le courant lui-même, ou, en d'autres termes, à l'aide de l'action thermique et électrolytique du courant électrique sur l'alumine. La revendication est ici formelle, et elle est applicable au bain mixte d'alumine et de cryolithe, plus facilement encore qu'au bain d'alumine pure. D'ailleurs, en fait, les usines de Neuhausen et de Froges ont, dès le début de leur exploitation des procédés Héroult, adopté le chauffage par effet Joule. Il semble donc très logique de se ranger à l'avis du professeur Borchers et de voir dans M. Héroult l'inventeur du « mode de chauffage le plus parfait pour l'électrolyse dans une masse fondue ». On peut ajouter que la disposition générale du four Héroult, type 1887, a fait de cet appareil le prototype du four électrométallurgique, à travail continu par coulée.

Dans des brevets, légèrement postérieurs à celui de M. Héroult, déposés le 9 juillet 1886 et accordés le 2 avril 1889, l'Américain Hall revendiquait l'électrolyse de l'alumine dissoute dans un mélange complexe de fluorures d'aluminium, de sodium, de calcium et même de lithium, additionnés au besoin de divers chlorures, en particulier de chlorure de sodium.

La valeur pratique des brevets Hall réside dans l'introduction, en outre de l'alumine et de la cryolithe, des fluorures d'aluminium et de calcium. Par contre, ces brevets ne prévoyaient pas le chauffage par effet Joule et, lorsque la Société américaine d'exploitation des procédés Hall voulut, à l'instar des Sociétés françaises et suisses, fabriquer l'aluminium dans des cuves chauffées électriquement, elle se trouva en face d'une opposition légale, basée sur un brevet antérieur de Bradley, qui prétendait posséder le droit exclusif au chauffage par effet Joule, pour les opérations électrolytiques.

La patente américaine Bradley, déposée par son auteur en 1883, ne fut accordée par le Patent Office, sous le n° 468 148, que le 2 février 1892, alors que l'usine d'aluminium de New-Kensington fonctionnait depuis deux ans déjà. En 1896, par

un arrêt que l'on s'accorde à trouver surprenant, les tribunaux des Etats-Unis ont placé la fabrication de l'aluminium, dans ce pays, sous la dépendance du brevet Bradley. Il est résulté de cette décision que la fabrication de l'aluminium est devenue libre, en Amérique, seulement à l'expiration de ce brevet, c'est-à-dire le 2 février 1909, alors qu'elle l'est en France depuis 1901.

Un an ou deux après MM. Héroult et Hall, vers 1887-1888, M. Minet, en collaboration avec les frères Bernard, entreprenait, à Paris, puis à Creil, des recherches intéressantes sur l'électrolyse, non plus de l'alumine, mais du fluorure d'aluminium, additionné de divers autres sels, tels que fluorure de sodium et chlorure de sodium. Ces essais, poursuivis ultérieurement, de 1891 à 1894, à l'usine de Calypso, ont certainement contribué aux progrès réalisés dans l'industrie de l'aluminium. Mais le procédé Minet ne pouvait conduire à des résultats pratiques satisfaisants et l'addition d'alumine fut bientôt reconnue indispensable : on retombait, dès lors, dans le procédé Hall, et peut-être même dans le procédé Héroult. Le dernier four de M. Minet comportait deux électrodes mobiles, de polarités différentes ; ce dispositif des catodes suspendues à côté des anodes était, récemment encore, employé dans quelques usines.

PRINCIPES DU PROCÉDÉ ACTUEL. — Le principe fondamental du procédé actuel consiste, nous l'avons dit, à électrolyser de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue, en présence d'une anode de charbon. Théoriquement, l'alumine seule est décomposée par le courant, si la teneur du bain en alumine est suffisante : en effet, les corps constitutifs de l'électrolyte, considérés dans l'ordre suivant : alumine, fluorure d'aluminium, fluorure de sodium, possèdent des chaleurs de formation, aussi bien que des tensions initiales d'électrolyse, dont les valeurs croissent du premier au troisième de ces corps.

Ainsi, la formation d'aluminium aurait uniquement lieu aux dépens de l'alumine, par scission de la molécule. L'aluminium, mis en liberté à la cathode, se rassemble au fond du four, tandis que l'oxygène, libéré à l'anode de charbon, brûle le carbone, en donnant de l'oxyde de carbone qui se dégage :

On doit donc avoir, par kilogr. d'aluminium, une consommation minimum de 667 grammes de carbone emprunté aux anodes ; or, cette consommation a pu, dans certaines circonstances éminemment favorables, osciller entre 600 et 650 grammes seulement, les pertes mêmes, par désagrégation mécanique des électrodes, étant comprises dans ce chiffre. On est, par suite, obligé d'admettre qu'une partie de l'oxygène de l'alumine s'échappe sous forme de gaz carbonique et que la décomposition est partiellement réalisée d'après l'équation :

Il faut remarquer d'ailleurs que l'oxyde de carbone, qui se dégage, brûle aussitôt au contact de l'air, et qu'en fait la transformation en gaz carbonique est complète.

Pratiquement, la décomposition électrolytique n'est pas exclusivement limitée à l'alumine ; lorsque la teneur du bain en alumine descend au-dessous d'une certaine valeur, comme aussi en présence de certaines conditions mal connues, le fluorure d'aluminium et le fluorure de sodium de la cryolithe sont, à leur tour, partiellement électrolysés. On observe à l'anode un dégagement de gaz fluorés (fluor, fluo-

rure de carbone ou fluorure de silicium) et on constate parfois à la cathode une séparation de sodium, métal dont l'existence, même en quantité très faible, dans le métal fabriqué constitue une impureté des plus préjudiciables à la qualité de l'aluminium, qu'il rend facilement altérable.

Pour maintenir constante la composition du bain, pour supprimer toute électrolyse parasite, il est donc nécessaire de compenser les pertes subies par le bain et d'ajouter, à intervalles de temps suffisamment rapprochés, de l'alumine et, éventuellement, un peu de cryolithe.

