

T.P. C11 : De la bauxite à l'aluminium

Objectif : comprendre les principales étapes de la production industrielle d'aluminium et illustrer quelques étapes de la production d'alumine à partir de la bauxite.

I.- Minerais d'aluminium

1) Abondance de l'élément aluminium dans l'écorce terrestre

C.1. : C'est l'élément le plus abondant (8 % en masse) après l'oxygène (47 %) et le silicium (28 %) dans la croûte terrestre. Notons que le fer qui arrive en quatrième position ne représente que 5 %.

2) Les minerais d'aluminium

C.2. : L'oxyde d'aluminium (15 % de la masse de l'écorce terrestre) sert actuellement de matière première pour l'extraction de l'alumine Al_2O_3 puis de l'aluminium. Le minerai le plus exploité, la bauxite, en contient de 50 à 60 % en masse. Les autres constituants de la bauxite sont des oxydes de fer, de la silice et quelques autres oxydes.

C.3. : L'oxyde d'aluminium de la bauxite est plus ou moins hydraté selon le gisement ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$ avec $n = 1$ ou 3). Les bauxites pauvres en silice sont les plus intéressantes pour les procédés d'exploitation actuels. En effet, on perd une partie de l'aluminium en éliminant la silice. Ainsi, il faut 2,7 tonnes de bauxite française (50 % d'oxyde d'aluminium, 7 % de silice) pour obtenir une tonne d'oxyde d'aluminium pur. Par contre, deux tonnes de bauxite australienne suffisent (59 % d'oxyde d'aluminium et 1 % de silice seulement) pour obtenir la même quantité d'aluminium pur.

C.4. : En 2001, la production mondiale d'alumine a atteint près de 34 millions de tonnes. L'implantation des usines à ciel ouvert (voir fig.1 P 152) de production d'alumine est de plus en plus réalisée à proximité des gisements de bauxite. L'usine d'alumine la plus importante dans le monde est située sur la côte Est de l'Australie, à Gladstone. Sa capacité de production est de 3,6 millions de tonnes d'alumine par an (10000 tonnes par jour). Les principaux gisements actuels se situent en Australie, Jamaïque, Guinée et Brésil.

C.5. : Les argiles et les schistes contiennent également l'élément aluminium sous forme d'ions aluminosilicate. Cette source quasi inépuisable d'aluminium est encore très peu utilisée car plus coûteuse à traiter.

3) Pierres précieuses contenant de l'aluminium

C.6. : On trouve parfois l'oxyde d'aluminium non hydraté, sous la forme stable alpha à un degré de pureté élevé, dans la nature. C'est alors une pierre très dure (à peine moins dure que le diamant) : le corindon. De faibles proportions d'impuretés métalliques colorent ces pierres :

- Topaze : couleur jaune, présence d'oxyde de nickel
- Rubis : couleur rouge, présence d'oxyde de chrome
- Saphir : couleur bleue, présence d'oxyde de fer (II) et de titane
- En présence d'importantes quantités d'oxyde de fer (Fe_3O_4 (s)), on a l'émeri, de couleur noire.

II.- Obtention industrielle de l'aluminium

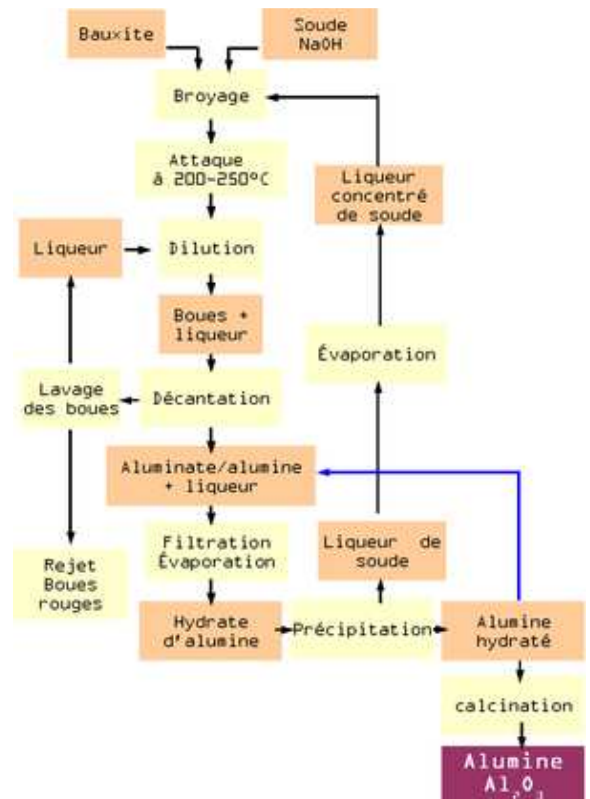
1) Extraction industrielle de l'alumine à partir de la bauxite : procédé Bayer

