

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
جامعة فرحات عباس - سطيف 1
Université Ferhat Abbas - Sétif 1

THÈSE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision pour l'obtention du
Diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Optique et mécanique de Précision
Spécialité : Matériaux innovants et engineering

Par

BENKHELIF Ahmed

THÈME

**Valorisation des céramiques contenues dans les
scories d'aluminium**

Soutenue, le :

Devant le jury composé de :

Président du Jury	LOUCIF Kamel	Prof.	UFA Sétif 1
Directeur de thèse	KOLLI Mostafa	Prof.	UFA Sétif 1
Examineur	BELHOUCHE Hocine	Prof.	UMB M'Sila
Examineur	BOUNAR Nedjmeddine	Prof.	UMSB Jijel
Examineur	BENALI Farouk	Prof.	UFA Sétif 1
Invité	HAMIDOUCHE Mohamed	Prof.	UFA Sétif 1

Remerciements

Louange à dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté, l'espérance et la patience pour finaliser cette thèse.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je tiens tout d'abord à remercier Pr. KOLLI Mostafa directeur de cette thèse pour son expérience scientifique et ses conseils tout au long de ce travail. Merci pour toutes ses discussions passées dans son bureau, Il a été toujours présent lorsque j'en avais besoin et j'en suis très reconnaissant.

Je remercie également Pr. HAMDOUCHE Mohamed Vice-Recteur chargé de la post-graduation, de la recherche scientifique et des relations extérieures pour tous les aides et la motivation qu'il m'a apportée, c'est un vrai honneur pour moi de travailler dans son équipe de recherche à l'URME.

Je remercie également Pr. BENALI Farouk, pour avoir accepté de présider le jury de ce travail. J'exprime mes remerciements, également, au Pr. LOUCIF Kamel de l'université de Sétif 1, Pr. BELHOUCHE Hocine de l'université de M'Sila et Pr. BOUNAR Nedjmeddine de l'université de Jijel pour avoir accepté d'être examinateurs et membres de jury dans cette thèse.

Je remercie Pr. BOUAOUADJA Nouredine ancien directeur du labo LMNM et toute l'aide et la motivation qu'il m'a apportée. Je remercie Pr. BELKHER Nabil directeur de l'institut d'optique et de mécanique de précision pour son aide.

Je remercie Pr. OSMANI Hocine, Dr. Tebbane Samir, Dr. Zegadi Akram et Dr. HAMDOUCHE Mohamed toute l'aide et la motivation qu'ils m'ont apporté.

Un grand merci est adressé aux membres du laboratoire LMNM, RACHIDI Anouar Essadate, ROUAG Fayza, ROUABEH Djallel, BENAADI El-Hadi, et l'ingénieur CHETOUANE foudil qui m'ont supporté au quotidien.

J'adresse mes remerciements aussi aux membres de l'unité matériaux émergents : RAHAL Abd El Ghani, SEMCHEDDINE Riyad, Akram, Sadjed, pour leurs contributions et aides dans ce travail.

Dédicaces

Je voudrais dédier ce travail avec une grande joie, un grand honneur et un cœur chaleureux :

A l'âme pure de mon cher père et à ma chère mère que dieu prolonge sa vie. En témoignage profonde et gratitude pour tous les sacrifices, la tolérance et les encouragements qu'ils m'ont accordés, tous les mots restent faibles pour exprimer mes sentiments pour eux et ils n'acceptent ces lignes qu'en témoignage.

À l'âme de ma chère et pure sœur Awatif, à ma femme, à mes frères et sœurs, mes enfants et tous mes amis, à tous ceux qui me sont chers.

Liste des figures

I.1 Scories d'aluminium depuis la formation et jusqu'à l'extraction.....	13
I.2 (a)Lieu de stockage des scories d'aluminium (b) Aspect macro des scories l'aluminium.....	14
I.3 Four de fusion de l'aluminium en plein air et extraction des scories	15
I.4 Séparation des scories d'aluminium de l'aluminium métallique	15
I.5 Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium noires	18
I.6 Quantités des phases des scories noires	19
I.7 Spectre de diffraction des rayons X des scories blanches	19
I.8 Quantités des phases des scories blanches	19
I.9 Spectre de diffraction des rayons X des scories salines	20
I.10 Quantité des phases présentes dans les scories salines	20
I.11 Distribution granulométrique des scories broyées	21
I.12 Densité apparente des scories en fonction de la teneur en Aluminium	21
I.13 Schéma de la pollution de l'environnement par les scories d'aluminium	24
II.1 Spectre DRX du résidu récupéré après séchage de la solution de lavage	27
II.2 Protocole proposé par Tsakiridis pour la lixiviation par NaOH des scories d'aluminium.....	30
II.3 Effet de la température sur le processus de lixiviation	31
II.4 Influence du temps sur le procédé de lixiviation	32
II.5 Influence de la concentration du NaOH sur le taux d'extraction de Al ³⁺	33
II.6 Influence de rapport Solide/Liquide sur le taux d'extraction d'Aluminium dans NaOH à 10% à 20°C	34
II.7 Etapes suivies par Gonzalo et al. [22] pour l'extraction de l'alumine.....	35
II.8 Effet de la température de lixiviation sur le taux d'extraction de l'alumine	36
II.9 Effet de la concentration de l'acide et du temps de réaction sur le taux d'extraction de l'alumine	37
II.10 Schéma du processus de lixiviation par H ₂ SO ₄	39
II.11 Aluminium récupéré au cours de l'essai de lixiviation par H ₂ SO ₄ , pour différentes températures	40

II.12 Influence du temps et de la concentration de l'acide H_2SO_4 sur le taux de lixiviation	41
II.13 Spectres DRX du gel précipité et calciné à différentes températures	43
III.1 Structure hexagonale de l'alumine alpha	45
III.2 Domaines de stabilité des aluminés en fonction de la température	48
III.3 Domaine d'application de l'alumine	49
III.4 Principe du procédé Bayer	49
III.5 Principe du procédé d'extraction par Ex-Alun	50
III.6 Diagramme de phase du système $MgO-Al_2O_3$	52
III.7 Représentation spatiale du spinelle $MgAl_2O_4$	53
III.8 Système de broyage planétaire Fritsch micro-pulvérisent planétaire (a) jarre en agate et (b) principe de rotation du broyeur planétaire	54
III.9 Mécanismes réactionnels de la réaction de formation de spinelle AB_2	55
III.10 Représentation schématique des étapes de germination, de croissance et d'agrégation mises en jeu lors de la synthèse de poudre par précipitation	58
III.11 Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol gel	59
IV.1 Extraction des scories d'aluminium du four de fusion (a), et aspect des scories extraites (b)	62
IV.2 Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium utilisées	64
IV.3 Distribution granulométrique des scories broyées	65
IV.4 Procéder de lavage des scories d'aluminium	67
IV.5 Lavage des scories par l'eau	68
IV.6 Montage utilisé dans le traitement de lixiviation	69
IV.7 Protocole suivi pour la synthèse de l'alumine Al_2O_3	70
IV.8 Protocole suivi pour la synthèse du spinelle ($MgAl_2O_4$)	71
IV.9 Spectromètre de fluorescence X utilisé	72
IV.10 Diffractomètre des rayons X utilisé	73
IV.11 Granulométrie laser utilisé	74
IV.12 Spectromètre FTIR Perkin Elmer utilisé	75
IV.13 Machine ATD/ ATG de type TA Instrument utilisée	76
IV.14 Zéttamètre utilisé	77

IV.15 Microscope électronique à balayage de type JSM-700 1F utilisé.....	78
IV. 16 Pycnomètre à l'hélium.....	78
IV.17 Poudre de spinelle ($MgAl_2O_4$) synthétisée.....	79
IV.18 Microscope confocal utilisé.....	81
IV.19 Microscope à force atomique utilisé.....	82
IV.20 Machine d'indentation utilisée.....	83
IV.21 Principe de l'indentation instrumentée.....	84
V.1 Spectre de diffraction des rayons X des résidus de séchage de la solution de lavage des scories.....	88
V.2 Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium lavées.....	88
V.3 Pureté de l'alumine et teneur de SO_3 en fonction de concentration en acide de lixiviation.....	90
V.4 Rendement d'extraction de l'alumine en fonction de la concentration d'acide.	91
V.5 Potentiel zêta des suspensions d'alumine précipitée pour différents pH.....	93
V.6 Effet du pH sur l'aspect des solutions de précipitation de l'alumine.....	94
V.7 Quantité de de l'alumine récupérée en fonction du pH.....	94
V.8 Distribution granulométrique des précipités produits à différents pH.....	95
V.9 Spectre de l'analyse EDX de la poudre d'alumine synthétisée.....	96
V.10 Spectre de diffraction des rayons X de précipite synthétise à $80\text{ }^\circ\text{C}$	97
V.11 Spectre de diffraction des rayons X de la poudre alumine synthétisée à $1200\text{ }^\circ\text{C}$	98
V.12 Spectre FTIR de la poudre synthétisée.....	99
V.13 La distribution granulometrique de la poudre synthétisée.....	100
V.14 Micrographie MEB de l'alumine synthétisée.....	101
V.15 Quantités des oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction de la concentration en acide H_2SO_4 ($T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{h}$	103
V.16 Oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction du temps de lixiviation ($C = 15\%$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$).....	104
V.17 Oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction de la température de la solution ($C = 15\%$, $t = 2\text{h}$).....	105
V.18 Courbes ATD/ATG des précipités.....	106

V.19 Spectres DRX des précipités calcinés à différentes températures : a: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, b: $(\text{NH}_4)_2 \text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, 2: $\text{Mg}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$, 3: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 4: MgSO_4 , 5: $\text{Al}_{2,4}\text{Mg}_{0,4}\text{O}_4$, 6: Al_2O_3 , 7: MgAl_2O_4	107
V.20 Rendement de récupération de l'alumine et de la magnésie en fonction du temps pour une concentration d'acide $C = 15\%$ et température d'extraction $T=80^\circ\text{C}$	108
V.21 Schéma de la réaction entre le H_2SO_4 et la particule des scories d'aluminium.....	109
V.22 Spectres DRX des précipités calcinés à différentes températures, après addition de 4% en Mas de MgO (S = MgAl_2O_4 , A = Al_2O_3 , M = MgO).....	110
V.23 Spectres XRD des précipités calcinés à différentes températures, après addition de 6% en Mas de MgO (S = MgAl_2O_4 , A = Al_2O_3 , M = MgO).....	110
V.24 Spectres XRD des précipités calcinés à différentes températures, après addition de 8% en Mas de MgO (S = MgAl_2O_4 , A = Al_2O_3 , M = MgO).....	111
V.25 Spectres FTIR de la poudre de spinelle synthétisée par ajout de 8% en Mas MgO et calcinée à 1450°C	112
V.26 Spectre EDX du spinelle synthétisé.....	113
V.27 Distribution granulométrique de la poudre de spinelle synthétisé.....	114
V.28 Micrographie MEB des particules de la poudre de spinelle synthétisé.....	115
V.29 Images par AFM de la surface polie des pastilles frittées à 1500°C et 1600°C	116
V.30 Microstructures des spinelles après un frittage (5h) entre 1500°C et 1700°C	117
V.31 Dureté Vickers du spinelle synthétisé fritté à 1500 , 1600 et 1700°C en fonction de la charge d'indentation.....	119
V.32 Module d'élasticité du spinelle synthétisé fritté à 1500 , 1600 et 1700°C en fonction de la charge d'indentation.....	119

Liste des tableaux

I.1 Composition des différents types de scories d'aluminium.....	16
I.2 Composition chimique des scories d'aluminium blanches.....	16
I.3 Composition chimique des scories d'aluminium noires.....	17
I.4 Composition chimique des scories salines	17
I.5 Propriétés physiques des scories d'aluminium	22
I.6 Classification des déchets dangereux de l'industrie de l'aluminium selon le catalogue européen des déchets	23
II.1 Différentes réactions de production des gaz à partir des scories d'aluminium.....	28
II.2 Traitement des scories d'aluminium par l'hydroxyde de sodium (NaOH).....	34
II.3 Agent précipitant et efficacité de la précipitation dans le cas de la lixiviation par NaOH.....	42
II.4 Influence de la température de calcination sur les phases développées.....	43
III.1 Principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques, optique de l'alumine.....	47
IV.1 : Composition chimique moyenne des scories d'aluminium utilisées.....	63
IV.2 : Composition cristallographique des scories d'aluminium utilisées.....	64
IV.3 : Paramètres de polissage.....	80
IV.4 : Paramètre des essais d'indentation.....	83
V.1 : Composition chimique des scories d'aluminium avant et après lavage à l'eau.....	87
V.2 . Comparaison de l'efficacité d'extraction obtenue avec d'autres études.....	92
V.3 : Composition chimique la poudre d'alumine synthétisée.....	96
V.4 . Attribution des bandes d'absorption enregistrées de la poudre synthétisée.....	99
V.5 : Composition chimique de la poudre de spinelle synthétisé.....	113
V.6 : Composition chimique par EDX de la poudre synthétisée.....	113

Résumé	4
Sommaire	5
Introduction générale	9
I. Scories d'aluminium	11
I.1 Aluminium	12
I.2 Scories d'aluminium	12
I.3 Formation des scories d'aluminium	13
I.4 Extraction des scories d'aluminium	15
I.5 Différents types des scories d'aluminium	15
I.6 Composition des différentes scories d'aluminium	16
I.6.1 Scories blanches	16
I.6.2 Scories noires	17
I.6.3 Scories salines	17
I.7 Composition cristallographique des scories d'aluminium	18
I.8 Propriétés des scories d'aluminium	20
I.8.1 Granulométrie	20
I.8.2 Densité apparente	21
I.8.3 pH	22
I.9 Effet des scories d'aluminium sur l'environnement	22
II. Traitement chimique des scories d'aluminium	25
II.1 Traitement par l'eau	26
II.1.1 Récupération du NaCl et du KCl	26
II.1.2 Gaz produits	27
II.1.2.1 Gaz NH ₃ , NH ₄ , H ₂ S, PH ₃	27
II.1.2.2 Hydrogène (H ₂) et méthane (CH ₄)	28
II. 2 Traitement des scories d'aluminium par l'hydroxyde de sodium (NaOH)	29
II.2.1 Effet des divers paramètres de traitement par NaOH	30
II.2.1.1 Effet de la température et du temps de lixiviation	31
II.2.1.2 Effet de la concentration en NaOH	32
II.2.1.3 Effet du rapport solide/liquide	33
II.3 Traitement des scories par l'acide chlorhydrique (HCl)	35
II.3.1 Effet des divers paramètres de lixiviation par HCl	36
II.3.1.1 Effet de la température de lixiviation	36

II.3.1.2 Effet du temps et de la concentration d'acide HCl	36
II.4 Traitement des scories par l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	37
II.4.1 Modèle du processus de lixiviation par H ₂ SO ₄	39
II.4.2 Effets des divers paramètres de lixiviation	39
II.4.2.1 Effet de la température de lixiviation	39
II.4.2.2 Effet du temps de lixiviation et de la concentration de l'acide H ₂ SO ₄	40
II.5 Précipitation des solutés	41
II.6 Calcination des précipités	42
III. Alumine et spinelle	44
III.1 Alumine	45
III.1.1 Structure cristallographique	45
III.1.2 Différentes transformations	46
III.1.3 Propriétés générales de l'alumine	47
III.1.4 Domaines d'application	48
III.1.5 Procédé de synthèse	48
III.1.5.1 Procédé Bayer	48
III.1.5.2 Procédé d'extraction par Ex-Alun	50
III.2 Spinelle MgAl ₂ O ₄	51
III.2.1 Système Al ₂ O ₃ -MgO	51
III.2.2 Structure cristallographique du spinelle	52
III.2.3 Propriétés du spinelle	53
III.2.4 Synthèse du spinelle	53
III.2.4.1 Synthèse par réaction à l'état solide	53
III.2.4.2 Synthèse par co-précipitation	55
III.2.4.3 Synthèse par sol gel	56
a) Principe	57
b) Les avantages et les inconvénients du procédé sol gel	58
III.2.5 Domaines d'application du spinelle MgAl ₂ O ₄	59
IV. Procédure expérimentale	60
IV.1 Introduction	61
IV.2 Scories d'aluminium utilisées	61
IV.2.1 Composition chimique	62

IV.2.2 Composition cristallographique	63
IV.2.3 Distribution granulométrique	64
IV.2.4 Densité absolue et pH	65
IV.3 Agent chimiques utilisés	66
IV.3.1 Agent de lixiviation (Acide sulfurique-H ₂ SO ₄)	66
IV.3.2 Agent de précipitation (Ammoniaque-NH ₄ OH)	66
IV.3.3 Agent d'addition (Oxyde de magnésium-MgO)	66
IV.4 Lavage des scories	67
IV.5 Synthèse de l'alumine alpha (α - Al ₂ O ₃)	68
IV.5.1 Lixiviation	68
IV.5.2 Précipitation et calcination	69
IV.6 Synthèse du spinelle MgAl ₂ O ₄	70
IV.6.1 Lixiviation	70
IV.6.2 Ajout du MgO, précipitation et calcination	70
IV.7 Moyens et techniques de caractérisation utilisés	72
IV.7.1 Fluorescence des rayons X	72
IV.7.2 Diffraction des rayons X	72
IV.7.3 Granulométrie	73
IV.7.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	74
IV.7.5 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)	75
IV.7.6 Potentiel Zêta	76
IV.7.7 Microscope électronique à balayage	77
IV.7.8 Mesure de la densité absolue	78
IV.8 Frittage du spinelle élaboré	79
IV.8.1 Pressage	79
IV.8.2 Frittage	79
IV.9 Caractérisation des spinelles frittés	80
IV.9.1 Microscope confocal	80
IV.9.2 Microscope à force atomique	81
IV.9.3 Mesure de la densité apparente	82
IV.9.4 Indentation Vickers instrumentée	83
IV.9.4.1 Principe de mesure	83
IV.9.4.2 Dureté Vickers	84

IV.9.4.3 Module d'élasticité	85
V. Résultats et Discussion	86
V.1 Lavage des scories d'aluminium	87
V.2 Synthèse de l'alumine Alpha (α -Al ₂ O ₃)	88
V.2.1 Effet de la concentration de l'acide H ₂ SO ₄ sur la pureté de l'alumine et le rendement d'extraction	89
V.2.2 Effet du pH sur le potentiel zêta des précipités et le rendement de récupération de l'alumine	92
V.2.3 Effet du pH sur la granulométrie des particules précipitées	95
V.2.4 Caractérisation de l'alumine synthétisée	95
V.2.4.1 Composition Chimique	95
V.2.4.2 Composition cristallographique	97
V.2.4.3 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier	98
V.2.4.4 Analyse granulométrique	99
V.2.4.5 Observations Microscopiques	100
V.3 Synthèse du spinelle MgAl ₂ O ₄	102
V.3.1 Effet des conditions de lixiviation	102
V.3.1.1 Effet de la concentration de la solution en acide H ₂ SO ₄	102
V.3.1.2 Effet du temps	103
V.3.1.3 Effet de la température	104
V.3.2 Comportement thermique des précipités	105
V.3.3 Rendement de récupération	107
V.3.4 Spinellisation complète des précipités	109
V.3.5 Caractérisation du spinelle synthétisé	112
V.3.5.1 Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	112
V.3.5.2 Composition Chimique	112
V.3.5.3 Analyse granulométrique et densité absolue	114
V.3.5.4 Observations microscopiques	114
V.3.6 Elaboration de pièces par le spinelle synthétisé	115
V.3.6.1 Caractérisation microstructurale	116
V.3.6.2 Caractérisation mécanique	118
Conclusion générale	120
Références bibliographiques	123

RESUME

Dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat, nous avons étudié la synthèse de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et du spinelle (MgAl_2O_4) à partir des scories d'aluminium de l'industrie nationale de transformation d'aluminium. Nous avons adopté un processus de synthèse chimique constitué de trois étapes : lixiviation-précipitation-calcination.

La synthèse de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a été effectuée par lixiviation à l'acide sulfurique (H_2SO_4) des fractions grossières des scories d'aluminium suivie d'une précipitation par NH_4OH et enfin une calcination. La poudre synthétisée a révélé une grande pureté de la poudre synthétisée (99,2%) et un rendement d'extraction élevé (93,75 %). Les grains développés se présentent sous forme de fibres courtes submicroniques en état d'agglomération partielle de taille moyenne (d_{50}) d'environ 400nm.

La synthèse du spinelle (MgAl_2O_4) a été réalisée par ajout de l'oxyde de magnésium à la solution de lixiviation des fractions fines des scories d'aluminium. La lixiviation optimale a été atteinte avec la concentration $C = 15\%$ de la solution en acide H_2SO_4 , pendant une durée de $t = 2$ h sous la température $T = 80$ °C. L'ajout de 8 % en poids de MgO et la calcination à $T = 1450$ °C favorisent la réaction entre l'alumine libre et la magnésie ajoutée et conduit à la spinellisation presque complète (> 98 % en poids). Les particules de spinelle développées se présentent sous forme d'agglomérats de particules de forme plus ou moins équiaxes avec une taille comprise entre 11 nm et 2,5 μm et présentant une taille moyenne de particules proche de 550 nm.

La poudre de spinelle synthétisée a été pressée sous forme de disques et puis frittée. L'augmentation de la température de frittage a conduit à une amélioration notable de la densité apparente (83% à $T = 1500$ °C, 90% à $T = 1600$ °C et 93% à $T = 1700$ °C) et une croissance remarquable des grains ($D \approx 15$ μm à $T = 1500$ °C, $D \approx 35$ μm à $T = 1600$ °C et $D \approx 70$ μm à 1700 °C). La dureté Vickers a pu atteindre la valeur $\text{HV} = 22$ GPa et le module d'élasticité la valeur de $E = 220$ GPa après frittage à $T = 1700$ °C ce qui est comparable avec les valeurs trouvées dans la bibliographie.

INTRODUCTION GENERALE

Les industries de fusion des métaux en général et de l'aluminium en particulier génèrent de grandes quantités de scories qui se forment à la surface du métal fondu exposé à l'atmosphère. En Algérie, il existe plusieurs industries nationales de transformation d'aluminium (AMR/El-EULMA, ALGAL-Plus/M'Sila...) qui produisent d'importantes quantités de scories d'aluminium. Ces scories contiennent des teneurs élevées d'aluminium sous forme métallique (Al) et sous forme d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), associées à d'autres composés ($MgAl_2O_4$, AlN, $NaAlCl_4$, $Al(OH)_3$, NaCl, KCl, SiO_2) dont certains (AlN, Al_4C_3 , Al_2S_3 ...) sont très dangereux et nocifs et peuvent causer la pollution et nuire à la santé de l'être humain. Ainsi, toute action de valorisation de ces déchets industriels aura pour intérêt, d'une part, la protection de l'environnement et d'autre part, le côté économique qui se traduit par l'extraction des matières utiles contenues dans ces scories telles que : Al_2O_3 , sels, gaz... Au cours des dernières années, plusieurs travaux de recherche ont été menés sur la valorisation des scories d'aluminium. Il a été démontré la possibilité de les utiliser pour synthétiser de l'alumine de haute pureté, du sulfate d'aluminium, et des aluminates de calcium...pouvant servir de catalyseurs actifs, de céramiques structurales, de matériaux réfractaires... etc.

Dans le but de valoriser les scories d'aluminium produit par l'industrie Algérienne de l'aluminium, nous avons visé la synthèse de l'alumine (Al_2O_3) et du spinelle ($MgAl_2O_4$) par un processus constitué de trois étapes majeures : lixiviation-précipitation-calcination. Avant tout, les scories comme matière de départ, ont été soumises à des essais de caractérisation physico-chimiques. Il s'agissait de déterminer, principalement, les compositions chimique et cristallographique. Avant d'être utilisées dans le processus de synthèse, nos scories ont été traitées par l'eau afin d'éliminer les sels contenues dans celles-ci et dégager les gaz dangereux tels que l'hydrogène H_2 , l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 rendant ces scories plus riches en alumine Al_2O_3 et moins toxiques pouvant être utilisées dans le processus de synthèse adopté.

Dans le cadre de ce travail, nous avons abordé deux principaux axes de recherche : Le premier s'intéresse à la synthèse de l'alumine alors que l'objectif central du deuxième est focalisé sur la synthèse du spinelle.

- La synthèse de l'alumine alpha ($\alpha-Al_2O_3$) a été conduite par lixiviation à l'acide sulfurique (H_2SO_4) suivie d'une précipitation par NH_4OH et enfin calcination. La lixiviation

a été réalisée à différentes concentrations de l'acide alors que la précipitation a été effectuée par ajout graduel de l'ammoniac en faisant varier le pH de la solution entre 4 et 10. Enfin, la calcination a été effectuée à 1200 °C.

- Dans le deuxième axe de cette thèse, nous avons synthétisé le spinelle (MgAl_2O_4) pur à partir des scories d'aluminium par ajout de l'oxyde de magnésium à la solution de lixiviation. Par la suite, la poudre synthétisée a été pressée sous forme de disques et puis frittée à 1500, 1600 et 1700 °C et les propriétés mécaniques et physiques ont été déterminées et comparées à la bibliographie.

En ce qui concerne, le manuscrit, il est subdivisé en deux grandes parties : partie bibliographique et partie expérimentale. La partie bibliographique est composée de trois chapitres. Le premier présente une recherche bibliographique sur les scories d'aluminium, le deuxième les différentes techniques de traitement des scories d'aluminium alors que le troisième chapitre a été réservé à la présentation des phases majeures d'intérêt particulier pouvant être extraites des scories d'aluminium. La partie expérimentale comporte, à ses tours, deux principaux chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons présenté les matériaux de départ et les réactifs utilisés, les moyens et les montages employés dans le protocole de synthèse adopté ainsi que les moyens et les techniques de caractérisation. Le dernier chapitre de ce manuscrit a été consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus de la synthèse de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et du spinelle (MgAl_2O_4).

Cette thèse est couronnée par une conclusion générale et des perspectives au travail réalisé.

CHAPITRE. I

Scories d'aluminium

I.1 Aluminium

L'aluminium est un métal blanc, argenté, léger ayant une masse atomique égale à 26,98 g/mol et une masse volumique de 2,7 g/cm³, qui fond à une température de 660 °C. Il possède une bonne conductivité et forte résistance à la corrosion. En raison de ses bonnes caractéristiques, l'aluminium est devenu un matériau largement utilisé dans les industries aérospatiales, la construction maritime et l'industrie automobile ainsi que dans de nombreux usages domestiques. Dans la nature, il se trouve combiné à d'autres substances chimiques, bien que le minerai source le plus important soit la bauxite. La purification de l'alumine issue de la bauxite est connue sous le nom de « procédé Bayer » qui est basé sur une réaction entre l'oxyde d'aluminium et l'hydroxyde de sodium. L'aluminium sera formé par fusion de l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et décomposé par processus chimique d'électrolyse [1].

Le processus de transformation de l'aluminium secondaire repose sur le recyclage de différents produits d'aluminium. Par rapport au procédé Bayer, le recyclage de l'aluminium présente des avantages très attrayants : le recyclage de 1 kg d'aluminium permet d'économiser environ 4 kg de bauxite et 2 kg de produits chimiques [2-5]. Par rapport à la production d'aluminium primaire, il peut économiser l'énergie jusqu'à 95% [6,7]. En Europe, plus de la moitié de tout l'aluminium produit provient de matières Premières recyclables et cette tendance est à la hausse [8].

I.2 Scories d'aluminium

Lors de l'opération de fusion de l'aluminium, des quantités plus ou moins importantes de scories sont générées. Ces scories sont formées par l'oxydation de l'aluminium à la surface des bains fondus exposés à l'atmosphère. On estime que dans une fonderie d'aluminium typique, l'oxydation chimique et l'entraînement physique (scories d'aluminium) représente environ 50 kg dans la production d'une tonne d'aluminium métallique [9].

Selon les données de la société d'aluminium "Alcoa France" publiées en 2010, environ 3,2 million de tonnes de scories d'aluminium sont annuellement générées [10]. L'industrie chinoise de l'aluminium secondaire a produit, en 2008, environ 596 000 tonnes de scories d'aluminium, dont environ 95% de ces scories sont rejetés dans la nature sans traitement [9]. Selon le catalogue européen des déchets dangereux [11], les

scories d'aluminium sont classées comme déchets toxiques, dangereux et hautement inflammables. Si elles ne sont pas manipulées correctement, le lessivage d'ions métalliques toxiques dans les eaux souterraines entraîne de graves problèmes de pollution [2,12]. La forte réactivité avec l'eau ou même l'humidité de l'air conduit à la formation de gaz polluants toxiques, dangereux et explosifs, tels que : NH_3 , CH_4 , PH_3 , H_2 et H_2S . Ces problèmes de pollution ont généré de grandes préoccupations environnementales à travers le monde [12,13].

I.3 Formation des scories d'aluminium

Comme, nous venons de le décrire dans la section I.2, les scories d'aluminium sont des déchets formés à la surface de l'aluminium fondu exposé à l'atmosphère pendant le processus de fusion. La composition et la quantité des scories formées dépendent de divers facteurs, essentiellement le type et la qualité de l'aluminium fondu. Le processus parcouru par les scories depuis leurs formation jusqu'à leurs stockage a été décrit par Tolaymat et al. [14] et schématisé selon les étapes suivantes (Figures I.1 et I.2) :

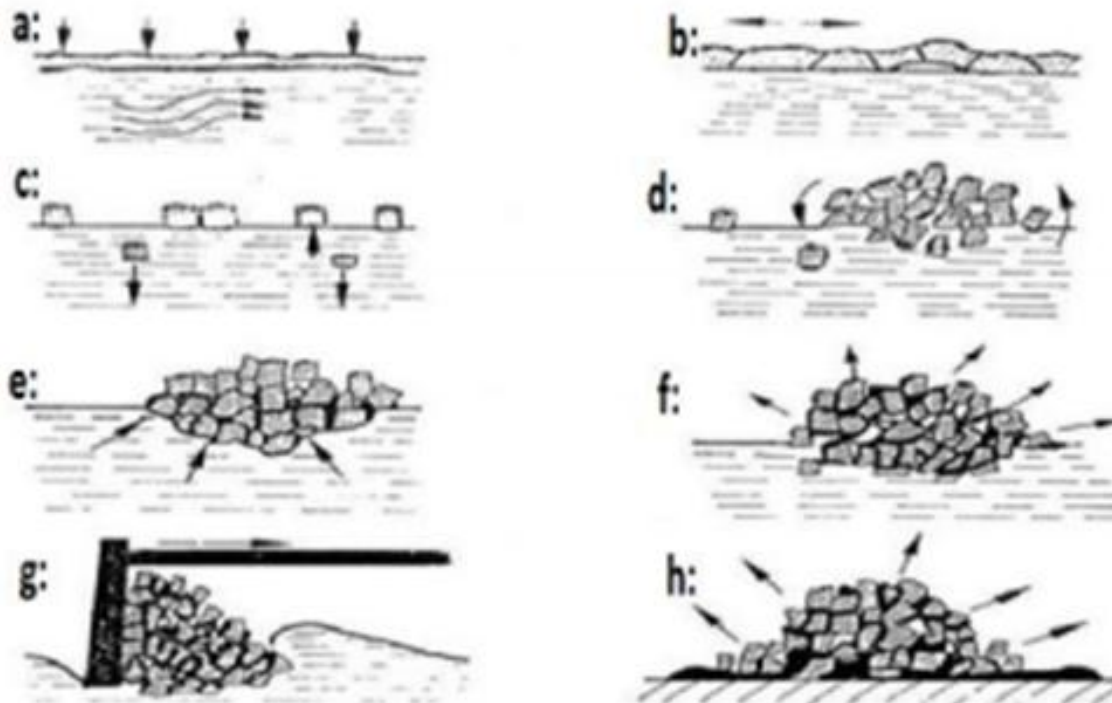


Figure I.1 : Scories d'aluminium depuis la formation et jusqu'à l'extraction [14].

- a) Le métal à la surface du bain fondu est oxydé.
- b) Écrasement de la peau oxydée par le mouvement du bain.
- c) Chute et flottement de particules oxydées.
- d) Agglomération de particules oxydées.
- e) Remplissage de l'espace entre scories avec de l'aluminium métallique.
- f) Oxydation interne de l'aluminium dispersé.
- g) Raclage des scories de la surface de bain de fusion.
- h) Rejet de l'aluminium métallique et l'oxydation des résidus pendant le processus de refroidissement des scories.

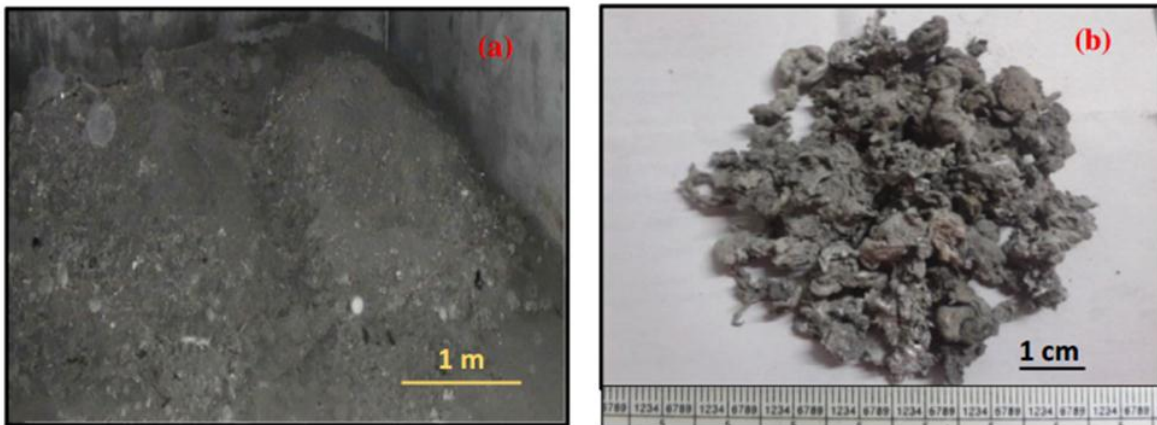
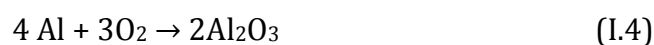
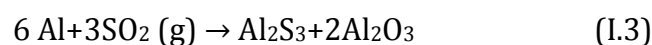
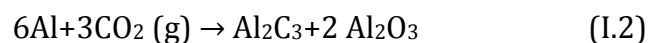


Figure I.2: (a) Lieu de stockage des scories d'aluminium (b) Aspect macro des scories d'aluminium [9].

Les équations suivantes décrivent certaines réactions chimiques ayant lieu à la surface de l'aluminium fondu et certains composés pouvant être formés [15]:



I.4 Extraction des scories d'aluminium

Les scories d'aluminium formées ont une densité apparente inférieure à celle du métal fondu, ce qui les mettent en forme de couche solide flottante en surface, facile à séparer [8]. Les ouvriers utilisent des raclettes pour les extraire et les verser dans des brouettes par lesquelles elles sont transportées vers les séparateurs thermomécaniques (Figures I.3 et I.4).



Figure I.3 : Four de fusion de l'aluminium en plein air et extraction des scories.



Figure I.4 : Séparation des scories d'aluminium de l'aluminium métallique.

1-Cuve du séparateur, 2- Armoire de contrôle (T, Rotation du bras mélangeur, aspiration), 3- Aspirateur de la poudre vers l'extérieur, 4- Bras rotatif, 5- aluminium fondu récupéré.

I.5 Différents types des scories d'aluminium

En fonction de l'origine, de la teneur en métal, en oxydes et en sels, les scories sont classées en trois catégories : scories blanches, scories noir et scories salines, voir tableau I.1[16]. Les fonderies primaires produisent des scories blanches, qui sont composées principalement d'oxydes d'aluminium et de certains éléments d'alliage de l'aluminium

comme le magnésium et le silicium et qui peuvent contenir de 15% à 70% d'aluminium métallique recyclable. Les fonderies d'aluminium secondaires produisent des scories noires qui contiennent un mélange d'alumine et d'aluminium métallique (~ 12 et 18%), alors que les scories salines contiennent un faible pourcentage d'aluminium métallique (3-10%) [2, 17-20].

Type de scories	Aluminium métallique (%)	Oxyde d'aluminium (%)	Flux de sels (%)
Scories blanches	40 – 80	15 – 30	0-1
Scories noires	7 – 15	50 – 85	30 – 50
Scories salines	3 – 10	20 – 30	50– 80

Tableau I.1: Composition des différents types de scories d'aluminium [16].

I.6 Composition des différentes scories d'aluminium

De point de vue phases cristallines et quel que soit le type des scories d'aluminium, celles-ci sont généralement constituées de l'aluminium métalliques (Al), de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), du nitrure d'aluminium (AlN), du spinelle ($MgAl_2O_4$) et de petites quantités de silicium Si, de la silice (SiO_2), de la cryolite (Na_3AlF_6), du carbure d'aluminium (Al_4C_3) et de certains fluorures et chlorures [5,11,17].

I.6.1 Scories blanches

Le tableau I.2 montre la composition chimique des scories d'aluminium blanches présentées dans la littérature. Bien entendu, en plus des grands taux d'alumine, ces scories contiennent également des quantités plus ou moins importantes d'aluminium métallique en plus d'autres oxydes tels que SiO_2 , CaO, MgO, Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 ... etc.

Réf.	Al	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	NaCl	TiO_2	LOI
[16]	40.26	22.81	2.44	-	0.93	3.52	13.64	2.29	-	1.91	8.28
[18]	36	20.87	4.7	8	1.8	4.2	1.64	0.46	1.45	1.53	19.35
[19]	31.2	30.0	8.2	8	1.8	8	0.4	0.3	-	1.7	10.3

Tableau I.2 : Composition chimique des scories d'aluminium blanches.

I.6.2 Scories noires

Le tableau I.3 montre la composition chimique des scories d'aluminium noires. De toute évidence, celles-ci contiennent 60 à 87% d'alumine et d'autres oxydes, tels que SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃.

Réf.	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	NaCl	TiO ₂	LOI
[20]	67.72	5.39	3.04	1.27	8.34	2.29	0.12	-	3.09	8.74
[21]	68.18	0.82	13.0	1.8	9.73	1.69	0.52	2.0	0.61	2.06
[22]	87.57	0.85	2.77	0.25	4.2	1.86	0.26	-	0.13	2.11
[23]	64.6	1.9	4.4	-	1.2	-	-	-	-	27.9
[19]	79.85	7.1	4.13	2.5	5.86	-	0.4	-	-	0.16
[24]	64.4	2.7	7.4	2.5	6.4	6.2	-	5	1.5	4.3
[25]	63.29	20.2	6.36	0.33	0.45	0.36	-	-	-	6
[22]	87.57	0.85	0.89	0.25	4.2	1.86	0.26	0.13	-	6.9
[26]	60.8	5.21	8.35	2.35	8.89	2.78	0.8	2.35	0.12	8
[15]	70	2	6-8	-	10	2.3	-	-		8.6

Tableau I.3 : Composition chimique des scories d'aluminium noires.

I.6.3 Scories salines

Gil et al. [15] ont présenté le résultat de certaines caractérisations chimiques des scories salines Australiennes. Celles-ci ont mis en évidence une teneur moins significative en alumine (tableau I.4).

Réf.	Al	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	LOI
[15]	-	29.6	2	1.43	2.75	1.37	30.4	16.67	15.78	-
[19]	10	21.5	1.6	2.8	0.4	3.7	25.1	11.7	21.9	1.3
[27]	8.1	28.6	1.7	3.9	1.7	7.6	16.2	7.9	23.2	2.1

Tableau I.4 : Composition chimique des scories salines.

En conclusion, il s'avère que le composé majeur dans les scories d'aluminium blanches est l'aluminium métallique (Al) alors que l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) est le constituant majoritaire dans les scories noires. Les scories salines présentent la domination du KCl et du NaCl.

I.7 Composition cristallographique des scories d'aluminium

Les phases cristallines présentes dans les scories d'aluminium dépendent de la nature des matériaux sources, du processus de fusion de l'aluminium et du processus de récupération des scories. B.R. Mahinroosta et al. [28] ont réalisé des essais de diffraction des rayons X sur des scories d'aluminium noires. Les résultats obtenus (Figure I.5) ont montré que les scories contiennent principalement les phases suivantes : alumine (Al_2O_3), spinelle (MgAl_2O_4), quartz (SiO_2), nitrure d'aluminium (AlN) et villiaumite (NaF). En outre, il existe des oligo-éléments comme la diaoyudaoite ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), la fluorite (CaF_2), le sel (NaCl), la cryolite (Na_3AlF_6) et l'aluminium métallique comme composants mineurs.

Les phases suivantes : NaCl , NaF et CaF_2 , peuvent être, également, présentes et proviennent du flux de sel fondu utilisé dans le processus de fusion pour empêcher l'oxydation de l'aluminium dans une atmosphère réactive. La formation du NaF provient, également, de la décomposition thermique de la cryolite (Na_3AlF_6), qui est utilisé comme adjuvant pour réduire la température de fusion de l'alumine dans le processus d'extraction de l'aluminium métallique [9].

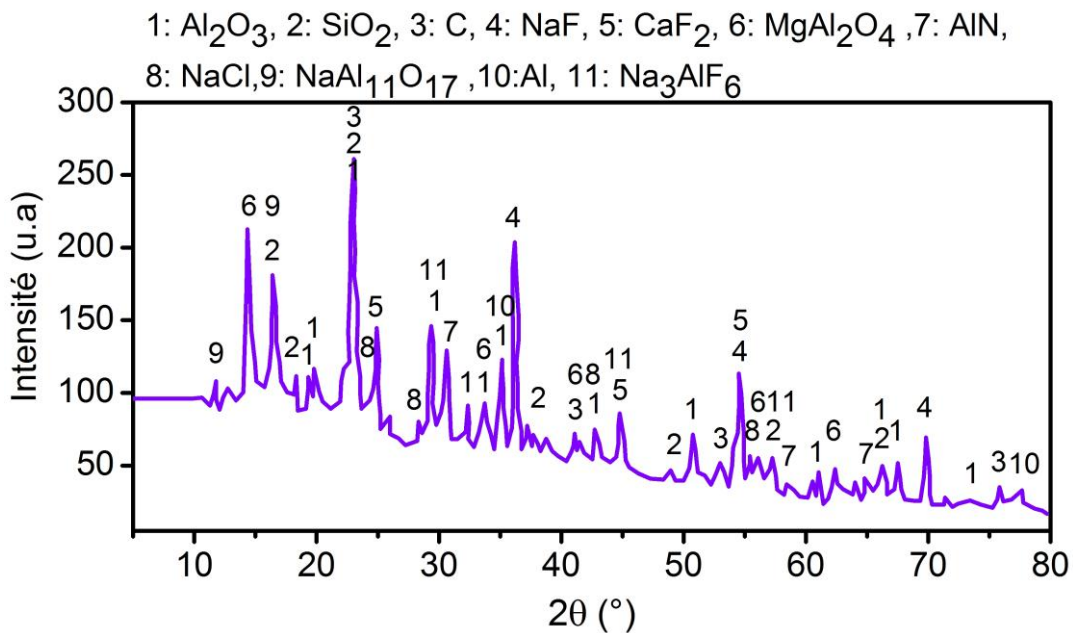


Figure I.5 : Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium noires [9].

