

ÉLECTROCHIMIE

L'AVENIR COMMERCIAL DES NITRURES

M. Georges COUTAGNE a exposé, dans les numéros de novembre et décembre derniers de *La Houille Blanche*, les recherches faites en vue de fixer l'azote de l'air sous forme de *nitruire d'aluminium*. Après avoir analysé les communications scientifiques faites sur ce sujet et les revendications contenues dans les nombreuses demandes de brevets dont il fait l'objet avec l'autorité d'une science aussi vaste que consciencieuse, il se borne à envisager l'application du nitruire d'aluminium à la fabrication d'engrais nouveaux et tout d'abord du sulfate d'ammoniaque.

La hausse rapide, à la Bourse de Lyon, des actions d'une société qui porte leur nom attire en ce moment l'attention du public sur les nitrures, nous allons indiquer aussi brièvement que possible la raison qui nous semble motiver la faveur dont jouissent des titres sur lesquels il n'a été donné encore aucun dividende.

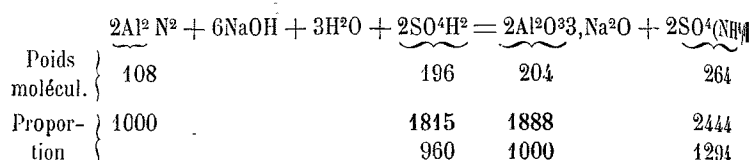
L'entente des fabricants français d'aluminium entre eux, est réalisée par la création de l'*Aluminium français*. L'accord ultérieur de ce groupe avec l'*Aluminium de Neuhausen*, si tant est qu'il existe, et la création d'une filiale américaine de ce même groupe ont pour résultat la constitution d'un véritable trust. Quel en sera l'effet ? Ce sera très probablement de stabiliser le prix de l'aluminium au taux actuel. Il ne saurait être question de relever ce prix de façon appréciable parce que les brevets qui protégeaient la fabrication de l'aluminium sont tombés dans le domaine public. Les procédés en ont été minutieusement décrits dans une foule de publications, le matériel qu'elle nécessite est si simple et si peu coûteux qu'il en serait pour l'aluminium comme il en fut jadis pour le carbure de calcium et plus récemment pour le ferro-silicium, la moindre augmentation du prix de vente provoquerait immédiatement la création de nouvelles usines.

Le prix actuel, 1.950 francs la tonne (*Génie Civil*, 10 février), en France, et 1 310 à 1 390 francs la tonne en Angleterre (*loc. cit.*), s'il est rémunérateur, est cependant assez bas. Il y a peu à économiser sur la main-d'œuvre et la consommation d'électrodes, aussi cherche-t-on à abaisser le prix de l'alumine calcinée, matière première du métal. L'alumine vaut Frs 328,25 la tonne (*Chemical Trade J'*, 10 février), il est probable que ce cours, nominal, n'est pas à beaucoup près le prix de revient, car il comprend le bénéfice du fabricant, celui du commissionnaire, et la majoration usuelle des cotés. Le prix de revient doit varier de 250 à 200 et même 170 francs la tonne, suivant l'importance de la fabrication et la perfection de l'outillage ; il est encore élevé, si l'on considère que la bauxite contenant plus de 60 pour 100 d'alumine vaut Frs 9,50 par tonne sur wagon en gare de départ.

L'alumine contenant environ la moitié de son poids d'aluminium entre donc dans le prix de celui-ci pour 660 à 340 francs par tonne, c'est-à-dire pour une grosse part.

Le nitruire d'aluminium traité à chaud par une dissolution étendue de soude caustique donne de l'aluminate de soude et dégage du gaz ammoniac que l'on peut transformer en sulfate soit en le recevant dans de l'acide sulfurique dilué, ainsi qu'on procède dans le traitement des eaux ammoniacales, soit par tout autre procédé.

