

Nouvelles données expérimentales concernant l'analyse dilatométrique des bauxites

M. MURAT* et O. LAHODNY-ŠARC**

Dans un précédent travail (1) les auteurs ont montré l'intérêt que pouvait présenter l'analyse dilatométrique pour une identification rapide des bauxites. Cette méthode a été appliquée à l'analyse d'une nouvelle série d'échantillons (provenant de la collection de M^{me} O. Lahodny-Sarc) étudiés parallèlement par A.T.D., diffraction X et spectrographie d'absorption infrarouge (2).

Au cours de leur déshydratation par traitement thermique, les hydrates d'alumine présentent des courbes dilatation-retrait tout à fait caractéristiques. La déshydratation de la boehmite se traduit par une dilatation très marquée entre 510 et 600 °C, phénomène qui est sensiblement modifié en présence de kaolinite. L'hydrargillite, par contre, se contracte au moment de sa décomposition. Un phénomène identique se manifeste dans le cas du diaspre, mais il est moins important et n'apparaît pas dans le même domaine de température. Ces anomalies des courbes dilatométriques se retrouvent dans le cas des bauxites. En outre, la présence de quartz dans ces minéraux peut être facilement mise en évidence par enregistrement des courbes au refroidissement (transformation $\alpha \rightarrow \beta$ à 573 °C).

L'ensemble des résultats obtenus concorde assez bien avec ceux fournis par d'autres techniques d'analyse (2), cependant l'analyse dilatométrique, comme toute méthode, reste sujette à certaines limitations, particulièrement en ce qui concerne la détermination quantitative de certains constituants lorsque plusieurs hydrates d'alumine, ou la kaolinite sont présents dans le minéral. De même elle ne permet pas de déceler les oxydes ou hydroxydes de fer. Elle est par contre très adaptée à la mise en évidence de faibles quantités de boehmite.

L'étude de cette nouvelle série d'échantillons confirme donc parfaitement la classification que nous avons proposée précédemment.

Au cours de leur déshydratation par traitement thermique à l'air, les hydrates d'alumine présentent des courbes dilatation-retrait tout à fait caractéristiques [1]: la déshydratation de la boehmite se traduit par une dilatation « de », très marquée, entre 560 et 600 °C, phénomène qui semble lié au fait que l'on travaille sur une poudre préalablement compactée; par contre l'hydrargillite se contracte au moment de sa décomposition. Un phénomène identique se manifeste dans le cas du diaspre, mais il est moins important et n'apparaît pas dans le même domaine de température. Ces anomalies des courbes dilatométriques se

(1) M. Murat, O. Lahodny C.R. Acad. Sci. Fr., 1972, 274, ser. D, 1601-04.

(2) O. Lahodny-Sarc, J. L. White, D. Sver Communication à ce Congrès.

retrouvent dans le cas des bauxites avec quelques phénomènes supplémentaires selon que le minéral contient de la kaolinite ou du quartz [2]. Ceci nous a conduit à utiliser la dilatométrie comme méthode d'identification rapide de ces minéraux. La figure 1 présente les