Mais, pour de multiples raisons, on a été conduit à incorporer, en outre, au bain une quantité plus ou moins grande de certains sels, et, en particulier, de fluorure de calcium, de fluorures d'aluminium et même de chlorure de sodium. Ce sont principalement la nature et la proportion de ces sels, de ces *fondants*, qui différencient les modes de fabrication des diverses usines d'aluminium.

Tout d'abord, l'introduction de ces fondants a pour résultat essentiel d'abaisser la température de fusion du bain. En effet, pour des teneurs en alumine de 0 à 20 %, le mélange de cryolithe et d'alumine fond à des températures variant irrégulièrement de 920° à 1 000°, et généralement voisines de 1 000°; au-dessus de 20 % d'alumine, le point de fusion croît rapidement. L'addition de fluorure d'aluminium et de fluorure de calcium abaisse à 800°-850° la température de fusion du mélange d'électrolytes, et permet de porter, au besoin, à 30 % la teneur en alumine. En ajoutant, aux sels précédents, du chlorure de sodium, on arrive à préparer un bain fondant vers 700°; il est vrai que le chlorure de sodium se volatilise assez vite à la température d'électrolyse, qui, par suite, s'élève progressivement. Cependant, l'augmentation temporaire de fusibilité, qui résulte de l'emploi du sel marin, est souvent utilisée pour la mise en marche rapide d'un four.

En résumé, par l'addition de fondants, on obtient un bain d'électrolyse, dont la température moyenne, suivant la proportion et la nature des sels introduits, est, en fonctionnement normal, de 800° à 900°. Dans ces conditions, le rendement en aluminium est meilleur, car la différence entre la température d'électrolyse et la température de fusion de l'aluminium (650°) est moins grande; la densité de courant, nécessaire pour entretenir, par effet Joule, la fusion du bain, peut être abaissée à 70 ou 80 ampères par décimètre carré d'anode; enfin, la tension aux bornes du four peut être maintenue entre 7 et 8 volts, d'où moindre dépense d'énergie.

L'emploi de fondants a pour autre conséquence importante de diminuer la densité du bain, et de faciliter, par là, l'accumulation, sur la sole du four, de l'aluminium fondu, qui est extrait périodiquement par coulée. Voici, en effet, quelles sont les densités, à l'état solide et à l'état liquide, du métal et de deux électrolytes types, sans et avec fondant :

PRODUITS	DENSITÉS A L'ÉTAT		Différences
	Solide	Liquide	
Aluminium	2,66	2,54	0,19
Cryolithe saturée d'Al ² O ³ ...	2,90	2,35	
Cryolithe (1 mol.) + Al ² F ⁶ (2 mol) saturés d'Al ² O ³	2,98	2,14	0,21

On voit qu'à l'état solide, l'aluminium est plus léger que l'électrolyte; à l'état liquide, au contraire, il est déjà un peu plus lourd que la cryolithe en fusion, saturée d'alu-

mine. Mais, comme la différence des densités n'est pas très grande et qu'elle devient d'autant plus faible que la température d'électrolyse est plus basse, il suffirait d'une variation de composition de l'électrolyte ou d'une chute brusque de température, pour que l'aluminium, devenant plus léger que le bain, vienne surnager à la surface, au lieu de se rassembler au fond de la cuve.

Cette inversion des densités n'est pas seulement une possibilité théorique; elle se produit parfois et constitue un accident, fort ennuyeux, de fabrication, car il peut nécessiter la mise hors service, momentanée, de la cuve. On cherche à éviter ce grave inconvénient, en diminuant la densité du bain par addition de fondants; en se reportant au tableau précédent, on verra que l'introduction de deux molécules de fluorure d'aluminium pour 1 molécule de cryolithe a pour effet de doubler la différence des densités du métal et de l'électrolyte à l'état liquide.

Il est enfin un principe fondamental, formulé déjà par Ste-Claire Deville, dont l'industrie de l'aluminium ne doit, en aucun cas, se départir. Le métal n'est apte à remplir la plupart des emplois pour lesquels il est préconisé, qu'à la condition d'être obtenu aussi pur que possible, et cela, dans les cuves de fabrication mêmes, puisqu'on ne connaît jusqu'ici aucun procédé pratique d'affinage de l'aluminium. Pour atteindre ce résultat, il est indispensable de partir de matières premières pures; c'est en effet un fait d'expérience, prévu par la théorie, que toutes les impuretés contenues dans l'alumine, la cryolithe, les fondants, et même dans les électrodes, se retrouvent dans le métal. Il résulte de là la nécessité d'une purification minutieuse des matières premières entrant dans la fabrication, nécessité qui a conduit les producteurs d'aluminium à installer, en outre de leurs usines à aluminium, des établissements annexes, où ils purifient leurs matières premières par des méthodes appropriées.

II. — LES MATIÈRES PREMIÈRES

A l'industrie de l'aluminium, se rattachent donc, en fait, les diverses industries relatives aux produits qu'elle utilise, et il est logique, avant d'aborder la fabrication même du métal, de se rendre compte de la nature de ces matières premières et du traitement auquel on les soumet.

A) Bauxite

L'alumine est en somme, la matière première principale, celle qui fait les frais de l'électrolyse et c'est elle qui nous occupera tout d'abord.

L'alumine pure est très rare dans la nature et il faut l'extraire, par affinage, d'un minéral. Le seul composé naturel d'où l'on ait réussi, jusqu'ici, à retirer de l'alumine, propre à la fabrication de l'aluminium, c'est la *bauxite*, alumine hydratée impure, contenant comme principaux éléments étrangers, de l'oxyde ferrique, de la silice et de l'acide titanique. Il existe beaucoup de variétés de bauxite, dans lesquelles les impuretés se rencontrent en proportions très variables; mais les difficultés d'obtention de l'alumine pure sont d'autant plus grandes que la bauxite renferme davantage de silice: dès que la teneur en SiO₂ atteint environ 6 %, le minéral est inutilisable; à partir de 3 %, le traitement devient délicat et peu efficace.