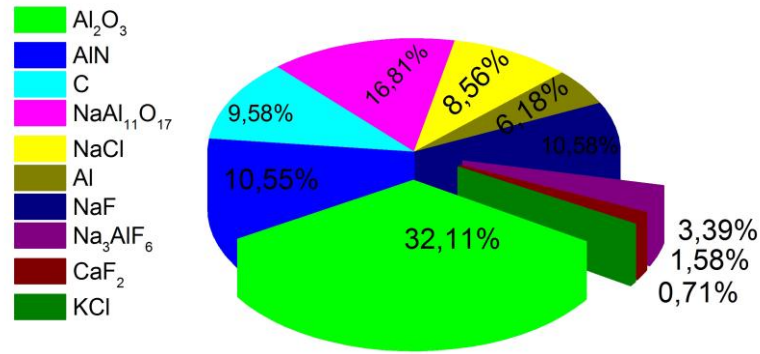


Figure I.6: Quantités des phases des scories noires [9].

Tsakiridis et al. [29] ont identifié six phases cristallines principales dans les scories blanches (Figure I.6) : le spinelle ($MgAl_2O_4$), le nitrure d'aluminium (AlN), l'alumine- β ($NaAl_{11}O_{17}$), l'oxynitrure d'aluminium (Al_5O_6N), le chlorure de sodium (NaCl) et le corindon (Al_2O_3). En outre, ils ont noté l'existence de certaines phases en tant que composants secondaires comme : l'hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$), le fluorure (CaF_2), la calcite ($CaCO_3$) et le chlorure de potassium (KCl). Le spinelle ($MgAl_2O_4$) est le résultat de la réaction entre l'aluminium métallique et le magnésium présents dans les déchets d'aluminium sous forme d'alliage, lors de processus de fusion. La présence de $CaCO_3$ doit être attribuée à la carbonisation partielle de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, précédemment formé lors de l'hydratation du CaO .

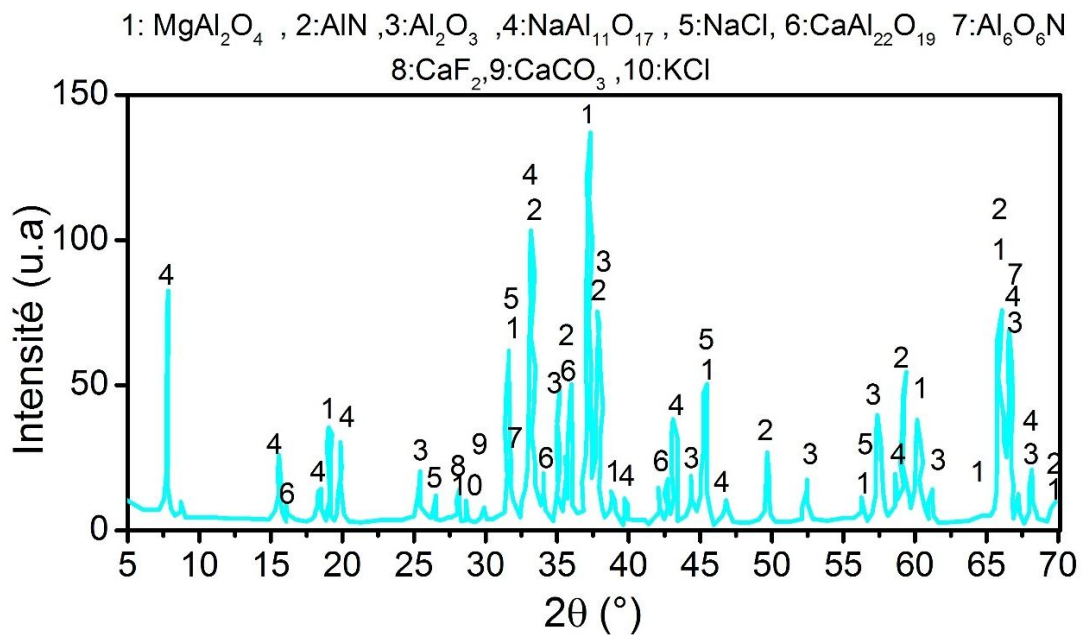


Figure I.7: Spectre de diffraction des rayons X des scories blanches [29].

Un exemple de l'analyse quantitative des phases présentes dans les scories blanches effectuée par la méthode semi-quantitative a donné les résultats présentés sur la figure I.7

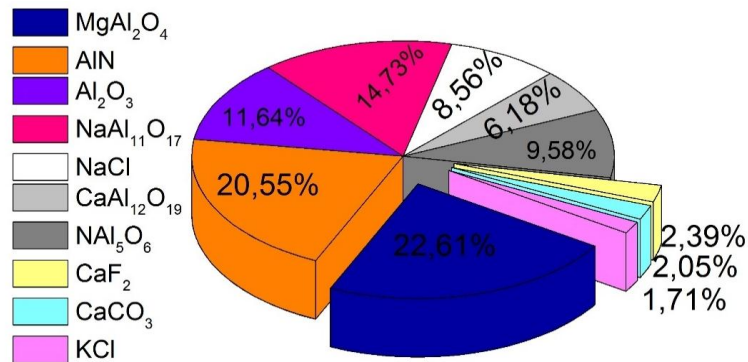


Figure I.8: Quantités des phases des scories blanches [29].

Les scories salines ont été également analysées par Beheshti et al. [30] par des essais de diffraction des rayons X (Figures I.8 et I.9). Ces scories sont essentiellement composées de : l'oxyde d'aluminium, les chlorures de sodium et de potassium et d'autres sels, le spinelle (MgAl₂O₄) et le nitrure d'aluminium (AlN).

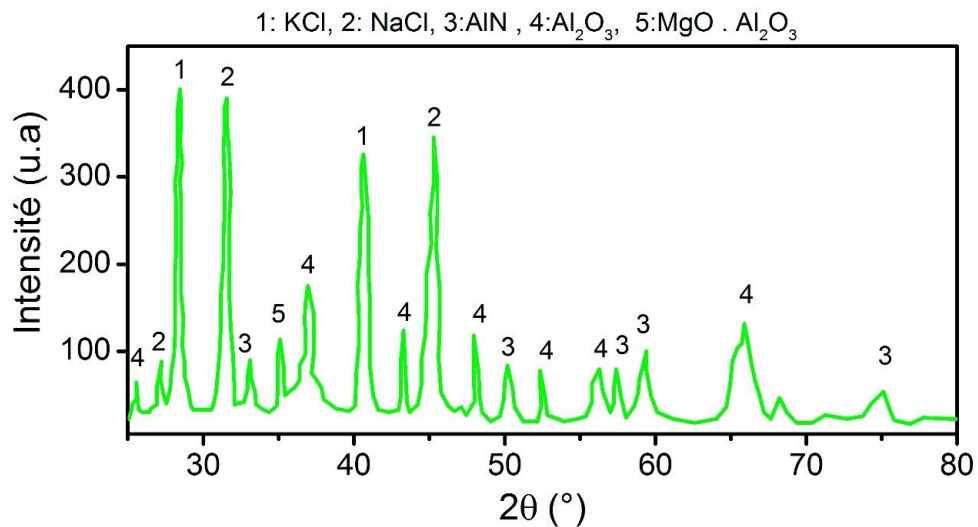


Figure I.9 : Spectre de diffraction des rayons X des scories salines [30].

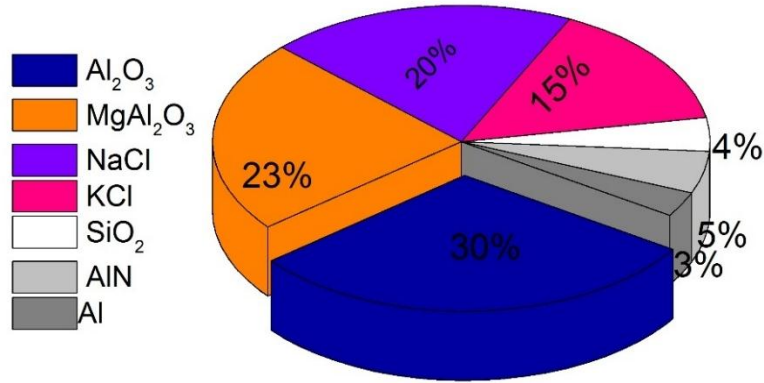


Figure I.10 : Quantité des phases présentes dans les scories salines [30].

I.8 Propriétés des scories d'aluminium

I.8.1 Granulométrie

Mailar et al. [25] et Banfredi et al. [31] ont effectué une analyse granulométrique des scories d'aluminium grossières avant et après une opération de concassage suivie d'une opération de broyage. Il a été constaté que 28,05% du volume est constitué de particules de taille supérieure à 2 mm. La figure I.10 montre la distribution granulométrique des particules tamisées de taille inférieure à 2mm. Il a été constaté que 65,23% du volume total est inférieur à 0,075 mm [28].

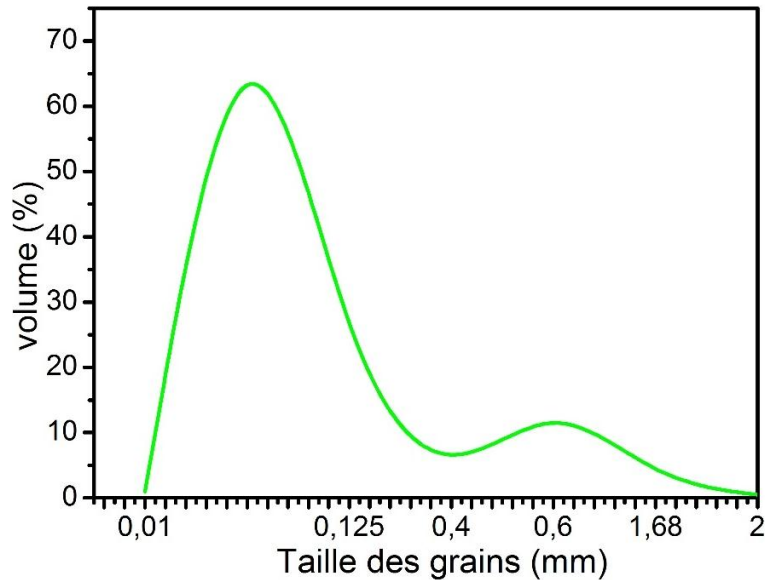


Figure I.11: Distribution granulométrique des scories broyées [25,31].

I.8.2 Densité apparente

La figure I.11 montre la masse volumique apparente des scories d'aluminium en fonction de la teneur en métal. La densité apparente des scories granulaires diminue à mesure que la teneur en métal augmente. La teneur en métal des scories dense dépasse, dans certains cas 70 % et la porosité est inférieure à celle des scories granulaires et qui diminue avec l'augmentation de la teneur en métal [25].

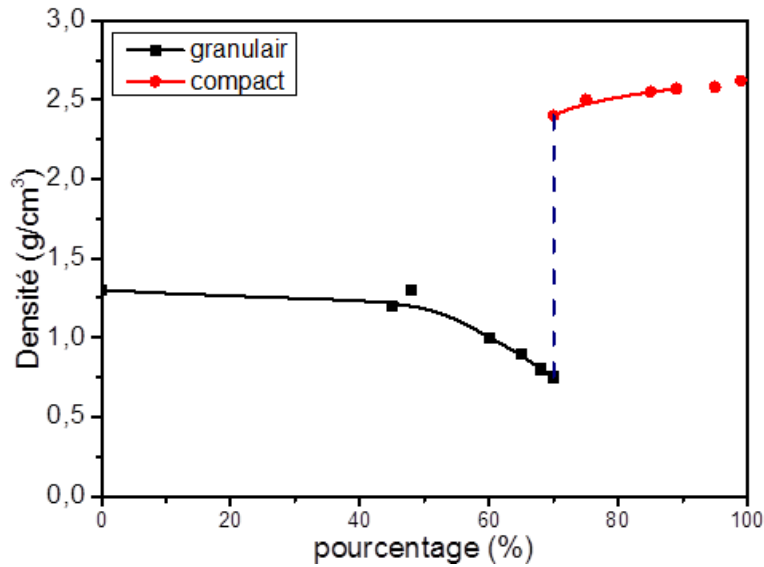


Figure I.12 : Densité apparente des scories en fonction de la teneur en Aluminium [24].

I.8.3 pH

Le pH est un bon indicateur de la nocivité des scories d'aluminium. Le test de lavage est réalisé en versant 100 g de scories dans 1000 ml d'eau distillée mise dans un récipient pour déterminer la teneur de sel et la quantité de gaz transformée dans les scories [29]. Le tableau I.5 présente le pH et les deux autres propriétés physiques des scories citées ci-dessus : la teneur de sel et la quantité de gaz transformée. Pour les scories granulaires, la valeur du pH varie entre 9.52 et 10.14.

Propriété	Scories granulaires	Scories compactes
pH	9.52-10.14	9.03-9.48
Quantité de sels (%)	0.18-6.21	0.01-0.03
Gaz Transformé (ml/g)	0.25-1.17	/

Tableau I.5 : Propriétés physiques des scories d'aluminium [29].

Pour l'élimination du sel contenu dans celles-ci (~6 %), il se produit une réaction entre les scories et l'eau ce qui va permettre de dégager certains gaz (1.17 ml/g). Pour les scories compactes la valeur du pH varie entre 9.03 et 9.48 et la quantité de sel est faible ce qui mène à une quantité des gaz transformée nulle.

I.9 Effet des scories d'aluminium sur l'environnement

Au cours des dernières décennies, les réglementations environnementales se sont concentrées sur l'élimination ou la réduction de la production de déchets, mais, aujourd'hui, il est devenu particulièrement important de protéger les ressources naturelles en gérant les ressources secondaires. Le tableau I.6 montre la répartition des différents déchets produits dans l'industrie de l'aluminium selon la classification des déchets, réalisée en Europe (directive européenne 2008/98 / CE) [32].

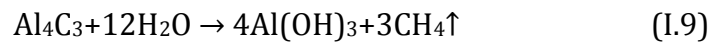
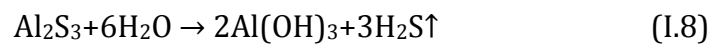
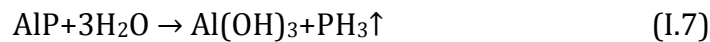
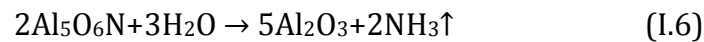
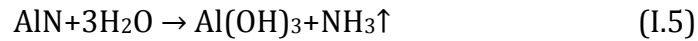
En effet, les scories d'aluminium sont considérées comme [33,34]:

- "hautement inflammable" (H3-A : substances et préparations qui libèrent des quantités dangereuses de gaz hautement inflammable au contact de l'eau ou de l'air humide).
- "irritant" (H4 : et substances ou préparations non corrosives Contact avec une utilisation prolongée ou répétée sur la peau pouvant provoquer une inflammation des muqueuses).
- "nocif" (H5 : substances et préparations nocives pour la santé en cas d'inhalation, d'ingestion ou de pénétration dans la peau et mettant en danger la santé).
- lixiviable "(H13 : jeter Substances et préparations qui ont une capacité après avoir laissé tomber une autre substance).

Par exemple, les scories d'aluminium peuvent contaminer les eaux souterraines, provoquant ou exacerbant la maladie d'Alzheimer, une irritation cutanée et des maladies pulmonaires [35,36].

Pour les raisons citées ci-dessus, de nombreux chercheurs à travers le monde ont étudié la possibilité de traiter les scories d'aluminium pour minimiser ou réduire leurs effets néfastes. Ces études misent la récupération des composants de valeur et la réduction du besoin de stocker ces substances dangereuses [35,36]. En matière de réaction chimique, les scories mises dans les lieux de stockage réagissent inévitablement avec l'eau, la vapeur ou l'humidité de l'air pour donner des produits gazeux. On estime

que chaque tonne de scories d'aluminium produit 12 tonnes métriques d'émissions gazeuses, dont certaines sont explosives, toxiques et odorantes [29,37,38]. Selon les réactions chimiques proposées ci-dessous (I. 5-9), les composés présents dans les scories (AlN , Al_4C_3 , AlP , Al_2S_3 et Al_5O_6N), sont lentement hydrolysés au contact de l'eau donnant lieu à des vapeurs gazeuses d'ammoniac, de phosphine, de sulfure d'hydrogène et de méthane [20,39,40].



En cas de mauvaise manipulation, le sol contamine l'eau et le pH s'élève. La figure I.12 montre les différentes pollutions (Solide, liquide, gazeuse) pouvant avoir lieu par les scories d'aluminium.

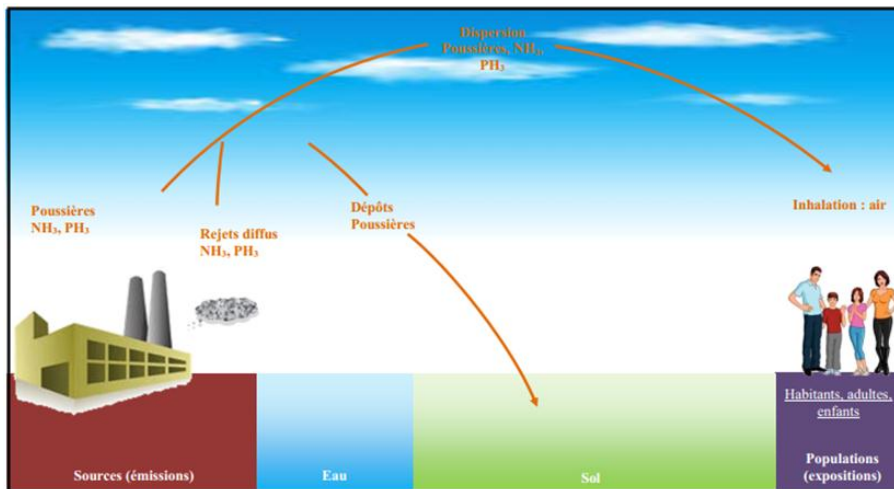


Figure I.13 : Schéma de la pollution de l'environnement par les scories d'aluminium [12].

CHAPITRE. II

Traitement chimique des scories d'aluminium

II.1 Traitement par l'eau

Les traitements conventionnels des scories d'aluminium comprennent les traitements mécaniques (concassage, tamisage) pour récupérer le métal et le traitement à l'eau pour dissoudre les sels solubles dans l'eau tels que KCl et NaCl, qui sont utilisés dans les scories dans le processus de récupération de l'aluminium. Le traitement par l'eau mène à la récupération de sels (NaCl et KCl) et de certains gaz tels que, CH₄, NH₃, PH₃, H₂, H₂S,... etc.

II.1.1 Récupération du NaCl et du KCl

Lorsque les scories d'aluminium sont en contact avec l'eau, elles réagissent avec celle-ci et émettent des gaz explosifs nocifs et dangereux, tels que NH₃, CH₄, PH₃, H₂, H₂S, etc. Le protocole de lavage à l'eau proposé par Das et al. [37] a montré l'effet du temps et de la température comme paramètres de l'essai sur le rendement de l'opération. Le temps de lavage a été varié de 1 à 24 heures. Après 1 heure, à la température ambiante, ils ont obtenu environ 65% du sel total des scories. Le prolongement de l'essai à 24 heures n'avait pratiquement pas d'effet notable. Cependant, le résidu obtenu après 1 heure a été lavé avec de l'eau fraîche pendant 1 heure, et le taux de récupération du sel a été augmenté d'environ 5 à 7% [37]. Afin d'améliorer l'efficacité de la récupération du sel, un lavage des scories a été, ensuite, effectué à 80±2 °C. Il a été observé que le rendement de récupération du sel a pu être augmenté à environ 90%. Par conséquent, dans un lavage en deux étapes à 80 °C, la récupération des sels est presque totale (~100%). La figure II.1 montre le spectre de DRX des résidus obtenus après étuvage de la solution obtenue après lavage des scories et qui met en évidence la formation des cristaux de KCl et de NaCl.

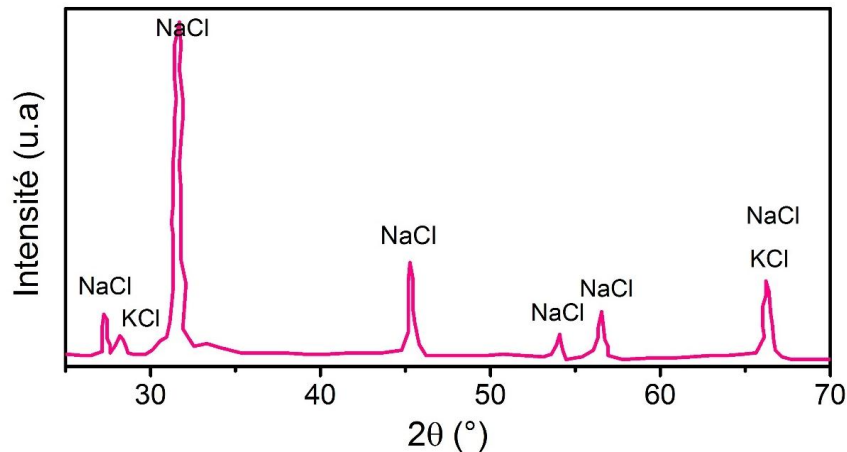


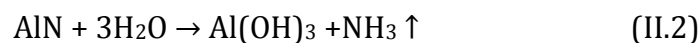
Figure II.1 : Spectre DRX du résidu récupéré après séchage de la solution de lavage.

II.1.2 Gaz produits

Les composés réactifs (AlN , Al_4C_3 , Al_2S_3 , AlP) présents dans les scories d'aluminium entrent en contact avec l'eau et produisent un mélange gazeux [5,11].

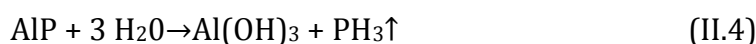
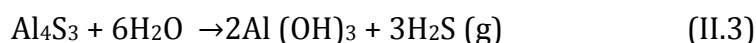
II.1.2.1 Gaz NH_3 , NH_4 , H_2S , PH_3

La réaction du nitrure d'aluminium avec son milieu dépend du pH. Dans des conditions alcalines, les produits de la réaction sont l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) :



Le nitrure d'aluminium peut également réagir avec l'eau pour produire l'oxyde d'aluminium et le gaz d'ammoniac (NH_3) qui sont facilement solubles dans l'eau, augmentant simultanément la valeur du pH jusqu'à 9 ou plus. Généralement, l'odeur ammoniacque (NH_3) à proximité du tas des scories d'aluminium indique que l'environnement est alcalin [11].

L'hydrolyse du sulfure d'aluminium (Al_4S_3) peut également générer de l'hydrogène sulfuré alors que le phosphore d'aluminium (AlP) génère le phosphine (PH_3) [41,42]:



II.1.2.2 Hydrogène (H₂) et méthane (CH₄)

En raison de la réelle préoccupation pour l'écologie humaine, l'utilisation de l'hydrogène comme carburant est, actuellement, fortement soutenue [1,2,43]. L'hydrogène en plus du méthane est des produits gazeux qui peuvent être obtenus à partir des scories d'aluminium. Bien que la quantité de gaz produite soit faible et que son utilité économique ait été remise en question, des recherches récentes se sont concentrées sur la pleine utilisation des scories d'aluminium et de ses résidus ce qui peut en faire une source potentielle de ces gaz dans diverses applications. C'est un défi de produire de l'hydrogène sans utiliser de combustibles fossiles tout en minimisant les émissions de CO₂.

Afin d'augmenter la quantité de production d'hydrogène, la surface des particules doit être aussi grande que possible. Selon David et al. [44], les scories d'aluminium doivent être broyées à moins de 45 µm pour produire de l'hydrogène très efficacement. L'augmentation de la température de réaction conduit à une production de gaz plus élevée, et comme la réaction est exothermique, l'efficacité du système peut être améliorée sans chauffage externe, de sorte que le NaOH et le KOH peuvent être ajoutés au système en tant que catalyseur. Les réactions impliquées sont les suivantes :



Le tableau II.1 présente quelques techniques brevetées avec les réactions et les gaz produits.

N	Reaction	Gaz produit	Référence
1	Décomposition de Al ₄ C ₃ et AlN	H ₂ , NH ₃ , CH ₄	Huckabay et al. [45]
2	Décomposition de Al ₄ C ₃ et AlN	H ₂ , NH ₃ CH	Reynolds et al. [46]
3	Décomposition de Al ₄ C ₃ et AlN	H ₂ , NH ₃ CH ₄	Huckabay et al. [47]

Tableau II.1 : Différentes réactions de production des gaz à partir des scories d'aluminium.

II. 2 Traitement des scories d'aluminium par l'hydroxyde de sodium (NaOH)

Le processus de lixiviation alcaline est basé sur la dissolution de l'aluminium (Al) et de l'alumine (Al_2O_3) dans une solution forte, généralement à base d'hydroxyde de sodium à des pressions atmosphériques pour la formation d'aluminate de sodium. L'aluminium peut ensuite être extrait sous forme d'hydroxyde d'aluminium par un procédé de cristallisation-précipitation. Dans l'étape finale, l'alumine alpha peut être produit par calcination d'hydroxyde d'aluminium à haute température [29,48-51].

Park et al. [52] a traité les scories d'aluminium avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) et a pu extraire l'aluminium sous forme d'aluminate de sodium puis a précipité, par la suite, l'hydroxyde d'aluminium. Le précipité a été traité thermiquement pour récupérer les métaux sous forme d'oxydes destinés à fabriquer des réfractaires. En 2003, El-Katatny et al. [48] ont décrit un procédé de récupération de l'hydroxyde d'aluminium, en traitant les scories d'aluminium avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). L'hydroxyde d'aluminium synthétisé a été ensuite traité thermiquement à 600 °C pour produire l'alumine la plus réactive γ - Al_2O_3 . En 2005, Lucheva et al. [49] ont décrit un procédé similaire à celui de Bayer pour la récupération de l'hydroxyde d'aluminium à partir des scories d'aluminium noires. Ils ont effectué une dissolution des scories dans une solution de NaOH-10 %, à température ambiante pendant 2 h et du dioxyde de carbone a été injecté dans la solution de lixiviation pour précipiter l'hydroxyde d'aluminium. Dans un autre travail, Tsakiridis et al. [29] ont proposé une méthode hydrothermale de recyclage de l'aluminium et de l'alumine. Le processus adopté comporte quatre étapes principales (figure II.2) :

1) broyage des scories noires par un concasseur à mâchoires en particules de moins de 1 mm et séparation de l'aluminium métallique récupéré par tamisage.

2) broyage à billes du reste des scories à des tailles inférieures à 100 μ m et récupération de l'aluminium métallique restant.

3) récupération des sels solubles à pression atmosphérique par lavage des scories avec de l'eau à 90 °C.

4) récupération de l'aluminium à haute pression et température à 240 °C à l'aide d'une solution de soude (NaOH).

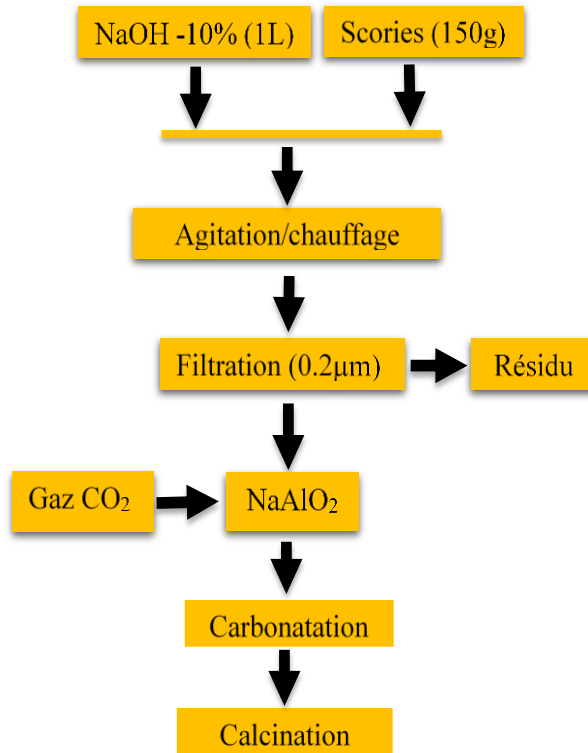
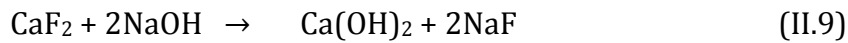
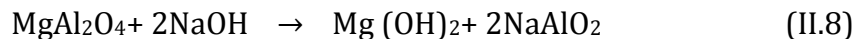
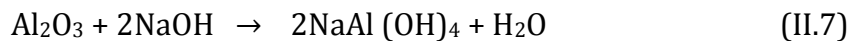


Figure II.2 : Protocole proposé par Tsakiridis pour la lixiviation par NaOH des scories d'aluminium [29].

En 2009, Miskufova et al. [53] ont effectué une étude pour récupérer l'aluminium sous forme d'hydroxyde d'aluminium et d'oxyde d'aluminium pour une éventuelle utilisation comme support de catalyseur ou comme absorbeur dans l'industrie du traitement de l'eau. Les réactions ayant lieu entre les scories d'aluminium et le NaOH ont été décrites par les mêmes auteurs comme suit [1,49,53].



II.2.1 Effet des divers paramètres de traitement par NaOH

A travers de nombreux travaux de recherche pour étudier l'influence des différents paramètres du processus de traitement par NaOH, il a été signalé l'influence de quatre paramètres majeurs, à savoir : la concentration en NaOH de la solution de lixiviation, la température et le temps de lixiviation et le rapport solide/liquide.

II.2.1.1 Effet de la température et du temps de lixiviation

Tsakiridis et al. [54] ont effectué une étude sur la récupération de l'aluminium sous forme d'aluminate de sodium à partir des scories d'aluminium noires par traitement avec NaOH à haute pression (2.5 Par) et ont mis en évidence l'effet de la température de lixiviation. Les expériences de lixiviation alcaline ont été réalisées dans un autoclave de volume 600 ml. Il a été constaté que la température de traitement est un facteur d'importante influence sur le taux de lixiviation. Comme on peut le voir sur la figure II.3, une augmentation de la température dans le domaine 160 à 240 °C entraîne une augmentation de la teneur en aluminium dans la solution alcaline. L'élévation de la température à 260 °C n'entraînera pas de lixiviation supplémentaire de l'aluminium, indiquant que le système a atteint l'équilibre. Par conséquent, T=240 °C a été adoptée comme température de lixiviation optimale. Dans tous les cas, la vitesse d'extraction est relativement élevée et la réaction de dissolution peut être achevée en moins de 2 heures. la récupération maximale obtenue après lixiviation avec 260 g / l de NaOH à 240 °C pendant 100 min est de 57,5%, ce qui est comparable à la bauxite typique [29].

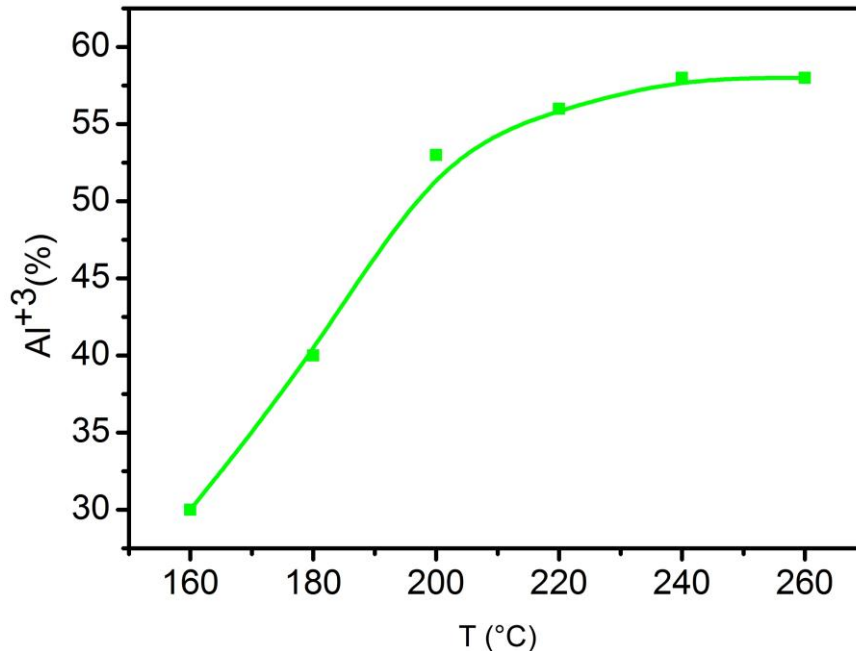


Figure II.3 : Effet de la température sur le processus de lixiviation [29].

Miskufova et al. [53], ont étudié l'influence du temps sur le processus de lixiviation, pour différentes concentrations (C=1 à 20 %). Les autres conditions ont été maintenues constantes (S/L=5 g/500 ml, t=2 h). D'après les résultats (Figure II.4), il apparait que la

vitesse de lixiviation est très rapide et la réaction s'achève en 60 minutes. Après cela, le taux d'extraction semble être invariable [53].

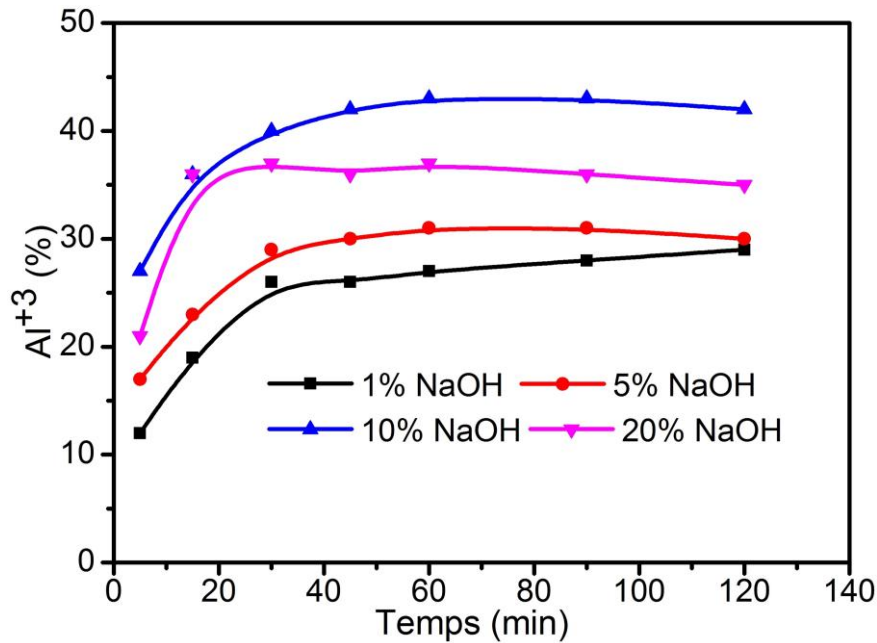


Figure II.4 : Influence du temps sur le procédé de lixiviation [53].

II.2.1.2 Effet de la concentration en NaOH

Dans le travail de Tsakiridis et al. [29], la lixiviation des scories d'aluminium préalablement lavées à l'eau a été effectuée sous pression (0.5 -2.5 bar) dans des solutions de soude ayant une concentration variant jusqu'à 280 g/l (Figure II.5). Le taux de récupération de l'aluminium peut atteindre 53 % à environ 260 g/l. Au-delà, au fur et à mesure que la concentration de NaOH augmente, le taux d'extraction de l'aluminium restera approximativement constant. Par conséquent, la concentration 260 g/L de NaOH a été choisie par ces mêmes auteurs comme concentration alcaline optimale pour l'extraction de l'aluminium [29].

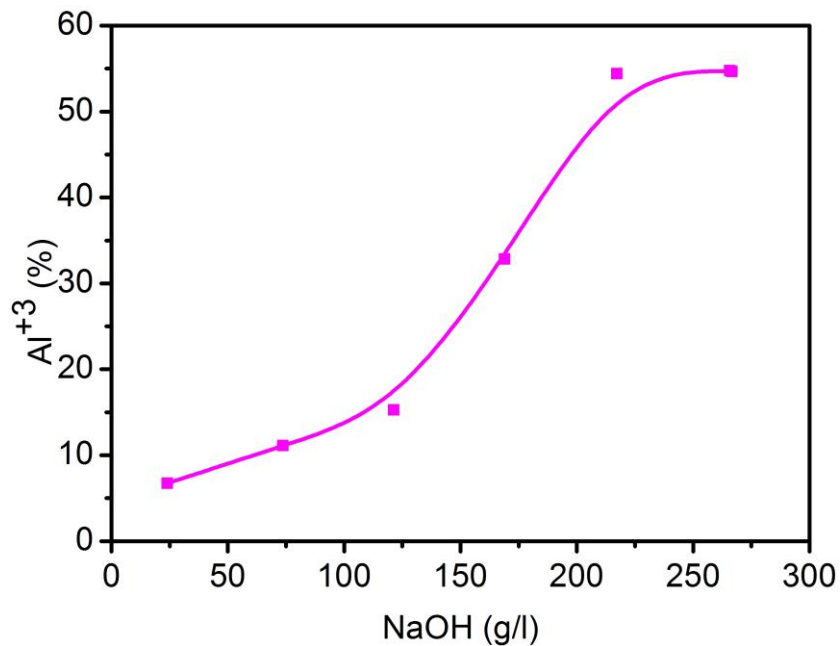


Figure II.5 : Influence de la concentration du NaOH sur le taux d'extraction de Al³⁺ [55].

II.2.1.3 Effet du rapport solide/liquide

Dans une étude de Miskufova et al. [53], le rapport solide/liquide a été varié (1/100, 1/25, 1/17, 1/10) dans un milieu alcalin à une concentration de 10% NaOH et deux températures différentes (20 °C et 40 °C). La figure II.6 montre qu'à une température de traitement de 20 °C, le taux d'extraction est très faible, seulement 20 %, et pour différents rapports S/L, le taux d'extraction est presque constant. Lorsque la température de réaction a augmenté à 40 °C, le taux d'extraction a augmenté de manière significative de 33 % avec le rapport S/L.

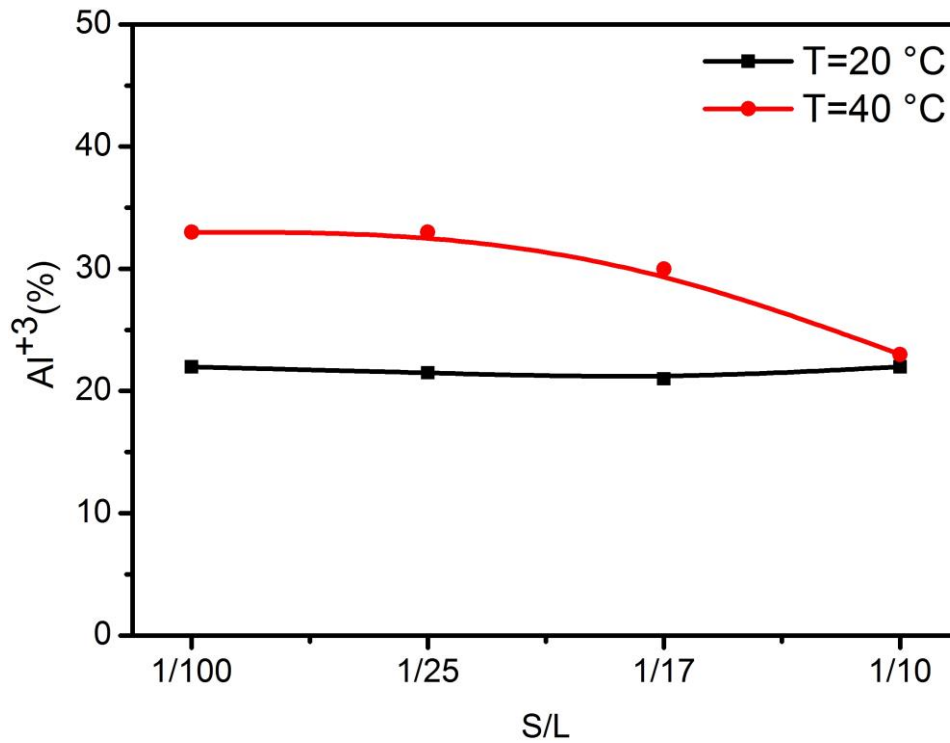


Figure II.6 : Influence de la quantité des scories sur l'extraction d'Aluminium dans NaOH à 10% à 20 °C et 40 °C [53].

En conclusion, la lixiviation des scories d'aluminium peut être conduite par l'utilisation de solution alcaline telle que l'hydroxyde de sodium (NaOH) dont l'étude de son utilisation a été bien investiguée. Le tableau II.2 montre deux exemples des travaux de recherche effectués par cette base.

Type des scories	Taille d ₅₀	concentration de NaOH	Matériaux récupérée	T (°C)/t (h)	Chercheurs
Blanche	100 µm	(180-280) (g/l)	Al (57.5%)	(160-260)/2	Tsakiridis et al. [55]
Saline	2 mm	(16%)	Al ₂ O ₃ (42.9%)	25-60/4	Bruckard et al. [56]

Tableau II.2 : Traitement des scories d'aluminium par l'hydroxyde de sodium (NaOH).

II. 3 Traitement des scories par l'acide chlorhydrique (HCl)

Gonzalo et al. [18] et Sarker et al. [57] ont étudié l'extraction de l'alumine à partir des scories d'aluminium par la dissolution des scories d'aluminium noires dans l'acide chlorhydrique (HCl). Une quantité de 25 mg de poudre des scories de granulométrie inférieure à 45 µm a été mise dans un réacteur en verre contenant 500 ml d'acide chlorhydrique (1-6 mol/l), placé sur un agitateur magnétique chauffant.

L'essai a été effectué à différents temps (15 à 240 min) et à différentes températures (25 à 100 °C). La solution obtenue a été filtrée pour éliminer les substances non dissoutes. La précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ a été effectuée par ajout de 5 % de solution NaOH. La Figure II.7 résume les étapes suivies par Gonzalo et al. [18] pour la production de l'alumine (Al_2O_3) à partir des scories d'aluminium par lixiviation à l'acide HCl.