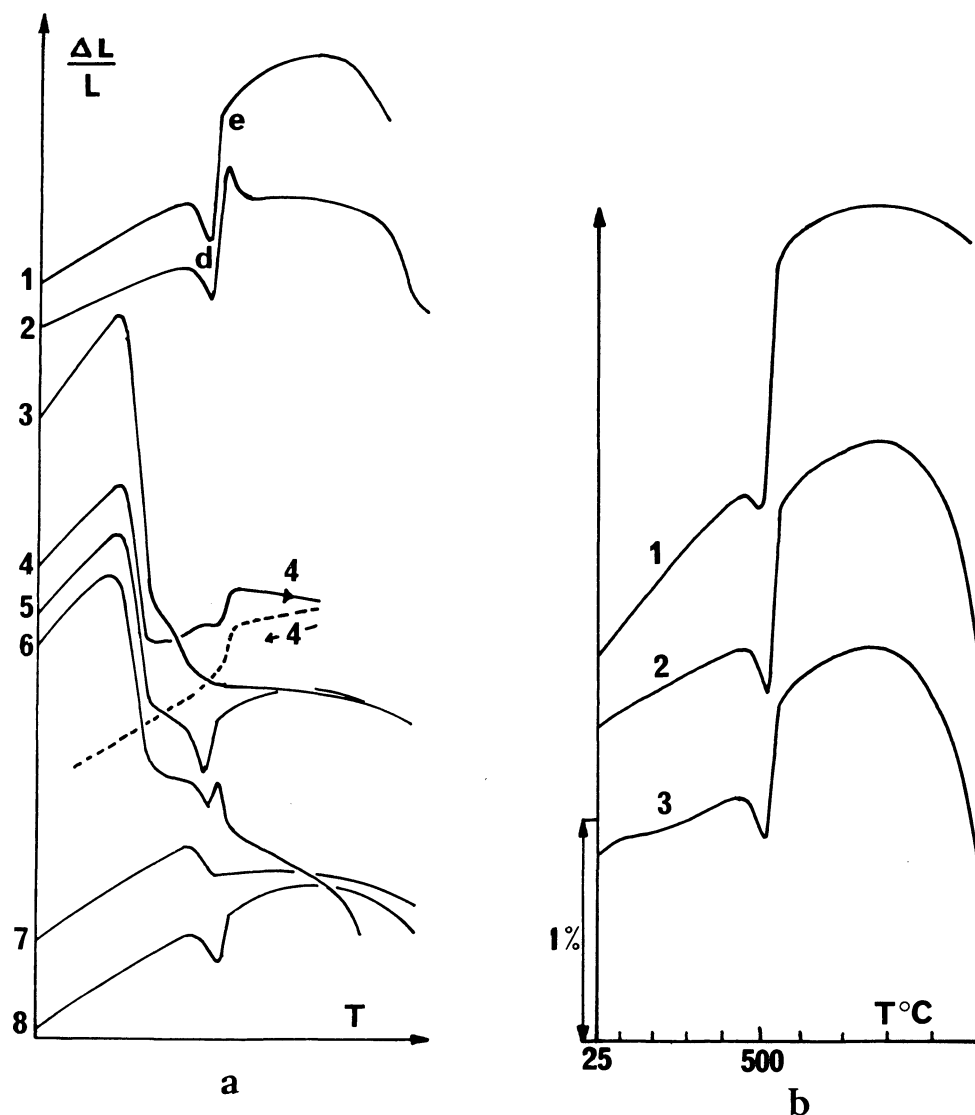


Fig. 1. — a: Courbes dilatométriques de différentes bauxites contenant respectivement:
1. boehmite. — 2. boehmite + kaolinite. — 3. hydrargillite. — 4. hydrargillite + quartz.
— 5. hydrargillite + boehmite. — 6. hydrargillite + boehmite + kaolinite. — 7. diaspore.
— 8. diaspore + boehmite

b: Courbes dilatométriques des échantillons suivants: 1. boehmite synthétique O.L. — 2. bauxite Y2 Istra Karojba rouge. — 3. bauxite Y3 Istra Karojba jaune

courbes les plus couramment rencontrées, selon la nature des constituants minéralogiques essentiels des bauxites, à savoir:

1. boehmite;
2. boehmite + kaolinite (avec, comme cas limite, la kaolinite pure);
3. hydrargillite;
4. hydrargillite + quartz;
5. hydrargillite + boehmite;
6. hydrargillite + boehmite + kaolinite;
7. diaspore;
8. diaspore + boehmite.

Les composés du fer n'ont pas été pris en compte, les oxydes ne conduisant pas à des anomalies particulières, les hydrates ne provoquant qu'une légère contraction entre 200 et 300 °C.