Or, il se trouve à la fois que les gisements de bauxite les plus nombreux et les plus abondants sont situés dans notre pays et que notre minéral est le plus pauvre en silice, le seul qui puisse être facilement purifié. Il résulte de là ce

fait d'une importance économique considérable, que la production mondiale d'aluminium est jusqu'ici subordonnée à la consommation de la bauxite française.

Les bauxites sont plus ou moins colorées en rouge, suivant leur teneur en Fe_2O_3 . Les variétés blanches, qui paraissent les plus pures, sont en général les plus riches en SiO_2 , et par suite impropres à la purification. Les bauxites rouges, riches en Fe_2O_3 , qu'il est facile d'éliminer, sont au contraire celles qui sont les plus employées. Les bauxites, livrées au commerce en vue de la fabrication de l'alumine, sont souvent obtenues par coupages de minerais purs et de minerais moins purs ; leur composition, soigneusement fixée par l'analyse dans chaque cas particulier, peut varier entre certaines limites qui sont en général les suivantes. La teneur moyenne en Al_2O_3 est 57 à 60 % ; elle peut atteindre parfois 75 et même 80 %, l'unité d'alumine au-dessus de 60 % donnant lieu à une prime payée par l'acheteur. La proportion de SiO_2 ne doit pas dépasser 3 % ; au-dessous de 2 %, l'acheteur paie une prime proportionnelle à la diminution de teneur. La proportion de Fe_2O_3 peut s'élever de 10 à 15 et même 25 % ; à partir de 15 %, le vendeur accorde généralement une réduction par unité supplémentaire de Fe_2O_3 . Enfin, les bauxites renferment en outre 10 à 20 % d'eau, 1 à 2 % d'acide titanique, avec un peu de chaux, de magnésie, de matières organiques et, pour certains minerais, de faibles quantités de vanadium. Le prix du minerai peut être estimé à 10 francs la tonne, prise à la carrière, et 16 à 20 francs la tonne, rendue à l'usine ou embarquée.

Les centres de gisements de bauxite sont situés dans le midi de la France, en particulier dans les départements du Var, de l'Hérault, des Bouches-du-Rhône, de l'Ariège et du Gard. Voici, pour le seul département du Var, les statistiques officielles de 1905, 1906 et 1907, concernant l'extraction de la bauxite :

	1905	1906	1907
Nombre de carrières.....	17	32	45
Nombre d'ouvriers.....	5304	542	771
Tonnes de bauxite expédiées...	76.300	85.700	130.000
Tonnes de bauxite en stock....	85 000	60.000	360.000

L'accroissement considérable de l'extraction en 1907 correspond à l'augmentation de la puissance de la production des usines d'aluminium ; l'importance du stock, à la même époque, est un signe avant-coureur de la crise de 1908, en ce sens que les demandes en minerai sont déjà inférieures aux prévisions.

En 1909, la consommation totale de bauxite française a dépassé 200 000 tonnes et elle atteindra vraisemblablement 400 000 tonnes en 1910. Il y a deux ans encore, la majeure partie de cette bauxite était exportée en Allemagne, en Angleterre et aux Etats-Unis ; au 1^{er} mars, ce dernier pays avait déjà commandé, pour cette année, 60 000 tonnes de minerai. Cependant les exportations tendent à diminuer : elles étaient en 1907, de 410 000 t., en 1908 de 107 000 t. et en 1909 de 90 000 t. Cette décroissance de chiffre d'exportation est d'un heureux augure, car elle témoigne que la bauxite est de plus en plus traitée dans le pays d'origine, en France.

B) Alumine

L'abaissement du prix de revient de l'aluminium dépendant en majeure partie de la diminution de celui de l'alumine, on conçoit que la purification de la bauxite, en vue de l'obtention d'alumine pure, est une question d'une im-

portance extrême. Avant de l'aborder, il n'est pas inutile de rappeler brièvement quelles sont, parmi les propriétés de l'alumine, celles qui nous intéressent plus spécialement, au point de vue industriel.

L'alumine est insoluble dans l'eau, soit à l'état hydraté, soit à l'état anhydre. C'est un oxyde indifférent, s'unissant aussi bien aux acides pour former des sels d'aluminium, qu'aux bases fortes pour donner des aluminates. Les aluminates alcalins sont solubles dans l'eau, mais peu stables : ils se décomposent facilement, en abandonnant de l'alumine hydratée insoluble. Celle-ci, chauffée, perd peu à peu son eau, et devient anhydre au-dessus de 1 000°. L'alumine anhydre fond à la température du four électrique ; elle est alors très dure et presque inattaquable par les acides et les bases ordinaires.

Les divers procédés de fabrication de l'alumine pure peuvent se rattacher à deux méthodes générales, caractérisées par le processus chimique conduisant à la purification. La méthode *indirecte* consiste à engager l'alumine de la bauxite dans une combinaison soluble dans l'eau, l'aluminate de soude, tandis que les impuretés restent à l'état insoluble ; de la lessive pure d'aluminate, on précipite ensuite l'alumine hydratée, que l'on transforme finalement par calcination en alumine anhydre. La méthode *directe* revient à précipiter par voie ignée les impuretés contenues dans la bauxite, de sorte que l'alumine s'obtient d'emblée, en une seule opération, à l'état pur et anhydre.

1^{re} MÉTHODE INDIRECTE. — Quel que soit le procédé d'attaque de la bauxite, le traitement chimique est toujours précédé d'un traitement calorifique et mécanique, ayant pour but de chasser l'eau de constitution de la bauxite et d'amener le minerai à l'état de poudre très fine. A cet effet, la bauxite est soumise à un premier broyage et à un tamisage grossier (mailles de 5 à 6 mm.), puis elle est déshydratée par chauffage à 700°-800° dans un four, en général du type tournant ; la calcination a aussi pour résultat de détruire les matières organiques qui retarderaient la clarification des lessives. Au sortir des fours, le produit passe dans une série d'appareils qui lui font subir un second broyage et un tamisage très fin, à travers les toiles de 120 à 150 mailles au centimètre. La bauxite, ainsi préparée, est soumise au traitement chimique, qui comprend trois phases : préparation des lessives d'aluminate de soude, précipitation de l'alumine hydratée, calcination de l'alumine.

a) *Préparation des lessives d'aluminate de soude.* — L'extraction de l'alumine à l'état d'aluminate de soude s'effectue soit par voie sèche (procédés Deville-Péchiney ou Peniakoff), soit par voie humide (procédés Bayer ou Vergé).

