

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'ALUMINE À PARTIR D'UN DÉCHET DANGEREUX

Laila Fillali¹, Hanan Tayibi¹, Sol López-Andrés², José A. Jiménez Rodríguez¹, Isabel Padilla¹ et Aurora López-Delgado¹

¹ Centre National des Recherches Métallurgiques, CENIM-CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid, Espagne

² Dpt. Cristallographie et Minéralogie. Faculté de Géologie, UCM. 28040 Madrid, Espagne

Mail: laila_fillali@yahoo.fr, alopezdelgado@cenim.csic.es.

RESUME

La dernière Directive Européenne, 2008/98/CE, relative au traitement des déchets a pour objectif la réduction de l'exploitation des ressources naturelles par la gestion des ressources secondaires. Afin d'atteindre cet objectif, cette étude a été menée pour transformer un déchet dangereux, provenant de l'industrie tertiaire de l'aluminium, à alpha alumine (corindon). Le processus développé peut être résumé en deux phases: 1) la obtention de la boehmite (AlOOH) par traitement hydrothermal à basse température; 2) la calcination de la boehmite obtenue à différentes températures (1300, 1400 et 1500°C) durant 7h. Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, fluorescence des rayons X et le microscope électronique à balayage.

Mots clés: alumines, déchets dangereux, DRX, MEB

1. INTRODUCTION

L'alumine est l'oxyde métallique le plus abondant de la croûte terrestre après la silice. Elle se présente soit sous forme de silicate d'aluminium pure ou mélangé avec d'autres métaux, mais jamais comme un métal libre. Elle présente un grand intérêt industriel grâce à ses nombreuses applications dans différents secteurs comme l'industrie de la céramique, du ciment, d'abrasifs, la fabrication des peintures, etc. (Sanchez-Valente et al., 2004; Souza et al., 2000). À la fois, ces caractéristiques et ces applications sont influencées par son origine (naturelle ou synthétisée). Dans les minerais de bauxite, l'alumine se trouve sous forme hydratée et son extraction se fait par le procédé Bayer qui génère l'un des principaux résidus de l'industrie de l'aluminium, la boue rouge.

Les dernières Directives Européennes (la Directive Européenne 2008/98/EC, 2008) relative au traitement et gestion des déchets, cherchent des alternatives permettant l'utilisation de ces déchets comme matières premières afin de réduire la consommation des ressources naturelles et promouvoir la gestion des ressources secondaires (Gonzalo-Delgado et al., 2011). C'est dans ce cadre que des études, visant l'utilisation des précurseurs non conventionnels comme les déchets industriels, ont été menées pour l'obtention des matériaux de valeur ajoutée comme l'alumine.

Dans notre cas, l'alumine a été synthétisée à partir d'un déchet dangereux provenant de l'industrie tertiaire de l'aluminium, collecté durant le processus de broyage des scories. Ce déchet est classé H12 «écotoxique pour l'environnement» par la législation Européenne à cause des gaz toxiques qui libère quand il est en contact de l'eau (H₂, NH₃, H₂S, etc.) d'après López-Delgado et al., (2009 et 2011).

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Le déchet d'aluminium utilisé dans ce travail pour la synthèse de l'alumine provient de l'entreprise de Récupération et Recyclage Roman S.L. (Fuenlabrada, Madrid). Il est de couleur gris et présente une granulométrie très fine (inférieur de 100µm). Les principaux composés minéralogiques de ce déchet sont les oxydes d'aluminium (Al₂O₃), l'aluminium métallique (Al⁰), le spinelle (MgAl₂O₄), le nitrure d'aluminium (AlN), le quartz (SiO₂) et la calcite (CaCO₃).

Les procédures suivies pour précipiter la boehmite sous forme de gel ont été décrites par Gonzalo-Delgado et al., (2011) et consistent à dissoudre les composés solubles de l'aluminium en milieu acide (HCl 10%) durant 150min. La solution obtenue, de pH 2, est séparée du résidu solide par filtration sous pression (Millipore YT30 142 HW avec une membrane de filtrage de

diamètre de 0.02µm). Le pH a été ajusté par l'addition d'une solution de NaOH (1M) jusqu'au pH 8. Le gel obtenu a été séparé des eaux mères par centrifugation et séché à l'étuve à 60°C durant 4 jours.

Afin d'assurer la transformation de la boehmite (gel) à l'alumine, le gel obtenu a été calciné à différentes températures (1300, 1400 et 1500°C) durant 7 heures en utilisant un four à moufle électrique (Thermoconcept HT0417).

