

Sur la cinétique d'extraction par l'acide chlorhydrique des oxydes de fer contenus dans les bauxites

Applications analytiques

R. GOUT

L'auteur a étudié l'action de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à différentes concentrations et températures sur les divers constituants des bauxites : hématite, goethite, kaolinite, boehmite et diaspore (ces deux derniers étant pratiquement inattaqués).

Il découle de la cinétique de solubilisation des composés ferrifères qu'on peut envisager l'application industrielle de ces attaques à l'obtention de boehmites à faible teneur en fer.

Mais ces attaques apportent en outre des renseignements intéressants concernant la composition minéralogique des bauxites. Les extractions par HCl ont permis de mettre au point une méthode de dosage du fer inclus dans le réseau de la boehmite ou du diaspore, après libération de ce fer sous forme d'oxyde par des traitements thermiques appropriés. Les résultats obtenus coïncident bien avec ceux qui découlent des mesures d'intervalles réticulaires. Tous les diaspores étudiés se sont révélés ferrifères tandis que les boehmites ne le sont pratiquement pas.

Les boehmites naturelles pratiquement pures que nous avons ainsi obtenu ne sont pas stoechiométriques et cela explique certaines difficultés d'interprétation minéralogique des analyses chimiques des bauxites.

Par ailleurs, les dissolutions sélectives ont permis de montrer que, même dans des bauxites exemptes de goethite, une proportion notable d'eau peut être liée à l'hématite sous forme d'inclusions.

Différents auteurs [1], [2] ont étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur les bauxites. Les résultats obtenus nous ont paru justifier une étude portant sur une meilleure connaissance de la cinétique de dissolution des oxydes de fer, aussi bien en vue d'éventuelles applications industrielles que pour approfondir nos connaissances sur la composition minéralogique des bauxites.

1. ACTION DE SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS DES BAUXITES

1.1. Bauxites à boehmite

Nous avons, tout d'abord, étudié l'action d'un grand excès d'acide chlorhydrique 12 N à 21 °C sur les différents constituants d'une bauxite provenant de la Baume Sud (Var) et

contenant 21.2% de Fe_2O_3 . Les diagrammes X montrent qu'elle se compose essentiellement de boehmite et d'hématite et accessoirement d'anatase et de rutile. En analyse thermique différentielle, on observe seulement le pic endothermique de la boehmite.

Après une attaque d'un an effectuée sur la poudre broyée jusqu'à passage au tamis de 63 microns, la solution contenait 204 mg de Fe_2O_3 et 9 mg de Al_2O_3 par gramme de bauxite initiale.

Dans le résidu solide subsistait encore 1.0% de Fe_2O_3 . Les diagrammes donnés par ce résidu présentent les raies de la boehmite, de l'anatase et du rutile; sur le diagramme d'analyse thermique différentielle, le pic de la boehmite n'a pas été affecté par l'attaque chimique. Celle-ci a donc éliminé la quasi-totalité de l'hématite et laissé la boehmite intacte,

L'application pratique de ce moyen d'obtention de boehmites à faibles teneurs en fer, exige une bonne connaissance de la cinétique de dissolution des oxydes de fer contenus dans la bauxite.

Les résultats des différentes attaques effectuées sur la bauxite de la Baume Sud déjà décrite sont résumés dans les figures 1a et 1b qui représentent, l'une la cinétique de dissolution de Fe_2O_3 par des acides de diverses concentrations (3N, 6N, 8N, 12N) à 21 °C, l'autre la cinétique de dissolution par l'acide 9N à diverses températures: 20, 30, 40, 50 et 80 °C.