C.7. : L'industrie utilise un procédé inventé en 1887 par le chimiste autrichien **Karl Bayer**. La bauxite est le minerai le plus utilisé pour obtenir l'alumine : son nom vient du village des « Baux-de-Provence » où le français **Pierre Berthier** découvrit ce minerai en 1821. La bauxite contient l'élément aluminium sous forme d'oxyde hydraté $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (avec $n = 1$ ou 3), de la silice SiO_2 , de l'oxyde de titane TiO_2 et de l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 .

C.8. : En autoclave (Un **autoclave** est un récipient à parois épaisses et à fermeture hermétique conçu pour réaliser sous pression une réaction industrielle), l'action d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium à chaud (250 °C) et sous pression de 20 à 24 bars (environ 24 fois la pression atmosphérique) sur la bauxite pulvérisée :

- transforme l'alumine Al_2O_3 en ions aluminate $Al(OH)_4^-$ (aq) en solution
- est sans action sur l'oxyde de fer (III) et l'oxyde de titane (**insolubles**)
- transforme la silice en présence d'alumine en aluminosilicates de sodium **insolubles**, ce qui fait perdre une partie de l'aluminium et consomme de l'hydroxyde de sodium

Le solide résultant de cette étape, encore appelé bauxite blanche, est beaucoup trop riche en silice pour être rentablement exploitée de nos jours.



C.9. : A la sortie de l'autoclave, l'élément aluminium se trouve en solution sous forme d'ions aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq). On dilue alors fortement la solution d'ions aluminate, ce qui provoque la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium (III) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s). L'élément aluminium est alors sous forme solide que l'on récupère par décantation et filtration.

C.10. : L'hydroxyde d'aluminium (III) est alors chauffé à plus de 1000 °C et se déshydrate en oxyde d'aluminium (III) Al_2O_3 (s).

2) Electrolyse de l'alumine : procédé Herault-Hall

C.11. : Il n'est pas possible de réduire l'alumine par des réducteurs industriels tels que le carbone, le monoxyde de carbone ou le dihydrogène (comme on le fait dans les hauts fourneaux pour le minerai de cuivre ou de zinc) car l'aluminium est très réducteur.

C.12. : L'industrie fait appel à la réduction à la cathode d'un électrolyseur, moyen très puissant de réduction. Mais l'oxyde d'aluminium (III) ne peut pas être ainsi réduit en solution aqueuse car l'aluminium est plus réducteur que l'eau et c'est cette dernière qui serait réduite au lieu de l'ion aluminium (III). De plus, l'oxyde d'aluminium (III) est difficilement fusible : on s'en sert même comme revêtement réfractaire ($\theta_{\text{fusion}} = 2045$ °C).

C.13. : En 1886, ce sont deux chimistes : l'un français **Paul Herault** l'autre américain **Charles Hall** qui découvrirent, indépendamment que l'oxyde d'aluminium se dissolvait dans la cryolite et pouvait ensuite être décomposé par électrolyse pour donner le métal brut en fusion. Ainsi, dans l'industrie, un mélange fondu de plus de et 90 % de cryolithe (Na_3AlF_6) et de 7 % d'oxyde d'aluminium est électrolysé (on parle d'électrolyse ignée). Ce mélange est beaucoup plus fusible que l'oxyde pur ($\theta_{\text{fusion}} \approx 1000$ °C) et son électrolyse ne consomme pratiquement que l'oxyde et le carbone de l'anode qui réagit avec le dioxygène formé. On note une consommation d'environ 30 kg de cryolithe par tonne d'aluminium déposée.