Dans le *procédé DEVILLE-PÉCHINEY*, qui fut pendant longtemps le seul mode d'attaque de la bauxite, le minerai calciné et pulvérisé est mélangé à du carbonate de sodium anhydre et chauffé à 1 200°-1 500° dans un four à réverbère, fixe ou mieux tournant ; dans cette opération, l'acide carbonique est mis en liberté et la soude se combine à l'aluminium, pour donner l'aluminate de soude. Au sortir du four et après refroidissement, la matière est traitée par de l'eau alcaline bouillante, qui dissout l'aluminate de soude, tandis que les impuretés (SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2) restent à l'état insoluble. Pourtant, à la haute température à laquelle a été porté le mélange, une petite quantité de silice s'est combinée aussi à la soude et a donné du silicate de soude, qui passe en solution avec l'aluminate de soude. La lessive, décantée, puis filtrée, contient donc, en outre de l'aluminate, un peu de silicate de soude. Pour éliminer la silice, il est nécessaire

de chauffer pendant assez longtemps la solution dans un autoclave à une pression de 5 à 6 atmosphères ; dans ces conditions, la silice se dépose peu à peu à l'état de silico-aluminate de soude. La solution, filtrée à nouveau, est prête pour la précipitation de l'alumine.

Le *procédé* PENIAKOFF, relativement récent, serait exploité actuellement dans l'usine belge de Selzaëte, et, en France, à l'usine de Mennessis, qui vient d'être mise en marche. Envisagé à l'état de régime, le procédé revient à préparer l'aluminate de soude, à partir de la bauxite et du chlorure de sodium. Un mélange intime de bauxite et de sulfate de soude est réduit : soit par le charbon, avec dégagement de gaz sulfureux et carbonique ; soit par le sulfure de fer, avec dégagement de gaz sulfureux et formation d'oxyde ferrique. La réduction s'opère à $1\ 200^{\circ}$, dans un four tournant, légèrement incliné, de 30 mètres de longueur, qui constitue la partie mécanique originale du procédé Peniakoff. Le gaz sulfureux, qui s'échappe du four, est mélangé avec de l'air et de la vapeur d'eau, puis envoyé sur du chlorure de sodium, qui est transformé en sulfate de sodium et acide chlorhydrique. Celui-ci est condensé à l'état de produit marchand ; le sulfate de sodium sert à purifier de nouvelles quantités de bauxite. La matière sortant des fours est lessivée pour extraire l'aluminate de soude et la solution filtrée est traitée comme dans le procédé précédent.

Le *procédé* BAYER a recours, pour l'attaque de la bauxite, non pas à la voie sèche, mais à la voie humide. Le minerai calciné et pulvérisé est introduit, avec une solution de soude caustique, de densité 1,4 à 1,5, dans un autoclave à double enveloppe, chauffé à la vapeur et muni d'un agitateur. La masse étant maintenue en agitation constante, on prolonge le chauffage pendant 2 à 3 heures, à une pression de 5 à 6 atmosphères, soit vers 150° - 160° . Dans ces conditions, l'alumine passe à l'état d'aluminate de soude dissous, tandis que la proportion de silice solubilisée par la soude est bien moins élevée que dans le procédé Pechiney. La lessive alcaline, au sortir des autoclaves, est étendue d'eau jusqu'à la densité 1,20-1,25, clarifiée et séparée des boues, par passage aux filtres-presses ; elle peut alors être immédiatement traitée en vue de la précipitation de l'alumine.

Comme variante du procédé Bayer, il convient de mentionner le *procédé* VERGÉ, qui supprimerait les phases préliminaires coûteuses du broyage et de la calcination de la bauxite. Le minerai, simplement concassé, est mélangé à la solution de la soude caustique, dans un autoclave de forme spéciale. Un jet de vapeur, à 5 atmosphères, pénètre par le fond de l'autoclave, dont la pression intérieure ne doit pas dépasser 3 atmosphères ; ce jet de vapeur produit à la fois le chauffage, nécessaire à l'attaque chimique, et la désagrégation mécanique des grains de bauxite, par entraînement et friction mutuelle de ces grains les uns contre les autres. Par suite de la température relativement basse (125° - 135°), à laquelle s'effectue ici l'attaque, la solubilisation de la silice serait encore plus faible que par le procédé Bayer : des bauxites à 6 % SiO_2 donneraient des lessives d'aluminate à 0,4 SiO_2 pour 100 Al_2O_3 , c'est-à-dire aussi pures que celles obtenues par le procédé Bayer, en partant de bauxites à 3 % SiO_2 .

En somme, le procédé par voie humide donne des lessives d'aluminate plus pauvres en silice que le procédé par voie sèche ; à ce point de vue, il semble préférable. Il est aussi plus avantageux sous le rapport de la simplicité des opérations et de l'économie de combustible ; par contre, il présente quelques dangers, résultant de l'attaque par une lessive alcaline à haute pression.

Les boues résiduaires, provenant de la décantation et de la filtration des solutions d'aluminate, après attaque de la bauxite par le carbonate de soude ou la soude, renferment souvent une proportion assez sensible de vanadium ; dans ce cas, elles sont généralement traitées, de façon à fournir un minerai artificiel riche en vanadium. Une petite partie du ferro-vanadium livré au commerce tire indirectement son origine des bauxites.