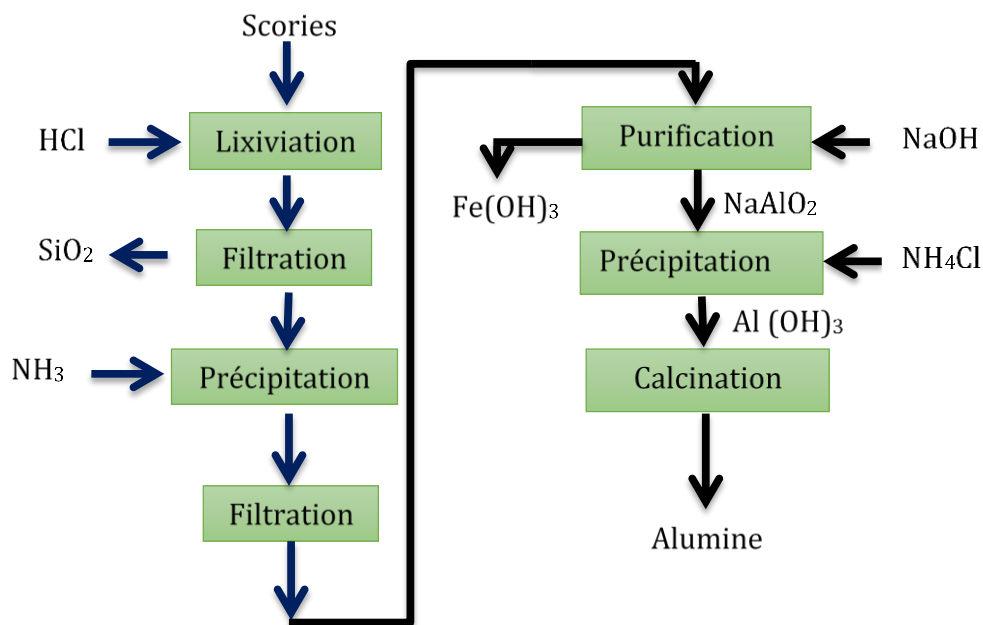
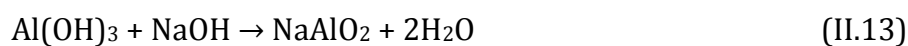
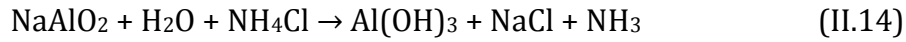


Figure II.7 : Etapes suivies par Gonzalo et al. [18] pour l'extraction de l'alumine.

Les réactions chimiques mises en jeu durant la lixiviation des scories par l'acide chlorhydrique (HCl) sont résumées comme suit [57]:





II.3.1 Effet des divers paramètres de lixiviation par HCl

II.3.1.1 Effet de la température de lixiviation

La température de traitement des scories d'aluminium par HCl joue un rôle important dans la récupération de l'alumine. Dans le travail de Sarker et al. [57], différentes températures de lixiviation ont été essayées (25, 50, 75, et 100 °C). Les résultats obtenus et présentés dans la Figure II.8, indiquent que le taux d'extraction de l'oxyde d'aluminium augmente de façon significative avec la température. Les taux d'extraction ont été trouvés respectivement 51 %, 55 %, 62 % et 71 % ce qui suggère que le taux d'extraction maximal (71 %) peut être obtenu par la température de lixiviation $T=100\text{ °C}$ [57].

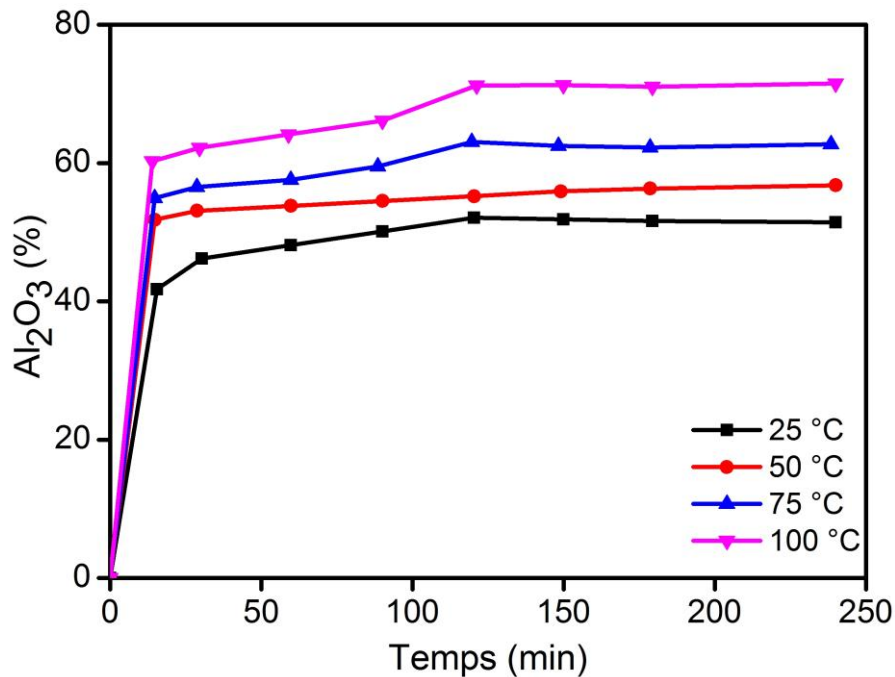


Figure II.8 : Effet de la température de lixiviation sur le taux d'extraction de l'alumine [57].

II.3.1.2 Effet du temps et de la concentration de l'acide HCl

Sarker et al. [57] ont étudié la lixiviation des scories d'aluminium au cours du temps par l'acide HCl ayant différentes concentrations (1, 2, 4, 6 mol). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.9. Il est évident que le taux d'extraction de

l'alumine augmente avec le temps et atteint un palier après 1 heure [57]. La concentration quant à elle influence fortement le taux d'extraction de l'alumine. Le taux d'extraction maximal (51 %) a été obtenu avec une concentration moyenne 4 mol/L. Au-delà, le taux d'extraction d'alumine reçoit une certaine diminution. Il semble que les taux de passage des ions Al^{3+} du solide à la solution augmentent avec l'augmentation de la concentration d'acide et la libération des ions hydrogène H^+ . L'augmentation de la concentration au-delà de 6 mol/L, engendre un blocage de la libération de H^+ par une barrière liquide des ions Al^{3+} . Ce phénomène a été précédemment observé par plusieurs chercheurs [56,58].

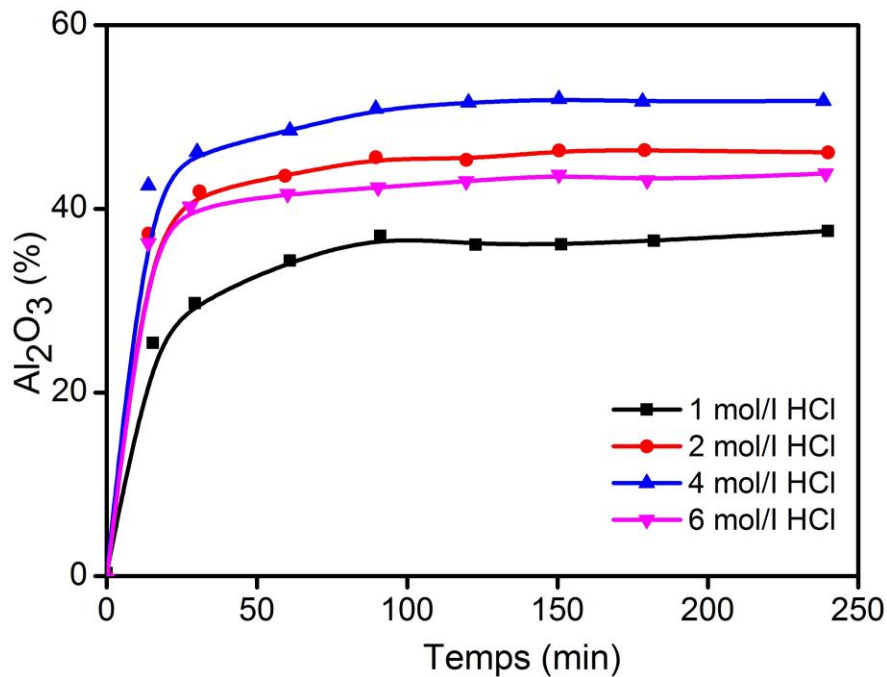


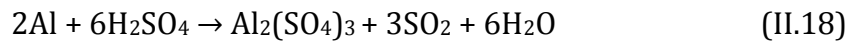
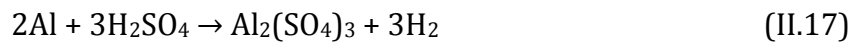
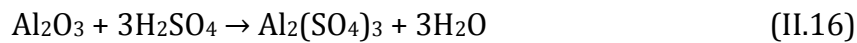
Figure II.9 : Effet de la concentration de l'acide et du temps de réaction sur le taux d'extraction de l'alumine [57].

II.4 Traitement des scories par l'acide sulfurique (H_2SO_4)

Nombreuses études [12,37,54,59,60] ont été consacrées au traitement des scories d'aluminium par l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour produire du sulfate d'aluminium ($Al(SO_3)_4$) et du sulfate ammonium d'aluminium $(NH_4)Al(SO_4)_2$. Dans la plupart des travaux [12,37,54,59], le sulfate d'aluminium extrait contenait diverses impuretés. Amer et al. [61] ont pu produire deux types de sulfates d'aluminium en divisant le processus de lixiviation des scories d'aluminium en deux étapes. Dans la première étape, un traitement a été effectué avec du H_2SO_4 dilué (5-12,5%) pour éliminer les impuretés et dans la deuxième étape, de l'alumine pure (Al_2O_3) a été récupérée après une deuxième

dissolution dans de l'acide sulfurique concentré (30-40 %). La lixiviation de l'alumine dans l'acide sulfurique est une opération complexe et relativement intéressante.

L'augmentation de l'activité des protons ou de l'acidité entraîne une augmentation de la dissolution. Cependant, une augmentation de la concentration en ions sulfate ou de la concentration en acide sulfurique entraîne une diminution de la vitesse de dissolution due à la précipitation du sulfate d'aluminium [61]. Das et al. [37] ont, également, étudié le traitement des scories d'aluminium par l'acide sulfurique. Des fractions de taille inférieure à 850 µm ont été soumises au traitement. Le sulfate d'aluminium est produit conformément aux réactions suivantes :



David et al. [12] ont pu synthétiser une alumine d'une pureté supérieure à 99 % à travers une lixiviation par l'acide H_2SO_4 ayant une concentration de 15 % à $T = 90^\circ\text{C}$ pendant 5 h avec un rapport $S/L = 1/12$. De même, par l'utilisation de l'acide sulfurique comme agent lixiviation, How et al. [62] ont pu synthétiser l'alumine gamma très redoutable, en mettant 50 g des scories lavées dans 200 ml de H_2SO_4 (2 mol), pendant 1 h, à la température $T = 70^\circ\text{C}$. L'alumine synthétisée possède une taille de cristallites de 5 nm et une surface spécifique comprise entre 111 et 128 m^2/g .

Par ailleurs, Mahinroosta et al. [28] ont développé un procédé de préparation du chlorure d'aluminium par un processus contenant les étapes suivantes :

- a) lixiviation des scories avec l'acide H_2SO_4 ,
- b) hydro chloration par HCl pour former des précipités contenant du chlorure d'aluminium
- c) conversion du chlorure d'aluminium en alumine par l'hydroxyde de potassium (KOH).

II.4.1 Modèle du processus de lixiviation par H₂SO₄

Le processus de lixiviation des scories d'aluminium par l'acide sulfurique peut être divisé en plusieurs étapes (figure II.10) [60] :

1. Diffusion : la solution d'acide sulfurique diffuse progressivement vers la surface des scories d'aluminium.
2. Réaction chimique : la solution d'acide sulfurique réagit progressivement de la surface vers le cœur des particules de scories d'aluminium.
3. Le sulfate d'aluminium issu de la réaction forme une barrière entre les particules des scories et la solution d'acide.

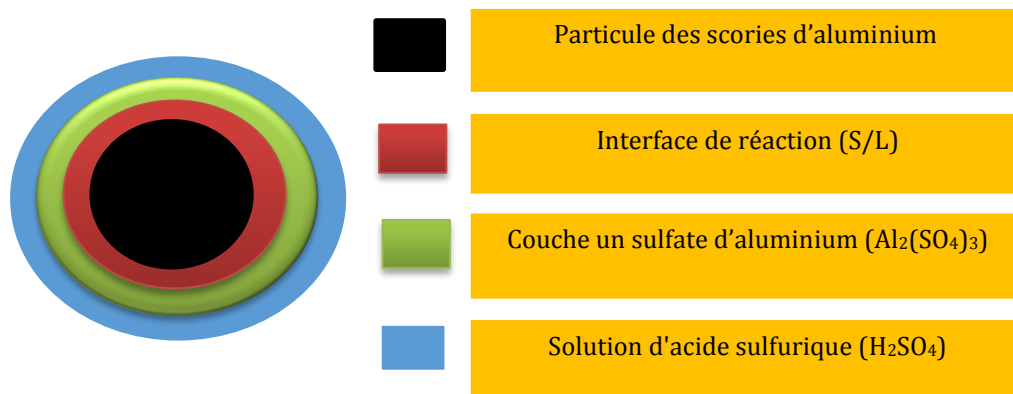


Figure II.10 : Schéma du processus de lixiviation par H₂SO₄ [60].

II.4.2 Effets des divers paramètres de lixiviation

Dans plusieurs études [12,37,60,63,64], la lixiviation des scories d'aluminium par l'acide sulfurique a été examinée et l'évaluation de certains paramètres a été mise en évidence (taille des particules, température, temps et concentration de la solution).

II.4.2.1 Effet de la température de lixiviation

La figure II.11 montre trois courbes de la cinétique de lixiviation réalisée à trois températures différentes. Il apparaît que la quantité d'aluminium récupéré augmente au cours de l'essai c'est-à-dire avec le temps. La quantité finale d'aluminium récupéré après achèvement de la réaction augmente avec la température lixiviation. La quantité

d'aluminium récupérée après 4 heures à 90 °C (~50%) était environ 2.5 fois supérieure à celle récupérée à 50 °C après le même temps de lixiviation [12].

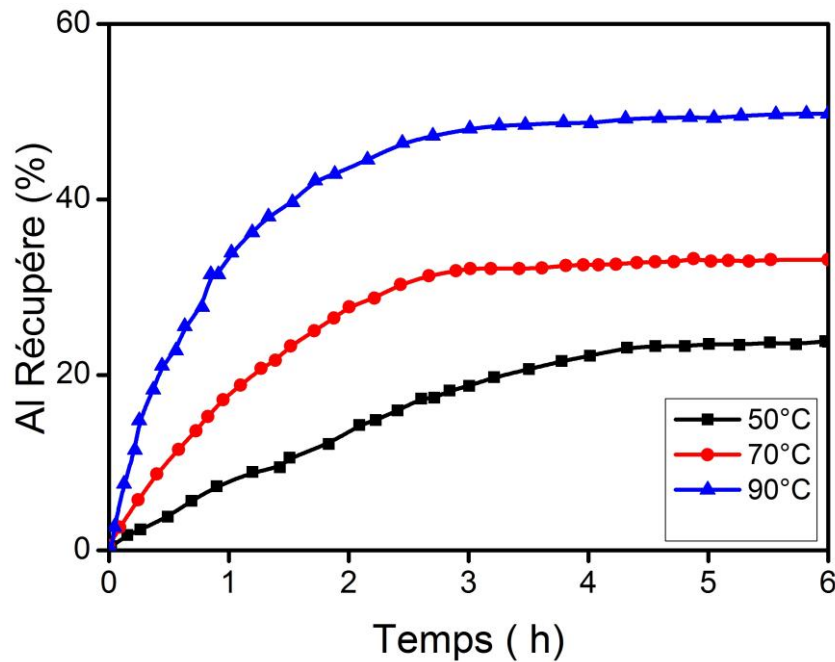


Figure II.11 : Aluminium récupéré au cours de l'essai de lixiviation par H_2SO_4 , pour différentes températures [12].

II.4.2.2 Effet du temps de lixiviation et de la concentration de l'acide H_2SO_4

Des essais de lixiviation ont été menés par Zheng et al. [60] dans les conditions de traitement suivantes : température ambiante (25 °C), rapport liquide/solide (1/5) et des concentrations en acide sulfurique entre 0.5 et 2.5 mol/l. La figure II. 12 montres le taux de lixiviation au cours du temps pour les différentes concentrations. Le taux de lixiviation de l'aluminium augmente progressivement avec le temps et atteint un plateau après approximativement 120 min. Avec l'augmentation progressive de la concentration en acide, le taux d'extraction reçoit une nette amélioration. Lorsque la concentration en acide sulfurique augmente, la vitesse de dispersion des ions H^+ augmente et la concentration des ions H^+ au contact des particules de scories d'aluminium augmente aussi. Lorsque la concentration en acide sulfurique sa rapproche de 2,5 mol/L, les ions Al^{3+} ont un effet protecteur sur la dispersion des ions H^+ et affectent ainsi le processus de réaction. De plus, l'augmentation de la concentration en acide sulfurique entraînera une diminution de

l'humidité de la solution réactionnelle, ce qui peut entraîner une diminution de la vitesse de réaction [12,37,60].

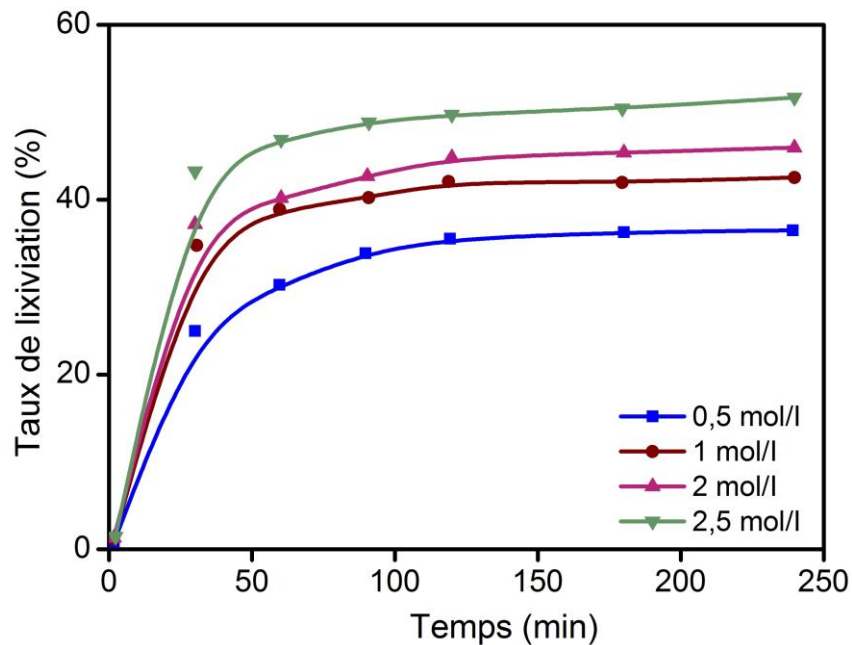


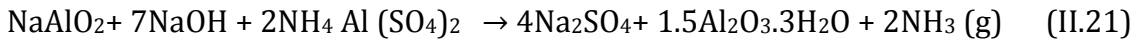
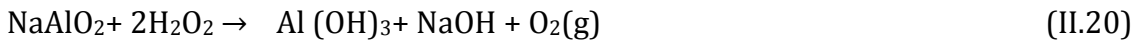
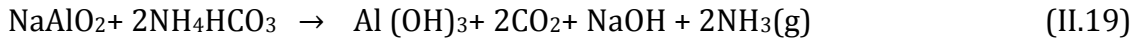
Figure II.12 : Influence du temps et de la concentration de l'acide H_2SO_4 sur le taux de lixiviation [60].

II.5 Précipitation des solutés

Pour la précipitation de l'alumine à partir de la solution de lixiviation, on peut utiliser plusieurs agents chimiques (bases dans le cas de lixiviation par l'acide et acide dans le cas de lixiviation par base) tels que :

- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).
- Bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3).
- L'Ammonium Sulfate d'aluminium ($NH_4Al(SO_4)_2$).
- Gaz carbonique (CO_2).
- L'acide hydrochlorique HCl.

Dans le cas de la lixiviation par la base NaOH, l'hydroxyde d'aluminium est obtenu par la réaction entre l'aluminate de sodium et l'agent précipitant selon les réactions suivantes :



Le tableau II.3 montre les résultats des essais de précipitation utilisant la solution d'aluminium pur. Il a été démontré que l'efficacité de la précipitation peut être atteinte dans presque tous les cas. Pour les poudres précipitées avec NH_4HCO_3 , l'efficacité de précipitation est de 99,4%, pour les poudres précipités avec H_2O_2 , l'efficacité de précipitation est de 100 % [49].

Essai de précipitation	Rendement de précipitation (%)
NH_4HCO_3 (100 ml) dissoute dans 50 ml de H_2O , pH final 9.5	99.4
NH_4HCO_3 (200 ml) dissoute dans 30 ml de H_2O , pH final 10	98.87
30% de H_2O_2 (62,8 ml), pH final 10	100
30% H_2O_2 (144ml), pH final 10	98.34
12,11 g de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ dissoute dans 50 ml de H_2O , pH final 10.5	100

Tableau II.3 : Agent précipitant et efficacité de la précipitation dans le cas de la lixiviation par NaOH [53].

II.6 Calcination des précipités

Tout type de lixiviation, que ce soit alcaline ou acide conduira à des produits intermédiaires (hydrates, sulfates, chlorures...) qui doivent être soumis à la calcination pour donner de l'oxyde d'aluminium. Certains travaux de recherche ont mis l'accent sur l'effet de la température de calcination [18,57]. La figure. II.13 montre les spectres DRX d'un gel d'hydroxyde d'aluminium obtenu par lixiviation à l' HCl et précipitation par NH_4Cl et les phases développées après calcination à différentes températures. Le spectre du gel calciné à 100 °C montre la présence de la Bayerite et la Gibbsite. La calcination à 1000 °C pendant 2 h a mené à la formation de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. A 1200 °C, apparait la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. La calcination à 1400 °C mène à la transformation complète en la phase la plus stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18,57].

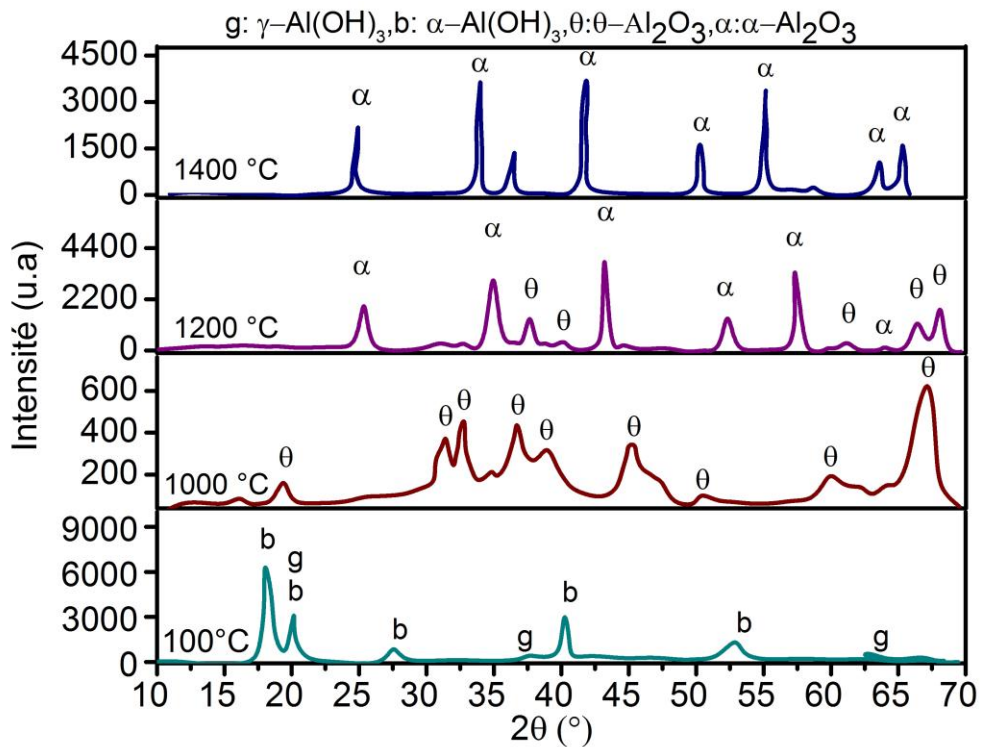


Figure II.13 : Spectres DRX du gel précipité et calciné à différentes températures [57].

Le tableau II.4 récapitule les résultats de l'effet de la température de calcination sur les phases obtenues et sur les systèmes cristallins avec la taille des cristallites développées. On peut observer que les dimensions des cristallites sont de l'ordre du nanomètre et augmentent régulièrement avec la température de calcination.

T (°C)	Phase développée	Formule	Système cristallin	Taille des cristallites (nm)
100	Bayerite	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Hexagonal	--
	Gibbsite	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Monoclinique	--
1000	Thêta alumine	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Monoclinique	9.48
1200	Alumine alpha (73%)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Rhomboèdre	24.60
	Alumine theta (27%)	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Monoclinique	14.37
1400	Alumine alpha	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Rhomboèdre	30.38

Tableau II.4 : Influence de la température de calcination sur les phases développées [18,57].

CHAPITRE. III

Alumine et Spinnelle

Les deux phases importantes qui peuvent être extraites des scories d'aluminium sont l'alumine et le spinelle.

III.1 Alumine

L'alumine de formule chimique Al_2O_3 (également appelée oxyde d'aluminium) est le deuxième oxyde métallique le plus important de la croûte terrestre après la silice [65]. Elle cristallise sous différentes formes, l'une stable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), les autres métastables (γ , δ , θ , κ , ϵ , η , χ) et existe, aussi, à l'état amorphe. Les phases métastables sont considérées comme des alumines de transition à basse température. L'alumine est une céramique largement utilisée grâce à l'association de bonnes propriétés (résistance mécanique, dureté élevée, résistance à la corrosion, stabilité thermodynamique, etc.). L'abondance relative et le coût bas de la matière première sont avantageux pour les applications commerciales. Parmi les nombreuses applications technologiques, l'alumine est utilisée comme matériau de structure et réfractaire, dans le domaine de l'électronique et l'électrotechnique, support catalytique ... etc [66].

III.1.1 Structure cristallographique

L'alumine alpha est d'une structure rhomboédrique qui peut être décrite comme un assemblage hexagonal compact d'atomes d'oxygène, dans lequel les atomes d'aluminium occupent deux positions dans les trois octaèdres, comme le montre la figure III.1 [67].

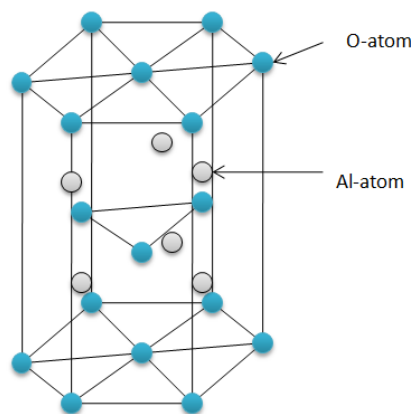


Figure III.1 : Structure hexagonale de l'alumine alpha [67].

La structure de l'alumine métastable se présente en deux types : dans lesquels les anions oxygène sont disposés en structures cubiques à faces centrées (cfc) ou hexagonales compactes (hc). Ensuite, la distribution différente des cations dans chaque structure conduit à différents polymorphes. La structure cubique à faces centrées à base d'oxygène (cfc) est représentée par l'alumine γ (γ , cubique), et η (η , cubique), θ (θ , monoclinique), δ (δ , tétragonale ou orthogonale), κ (orthorhombique), χ (χ , cubique). Par contre la structure basée sur la structure hexagonale compacte (hc) est représentée par l'alumine α (triangle) [66].

III.1.2 Différentes transformations

La transformation de l'alumine est un sujet qui a été étudié par plusieurs chercheurs. La séquence des transformations des phases peut varier en fonction de la :

- Techniques d'élaboration et la température de traitement du polymorphe.
- Pureté des matières premières ou précurseur utilisés.

Parmi les précurseurs utilisés, on peut citer : Gibbsite, boehmite et diaspore. La figure III.2 montre les différentes séquences thermiques de transformations de phase de l'alumine à partir de différents précurseurs hydroxydes. L'alumine de transition la plus connue est γ - Al_2O_3 qui peut se former à partir de tous les précurseurs d'alumines, à l'exception de la diaspore [66,68].

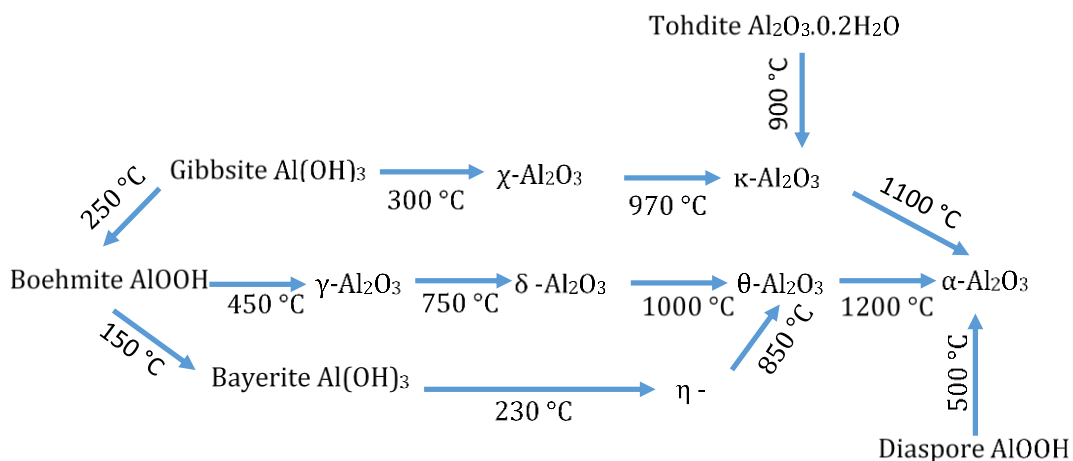


Figure III.2 : Domaines de stabilité des alumines en fonction de la température [69].

III.1.3 Propriétés générales de l'alumine

L'alumine est un matériau avec de nombreuses propriétés intéressantes (tableau III.1). Elle présente une température de fusion élevée avec un coefficient de dilatation et une conductivité thermique limités. Elle possède d'excellentes propriétés, en particulier une grande fenêtre de transmission de la lumière, une résistance à la corrosion chimique et à l'abrasion, une très bonne isolation électrique et une dureté élevée [70].

	Propriétés	Valeurs	unité
Physique	- Masse volumique (ρ)	3,9	g/cm ³
	- Masse moléculaire (M)	102	g/mole
	-Température d'utilisation sous air (T)	1700-1800	°C
Mécanique	- Dureté pour taille de grain 0.4 μ m	19.56	HV
	- Module d'Young (E)	300-400	(GPa)
	- Coefficient de Poisson (ν)	0,25	/
	- Résistance à la flexion (σ_f)	380	MPa
Electronique	- Constante diélectrique (ϵ_r)	9-10	/
	- Résistivité électrique à 20 °C (σ)	> 10 ¹⁴	(Ohm.cm)
	- Résistance diélectrique (/)	10-20	(kV/mm)
Thermique	- Chaleur spécifique (Cp)	900	J/K/kg
	- Conductivité thermique (λ) à 20 °C et 500 °C	26-35/10-15	W/m/K
	- Dilataion linéaire de 20 à 1000 °C (α)	8-9	(x10 ⁻⁶)
	- Point de fusion (/)	2050	°C
Optique	- Gap optique	8.8	eV
	- Indice de réfraction (n) :		
	Axe ordinaire	1.768	/
Axe extraordinaire	1.760	/	

Tableau III.1 : Principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques, optique de l'alumine [66,71].

III.1.4 Domaines d'application

Vu ses diverses propriétés extrêmement importantes, l'alumine a trouvé une large utilisation dans des applications très variées (voir par exemple Figure III.3)[71]:

- Isolateurs électriques et composants de laser résistant à la corrosion gazeuse, utilisés dans les équipements de traitement des semi-conducteurs (Chuck, Bras de chargement, déchargement et bague d'étanchéité).
- Tubes électroniques, spectromètres de masse.
- Substrat isolant pour diodes laser.
- Miroir / cavité de diffusion pour laser à semi-conducteurs (YAG) et luminothérapie (lumière pulsée).
- Parties structurelles d'équipements à vide poussé et / ou cryogéniques pour appareil à rayonnement nucléaire pour haute température.
- Pièces résistantes à l'usure des pistons.
- Particules abrasives, outils de coupe, roulements.
- Biocéramiques



Abrasifs

Céramique sanitaire

Biocéramique

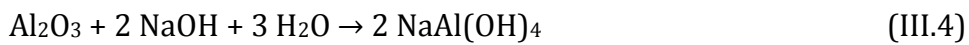
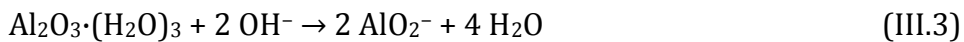
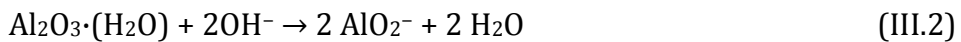
Figure III.3 : Domaine d'application de l'alumine.

III.1.5 Procédé de synthèse

III.1.5.1 Procédé Bayer

Il existe de nombreuses façons d'obtenir de l'alumine. L'extraction de l'alumine à partir de la bauxite est basée sur une méthode chimique appelée procédé BAYER, inventée par l'Autrichien Karl Joseph BAYER (figure III.4). La bauxite contient essentiellement 30 % à 60 % d'alumine avec des oxydes de fer, de silicium, de titane et de calcium. Le processus utilisé comprend la séparation et la purification. L'alumine est présente dans la

bauxite sous forme d'hydrates comme la gibbsite (tri hydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$) ou la boehmite monohydrate ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). La bauxite et la soude (NaOH) se dissolvent dans l'eau gazeuse sous pression et à haute température (125 à 275 °C) [72,73]. La soude est une base forte qui fournit des ions hydroxyde. À chaud, la soude fait dissoudre l'alumine alors que les impuretés (oxyde de fer, silice, oxydes divers), restent insolubles. Le mélange de ces impuretés solides est familièrement appelé boue rouge [72,73].



Ensuite, le bain d'hydroxyle est refroidi, laissant précipiter (tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$) sous forme d'un solide blanc, cette phase s'appelle la précipitation [72].



Le filtrat est ensuite lavé et filtré pour éliminer le maximum de sodium possible. Après calcination du filtrat à une température 1050 °C, le tri hydroxyde est converti en alumine anhydre Al_2O_3 [72].

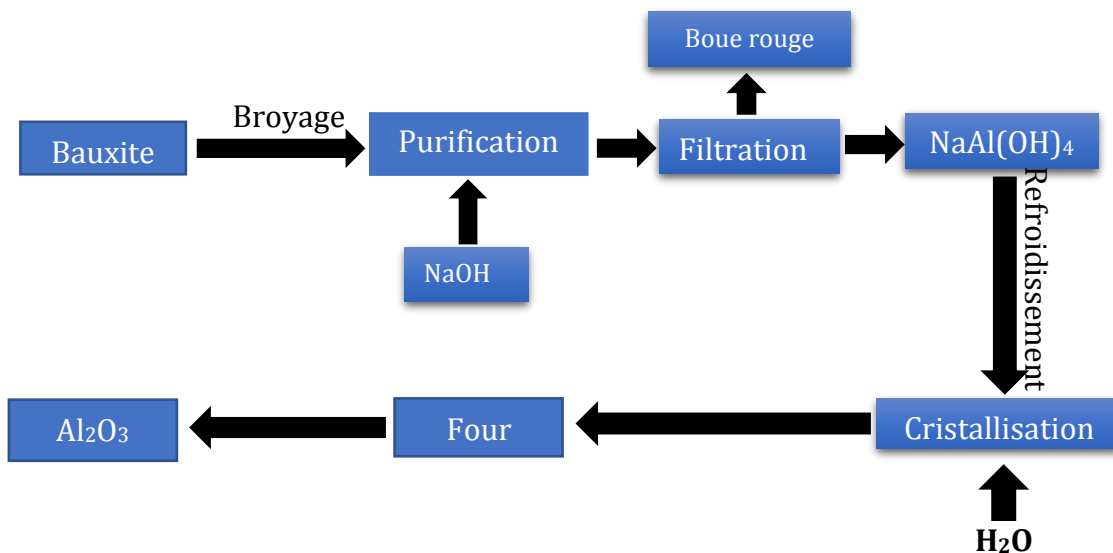


Figure III.4 : Principe du procédé Bayer [73].

III.1.5.2 Procédé d'extraction par Ex-Alun

Afin d'augmenter la pureté de l'alumine synthétisée, une autre méthode appelée Ex-Alun a été développée par la société BAIKOWSKI SAS [74]. Un mélange (appelé alun) est obtenu par les opérations de dissolution/cristallisation de deux matières premières : le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Figure III.5). Les impuretés sont éliminées par lavage des cristaux. L'alun est ensuite calciné à environ 1000 à 1200 °C pour obtenir l'alumine γ . Cette dernière peut subir une 2ème calcination à 1400 °C qui permet d'obtenir de l'alumine α . Cette méthode est meilleure pour obtenir de l'alumine avec de bonne pureté chimique [74].

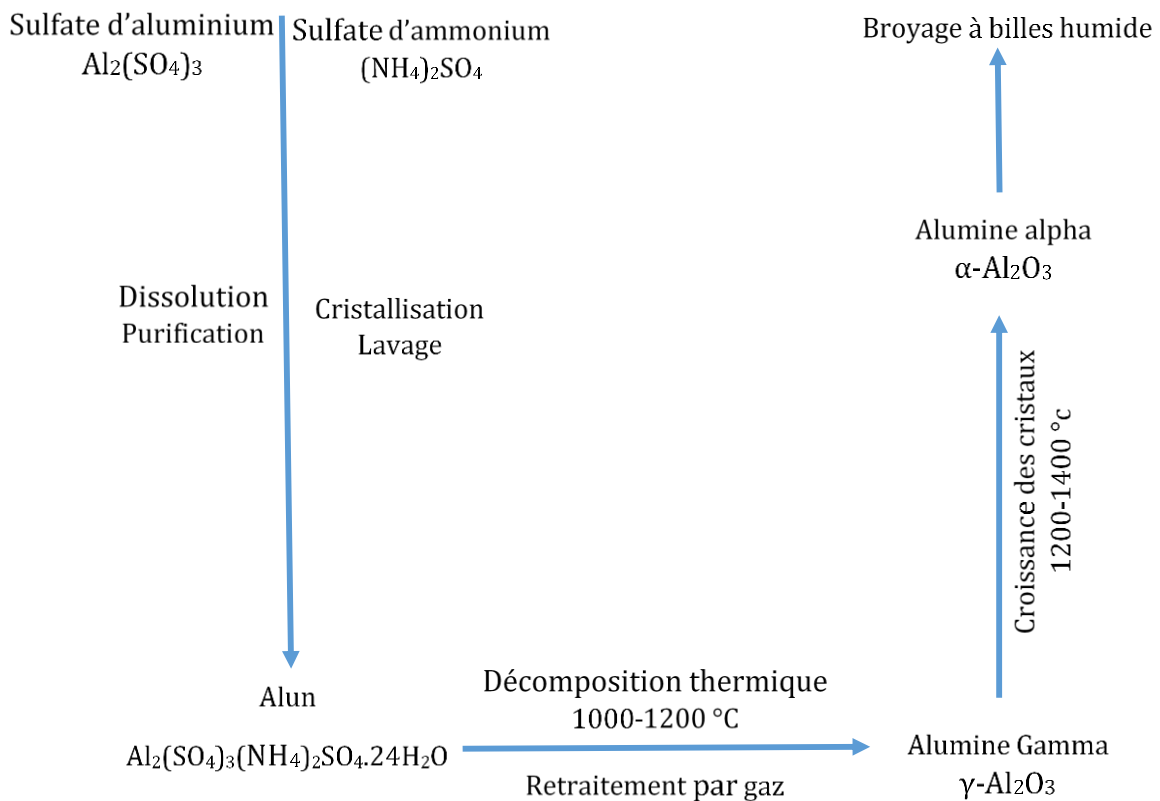


Figure III.5 : Principe du procédé d'extraction par Ex-Alun [75].

III.2 Spinelle $MgAl_2O_4$

Le spinelle d'aluminate de magnésium est découvert pour la première fois en 1915 par Bragg [76]. Le spinelle synthétique de Verneuil (fusion à la flamme) a été accidentellement retrouvé vers 1908 par L. Paris, élève de Verneuil, lors de l'ajout du MgO à l' Al_2O_3 dans une tentative d'incorporer du cobalt dans le saphir pour lui donner une couleur bleue [77,78]. Les diverses impuretés produisent différentes couleurs, par exemple le Cr^{3+} donne du rouge dans le stœchiométrique, passant du brun au vert dans le spinelle très riche en Al_2O_3 . La plupart des spinelles colorés sont utilisés comme imitations d'autres pierres précieuses telles que l'aigue-marine (bleue), le péridot et la tourmaline (verte). Le spinelle incolore est parfois utilisé comme une imitation de diamant sous des noms commerciaux tels que Magalux et Strongite [77,78].

Les méthodes traditionnelles de synthèse du spinelle impliquent des réactions à l'état solide qui se produisent à des températures élevées. Le spinelle peut, également, être préparé par différentes méthodes modernes, y compris la technique hydrothermale, le sol-gel, la pulvérisation au plasma, l'hydrolyse contrôlée, la co-précipitation et l'activation mécanique [79].

III.2.1 Système Al_2O_3 - MgO

Le spinelle $MgAl_2O_4$ est un composé stœchiométrique dérivé d'une solution solide de deux oxydes : MgO et Al_2O_3 . Un excès de magnésie ou d'oxyde d'aluminium conduira à une géométrie incomplète, conduisant à une carence en oxygène, de sorte que seul le spinelle stœchiométrique est stable sous condition normale de température et de pression [80], comme le montre la figure III.6.

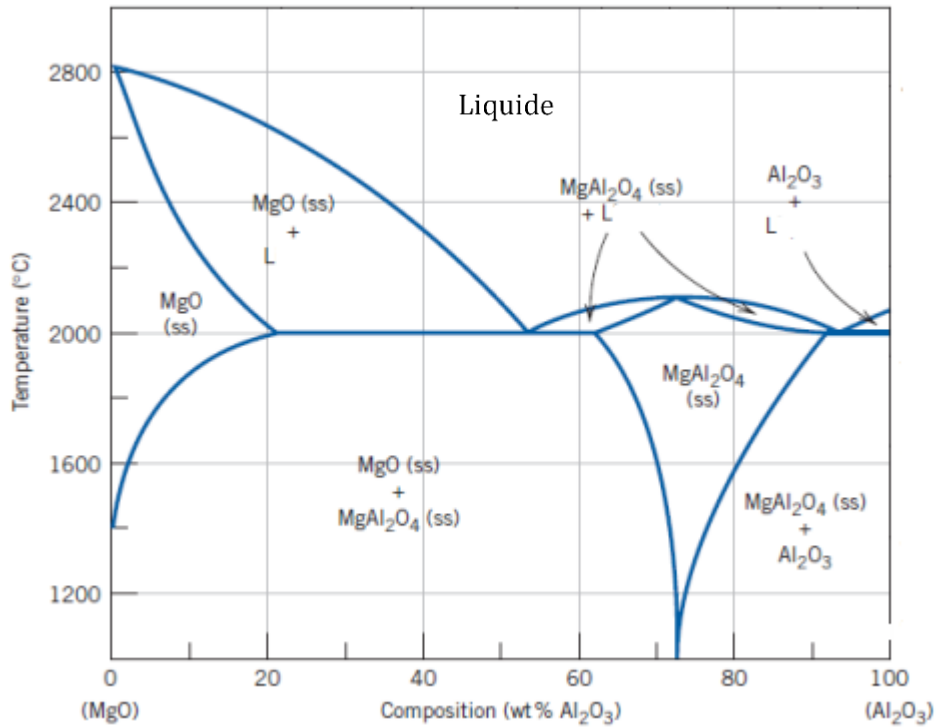


Figure III.6 : Diagramme de phase du système MgO-Al₂O₃ [79].