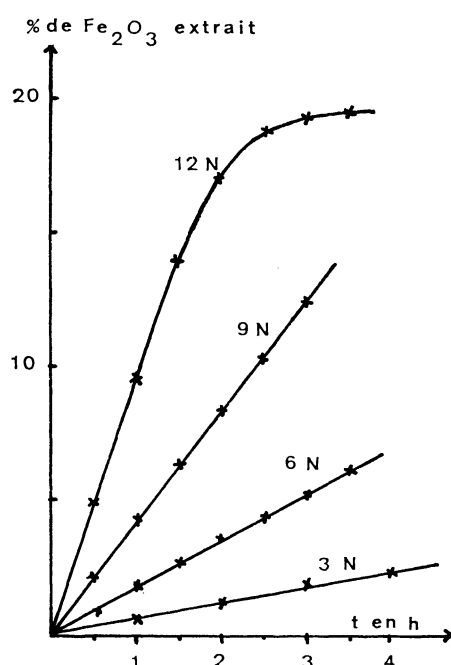


Fig. 1-a

cinétique de dissolution de Fe_2O_3 dans des solutions diversement concentrées de HCl

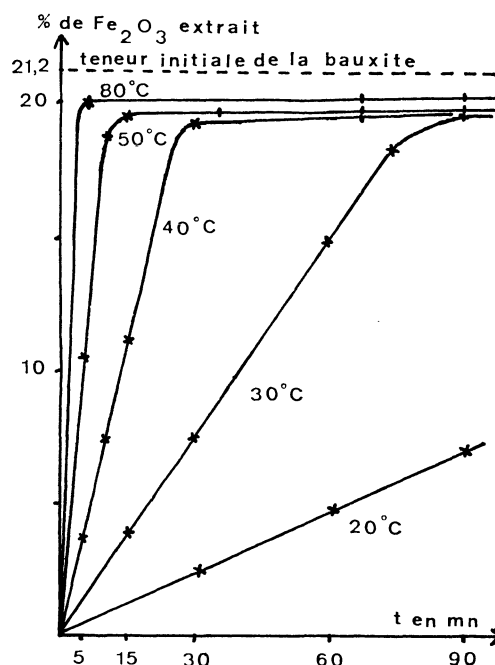


Fig. 1-b

cinétique de dissolution de Fe_2O_3 dans une solution HCl à diverses températures

Ces courbes montrent la croissance rapide de la vitesse de dissolution de l'hématite contenue dans la bauxite en fonction de la concentration de l'acide et de la température de la réaction (par exemple à 80 °C, dans HCl 9N, la quasi-totalité de la dissolution de Fe_2O_3 a lieu en moins de 5 mn). Cette rapidité est d'autant plus satisfaisante que même aux températures élevées la dissolution d'alumine reste infime (une attaque de 2 h à 80 °C par l'acide 9N ne dissout que 24 mg de Al_2O_3 par gramme de bauxite).

Les données expérimentales traduites par les courbes de la figure 1, permettent de relier la vitesse de dissolution à la température de la réaction et à la concentration de

l'acide, comme l'ont fait K. Azuma et H. Kametani dans le cas d'une hématite synthétique [3].

En appelant $t_{5\%}$ le temps nécessaire pour que 5% du Fe_2O_3 total soient dissous, ces auteurs ont traduit la cinétique de dissolution de leur hématite, à température constante et à diverses concentrations par la relation: $t_{5\%} = t' C^{-m}$

t' = constante dépendant de l'échantillon et de la température de la réaction,

C = concentration de l'acide (en normalité),

m = constante,

à concentration constante et à diverses températures, par la relation:

$$\frac{1}{t_{5\%}} = \frac{1}{t_0} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right),$$

t_0 = constante dépendant de l'échantillon et de la concentration de l'acide,

E = énergie d'activation de la réaction,

R = constante des gaz parfaits,

T = température absolue de la réaction.

Dans notre expérimentation sur la bauxite de la Baume Sud nous avons trouvé $m = 1.95$ (pour l'hématite artificielle, K. Azuma et H. Kametani trouvent 1.92 à 1.94) et $E = 20.7$ kcal/mole (K. Azuma et H. Kametani ont trouvé 21.9 kcal/mole sur l'hématite). Les valeurs de t' et de t_0 qui caractérisent la solubilité de l'oxyde de fer, déduites de nos expériences et des données de K. Azuma et H. Kametani sur l'hématite, sont très différentes: à 21 °C $t' = 22$ h pour la bauxite de la Baume Sud au lieu de 90 h pour l'hématite artificielle et pour $C = 1N$, $t_0 = 0,4 \times 10^{-12}$ mn pour la même bauxite au lieu de $1,6 \times 10^{-12}$ mn pour l'hématite artificielle.