Aux méthodes précédentes de préparation des lessives d'aluminate de soude, on peut rattacher aujourd'hui un procédé tout nouveau, actuellement en essais industriels dans une usine de la Maurienne et dont l'importance économique peut être considérable. Le *procédé* SERPEK, que se propose d'exploiter la Société Française des Nitrures et auquel s'est intéressée une de nos plus puissantes Sociétés d'aluminium, revient à séparer l'alumine de la bauxite, à l'état d'azoture d'aluminium, l'azote étant emprunté à l'air atmosphérique. L'azoture d'aluminium pur, traité par une solution alcaline, donne une lessive d'aluminate alcalin, en laissant dégager du gaz ammoniac, que l'on peut recueillir comme ammoniac ou comme sels ammoniacaux. M. Serpek vise, on le voit, à la préparation d'alumine pure à partir de la bauxite, avec obtention simultanée d'un sous-produit de grande valeur, les sels ammoniacaux ; la diminution du prix de revient de l'alumine serait ainsi réalisée par un artifice fort ingénieux.

b) *Précipitation d'alumine hydratée*. — Les lessives d'aluminate peuvent être soumises, en vue de la précipitation de l'alumine, à deux traitements distincts, qui correspondent, l'un au procédé Deville-Pechiney, l'autre au procédé Bayer.

Dans le procédé Deville-Pechiney, la solution d'aluminate de soude est décomposée par un courant de gaz carbonique : on obtient un dépôt d'alumine hydratée et le carbonate de soude est régénéré. Le courant de gaz carbonique doit être assez rapide, et il faut éviter l'échauffement de la liqueur, pour ne pas provoquer la précipitation, en outre de l'alumine, d'un carbonate double d'alumine et de soude. Par filtration, on recueille l'alumine, tandis que la solution de carbonate de soude est concentrée, puis calcinée au four à soude pour récupérer du carbonate anhydre, qui sert à l'attaque de nouvelles quantités de bauxite. Ce procédé entraîne, pour la régénération du carbonate anhydre, des frais assez considérables ; de plus, si la solution d'aluminate renferme encore de la silice, celle-ci est précipitée par l'acide carbonique, en même temps que l'alumine.

Le procédé Bayer, qui s'est partiellement substitué au précédent, est basé sur ce fait expérimental, qu'une solution d'aluminate de soude, agitée avec une petite quantité d'alumine récemment précipitée, laisse déposer spontanément la majeure partie de l'alumine qu'elle renferme, en régénérant une quantité équivalente de soude caustique. Cette singulière réaction a été étudiée et expliquée par Ditté : ce savant a montré que la précipitation de l'alumine était liée à l'introduction, dans la liqueur, de l'hydrate d'alumine cristallin, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, identique à la gibbsite. Dans l'industrie, la lessive d'aluminate de soude est envoyée dans des cuves à précipitation, où l'on a eu soin de laisser une petite quantité de l'hydrate d'alumine cristallin, provenant d'une opération précédente, et dont la présence est nécessaire pour amorcer la décomposition de l'aluminate ; on favorise la réaction, en agitant mécaniquement le liquide. Dans ces conditions, les lessives, qui renfermaient environ 3 molécules Al_2O_3 pour 1 molécule Na_2O , abandonnent en 3 jours jusqu'à 70 % de leur alumine, sous forme d'un dépôt cris-

tallin, facile à laver et à filtrer, sur des toiles ou dans des filtres-presses. La solution limpide, contenant de la soude caustique et le reste de l'aluminate non décomposé (environ 1 molécule Al_2O_3 pour 1 molécule Na_2O), doit être concentrée dans des appareils à triple effet et ramenée à sa densité initiale, avant d'être employée au traitement de nouvelles quantités de bauxite.

Les solutions de soude caustique absorbent peu à peu l'acide carbonique de l'air et se transforment progressivement en solution de carbonate de soude ; lorsque la proportion de ce sel est devenue trop considérable, les lessives sont évaporées à siccité. Après calcination au four, le carbonate anhydre obtenu est utilisé pour attaquer de la bauxite par le procédé Péchiney.

c) *Calcination*. — L'alumine, précipitée des solutions d'aluminate, recueillie dans des filtres-presses, puis lavée soigneusement pour éliminer les eaux-mères qui l'imprègnent, est d'abord abandonnée à la dessiccation. Mais, pour déshydrater complètement l'alumine, il est nécessaire de la porter à une température très élevée, voisine de 1200° , à laquelle elle subit d'ailleurs une condensation moléculaire et devient plus dense.

La calcination s'effectue, suivant les usines, dans des fours à réverbère, à mouffles, à étagères ou à cazettes ; quel que soit le type de four adopté, la dépense de combustible est considérable. A ces frais, vient s'ajouter un ennui de fabrication, provenant de l'état de fluidité extrême que prend l'alumine au cours de sa déshydratation. Elle se présente comme une poudre très fine et très légère, qui est facilement entraînée par les courants de gaz chauds et qui s'écoule par les moindres fissures des appareils ; la calcination est donc accompagnée de pertes assez grandes d'alumine.

On voit que la préparation de l'alumine pure, par la méthode indirecte, est une opération longue, demandant beaucoup de soins et d'habileté, nécessitant des appareils compliqués, une consommation importante de combustible et des frais élevés de main-d'œuvre. On perd, au cours des divers traitements, de 4 à 6 % de l'alumine contenue dans la bauxite. Le rendement moyen peut être évalué à 1 tonne d'alumine pour 2 tonnes de bauxite ; l'alumine revient environ à 350 francs la tonne, alors que la bauxite ne coûte que 20 francs.

2° *MÉTHODE DIRECTE*. — Il est donc compréhensible qu'on ait cherché une méthode plus simple et plus économique de purification ; de là, est née la méthode *directe*, à laquelle appartient le procédé *Hall*, qui remonte à dix ans environ. Ce procédé a été appliqué en Amérique et il est à présumer qu'il ne tardera pas à l'être en France, sous une forme plus ou moins modifiée.