La caractérisation de la boehmite et les phases cristallines des précurseurs calcinés a été enregistrée sur un diffractomètre SIEMENS D 5000 en utilisant la radiation $Cu\alpha$ avec une radiation monochromatique. Un courant de chauffage de 30 mA et une tension d'accélération en continue de 40kV ont été utilisés lors d'un balayage entre 10° et 105° à un intervalle de 2θ réalisé par pas de 0.02°. L'étude morphologique des gels calcinés a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (FESEM, Jeol JSM-6000), pour cela, les échantillons ont été métallisés par une fine couche de graffite. La composition chimique de l' α -alumine est déterminée par fluorescence des rayons X (FRX marque Panalytical modèle AXIOS), l'analyse du spectre a été faite à l'aide de l'analyse dispersive en longueur d'onde.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Fluorescence des rayons X

La composition de la boehmite et des précurseurs calcinés est exprimée sous forme d'oxydes sur la Table 1. La composition de la boehmite est 62% d'oxydes d'aluminium en présence de 31% de H₂O et un faible pourcentage des autres éléments mineurs comme Fe₂O₃ et SiO₂. Nous pouvons constater que ces pourcentages ont augmenté avec le processus de calcination à cause de la déshydratation de la boehmite. D'autre part et en variant la température de calcination entre 1300 et 1500°C, les pourcentages des oxydes d'aluminium restent invariable pour chaque échantillon étudié. En revanche et en augmentant la température de calcination, une légère croissance du contenu des oxydes d'aluminium et une faible diminution de celui des autres oxydes mineurs ont été observés.

Table 1: La composition du précurseur (boehmite) et des précurseurs calcinés à différentes températures obtenue par FRX.

Composés (%)	Température de calcination			
	Boehmite	1300 °C	1400°C	1500°C
Al ₂ O ₃	61.53	94.11	94.91	94.99
Fe ₂ O ₃	2.05	3.47	3.31	3.27
SiO ₂	0.64	1.03	0.94	0.84
ZnO	0.33	0.54	0.44	0.38
CuO	0.11	0.17	0.09	-
Cr ₂ O ₃	0.09	0.11	0.07	0.13
P ₂ O ₅	0.09	0.07	0.11	0.07
PbO	0.03	0.20	0.14	0.07
H ₂ O	31.8	-	-	-

3.2. Diffraction des rayons X

La Figure 1 représente la DRX de la boehmite. Le diffractogramme correspond à un échantillon peu cristallin avec des petits grains. Les réflexions hkl sont assignées à des cristaux de taille nanométrique de la boehmite (JCPDS 1-088-2112), sachant qu'aucune autre phase n'a été détectée. La structure de la boehmite est constituée d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique (dont trois coordinants sont des groupements hydroxyle et les trois autres sont des

atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium) disposés en double chaînes droites (Baker et Person, 1974).

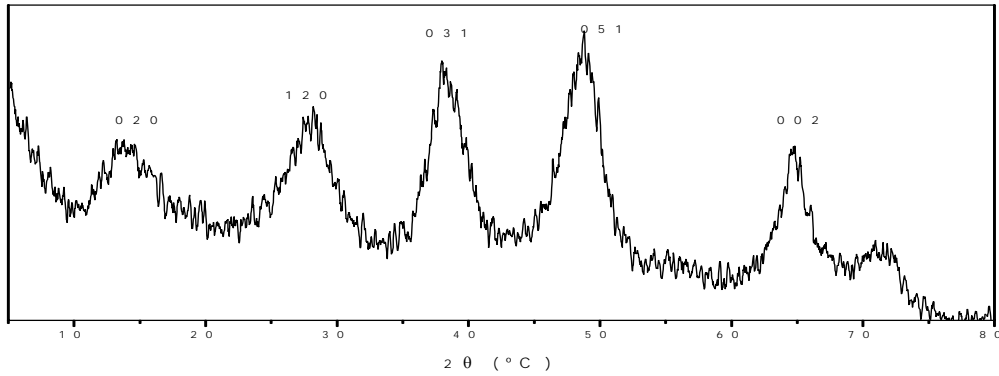


Fig.1: Le diagramme de DRX de la boehmite.