Dans un travail plus récent [3], l'un d'entre nous, faisant appel à l'analyse thermique différentielle, a montré que la limitation précise entre les cas 1 et 2 (bauxites boehmitiques contenant une faible quantité de kaolinite) était difficile à mettre en évidence par dilatométrie: en effet, lorsque la proportion de kaolinite est inférieure à 5%, l'anomalie «de» de dilatation de la boehmite n'est pas affectée. Il en est de même de la mise en évidence dans certains minéraux constitués essentiellement de kaolinite, de faibles quantités de boehmite (inférieures à 5%): cette fois la dilatation «de» de la boehmite disparaît, marquée par la contraction associée à la déshydroxylation de la kaolinite.

La présente étude porte sur 27 minéraux de la collection de l'un d'entre nous (M^{me} Lahodny-Sarc): une hydrargillite pure, une boehmite obtenue par autoclavage de cette hydrargillite, un allophane, et 24 bauxites, la plupart provenant de Yougoslavie. Ces échantillons ont été étudiés parallèlement par M^{me} Lahodny-Sarc et al. [4] à l'aide des techniques de diffraction des rayons X, de spectrographie d'absorption infrarouge, et d'analyse thermique différentielle.

Nous avons enregistré, à l'aide d'un dilatomètre Chevenard modèle 50 (commercialisé par Adamel, Paris), les courbes dilatométriques de ces minéraux. Les essais ont été effectués sur poudres compactées (compression non iso-statique sous 1500 bars). Les échantillons qui ne se présentaient pas sous forme de poudre ont été broyés pendant une minute dans un broyeur à couteau, puis passés totalement au tamis de 100 microns. Les traitements thermiques, réalisés à l'air à la pression atmosphérique, ont été programmés à 5 ° par minute et limités à 1000 °C. Les courbes au refroidissement ont été systématiquement enregistrées de 1000 à 25 °C.

Mis à part le cas de l'allophane, lequel présente une contraction très importante et rapide dès 50 — 60 °C (fig. 4), les minéraux ont pu être placés dans les différents groupes suivants:

1. BOEHMITE (fig. 1 b)

La courbe dilatométrique de la boehmite pure (échantillon obtenu à partir de l'hydrargillite O.L. 4) présente la même allure que celle de la boehmite que nous avons étudiée dans un précédent travail [1]. Deux bauxites (Y2 et Y3) conduisent à des courbes caractéristiques des bauxites boehmitiques. Cependant la limitation dont nous avons parlé précédemment intervient ici: en effet, l'analyse chimique montre que ces deux bauxites contiennent respectivement 3,5 et 2,6% de kaolinite. Cette kaolinite n'est pas détectable sur les courbes dilatométriques.

2. BOEHMITE + KAOLINITE

Un grand nombre d'échantillons de la série étudiée appartient à cette catégorie comme en atteste la figure 2 qui présente l'évolution de l'allure des courbes dilatométriques lorsque la teneur en boehmite diminue, depuis la bauxite O.L. 1 (bauxite blanche de Combecave, Provence, France) (courbe 1) à des bauxites contenant essentiellement de la kaolinite et à la kaolinite elle-même représentée par l'échantillon Kaolin Skocaj O.L. (courbe 13).

La continuité des courbes en fonction des teneurs en boehmite ou en kaolinite (teneurs obtenues par analyse chimique) indiquées en regard des courbes est cependant loin d'être