On peut en groupant les deux réactions les représenter par l'équation :



On voit que 1 tonne d'aluminium exige 1 888 kilogrammes (pratiquement 2 tonnes) d'alumine et qu'à ce poids correspond un poids de 2 444 kilogrammes de sulfate d'ammoniac, et que 1 000 kilogrammes d'alumine correspondent à 1 294 kilogrammes de sulfate d'ammoniac.

Au lieu d'employer une dissolution de soude caustique on peut dissocier le nitruire par une dissolution d'aluminate de soude, contenant de la soude en excès, telles que les solutions d'aluminate de soude débarrassées d'une partie de leur alumine résultant de la précipitation par le procédé Bayer, on se trouve alors ramené à une combinaison des procédés Deville et Bayer dans laquelle on forme, au four électrique du nitruire d'aluminium qui remplace l'aluminate de soude formé dans le four à reverbère. Ce nitruire d'aluminium traité par la solution appauvrie d'aluminate de soude remonte sa teneur en alumine.

A partir de ce point, les deux procédés ont à peu près les mêmes frais.

Nous pouvons figurer ainsi la suite des opérations.

TRAITEMENT PARTICULIER

Procédé Bayer

Procédé au Nitruire

Concentration des solutions alcalines appauvries en alumine.

Séparation du carbonate de soude.

Caustification du carbonate retiré.

Nettoyage des appareils évaporatoires entartés par les silico- et titano-aluminates de soude.

Attaque à chaud, sous pression, de la bauxite calcinée, par une dissolution d'aluminate riche en soude libre, dans un autoclave muni d'un agitateur.

Dilution de l'aluminate souillé d'oxyde de fer, avec les petites eaux de lavage des boues rouges.

Rien

Attaque de la bauxite dans un four électrique par un mélange de gaz riche en azote.

Décomposition à chaud, dans un autoclave, du nitruire d'aluminium par une dissolution d'aluminate de soude riche en soude.

TRAITEMENT COMMUN AUX DEUX PROCÉDÉS

Décantation et séparation des boues par filtration.

Lavage des boues dans le filtre-pressé.

Deuxième filtration de la liqueur.

Précipitation de l'alumine dans les décomposeurs.

Lavage de l'alumine.

Calcination de l'alumine.

Évaporation de l'eau de lavage.

M. G.-L. BOURGEREL a donné (*Moniteur Scientifique*, septembre 1911) les prix de revient calculés avec beaucoup de précision de la tonne d'alumine obtenue par le nitrure d'aluminium et par le procédé Bayer. Ces prix nous semblent toutefois nécessiter une légère correction. Nous avons compté 19 francs par tonne pour l'entretien du four électrique et la consommation d'électrodes dans la fabrication du nitrure et nous avons diminué de 1 franc le prix de l'attaque à l'autoclave et de la concentration des liqueurs dans le procédé Bayer, en raison des perfectionnements apportés récemment aux appareils évaporatoires et aux générateurs de vapeur.

Enfin, nous avons chargé de 60 francs, par tonne, l'alumine produite par le nitrure à titre de frais de licence; les bulletins financiers des journaux du 6 février ayant indiqué que la Société détentrice des brevets avait traité avec la Société de Neuhausen pour 12 centimes par kilogramme (nous supposons qu'il s'agit du métal).

Les prix de revient s'établissent comme suit :

| | Procédé Bayer | Procédé au nitrure |
|---|---------------|--------------------|
| Bauxite | 40 | 40 |
| Attaque à l'autoclave | 6 | » |
| Attaque au four électrique .. | » | 90 |
| Force motrice | 5 | 5 |
| Entretien des filtres | 10 | 10 |
| Perte de soude | 3 | 3 |
| Amortissement des filtres, décomposeurs, etc. | 53 | 53 |
| Entretien du four, électrodes | » | 19 |
| Concentration des liqueurs. | 3 | » |
| Main-d'œuvre | 80 | 80 |
| Licence | » | 60 |
| Par tonne d'alumine : Frs | 200 | 360 |

Nous avons vu qu'à 1 000 kilos d'alumine correspondent 1 290 kilos de sulfate d'ammoniaque.