Les diagrammes de DRX des échantillons obtenus par calcination de la boehmite à 1300, 1400 et 1500°C sont représentés sur la Figure 2. Les pics de diffraction de tous les précurseurs calcinés sont bien définis, révélant ainsi un bon état de cristallisation. Les réflexions hkl correspondent à la réflexion de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 1-089-7717) et qui représente la phase la plus stable de l'alumine. Sa structure est rhomboédrique à partir d'un sous réseau hexagonal compact dans lequel les ions d'aluminium occupent 2/3 des sites octaédriques interstitielle (Boumaza et al., 2009). Dans le cas de l'échantillon obtenu par calcination à 1300°C, et en comparaison avec ceux obtenus à 1400°C et 1500°C, l'intensité des pics de diffraction est moins accentuée, ce qui indique un faible degré de cristallisation. Cela peut être attribué aux alumines de transition, telle que, gamma alumine, ou à des phases amorphes. Dans le cas de l'échantillon obtenu à 1400°C, nous observons aussi les restes des ces phases, qui sont négligeables dans le cas de l'échantillon obtenu à 1500°C. Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus par raffinement des spectres des rayons X par la méthode de Rietveld.

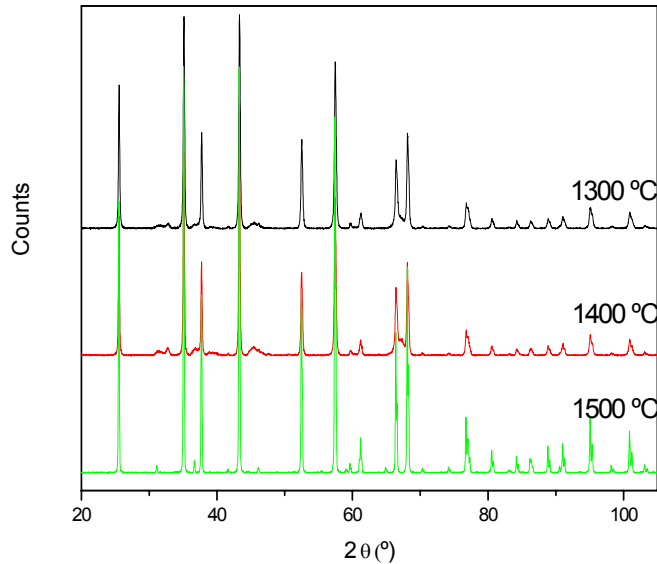


Fig.2: Les diagrammes de DRX des précurseurs calcinés à 1300,1400 et 1500°.

3.3. Microscopie électronique à balayage

Les micrographies obtenues à l'aide du MEB de la boehmite et les précurseurs calcinés à différentes températures (Figure 3) montrent que le précurseur (boehmite) est formé, en général, des petits grains (inférieur à 100 nm), ronds et qui se présentent sous forme des agrégats (Fig. 3a). Tandis que la α -alumine (Fig. 3b, c, et d) se présente sous forme des plaques rondes fusionnées avec tendance de certains d'entre eux à présenter une morphologie

hexagonale. Les dimensions des cristaux augmentent lors du passage de la phase de la boehmite à la phase de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les cristaux de l'échantillon obtenu à 1500°C sont mieux formés, en comparaison avec ceux des autres échantillons (1300 et 1400°C).