III.2.2 Structure cristallographique du spinelle

Le terme spinelle désigne de manière très générale tout minéral de formule générale AB_2O_4 , avec A un cation divalent (Mg, Zn, Fe ou Mn) et B un cation trivalent (Al, Fe, Mn ou Cr). Les exemples les plus importants du groupe spinelle sont $MgAl_2O_4$, le gahnite (spinelle au zinc) $ZnAl_2O_4$, la franklinite $(Fe,Mn,Zn)(Fe,Mn)_2O_4$, la chromite $(Fe, Mg)Cr_2O_4$ et la magnétite Fe_3O_4 [81].

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques notés A et octaédriques notés B. La plus petite maille cubique contient 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 . Les spinelles contenant des ions divalent et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. Le groupe d'espace de $(Mg)_A[Al_2]_BO_4$ est $Fd\ 3m$ dans lequel A, B et O occupent respectivement les positions 8a, 16d et 32e. Dans le spinelle $MgAl_2O_4$, les tétraèdres réguliers MgO_4 partagent les sommets avec les octaèdres AlO_6 qui sont légèrement distordus (Figure III.7). Ces octaèdres sont connectés entre eux par des arêtes communes formant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure III.7) [81].

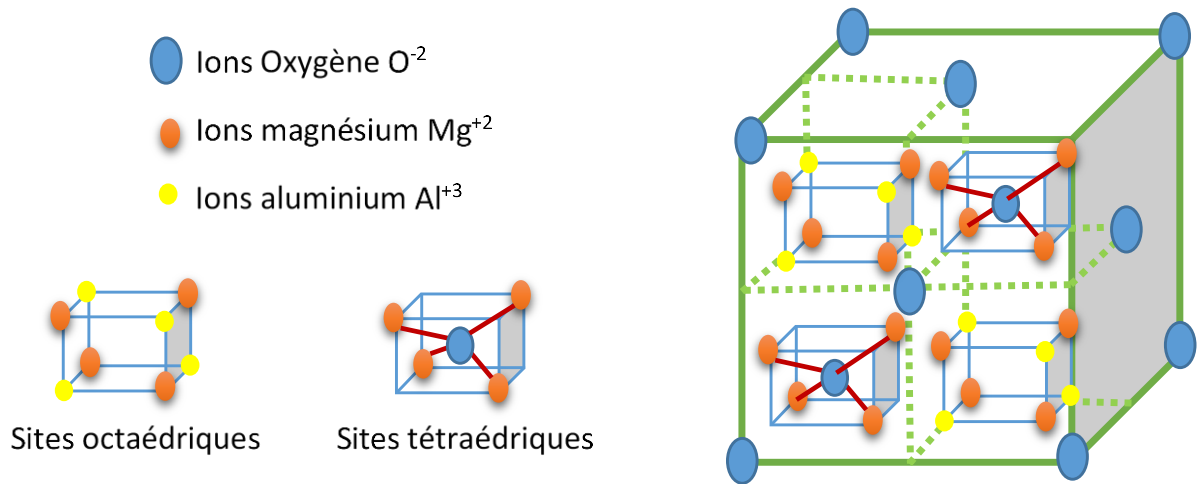


Figure III.7 : Représentation spatiale du spinelle MgAl_2O_4 [82].

III.2.3 Propriétés du spinelle

Ces dernières années, le spinelle d'aluminate de magnésium (MgAl_2O_4) a reçu une grande attention de la part de la communauté scientifique et industrielle en raison de sa meilleure combinaison de plusieurs propriétés importantes, telles que : point de fusion élevé (2135 °C), dureté élevé (16 GPa), une densité relativement faible (3,58 cm^3), bonne résistance à la flexion (200–250 MPa) et module d'élasticité élevée (~ 300 GPa). Le spinelle présente, également, une bonne résistance chimique, une haute résistivité électrique [83] et d'excellentes propriétés optiques (transmittance optique de l'ordre de 89% ($\lambda = 4 \mu\text{m}$) et indice de réfraction égal à 1,774 pour $\lambda = 800\mu\text{m}$) [82,84].

III.2.4 Synthèse du spinelle

Les trois voies de synthèse habituellement considérées pour produire des poudres de spinelle sont les procédés physiques, chimiques et mécaniques [85].

III.2.4.1 Synthèse par réaction à l'état solide

C'est la voie de préparation la plus classique et la plus utilisée dans l'industrie. Elle consiste à préparer un mélange de magnésie et d'alumine à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Celle-ci est assurée par un traitement thermique (~ 1600 °C) de l'alumine et du magnésium et facilitée par l'application d'un broyage à billes. Celui-ci est utilisé pour réduire la taille des particules et augmenter l'homogénéité du mélange pour favoriser les réactions à l'état solide (figure III.8) [86].

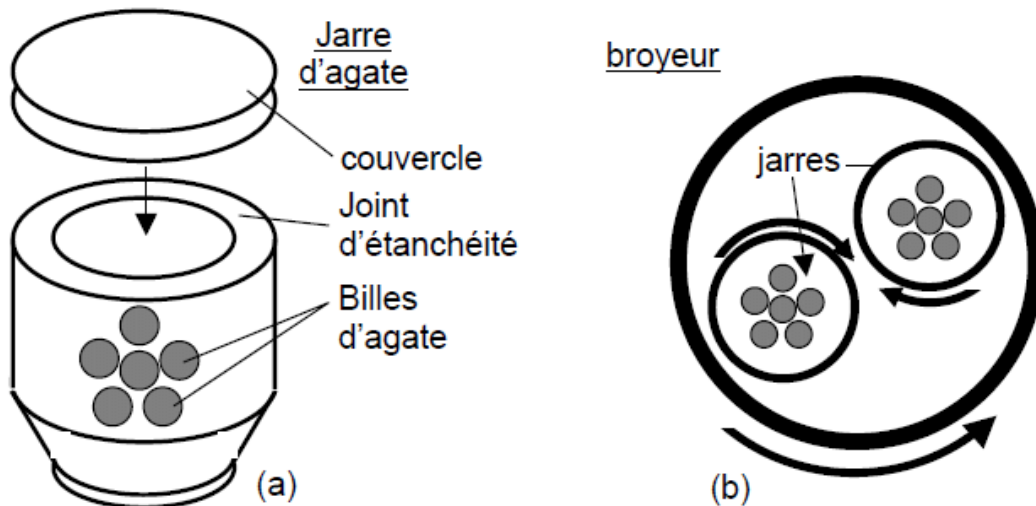
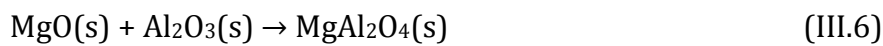


Figure III.8 : Système de broyage planétaire Fritsch planétaire : (a) jarre en agate et (b) principe de rotation du broyeur planétaire [87].

La formation du spinelle aura lieu par réaction entre la magnésie et l'alumine, selon l'équation suivante :



De façon générale, la formation d'un spinelle quelconque (AB_2O_4) se fait selon le modèle simple suivant : $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$. La figure III.9 montre certains mécanismes les plus possibles impliqués dans ce modèle :

- Les ions 2B^{+3} se déplacent dans une direction, et les électrons ou les anions O_2 se déplacent dans la direction opposée.
- Les ions 3A^{+2} se déplacent dans une direction, et les électrons ou les ions O_2 se déplacent dans la direction opposée.
- 2B^{+3} se déplacent dans un sens et 3A^{+2} se déplacent dans le sens opposé. En raison de leurs propriétés intrinsèques, les coefficients de diffusion des différents ions pourraient être très différents. La diffusion des ions d'oxygène de grande taille est beaucoup plus lente que celle des cations. De plus, si les limites de phase ont des contacts idéaux, le transport des molécules O_2 est très lent [77,88].

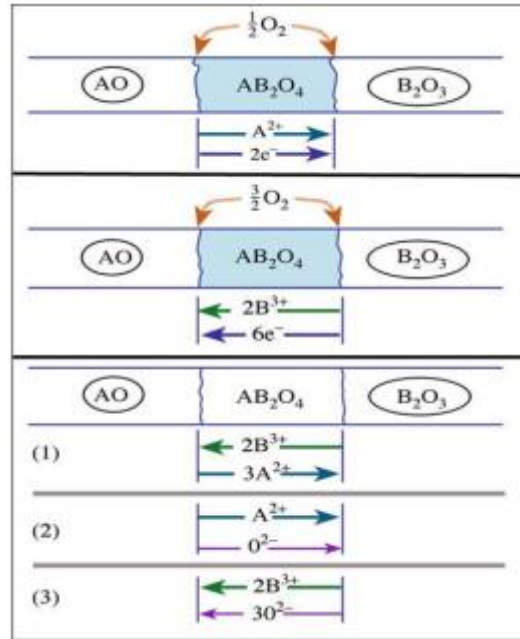


Figure III.9 : Mécanismes réactionnels de la réaction de formation de spinelle AB_2O_4 [77,88].

En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode de synthèse à l'état solide qui a un concept très simple présente cependant plusieurs inconvénients [89,90]:

- Elle conduit bien souvent à des poudres de pureté limitée en raison de l'usure des outils de broyage (jarres et billes).
- Elle implique de faibles vitesses de réaction qui dépendent, elles-mêmes, du cycle thermique appliquée (vitesse de chauffage et temps)
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie et qui entraînent une forte croissance des particules et leur agrégation.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne était différente de la composition souhaitée.

III.2.4.2 Synthèse par co-précipitation

La synthèse par co-précipitation comporte deux phases : une première étape pendant laquelle une solution contenant les sels métalliques précipite en présence de la solution contenant l'agent précipitant, suivie d'une deuxième étape durant laquelle le précipité obtenu est calciné. La plupart des précipités sont des précurseurs de la poudre céramique, c'est-à-dire des sels ou des hydroxydes qui subissent ensuite une étape de décomposition thermique pour former le composé recherché. Les principaux

phénomènes associés à la synthèse de poudres par co-précipitation sont la germination, la croissance et l'agrégation [85,89].

La méthode de synthèse du spinelle par co-précipitation met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent précipitant qui est le plus généralement de l'AHC (NH_4HCO_3) ou de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). L'utilisation de l'AHC en tant qu'agent précipitant permet d'obtenir des poudres de spinelle moins agglomérées qu'avec de NH_4OH [89] ou de l'urée [90]. La co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre de spinelle et à des tailles de grains nanométriques [91]. La méthode de synthèse par co-précipitation peut être réalisée [85]:

- par voie directe : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques.
- par voie inverse : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.

Généralement, l'agitation est soutenue à 60 °C sous un pH maintenu à 7.5-8 durant la précipitation. Le précipité est ensuite vieilli puis récupéré par filtration et lavage à l'eau. Bien que la méthode de synthèse soit assez simple à mettre en œuvre, les phénomènes mis en jeu sont assez complexes et font intervenir plusieurs étapes [92,93]:

- Croissance des germes par apport de matière jusqu'à la formation des particules primaires.
- Murissement des particules primaires (absorption des particules les plus petites par les particules les plus grosses).
- Cristallisation de la phase hexa aluminate par calcination à 1400 °C.

Les inconvénients récurrents de cette technique sont principalement liés à des problèmes de précipitations sélectives, d'hétérogénéité et de frittage au cours de la calcination. En effet, la température élevée de calcination conduit à l'obtention de matériaux dont la surface spécifique ne dépasse pas 20-30 m²/g [94].

III.2.4.3 Synthèse par sol gel

Le mot sol-gel est composé de «sol » qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; et le mot « gel » signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du solide. Cette technique de synthèse consiste à obtenir des précurseurs organiques permettant après calcination d'obtenir des oxydes. Dans cette méthode, on réalise le mélange au niveau atomique pour la formation d'un solide,

les éléments métalliques du composé désiré sont présents dans la stœchiométrie correcte. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gélification. La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel [95]:

- **Voie inorganique ou colloïdale** : Le spinelle est obtenu à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

- **Voie métallo organique ou polymérique** : Le spinelle est obtenu à partir d'oxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans cas, le spinelle synthétisé par les deux méthode présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité, une haute densité, une grande surface spécifique et une taille des particules pouvant être inférieure à 10 nm contre des températures d'élaboration faibles [96].

a) Principe

Le procédé Sol-Gel est une des techniques de synthèse du spinelle la plus largement employée pour la production de nanoparticules. Des précurseurs organiques ou inorganiques sont gélifiés pour former un réseau tridimensionnel interconnecté après hydrolyse et polycondensation dans un solvant organique. Cette étape est ensuite suivie d'un séchage puis d'une calcination (figure III.10). Cette méthode permet d'aboutir à une bonne homogénéisation chimique et une possibilité de créer des structures métastables à des températures généralement plus basses que celles des autres méthodes [89]. Par voie sol-gel, les poudres de spinelle obtenues présentent une pureté élevée et des températures de cristallisation plus basses (800-900 °C) comparées aux poudres obtenues par les autres méthodes de synthèse [97]. En revanche, la forte agglomération des poudres conduit, après frittage, à des matériaux massifs présentant une densité plus faible [89,98].

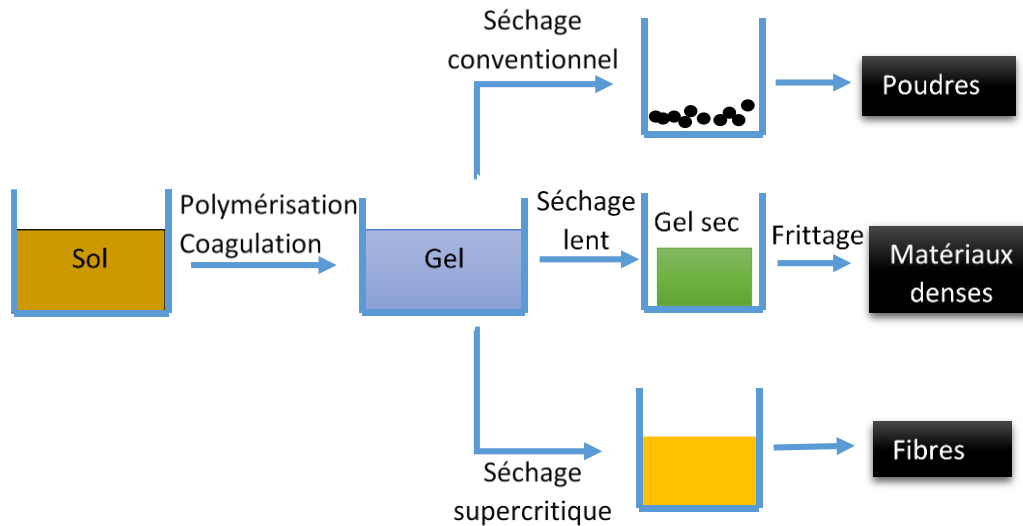


Figure III. 10 : Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [99].

b) Avantages et inconvénients du procédé sol gel

De nombreux avantages sont apportés par cette méthode de synthèse [100] :

- Obtention des poudres fines.
- Une meilleure homogénéité chimique du système.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Les pertes par évaporation sont minimisées, ainsi que la pollution de l'air.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Facile à mettre en œuvre et les équipements nécessaires pour la synthèse sont disponibles.

Malgré ces avantages, la technique sol gel présente les inconvénients suivants :

- Maîtrise délicate du procédé.
- La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois.
- Un très grand retrait du gel lors du traitement thermique.
- La présence de fissures durant le séchage des gels dans le cas des dépôts de couches minces, et pour cette raison, un séchage hypercritique est recommandée.
- Coût des précurseurs relativement élevé.

III.2.5 Domaines d'application du spinelle $MgAl_2O_4$

Les domaines d'application des spinelles sont très variés. On les trouve, par exemple, dans le domaine de l'électronique, de l'optique ou encore de la mécanique, notamment dans l'industrie de construction des fours à cause de leurs propriétés thermomécaniques intéressantes [101]. Ils rentrent, également, dans la fabrication de divers composants, ainsi que des supports de résistance, pièces, parois, et tube pour les canes pyrométriques. De nombreuses recherches se poursuivent afin de passer à des applications industrielles nouvelles [82]. La figure III.1 présente certains exemples d'application du spinelle $MgAl_2O_4$.



Figure III.11 : Quelques applications du spinelle $MgAl_2O_4$ [82].

CHAPITRE. IV

Procédure expérimentale

IV.1 Introduction

Les industries de fusion comme celles du fer, du cuivre et de l'aluminium génèrent de grandes quantités de scories, très dangereuses pour l'environnement et l'être humain, ce qui impose leur recyclage. Cette action a pour but, d'une part, la protection environnementale et sanitaire, et d'autre part, le côté économique. Dans le présent travail, nous avons commencé tout d'abord par l'élimination de la toxicité de ces scories par le lavage à l'eau. Cela permettra de dégager, une fois pour toutes, les émissions gazeuses nocives et récupérer les sels contenus dans les scories. Après cela, nous avons étudié la synthèse de l'alumine (Al_2O_3) et du spinelle (MgAl_2O_4) par un processus comprenant trois étapes majeures : lixiviation-précipitation-calcination.

Dans ce qui suit, nous présenterons les matériaux de départ utilisés, la procédure expérimentale suivie pour les différentes synthèses entreprises et les diverses techniques ayant servi à la caractérisation des matières premières, des poudres synthétisées et des pastilles élaborées par frittage à partir de certaines poudres synthétisées : fluorescence des rayons X (FRX), granulométrie laser, analyses thermiques (ATD/ATG), diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), observation microscopique par microscope confocal, et par microscope électronique à balayage et indentation instrumentée.

IV.2 Scories d'aluminium utilisées

En Algérie, il existe plusieurs industries nationales de transformation de l'aluminium comme : ALGAL M'Sila, El Acher men Ramadhan El-EULM, etc. Ces industries se servant de la fusion de l'aluminium produisent de grandes quantités de scories très riches en alumine, mais qui contiennent également des quantités plus ou moins importantes d'autres composés, oxydes ou nitrures associés à d'autres composés chimiques (sels, ...). Les scories d'aluminium utilisées dans cette étude proviennent de la société AMR (El-EULMA), spécialisée dans la transformation de l'aluminium en des profilés de plusieurs types et modèles (Menuiserie, ouvrage, mur rideau...). La fusion de l'aluminium (lingots, profilés recyclés...) est une activité courante dans cette usine pour produire des billettes cylindriques en aluminium qui seront utilisées, par la suite, dans le tréfilage des profilés.

Durant la fusion de l'aluminium, la couche du bain fondu, en contact avec l'air, s'oxyde et donne naissance à une couche superficielle flottante sur l'aluminium en fusion, appelée scories d'aluminium. Les opérateurs du four utilisent des raclettes métalliques pour extraire ces scories et les faire chuter dans des brouettes (Figure IV.1.a) par lesquelles elles seront transportées vers des stations de recyclage ou des lieux de stockage.

Les scories produites se présentent sous forme de petites roches de tailles très variables, de couleur grise claire, ayant des odeurs désagréables, surtout au niveau des lieux de stockage (Figure IV.1.b). Les différents essais de caractérisation physico-chimiques et les résultats obtenus sont présentés ci-après.

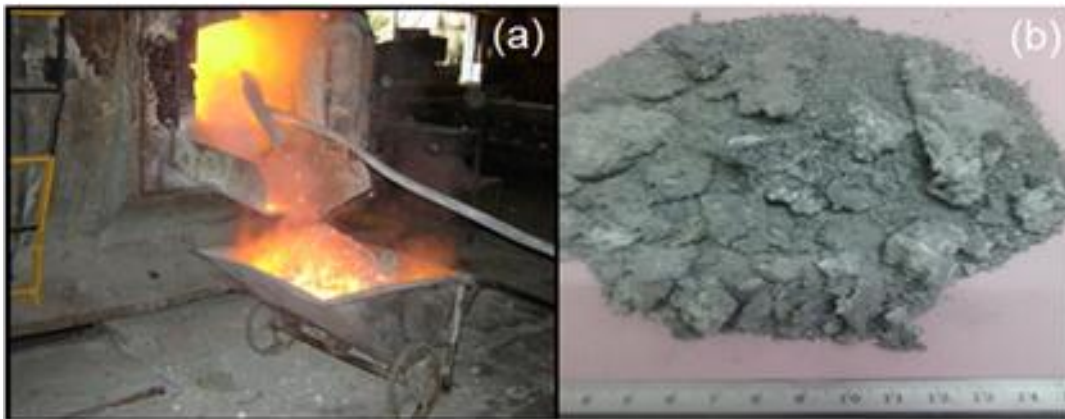


Figure IV.1 : Extraction des scories d'aluminium du four de fusion (a) et aspect des scories extraites (b).

IV.2.1 Composition chimique

L'analyse chimique des scories d'aluminium a été effectuée par spectrométrie à fluorescence X (XRF) et le résultat obtenu est présenté dans le tableau IV.1. L'alumine est l'oxyde majoritaire avec un pourcentage en masse de l'ordre de 56 %. De plus, on note la présence de quantités plus ou moins importantes d'autres oxydes tels que : MgO, Na₂O, CaO, SiO₂. D'autres oxydes sont aussi présents, mais avec de faibles pourcentages tels que : ZnO, P₂O₅, MnO ..., etc. Selon la littérature [22,62,102-104], la composition chimique des scories d'aluminium peut varier dans des limites très larges. Celle-ci est étroitement liée à la composition chimique de l'aluminium fondu qui est dicté par procédé de mise en forme appliqué et des propriétés souhaitées du produit final à

produire. En particulier, et pour la teneur en alumine, on peut trouver dans la littérature [22,62,102–104], des valeurs qui peuvent varier de 44 % à plus de 87 %.

Oxydes	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
Masse(%)	56.5	11.5	12.9	6.1	4.37	2.2	2	1.0	2.03	0.8	0.6

Tableau IV.1 : Composition chimique moyenne des scories d'aluminium utilisées.

IV.2.2 Composition cristallographique

L'analyse cristallographique des scories d'aluminium utilisées a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Le spectre obtenu, montrant les phases cristallines identifiées, est présenté sur la Figure IV.2 tandis que le résultat de l'analyse semi-quantitative donnant la composition cristallographique est présenté dans le tableau IV.2. Les scories d'aluminium utilisées contiennent principalement l'alumine anhydre (Al₂O₃), l'hydroxyde d'aluminium ou l'alumine trihydratée Al(OH)₃ et le spinelle MgAl₂O₄. La présence d'autres composés oxydes ou non (nitrure, carbonates...) est évidente mais, avec des taux plus ou moins faibles. Certains composés présents sont instables au contact de l'eau même sous forme d'humidités environnantes telles que : AlN, AlP ce qui peut changer la composition au cours du temps. Les résultats de cette analyse cristallographique sont très importants, car la composition chimique présentée de façon générale en termes d'oxydes ne reflète pas exactement les composés présents réellement dans le matériau analysé. Ici, le pourcentage d'oxyde d'aluminium présenté dans la composition chimique ne présente pas uniquement l'oxyde d'aluminium anhydre simple, mais aussi, l'aluminium à l'état oxydé ou non présent dans, par exemple l'alumine trihydraté, le spinelle MgAl₂O₄, le nitrure d'aluminium AlN... De plus, on note qu'il n'y a pas d'évidence des sels NaCl et KCl sur le spectre DRX présenté bien que dans la bibliographie, on parle souvent de leurs présences et que dans la composition chimique présentée dans ce travail, on a pu observer la présence des éléments Na, K et Cl. Il semble que les quantités de ces deux sels sont tellement petites qu'il était impossible de les identifier par DRX. Cette supposition a été mise en examen puis confirmée dans la partie résultats et discussion.

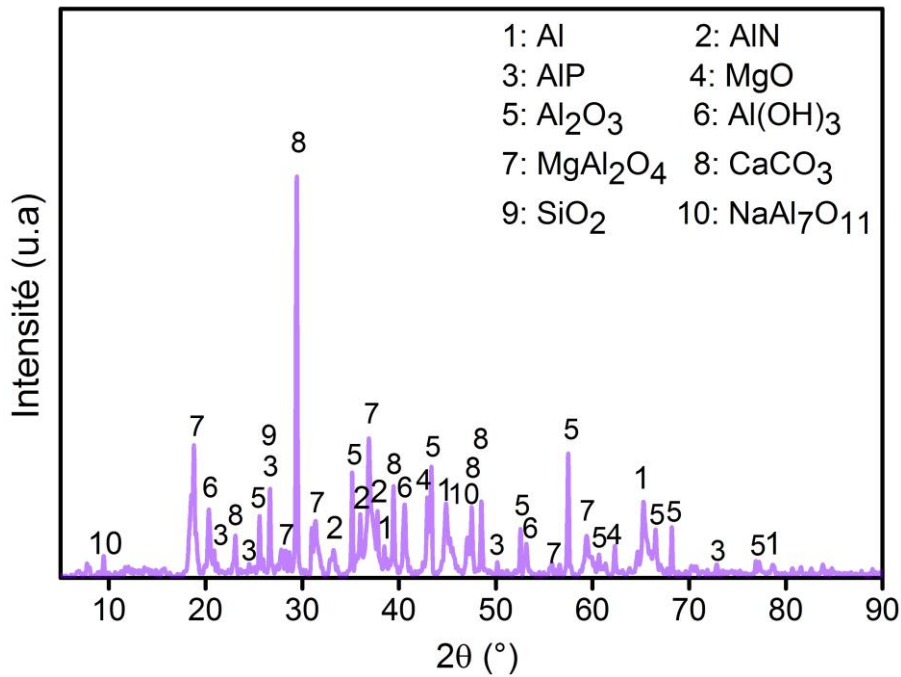


Figure IV.2 : Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium utilisées.

Phase	Masse (%)
1. Corindon (Al ₂ O ₃)	25
2. Spinelle (MgAl ₂ O ₄)	20
3. Calcite (CaCO ₃)	16
4. Hydroxyde d'aluminium (Al(OH) ₃)	8
5. Aluminium métallique (Al)	7
6. Magnésium (MgO)	6
7. Quartz (SiO ₂)	6
8. Nitrure d'Aluminium (AlN)	5
9. Phosphure d'aluminium (AlP)	4
10. Alumine Béta (NaAl ₇ O ₁₁)	3

Tableau IV.2 : Composition cristallographique des scories d'aluminium utilisées.

IV.2.3 Distribution granulométrique

La distribution de taille des particules des scories d'aluminium brutes, c'est-à-dire sans traitement mécanique de broyage, effectuée initialement par tamisage, montre que 40 % du volume total présente une taille supérieure à 1cm.

Ces scories ont été broyées par broyeur à bille de type MATEST, pour produire des scories en poudre fine ($d \leq 1\text{mm}$) et une analyse granulométrique par granulométrie laser a été effectuée, par la suite. La figure IV.3 montre la distribution granulométrique obtenue représentée en volume et en volume cumulé. On observe que la taille des particules se situe entre $0.3 \mu\text{m}$ et $1000 \mu\text{m}$ (taille maximale fixée au préalable suite au tamisage). La distribution granulométrique présente trois populations : une inférieure à $1 \mu\text{m}$, une deuxième entre $1 \mu\text{m}$ et $300 \mu\text{m}$ et une dernière chevauchant avec la deuxième et qui débute d'environ $300 \mu\text{m}$ et prend fin à $1000 \mu\text{m}$. Cette dernière fraction est probablement riche en aluminium métallique qui se prête mal au broyage vu sa ductilité. La taille moyenne (d_{50}) des particules tirées de la représentation du volume cumulé est de l'ordre de $82.56 \mu\text{m}$.

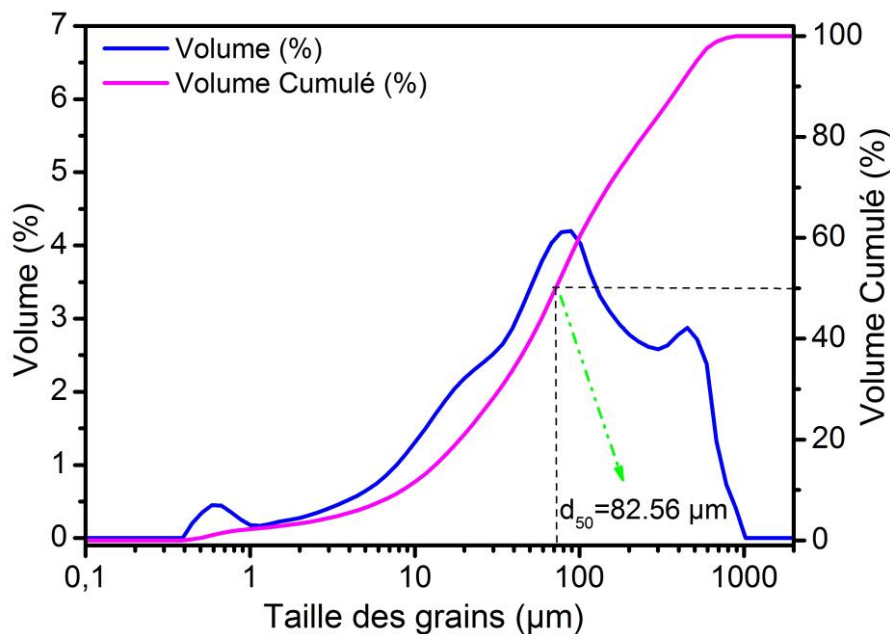


Figure IV.3 : Distribution granulométrique des scories broyées.

IV.2.4 Densité absolue et pH

La valeur du pH est un bon indicateur du danger des scories d'aluminium. Les mesures ont été réalisées moyennant un pH-mètre numérique, sur une solution composée de 10 g de scories mises avec 100 ml d'eau distillée. Les résultats montrent que le pH varie entre 9.72 et 10.5 ce qui suggère qu'une réaction entre les scories et l'eau distillée a pu avoir lieu [31]. La densité absolue des scories d'aluminium broyées ($d_{\text{max}} = 1\text{mm}$) mesurée par l'intermédiaire d'un pycnomètre à Hélium (AccuPyc 1330 V2.01) a été trouvée égale à 2.78g/cm^3 .

IV.3 Agent chimiques utilisés

Comme nous l'avons déjà présenté dans la partie bibliographique (chapitre II), la récupération de l'alumine à partir des scories d'aluminium peut être effectuée par la lixiviation, suivie par la précipitation et achevée par la calcination. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme agent de lixiviation et l'ammoniaque (NH_4OH) comme agent de précipitation. De plus, et pour élever le taux d'oxyde de magnésium conduisant à une spinellisation complète des scories lixiviées, nous avons utilisé comme ajout l'oxyde de magnésium commercial.

IV.3.1 Agent de lixiviation (Acide sulfurique- H_2SO_4)

L'acide sulfurique (H_2SO_4), le plus fort des acides simples, est incolore et inodore. Dans l'eau, il libère des ions hydroniums (H_3O^+) et des ions sulfates (SO_4^{2-}). L'hydratation de l'acide sulfurique est fortement exothermique, on prendra toujours soin de verser l'acide dans l'eau et non l'inverse. L'acide sulfurique utilisé dans notre étude est un acide commercialisé par Sigma Aldrich. Il est conditionné dans des bouteilles en verre d'un volume de 2,5 l, d'une pureté 95-97% et d'une densité 1.840 g/ml à 25 °C.

IV.3.2 Agent de précipitation (Ammoniaque- NH_4OH)

L'ammoniaque également appelé l'hydroxyde d'ammonium de formule chimique NH_4OH est obtenu à partir de la dissolution de l'ammoniac NH_3 à l'état gazeux dans l'eau dans des conditions spécifiques. L'hydroxyde d'ammonium utilisé dans notre travail est un produit commercialisé par Sigma Aldrich. Il est conditionné dans des bouteilles en verre d'un volume de 2,5 l, d'une pureté 35-37% et d'une densité 1.840 g/ml à 25 °C.

IV.3.3 Agent d'addition (Oxyde de magnésium- MgO)

L'oxyde de magnésium, communément appelé magnésie, a pour formule chimique MgO et se présente sous la forme de poudre blanche très fortement basique pouvant absorber l'humidité et le dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère. L'oxyde de magnésium utilisé dans notre étude, sous forme de poudre fine, est commercialisé par Sigma Aldrich. Il est conditionné dans des bouteilles en plastique de contenance $m=1kg$, de pureté 98-100 %, une masse volumique $3,58 \text{ cm}^3$ à 25 °C et une solubilité de 0.62 mg dans 100 g d'eau.

IV.4 Lavage des scories

Pour minimiser leur toxicité, les scories sont, généralement, lavées à l'eau. Le protocole de lavage utilisé dans notre travail et présenté dans la Figure IV.4 est celui utilisé par plusieurs chercheurs [12,33,36,105-108].

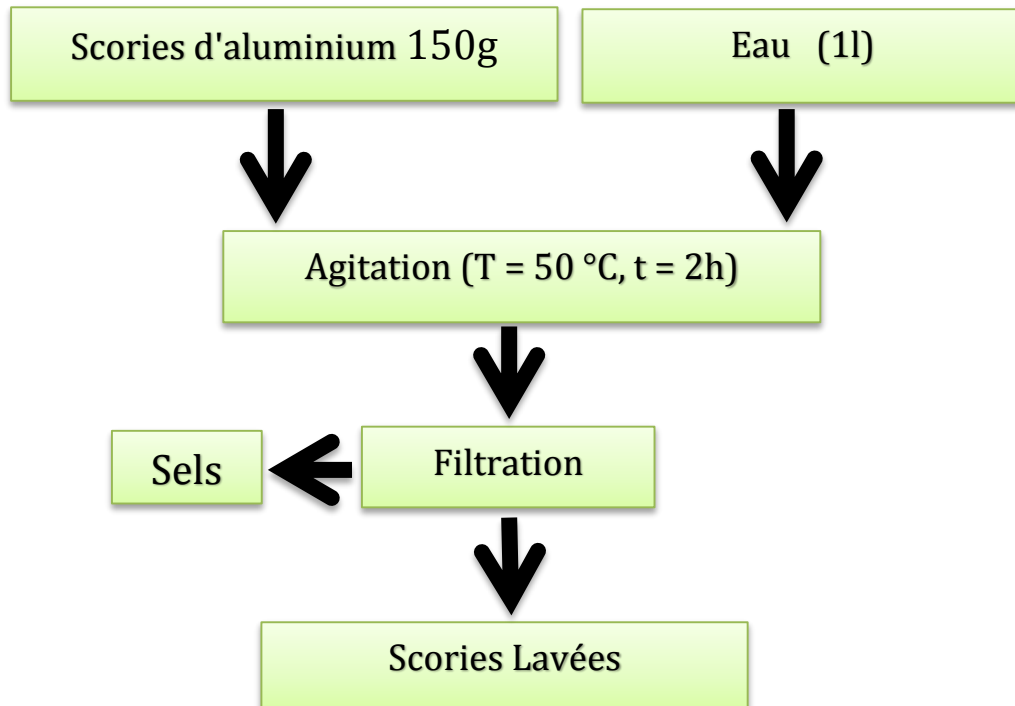
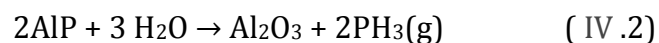
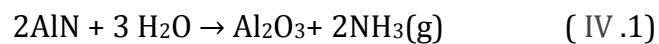


Figure IV.4 : Procédé de lavage des scories d'aluminium.

Suite au lavage à l'eau, les scories libèrent de façon définitive les gaz toxiques comme l'ammoniac (NH_3) et la phosphine (PH_3) [109], selon les réactions suivantes [106]:



Les essais de lavage ont été réalisés dans un cristalliseur placé sur une plaque chauffante sous hotte avec de conditions contrôlées (Figure IV.5). Nous avons mis 150 g des scories dans 1000 ml d'eau distillée chauffée à 50 °C pendant deux heures, sous agitation magnétique. La partie solide obtenue après le premier lavage a été encore lavée deux fois sous les mêmes conditions pour éliminer complètement les sels et dégager de façon parfaite les gaz nocifs. Cette étape de lavage a été suivie d'un séchage durant presque une journée à 100 °C, dans l'étuve.

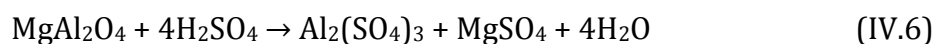
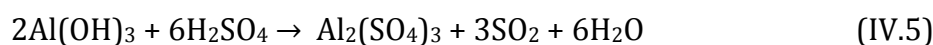
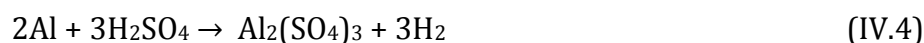
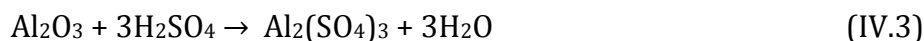


Figure IV.5 : Lavage des scories par l'eau.

IV.5 Synthèse de l'alumine alpha (α - Al_2O_3)

IV.5.1 Lixiviation

L'oxyde d'aluminium est récupéré sous forme d'ions Al^{3+} en dissolvant les scories d'aluminium dans l'acide sulfurique ayant différentes concentrations (3, 5, 10, 15, 20 et 25 %). On met 100 ml de H_2SO_4 dans un ballon tricol placé sur la plaque chauffante. La température est élevée progressivement jusqu'à à $90 \pm 2^\circ\text{C}$ à laquelle elle sera maintenue durant la suite de l'essai. Une quantité de 10 g des scories est versée dans l'acide et le mélange est agité pendant 3 heures à l'aide d'un barreau magnétique. Les composés d'aluminium (Al , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Al_2O_3) contenus dans les scories d'aluminium réagissent avec l'acide H_2SO_4 selon les réactions suivantes [59,62,110,111] :



La figure IV.6 montre le montage utilisé dans le traitement de lixiviation et ses différents composants.

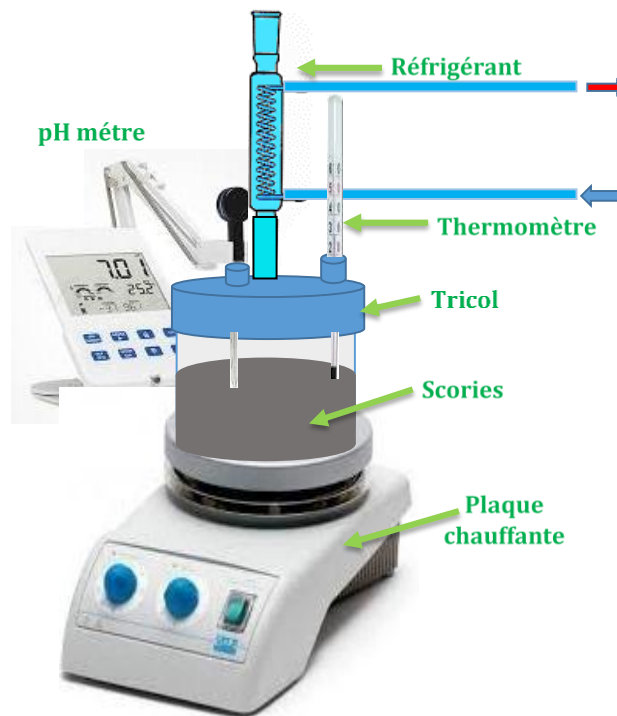


Figure IV.6 : Montage utilisé dans le traitement de lixiviation.

IV.5.2 Précipitation et calcination

La solution de lixiviation composée essentiellement de sulfates d'aluminium a été séparée du résidu solide par filtration en utilisant du papier filtre d'un diamètre de 0,2 μm . La solution obtenue possède un pH acide compris entre 1,5 et 2,5. La précipitation a été réalisée à la température 40 °C en ajoutant goutte à goutte à la solution de lixiviation, une solution de NH_4OH (10%) [37,112]. Le pH de la solution augmente au fur et à mesure que la quantité de NH_4OH ajoutée augmente jusqu'à atteindre un pH=10 auquel la vitesse de précipitation est maximale. Le potentiel zêta des différentes solutions a été suivi pour contrôler la taille des particules et la vitesse de précipitation en fonction du pH.

Le gel obtenu a été filtré et lavé abondamment avec l'eau distillée pour garantir sa pureté. Ensuite, il a été séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures. Enfin, la poudre obtenue a été calcinée à 1200 °C pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. La figure IV.7 présente le protocole suivi pour la synthèse de l'alumine Al_2O_3 par lixiviation à l'acide H_2SO_4 et précipitation par NH_4OH .

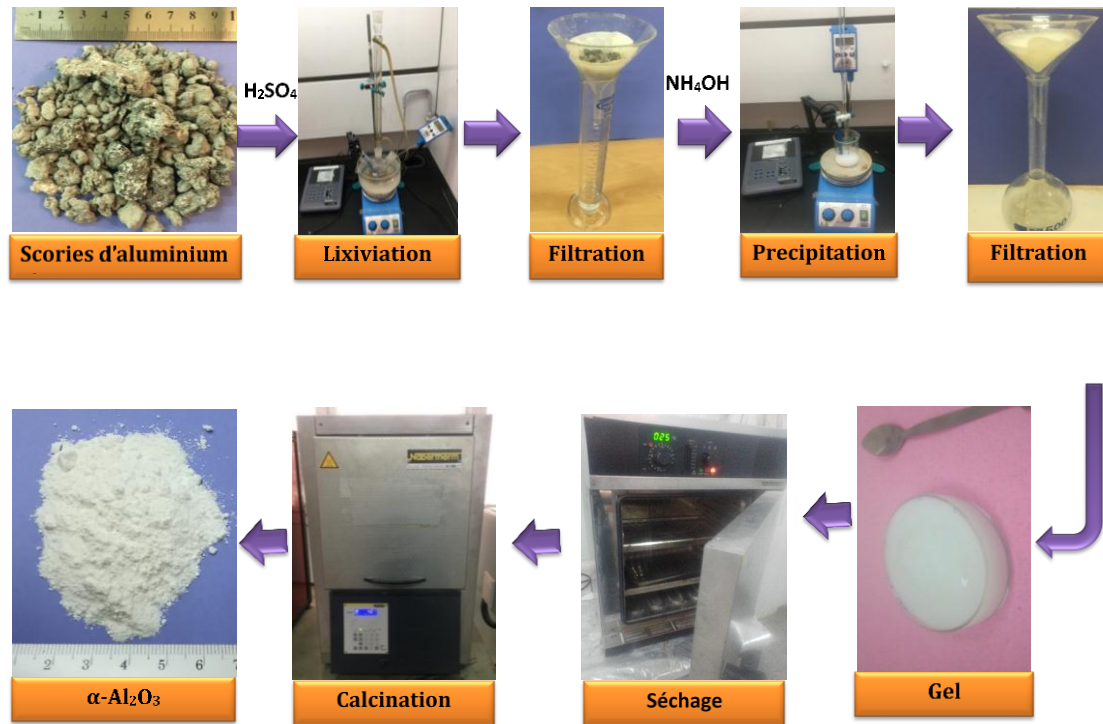


Figure IV.7 : Protocole suivi pour la synthèse de l'alumine Al_2O_3 par H_2SO_4 .