Il consiste à traiter dans un four électrique ordinaire, du type des fours à carbure ou à ferros, la bauxite préalablement calcinée et mélangée avec une quantité de charbon variant, suivant la teneur en impuretés du minerai, de 100 à 150 kilogs par tonne de bauxite. A la température du four électrique, le carbone réduit la silice, l'oxyde de fer, l'acide titanique et même un peu d'alumine. Il se forme par conséquent un ferro-alliage complexe, formé de fer, silicium, titane et aluminium ; cet alliage, dense et très fluide, se rassemble au fond du four, d'où l'on peut le retirer par coulée et le séparer ainsi de l'alumine pure qui surnage. Après refroidissement, l'alumine, broyée et pulvérisée, est prête à servir à la préparation de l'aluminium.

Si l'on tient compte de la simplicité des opérations et de la valeur marchande du ferro-alliage, dont la teneur en

titane peut être assez élevée, on voit que le procédé Hall est d'autant plus intéressant qu'il permettrait de traiter des bauxites riches en silice. Il semble bien cependant que l'alumine, produite jusqu'ici par ce procédé, soit moins pure que celle provenant des méthodes chimiques ; il paraîtrait, en outre, que l'alumine, ainsi obtenue, ne se dissoudrait que difficilement dans le bain de cryolithe.

Au procédé Hall, peuvent se rattacher les tentatives de traitement des silicates d'alumine, des argiles, en vue de l'extraction d'alumine pure. En effet, ces procédés, tels que ceux de *Sinding-Larsen* et de *Moldenhauer*, font appel au même principe : en réduisant au four électrique, par le charbon et en présence de fer ou d'oxyde de fer, la silice du silicate d'alumine, on obtiendrait un ferro-silicium, qui se sépare facilement de l'alumine. Ces procédés sont dignes de retenir l'attention, en raison de l'importance très grande du résultat à atteindre. Ils pourraient poser les silicates d'alumine en concurrents redoutables de la bauxite ; mais ils ne sont pas encore sortis de la période des essais de laboratoire.

PRODUCTION. — Il est évident *a priori* que l'extension, prise par l'industrie de l'alumine, a été corrélative du développement de l'industrie du métal lui-même. En 1909, la production mondiale d'alumine peut être approximativement évaluée à 40 000 ou 50 000 tonnes.

Jusqu'à l'expiration des brevets protégeant la fabrication de l'aluminium, celle-ci se trouvait, en France, entre les mains de deux sociétés seulement, qui possédaient chacune leurs ateliers d'alumine. Lorsque les procédés de préparation de l'aluminium tombèrent dans le domaine public, d'autres usines concurrentes s'installèrent, qui avaient besoin d'alumine ; comme elles ne pouvaient s'en procurer chez leurs devancières, ni improviser la purification compliquée et délicate de la bauxite, ces nouvelles sociétés achetèrent leur alumine à l'étranger, en attendant la mise en marche de leurs fabriques annexes d'alumine, dont la production semblait, dans leur esprit, destinée non seulement à leur consommation propre, mais aussi à l'exportation.

C'est pour ces diverses raisons que le mouvement des importations d'alumine, après avoir augmenté jusqu'en 1907, décroît depuis cette époque, pour faire place à un mouvement croissant d'exportation, ainsi que le montre le tableau suivant :

TONNES D'ALUMINE	1905	1906	1907	1908	1909	1 ^{er} trim. 1910
Importées	1	166	1500	291	50	0
Exportées	0	0	6	2	1365	865

On compte actuellement en France six fabriques d'alumine, dont cinq situées dans le midi, à proximité des gisements de bauxite.

Les deux fabriques anciennes, appartenant aux deux Sociétés qui ont créé l'industrie française de l'aluminium, sont :

1° Pour la Société de Froges, l'usine de Gardanne (Bouches-du-Rhône), qui utilise le procédé Bayer.

2° Pour la Compagnie d'Alais, l'usine de Salindres (Gard), qui travaille par le procédé Péchiney.

Les fabriques récemment créées sont :

3° L'usine de la Barasse, près de Marseille, appartenant à la Société d'Electrochimie ;

4° L'usine de Beaucaire (Gard), fournissant l'alumine aux Sociétés de Chedde et d'Auzat ;

5° L'usine de Saint-Louis, près de Marseille, montée avec le concours de la Société Suisse de Neuhausen, dont l'usine de Chippis sera alimentée avec l'alumine de Saint-Louis ;

6° L'usine, toute récente, de Mennessis, près de St-Quentin (Aisne), appartenant à la Société des Produits alumineux, qui exploite le procédé Peniakoff.

D'autre part, on peut citer, parmi les principales fabriques étrangères :

1° Dans le Grand-Duché de Bade, à Ludwigshafen, l'usine Giulini ;

2° En Silésie, à Goldschmieden, l'ancienne usine Bergius & C^{ie}, rattachée à la Société de Neuhausen et auprès de laquelle cette Société a construit, en 1907, un nouvel atelier d'alumine ;

3° En Belgique, l'usine de Selzaëte, près de Gand, exploitant le procédé Peniakoff.

4° En Irlande, l'usine de Larn-Harbour, qui traitait autrefois la bauxite de Glenravel, pour le compte de la British Aluminium Cy ;

5° En Angleterre, l'usine de Hebburn, près Wallsend, appartenant à la Bauxite Refining C^o, qui purifie les minerais du Var pour l'Aluminium Corporation ;

6° En Amérique, les usines de Natrona (Pensylvanie) et de East St-Louis (Illinois), préparant, notamment par le procédé Hall, l'alumine nécessaire au fonctionnement des usines de l'Aluminium Cy of America.