L'acide sulfurique nécessaire fabriqué par les chambres de plomb coûtera 1 fr. 96 les 100 kilogrammes à 53° B., soit 3 francs les 100 kilos de monohydrate.

1 290 kilog. de sulfate d'ammoniaque à 300 fr. la tonne font 387 fr.

Ils nécessitent : 960 kilog. d'acide à 3 fr. par
100 kilog., environ 29
Emballage 7
Main-d'œuvre, dessiccation 27
Amortissement, frais généraux 14 77

A chaque tonne d'alumine fabriquée correspond un bénéfice de 310 fr.

De sorte que l'alumine fabriquée au moyen du nitrure d'aluminium coûte :

$$360 - 310 = 50 \text{ francs la tonne,}$$

au lieu de 200 francs qu'elle coûte par le procédé Bayer, d'où une économie de 150 francs par tonne, représentant 300 francs par tonne d'aluminium.

Voilà, en dernière analyse, quel sera le bénéfice des fabricants d'aluminium recevant leur alumine de la fabrique qui préparera le nitrure d'aluminium.

Le nitrure d'aluminium doit, en effet, pour ressortir à 360 fr. la tonne, être produit dans une usine où la force ne coûte pas plus de 70 fr. le cheval-an, sans interruption. Ce prix ne peut être obtenu que dans les usines possédant de hautes chutes, celles de la Savoie, des Alpes, ou des Pyrénées. Il n'existe nulle part dans ces régions d'installation

propre à fabriquer les 80 tonnes journalières d'alumine que demandera la production annuelle des 15 000 tonnes d'aluminium auxquelles doivent arriver les usines françaises, d'après la *Circulaire Renault*, feuille bien renseignée.

Il faut donc construire une usine de toutes pièces, ce qui ne laissera pas que d'être long, ou bien fabriquer seulement le nitrure dans l'une des usines de l'*Aluminium français*, l'envoyer dans une des usines affiliées travaillant par le procédé Bayer et pouvant obtenir l'acide sulfurique à 3 francs les 100 kilogrammes (c'est le cas des fabriques d'alumine de la région de Marseille ou de celle de Salindres), et renvoyer l'alumine aux usines d'électrolyse. Ce voyage aller et retour augmentera le prix de l'alumine de 40 francs par tonne, environ, et réduira l'économie à 110 fr. par tonne d'alumine.

Le bénéfice sera dès lors de 220 francs par tonne d'aluminium ou 3 300 000 francs pour les 15 000 tonnes préparées en France. Ce chiffre représente la plus-value des dividendes, toutes choses égales d'ailleurs, à laquelle peuvent prétendre les actionnaires des sociétés fabriquant l'aluminium.

Quant à la Société qui cède des licences pour la fabrication du nitrure d'aluminium, recevant 120 francs par tonne sur 15 000 tonnes pour la France et 8 000 tonnes pour la Société de Neuhausen, elle percevra de ce chef 2 760 000 francs, somme à peu près égale à son capital. Cela justifie évidemment un prix très élevé des actions.

Examinons un autre point.

Les brevets acquis par cette Société semblent bien lui assurer sans conteste le droit de fabriquer seule de l'*alumine pure* au moyen du nitrure d'aluminium, mais ils ne lui donnent en aucune façon la propriété de la fabrication de l'*ammoniaque* à l'aide de ce produit.

Nous avons vu que l'obtention du nitrure nécessaire pour la fabrication d'une tonne d'alumine coûte :

| | |
|-------------------------|---------|
| Bauxite | 40 fr. |
| Attaque | 90 |
| Force motrice | 5 |
| Amortissement | 19 |
| Main-d'œuvre : 80 : 2 = | 40 |
| TOTAL | 194 fr. |

(Il n'y a pas de licence à payer tant qu'il ne s'agit pas de fabrication d'alumine. La main-d'œuvre est beaucoup réduite puisqu'il n'y a ni évaporation ni calcination.)