IV.6 Synthèse du spinelle MgAl_2O_4

IV.6.1 Lixiviation

La dissolution des scories d'aluminium ($d \leq 750 \mu\text{m}$) par l'acide sulfurique (H_2SO_4) a été conduite conformément au protocole d'essai utilisé par Dash et al. [17]. Les essais ont été réalisés dans un ballon tricol placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique. Nous avons mis une quantité de 10 g de scories lavées dans 100 ml de solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de différentes concentrations (5 à 40 %) préalablement chauffé. La température de la solution d'acide a été variée entre 20 et 110 °C et la durée de lixiviation entre 30min et 3 h. Après cela, la solution a été filtrée à l'aide de papier filtre d'ouverture égale à 0,2 μm .

Au cours du processus de lixiviation à l'acide sulfurique, les principales réactions qui auront lieu sont celles citées dans la section précédente (réactions IV-3 à IV-7).

IV.6.2 Ajout du MgO, précipitation et calcination

Pour obtenir une spinellization complète des particules précipitées, une poudre d'oxyde de magnésium (Sigma Aldrich - pureté > 98%) a été ajoutée à la solution de lixiviation, en différentes pourcentages : 4, 6 et 8 % en masse par rapport à la masse

initiale des scories utilisées ($m = 10 \text{ g}$). La température de la solution a été maintenue égale à $50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min jusqu'à la dissolution complète de l'oxyde de magnésium ajouté. Le pH de la solution passante a été ajusté à $\text{pH}=9$ par ajout d'une solution d'hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4\text{OH}-10 \%$) ce qui conduit à la précipitation de particules fines. Les particules précipitées ont été lavées à l'eau distillée, séchées à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h et finalement calcinées entre 1100 et $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 2 heures dans un four à moufle sous air. Le diagramme de la figure IV.8 résume les étapes suivies dans cette deuxième partie du travail et qui concerne la synthèse du spinelle (MgAl_2O_4).



Figure IV.8 : Protocole suivi pour la synthèse du spinelle (MgAl_2O_4).

IV.7 Moyens et techniques de caractérisation utilisés

IV.7.1 Fluorescence des rayons X

Le spectromètre à fluorescence des rayons X utilisé dans notre travail est de type Rigaku (ZSX PrimusIV) disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME) de l'université de Sétif1. C'est un spectromètre à dispersion de longueur d'ondes muni d'un tube à RX à anticathode en Rhodium (Rh), de puissance 4 KW (Figure IV.9).

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale non destructive permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments

chimiques qui composent un échantillon solide, liquide ou gel. L'analyse du rayonnement X secondaire produit par l'échantillon permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents ainsi que leurs concentrations massiques. La détermination de la composition chimique s'effectue par le software associé à la machine

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique pour caractériser les matières de départ et pour suivre la composition chimique des poudres synthétisées (Al_2O_3 , MgAl_2O_4), en fonction des conditions de synthèse.

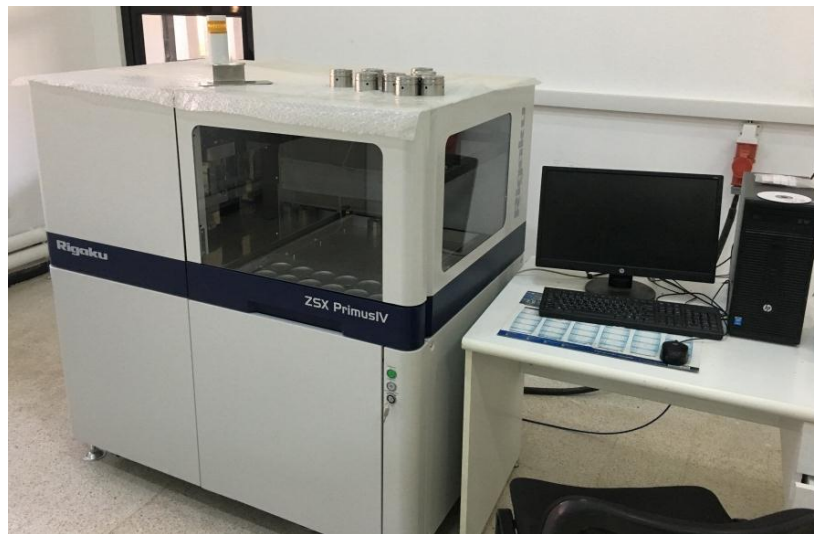


Figure IV.9 : Spectromètre de fluorescence X utilisé.

IV.7.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une puissante technique destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées des cristaux (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne des cristallites, la cristallinité, les défauts des cristaux...

Dans le cadre de notre travail, elle a été utilisée pour identifier les différentes phases dans les matériaux de départ et des matériaux intermédiaires (après lavage) et suivi de la formation et l'évolution des phases recherchées à la fin du processus de synthèse appliqué, en particulier l'alumine (Al_2O_3) et le spinelle (MgAl_2O_4). Le diffractomètre utilisé (figure IV.10) des rayons X est de type XPERT PRO-Philips, doté d'une anticathode en cuivre générant de RX de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}} (\text{K}\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$. Les essais ont été réalisés au niveau du laboratoire de génie chimie de l'université de

Bejaïa. Les spectres de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ avec un pas de 0.02° . Le dépouillement des spectres de DRX a été effectué par le software : Test expert pro.



Figure IV.10 : Diffractomètre des rayons X utilisé.

Les spectres de diffraction des RX ont été, également, exploités dans la mesure de la taille des cristallites par utilisation de la méthode de Scherrer. Cette méthode approchée est simple et rapide à mettre en œuvre. La formule utilisée est celle connue sous le nom de la loi de Scherrer et qui s'écrit comme suit [113].

$$d = \kappa\lambda/\beta\cos\theta \quad (\text{IV.8})$$

d : taille des cristallites en nm.

k : facteur de forme ($\approx 0,89$).

λ : longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda = 0.15406$ nm).

β : largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense

θ : angle de Bragg.

IV.7.3 Granulométrie

Il existe de nombreuses techniques d'analyse granulométrique qui servent à la détermination de la distribution de tailles des particules des poudres. Parmi les méthodes les plus utilisées, la granulométrie laser, aux états sec ou humide, offre l'avantage d'être

rapide et précise et ne nécessite qu'une faible quantité de la poudre. L'autre avantage incontournable réside dans la large gamme de tailles couverte par cette méthode (10nm - 5mm). La mesure est basée sur l'interaction d'un rayonnement laser avec les grains de la poudre dispersés à sec ou dans un milieu de dispersion : l'eau distillée, par exemple. Cette interaction se traduit finalement par deux phénomènes :

1. La diffraction du rayonnement par les contours de particules grossières.
2. La diffusion de la lumière laser par les fines particules.

L'analyse granulométrique dans ce travail avait pour objectif l'étude de la granulométrie des poudres de départ et le suivi de l'évolution de la granulométrie des poudres synthétisées en fonction des conditions de synthèse. Cette analyse a été effectuée moyennant une granulométrie laser de type HORIBA, Partica LA-960 (figure IV.11), disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents, université Ferhat Abbas, Sétif 1.



Figure IV.11 : Granulomètre laser utilisé.

IV.7.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique qui permet de fournir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique de la matière. La source polychromique émise un rayonnement qui est, d'un côté n'est pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais d'un autre côté, induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

La technique est associée à un traitement par ordinateur pour convertir les données brutes en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'ondes ou le nombre d'ondes). Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail (Figure IV.12) est de type Perkin Elmer disponible au niveau du laboratoire de physico-chimie des Hauts polymères (LPCHP), Département de Génie des procédés, université Ferhat Abbas Sétif1. Les poudres à analyser ont été étuvées pendant 24 h à 80 °C puis mélangées avec du Kbr (99% Kbr) et comprimées sous forme de pastilles cylindriques.



Figure IV.12 : Spectromètre FTIR utilisé.

IV.7.5 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/TG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure de la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence en fonction du temps ou de la température de l'échantillon. C'est ainsi qu'elle permet tout d'abord de distinguer les transformations endothermiques, les transformations exothermiques et les phénomènes invariants ou isothermes qui se produisent à température constante [114]. L'analyse thermogravimétrie (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température, et renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation de certains constituants ou combinaison avec une phase gazeuse. Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD. C'est pour cette raison que le développement de

montage ATD -ATG couplés s'est accru ces dernières années et que les essais effectués sont généralement des essais simultanés.

Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique pour déceler les éventuelles transformations des poudres alumine et spinelle synthétisées après précipitation (non calcinées) pouvant se produire lors de la calcination. Cela permettra de définir, de façon rationnelle, les températures de calcination optimales des différents précipités. Les essais ont été réalisés sur une machine de type SDTQ600 (Figure IV.13), disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME) de l'université de Sétif1. La gamme de températures de balayage commence de l'ambiante et peut aller jusqu'à 1500 °C et les vitesses de montée en température de 0.1 °C /min à 100 °C /min pour les températures jusqu'à 1000 °C et 0.1 °C /min à 25 °C/min pour les températures allant de l'ambiante à 1500 °C.



Figure IV.13 : Machine ATD/ ATG utilisée.

IV.7.6 Potentiel Zêta

L'instrument HORIBA scientifique de la gamme SZ-100 Nanoparticule (figure IV.14) constitue un outil analytique polyvalent pour la caractérisation des propriétés physiques de petites particules. En fonction de leur configuration et de leurs applications, cet instrument peut être utilisé en tant que granulométrie pour les particules de taille extrêmement faible ($<1\mu\text{m}$), mais également en tant que Zétamètre pour mesurer le potentiel zêta. Le potentiel zêta est la mesure de l'intensité de la répulsion / attraction électrostatique ou électrique entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité. La mesure apporte une vision détaillée des causes de désagrégation, d'agglomération ou de floculation et peut être appliquée pour améliorer la

formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions. Le potentiel zêta est souvent mesuré en fonction du pH pour aider les formulations à créer de nouveaux produits de durée de vie plus importante. L'analyse granulométrique s'effectue par diffusion dynamique de la lumière ou DLS. La plage dynamique dépend des propriétés physiques de l'échantillon ; elle est généralement comprise entre 0,3 nm et 8 µm. La limite inférieure dépend de la concentration, de l'efficacité de diffusion de la lumière de l'échantillon et de l'éventuelle présence de particules indésirables de grande taille. La limite supérieure est fonction de la densité de l'échantillon, car la technique de diffusion de lumière est basée sur le principe du mouvement Brownien, et non la sédimentation par gravité.



Figure IV.14 : Zétamètre utilisé.

Cette machine a été utilisée pour le suivi de la taille et la stabilité des particules de l'alumine précipitées en fonction du pH pendant l'addition de l'agent de précipitation utilisé (NH_4OH).

IV.7.7 Microscope électronique à balayage

L'observation microscopique des grains de la poudre synthétisée a été réalisée sur un microscope électronique à balayage de type JSM-700 1F (figure IV.15), disponible au niveau du laboratoire DAC-HR-Université Ferhat Abbas Sétif1. Ce MEB est muni d'une sonde EDX (analyse dispersive des rayons X) permettant d'effectuer une analyse élémentaire à l'échelle microscopique.



Figure IV.15 : Microscope électronique à balayage utilisé.

IV.7.8 Mesure de la densité absolue

La méthode de pycnomètre à l'hélium permet de mesurer le volume de l'Hélium déplacé par une masse connue de poudre, ce qui permet de connaître la densité réelle du matériau. Cette mesure nécessite que l'échantillon soit parfaitement sec, ce qui exige un étuvage préalable à la mesure. L'appareil utilisé est un AccuPyc 1330 V2.01 MICROMERITICS disponible au niveau du laboratoire des Matériaux Avancés (L.M.A.)-CNRS/IN2P3 Tunisie (Figure IV.16). L'hélium est choisi à cause de la taille de ses atomes qui de l'ordre de l'angström qui fait de lui un gaz pouvant pénétrer dans les petits pores, assurant une justesse maximale. Chaque poudre (alumine, spinelle) a été soumise à dix tests pour remonter à une valeur moyenne.

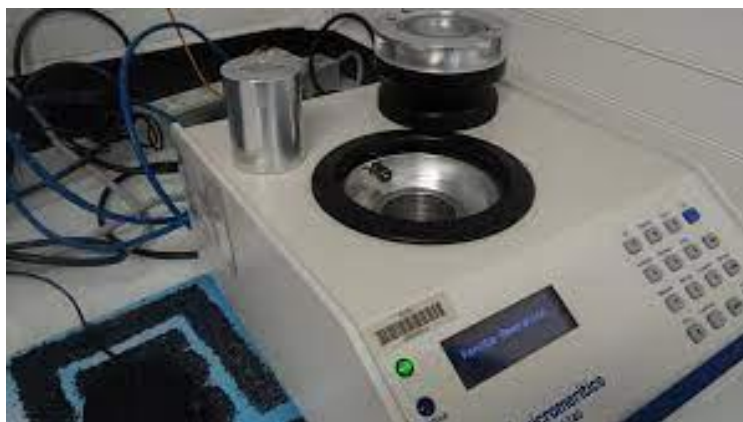


Figure IV. 16 : Pycnomètre à Hélium utilisé.

IV.8 Frittage du spinelle élaboré

Pour donner une plus grande valeur technologique aux poudres $MgAl_2O_4$ synthétisées (Figure IV.17), elles ont été soumises au procédé de métallurgie des poudres afin de préparer des pastilles de forme cylindrique. Ces poudres ont été mises en forme par pressage uni-axial et frittées thermiquement à différentes températures. Les propriétés physiques et mécaniques de pastilles frittées ont été suivies en fonction de la température de frittage et comparées aux propriétés des spinelles trouvées dans la littérature.



Figure IV.17 : Poudre de spinelle ($MgAl_2O_4$) synthétisée.

IV.8.1 Pressage

La mise en forme a été réalisée par pressage uni-axial sous une pression égale à 100 MPa, p l'aide d'une matrice en acier ayant un trou cylindrique de diamètre $d=10$ mm. Dans celui-ci sera pressée 2 g de la poudre de spinelle, entre deux poinçons de même diamètre, également en acier. L'opération de pressage est réalisée sur une presse quasi-statique (Presse INSTRON 5500-K9400). Aucun lubrifiant n'a été ajouté pour limiter toute introduction d'impuretés surtout que les poudres pressées ont montré une aptitude au pressage acceptable.

IV.8.2 Frittage

Les différentes pastilles cylindriques ($d=10$ mm) mises en forme ont été frittées à l'air dans un four de type NEMBERTERME 30-3000 °C à différentes températures 1500 °C, 1600 °C et 1700 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min et un temps de maintien

au palier fixe et égal à $t=3h$. Après frittage, les pastilles ont été refroidies lentement dans le four. Cette partie du travail permettra d'élucider l'influence de la température de frittage sur les propriétés physique et mécanique et micro structurales du spinelle élaboré.

IV.9 Caractérisation des spinelles frittés

Avant d'être soumises à la caractérisation, les pastilles frittées ont été soigneusement polies jusqu'à l'obtention d'une surface parfaitement lisse. Cette opération de polissage a été conduite sur une polisseuse automatique de type Mecatech 334, munie d'un écran tactile pour piloter la machine et régler les paramètres de polissage.

Dans notre travail, nous avons utilisé les conditions de polissage présentées dans le tableau IV. 3.

Vitesse (tr/min)	200				
Papier (μm)	220	850	1200	2400	4000
Temps (s)	180	150	120	100	80

Tableau IV. 3 : Paramètres de polissage.

L'étape de polissage par le papier abrasif a été suivie par une étape de polissage par une pate diamantée ($0.3 \mu\text{m}$) pendant 5 min.

IV.9.1 Microscope confocal

Puisque le microscope optique est limité de point de vu résolution latérale et profondeur de champ, on a fait recours à un autre moyen d'auscultation qui est le microscope confocal. En effet, ce microscope permet d'obtenir des coupes optiques non seulement dans le plan (X, Y) mais, également, suivant l'axe Z. Il permet donc d'observer des structures en 2D et en 3D. Le microscope confocal employé est de marque LEICA, type DCM8 3D, disponible au niveau de l'unité de recherche matériaux émergents (URME) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1 (figure IV.18). Il a été utilisé pour observer la structure des massifs de spinelle MgAl_2O_4 fritté.

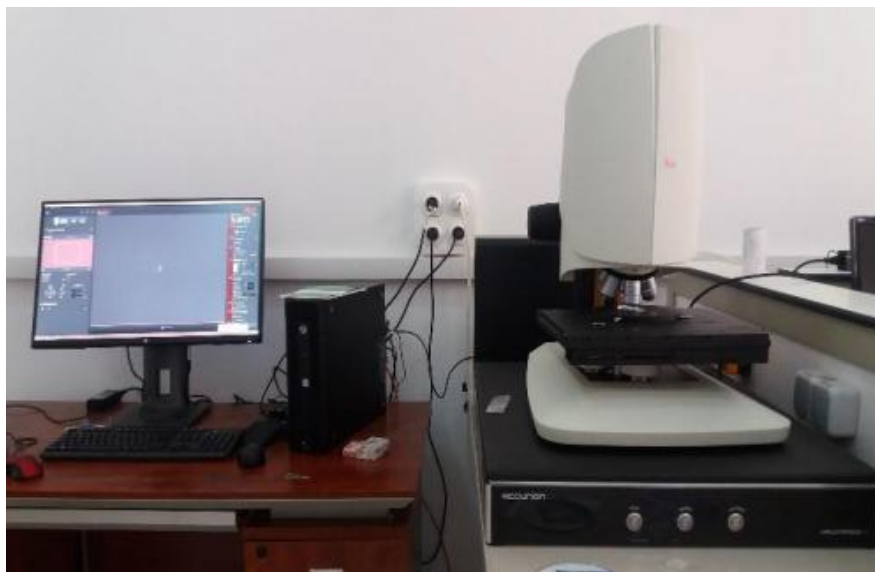


Figure IV.18 : Microscope confocal utilisé.

IV.9.2 Microscope à force atomique

Pour contrôler l'état et la topographie de la surface des pastilles frittées, nous avons utilisé un microscope à force atomique de type MFP-3D (Figure IV.19), disponible au niveau du laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) Faculté des Sciences l'université Ferhat Abbas Sétif 1. Il muni d'un faisceau laser dirigé sur l'extrémité du cantilever et réfléchi vers une photodiode à deux ou quatre cadran. Les déplacements du faisceau sur la photodiode permettront de détecter les mouvements du cantilever. Le positionnement dans les trois plans de l'espace (x , y , z), avec une précision voisine de la taille de l'atome, de la pointe par rapport à l'échantillon durant le balayage est assuré par des céramiques piézo-électriques. Le système est piloté par un ordinateur qui reconstitue les informations recueillies par la pointe sous forme d'image

3-D. Ce microscope a été utilisé pour visualiser la morphologie et les défauts de la surface du spinelle fritté (joints des grains / nombres des grains).

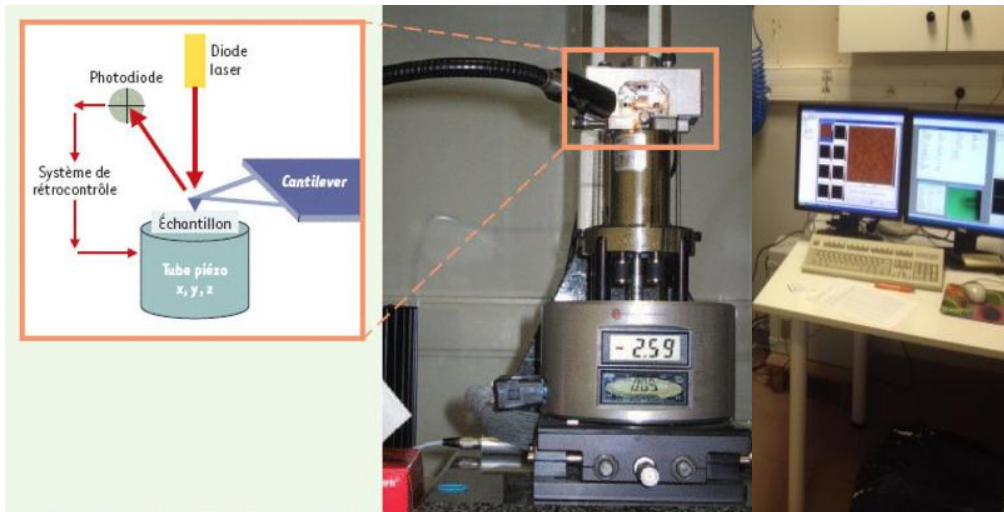


Figure IV.19 : Microscope à force atomique utilisé.

IV.9.3 Mesure de la densité apparente

La mesure de la densité apparente a été effectuée par la méthode d'Archimède. Pour éliminer l'humidité adsorbée depuis l'ambiance environnante, une opération d'étuvage des échantillons a été effectuée à 80 °C pendant 4 h. A l'aide d'une balance (Mettler AE100) de précision de 10^{-4} g, le poids de l'échantillon a été mesuré à l'air libre puis après immersion dans l'eau m_{ie} . L'échantillon est, par la suite, essuyé avec un papier humide non absorbant afin d'éliminer l'eau en surface et on mesure m_{ia} . La masse volumique de l'échantillon peut être calculée selon la relation suivante [115] :

$$\rho_{ech} = \frac{m_a \rho_{eau}}{m_{ia} - m_{ie}} \quad (IV.9)$$

IV.9.4 Indentation Vickers instrumentée

IV.9.4.1 Principe de mesure

Les essais d'indentation instrumentée ont été réalisés sur un micro-indenteur Vickers de marque ZWICK de type ZHU 2.5 KN (Figure IV.20), selon la méthode d'indentation Martens (EN ISO 14577). L'instrument est composé d'une tête d'indentation avec pénétrateur Vickers de forme pyramidale à base carrée d'angle au sommet θ de $136^{\circ}\pm 30'$. L'examen et la mesure de l'empreinte résiduelle après le retrait du pénétrateur sont assurées par un système optique ayant divers grossissements (X10, X20, X40 et X100). Disponible au niveau du laboratoire LMNM-Université Ferhat Abbas Sétif1.



Figure IV.20 : Machine d'indentation utilisée.

Les essais d'indentation ont été réalisés avec des charges comprises entre P=2 et P=50N. Les paramètres opératoires des essais menés sont présentés dans le tableau IV. 4.

Vitesse du point de contact	0.5 (mm/min)
Vitesse de charge	0.5 (mm/min)
Vitesse de décharge	0.1 (mm/min)
Temps de maintiens à la charge max	15 (s)
Température	25 (°C)
Taux d'humidité	30 (%)

Tableau IV. 4 : Paramètre des essais d'indentation.

Les deux principales propriétés mesurées sont la dureté (HV) et le module d'élasticité (E), en suivant la norme NF EN ISO 14577 [116]. Le modèle utilisé pour le calcul de ces grandeurs mécaniques (E, HV) est celle adoptée par Oliver et Pharr [116]. Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nano-indentation et la micro-indentation. L'analyse de la courbe expérimentale de déplacement de l'indenteur en fonction de la charge (courbe chargement-déchargement) de la figure IV.21 permet de déduire les deux propriétés mécaniques de la surface du matériau citées-ci-dessus.

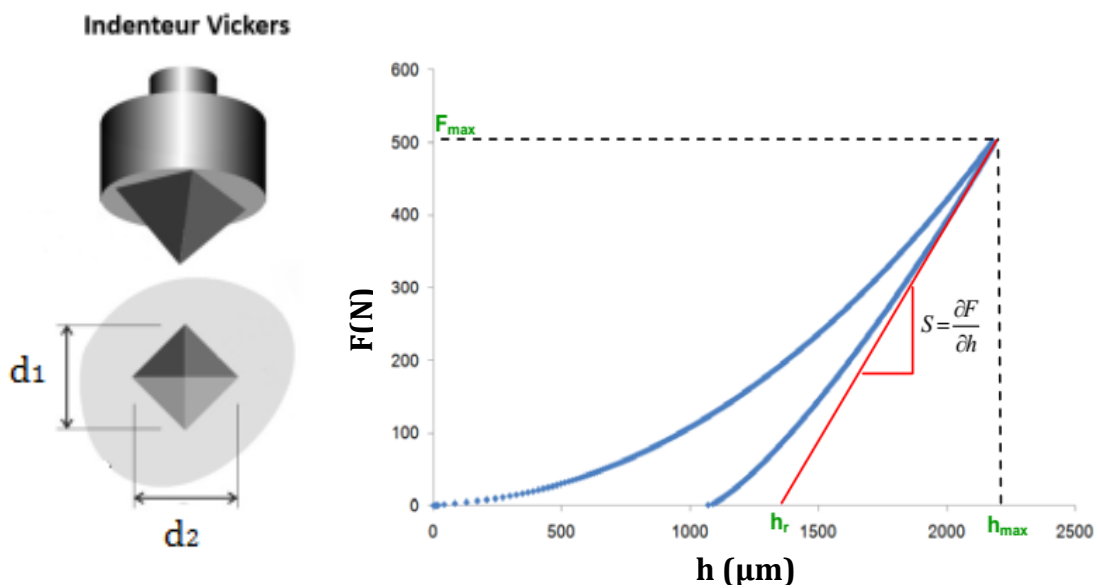


Figure IV.21 : Principe de l'indentation instrumentée.

IV.9.4.2 Dureté Vickers

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin 68^\circ}{d^2} = \frac{(1.854F)}{d^2} \quad (IV.10)$$

Avec :

F : Point de charge en N.

A : Surface de l'empreinte en mm².

d : Taille de l'empreinte en mm (Moyenne des diagonales d1 et d2).

IV.9.4.3 Module d'élasticité

$$E_r = \frac{\sqrt{\Pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (IV.11)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (IV.12)$$

Avec :

ν_s : Coefficient de Poisson d'un céramique $MgAl_2O_4$ (0.3).

ν_i : Coefficient de Poisson du pénétrateur (0,07 pour le diamant).

E_i : Module d'élasticité du pénétrateur en N/mm^2 ($1,14 \times 10^6 N/mm^2$ pour diamant).

E_r : Module réduit du contact de la pénétration en N/mm^2

A_p : $4.950 \times h_c$ pour pénétrateur Vickers.

$$h_c = h_{max} - e(h_{max} - h_r) \quad (IV.13)$$

$$C = \frac{1}{mh_r} \quad (IV.14)$$

mh_r : Pente de la droite h_r (N/mm).

h_{max} : Pénétration maximale (mm).

h_r : Point d'intersection de la pente h_r avec l'axe de pénétration (mm).

e : 0,75 (pénétrateur Vickers).

CHAPITRE. V

Résultats et discussion

V.1 Lavage des scories d'aluminium

Après lavage des scories avec l'eau distillée selon la procédure présentée dans le chapitre précédent, la poudre obtenue a été analysée par FRX et DRX. La composition chimique des scories après lavage est présentée dans le tableau V.1 avec celle des scories non lavées (état brut), pour comparaison.

Scories	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	Cl	SiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Avant (%)	56.5	12.9	4.37	11.5	2	6.1	1.0	2.05	0.6	2.8	0.8
Après (%)	67.5	12.87	0.03	10.7	-	6.1	-	2	-	-	0.8

Tableau V.1 : Composition chimique des scories d'aluminium avant et après lavage à l'eau distillée.

On observe un changement notable de la composition chimique après lavage. Le taux d'alumine (Al₂O₃) subit une augmentation significative qui a pu atteindre 67,5 % au lieu de 56,5 %, avant lavage. Cela est fortement attribué à la dissolution des sels NaCl et KCl témoignée par la réduction notable des pourcentages des oxydes de sodium de potassium et du chlore.

Une analyse cristallographique des substances solides cristallisées après séchage de la solution résultant du lavage des scories a été menée et le spectre DRX obtenu est présenté dans la figure V.1. Les pics de diffraction attribués aux sels NaCl et KCl sont évidents montrant que ces deux sels ont été éliminés des scories et que la supposition de leur présence, avancée auparavant malgré la non détection de leurs pics dans les spectres DRX des scories (figure V.1), a été confirmée, ici, par l'analyse des résidus.

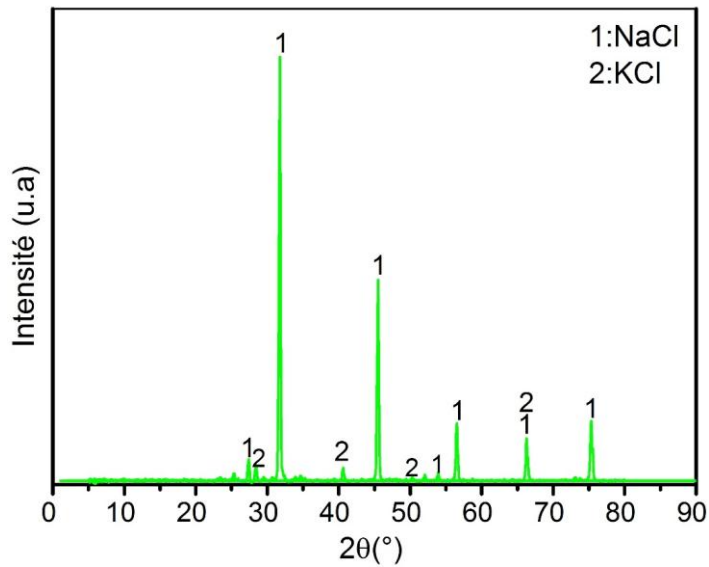


Figure V.1 : Spectre de diffraction des rayons X des résidus de séchage de la solution de lavage des scories.

Les composés réactifs présents dans les scories brutes (AlN, AlP) rentrent en réaction avec l'eau ajoutée conformément aux réactions II.1, II.2 et II.4 présentées dans le chapitre II. C'est cette réaction qui a fait que les pics du nitrate d'aluminium (AlN) et du phosphore d'aluminium (AlP) n'apparaissent pas sur le spectre DRX des scories d'aluminium lavées à l'eau alors qu'ils étaient très évidents, avant lavage (figure V.2). La décomposition du AlN, et AlP conduit automatiquement à une augmentation du taux d'alumine dans les scories lavées.

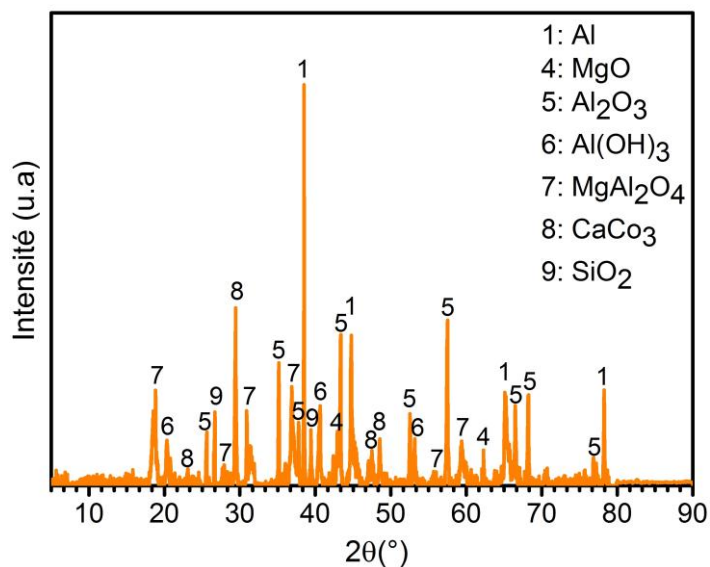


Figure V.2 : Spectre de diffraction des rayons X des scories d'aluminium lavées.

Les résultats de cette partie du travail, mettent en évidence l'importance de du lavage des scories d'aluminium. Celui-ci garantit leur purification par élimination des sels et décomposition de certains composés. Il permet, également de dégager certains gaz nocifs ce qui assure plus de sécurité durant la manipulation ultérieure. Par conséquent, la teneur en alumine Al_2O_3 peut être notablement améliorée.

V.2 Synthèse de l'alumine Alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Cette partie du travail vise la synthèse de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) à travers la récupération de l'aluminium contenu dans les scories d'aluminium à l'état oxyde. La méthode utilisée est basée sur la lixiviation par l'acide sulfurique des scories d'aluminium suivie d'une précipitation alcaline. Le procédé comporte plusieurs étapes dont les plus importantes sont :

- broyage et tamisage sélectifs des scories ($\geq 750\mu\text{m}$).
- lixiviation dans des solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4) à différentes concentrations suivie d'une purification.
- précipitation par ajout de l'ammoniaque NH_4OH .

Le gel obtenu présentant un meilleur taux de précipitation a été retenu pour être calciné à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ et soumis à la caractérisation (FRX, DRX, FTIR, SEM, EDS et granulométrie laser). Les résultats de la FRX prouvent que l'alumine produite est d'une pureté élevée (99,20 %) et que le rendement d'extraction est important (93,75 %).

V.2.1 Effet de la concentration de l'acide H_2SO_4 sur la pureté de l'alumine et le rendement d'extraction

La concentration de l'acide de lixiviation utilisé a été variée entre 3 et 40 %. La figure V.3 montre la variation du taux d'alumine et de trioxyde de soufre dans la poudre précipitée et calcinée à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la concentration de la solution en acide utilisé. Comme on peut le voir, depuis la concentration 3 % et jusqu'à 15 %, une très légère augmentation de la pureté a pu avoir lieu (98% à 98.54%). Au-delà, l'effet de la concentration devient dramatique et cause une diminution remarquable de la pureté de la poudre en alumine. Celle-ci atteint 77,1 % à la concentration $C=40\text{ }%$ alors qu'elle était 99.2% à la concentration 15%.

La légère augmentation du pourcentage d'alumine est due à l'augmentation de la solubilité des composés d'aluminium existants dans les scories d'aluminium avec l'augmentation de la teneur en acide H_2SO_4 (voir équations IV.3-5). Cependant, cette solubilité est limitée à une certaine concentration de la solution acide [37] qui a été trouvée, dans ce travail, de l'ordre de 15 %. Au-delà de la concentration $C=15\%$, la solubilité de l'aluminium dans la solution diminue.

La pureté obtenue dans cette étude sans aucun prétraitement à l'eau des scories est comparable à la pureté obtenue par David et al. [12] (99,28%), en utilisant des scories d'aluminium prétraitées.

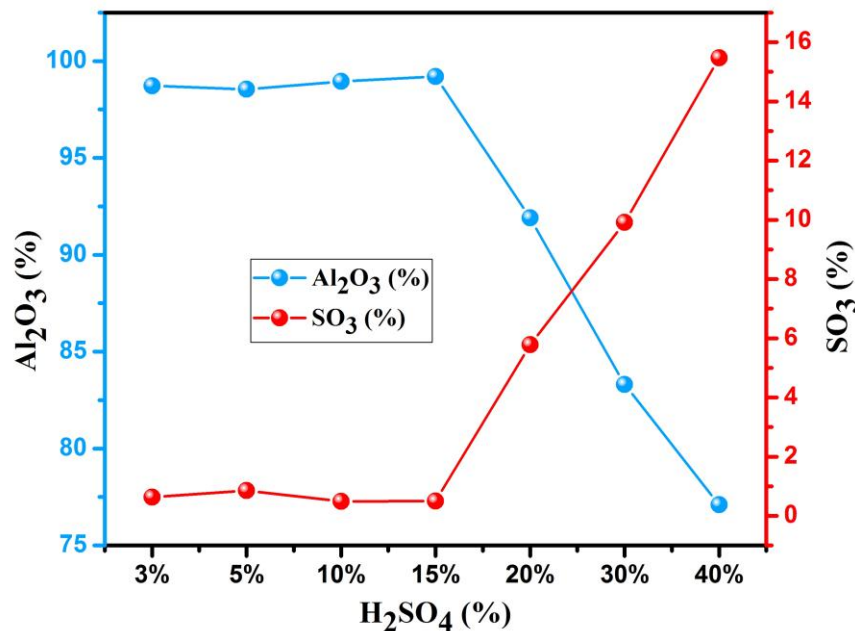


Figure V.3 : Pureté de l'alumine et teneur en SO₃, en fonction de la concentration en acide H₂SO₄.

Le rendement de récupération de l'alumine $R_{Al}(\%)$ a été calculé selon la relation suivante :

$$R_{Al}(\%) = \frac{Q_{Al(ext.)}}{Q_{Al(ini.)}} * 100 \quad (V.1)$$

Avec $Q_{Al(ext.)}$ et $Q_{Al(ini.)}$ sont les quantités, d'alumine extraite et alumine contenue initialement dans les scories, respectivement. La figure V.4 représente l'évolution du rendement de récupération de l'alumine en fonction de la concentration de l'acide. En

augmentant la concentration de 3 à 15 %, le rendement reçoit une nette amélioration et passe de 74,12 à 93,75 %. Après cela, il subit une légère diminution et atteint 87 % à la concentration $C=40$ %. Cela montre que la concentration optimale qui donne à la fois un maximum d'alumine récupérée avec une meilleure pureté est la concentration $C=15\%$.

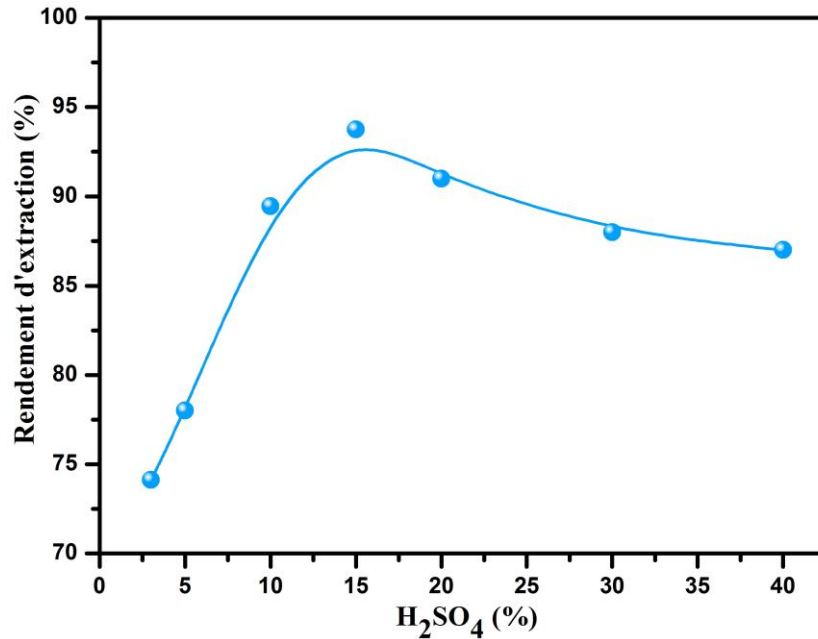


Figure V.4 : Rendement d'extraction de l'alumine en fonction de la concentration d'acide.

Le tableau V.2 présente le rendement maximal de récupération de l'alumine réalisé dans cette étude en comparaison avec d'autres rendements obtenus dans d'autres études faisant intervenir des conditions expérimentales presque semblables. On peut noter que la concentration $C=15$ % de l'acide H_2SO_4 a également été signalée comme concentration optimale pour la récupération maximale de l'alumine dans l'étude de David et al. [12]. D'autre part, il a été constaté que la fraction de scories d'aluminium utilisée dans ce travail présentait une bonne efficacité d'extraction d'alumine. Selon la bibliographie, les fractions grossières riches en aluminium métallique semblent être plus appropriées en termes d'efficacité pour l'extraction de l'alumine que les fractions fines riches en oxyde utilisées dans les études de David, Das, Dash et al. [12,37,112]. Dans un travail récent, Dash et al. [112] ont pu aboutir à un rendement plus élevée que le nôtre (95%) mais avec une concentration d'acide relativement plus élevée ($C=50\%$).

Taille des particules des scories	Concentration H ₂ SO ₄	Rendement (%)	Température (°C)	Temps (h)	Référence
<850 µm	30 et 50%	85% sans prétraitement et 95% avec prétraitement	90 °C	1 h	Dash et al. [112]
<850 µm	30%	88 % avec prétraitement	90 °C	3 h	Das et al. [37]
75 µm	15%	83.49% avec prétraitement	90 °C	5 h	David et al. [12]
>750 µm	15%	93.75 % Sans prétraitement	90 °C	2 h	Notre travail

Tableau V.2 : Comparaison de l'efficacité d'extraction obtenue avec d'autres études.

V.2.2 Effet du pH sur le potentiel zêta des précipités et le rendement de récupération de l'alumine

Le potentiel zêta a été suivi en fonction du pH du précipité pendant l'addition de l'agent de précipitation utilisé (NH₄OH) afin de contrôler la taille et la stabilité des particules et prendre connaissance de la fonctionnalité et l'interactivité de la surface de l'alumine précipitée. La figure V.5 montre la variation du potentiel zêta du gel préparé en fonction du pH, à la température ambiante. D'après cette figure, le potentiel zêta diminue de manière significative avec l'augmentation du pH et devient négatif lorsque le pH a été ramené à plus du pH=8. Le point isoélectrique, auquel la surface acquiert une charge nulle (pZ = 0 mV) s'achève à un pH_{zpc} (pH de la charge potentielle nulle) d'environ 8. Selon certains travaux de recherches [48,117,118], les équilibres amphotères sont représentés par l'équation suivante :



Ainsi, les particules d'alumine précipitées acquièrent une charge négative dans un milieu aqueux à un pH > pH_{zpc} et une charge positive à un pH < pH_{zpc}. En outre, la valeur pH_{zpc} d'environ 8 pour l'alumine récupérée est conforme à la plage de 8 à 9,5 indiquée par E.A. El-Katatny, Mahinroosta, et al. [48,117] pour les particules d'Al₂O₃ catalytique pure. Cela signifie que dans cette étude, les poudres d'alumine récupérées à partir des scories d'aluminium peuvent présenter de bonnes propriétés catalytiques qui devraient

être vérifiées plus en détail dans de futures études par la mesure de la surface spécifique et de la porosité.

