

École Nationale Polytechnique
Département de Génie Minier



Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'État en Génie Minier

Intitulé :

Caractérisation et enrichissement du
minerai phosphaté de Djebel Onk
(W. TEBESSA).

Réalisé par :
SAADOUNE Abderrahmane

Dirigé par :
M^r. ABDELOUAHAB chérif

PROMOTION SEPTEMBRE 2010



Dédicace

A mes très chers parents,

A mes frères et sœurs,

A toute la famille Saadoun,

A toute la famille Djerradi,

A tous mes amis,

Et à tous ceux qui m'aiment...

Je dédie ce travail.

Abolerrahmane

Remerciements

Louange à Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux, qui a fait que ce travail ait connu le jour et soit apparu sous cette forme. Nous remercions profondément nos parents et nos familles pour leur soutien.

Nous tenons à remercier notre promoteur **M^r. ABDELOUAHAB Chérif** pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il nous a prodigués, tout au long du présent projet.

Nos remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce modeste mémoire, principalement à :

- **M^r. OULD HAMOU**, chef de département "Génie minier" (ENP),
- **M^r. AMARA**, chef de service Laboratoire au Complexe minier (FERPHOS),
- **M^r. BENMERIUM**, directeur du Complexe minier de Djebel Onk (FERPHOS),
- **M^r. DJAAFAR**, technicien de laboratoire au département "Génie minier",
- **M^{me} CHABOU**, enseignante au département "Génie minier" (ENP),
- **M^r. AOUN**, directeur des Laboratoires (ORGM),
- **M^{me} KHEMMARI**, chef de service Pétro -Minéralogie (ORGM),
- **M^r. TAMI**, ing. Analyste "Absorption Atomique" (ORGM),
- **M^r. SAHEL**, ing. Analyste "Fluorescence X" (ORGM)
- **Mr. TAICHT**, ing. Pétro -Minéralogiste (ORGM),
- **M^r. DAOUDI**, directeur des Laboratoires (CETIM),
- **M^r. TEFFAHI**, chef de département Laboratoire analytique (CETIM),
- **M^{elle} OULD CHEIKH**, chef de section Pétro -Minéralogie (CETIM).

Nous exprimons encore notre reconnaissance à tous nos enseignants qui ont assuré notre formation d'ingénieur, durant notre cursus universitaire. Nous ne saurions terminer, sans exprimer également notre profonde gratitude à **M^r SAADA Abdelhafid**, pour avoir si gentiment consenti à présider ce jury, ainsi qu'aux membres du jury, pour avoir accepté d'examiner notre modeste mémoire.

Résumé

L'objectif principal de ce mémoire est de caractériser puis d'enrichir le minerai brut de phosphate de Djebel Onk (wilaya de Tébessa), pour concevoir et promouvoir dans le nouveau contexte économique de l'Algérie, un produit marchand de qualité, conforme aux exigences du marché et qui serait encore plus compétitif.

A travers une étude chimique, physico-chimique, structurale approfondie (pétro-minéralogique et par diffraction des rayons X), ainsi qu'une caractérisation granulométrique, nous avons développé nos connaissances sur ce matériau qui se présente comme un minerai phosphaté, fortement carbonaté, légèrement argileux et peu quartzeux, constitué principalement par de la fluorapatite, de la stilbite-ca, de la collophanite, des oolithes et des coprolithes plus ou moins soudés par un ciment dolomitique, et la gangue.

Les résultats de l'étude expérimentale caractérisant le minerai de Djebel Onk, nous ont amenés à envisager sa valorisation, en nous intéressant particulièrement à ses impuretés les plus abondantes. En effet, l'objet du traitement est la suppression des composants nuisibles et la gangue, de manière à obtenir une teneur en anhydride phosphorique P_2O_5 aussi élevée que possible. Compte tenu de tous les éléments techniques et commerciaux, le minerai de Djebel Onk peut être, ainsi, valorisé, en préconisant un procédé minéralurgique adéquat, en annexe.

Il consiste, d'abord, comme pré traitement, en une séparation granulométrique et un lavage à l'eau, suivie d'une attrition. Le traitement est poursuivi par une flottation puis une calcination pour l'élimination de l'anhydride carbonique CO_2 des carbonates (dolomite, très peu de calcite...), de l'eau combinée et des matières organiques. Le post traitement, dernier stade important de l'enrichissement par calcination, est un traitement physique consistant en un lavage à l'eau ordinaire, qui permet de procéder à la séparation des éléments actifs (Chaux CaO et Magnésie MgO) des carbonates, ainsi que quelques autres éléments stériles, notamment des sulfates.