C.14. : En simplifiant, on a les réactions suivantes :

- à l'anode : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al} (\text{s})$

- à la cathode : $6 \text{O}^{2-} = 12 \text{e}^- + 3 \text{O}_2 (\text{g})$

Soit une équation de l'électrolyse : $4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{O}^{2-} = 4 \text{Al} (\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g})$

III.- Expériences de laboratoire illustrant le principe de l'extraction de l'alumine à partir du minerai par le procédé Bayer

1) Précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

E.1. : Dans un tube à essais contenant 2 mL de sulfate d'aluminium, $2 \text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$, à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ajouter quelques gouttes de solution de soude à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et observer.

E.2. : Continuer l'addition de la solution de soude et observer. Cesser l'addition lorsque la solution est redevenue limpide.

E.3. : Ajouter alors, goutte à goutte et avec précaution, une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} et noter les diverses évolutions du mélange au fur et à mesure de l'ajout.

Toutes les équations seront écrites avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Dans les calculs de pH, on négligera la dilution due à l'ajout de la solution de soude.

Q.4. : Ecrire l'équation de la réaction de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dont la constante d'équilibre est $K_1 = 1,0 \cdot 10^{32}$.

Q.5. : Donner l'expression du quotient de réaction Q_{r1} . Que vaut-il lorsque le précipité apparaît ? En déduire alors une valeur du pH de la solution à cet instant.

Q.6. : En présence d'un excès d'ions HO^- , il se forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Ecrire l'équation de la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium. La constante d'équilibre associée vaut $K_2 = 10$.

Q.7. : Ecrire l'expression du quotient de réaction Q_{r2} . Que vaut $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ lorsque tout le précipité disparaît ? En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

Q.8. : Sur un axe gradué en pH, positionner les deux valeurs de pH trouvées et interpréter les réactions observées lors de l'ajout progressif de la solution d'acide chlorhydrique. Ecrire les équations de ces réactions. Calculer les constantes d'équilibre correspondantes.

2) Précipitation de l'hydroxyde de fer (III)

E.9. : Dans un tube à essais contenant 2 mL de chlorure de fer(III), $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$, à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ajouter quelques gouttes de soude à 1 mol.L^{-1} et observer. Séparer ensuite le mélange dans deux tubes à essais :

E.10. : Au premier tube, continuer à ajouter la solution de soude. Le précipité disparaît-il ?

E.11. : Au second, ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . Le précipité disparaît-il ?

Q.12. : Ecrire l'équation de la réaction de précipitation dont la constante d'équilibre vaut $K_3 = 1,0 \cdot 10^{38}$. En procédant comme pour $\text{Al}(\text{OH})_3$, déterminer le pH de début précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Reporter sa valeur sur l'axe tracé à la question 5.

Q.13. : Ecrire la réaction observée lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique ; Calculer sa constante d'équilibre.

Q.14. : Nous admettons pour simplifier que la bauxite contient les espèces $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Q.15. : A l'aide des valeurs de pH trouvées aux questions 5. et 6., expliquer comment il est possible de séparer les éléments aluminium et fer présents dans la bauxite par action de la soude puis d'acide chlorhydrique sur de la bauxite finement broyée.

3) Traitement de la bauxite

E.16. : Placer environ 5g de poudre de bauxite dans un bécher, y ajouter environ 25 mL de solution de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et, tout en agitant, chauffer à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Une partie du solide seulement se dissout.

E.17. : Laisser refroidir, puis filtrer sur büchner ; noter la couleur du précipité et celle du filtrat.

E.18. : Récupérer le filtrat dans un erlenmeyer et y ajouter progressivement une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à ce que le pH de la solution, vérifié au papier pH, soit voisin de 6.

E.19. : Filtrer le précipité formé, le rincer et le sécher à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. On obtient de l'alumine plus ou moins hydratée.

Q.20. : Quelle réaction a lieu lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique ? Ecrire son équation.

4) Oxyde d'aluminium ou alumine Al_2O_3 : étape de calcination

E.21. : On introduire le précipité dans un tube à essais en pyrex pour calcination et on chauffe fortement ($920 \text{ }^\circ\text{C}$), pendant 5 à 10 min.