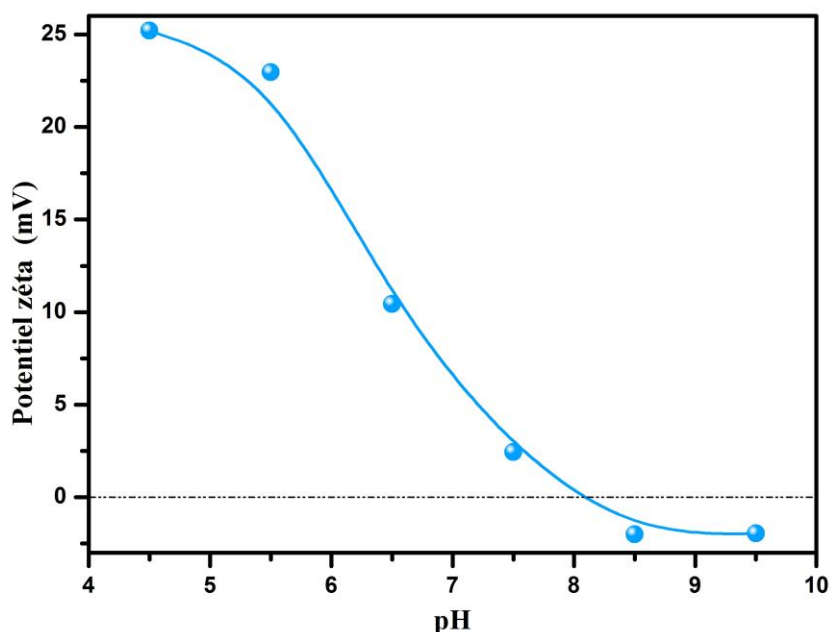
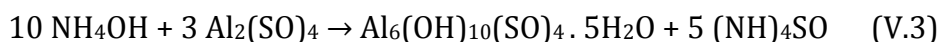


Figure V.5 : Potentiel zéta des suspensions d'alumine précipitée pour différents pH.

La figure V.6 montre l'aspect physique des solutions obtenues sous différents pH après précipitation par NH_4OH . Il est clair que la valeur du pH de la solution influence la couleur et l'opacité de la solution ainsi que le taux de sédimentation des particules précipitées. L'augmentation de l'opacité de la solution est due à l'augmentation de la quantité des précipités ($\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{SO})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) obtenus après ajout du NH_4OH [16]:



Par conséquent, il est important d'ajouter la quantité maximale possible de NH_4OH pour obtenir la précipitation totale de l'alumine contenue dans la solution de lixiviation. Cependant, la précipitation de l'alumine atteint son taux maximal lorsque tous les ions Al^{3+} de la solution précipitent sous forme du composé ($\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{SO})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), à un pH légèrement supérieur au pH de neutralisation entre le composé d'aspect acide $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et la base ajoutée NH_4OH . Bien qu'une forte augmentation du pH au-dessus du pH de neutralisation n'entraîne aucune précipitation supplémentaire, elle se traduit simplement par un excès de NH_4OH dans la solution finale. C'est pourquoi nous avons opté pour un pH de 9,5 légèrement supérieur au pH de neutralisation et qui conduit à une opacité plus accentuée témoignant d'un taux de précipitation de l'alumine plus élevé. Cette dernière

hypothèse a été étudiée, par la suite, par mesure de la quantité d'alumine récupérée après calcination en fonction du pH de la solution, pour une concentration $C=15\%$ de l'acide H_2SO_4 et les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.7. La quantité de l'alumine synthétisée reçoit une forte croissance de (35.11%) à (93.2%) en passant du pH=3 au pH=8.5. Au-delà, la quantité d'alumine récupérée se montre presque stable.

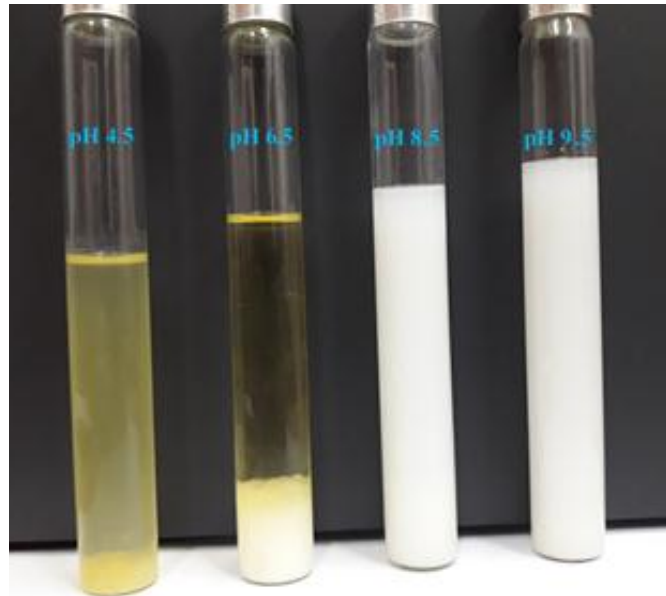


Figure V.6 : Effet du pH sur l'aspect des solutions de précipitation obtenues.

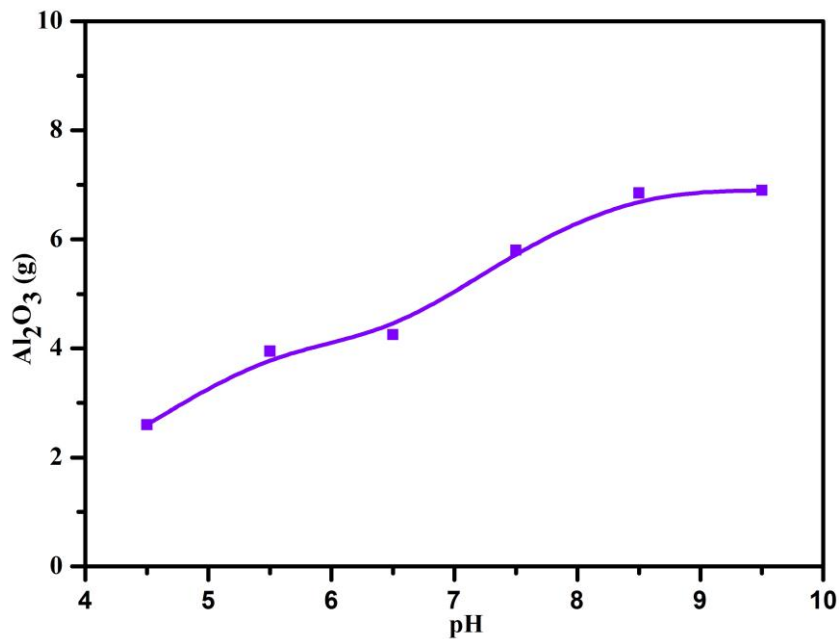


Figure V.7 : Quantité de l'alumine récupérée en fonction du Ph pour 10g de scories.

V.2.3 Effet du pH sur la granulométrie des particules précipitées

Selon la bibliographie [119,120], le changement du pH (ici par l'ajout de NH_4OH) peut conduire à la formation de précipités avec des granulométries et des morphologies parfaitement différentes. Dans la figure V.8 on a mis ensemble les distributions granulométriques, mesurées par le zétamètre, des particules d'alumine précipitée à différents niveaux de pH. Il est évident que le pH affecte de façon remarquable les distributions granulométriques des particules précipitées. Il semble que la taille des particules est inversement proportionnelle avec le pH. La taille moyenne des particules diminue de 23 à 0,45 nm en augmentant le pH de 4,5 à 9,5. Cela montre que le pH=9,5 fixé au préalable pour la précipitation favorise une granulométrie plus fine.

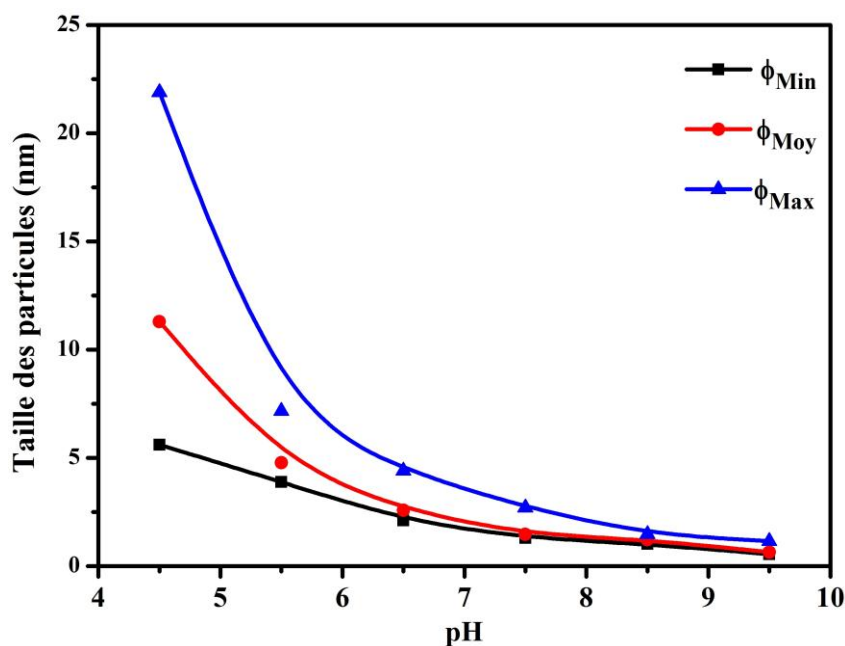


Figure V.8 : Distribution granulométrique des précipités produits à différents pH.

V.2.4 Caractérisation de l'alumine synthétisée

Les précipités obtenus ont été calcinés à 1200 °C pendant 3 h et les masses obtenues ont été légèrement désagrégées au mortier et enfin soumises à la caractérisation.

V.2.4.1 Composition Chimique

L'analyse chimique de la poudre synthétisée a été effectuée par fluorescence des rayons X (FRX) et le résultat obtenu est présenté dans le tableau V.3. La poudre synthétisée possède une haute pureté en oxyde d'aluminium ($\approx 99,19\%$). Certains autres

oxydes persistent mais avec de faibles pourcentages tels que : MgO (0.19%), CaO (0.12%), SO₃ (0.5%). Il est probable que le MgO et le CaO ne soient pas présents à l'état oxyde mais sont combinés avec le trioxyde de soufre SO₃ sous forme de sulfates résiduels et qui n'ont pas pu être complètement décomposés durant la calcination.

Oxyde	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃
Pourcentage(%)	99.19	0.19	0.12	0.5

Tableau V.3 : Composition chimique de la poudre d'alumine synthétisée.

La composition élémentaire d'un échantillon des grains de la poudre synthétisée a été, également, évaluée par micro-analyse EDX. Le spectre d'émission X présenté dans la figure V.9 suggère en plus de la présence majeure de l'aluminium et de l'oxygène, la présence de quantités mineures d'impuretés comme : Ca (0,074%), S (0,230%) et Mg (0,123%) ce qui concorde avec les résultats de l'analyse FRX confirmant la haute pureté de l'alumine synthétisée.

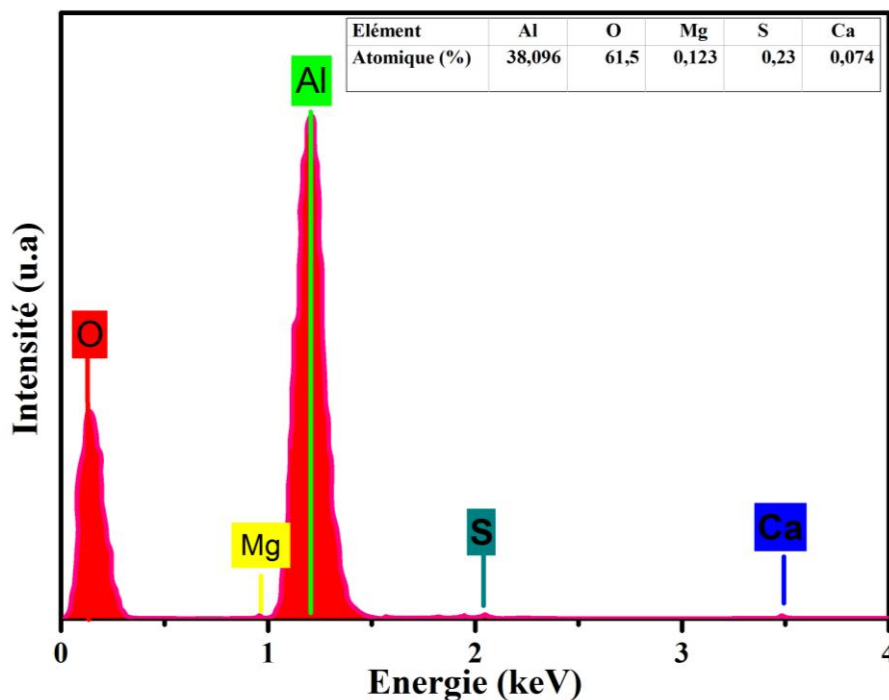


Figure V.9 : Spectre EDX de la poudre d'alumine synthétisée.

V.2.4.2 Composition cristallographique

Le spectre DRX de la poudre obtenue après séchage à 80 °C du gel précipité est présenté sur la figure V.10. D'après cette figure, il apparaît que la poudre synthétisée se présente sous forme d'alumine de type gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ ce qui est en bon accord avec la littérature [1, 10]. Le spectre DRX de la même poudre calcinée à 1200 °C est présenté sur la figure V.11. Les pics de diffraction intenses et nets indiquent que la poudre obtenue est d'une cristallinité élevée. Après calcination, des transformations de phases ont pu avoir lieu menant à l'émergence de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (ICSD 01081-1667 [121]). Des résultats similaires ont été également obtenus dans des études précédentes après calcination de poudres d'hydroxyde d'aluminium à la température $T=1200$ °C [1, 8,10]. Cependant, il a été mis en évidence dans la littérature que l'utilisation de températures de calcination différentes peuvent favoriser d'autres phases d'alumine à partir des scories d'aluminium, telles que l'alumine γ à 600 °C [4], l'alumine η à 900 °C [1], l'alumine $\alpha + \eta$ alumine à 1000 °C [10] et l'alumine α à 1050 °C [2]. Dans cette étude, l'accent a été mis uniquement sur l'alumine alpha le polymorphe le plus stable, qui pourrait être utilisé dans une large gamme d'applications.

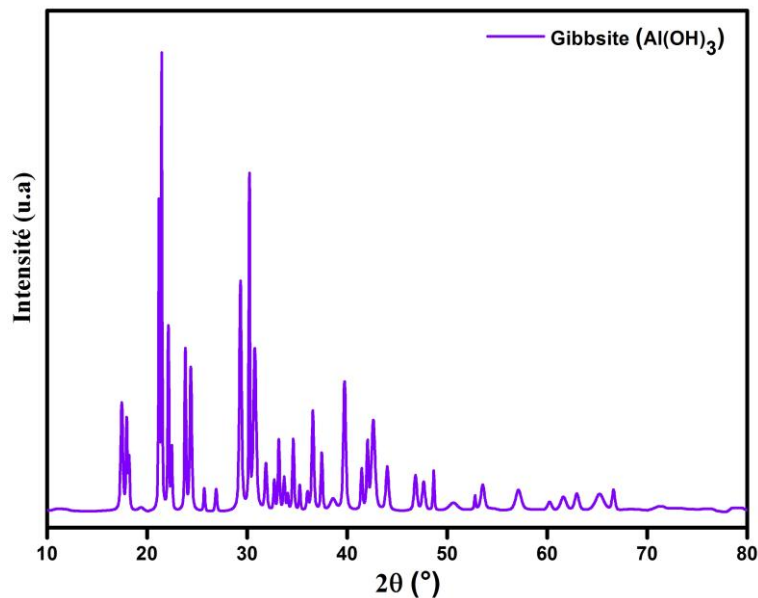


Figure V.10 : Spectre de diffraction des rayons X du précipité étuvé à 80 °C.

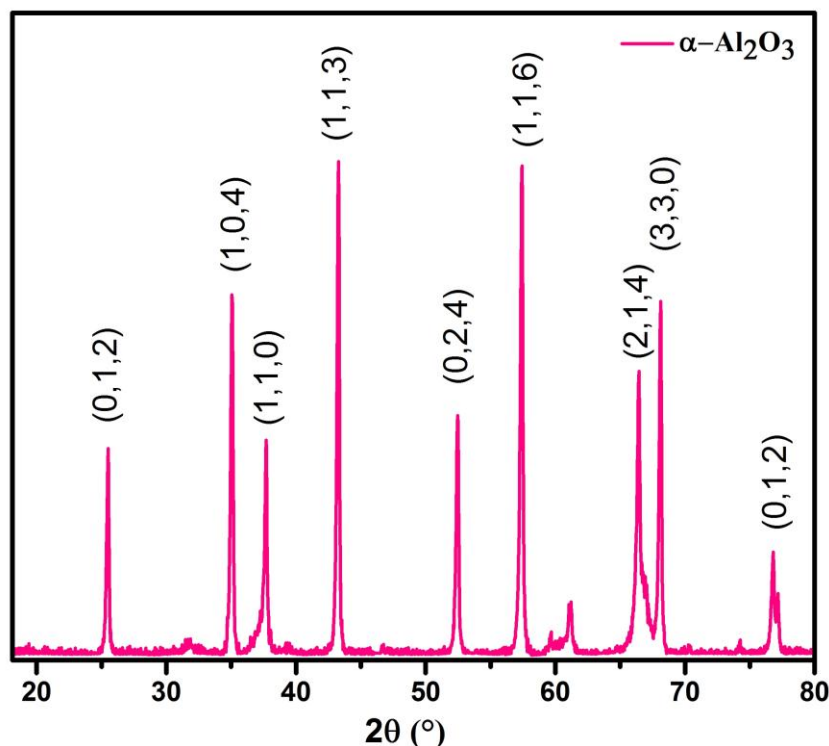


Figure V.11 : Spectre de diffraction des rayons X du précipité calciné à 1200 °C.

V.2.4.3 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le résultat de l'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) dans la gamme des nombres d'onde 400–4000 cm^{-1} , de la poudre synthétisée, est présentée dans la figure V.12. On observe un pic à environ 450 cm^{-1} attribué aux vibrations de flexion Al–O dans les unités octaédriques AlO_6 [122,123]. La bande d'absorption intense et large dans la plage de 550 à 850 cm^{-1} , est due aux modes d'étirement de la liaison Al–O [122,124–126]. La bande d'absorption à 1660 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison H–O–H [117]. Les bandes observées autour de 2845, 2926, 3428 et 3785 cm^{-1} sont dues à la vibration d'élongation (δ) de liaison –O–H. Il est tout à fait possible que ces bandes proviennent soit de l'humidité adsorbée à la surface des poudres synthétisées [122,123] où des traces résiduelles liées à l'eau résultant de la nature hygroscopique du Kbr utilisé comme additif [122]. Une liste des bandes enregistrées dans ce spectre et de leurs attributions est donnée dans le tableau V.4

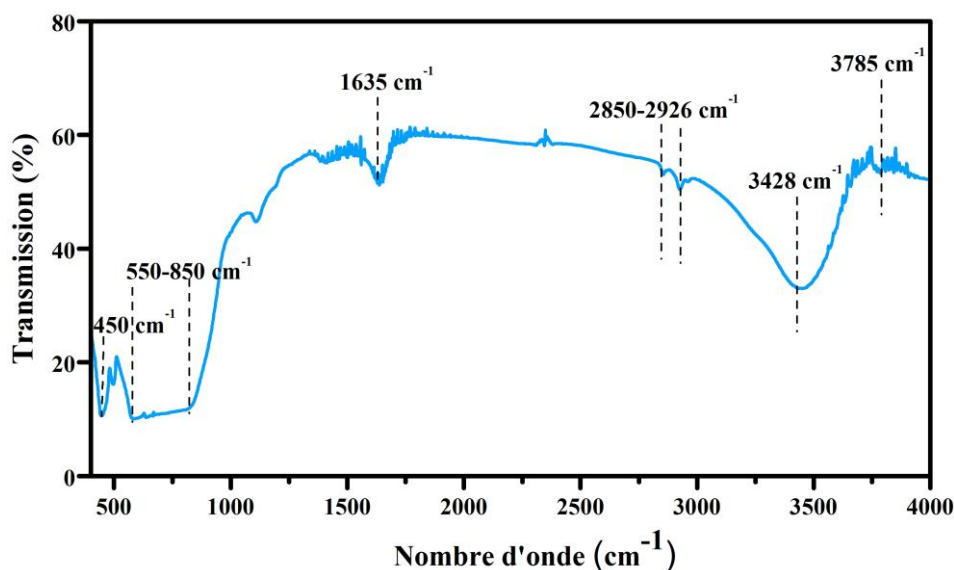


Figure V.12 : Spectre FTIR de la poudre d'alumine synthétisée.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
2850, 2926, 3428 et 3785	$\nu(\text{O-H})$	[122,123]
1635	$\delta(\text{H-O-H})$	[117]
550-850	$\nu(\text{Al-O})$	[122,124-126]
450	$\delta(\text{Al-O})$	[122,123]

Tableau V.4 : Attribution des bandes d'absorption FTIR enregistrées sur la poudre d'alumine synthétisée.

Le résultat de la spectrométrie FTIR est cohérent avec le résultat de la DRX et qui mettent en évidence, tous les deux, la formation de l'alumine pure avec toutefois la présence de certaines impuretés avec des teneurs faibles. Par conséquent, aucun pic clair de soufre ou de carbone n'a pu être décelé.

V.2.4.4 Analyse granulométrique

La figure V.13 (a) montre la distribution granulométrique de la poudre d'alumine synthétisée, mesurée par granulométrie laser. Il apparaît que l'alumine synthétisée présente une large distribution de taille des particules qui s'étalent de 40 nm à 20 μm . On trouve deux populations : la première correspond aux particules à taille inférieure à 0,6 μm et la deuxième aux particules ayant des tailles supérieures à 0,6 μm . Le caractère bimodal de la distribution de taille des particules est très clair. Pour un $\text{pH} \approx 9.5$ le

potentiel zêta est nul, donc forces inter-particulaires diminuent. Donc les forces attractives deviennent alors prépondérantes et les particules s'agrègent

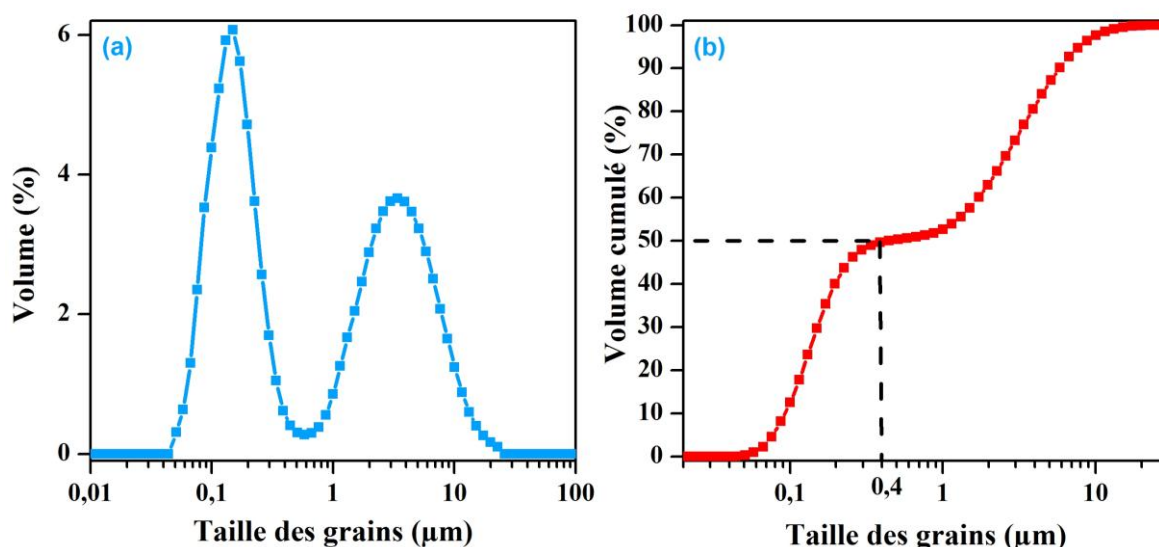


Figure V.13 : Distribution granulométrique de la poudre d'alumine synthétisée.

D'après la présentation du volume cumulé en fonction de la taille des particules (figure V.13-b), on peut constater clairement qu'environ 50 % des particules possèdent des tailles inférieures à 0,6 μm ce qui donne une taille moyenne des grains (d_{50}) égale à 400 nm. Cette large distribution de la taille des particules peut avoir un effet bénéfique sur la densité d'empilement ou d'entreposage des particules. C'est à dire les grosses particules forment le squelette, et les fines particules viennent s'insérer entre les grosses particules ce qui est très approprié pour certaines applications nécessitant des densités à crue élevées.

V.2.4.5 Observations Microscopiques

Les observations microscopiques réalisées par MEB de la poudre d'alumine synthétisée sont présentées dans la figure V.14. Il semble que les fractions grossières ($\geq 0,6 \mu\text{m}$) se présentent sous forme d'agglomérats de petites particules sous forme de fibres courtes ($\leq 0,6 \mu\text{m}$) aux extrémités irrégulières, de longueur moyenne d'environ 1 μm et d'un diamètre moyen de 0,2 μm. Cette agglomération est probablement due aux liaisons de faible énergie de type hydrogène témoignées par la présence de groupes (O-H) évidents sur les courbes FTIR. Pour cette raison que la poudre synthétisée d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a présenté une distribution granulométrique bimodale telle montrée sur la figure V.13.

La morphologie et la taille des particules ainsi que la composition chimique des poudres d'alumine alpha synthétisées sont d'une grande importance. Elles peuvent avoir un impact considérable sur la microstructure, la sensibilité catalytique et le comportement mécanique des matériaux élaborés par frittage [127].

Certains chercheurs ont obtenu α -Al₂O₃ avec une morphologie différente de la nôtre, sous forme de sphères (Mahinroosta et al. [28]) ou morphologie irrégulière (David et al. [12]). Les différences de morphologie sont principalement dues aux différences dans le protocole expérimental suivi et les produits utilisés (pH, température, type et concentration des acides de lixiviation ...).

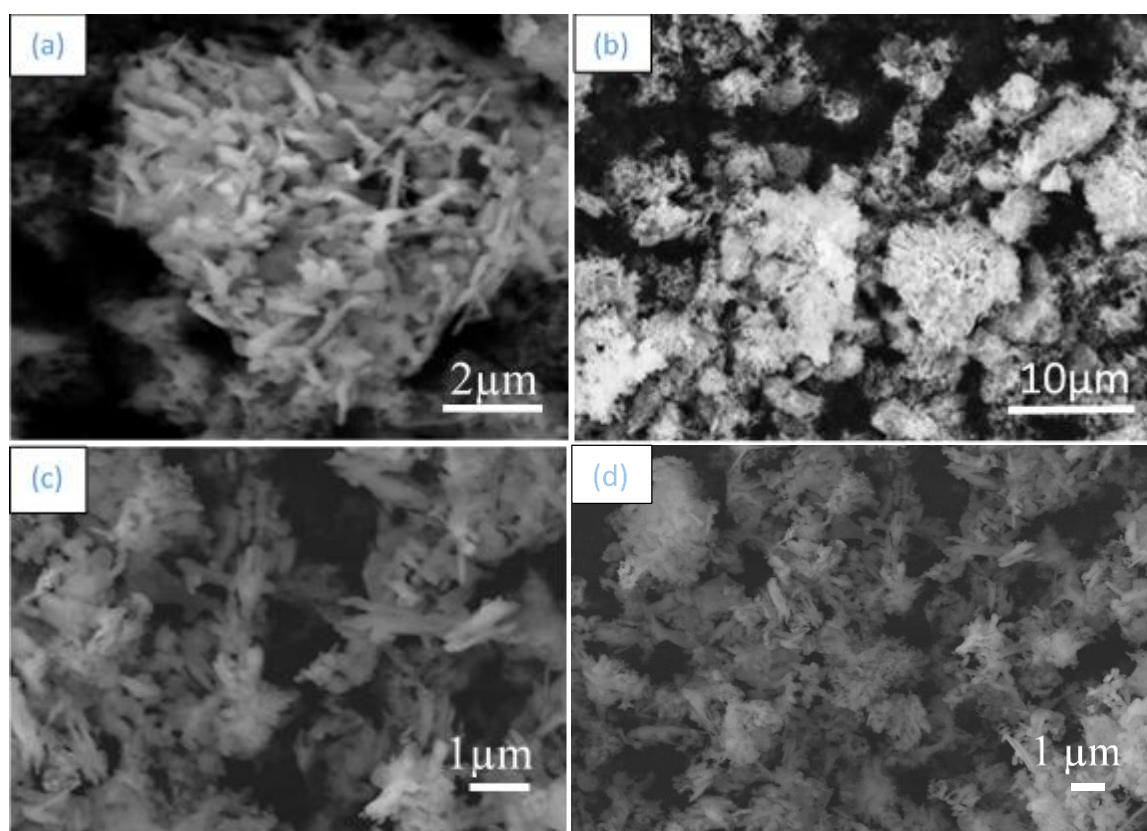


Figure V.14 : Micrographie MEB de l'alumine synthétisée.

V.3 Synthèse du spinelle $MgAl_2O_4$

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse du spinelle ($MgAl_2O_4$) pur. L'objectif était la récupération simultanée de l'alumine et de la magnésie contenues dans les scories et la compensation du déficit dans la stœchiométrie en magnésie par ajout de celle-ci à la solution de lixiviation. Nous avons adopté le même processus de synthèse utilisé dans la première partie celui de la synthèse de l'alumine et qui consiste en trois étapes principales : lixiviation-précipitation-calcination. Nous avons, tout d'abord, optimisé les conditions de lixiviation des scories dans l'acide sulfurique (H_2SO_4), en particulier la concentration de la solution, la température et le temps mais cette fois-ci en visant la récupération simultanée de l'alumine et de la magnésie. Puis, nous avons optimisé la quantité d'oxyde de magnésium (MgO) à ajouter à la solution de lixiviation et la température de calcination nécessaires pour la spinellization complète des poudres précipitées. A la fin, la poudre synthétisée a été caractérisée par fluorescence des rayons X (FRX), diffraction des rayons X (DRX), granulométrie laser et microscopie électronique à balayage (MES) couplée avec l'EDX.

De plus et pour voir la faisabilité technologique de la poudre de spinelle synthétisé, celle-ci a été pressée et frittée à différentes températures pour élaborer des pièces en forme de disques qui ont été, subséquemment, caractérisées (dureté, module d'élasticité, densité ...).

V.3.1 Effet des conditions de lixiviation

V.3.1.1 Effet de la concentration de la solution en acide H_2SO_4

La figure V.15 montre les quantités des oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction de la concentration de la solution en acide H_2SO_4 pour une lixiviation à la température $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h.

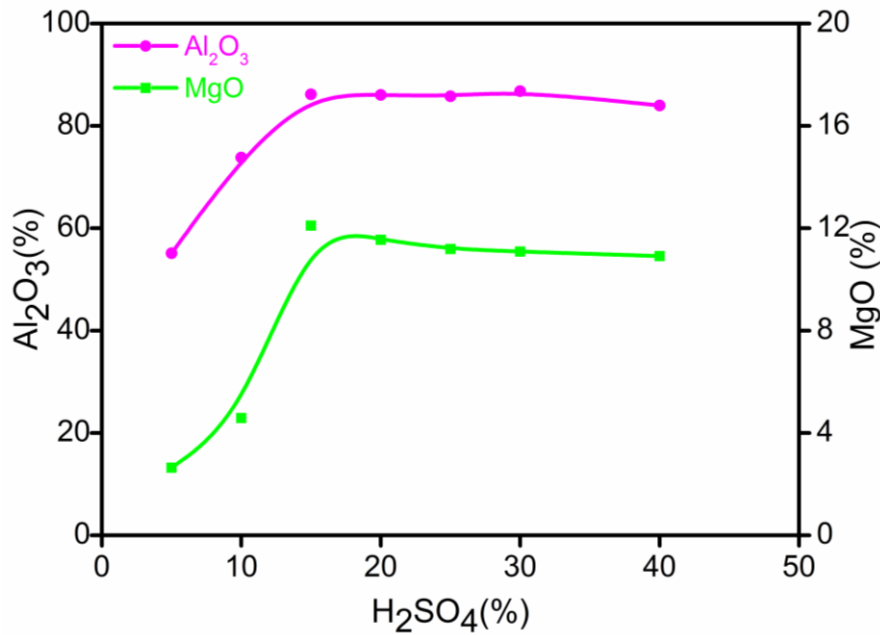


Figure V.15 : Quantités des oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction de la concentration en acide H₂SO₄ (T = 80°C, t = 2h).

Il est très clair que la quantité des deux oxydes augmente avec la concentration de l'acide sulfurique et atteint un plateau à partir de la concentration C=15 % (Al₂O₃ ≈ 86,16 %, MgO ≈ 12,02 %). Cela est dû au fait que les produits de réaction tels que les sulfates d'aluminium exercent un effet de freinage de la diffusion du H₂SO₄ aux particules des scories et affecte, ainsi, le processus de réaction. A partir d'une certaine concentration d'acide (ici 15%), l'effet de freinage de la réaction devient prédominant que la dissolution et l'augmentation de la concentration devient pratiquement inutile. De plus, une augmentation de la concentration d'acide sulfurique induit une diminution de la fluidité de la solution réactionnelle, ce qui peut réduire la vitesse de réaction [60]. Dans plusieurs travaux de recherches [12,17,61,62,128], il a été constaté que l'extraction de alumine à partir des scories d'aluminium par lixiviation avec l'acide H₂SO₄ augmente avec la concentration en acide et atteint son valeur maximale à une concentration similaire à celle mentionnée dans ce travail (C = 15%).

V.3.1.2 Effet du temps

La figure V.16 montre les quantités des oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction du temps de lixiviation pour une concentration C = 15 %, et une température T = 80 °C. La quantité des deux oxydes (MgO, Al₂O₃) dans la poudre

synthétisée augmente avec le temps et tend vers un palier après 2 heures ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 87.06\%$, $\text{MgO} \approx 11.72\%$). Ainsi, nous estimons que le phénomène de dissolution des deux oxydes est achevé après approximativement 2 heures. Selon les travaux de Tsakiridis et al. [11], le taux de récupération de l'alumine à partir des scories d'aluminium pour une concentration de 15 % de H_2SO_4 et une température de réaction de 80 °C dépend sensiblement du temps. Dans les 10 à 15 premières minutes de réaction, environ 60 à 70 % de l'alumine a pu être récupérée. Après cela, le phénomène de la réaction sera retardé en raison de la formation d'une couche de sulfate d'aluminium entourant les particules des scories d'aluminium. Selon le même auteur [11], la dissolution devient presque négligeable après 120 minutes. Dans notre travail, il a été mis en évidence que pour la concentration 15% et la température 80 °C, la dissolution s'achève en 2 heures.

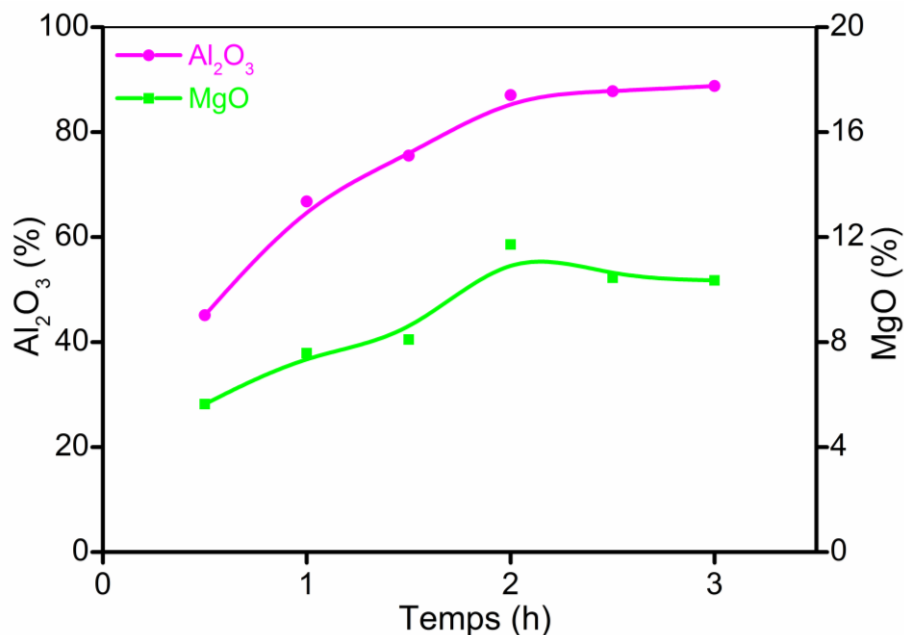


Figure V.16 : Oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction du temps de lixiviation ($C = 15\%$, $T = 80\text{ °C}$).

V.3.1.3 Effet de la température

La lixiviation des scories d'aluminium peut être activée thermiquement et la température de l'essai permet d'obtenir des résultats importants [12,129]. Sur la figure V.17, on a présenté les quantités des oxydes d'aluminium et de magnésium récupérées en fonction de la température de la solution pour une concentration de la solution en H_2SO_4 égale à $C = 15\%$ et un temps de traitement de 2 heures. On peut clairement constater que les quantités des oxydes d'aluminium et de magnésium augmentent systématiquement

avec la température et atteignent leurs valeurs les plus élevées à 80 °C. Au-delà de cette température, les quantités de ces deux oxydes ne subissent aucune variation significative.

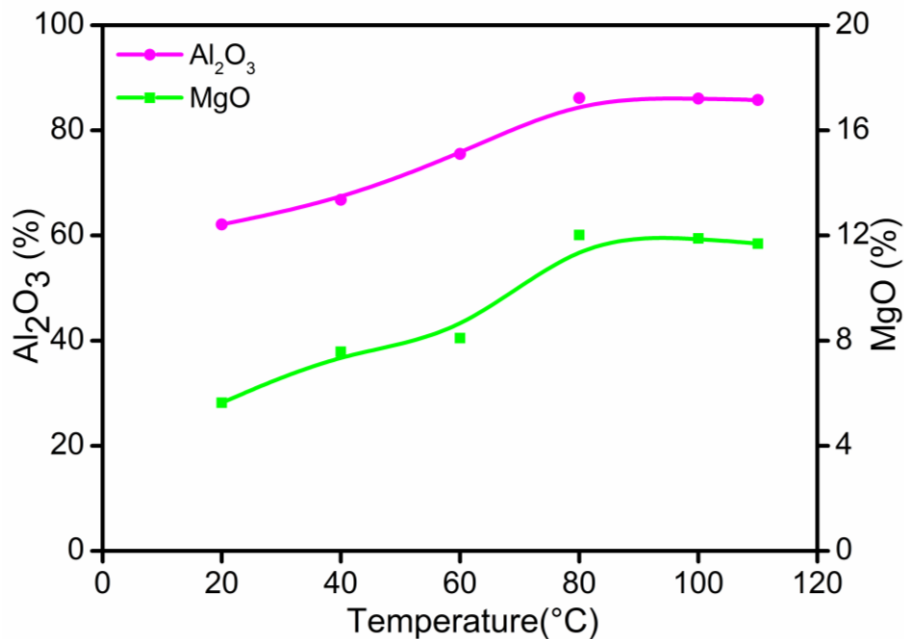


Figure V.17 : Oxydes d'aluminium et de magnésium dans la poudre synthétisée en fonction de la température de la solution (C = 15%, t = 2h).

V.3.2 Comportement thermique des précipités

Les précipités obtenus après ajout du NH₄OH (10%) à la solution de lixiviation ont été analysés par ATD/ATG et les résultats enregistrés sont présentés dans la figure V.18. Ces essais ont été complétés par une analyse DRX de la poudre précipitée calcinée à différentes températures (figures V.19) pour déceler les transformations ayant lieu.

D'après les résultats de l'ATD/ATG (figure V.18), on note la présence d'un premier pic endothermique autour de T = 330 °C qui correspond à une perte de masse totale d'environ 12%. Cette perte de masse est principalement causée par le dégagement de l'eau liée du sulfate d'aluminium et d'ammonium hydraté NH₄Al (SO₄)₂·4H₂O [52,61] et du sulfate de magnésium et d'ammonium hydraté (NH₄)₂ Mg (SO₄)₂·6H₂O [130], tel suggéré par les spectres de DRX des précipités calcinés à 390°C en comparaison avec ceux calcinés à 80 °C (figure V.19). A environ T = 406 °C, on note un faible pic endothermique accompagné d'une perte de masse non significative (≈4%) et qui correspond au début de la décomposition du NH₄Al (SO₄)₂ comme l'a montré le spectre DRX des précipités calcinés à 450°C (figure V.19). À 485 °C, un troisième pic endothermique avec une perte de masse d'environ 8 % a été enregistré. Il est attribué à la décomposition totale de

$\text{Mg}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$ [52,131] conduisant à la formation du sulfate de magnésium (MgSO_4), ce qui bien évident à travers la disparition des pics de la première et apparition de ceux de la deuxième . Un quatrième pic endothermique est enregistré à $719,42^\circ\text{C}$, suivi d'un autre, moins intense, à 835°C , avec une perte de masse d'environ 30%. Selon Shahbazi et al. [132], la plupart des sulfates peuvent être décomposés dans la plage des température 719 à 844°C [129]. Dans notre précipité, la décomposition des sulfates : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et MgSO_4 donne lieu à l'apparition de l'alumine de transition [61,132] et des spinelles stœchiométriques et non stœchiométriques (MgAl_2O_4 , $4\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$). Le dernier grand pic exothermique à 1050°C , sans perte de masse, correspond à la cristallisation complète du spinelle MgAl_2O_4 et l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A $T=1200^\circ\text{C}$, toutes les réactions prennent fin et seules les deux phases demeurant dans les précipités calcinés sont : l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et le spinelle (MgAl_2O_4), voir DRX de la figure V.19. La température $T = 1200^\circ\text{C}$ a été adoptée pour la calcination des précipités dans les travaux ultérieurs.

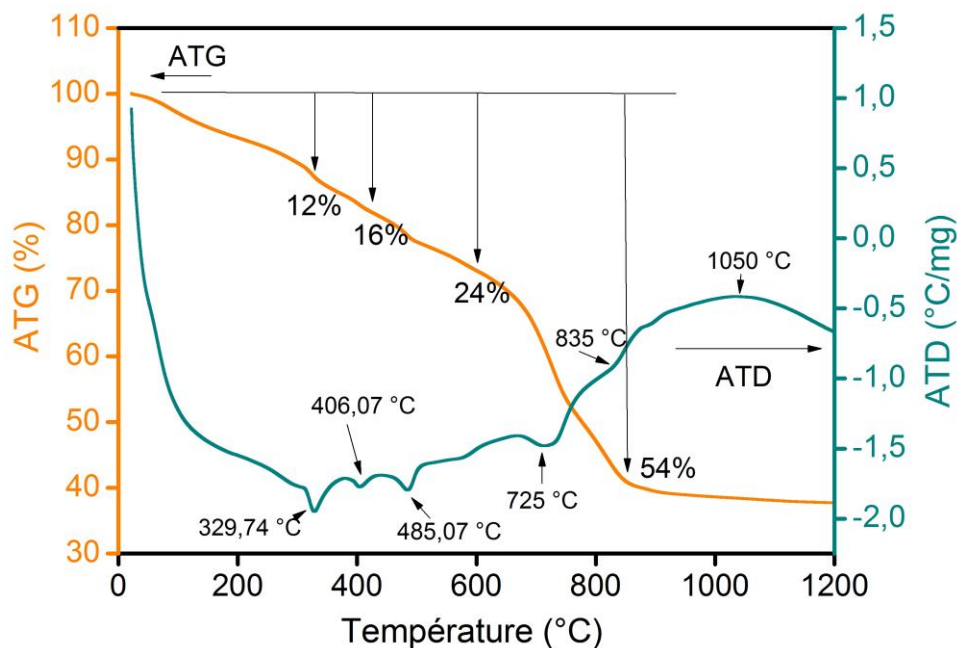


Figure V.18 : Courbes ATD/ATG des précipités.