Ce nitrure peut donner 1 290 kilos de sulfate d'ammoniaque, laissant, nous l'avons vu, un bénéfice de 310 francs.

Le bénéfice final serait donc : 310 - 194 = 116 francs.

Un industriel ayant de la force motrice à 70 francs le cheval peut donc fabriquer de l'ammoniaque par le nitrure en rejetant la boue noire.

Mais si cet industriel est outillé, et c'est le cas des fabricants allemands, pour faire de l'alumine au prix de 200 fr. la tonne, il lui est loisible de reprendre ces boues noires, de les traiter à l'autoclave pour en retirer l'alumine, le prix de celle-ci sera diminué de 40 francs, coût de la bauxite, et descendra à 160 francs. S'il prélève 70 francs sur le bénéfice que lui donne le sulfate d'ammoniaque, il aura l'alumine à 90 francs comme ses concurrents alimentés par la Société fabricant le nitrure, et il lui restera un bénéfice supplémentaire de 46 francs par tonne d'alumine.

Ce calcul peut expliquer pourquoi une grande fabrique étrangère d'alumine a développé au cours de l'année dernière ses ateliers de fabrication sans paraître se préoccuper du très grand perfectionnement que constitue l'emploi du nitrure d'aluminium.

Et il résulte de cela que la Société propriétaire des brevets relatifs à la préparation de l'alumine pure pourra bien réaliser du fait de la vente de ses licences de très grands bénéfices, mais que les fabricants d'aluminium non affiliés, c'est-à-dire les Anglais, les Américains, les Scandinaves, etc..., pourront peut-être avoir l'alumine au même prix que les fabricants français et qu'il ne saurait être question pour ceux-ci de relever le prix du métal.

F. CHARLES,
Ingénieur Electrometallurgiste.

NOTE SUR L'ÉLECTROLYSE DES CUIVRES IMPURS EN LIQUEUR SULFURIQUE

Notre Collaborateur M. Emile VUIGNIER, Ingénieur Civil des Mines, nous communique la note suivante sur un *Moyen pour conserver les baigns et assurer l'obtention d'un bon dépôt aux cathodes*, qui résume l'un de ses travaux en cette branche importante de l'Electrolyse. Nous reproduisons cette note telle que l'a déjà donnée la *Revue de Métallurgie*, persuadés qu'elle intéressera beaucoup de nos lecteurs.

Si, dans un électrolyte de bonne composition, on place des anodes de cuivre impur contenant de l'antimoine ou de l'arsenic, le dépôt qui se forme aux cathodes reste pendant quelque temps assez satisfaisant.

Mais bientôt l'électrolyte se « gâte » ; des phénomènes de polarisation se produisent, le voltage monte et, si l'on n'apporte un prompt remède, les cathodes se couvrent d'un dépôt noir qui les rend inutilisables.

Ces troubles se produisent brusquement et il faut une surveillance très attentive pour n'obtenir qu'un résultat médiocre.

C'est ainsi que les choses se passaient au commencement de l'année 1899 aux usines d'Eguilles de la *Société des Cuivres de France*.

L'atelier d'électrolyse était alimenté avec les cuivres impurs fournis par les « bottoms » du sélecteur ; et, pour obtenir des cuivres électrolytiques convenables, nous en étions réduits à remplacer *chaque jour* une partie des électrolytes par du liquide neuf.

A cette époque, il me tomba sous les yeux un brevet américain préconisant une addition de sulfate de soude dans les baigns d'électrolyse pour rendre le liquide *plus conducteur* et abaisser le voltage nécessaire aux machines.

Je voulus en faire l'essai et j'employai du sulfate de soude *anhydre* que j'avais sous la main.

Je constatai que l'addition n'avait aucune influence sur le voltage ; mais un précipité blanchâtre et gélatineux se produisit dans le liquide et s'accrocha en partie sur les cathodes qui furent perdues.