Q.22. : Qu'obtient-on ? Attention, pour déshydrater partiellement, il faut dépasser les $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (étuve exclue) et pour déshydrater totalement, il faut dépasser les $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

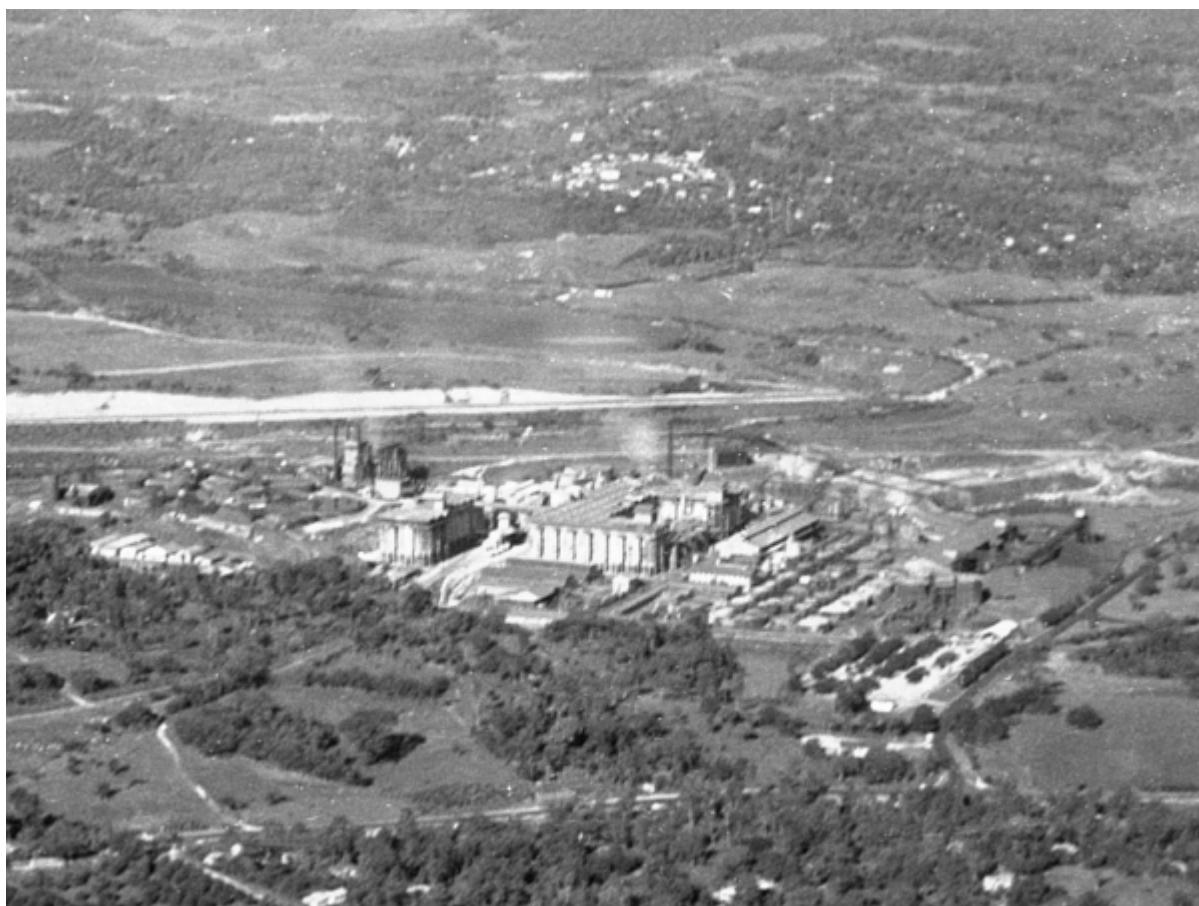
C.23. : Il faut atteindre des températures suffisamment élevées ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$) pour que la déshydratation soit totale et encore plus élevées ($> 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) pour que l'oxyde formé ne se réhydrate pas en refroidissant au contact de l'air atmosphérique (c'est à cette température qu'est réalisée industriellement la calcination).



Pierre Berthier



P. Heroult



Usine de fabrication à procédé Bayer en Jamaïque