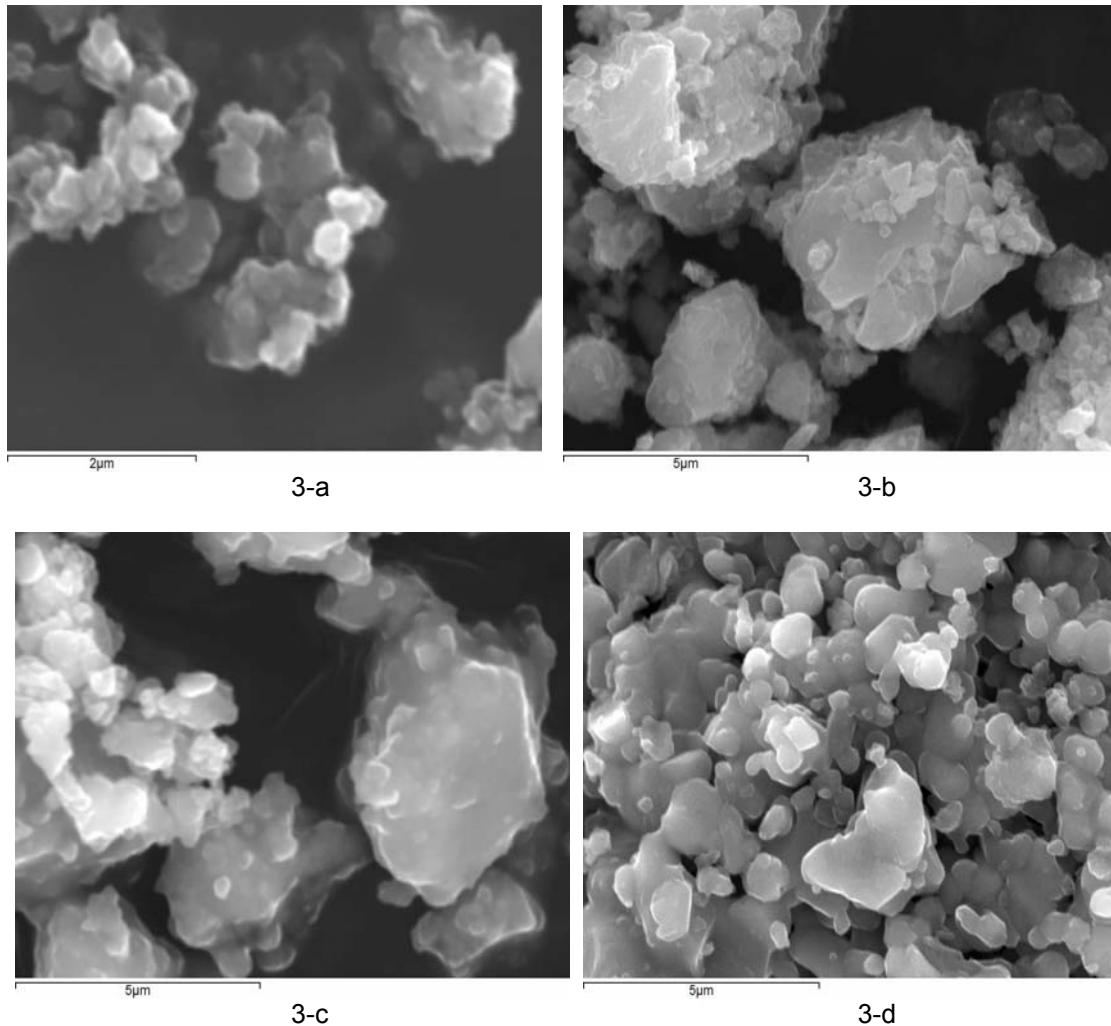


Fig. 3: Les micrographies obtenues par MEB de la boehmite (a) et des précurseurs calcinés à 1300°C (b), 1400°C (c) et 1500°C (d).

4. CONCLUSIONS

Ce travail a étudié la transformation d'un déchet dangereux de l'industrie tertiaire de l'aluminium à un matériel de valeur ajoutée, l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). La procédure développée a permis l'obtention, à partir de 4 tonnes de déchets dangereux, d'une tonne de corindon de taille nanométrique avec un contenu d'oxyde d'aluminium de 95%. Grâce à ses caractéristiques morphologiques ainsi que cristallographiques, l'alumine obtenue peut être utilisée dans l'industrie céramique.

Lors de ce processus il y a aussi la génération d'un résidu solide et inerte composé principalement de spinelle, corindon et de quartz et qui peut avoir plusieurs applications dans l'industrie du ciment ou du verre.

Références

- **Baker, B.R. and Person, R.M.** Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure. *J. Catalysis*, 33 (1974) 265.
- **Boumaza, A., Favaro, I., Ledion, J., Sattonnay, G., Brucbach, J.B., Berthet, P., Hunts, A. M., Tetot, P.** Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Sol. State Chem*, 182 (2009) 1171-1176.
- Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council on Waste and Repealing Certain Directives (2008).
- **Gonzalo-Delgado, L., López-Delgado, A., López, F.A., Alguacil, F.J., López-Andrés, S.** Recycling of hazardous waste from tertiary aluminium industry in a value-added material. *Waste Management and Research*, 29(2) (2011) 127-134.
- **López-Delgado, A., Tayibi, H., Alguacil, F.J., López, F.A.** A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses. *J. Hazard. Mat*, A65 (1-3) (2009) 180-186.
- **López-Delgado, A. and Tayibi, H.** Can hazardous waste become a raw material?. The case study of an aluminium residue: a review. *Waste Manage. Res.* doi:10.1177/0734242X11422931 (2011).
- **Sanchez-Valente, J., Bokhimi, X., Toledo, J.A.** Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol-gel method. *App. Catal. A: General* 264(2) (2004) 175-181.
- **Souza Santos, P., Souza Santos H., Toledo S.P.** Standard transition aluminas. *Electron microscopy studies. Materials Research*, 3(4) (2000) 104-114.