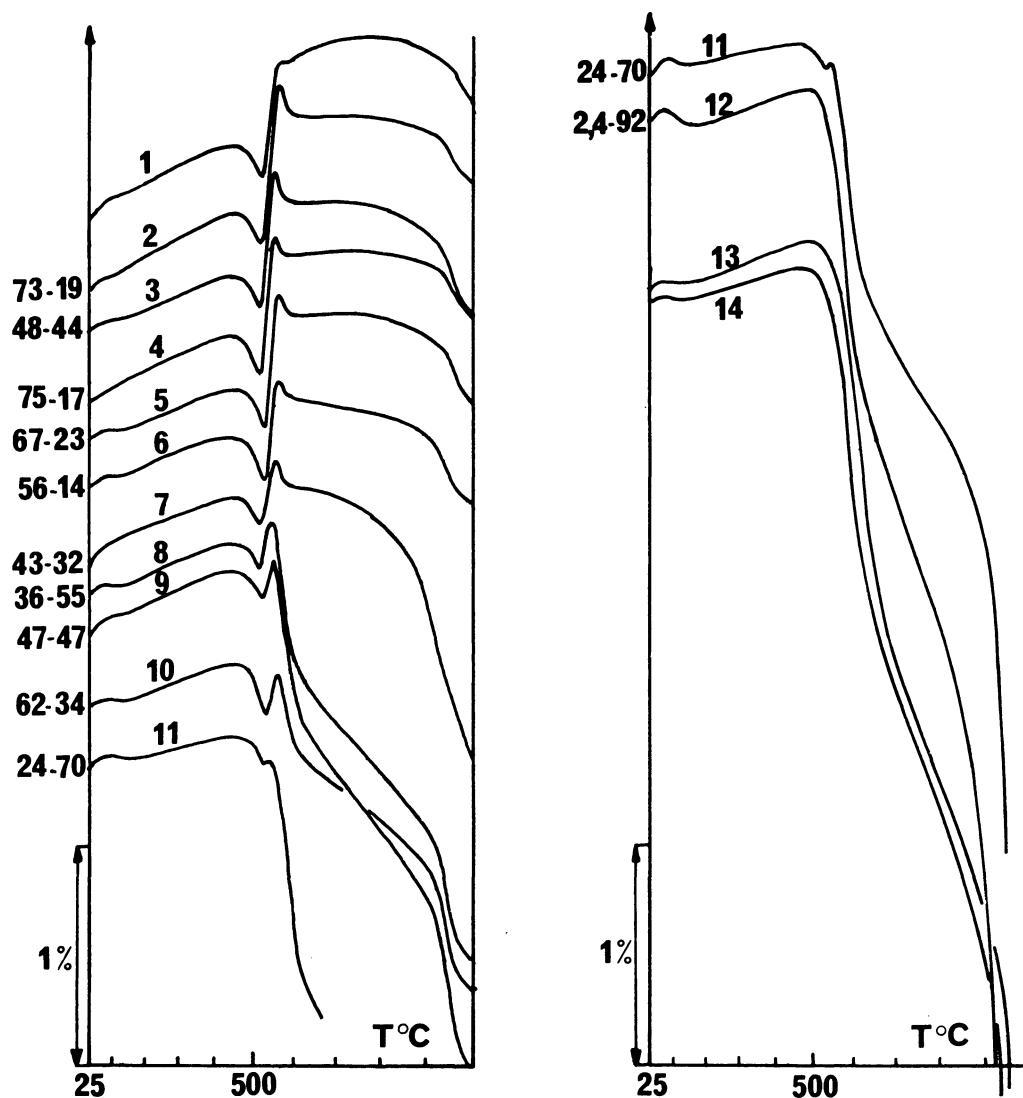


Fig. 2. — Courbes dilatométriques des échantillons suivants:
 1. bauxite O.L.1 Combecave blanche (France). — 2. bauxite O.L.506 Uzorak br. — 3. bauxite O.L.26 Uzorak br. — 4. bauxite O.L.3 Uzorak br. — 5. bauxite O.L. 200 Uzorak br. — 6. bauxite O.L. 122 Uzorak br. — 7. bauxite Y.4 Istra Jurassique. — 8. bauxite O.L.124 Uzorak br. — 9. bauxite O.L.50 Uzorak br. — 10. bauxite Y.1 Paprati blanche. — 11. bauxite O.L.410 Uzorak br. — 12. bauxite O.L.138 Uzorak br. — 13. kaolinite O.L. Skocaj. — 14. kaolinite O.L. Cravni Skocaj
 Les chiffres indiqués en regard des courbes indiquent: le premier le pourcentage de boehmite, le second le pourcentage de kaolinite