Les déductions faites du présent travail, nous conduisent à un enrichissement appréciable du minerai, permettant d'atteindre un produit marchand de qualité, beaucoup plus riche, avec une teneur en magnésium inférieure à 1%, conformément aux normes internationales.

Mots clés: Caractérisation, Fluorapatite, Carbonates, Minerai phosphaté de Djebel Onk, Analyses Physico-chimiques, Granulochimiques, pétro-Minéralogiques, Diffractométrie, Séparation granulométrique, Enrichissement, Attrition, Flottation, Calcination, Lavage.

Abstract

The main aim of this memory is to characterize then to enrich the rough ore by phosphate of DjebelOnk (wilaya of Tébessa), to conceive and promote in the new economic context of Algeria, a product commercial of quality, in conformity with the requirements of the market and which would be even more competitive.

Through a physicochemical and structural study deepened, we developed our knowledge on this material which is presented in the form of an ore phosphated strongly carbonated, slightly argillaceous and not very quartzose. The results of the experimental study characterizing the ore of DjebelOnk, led us to consider his enrichment, by interesting us particularly in its most abundant impurities. Indeed, the object of the treatment is the removal of the harmful components and the gangue, so as to obtain a content phosphoric anhydride P_2O_5 as high as possible. Taking into account all the technical and commercial elements, the ore of DjebelOnk can be, thus, developed, by recommending a suitable process mineralurgic. It consists, initially, like pre treatment, in a granulometric separation and a washing with water, followed by an attrition. The treatment is continued by a floatation then a calcination for the elimination of carbon dioxide CO_2 , of the carbonates (dolomite, very little calcite...), of combined water and the organic matters. The purpose of the post treatment, last important stage of enrichment by calcination, is to carry out the separation of the active elements (Lime CaO and MgO Magnesia) of carbonates, by washing with water.

The made deductions of this work, lead us to an appreciable enrichment of the ore, making it possible to reach a commercial product of quality, much richer, with a magnesium content lower than 1%, in accordance with the international standards.

Key words: Characterization, Enrichment, phosphatic Ore. DjebelOnk, Analyzes Physicochemical, Floatation, Calcination

الملخص

الهدف الأساسي من هذا العمل هو القيام بدراسة لخصائص خام الفوسفات بجبل العنق بولاية تبسة ثم معالجته، وذلك للحصول على فوسفات مطابق للشروط العالمية.

من خلال دراسة فيزيوكيميائية علمنا أنه يمثل خام للفوسفات يحتوي على نسبة كبيرة من الكربونات مع قليل من الأرجيل وقليل جدا من الكوارتز، نتاج الدراسة المتعلقة بخصائص هذا الخام وجهتنا إلى الاهتمام بطرق المعالجة التي تستهدف المواد الزائدة والتي تمثل نسبة كبيرة، وذلك للحصول على نسبة كبيرة من الفوسفات الصافي (P_2O_5). وباعتبار كل العناصر التقنية و التجارية، خام جبل العنق يمكن معالجته وذلك باستعمال طريقة ملائمة، متمثلة أولا في معالجة أولية بواسطة الفصل الغرانيولومتري و الغسل بالماء تتبعها بالطفو و الحرق وذلك للتخلص من الكربونات و CO_2 المتواجدة بنسبة كبيرة إضافة إلى الماء و المواد العضوية المتواجدة في الفوسفات . ومن أهداف الحرق تحرير العناصر النشطة (الجير CAO و المغنيز MgO) و الكربونات بواسطة الغسل.

نستنتج من هذا العمل أنه يمكننا الوصول إلى فوسفات غني مع نسبة أقل من 1% من المغنيزيوم وفقا للشروط العالمية.

الكلمات المفتاح: خصائص، معالجة، الطفو، الحرق، الفوسفات، جبل العنق .