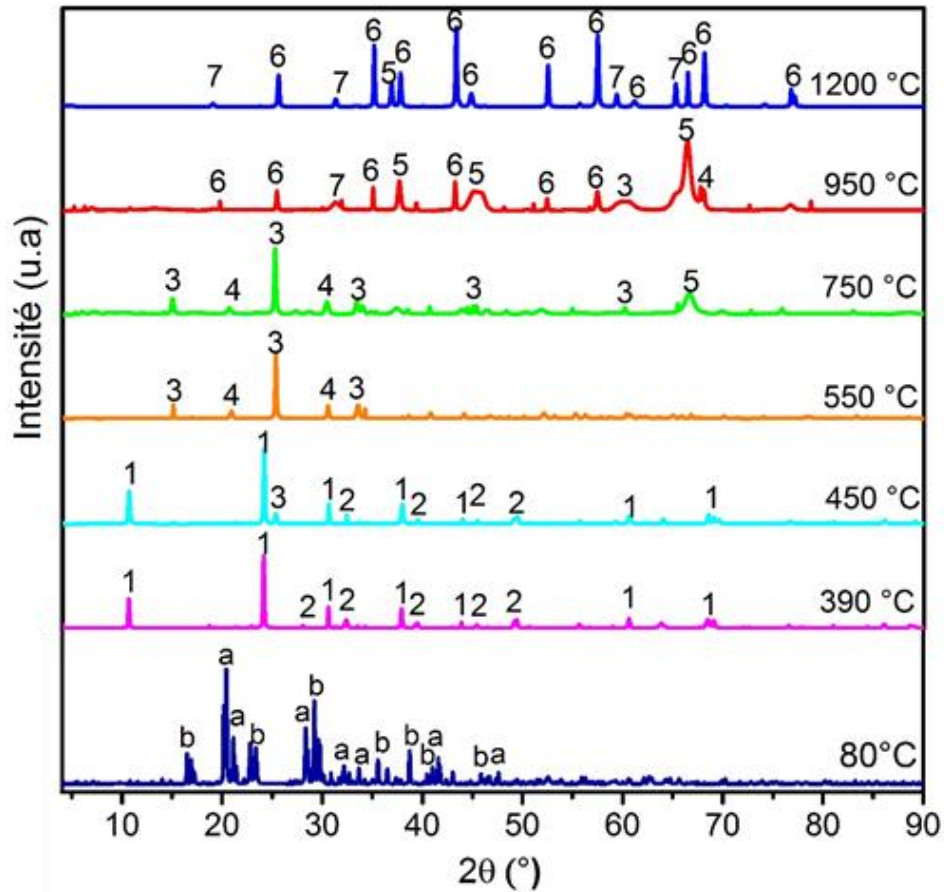


Figure V.19 : Spectres DRX des précipités calcinés à différentes températures : a: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, b: $(\text{NH}_4)_2 \text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, 2: $\text{Mg}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$, 3: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 4: MgSO_4 , 5: $\text{Al}_{2,4}\text{Mg}_{0,4}\text{O}_4$, 6: Al_2O_3 , 7: MgAl_2O_4

V.3.3 Rendement de récupération

Les rendements de récupération des oxydes l'aluminium et de magnésium (R_{Al} et R_{Mg}) calculés selon les relations suivantes (Eq V.1 et 4), ont été évalués en fonction du temps pour la concentration en acide $C = 15\%$ et la température de lixiviation $T = 80^\circ\text{C}$:

$$R_{\text{Mg}} (\%) = \frac{Q_{\text{Mg}}(\text{ext.})}{Q_{\text{Mg}}(\text{ini.})} * 100 \quad (\text{V.4})$$

$Q_{\text{Al}}(\text{ext.})$ et $Q_{\text{Mg}}(\text{ini.})$ sont les quantités de l'oxyde considéré dans la poudre extraite et dans les scories d'aluminium de départ, respectivement.

La figure V.20 montre le rendement de récupération de l'alumine et de la magnésie en fonction du temps. D'après cette figure, on peut voir que le rendement augmente avec le temps et atteint un plateau après 2 heures de lixiviation ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 84,82\%$ et $\text{MgO} = 51,43\%$). Le ralentissement de l'efficacité de l'extraction est attribué à la formation probable du sulfate d'aluminium hydrate $\text{Al}_6(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_4$, du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ainsi que du sulfate de magnésium (MgSO_4) et la couverture de la surface de la particule des scories par ces espèces chimiques formées [17,28]. Ce phénomène est schématisé dans la figure V.21 où on peut voir que la surface des particules de scories d'aluminium est progressivement recouverte d'une couche intermédiaire nouvellement générée, qui gêne considérablement la diffusion de l'acide H_2SO_4 vers la particule des scories. Le processus de dissolution peut être divisé en trois étapes principales :

- 1) diffusion de l'acide H_2SO_4 de la solution à la surface extérieure de la particule des scories, connue sous le nom de la diffusion en couche transitionnelle.
- 2) diffusion de l'acide H_2SO_4 à travers la couche intermédiaire vers l'interface de réaction.
- 3) réaction chimique à l'interface et diffusion des cations métalliques dans la solution.

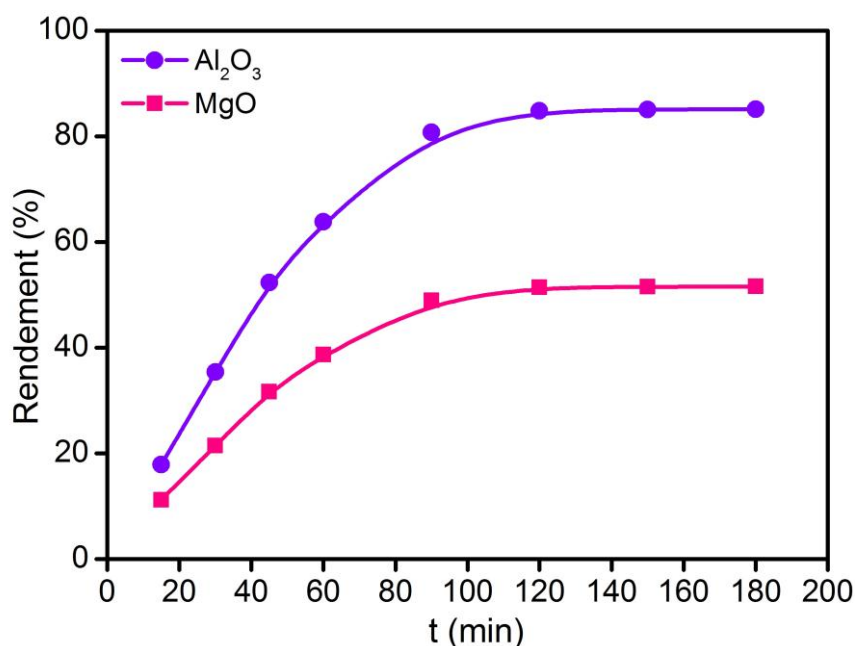


Figure V.20 : Rendement de récupération de l'alumine et de la magnésie en fonction du temps pour une concentration d'acide $C = 15\%$ et température d'extraction $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$.

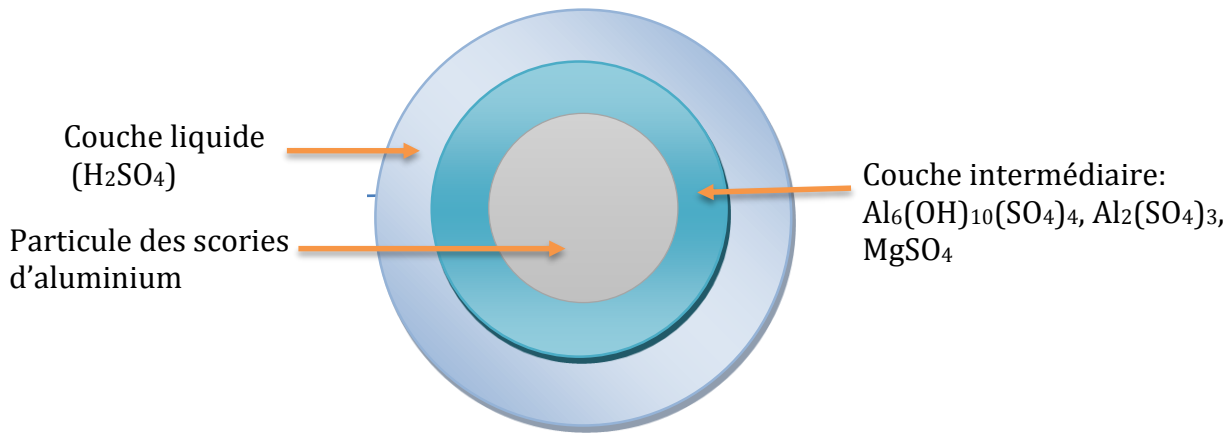


Figure V.21 : Schéma de la réaction entre l'acide H_2SO_4 et la particule des scories d'aluminium.

Selon les résultats obtenus, on peut conclure qu'une meilleure dissolution des scories d'aluminium dans une solution d'acide H_2SO_4 peut être réalisée avec la concentration de 15 %, à une température de 80 °C pendant une période de 2 heures. Ces conditions conduisent à un rapport massique Al_2O_3/MgO proche de 7.16, ce qui représente une insuffisance de MgO pour donner un spinelle stœchiométrique ($MgAl_2O_4$ ou $MgO.Al_2O_3$) d'un rapport massique d'environ 2,53. Pour cette raison, les précipités doivent être enrichis en oxyde de magnésium pour atteindre la composition stœchiométrique susceptible de former du spinelle après calcination. Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats de l'effet de l'ajout du MgO à la solution de dissolution afin d'obtenir la spinellisation complète des mélanges Al_2O_3/MgO extraits des scories d'aluminium.

V.3.4 Spinellisation complète des précipités

Pour réaliser la spinellisation complète des poudres synthétisées on a ajouté plusieurs pourcentages d'oxyde de magnésium (4%, 6% ou 8% en masse) à la solution de lixiviation. Les figures V. 22, 23 et 24 montrent les spectres DRX des précipités obtenus calcinés à différentes températures pour les pourcentages de MgO ajouté : 4, 6 et 8 %, respectivement. À la température de calcination $T = 1100$ °C, trois phases cristallines ont été identifiées, le spinelle primaire ($MgAl_2O_4$), récupéré à partir des scories d'aluminium, l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de magnésium ajouté (MgO) et qui n'a pas encore réagit avec l'alumine excédentaire pour former le spinelle.

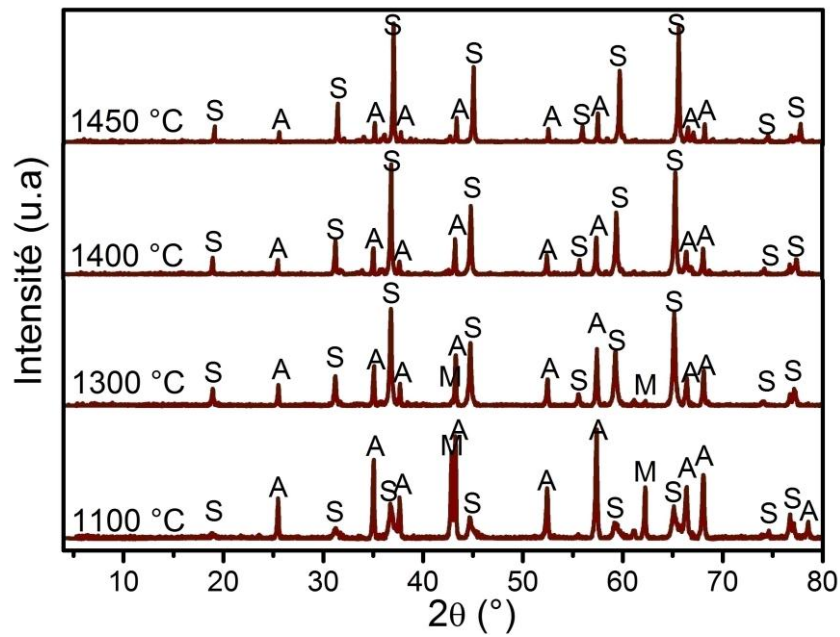


Figure V.22 : Spectres DRX des précipités calcinés à différentes températures, après addition de 4% en masse de MgO (S = MgAl_2O_4 , A = Al_2O_3 , M = MgO).

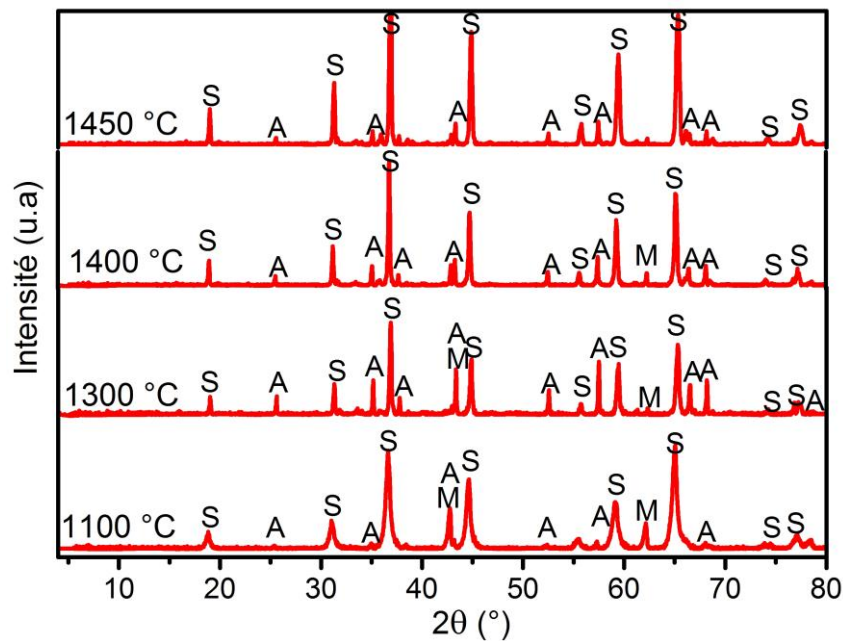


Figure V.23 : Spectres DRX des précipités calcinés à différentes températures, après addition de 6% en masse de MgO (S = MgAl_2O_4 , A = Al_2O_3 , M = MgO).

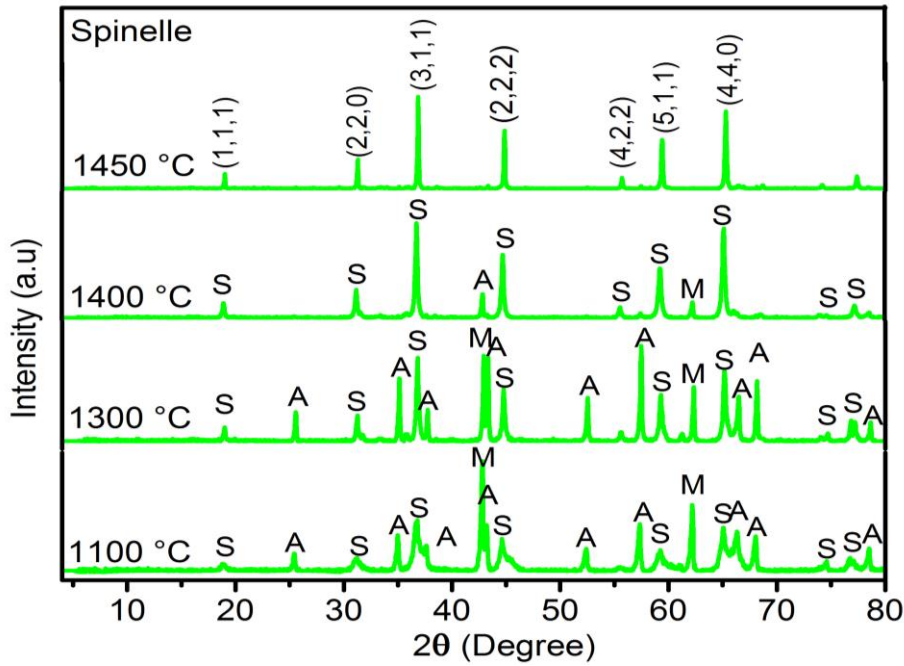
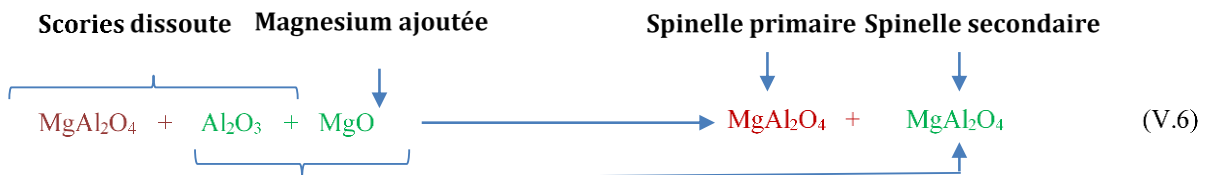


Figure V.24 : Spectres DRX des précipités calcinés à différentes températures, après addition de 8% en masse de MgO (S = $MgAl_2O_4$, A = Al_2O_3 , M = MgO).

L'augmentation de l'intensité des pics de spinelle avec la température de calcination suggère l'augmentation de la quantité du spinelle développé. Le MgO ajouté réagit progressivement avec l'alumine provenant des scories d'aluminium et donne naissance à un spinelle secondaire (Eq. V.6).



Pour les deux premières additions de MgO (4 et 6%), le rapport massique Al_2O_3/MgO dans le mélange (3.71 et 2.99) est loin du rapport stœchiométrique massique du spinelle ($Al_2O_3/MgO = 2.53$), c'est pourquoi les pics d'alumine persistent même à $T = 1450 \text{ °C}$. Pour la troisième addition (MgO = 8%), la composition stœchiométrique du spinelle est respectée, ce qui a conduit à une spinellisation complète après calcination à 1450 °C (ICSD 046035). La taille des cristallites du spinelle synthétisé par calcination à 1450 °C calculée par la loi de Scherrer (Eq. IV.11) a été trouvée d'environ 75 nm ce qui est bien comparable aux valeurs trouvées par plusieurs chercheurs [133,134] variant dans l'intervalle 15 à 94 nm.

V.3.5 Caractérisation du spinelle synthétisé

La poudre de spinelle synthétisée par ajout de 8% en masse de MgO et calcinée à 1450 °C a été retenue pour la suite du travail.

V.3.5.1 Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier de la poudre synthétisée est présenté dans la figure V.25. Sur celle-ci, on observe plusieurs bandes d'absorption : une large bande à 3475 cm^{-1} due à la vibration d'élongation (δ) de liaison -O-H [117], et une autre faible située à 1641 cm^{-1} qui sont attribuées à la vibration de la liaison H-O-H due probablement à l'humidité adsorbée [135,136]. Double considérable bandes spectroscopiques sont observées à 538.5 cm^{-1} et 704 cm^{-1} et qui sont attribuées aux vibrations des liaisons AlO_6 et la vibration de la liaison de MgO suggérant la formation du spinelle [137,138].

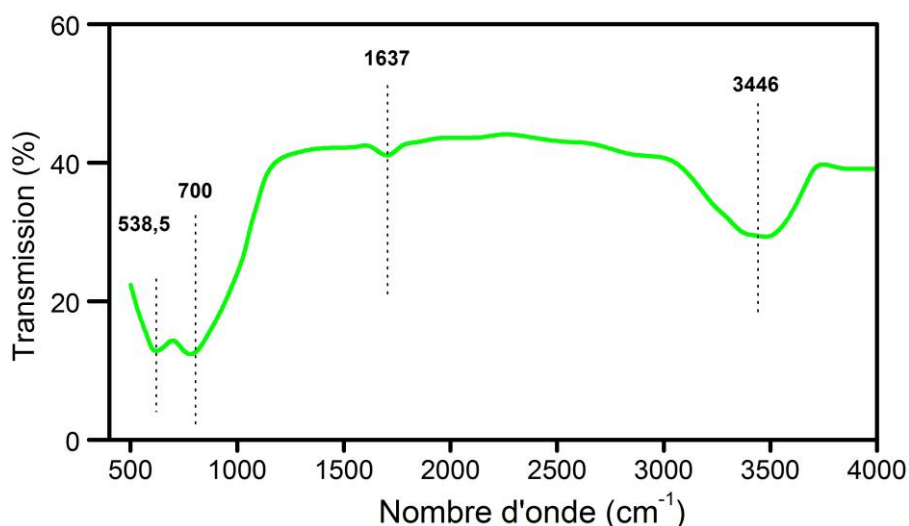


Figure V.25 : Spectre FTIR de la poudre de spinelle synthétisée par ajout de 8% en masse MgO et calcinée à 1450 °C.

V.3.5.2 Composition chimique

L'analyse chimique de la poudre de spinelle synthétisée a été effectuée par fluorescence des rayons X (FRX) et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.5. Il est évident que la poudre synthétisée est majoritairement constituée d'oxyde d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 70,89 \%$) et d'oxyde de magnésium ($\text{MgO} = 27,4\%$) avec une présence de certains éléments en faibles teneurs, ce qui suggère une pureté élevée du spinelle synthétisé.

Oxyde	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
Teneur (%)	70.89	27.4	0.34	0.38	0.3	0.45	0.26

Tableau V.5 : Composition chimique de la poudre de spinelle synthétisé.

Une analyse par EDX de la même poudre de spinelle synthétisée a été utilisée comme technique complémentaire à la FRX et le résultat est présenté sur la figure V.30 et le tableau V.6. Ce résultat qui concorde avec le résultat de la FRX avec des déviations légères et qui montre un taux d'impuretés faible stipule une pureté élevée du spinelle synthétisé.

Elément	Al	Mg	O	Ca	S	Fe	Si	Na
Masse (%)	37.52	16.52	45.5	0.24	0.15	0.2	0.21	0.18

Tableau V.6 : Composition chimique par EDX de la poudre synthétisée.

Dans un travail presque similaire, Zhang et al. [139] ont pu élaborer du spinelle (MgAl₂O₄) par ajout de l'oxyde de magnésium à la partie dissoute comme était le cas dans notre travail mais à la partie non dissoute des scories d'aluminium lessivé avec du NH₄OH. Le mélange a été comprimé puis fritté à l'air pendant 3 h entre 1100 et 1500 °C. La température de frittage T = 1400 °C a été jugée favorable à la formation du spinelle (MgAl₂O₄) avec une pureté proche de 70 % en masse.

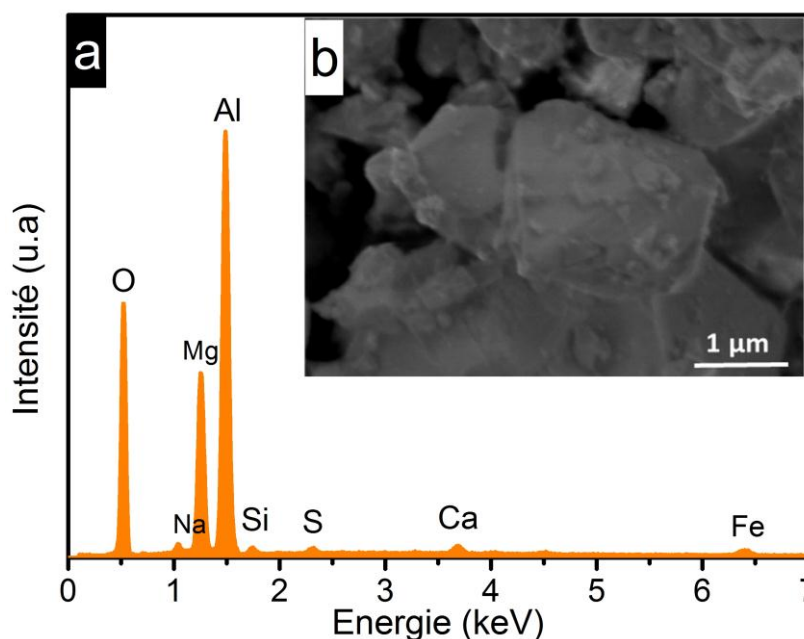


Figure V.26 : Spectre EDX du spinelle synthétisé.

V.3.5.3 Analyse granulométrique et densité absolue

La figure V.27 montre la distribution granulométrique de la poudre de spinelle synthétisé. La taille des particules varie dans de larges limites, de 11 nm à 2,5 μm . La taille moyenne des particules d_{50} est égale à 550 nm. Cette valeur est comparable à celle du spinelle MgAl_2O_4 (≈ 600 nm) synthétisé par Ye et al. [140], suivant la méthode Sol-Gel, en combinant l'isopropoxyde d'aluminium [$\text{Al}(-\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$] et l'acétate de magnésium tétra hydraté [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. La valeur moyenne de la densité absolue mesurée sur le pycnomètre à Helium est égale à 3,79 ce qui représente une valeur proche de la valeur théorique (3,58).

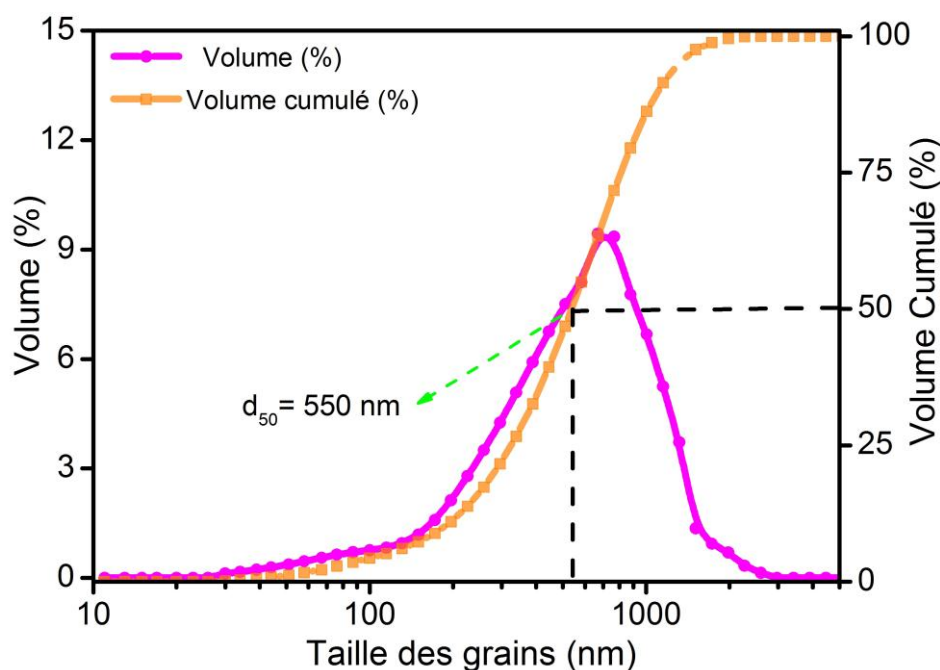


Figure V.27 : Distribution granulométrique de la poudre de spinelle synthétisé.

V.3.5.4 Observations microscopiques

L'observation par MEB de la poudre de spinelle synthétisé (figure V.28) montre une divergence dans la taille des particules ce qui est en bon accord avec le résultat de la granulométrie laser présentée auparavant, certaines particules sont micrométriques, d'autres submicroniques.

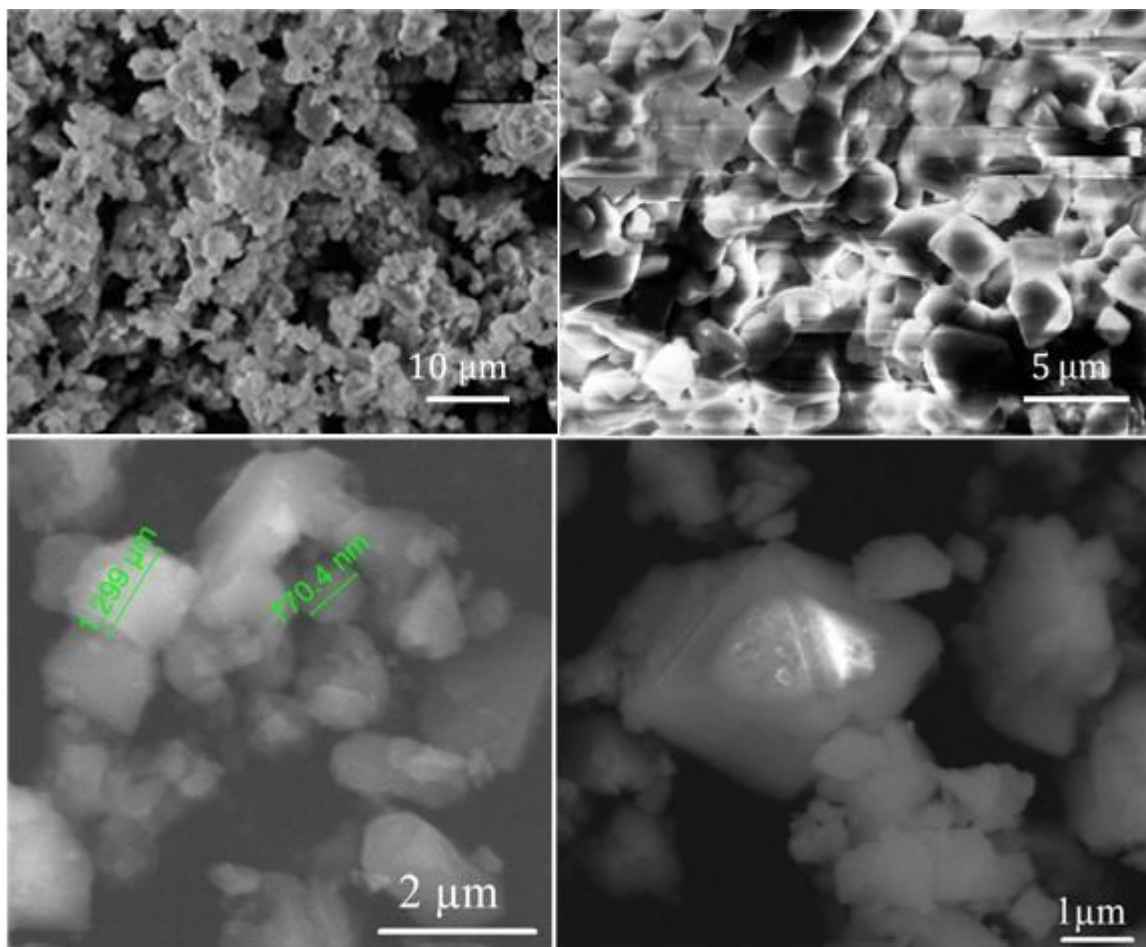


Figure V.28 : Micrographie MEB des particules de la poudre de spinelle synthétisé.

V.3.6 Elaboration de pièces par le spinelle synthétisé

Le spinelle synthétisé peut être utilisé sous forme de poudre dans plusieurs applications, par exemple comme additif pour améliorer les propriétés à haute température des réfractaires façonnés [141] ou des réfractaires moulés [142] et dans le renforcement de certains matériaux [143]. Dans d'autres cas, le spinelle doit être mis en forme pour donner des pièces denses en appliquant les procédés de métallurgie des poudres. De tels spinelles formés trouvent de nombreuses applications autant que matériaux réfractaires (louches et purges), en tant que céramique structurale et technique et dans certaines applications balistiques [144–148].

Il est bien établi que le frittage des poudres de spinelle est fortement influencé par les propriétés de la poudre (composition chimique, granulométrie, additifs...) et les conditions de frittage (température, durée, atmosphère, pression) [149,150]. Dans le cadre de ce travail et après la synthèse de la poudre de spinelle, nous avons élaboré à

partir de celle-ci des pièces cylindriques par frittage conventionnel. Nous avons étudié l'effet du paramètre de frittage le plus pertinent, qui est la température de frittage, sur les propriétés structurales et physiques des pièces élaborées. Nous l'avons varié entre 1500 et 1700 °C alors que la durée de maintien au palier a été fixée à 5 h [76].

V.3.6.1 Caractérisation microstructurale

La caractérisation microstructurale a été précédée par une étape de polissage fin. Nous avons effectué des observations par microscopie à force atomique (AFM) sur les pastilles de spinelle frittées à 1500 °C et 1600 °C. Le résultat correspondant aux deux températures de frittage mentionnées est présenté sur la figure V.29. Il est évident que le nombre de grains observés dans le même étendu de surface, de superficie égale à 2700 μm^2 , est plus grand pour la pastille frittée à 1500 °C par rapport à celle frittée à 1600 °C. Cela est dû à la croissance des grains sous l'effet de la température de frittage.

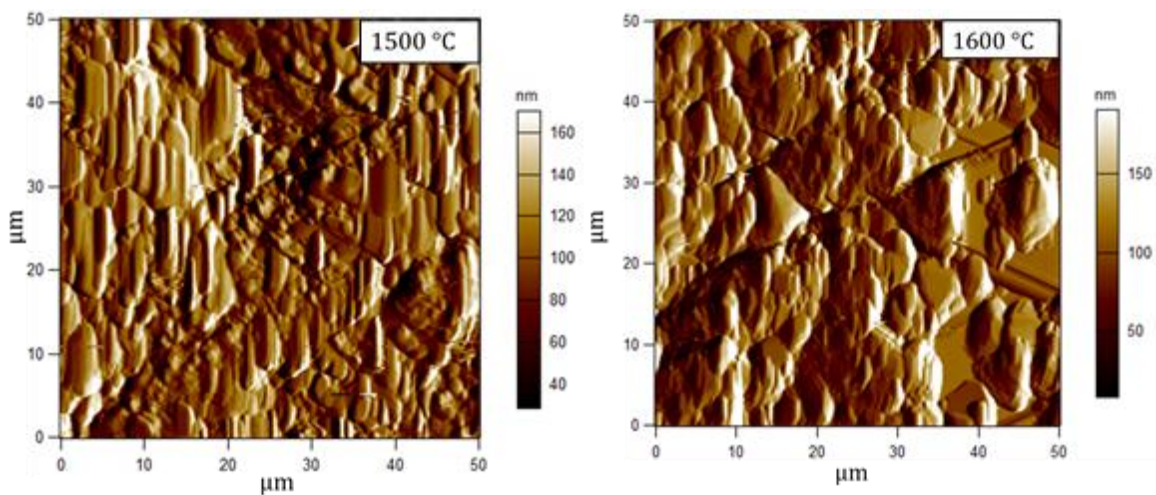


Figure V.29 : Images 2D obtenues par AFM de la surface polie des pastilles frittées à 1500 °C et 1600 °C.

La microstructure des pastilles frittées à 1500°C et 1700°C, observée par microscope confocal, est présentée sur la figure V. 30. Les pastilles frittées à T = 1500 °C présentent une microstructure non parfaitement consolidée présentant plus de porosité. Il existe une très grande divergence dans la taille des grains qui va de moins d'un

micromètre à plus de $15\ \mu\text{m}$. La densité apparente mesurée est relativement faible (83 %) donnant une porosité totale aux alentours de 17 %.

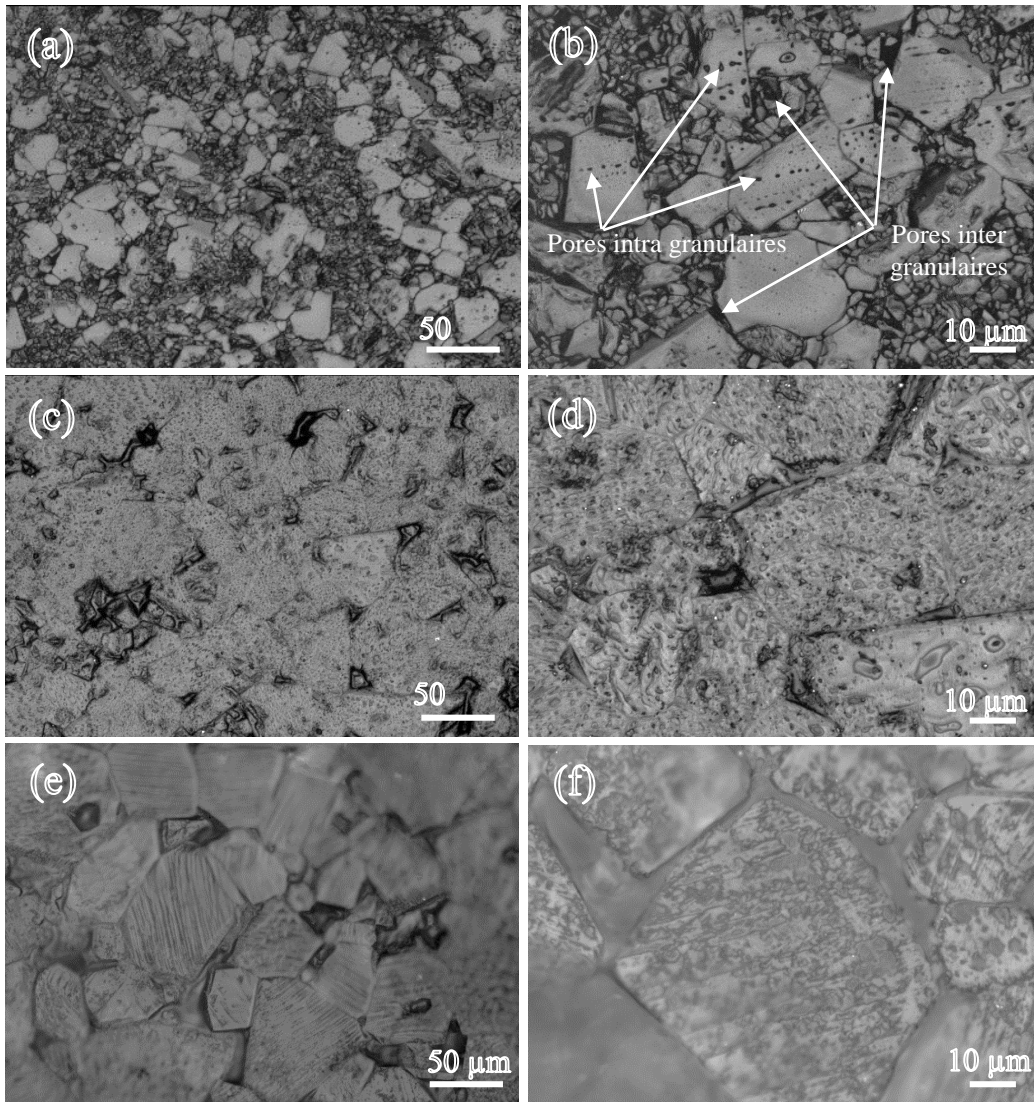


Figure V.30 : Microstructure des spinelles après un frittage court (5h) à $1500\ ^\circ\text{C}$ (a,b), $1600\ ^\circ\text{C}$ (c,d) et $1700\ ^\circ\text{C}$ (e,f).

Les pores observés (Figure V. 30) sont de deux types : intra et inter granulaires et de tailles très différentes [76,151]. L'augmentation de la température de frittage de $1500\ ^\circ\text{C}$ à $1600\ ^\circ\text{C}$ et $1700\ ^\circ\text{C}$ a entraîné une réduction notable de la porosité totale (10 % à $1600\ ^\circ\text{C}$ et 7 % à $1700\ ^\circ\text{C}$) et a, également, causé la croissance des grains ($D \approx 35\ \mu\text{m}$ à $T = 1600\ ^\circ\text{C}$ et $D \approx 70\ \mu\text{m}$ à $1700\ ^\circ\text{C}$). Dans la littérature [79,152–154], il a été noté que certaines impuretés telles que CaO , SiO_2 et Fe_2O_3 , même en faibles quantités, affectent

significativement la microstructure du spinelle fritté. Dans ce travail, il semble que la présence involontaire de telles impuretés est la responsable de la densification et de la croissance des grains enregistrées.

V.3.6.2 Caractérisation mécanique

A travers des tests d'indentation Vickers instrumentée, deux propriétés principales ont été mesurées sur les pastilles frittées : la dureté Vickers (HV) et le module d'élasticité ou module d'Young (E). Les figures V.31 et V.32 montrent respectivement la variation de la dureté Vickers et du module d'élasticité en fonction de la charge d'indentation pour les trois températures de frittage utilisées (1500 °C, 1600 °C et 1700 °C). Il apparaît que la température de frittage influence significativement la dureté Vickers et le module d'élasticité du spinelle fritté et que la charge d'indentation a peu d'effet sur les valeurs enregistrées (légère diminution). Pour la charge d'indentation $P = 10$ N, le spinelle fritté à 1500 °C présente une dureté Vickers proche de 13 GPa et un module élastique d'environ 90 GPa. La dureté augmente à 22 GPa et le module d'élasticité à $E = 220$ GPa en augmentant la température de frittage à $T=1700$ °C.

L'augmentation de ces deux grandeurs (HV et E) est attribuée à la meilleure consolidation qui s'est produite par l'augmentation de la température en plus de la diminution de la porosité notée dans la section précédente (17 % à 1500 °C et 7 % à 1700 °C). La dureté Vickers et le Module d'élasticité enregistrés dans le présent travail sont comparables à celles trouvées dans la littérature [11,154–161]. Par exemple, Sokol et al. [154], Ramavath et al. [154] et Maca et al. [156] ont trouvé une dureté Vickers d'environ 13 GPa et un module d'élasticité compris entre 279 et 288 GPa, en fonction du degré de frittage [154].

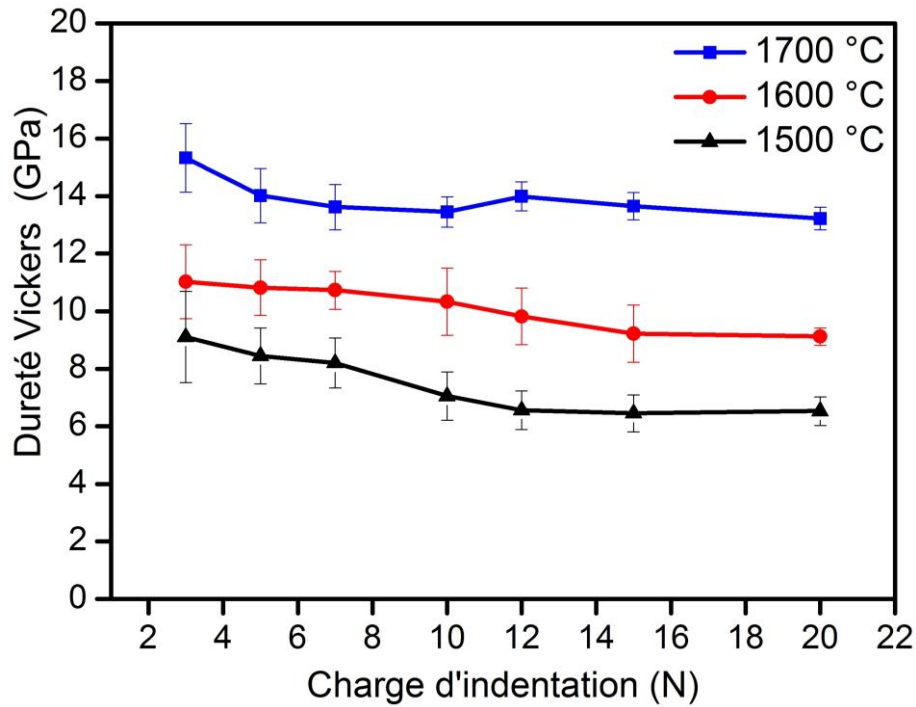


Figure V.31 : Dureté Vickers du spinelle synthétisé fritté à 1500, 1600 et 1700 °C en fonction de la charge d'indentation.

