

Prom. Nr. 3631

Purification du chlorure d'aluminium anhydre: étude de l'élimination du chlorure ferrique

Thèse

*présentée à l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich,
pour l'obtention du
grade de Docteur ès Sciences Techniques*

par

Jean Caby

**Ingénieur chimiste E.N.S.C.P.
de nationalité française**

**Rapporteur: Prof. Dr. A. Guyer
Corapporteur: Prof. Dr. N. Ibl**

**Zurich 1965
Offsetdruck: Schmidberger & Müller**

RESUME

1. Dans un bref aperçu sur la littérature, nous avons exposé les possibilités de purification, tant physiques que chimiques, du chlorure d'aluminium anhydre dont la principale impureté est le chlorure ferrique.
2. A l'aide de calculs théoriques, nous avons montré dans quelles conditions de température il faut travailler et quels résultats on peut espérer obtenir, si l'on veut purifier par condensation fractionnée le chlorure d'aluminium provenant de la chloruration de la bauxite. Nous avons établi ainsi que les chlorures de titane et de silicium étaient facilement éliminés mais que le chlorure ferrique se trouvait encore en quantité importante dans le chlorure d'aluminium séparé.
3. La théorie montre que l'addition d'un gaz incondensable avec les chlorures n'a qu'une très faible influence sur la teneur en chlorure ferrique du chlorure d'aluminium séparé par condensation fractionnée. Cette teneur a pour valeur 0,025 % et ne dépend pas de la concentration en chlorure ferrique du mélange initial.
4. Nous avons établi expérimentalement que, contrairement à ce qu'indique la théorie, la teneur en chlorure ferrique dépend de la composition du mélange initial et varie considérablement avec la dilution. Par exemple, à partir d'un chlorure d'aluminium contenant 10 % de chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium séparé en contient 0,03 % pour un rapport de dilution égal à 10 et 0,0007 % pour un rapport égal à 288. Ce désaccord avec la théorie provient de ce que le chlorure ferrique qui devrait se condenser avec le chlorure d'aluminium forme un aérosol avec le gaz incondensable.
5. D'un point de vue chimique, nous avons étudié l'élimination du chlorure ferrique à l'aide d'aluminium. Nous avons montré que le chlorure ferrique pur réagit avec l'aluminium divisé pour donner du chlorure ferrique, du chlorure ferreux et du fer. La réduction du chlorure ferrique en fer et chlorure ferreux est pratiquement complète et le rendement de la transformation du chlorure ferrique en chlorure d'aluminium est de 88 % à 625°. Le chlorure d'aluminium produit ne contient que 20 ppm de fer. Cette réaction est rapidement perturbée par un dépôt de chlorure ferreux autour des grains d'aluminium, ce qui empêche le chlorure ferrique de réagir.
6. Quand on remplace le chlorure ferrique pur par un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium purifié par passage sur une couche d'aluminium divisé ne contient plus que des traces de fer (5 ppm), quelle que soit la température, mais à condition d'employer un gaz inerte pour véhiculer les chlorures. Contrairement à la réaction avec le chlorure ferrique pur, il est possible de conduire cette réaction pendant longtemps sans être gêné de manière importante par la formation du chlorure ferreux.

7. En remplaçant l'aluminium divisé par de l'aluminium liquide, pour essayer d'améliorer la réaction entre l'aluminium et le chlorure ferreux, nous avons pu constater que, bien au contraire, la teneur en fer du chlorure d'aluminium purifié est beaucoup plus importante que dans la réaction avec l'aluminium solide.

8. Nous avons constaté que la présence d'air, d'oxyde de carbone ou de gaz carbonique perturbe la réaction de purification à l'aide d'aluminium divisé, mais qu'en opérant à basse température on obtient quand même des résultats satisfaisants (25 ppm).

9. Nous avons établi que cette perturbation avait pour cause la formation, autour du grain d'aluminium, d'une couche d'alumine sans cesse renouvelée à laquelle s'ajoute, quand on travaille en présence de gaz carbonique ou d'oxyde de carbone une couche de carbure d'aluminium. Ce dernier réagit toutefois avec le chlorure ferrique pour donner du chlorure ferreux et du chlorure d'aluminium. L'alumine ne réagit pas du tout mais elle peut être éliminée par la simple action du chlorure d'aluminium en l'absence de tout gaz oxydant.