Ce précipité contenait de l'antimoine et de l'arsenic, mais aussi du sulfate de chaux qui se trouvait sans doute précédemment dissous à la faveur du sulfate de cuivre.

Nous laissâmes clarifier le liquide et, ayant remplacé les cathodes, nous vîmes que le nouveau dépôt était *plus beau* qu'il n'avait jamais été.

Ayant laissé cet électrolyte en service, sans aucune addition de liquide neuf, nous pûmes constater que l'amélioration était grande et que l'électrolyte ainsi traité se gâtait *beaucoup moins vite* que l'électrolyte normal.

Enfin des essais successifs nous prouvèrent qu'en faisant *à temps* des additions périodiques de sulfate de soude *anhydre*, on pouvait — sans amener dans le liquide aucune précipitation nouvelle — faire servir *indéfiniment* le même électrolyte.

Nous prîmes pour règle d'ajouter tous les 15 jours environ 6 kg. de sulfate de soude anhydre *par mètre cube* de liquide et, grâce à cela, je pus laisser à mon successeur des baigns qui servaient depuis 5 ans en donnant un cuivre électrolytique dont la conductibilité dépassait régulièrement celle des étalons (toujours avec les mêmes anodes).

Bien entendu il fallait de temps en temps corriger la teneur en sulfate de cuivre et en acide libre. Dans l'électrolyse d'un bon cuivre on voit le liquide s'appauvrir en acide libre et s'enrichir en sulfate tandis que le contraire se produit dans l'électrolyse d'un cuivre impur. Mais ces corrections sont faciles et peu coûteuses.

Chaque hiver, pour parer à l'accumulation du sulfate de soude, on faisait séjourner le liquide pendant quelques jours dans un bassin exposé à la température extérieure, au fond duquel se faisait une cristallisation de sulfate de soude hydraté.

Reste à préciser le mode d'action de sulfate de soude anhydre.

Tout d'abord nous nous assurâmes que le sulfate de soude hydraté était *sans action* et que seul le sulfate de soude *anhydre* empêchait les baigns de se gâter.

Voici l'explication que je propose sous toutes réserves.

On sait que le sulfate de soude forme *plusieurs hydrates*.

Quand on dissout du sulfate anhydre dans un liquide acide et chargé de sulfate de cuivre, l'hydratation ne se fait pas au maximum et l'hydrate ainsi obtenu conserve une puissance *déshydratante*.

Or les impuretés ne semblent pouvoir se dissoudre et passer de l'anode à la cathode qu'à la condition de former elles-mêmes un composé hydraté.

Le sulfate de soude incomplètement hydraté agirait en empêchant les impuretés de former des composés hydratés et il s'agirait d'une simple concurrence pour l'hydratation.

Cette explication n'a pas paru plausible à différentes personnes. Il se peut aussi que certaines impuretés du sulfate de soude hydraté commercial, notamment le chlorure, aient une action qui ne se présente pas avec le sulfate anhydre qui est d'une pureté plus grande.

Quoi qu'il en soit de cette explication, le procédé est simple et efficace. Les fabriques de produits chimiques livrent à bon marché le sulfate de soude anhydre.

Les caractéristiques de la marche adoptée à Eguilles, après bien des essais, étaient les suivantes :

Ampérage : 75 amp. par mètre carré de surface d'anodes.
— — — — — de cathodes.
Chute de tension d'anode à cathode : 0,35 volt.
Ecartement d'anode à cathode : 50 mm.
Température du bain (protégé par des couvertures de laine) : 37 degrés.
Vitesse de circulation du liquide : 300 litres par heure.

Composition de l'électrolyte :

Sulfate de cuivre 15 pour 100 (soit cuivre = 3,75 pour 100).
Acide libre : 5,50 pour 100.

Tous les 15 jours, 6 kg. de sulfate de soude anhydre par mètre cube de liquide.