parfaite mais cela peut être facilement expliqué si l'on tient compte du caractère particulier de la dilatométrie: les résultats obtenus par cette technique sont en effet très sensiblement influencés par l'état textural du solide étudié et ce d'autant plus qu'il s'agit d'une poudre ou d'un minéral. Nous avons constaté que l'importance de la dilatation « de » de la boehmite était directement liée à l'état de cristallisation du solide [1]. Il en est de même de l'intensité de la contraction associée à la déshydroxylation de la kaolinite [5]. Ces phénomènes, qui se manifestent dans le même domaine de température sont automatiquement compétitifs dans le cas de mélanges des deux minéraux, sans que l'on puisse prévoir de quelle manière. Ces raisons expliquent pourquoi on ne peut s'attendre à des résultats quantitatifs par utilisation de la dilatométrie (tout du moins dans le cas général). Nous avons essayé différentes représentations (relèvement des courbes à différentes températures, mesures de la dilatation « de » de la boehmite). Les résultats ont tous été décevants dans le cas des systèmes kaolinite-boehmite. Il faut se contenter de l'aspect qualitatif de la méthode.

Certains échantillons présentent une légère contraction entre 100 et 300 °C (cas de O.L. 200; O.L. 122; O.L. 124; O.L. 410; O.L. 138; etc...). Ce phénomène, d'importance secondaire, peut traduire la déshydratation de certains oxydes de fer présents en faible proportion dans le minéral de départ (goethite par exemple).

3. HYDRARGILLITE

Trois échantillons ont été étudiés (fig. 3 a). Deux d'entre eux présentent la courbe caractéristique de l'hydrargillite (hydrargillite O.L. 4 et bauxite O.L. Sierra Leone). Le troisième O.L. Surinam) contient également de l'hydrargillite mais en moins grande proportion que les deux échantillons précédents. La contraction qu'il manifeste à partir de 500 °C ne peut être attribuée qu'à une transformation athermique (ou très faiblement thermique; frittage par exemple) car l'A.T.D. ne permet de détecter que de l'hydrargillite dans le minéral.