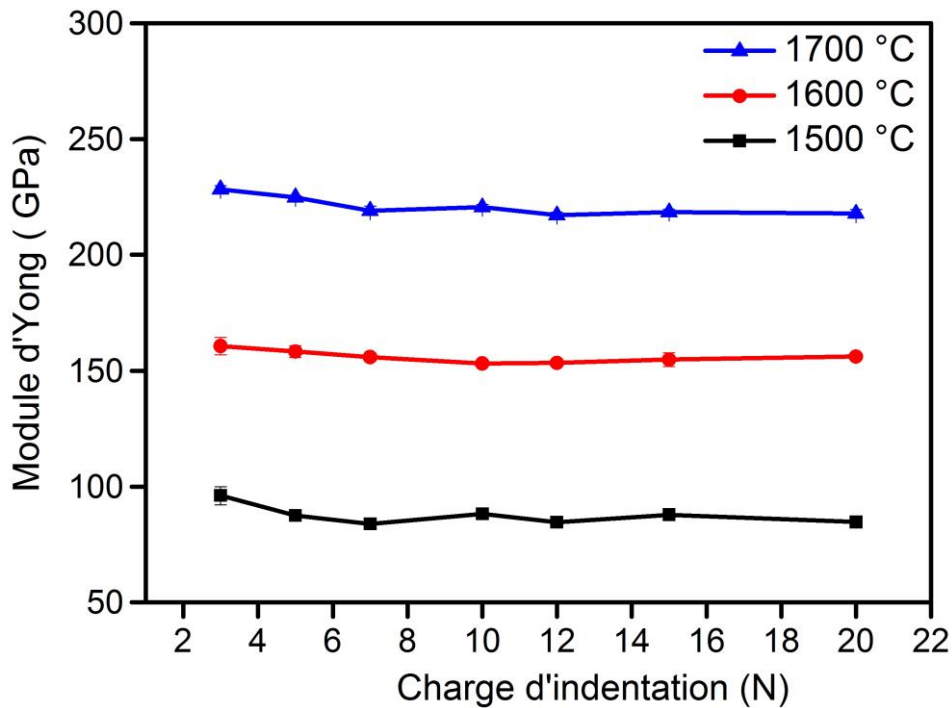


Figure V.32 : Module d'élasticité du spinelle synthétisé fritté à 1500, 1600 et 1700 °C en fonction de la charge d'indentation.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat, nous avons pu synthétiser de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et du spinelle (MgAl_2O_4) à partir des scories d'aluminium. Nous avons commencé le travail par la caractérisation des scories d'aluminium utilisées. Les résultats obtenus ont montré que de point de vue composition chimique et en terme d'oxydes, les scories utilisées sont essentiellement composées de 56.5% d'alumine, 11.5% de CaO, 12.9 % de MgO, 6.1% de SiO₂ et 4.37% de Na₂O. De point de vue cristallographique, les principales phases présentes sont l'aluminium sous forme métallique ou oxyde, le spinelle (MgAl_2O_4) et la calcite (CaCO_3). Certains autres composés sont présents avec des taux plus ou moins faibles tels que : AlN, AlP.

Le lavage des scories permet d'éliminer les sels contenus dans celles-ci (NaCl et KCl) et de dégager certains gaz dangereux tels que l'hydrogène H₂, l'ammoniac NH₃ et la phosphine PH₃. Cela produit des scories plus riches en alumine Al₂O₃ et moins toxiques pouvant servir à la lixiviation.

Dans le cadre de ce travail, nous avons abordé deux principaux axes de recherche : Le premier s'est intéressé à la synthèse de l'alumine alors que l'objectif central du deuxième était la synthèse du spinelle :

- **Synthèse de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)**

- Une grande pureté de l'alumine récupérée (99,2 %) et un fort rendement d'extraction (93,75 %), ont été achevés par lixiviation à l'acide H₂SO₄ ayant une concentration C = 15%, pendant une durée t = 3 h et sous une température T = 90 °C.

Suite à la lixiviation, une précipitation a été effectuée par ajout graduel du NH₄OH jusqu'au pH=9.5 et les précipités formés ont été calcinés à 1200 °C.

- L'analyse par DRX de la poudre obtenue après calcination a montré que celle-ci est entièrement constituée de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

- La granulométrie de cette poudre présente une large distribution des tailles de particules (40 nm - 20 μm) et la taille moyenne (d_{50}) est d'environ 400nm.

- Les observations microscopiques réalisées par MEB sur les poudres d'alumine synthétisée ont révélé des grains sous forme de fibres courtes submicroniques en état d'agglomération partielle.

La poudre d'alumine produite peut, ainsi, constituer un bon candidat pour diverses applications courantes de l'alumine autant que réfractaire, blindage.....etc.

▪ **Synthèse du spinelle ($MgAl_2O_4$)**

Les essais du protocole de synthèse adopté (lixiviation-précipitation-calcination) des fractions fines des scories d'aluminium a montré que les précipités traités thermiquement subissent plusieurs transformations microstructurales conduisant à la formation de deux phases stables : le spinelle ($MgAl_2O_4$) et l'alumine alpha ($\alpha-Al_2O_3$). L'ajout de l'oxyde de magnésium à la solution de lixiviation avait pour objectif d'assurer un rapport molaire Al_2O_3/MgO proche de l'unité. Selon les résultats obtenus, dans cette deuxième partie du travail, nous pouvons conclure que :

- La meilleure lixiviation de cette fraction des scories a été réalisée avec la concentration $C = 15\%$ de la solution en acide H_2SO_4 , pendant une durée $t = 2$ h et sous la température $T = 80$ °C. Les rendements de récupération enregistrés pour l'alumine et la magnésie sont 84,82% et 51,43%, respectivement.

- De point de vue composition chimique, les précipités obtenus comportent 86,16% en masse d' Al_2O_3 et de 12,02% de MgO .

- L'ajout de l'oxyde de magnésium (MgO) à la solution de lixiviation et la calcination des précipités à haute température a favorisé la réaction entre l'alumine libre et la magnésie ajoutée et a conduit à la cristallisation d'un spinelle secondaire.

- Une spinellisation presque complète (> 98 % en poids) a pu être obtenue par l'ajout de 8 % en poids de MgO et par calcination à la température $T = 1450$ °C.

- Les particules développées du spinelle se présentent sous forme d'agglomérats de particules de forme plus ou moins équiaxes avec une taille comprise entre 11 nm et 2,5 μm et présentant une taille moyenne de particules proche de 550 nm. La taille des cristallites calculée par la loi de Scherrer a été trouvée égale à 75 nm.

▪ **Elaboration de pièces par le spinelle synthétisé**

La poudre de spinelle synthétisée a été pressée sous forme de disques et puis frittée à 1500, 1600 et 1700 °C :

L'augmentation de la température de frittage a conduit à une amélioration notable de la densité apparente (83% à T = 1500 °C, 90% à T = 1600 °C et 93% à T = 1700 °C) accompagnée d'une croissance de la taille des grains ($D \approx 15 \mu\text{m}$ à T = 1500 °C, $D \approx 35 \mu\text{m}$ à T = 1600 °C et $D \approx 70 \mu\text{m}$ à 1700 °C). La dureté Vickers (HV) et le module d'élasticité (E) évalués à travers des essais d'indentation instrumentée, ont présenté une augmentation remarquable avec la température de frittage. La dureté Vickers a pu atteindre la valeur HV = 22 GPa et le module d'élasticité une valeur de E = 220 GPa après frittage à T = 1700 °C ce qui est bien comparable avec les propriétés des spinelles frittés dans les mêmes conditions à partir des poudres commerciales. Le renforcement des propriétés mécaniques, enregistré en fonction de la température de frittage, est attribué à l'effet simultané d'une meilleure consolidation entre les particules et d'une diminution notable de la porosité totale (17% à 1500 °C et 7% à 1700 °C).

Les résultats obtenus sont satisfaisants de points de vue rendement d'extraction, pureté et granulométrie des poudres synthétisées. L'application à l'échelle industrielle du processus proposé dans cette étude permettra sans aucun doute de réduire l'effet nocif que peut causer les scories d'aluminium sur la santé publique et l'environnement et assurera l'approvisionnement du marché local par deux céramiques très intéressantes à savoir l'alumine (Al_2O_3) et le spinelle (MgAl_2O_4) qui sont totalement importés de l'étranger.

La magnésie ajoutée à la solution de lixiviation dans la deuxième partie de ce travail est d'importation alors que dans notre pays on dispose de plusieurs gisements de dolomie qui peut servir de source de magnésie. Pour cette raison et en perspective du travail réalisé, nous proposons d'utiliser la dolomie en association avec les scories dans la première étape du protocole adopté qui est l'étape de dissolution en vue de co-précipiter, après cela, le spinelle (MgAl_2O_4).

Références bibliographiques

- [1] S. Langlois, Revue des technologies de traitement des écumes des écumes d'aluminium et applicabilité dans un cadre de développement durable au Québec, thèse de doctorat, Université de Sherbrooke. (2012) 114.
- [2] K. Azom, Aluminum dross recycling a new technology for recycling aluminum waste products. *AZ Mat*, 24, (2002) 346–353.
- [3] S. Ilyas, C. Ruan, H.N. Bhatti, M.A. Ghauri, M.A. Anwar, Column bioleaching of metals from electronic scrap, *Hydrometallurgy*. 101 (2010) 135–140.
- [4] J. Kim, K. Biswas, K.-W. Jhon, S.-Y. Jeong, W.-S. Ahn, Synthesis of AlPO₄-5 and CrAPO-5 using aluminum dross, *Journal of Hazardous Materials*. 169 (2009) 919–925. [https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.04\(2009\)35](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.04(2009)35).
- [5] M.C. Shinzato, R. Hypolito, Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents, *Waste Management*. 25 (2005) 37–46.
- [6] G.A.R. IAI, A Cornerstone of Sustainable Development, Global Aluminium Recycling Committee, International Aluminium Institute, London. 36 (2009) 1-8.
- [7] W.-P. Schmidt, E. Dahlqvist, M. Finkbeiner, S. Krinke, S. Lazzari, D. Oschmann, S. Pichon, C. Thiel, Life cycle assessment of lightweight and end-of-life scenarios for generic compact class passenger vehicles, *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 9 (2004) 405–416.
- [8] S.K. Das, W.J. Long, H.W. Hayden, J.A. Green, W.H. Hunt, Energy implications of the changing world of aluminum metal supply, *JOM*. 56 (2004) 14–17.
- [9] R. Saravanakumar, K. Ramachandran, L.G. Laly, P.V. Ananthapadmanabhan, S. Yugeswaran, Plasma assisted synthesis of γ -alumina from waste aluminium dross, *Waste Management*. 77 (2018) 565–575.
- [10] J.A. Taylor, M. Prakash, G.G. Pereira, P. Rohan, M. Lee, B. Rinderer, Predicting dross formation in aluminium melt transfer operations, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ. 630 (2010) 37–44.
- [11] P.E. Tsakiridis, Aluminium salt slag characterization and utilization – A review, *Journal of Hazardous Materials*. 217 (2012) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.052>.
- [12] E. David, J. Kopac, Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste, *Journal of Hazardous Materials*. 261 (2013) 316–324.
- [13] O.V. Kravchenko, K.N. Semenenko, B.M. Bulychev, K.B. Kalmykov, Activation of aluminum metal and its reaction with water, *Journal of Alloys and Compounds*. 397 (2005) 58–62.

- [14] T. Tolaymat, X.L. Huang, Secondary aluminum processing waste: salt cake characterization and reactivity, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, USEPA, Washington. (2015) 109.
- [15] A. Gil, S.A. Korili, Management and valorization of aluminum saline slags: Current status and future trends, *Chemical Engineering Journal*. 289 (2016) 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.069>.
- [16] A. Meshram, K.K. Singh, Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review, *Resources, Conservation and Recycling*. 130 (2018) 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.026>.
- [17] B. Dash, B.R. Das, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross, *Hydrometallurgy*. 92 (2008) 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.01.006>.
- [18] L. Gonzalo-Delgado, A. López-Delgado, F.A. López, F.J. Alguacil, S. López-Andrés, Recycling of hazardous waste from tertiary aluminium industry in a value-added material, *Waste Management & Research*. 29 (2011) 127–134.
- [19] S. López Andrés, L. Fillali, J.Á. Jiménez Martín, H. Tayibi, I. Padilla Rodríguez, A. López Delgado, Synthesis of alumina based on industrial waste material, *WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities 1st International Conference*. (2011) 5-6.
- [20] H.N. Yoshimura, A.P. Abreu, A.L. Molisani, A.C. de Camargo, J.C.S. Portela, N.E. Narita, Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories, *Ceramics International*. (2008) 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.12.007>.
- [21] M.C. Shinzato, R. Hypolito, Effect of disposal of aluminum recycling waste in soil and water bodies, *Environmental Earth Sciences*. 75 (2016) 628.
- [22] E.M.M. Ewais, N.M. Khalil, M.S. Amin, Y.M.Z. Ahmed, M.A. Barakat, Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement, *Ceramics International*. 35 (2009) 3381–3388. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.06.008>.
- [23] L. Holappa, Y. Kaçar, Slag Formation—Thermodynamic and Kinetic Aspects and Mechanisms, in: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*, Springer. (2016) 1017–1024.
- [24] J.-P. Hong, W. Jun, H.-Y. Chen, B.-D. Sun, J.-J. Li, C. Chong, Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 20 (2010) 2155–2161.
- [25] G. Mailar, B.M. Sreedhara, D.S. Manu, P. Hiremath, K. Jayakesh, Investigation of concrete produced using recycled aluminium dross for hot weather concreting conditions, *Resource-Efficient Technologies*. 2 (2016) 68–80.
- [26] A. Nazari, J.G. Sanjayan, Synthesis of geopolymer from industrial wastes, *Journal of Cleaner Production*. 99 (2015) 297–304.

- [27] G. Bearne, Minerals, Metals and Materials Society, eds., Light Metals 2009: proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2009 annual meeting & exhibition, San Francisco, California, USA, February 15 - 19, 2009, TMS, Warrendale. (2009) 51-54.
- [28] M. Mahinroosta, A. Allahverdi, Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review, *Journal of Environmental Management*. 223 (2018) 452–468.
- [29] P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, S. Agatzini-Leonardou, Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1 (2013) 23–32.
- [30] R. Beheshti, J. Moosberg-Bustnes, S. Akhtar, R.E. Aune, Black dross: processing salt removal from black dross by thermal treatment, *JOM*. 66 (2014) 2243–2252.
- [31] O. Manfredi, W. Wuth, I. Bohlinger, Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross, *JOM*. 49 (1997) 48–51.
- [32] E.C. Directive, Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, *Official Journal of the European Union L*. 312 (2008) 22.
- [33] K. Lorber, Treatment and disposal of residues from aluminum dross recover, CRETE 2010 - 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management - PROCEEDINGS. (2010) 187–188.
- [34] E.P. Agency, European waste catalogue and hazardous waste list, Environmental Protection Agency Ireland. (2002) 49.
- [35] S.O. Adeosun, O.I. Sekunowo, O.O. Taiwo, W.A. Ayoola, A. Machado, Physical and mechanical properties of aluminum dross. 03 (2014) 6-10. <https://ir.unilag.edu.ng/handle/123456789/7069> (accessed November 12, 2020).
- [36] Y. XIAO, M.A. REUTER, U. BOIN, Aluminium Recycling and Environmental Issues of Salt Slag Treatment, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 40 (2005) 1861–1875. <https://doi.org/10.1080/10934520500183824>.
- [37] B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of η -alumina from waste aluminium dross, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.09.002>.
- [38] C. Scharf, A. Ditze, Recycling of black dross containing rare earths originating from melting and recycling of magnesium alloys, *Hydrometallurgy*. 157 (2015) 140–148.
- [39] A. López-Delgado, H. Tayibi, C. Pérez, F.J. Alguacil, F.A. López, A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses, *Journal of Hazardous Materials*. 165 (2009) 180–186.
- [40] W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes, *International Journal of Mineral Processing*. 93 (2009) 1–5.

- [41] C. Santos-Buelga, A. Scalbert, Proanthocyanidins and tannin-like compounds—nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health, *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 80 (2000) 1094–1117.
- [42] G. Lazzaro, M. Eltrudis, F. Pranovi, Recycling of aluminium dross in electrolytic pots, *Resources, Conservation and Recycling*. 10 (1994) 153–159.
- [43] S. Langlois, Le transfert massif éventuel de l'eau québécoise vers les États-Unis: analyse d'une opportunité pour la province, *Université de Sherbrooke*. (2012) 114.
- [44] E. David, J. Kopac, Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste, *Journal of Hazardous Materials*. 209 (2012) 501–509.
- [45] A. Meshram, A.K. Kamalesh, Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review : *Resources, Conservation and Recycling* 130 (2018) 95–108.
- [46] R.M. Reynolds, M. Olper, The Engitec system for treatment of salt slag from secondary aluminum smelters, in: *Secon International Symposium-Recycling of Metals and Engineering Materials*, The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA. (1990) 439.
- [47] J.A. Huckabay, Method for treatment of aluminum dross oxides, *United States Patent No. 4,412,448*. (1984) 10.
- [48] E.A. El-Katatny, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tailings chemical waste, *Powder Technology*. 132 (2003) 137–144.
- [49] B. Lucheva, T. Tsonev, R. Petkov, Non-waste aluminum dross recycling, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 40 (2005) 335–338.
- [50] U.K. Sultana, F. Gulshan, M.A. Gafur, A.S.W. Kurny, Kinetics of recovery of alumina from aluminium casting waste through fusion with sodium hydroxide, *American Journal of Materials Engineering and Technology*. 1 (2013) 30–34.
- [51] T.T.N. Nguyen, S.J. Song, M.S. Lee, Development of a hydrometallurgical process for the recovery of pure alumina from black dross and synthesis of magnesium spinel, *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (2020) 2568–2577.
- [52] H.C. Park, Y.J. Park, R. Stevens, Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash, *Materials Science and Engineering: A*. 367 (2004) 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.093>.
- [53] A. Miskufova, M. Petranikova, M. Kovacs, J. Briancin, T. Havlik, D. Orac, Leaching of aluminium dross in alkaline solution, in: *Proceedings of the European Metallurgical Conference*. (2009) 1–11.
- [54] P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, K. Moustakas, S.L. Agatzini, Cyclones and fabric filters dusts from secondary aluminium flue gases: a characterization and leaching study, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 13 (2016) 1793–1802.

- [55] P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, S. Agatzini-Leonardou, Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1 (2013) 23–32.
- [56] W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Characterisation and treatment of Australian salt cakes by aqueous leaching, *Minerals Engineering*. 20 (2007) 1376–1390.
- [57] M.S.R. Sarker, M.Z. Alam, M.R. Qadir, M.A. Gafur, M. Moniruzzaman, Extraction and characterization of alumina nanopowders from aluminum dross by acid dissolution process, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 22 (2015) 429–436.
- [58] N.H. Jafari, T.D. Stark, R. Roper, Classification and reactivity of secondary aluminum production waste, *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 18 (2014) 401-418.
- [59] R. Teodorescu, V. Badilita, M. Roman, V. Purcaru, P. Capota, C. Tociu, M. Gheorghe, A. Crisan, Optimization of process for total recovery of aluminum from smelting slag 2. removal of aluminum sulfate, *Environmental Engineering and Management Journal*. 13 (2013) 7–14.
- [60] G. Zheng, J. Xia, C. Liu, J. Yang, Kinetics of aluminum extraction from aluminum ash by leaching with sulfuric acid, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 195 (2020) 536–543.
- [61] A.M. Amer, Extracting aluminum from dross tailings, *JOM*. 54 (2002) 72–75. <https://doi.org/10.1007/BF02709754>.
- [62] L.F. How, A. Islam, M.S. Jaafar, Y.H. Taufiq-Yap, Extraction and characterization of γ -alumina from waste aluminium dross, *Waste and Biomass Valorization*. 8 (2017) 321–327.
- [63] C. Liu, S. Liu, Y. Qin, J. Ma, Z. Wu, J. Zhou, R. Lyu, C. Wang, The intensified leaching behavior of potassium from phosphorus-potassium associated ore in HCl-CaF₂ system with surfactant: Part I kinetics and modelling, *Separation and Purification Technology*. 212 (2019) 89–100.
- [64] J. Ma, S. Zhang, R. Lv, W. Wang, Y. Qin, C. Wang, The leaching kinetics and mechanism of potassium from phosphorus-potassium associated ore in hydrochloric acid at low temperature, *Separation Science and Technology*. 52 (2017) 132–141.
- [65] M. Kolli, Elaboration et caractérisations thermomécaniques de réfractaires à base de kaolin DD3, Thèse de doctorat, IONP, université ferhat abbas-sétif 1. (2007) 175.
- [66] A. Bourbia, Etude du Durcissement Mécanique des Matériaux Métalliques: Al-Al₂O₃, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba. 2010 152.
- [67] D.R. Askeland, P.P. Phulé, W.J. Wright, D.K. Bhattacharya, *The science and engineering of materials*. (2003).

- [68] C.S. Nordahl, G.L. Messing, Thermal analysis of phase transformation kinetics in α - Al_2O_3 seeded boehmite and γ - Al_2O_3 , *Thermochimica Acta*. 318 (1998) 187–199.
- [69] R. Lafficher, Nouveau procédé de précipitation pour la synthèse d'alumine, thèse de doctorat, Université de Lyon. (2016) 326.
- [70] H. Hidalgo, Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde, thèse de doctorat, Limoges. (2003) 235-245.
- [71] L. Lallemant, Obtention d'alumines α dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering, Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon. (2012) 191.
- [72] D. Belkharouch, Adsorption du bore par les alumines modifiées, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine. (2010) 100.
- [73] J. Cháb, Outline of the geology of the Bohemian Massif: the basement rocks and their Carboniferous and Permian cover, Czech geol. survey. 2010.
- [74] S. Benaissa, Elaboration et caractérisation d'une nano céramique à usage optique, thèse de doctorat, Thèse de doctorat, IONP, université ferhat abbas-sétif 1. (2018) 156.
- [75] F. Mauss, Étude de la décomposition thermique de l'alun d'ammonium, these de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1994) 146.
- [76] C. Gajdowski, Élaboration de spinelle MgAl_2O_4 transparent par frittage naturel et post-HIP pour des applications en protections balistiques, thèse de doctorat, l'université polytechnique hauts de France. (2018) 213.
- [77] A. Zegadi, Elaboration de spinelle MgAl_2O_4 à partir de nanopoudres synthétisées, Thèse de doctorat, IONP, université ferhat abbas-sétif 1. (2019) 158.
- [78] H.C. Freyhardt, III–V Semiconductors, Springer Science & Business Media. 3 (2012) 107.
- [79] M.F. Zawrah, Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg–Al spinels, *Materials Science and Engineering: A*. 382 (2004) 362–370.
- [80] B. Hallstedt, Thermodynamic assessment of the system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, *Journal of the American Ceramic Society*. 75 (1992) 1497–1507.
- [81] A. Quentin, Modifications structurales de spinelles sous irradiation, Thèse de doctorat, Université de Caen. (2010) 166.
- [82] S.M. Hosseini, Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide, *Physica Status Solidi (b)*. 245 (2008) 2800–2807.
- [83] I. Ganesh, A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications, *International Materials Reviews*. 58 (2013) 63–112. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>.

- [84] G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren, Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, *Scripta Materialia*. 60 (2009) 164–167.
- [85] C. Marlot, Elaboration de céramiques transparentes Er YAG: synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (Dijon). (2013) 179.
- [86] L. Jianping, the Experimental Studies on the Synthesis at Low Temperature Syntheses of Mg Al Spinel, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 100. 5 (1995) 8353-8366.
- [87] K. Jeaidi, H. El, Relations frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type LAMOX, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE). (2017) 195.
- [88] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*, Springer, 716 (2007)1-4.
- [89] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant, *Journal of the European Ceramic Society*. 20 (2000) 2395–2405.
- [90] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent, *Optical Materials*. 25 (2004) 407–412.
- [91] G. Boulon, Fifty years of advances in solid-state laser materials, *Optical Materials*. 34 (2012) 499–512.
- [92] S. Laassiri, Synthèse et caractérisation des oxydes-mixtes nanocristallins de type hexa aluminate : propriétés en mobilité d'oxygène et en catalyse d'oxydation, Thèse de doctorat, Université Laval. (2014) 166.
- [93] G. Groppi, M. Bellotto, C. Cristiam, P. Forzatti, P.L. Villa, Preparation and characterization of hexaaluminate-based materials for catalytic combustion, *Applied Catalysis A: General*. 104 (1993) 101–108.
- [94] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt [AdP 17, 132 (1905)], *Annalen Der Physik*. 14 (2005) 164–181.
- [95] P.P. Hankare, U.B. Sankpal, R.P. Patil, I.S. Mulla, R. Sasikala, A.K. Tripathi, K.M. Garadkar, Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc substituted nickel ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*. 496 (2010) 256–260.
- [96] C. Turquat, C. Leroux, A. Gloter, V. Serin, G. Nihoul, V-doped HfO₂: Thermal stability and vanadium valence, *International Journal of Inorganic Materials*. 3 (2001) 1025–1032.
- [97] R. Manalart, M.N. Rahaman, Sol-gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders, *Journal of Materials Science*. 31 (1996) 3453–3458.

- [98] J. Guo, J. Li, H. Kou, Chemical preparation of advanced ceramic materials, in: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier. (2011) 429–454.
- [99] D. Technique, *Le Procédé Sol-Gel*, Rescoll Centre Technologique, Société de Recherches Industrielles de France. (2004) 15.
- [100] S. Salmi, S. Benchaabane, Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO_3 , thèse de doctorat, Université Mohamed boudiaf-m'sila, (2019) 187.
- [101] W. Tibermacine, Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{F ex Al}_2\text{O}_4$, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, (2019) 130.
- [102] M.C. Shinzato, R. Hypolito, Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents, *Waste Management*. 25 (2005) 37–46.
- [103] H.N. Yoshimura, A.P. Abreu, A.L. Molisani, A.C. De Camargo, J.C.S. Portela, N.E. Narita, Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories, *Ceramics International*. 34 (2008) 581–591.
- [104] L. Holappa, Y. Kaçar, Slag Formation—Thermodynamic and Kinetic Aspects and Mechanisms, in: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*, Springer. (2016) 1017–1024.
- [105] F.W. in der G.D.C. in G. mit dem N.W. (NAW) im D.D.I. für N. e V. (Hrsg.), *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-und Schlammuntersuchung, Verfahren S4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (DIN 38414 Teil 4)*. 13 (1984) 82.
- [106] G.M. Pharr, W.C. Oliver, Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nano indentation, *MRS Bulletin*. 17 (1992) 28–33.
<https://doi.org/10.1557/S0883769400041634>.
- [107] A. López-Delgado, H. Tayibi, Can hazardous waste become a raw material? The case study of an aluminium residue: a review, *Waste Manag Res*. 30 (2012) 474–484.
<https://doi.org/10.1177/0734242X11422931>.
- [108] S. Huiting, E. Forssberg, An overview of recovery of metals from slags, *Waste Management*. 23 (2003) 933–949.
- [109] M. Mahinroosta, A. Allahverdi, Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured γ -alumina powder production: Kinetic study, *Journal of Environmental Management*. 212 (2018) 278–291.
- [110] S. Zhang, W. Zhu, Q. Li, W. Zhang, X. Yi, Recycling of Secondary Aluminum Dross to Fabricate Porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Assisted by Corn Straw as Biotemplate, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 7 (2019) 87–102.
- [111] A. Meshram, A. Jain, D. Gautam, K.K. Singh, Synthesis and characterization of tamarugite from aluminium dross: part I, *Journal of Environmental Management*. 232 (2019) 978–984.

- [112] B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, T. Subbaiah, A comparative study on the precipitation of hydrated alumina from different sources, *Int J Metall Eng.* 1 (2012) 78–82.
- [113] A. Miroliaee, A. Salehirad, A.R. Rezvani, Ion-pair complex precursor approach to fabricate high surface area nan powders of MgAl_2O_4 spinel, *Materials Chemistry and Physics.* 151 (2015) 312–317.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.072>.
- [114] O.K. Koriko, A.J. Omowaye, I.L. Animasaun, I.O. Babatunde, Boundary layer analysis of exothermic and endothermic kind of chemical reaction in the flow of non-Darcian unsteady micropolar fluid along an infinite vertical surface, in: *International Journal of Engineering Research in Africa*, Trans Tech Publ. (2017) 90–101.
- [115] 久野洋, 林喜男, Measurement of apparent density of powder, *Proceedings of the Fujihara Memorial Faculty of Engineering Keio University.* 6 (1953) 59–6.
- [116] Q. Kan, W. Yan, G. Kang, Q. Sun, Oliver–Pharr indentation method in determining elastic moduli of shape memory alloys—a phase transformable material, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 61 (2013) 2015–2033.
- [117] M. Mahinroosta, A. Allahverdi, A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross, *Journal of Cleaner Production.* 179 (2018) 93–102.
- [118] F.H. Kamil, A. Salmiaton, R.M.H.R. Shahruzzaman, R. Omar, A.G. Alsultsan, Characterization and application of aluminum dross as catalyst in pyrolysis of waste cooking oil, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.* 12 (2017) 81–88.
- [119] H. Zhang, D. Zhu, S. Grasso, C. Hu, Tunable morphology of aluminum oxide whiskers grown by hydrothermal method, *Ceramics International.* 44 (2018) 14967–14973.
- [120] F. Karouia, Traitement thermique de boehmite de taille et forme de particules contrôlées : vers l’optimisation des propriétés de l’alumine gamma, thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier. (2014) 236.
- [121] A.S. Brown, M.A. Spackman, R.J. Hill, The electron distribution in corundum. A study of the utility of merging single-crystal and powder diffraction data, *Acta Crystallographic a Section A.* 49 (3) (1993) 513–527.
- [122] I.N. Bhattacharya, P.K. Gochhayat, P.S. Mukherjee, S. Paul, P.K. Mitra, Thermal decomposition of precipitated low bulk density basic aluminium sulfate, *Materials Chemistry and Physics.* 88 (2004) 32–40.
- [123] J.S. Lee, H.S. Kim, N.-K. Park, T.J. Lee, M. Kang, Low temperature synthesis of α -alumina from aluminum hydroxide hydrothermally synthesized using $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{OH})_y]$ complexes, *Chemical Engineering Journal.* 230 (2013) 351–360.
- [124] J. Shah, M. Ranjan, V. Davariya, S.K. Gupta, Y. Sonvane, Temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of synthesized α -alumina nanofluids, *Applied Nanoscience.* 7 (2017) 803–813.

- [125] K.C. Song, S.E. Pratsinis, The effect of alcohol solvents on the porosity and phase composition of titania, *Journal of Colloid and Interface Science*. 231 (2000) 289–298.
- [126] J.K. Pradhan, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, R.P. Das, R.K. Panda, Characterisation of fine polycrystals of metastable η -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis, *Materials Science and Engineering: B*. 77 (2000) 185–192.
- [127] W.L. Suchanek, J.M. Garces, P.F. Fulvio, M. Jaroniec, Hydrothermal synthesis and surface characteristics of novel alpha alumina nanosheets with controlled chemical composition, *Chemistry of Materials*. 22 (2010) 6564–6574.
- [128] R. Breault, S.P. Tremblay, Y. Huard, G. Mathieu, Process for the preparation of calcium aluminates from aluminum dross residues, U.S. Patent No. 5,407,459. (1995) 10.
- [129] S. Sangita, N. NAYAK, C.R. Panda, Extraction of aluminium as aluminium sulphate from thermal power plant fly ashes, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 27 (2017) 2082–2089.
- [130] D.A. Kosova, A.I. Druzhinina, L.A. Tiflova, A.S. Monayenkova, I.A. Uspenskaya, Thermodynamic properties of ammonium magnesium sulfate hexahydrate $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 118 (2018) 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.11.016>.
- [131] W. Wang, H.M. Gu, Y.C. Zhai, Study on Extraction of Mg from Boron Mud, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, (2014) 671–674.
- [132] H. Shahbazi, H. Shokrollahi, A. Alhaji, Optimizing the gel-casting parameters in synthesis of MgAl_2O_4 spinel, *Journal of Alloys and Compounds*. 712 (2017) 732–741.
- [133] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, Synthesis of Mg–Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant, *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 139–148.
- [134] L. Schreyeck, A. Wlosik, H. Fuzellier, Influence of the synthesis route on MgAl_2O_4 spinel properties, *Journal of Materials Chemistry*. 11 (2001) 483–486.
- [135] X. Du, Y. Liu, L. Li, W. Chen, Y. Cui, Synthesis of MgAl_2O_4 spinel nanoparticles via polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination, *Journal of Materials Research*. 29 (2014) 2921–2927.
- [136] C. Tang, Z. Zhai, X. Li, L. Sun, W. Bai, Sustainable production of acetaldehyde from lactic acid over the magnesium aluminate spinel, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 58 (2016) 97–106.
- [137] H. Li, H.-Y. Wei, Y. Cui, R.-L. Sang, J.-L. Bu, Y.-N. Wei, J. Lin, J.-H. Zhao, Synthesis and characterisation of MgAl_2O_4 spinel nanopowders via nonhydrolytic sol–gel route, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 125 (2017) 100–104.

- [138] L.-Z. Pei, W.-Y. Yin, J.-F. Wang, J. Chen, C.-G. Fan, Q.-F. Zhang, Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process, *Materials Research*. 13 (2010) 339–343.
- [139] Y. Zhang, Z. Han, X. Xiao, C. Peng, Feasibility of aluminum recovery and $MgAl_2O_4$ spinel synthesis from secondary aluminum dross, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 26 (2019) 309–318.
<https://doi.org/10.1007/s12613-019-1739-3>.
- [140] G. Ye, G. Oprea, T. Troczynski, Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel powder by combination of sol-gel and precipitation processes, *Journal of the American Ceramic Society*. 88 (2005) 3241–3244.
- [141] I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, K. Rajeshwari, R. Sengupta, M.R. Rao, Y.R. Mahajan, An efficient $MgAl_2O_4$ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- Al_2O_3 and MgO-C refractories, *Ceramics International*. 28 (2002) 245–253.
- [142] F. Wang, P. Chen, X. Li, B. Zhu, Effect of micro-spinel powders addition on the microstructure and properties of alumina refractory castables, *Ceramics International*. 45 (2019) 2989–2999.
- [143] A.A. El-Amir, S. Li, M. Abdelgawad, E.M. Ewais, $MgAl_2O_4$ -reinforced c- ZrO_2 ceramics prepared by spark plasma sintering, *Journal of the Korean Ceramic Society*. (2021) 1–9.
- [144] D. Schmidtmeier, G. Buchel, A. Buhr, Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles, *Materia\ly Ceramiczne*. 61 (2009) 223–227.
- [145] M.A.L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Spinel-containing alumina-based refractory castables, *Ceramics International*. 37 (2011) 1705–1724.
- [146] R.P. Racher, R.W. McConnell, A. Buhr, Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles, in: 43rd Conference of Metallurgists. (2004) 1-13.
- [147] M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch, SPINEL: IN-SITU VERSUS PREFORMED- CLEARING THE MYTH, *Refractory Worldforum*. 2 (2010) 87–93.
- [148] E.J. Haney, G. Subhash, Damage mechanisms perspective on superior ballistic performance of spinel over sapphire, *Experimental Mechanics*. 53 (2013) 31–46.
- [149] A.V. Ul'yanova, M.O. Senina, D.O. Lemeshev, Preparation of Dense Ceramics Based on Aluminum–Magnesium Spinel by Forming Solid Solutions in the $MgAl_2O_4$ – Ga_2O_3 System, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 66 (2021) 1245–1251.
- [150] Z. Shi, Q. Zhao, B. Guo, T. Ji, H. Wang, A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$): Sintering techniques, material properties and machinability, *Materials & Design*. 193 (2020) 108858.

- [151] I. Ganesh, G.J. Reddy, G. Sundararajan, S.M. Olhero, P.M. Torres, J.M. Ferreira, Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of MgAl_2O_4 spinel, *Ceramics International*. 36 (2010) 473–482.
- [152] Q.A. Saleh, B.F. Hassen, Effect of CaO Addition on the Sintering Behavior and Microstructure of Stoichiometric Spinel, *International Journal of Physics*. 5 (2017) 57–62.
- [153] T. Kim, D. Kim, S. Kang, Effect of additives on the sintering of MgAl_2O_4 , *Journal of Alloys and Compounds*. 587 (2014) 594–599.
- [154] M. Sokol, S. Kalabukhov, R. Shneck, E. Zaretsky, N. Frage, Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4), *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017) 3417–3424.
- [155] P. Ramavath, P. Biswas, K. Rajeswari, M.B. Suresh, R. Johnson, G. Padmanabham, C.S. Kumbhar, T.K. Chongdar, N.M. Gokhale, Optical and mechanical properties of compaction and slip cast processed transparent polycrystalline spinel ceramics, *Ceramics International*. 40 (2014) 5575–5581.
- [156] K. Maca, M. Trunec, R. Chmelik, Processing and properties of fine-grained transparent MgAl_2O_4 ceramics, *Ceramics Silikaty*. 51 (2007) 94.
- [157] H. Feng, Q.H. Fang, L.C. Zhang, Y.W. Liu, Special rotational deformation and grain size effect on fracture toughness of nanocrystalline materials, *International Journal of Plasticity*. 42 (2013) 50–64.
- [158] A. Atkinson, P. Bastid, Q. Liu, Mechanical properties of magnesia–spinel composites, *Journal of the American Ceramic Society*. 90 (2007) 2489–2496.
- [159] A. Tricoteaux, E. Rguiti, D. Chicot, L. Boilet, M. Descamps, A. Leriche, J. Lesage, Influence of porosity on the mechanical properties of microporous β -TCP bioceramics by usual and instrumented Vickers microindentation, *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 1361–1369.
- [160] M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, M. Ourak, Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 1081–1086.
- [161] A. Rothman, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, M.P. Dariel, N. Frage, The Effect of Grain Size on the Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintering-Processed Magnesium Aluminate Spinel MgAl_2O_4 , *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 11 (2014) 146–153.

Résumé

Dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat, nous avons étudié la synthèse de l'alumine (α - Al_2O_3) et du spinelle (MgAl_2O_4) à partir des scories d'aluminium de l'industrie nationale de transformation d'aluminium. Nous avons adopté un processus de synthèse chimique constitué de trois étapes : lixiviation-précipitation-calcination. La synthèse de l'alumine alpha (α - Al_2O_3) a été effectuée par lixiviation à l'acide sulfurique (H_2SO_4) des fractions grossières des scories d'aluminium suivie d'une précipitation par NH_4OH et enfin une calcination. La poudre synthétisée a révélé une grande pureté de la poudre synthétisée (99,2%) et un rendement d'extraction élevé (93,75 %). Les grains développés se présentent sous forme de fibres courtes submicroniques en état d'agglomération partielle de taille moyenne (d_{50}) d'environ 400nm. La synthèse du spinelle (MgAl_2O_4) a été réalisée par ajout de l'oxyde de magnésium à la solution de lixiviation des fractions fines des scories d'aluminium. La lixiviation optimale a été atteinte avec la concentration $C = 15\%$ de la solution en acide H_2SO_4 , pendant une durée de $t = 2$ h sous la température $T = 80$ °C. L'ajout de 8 % en poids de MgO et la calcination à $T = 1450$ °C favorisent la réaction entre l'alumine libre et la magnésie ajoutée et conduit à la spinellisation presque complète (> 98 % en poids). Les particules de spinelle développées se présentent sous forme d'agglomérats de particules de forme plus ou moins équiaxes avec une taille comprise entre 11 nm et 2,5 μm et présentant une taille moyenne de particules proche de 550 nm. La poudre de spinelle synthétisée a été pressée sous forme de disques et puis frittée. L'augmentation de la température de frittage a conduit à une amélioration notable de la densité apparente (83% à $T = 1500$ °C, 90% à $T = 1600$ °C et 93% à $T = 1700$ °C) et une croissance remarquable des grains ($D \approx 15$ μm à $T = 1500$ °C, $D \approx 35$ μm à $T = 1600$ °C et $D \approx 70$ μm à 1700 °C). La dureté Vickers a pu atteindre la valeur $\text{HV} = 22$ GPa et le module d'élasticité la valeur de $E = 220$ GPa après frittage à $T = 1700$ °C ce qui est comparable avec les valeurs trouvées dans la bibliographie.

Abstract

In this doctoral thesis work, we studied the synthesis of alumina (α - Al_2O_3) and spinel (MgAl_2O_4) from aluminum slag coming from the national aluminum processing industry. We adopted a chemical synthesis process consisting of three steps: leaching-precipitation-calcination. The synthesis of alpha alumina (α - Al_2O_3) was carried out by leaching with sulfuric acid (H_2SO_4) of the coarse fractions of the aluminum slags followed by a precipitation by NH_4OH and finally a calcination. The synthesized powder revealed a high purity of the synthesized powder (99.2%) and a high extraction yield (93.75%). The grains developed are in the form of short submicron fibers in a partial agglomeration state with an mean size (d_{50}) of about 400 nm. The synthesis of spinel (MgAl_2O_4) was carried out by adding magnesium oxide to the leaching solution of fine fractions of aluminum slag. Optimum leaching was achieved with the concentration $C = 15\%$ of the H_2SO_4 acid solution, for a period of $t = 2$ h under the temperature $T = 80$ °C. The addition of 8% weight of MgO and the calcination at $T = 1450$ °C promotes the reaction between the free alumina and the added magnesia and leads to almost complete spinellization (>98% by weight). The developed spinel particles are in the form of agglomerates of particles of more or less equiaxed shape with a particle size between 11 nm and 2.5 μm and having an average particle size close to 550 nm. The synthesized spinel powder was pressed into discs and then sintered. Increasing the sintering temperature led to a noticeable improvement in bulk density (83% at $T = 1500$ °C, 90% at $T = 1600$ °C and 93% at $T = 1700$ °C) and remarkable growth grains ($D \approx 15$ μm at $T = 1500$ °C, $D \approx 35$ μm at $T = 1600$ °C and $D \approx 70$ μm at 1700 °C). The Vickers hardness was able to reach the value $\text{HV} = 22$ GPa and the modulus of elasticity the value of $E = 220$ GPa after sintering at $T = 1700$ °C which is comparable with the values found in the bibliography.