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
Partie théorique	
PREMIERE PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE:aspects généraux et minéralurgiques des phosphates de djebel onk	
<u>CHAPITRE I:GENERALITES SUR LESPHOSPHATES –PRESENTATION DESGISEMENTS DE DJEBELONK</u>	
I.1. GENERALITES SUR LES PHOSPHATES.....	3
I.1.1. INTRODUCTION	3
I.1.2. CARACTERISATION DE LA MATIERE PREMIERE	3
I.1.2.3.USAGES DES PHOSPHATES.....	6
I.1.2.4. LES TYPES DE PHOSPHATE.....	7
I.1.2.5. PRODUCTION MONDIALE	8
I.1.2.6. IMPORTANCE DES MINERAUX DE PHOSPHATE.....	10
I.2. PRESENTATION DES GISEMENTS DE DJEBEL ONK :	11
I.2.1. L'ENTREPRISE NATIONALE FERPHOS.....	11
I.2.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DE DJEBEL ONK.....	12
I.2.3. LE CLIMAT.....	13
I.2.4. GEOLOGIE LOCALE DU DJEBEL ONK	13
I.2.4.1. GISEMENT DJEMI DJMA.....	14
I.2.4.3. LE GISEMENT DE BLED EL HADBA.....	15
I.2.4.4. LE GISEMENT DE BETTITA.....	15
I.2.4.5. LE GISEMENT DE DJEBEL ONK-NORD.....	15
I.2.5. RESERVES GEOLOGIQUES.....	16
I.2.6. IMPORTANCE DES GISEMENTS DE PHOSPHATE.....	16
<u>CHAPITRE II: METHODES DE VALORISATION DES PHOSPHATES</u>	
II.1. PROCEDES POUR LE TRAITEMENT DES PHOSPHATES	18
II.1.1. PRINCIPE D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES	18
II.1.2. METHODES DE VALORISATION DES PHOSPHATES	18
II.1.3 CAS DE VALORISATION DES PHOSPHATES AU COMPLEXE MINIER DE DJEBEL ONK	31
I.3.3.1 PREPARATION MECANIQUE	31
II.1.3.2. TRAITEMENT PAR VOIE HUMIDE (DÉBOURBAGE)	32
I.3.3.3. TRAITEMENT PAR VOIE SECHE (DEPOUSSIERAGE).....	35
CONCLUSION	35

PARTIE PRATIQUE

DEUXIEME PARTIE EXPERIMENTALE :caractérisation du minerai de phosphatede Djebelonk

CHAPITRE III :ETUDE STRUCTURALEDU MINERAI DE PHOSPHATE DEDJEBEL ONK

III.1. INTRODUCTION.....	36
III.2. ORIGINE, PRELEVEMENT ET TRAITEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE NATUREL DE DJEBEL ONK.....	36
III.2.1. ORIGINE DE L'ECHANTILLON NATUREL DE DJEBEL ONK	36
III.2.2. PRELEVEMENT DE L'ECHANTILLON NATUREL.....	37
III.2.3. TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON BRUT.....	38
III.3. ETUDE MINERALOGIQUE.....	39
III.3.1. CARACTERISTIQUES PETRO-MINERALOGIQUES.....	40
III.3.1.1. FROTTIS.....	40
III.3.1.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	40
III.3.2. ETUDE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	45
III.3.2.1. PRINCIPE.....	46
III.3.2.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	46
III.3.2.3. APPAREILLAGE.....	47
III.4. CONCLUSION.....	52

CHAPITRE IV : ETUDE PHYSICO - CHIMIQUE DU MINERAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

IV. 1. INTRODUCTION.....	53
IV. 2. METHODES CHIMIQUES ET PHYSICO- CHIMIQUES, ET TECHNIQUES INSTRUMENTALES MODERNES	54
IV.2.1. Méthodes chimiques classiques	54
IV.2.2. TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES INSTRUMENTALES	56

CHAPITRE V: CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE DU MINERAIDE PHOSPHATE DEDJEBEL ONK

V.1. INTRODUCTION.....	75
V.2. TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON BRUT DE DJEBEL ONK	75
V.3. ETUDE DE LA FINESSE DES POUDRES	76
V.3.1. INTRODUCTION.....	76
V.3.2. ANALYSE GRANULOMETRIQUE	76
V.3.3. ANALYSE GRANULOCHIMIQUE	80
V.3.3.1. DEFINITION.....	80
V.3.3.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	80
V.3.3.3. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	82