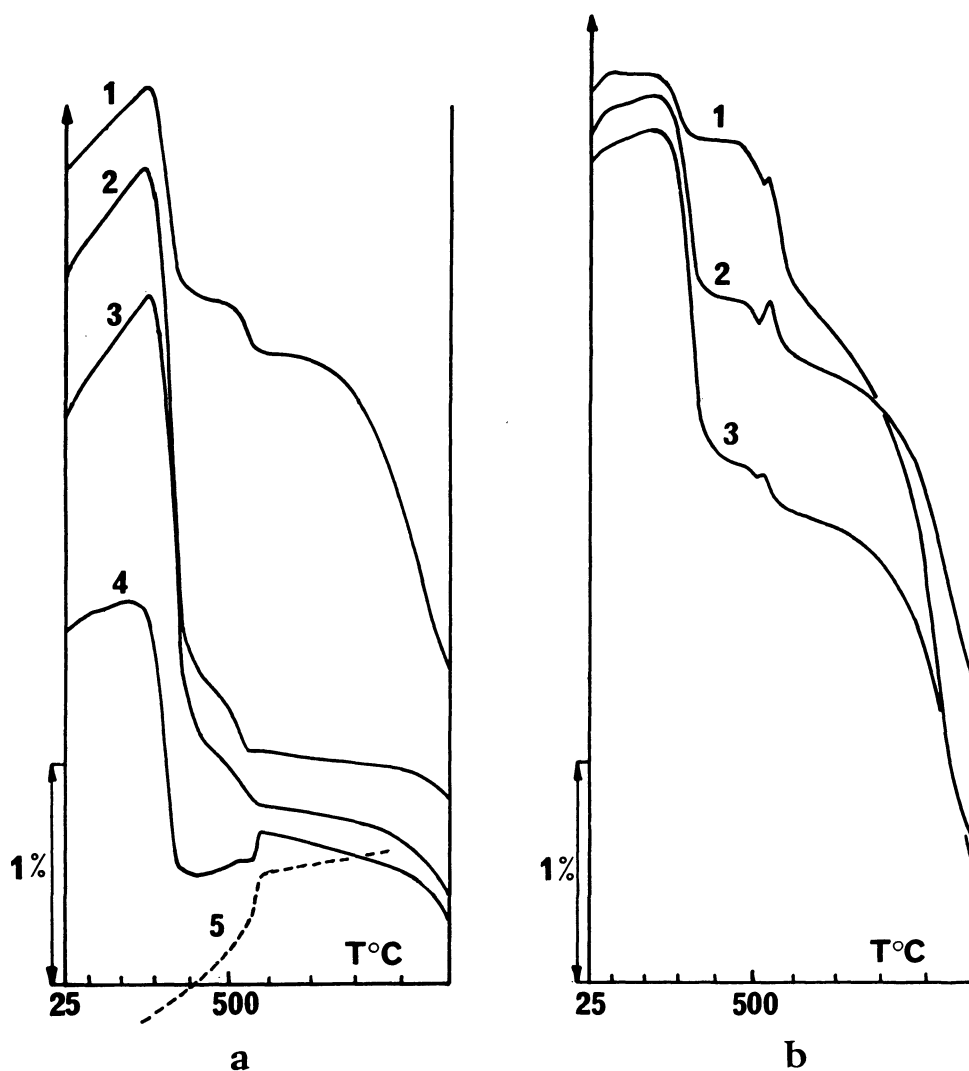


Fig. 3. — Courbes dilatométriques des échantillons suivants:
a : 1. latérite Surinam O.L. — 2. hydrargillite O.L.4 Lozovac II. — 3. bauxite Sierra Leone O.L. —
4. bauxite O.L. Surinam Orinobo IV
b : 1. bauxite Y7 Jasenica. — 2. bauxite Y5 Jasenica Kosa. — 3. bauxite Y6 Vinjevac-Maslenik

4. HYDRARGILLITE + QUARTZ

Nous n'avons trouvé qu'un échantillon contenant à la fois l'hydrargillite et le quartz: il s'agit de la bauxite O.L. Surinam Orinobo (fig. 3, courbe 4). Cette association hydrargillite-quartz se rencontre souvent dans les bauxites dites « tropicales » comme nous l'avons constaté antérieurement [2]. Le quartz est particulièrement bien mis en évidence par sa transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ au refroidissement (courbe 4).

5. HYDRARGILLITE + BOEHMITE + KAOLINITE

Trois bauxites d'origine yougoslave ont manifesté les courbes caractéristiques des systèmes hydrargillite + boehmite + kaolinite: ce sont les échantillons Y7 Jasenica, Y5 Jasenica Kosa, et Y6 Vinjevac Maslenik (fig. 3 b). Le problème des limitations dont nous avons parlé plus haut est peut-être ici encore plus délicat mais incontestablement, dans le cas des échantillons étudiés, les trois constituants sont parfaitement mis en évidence.