C) Cryolithe

La cryolithe est un fluorure double d'aluminium et de sodium, répondant à la formule $\text{Al}^2\text{F}^6, 6 \text{NaF}$, que l'on rencontre à l'état naturel. Le seul gisement, dont la puissance et la pureté aient permis une exploitation régulière, est celui d'Ivigtut, dans le sud du Grönland, où il forme, dans le gneiss, un filon d'une superficie de 10 hectares (environ 150 mètres sur 60), sous une couche d'argile et de sable ; les travaux d'extraction qui se poursuivent, depuis 1855, par galeries ouvertes et par puits, atteindraient aujourd'hui une profondeur de 40 mètres. On connaît encore un autre gisement de moindre importance, à Miask, dans l'Oural.

Le minerai, retenu pour le traitement de purification, contient environ 80 % de cryolithe et 20 % de matières étrangères, dont les principales sont la sidérose, le quartz, les pyrites de fer et de cuivre, la galène, la blende, la fluorine et la calcite. En raison de la nécessité de livrer à l'industrie de l'aluminium une matière première aussi pure que possible, le minerai est soumis à un triage minutieux, à des broyages et des tamisages mécaniques, et à des séparations électro-magnétiques. A la suite de ces divers traitements, le produit est réduit en poudre fine et vendu comme cryolithe à 92-94 % ; il est complètement exempt de cuivre, plomb et zinc, mais il renferme encore de 0,25 à 0,50 % de silice et 0,1 % de fer. Le prix de la cryolithe est assez élevé : de 850 fr. la tonne, il s'est abaissé à 650 fr., depuis la concurrence faite par la cryolithe artificielle.

On est arrivé en effet à préparer le fluorure double d'aluminium et de sodium, dans des conditions qui permettent de l'obtenir à un prix de revient et à un état de pureté très satisfaisants ; la majeure partie de la cryolithe, consommée actuellement dans les usines d'aluminium, est produite synthétiquement. Le cours moyen de la cryolithe artificielle, titrant environ 90-92 %, est de 650 fr. la tonne ; la différence de titre avec le produit naturel tient vraisemblablement à une dessiccation incomplète, le produit synthétique étant au contraire sensiblement plus pur d'éléments nuisibles.

La fabrication de la cryolithe, localisée principalement en Autriche et en France, s'effectue par divers procédés qui partent tous, comme matière première, du fluorure de calcium naturel, appelé indifféremment fluorine, fluorite ou spath-fluor.

Le procédé de Grabau consiste à chauffer pendant un temps suffisant du spath-fluor avec une solution de sulfate d'alumine, obtenu en attaquant par l'acide sulfurique le silicate naturel d'alumine :

On obtient du sulfate de calcium, très peu soluble, et une solution de fluosulfate d'aluminium. On a préparé d'autre part du fluorure de sodium, en décomposant le spath-fluor par l'acide sulfurique, de façon à dégager l'acide fluorhydrique : celui-ci, neutralisé par du carbonate de sodium, est transformé en fluorure de sodium. On ajoute alors, au fluosulfate d'aluminium, une quantité calculée de fluorure de sodium :

Par lavage, la cryolithe reste à l'état insoluble, tandis que le sulfate de sodium est éliminé. Ce mode de préparation a l'inconvénient de fournir un produit, renfermant une proportion assez notable de sulfate de calcium.

Le procédé Netto, qui paraît s'être substitué au précédent, consiste à fondre du fluorure de sodium avec du sulfate d'alumine déshydraté :

La cryolithe insoluble est débarrassée, par lessivage à l'eau, du sulfate de sodium soluble.

L'un et l'autre de ces procédés nécessitent, pour la préparation du fluorure de sodium, l'emploi de spath-fluor très pauvre en silice. En effet, cette impureté est transformée, au cours des opérations, en fluorure de silicium, puis en acide fluosilicique, qui est entraîné avec la cryolithe à l'état de fluosilicate peu soluble. C'est pourquoi, pratiquement, pour éliminer la silice, on calcine généralement la cryolithe à une température convenable : le fluosilicate est décomposé en fluorure de silicium qui se dégage et en fluorure d'aluminium qui reste définitivement avec la cryolithe. L'excès de fluorure d'aluminium n'a pas d'inconvénient, mais la purification par calcination est onéreuse.

Lösekann a proposé récemment un mode d'obtention de fluorure de sodium pur, exempt de silice, même à partir de spath-fluor impur. Le procédé consiste à chauffer le spath-fluor avec du sulfate de potassium et du charbon :

Par lixiviation à l'eau, on extrait facilement le fluorure de potassium qui est très soluble (la réaction avec le sulfate de sodium donnerait du fluorure de sodium, trop peu soluble pour la séparation industrielle). La solution de fluorure de potassium est mélangée avec du sulfate de sodium : la double décomposition se produit aisément :

Le sulfate de potassium rentre dans la fabrication, tandis que le fluorure de sodium pur, exempt de silice, est traité, comme dans le procédé Netto, par du sulfate d'alumine, en quantité calculée pour fournir de la cryolithe. On pourrait même, d'après Lösekann, réaliser immédiatement la formation de cryolithe à partir du fluorure de potassium, d'après l'équation :

En France, la Société d'Electrochimie prépare la cryolithe artificielle, dans ses usines de St-Fons (Rhône) et de Villers-St-Sépulcre (Oise), par le procédé Hulin, dont le principe est intéressant, en raison de la valeur du sous-produit obtenu. A l'aide d'acide fluorhydrique provenant du spath-fluor, on neutralise de l'alumine hydratée pure, en ajoutant un excès d'acide, de façon à préparer l'acide fluoaluminique, $Al_2F_6 \cdot 6 HF$. Il suffit de saturer cet acide par le bioxyde de sodium, pour obtenir d'emblée, d'une part de la cryolithe insoluble, et d'autre part de l'eau oxygénée pure, immédiatement exempte des substances salines qui la souillent ordinairement.

D) Fondants (fluorures)

Les deux principaux fondants, qui interviennent dans la fabrication de l'aluminium, sont le fluorure de calcium et le fluorure d'aluminium.