Des expériences effectuées sur d'autres bauxites à boehmite ont donné des résultats comparables à ceux qui ont été observés sur la bauxite de la Baume Sud: taux de Fe_2O_3 résiduels voisins de 1% et des vitesses de dissolution variant légèrement d'une bauxite à l'autre mais toujours très rapides. Cela traduit la rapidité particulière de mise en solution des hématites des bauxites, liée à leur finesse et aussi à leur état de cristallisation.

1.2. Bauxites à diaspore.

Une attaque par HCl 12N à 21 °C effectuée pendant une année sur une bauxite de Froussia (Grèce) constituée de diaspore, d'hématite, de goethite, de kaolinite et d'anatase a entraîné la disparition des raies de diffraction X de l'hématite, de la goethite et de la kaolinite et laissé intactes celles du diaspore et de l'anatase. En ATD, le crochet endothermique de la goethite a disparu, celui du diaspore demeurant intact.

Une attaque à 80 °C pendant 8 heures par l'acide 9N a eu les mêmes effets.

Dans les deux cas, la teneur en Fe_2O_3 est passée à 4,1% (au lieu de 18,8% dans la bauxite initiale).

Ici apparaît une impossibilité d'obtenir un diaspore à plus faible teneur en fer.

2. APPLICATIONS GÉOCHIMIQUES

2.1. Interprétation de la limite d'extraction

Nous avons vu que, pour les deux bauxites étudiées, l'attaque acide de longue durée a laissé une teneur résiduelle en Fe_2O_3 (1,0% dans le cas de la bauxite à boehmite et 4,1% dans le cas de la bauxite à diaspore). Nous avons cherché à interpréter ces résultats.

a) *Cas de la bauxite à boehmite*

Un broyage prolongé a permis d'abaisser progressivement la limite d'extraction à 0.8 % (au lieu de 1 %). Si on déshydrate la boehmite par chauffage et si on fait une nouvelle attaque acide, cette limite n'est pas modifiée. D'autre part, les distances réticulaires de la boehmite sont celles d'une boehmite purement alumineuse.

On est donc conduit à penser que la boehmite n'est pas ferrifère ou extrêmement peu, et qu'elle protège, en l'enrobant, une hématite résiduelle disposée en fines inclusions.

L'étude d'autres bauxites à boehmite provenant de l'Hérault (Usclades, Villeveyrac et Cambelliès) ainsi que de Grèce (Koutrounou) a donné lieu à des constatations de même ordre.

b) *Cas de la bauxite à diaspoire.*

Dans ce cas, quelle que soit la durée du broyage, la limite d'extraction de l'oxyde de fer n'est pas modifiée de façon sensible.

On peut donc penser que le fer se trouve en solution solide dans le réseau du diaspoire et cela est confirmé par diffraction X et analyse thermique [6].

Les périodes du réseau du diaspoire étudié sont en effet intermédiaires entre celles du diaspoire purement alumineux et celles de la goethite.

<i>Périodes du réseau</i>	<i>Diaspoire purement alumineux (Chester)</i>	<i>Diaspoire ferrifère (Grèce)</i>	<i>Goethite</i>
a	4,396 Å	4,403 Å	4,587 Å
b	9,426 Å	9,444 Å	9,937 Å
c	2,844 Å	2,849 Å	3,015 Å

L'application de la loi de Vegard donne un pourcentage molaire de substitution

$\frac{\text{Fe}^{+++}}{\text{Fe}^{+++} + \text{Al}^{+++}}$ s'élevant à 3.7 % d'après les variations de a, 3.5 % d'après celles de b et 3 % d'après celles de c. On peut dire sur ces bases que le pourcentage de fer dans le diaspoire est compris entre 3 et 4 %.