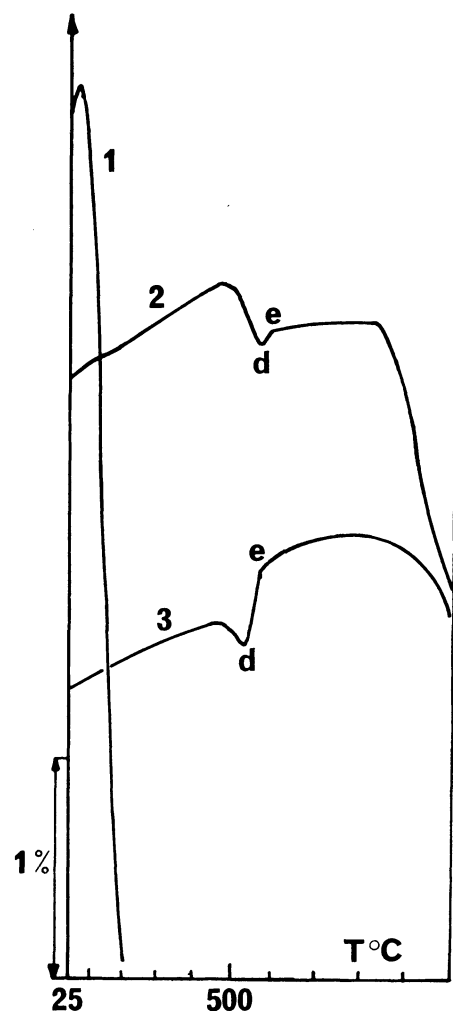


Fig. 4. — Courbes dilatométriques des échantillons suivants: 1. Illophane Trubjela. — 2. diaspore 224 O.L. 3. bauxite O.L. Vrace

6. DIASPORE + BOEHMITE

Nous disposions de deux échantillons: le premier répertorié diaspore O.L. 224 s'est avéré contenir environ 3% de boehmite comme en atteste sa courbe dilatométrique (fig. 4). La contraction qu'il manifeste entre 880 et 1000 °C n'a pu être expliquée en se référant à l'identification d'un minéral étranger particulier. Il s'agit probablement d'un frittage. Le deuxième échantillon est la bauxite O.L. Vrace: sa courbe dilatométrique met en évidence (dilatation « de ») une quantité de boehmite de l'ordre de 15% (ces déterminations quantitatives résultent d'un étalonnage plus facile à réaliser dans le cas des bauxites à diaspore pour lesquels les problèmes de texture sont a priori moins importants que dans le cas des bauxites à kaolinite).

7. CONCLUSION

Il semble que les résultats présentés dans cette étude concordent assez bien avec ceux fournis par d'autres techniques d'analyse [4]. La classification que nous avons proposée précédemment trouve donc confirmation mais certaines limitations s'imposent: le cas des bauxites contenant de la kaolinite (ou des systèmes hydrargillite-boehmite-kaolinite) est peut-être celui qui peut conduire à certaines erreurs d'interprétation, en particulier lorsque l'un des constituants est présent en proportion faible (inférieur à 5%). La dilatométrie doit rester une méthode d'appoint pour une identification rapide mais elle n'est pas adaptée à l'analyse quantitative rigoureuse, tout du moins dans le cas des minéraux ou des solides mal cristallisés. Elle est cependant complémentaire des techniques d'A.T.D. par exemple, méthode qui ne permet pas de déceler de faibles quantités de boehmite dans une bauxite dont l'hydrate d'alumine prédominant est le diaspore ou l'hydrargillite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MURAT (M.) et CHARBONNIER (M.), 1972. — *C.R. Acad. Sci.*, 274, série C, p. 221-224.
- [2] MURAT (M.) et LAHODNY (O.), 1972. — *C.R. Acad. Sci.*, 274, série D, p. 1601-1604.
- [3] MURAT (M.), 1972. — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 95, p. 603-609.
- [4] LAHODNY-SARC (O.), WHITE (J. L.) et SVER (D.). — Communication à ce Congrès.
- [5] PAQUIN (P.). — Thèse, Paris, 1962 et *Suppl. Bull. Soc. Fr. Ceram.*, 1963, 58, 148 p.

* *Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique,
Université Claude-Bernard, Lyon I
43, boulevard du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne (France)*

** *Institut de Chimie Physique, Faculté de Technologie
Université de Zagreb, 41000 Zagreb (Yougoslavie)*