Le fluorure de calcium est toujours employé à l'état de spath-fluor, dont il existe de nombreux gisements, notamment en France ; c'est ainsi que le gisement de Bourg-Lastic, dans le Puy-de-Dôme, appartient à la Compagnie d'Alais, qui envoie le minerai en Savoie et à Salindres. La principale impureté à craindre dans le fluorure de calcium naturel est la silice qui s'y rencontre sous forme de quartz ; le minerai n'est utilisable, après triage, que si la teneur en silice peut être considérée comme pratiquement négligeable. Le cours actuel du spath-fluor, pour aluminium, est, selon sa pureté, de 18 à 30 fr. la tonne prise à la mine.

Le fluorure d'aluminium est toujours un produit industriel, que l'on peut préparer de plusieurs manières. Le procédé Grabau consiste à chauffer à siccité un mélange de sulfate d'aluminium et de cryolithe :

On forme ainsi du fluorure d'aluminium anhydre, qui est insoluble, de sorte que, par lessivage, le sulfate de sodium seul est entraîné.

Le procédé le plus employé consiste à faire agir, à la température ordinaire, l'acide fluorhydrique en solution, soit sur l'alumine hydratée pure, soit sur la bauxite desséchée sans calcination, puis réduite en poudre ; on obtient dans ces conditions la variété hydratée, soluble, du fluorure d'aluminium. La purification du produit, lorsqu'on part de la bauxite, serait, paraît-il, fort simple : il suffirait de laisser la solution de fluorure d'aluminium, en contact prolongé avec de l'alumine gélatineuse, qui déplacerait et précipiterait les impuretés, Fe_2O_3 , SiO_2 et TiO_2 .

Il n'est cependant pas aisé de préparer du fluorure d'aluminium parfaitement pur, et le produit industriel renferme en moyenne de 1,5 à 3 % de silice et même assez fréquemment de 0,5 à 0,9 % de soufre.

E) Electrodes

Les électrodes peuvent être à juste titre considérées comme matières premières de la fabrication de l'aluminium, puisque les anodes de charbon sont constamment brûlées par l'oxygène qui s'y dégage, et que l'on use, par kilog de métal obtenu, de 0 k. 7 à 1 k. d'anodes. Ceci revient à dire que les substances étrangères, contenues dans les électrodes, se retrouveront, à une teneur presque identique, dans le métal. D'ailleurs, on peut prétendre qu'en fait, la pureté de l'aluminium est aujourd'hui limitée, bien plus par les impuretés du charbon des anodes que par celles de l'alumine et de la cryolithe.

Aussi, la qualité du charbon employé pour la confection

des électrodes est-elle d'une importance primordiale : on s'efforce d'employer seulement des charbons, anthracites ou cokes, de très faible teneur en cendres, et, en tous cas, pauvres en silicium et en fer. On a, pendant longtemps, utilisé les crasses de cornues à gaz : leur teneur irrégulière en cendres et leur richesse relative en silice semblent être la raison de leur abandon. On fait principalement usage aujourd'hui de diverses variétés de cokes, et surtout de cokes de pétrole, dont la proportion en cendres dépasse rarement 1,5 %. Le coke de brai offre les mêmes qualités que le coke de pétrole ; sa teneur moyenne en matières volatiles est sensiblement plus faible, mais sa production est assez limitée et les approvisionnements sont parfois aléatoires.

On a cherché à purifier les cokes pour anodes, de même que l'on purifie la bauxite : ces essais ne semblent pas avoir abouti pratiquement. Il est cependant un procédé qui conduit indirectement à ce résultat : c'est la méthode électrothermique d'Acheson, employée pour la préparation des électrodes graphitiques. En partant d'anthracite à 6 % de cendres, Acheson prétend obtenir des électrodes graphitées, dont la teneur en cendres ne dépasserait pas 0,033 %. Il semble que le prix de vente du graphite Acheson (environ 2 000 fr. la tonne, rendue en France), soit la principale raison qui s'oppose à son adoption par les usines d'aluminium ; il faut cependant remarquer que, par suite du dégagement d'oxygène à l'anode, les électrodes en graphite Acheson n'auraient pas une durée sensiblement supérieure à celle des électrodes ordinaires, en charbon aggloméré et cuit.

Aussi, les procédés, employés jusqu'ici pour la fabrication des électrodes destinées aux cuves à aluminium, ne diffèrent-ils en rien des procédés généraux, bien connus.

Certaines usines s'en tiennent au pilonnage à la main ; la plupart ont recours au tréfilage, évidemment plus coûteux, mais donnant des électrodes plus denses, plus homogènes et plus conductrices. Le prix moyen des électrodes peut être estimé à 350 fr. ou 370 fr. la tonne.

Les électrodes pour aluminium ne peuvent pas être protégées, comme le sont celles des fours à carbure et à ferros, par un enduit réfractaire, à base de silicates, qui introduirait des impuretés dans l'aluminium. Elles subissent donc une assez forte usure, du fait de la combustion, à l'air, de leurs parties émergentes ; pour combattre cette usure, certaines usines donnent à leurs électrodes une forme de cube ou même de tronc de pyramide, dont la petite base plonge dans le bain. De cette façon, l'électrode est presque complètement immergée, et l'usure des parties émergentes est évitée ; par contre, les pertes par déchets ont une valeur relative assez élevée. Dans ce type d'électrodes, la section est de 25 à 30 centimètres de côté, la longueur variant de 30 à 50 centimètres ; ces dimensions correspondent à un poids de 30 à 70 kilog. par électrode.

Les connexions des électrodes à aluminium se trouvent en général fort près du bain, et elles doivent être établies de manière à permettre l'utilisation aussi complète que possible de l'électrode, sans que les pièces métalliques aient à souffrir du voisinage du bain. La connexion axiale est celle qui satisfait le mieux à ces conditions : elle consiste en une tige métallique, dont l'extrémité inférieure, en forme de massue, de tenon ou de vis, pénètre, suivant l'axe, dans la tête de l'électrode, où elle est scellée soit avant, soit après la cuisson de celle-ci.

(A suivre.)

Georges FLUSIN,

Chargé du Cours d'Electrochimie et d'Electrometallurgie
A l'Université de Grenoble.