D'autre part le chauffage du diaspoire à différentes températures échelonnées entre 300 et 550 °C entraîne une déshydratation progressive avec formation de corindon et libération du fer sous forme d'oxyde dosable par attaque acide; au-dessus de 550 °C, le fer entre en solution solide dans un corindon substitué, mais au-dessous de 550 °C, les quantités d'oxyde de fer formé sont proportionnelles à la quantité de diaspoire dissocié (donnée par l'analyse pondérale). La détermination du facteur de proportionnalité permet de calculer la quantité de fer libérée par la dissociation de la totalité du diaspoire. Nous avons ainsi trouvé, pour le diaspoire étudié, un pourcentage molaire de substitution égal à 3.2 %.

Sur d'autres échantillons provenant l'un de Froussia (Grèce), l'autre de Dekadendra (Grèce), nous avons trouvé respectivement 3.5 et 3.2 %.

c) *Cas d'une bauxite à boehmite et à diaspoire.*

Dans ce cas, la mesure des intervalles réticulaires permet encore d'apprécier le degré de substitution de chacun des composants. L'échantillon étudié provenait de Pèrille (Ariège).

Les intervalles réticulaires correspondent à une boehmite purement alumineuse et, selon la loi de Vegard, à un diaspoire contenant 3 à 4 % de Fe_2O_3 en substitution.

L'ensemble de ces résultats incite à penser que la présence du fer a un rôle particulier dans la genèse du diaspoire.

2.2. Problème de l'eau liée aux hydroxydes de fer

Dans les bauxites, l'analyse chimique fait souvent apparaître plus d'eau qu'il n'en faut pour équilibrer l'alumine dans ses hydrates. On peut penser qu'une partie de l'eau est liée

Fe_2O_3 dans un hydroxyde individualisé minéralogiquement ou entrant en substitution dans le réseau des hydroxydes d'aluminium. Nous venons de voir que, dans le cas des dauxites à boehmite étudiées, cette deuxième hypothèse doit être exclue tandis qu'elle est, au moins pour partie, valable dans le cas des bauxites à diaspore que nous avons étudiées. Cependant, dans ce dernier cas, les quantités d'oxyde de fer substituées ne suffisent pas pour expliquer la totalité des teneurs en eau déterminées dans la bauxite. Par exemple, dans le cas d'une bauxite de Froussia contenant 66.8% d'alumine, exempte de silice et ayant une teneur totale en eau de 12,8% la proportion d'oxyde de fer en substitution dans la diaspore est de 3.5% (pourcentage molaire) et on peut calculer que 0.58% d'eau n'entre pas dans le réseau du diaspore et doit se trouver lié aux oxydes de fer individualisés. On peut penser à l'existence de goethite, mais ni les rayons X, ni l'analyse thermique différentielle la plus sensible n'ont fait apparaître de trace de cet hydroxyde. Les diagrammes d'analyse thermopondérale (fig. 2) ont montré que la perte de poids avec 400 °C est beaucoup plus grande sur la bauxite brute que sur la bauxite traitée à l'acide.

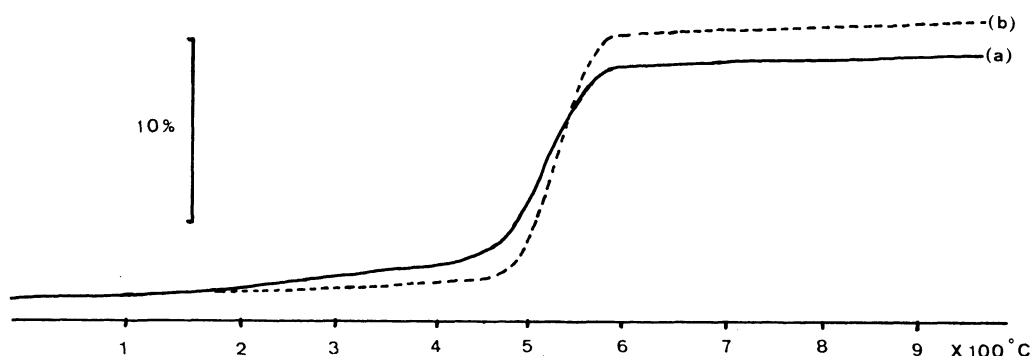


Fig. 2. — Analyses thermopondérales
a: bauxite non traitée. — b: bauxite attaquée par HCl

La quantité d'aluminium extraite au cours de l'attaque étant très faible (0.5%) cette différence ne peut provenir que d'un départ d'eau extérieure aux minéraux alumineux.