V.4. CONCLUSION	84
TROISIEME PARTIE:enrichissement du minerai de phosphate de Djebel onk	
<u>Préambule</u> :CRITERES DE CHOIX DES METHODES DE VALORISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE.	
REFLEXION PRELIMINAIRE SUR LES POSSIBILITES DE VALORISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK	85
PR.1. INTRODUCTION	85
PR.2. POSSIBILITES D'ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE DJEBEL ONK	85
PR.3. CRITERES DE MISE AU POINT DE L'ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE DJEBEL ONK	87
<u>CHAPITRE VI: FLOTTATION</u>	
VI.1. INTRODUCTION.....	90
VI.2.DEFINITION.....	90
VI.3.LE PRE TRAITEMENT.....	91
❖ <i>ENRICHISSEMENT PAR ATTRITION</i>	92
Commentaires :	92
VI.4. PROCEDE DE FLOTTATION	93
VI.4.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	93
VI.4.1.2. DEROULEMENT DE L'ESSAI DE FLOTTATION DU MINERAI DE DJEBEL ONK.....	94
VI.4.2. ETUDE DE L'EFFET DE LA CONCENTRATION DU COLLECTEUR SUR LA QUALITE DU PHOSPHATE	94
VI.5. ETUDE STATISTIQUE ET VÉRIFICATION DES RÉSULTATS	102
<u>CHAPITRE VII: CALCINATION</u>	
VII. 1. INTRODUCTION.....	103
VII.2. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA QUALITE DU PHOSPHATE DE DJEBELONK	104
VII.2.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	104
VII.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX	106
VII.3. EFFET DU TEMPS DE SÉJOUR SUR LA QUALITÉ DU PHOSPHATE	113
VII.3.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	114
VII.3.2. DISCUSSION	117
VII.4. CONCLUSION	117
ANNEXE A :	i
A1. Mise en solution par attaque perchlorique du phosphate naturel.	i
A.2. Dosage complexométrique de l'oxyde de calcium CaO à l'EDTA :.....	ii
A.3. Dosage gravimétrique de la matière siliceuse totale :	iii

A.4. Dosage de l'anhydride phosphorique P_2O_5 par la méthode spectrophotométrie UV- visible automatique, (<i>Auto analyseur Technicon</i>).....	v
A.5. Dosage du Magnésium MgO par la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique (AAS) :.....	vii
ANNEXE B :Détermination des différents paramètres cristallographiques par diffraction des rayons x.....	xi
ANNEXE C :Proposition de schéma d'enrichissement des phosphates de Djebel Onk.....	xii

Liste des figures

Chapitre I

Figure I 1: <i>Schéma de fabrication de superphosphate</i>	7
Figure I 2: <i>Situation géographique de Djebel Onk</i>	12
Figure I 3: <i>Coupe transversale du Djebel Onk</i>	13

Chapitre II

Figure II 1: <i>cellules de flottations</i>	25
FIGURE II. 2: <i>Schéma de la colonne de flottation</i>	27

Chapitre III

Figure III 1: <i>Situation géographique des gisements de Djebel Onk</i>	37
Figure III 2: <i>schéma de préparation mécanique du minerai</i>	39
Figure III 3: <i>grains de Fluorapatite, constituant essentiel du minerai de phosphate de Djebel Onk</i>	44
Figure III 4: <i>diffractogramme des poudres de Debye- Scherrer du minerai de phosphate de Djebel Onk</i>	50

Chapitre IV

Figure IV 1: <i>Calcimètre de BERNARD de laboratoire</i>	67
---	----

Chapitre V

Figure V 1: <i>Histogramme de la distribution en poids % de minerai dans chacune des dix classes granulométriques (mm)</i>	78
Figure V 2: <i>Répartition granulométrique (%) du minerai phosphaté de Djebel Onk</i>	80
Figure V 3: <i>Histogramme des teneurs chimiques (%) des principaux constituants de chaque classe granulométrique (mm) du minerai de Djebel Onk</i>	82
Figure V 4: <i>Histogramme de variation du % de TPL en fonction de l'ouverture de la maille, du minerai phosphaté de Djebel Onk</i>	83
Figure V 5: <i>Histogramme des pourcentages (%) de récupération des principaux constituants, dans chaque tranche granulométrique, du minerai phosphaté de Djebel Onk</i>	84