Pour déterminer directement cette quantité d'eau liée aux oxydes de fer, et pour contrôler les indications issues de l'analyse chimique, par chauffages isothermes à 110 ° et à 350 °C, nous avons déterminé les pertes d'eau P_1 de la bauxite déferriée et P_2 de la bauxite brute, rapportées à la même quantité d'alumine. Dans les deux cas, une même quantité d'eau, relativement faible est issue du diaspore; dans le cas de la bauxite brute, le départ d'eau comprend aussi l'eau liée aux oxydes de fer. On a donc $P = P_2 - P_1$.

Ce procédé nous donne $0.5 \pm 0.1\%$ d'eau liée à l'oxyde de fer, résultat concordant avec la valeur déjà calculée à partir de l'analyse chimique (0.58%).

Il convient, enfin, de constater que le chauffage de la bauxite brute à 350 °C qui provoque le départ de l'eau liée aux oxydes de fer, n'entraîne aucune augmentation sensible aux rayons X de la quantité d'hématite. Il est donc permis de penser que cette eau était liée à l'hématite. Son départ s'étant révélé irréversible, il ne s'agit vraisemblablement pas d'eau fortement adsorbée, mais d'eau libre en inclusions dans les grains d'hématite. Ce fait rejoint la mise en évidence, que nous avons déjà signalée [5], de pareilles inclusions dans l'hématite obtenue par déshydratation de la goethite par broyage.

2.3. Remarque

Cette méthode s'applique également dans le cas des bauxites à boehmite tandis que les résultats obtenus à partir de l'analyse chimique seraient erronés du fait de la non stoechiométrie des boehmites naturelles, non stoechiométrie comparable à celle des boehmites artificielles.

En effet la mesure de la perte de poids de la boehmite exempte de fer obtenue par attaque acide d'une bauxite de la Baume Sud (Var) nous a montré que sa formule était $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.08 \text{ H}_2\text{O}$ et non $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Avec cette nouvelle formule de la boehmite la concordance est bonne entre la quantité d'eau liée à l'hématite calculée à partir de l'analyse chimique de la bauxite (0.57%) et celle calculée par notre méthode $0.5 \pm 0.1 \%$.

3. CONCLUSION

La solubilisation des oxydes et hydroxydes de fer contenus dans les bauxites par l'acide chlorhydrique permet d'obtenir des boehmites à faible teneur en fer, teneur d'autant plus faible que la poudre est plus finement broyée.

La finesse des grains d'hématite et l'état de cristallinité sont à l'origine de vitesses de dissolution relativement grandes et donc favorables à l'application industrielle de ces attaques.

La dissolution sélective des oxydes de fer a révélé que tous les diaspores étudiés étaient ferrifères tandis que les boehmites ne l'étaient pratiquement pas.

Elle a permis de montrer, aussi, que, dans les bauxites, une proportion notable d'eau peut être liée à l'hématite sous forme d'inclusions. Enfin il a pu être établi que les boehmites naturelles pratiquement pures ainsi obtenues ne sont pas stoechiométriques, ce qui peut créer certaines difficultés d'interprétation minéralogique des analyses chimiques des bauxites.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1966. — *C.R. Acad. Sci.*, 263, Série D, p. 1-4.
- [2] KARAKAS (E.) et MAUREL (P.), 1966. — *C.R. Acad. Sci.*, 263, Série D, p. 1661-1664.
- [3] AZUMA (K.) et KAMETANI (H.), 1964. — *Transactions of AIME*, 230, p. 853-861.
- [4] GOUT (R.), 1971. — Sur les ions ferriques présents dans le réseau des diaspores. 96^e Congrès National des Sociétés Savantes. Toulouse.
- [5] GOUT (R.) et FERRIER (M.), 1972. — *C.R. Acad. Sci.*, 275, Série D, p. 723-726.

*Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Faculté des Sciences de Toulouse
39, allée Jules-Guesde, 31400 Toulouse (France)*