Chapitre VI

Figure VI 1: cellule de flottation de marque DENVER de l'E.N.P.	96
Figure VI 2: Histogramme de variation de poids de la sous verse en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.	97
Figure VI 3: Histogramme de la variation du % en TPL de la sous verse, en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.	97
Figure VI 4: Histogramme de variation du % de magnésie MgO de la sous verse, en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.	98
Figure VI 5: : Histogramme de variation du % de dioxyde de carbone CO ₂ du sous verse en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.	99
Figure VI 6: schéma de valorisation par flottation, après attrition, du minerai phosphaté de Djebel Onk.	101

Chapitre VII

Figure VII 1: Changement de couleur du minerai, à différentes températures de chauffage de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk.	106
Figure VII 2: Variation de poids de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage.	109
Figure VII 3: variation du pourcentage en phosphate tricalcique TPL dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage puis lavage.	110
Figure VII 4: Variation du pourcentage de magnésie MgO dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage puis lavage.	111
Figure VII 5: variation du pourcentage de chaux CaO dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage.	112
Figure VII 6: Variation du pourcentage de dioxyde de carbone CO ₂ dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de la température de chauffage.	113
Figure VII 7: variation du pourcentage en phosphate tricalcique TPL de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction du temps de séjour, à une température de 900 °C.	115
Figure VII 8: Variation du pourcentage de dioxyde de carbone CO ₂ de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction du temps de séjour, à une température de 900 °C.	116

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I 1: <i>Composition de quelques minerais de phosphates.</i>	5
Tableau I 2: <i>Les types de phosphate.</i>	8
Tableau I 3: <i>Production mondiale par pays de phosphate naturel en 2005.</i>	9
Tableau I 4: <i>Réserves géologiques du gisement de Djebel Onk.</i>	16

Chapitre II

Tableau II 1: <i>résultats des analyses chimiques de qualité de phosphate obtenus par la méthode actuelle.</i>	35
--	----

Chapitre III

Tableau III 1: <i>principaux constituants du minerai de phosphate de Djebel Onk.</i>	43
Tableau III 2: <i>Composition pétro-minéralogique du minerai de phosphate de Djebel Onk.</i>	45
Tableau III 3: <i>principales raies des minéraux non-argileux extraites du fichier.</i>	49
Tableau III 4: <i>composition minéralogique semi- quantitative par diffraction des Rayons X du minerai de phosphate de Djebel Onk.</i>	51

Chapitre IV

Tableau IV 1: <i>Analyse par chimie classique des principaux constituants du minerai brut de Djebel Onk.</i>	55
Tableau IV 2: <i>Conditions opératoires et dosages des métaux lourds en traces, du magnésium, du sodium et du potassium par Absorption Atomique.</i>	62
Tableau IV 3: <i>Analyse complète des principaux constituants chimiques du minerai de phosphate de Djebel Onk.</i>	66
Tableau IV 4: <i>Les valeurs utilisées pour calculer le % de CO₂ en fonction de la température et de la pression</i>	69
Tableau IV 5: <i>Détermination des teneurs moyennes des principaux éléments chimiques du minerai tout-venant de Djebel Onk.</i>	74

Chapitre V

Tableau V 1: <i>Rendement pondéraux R_p (%) dans les dix classes granulométriques.</i>	77
Tableau V 2: <i>Composition granulométrique (%) du minerai de phosphate tamisé.</i>	79

Tableau V 3: *Analyses chimiques, dans chaque fraction granulométrique, des principaux constituants du minerai phosphaté de Djebel Onk.*81

Tableau V 4: *Détermination des pourcentages (%) de récupération des principaux constituants dans chaque tranche granulométrique du minerai phosphaté de Djebel Onk.*83

Chapitre VI

Tableau VI 1: *Résultats des essais d'attrition du minerai de phosphate de Djebel Onk.*92

Tableau VI 2: *Répartition après flottation, des poids et des teneurs des principaux constituants chimiques du tout-venant de Djebel Onk.*95

Tableau VI 3: *Comparaison entre les teneurs chimiques de chaque constituant du tout-venant de Djebel Onk, avant puis après flottation avec pondération.*102

Chapitre VII

Tableau VII 1: *Résultats des pesées des pertes en poids et des analyses des principaux constituants chimiques de l'échantillon de Djebel Onk, après calcination puis lavage.*107

Tableau VII 2: *Résultats de l'analyse des échantillons de phosphate de Djebel Onk, calcinés puis lavés.*114

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, le phosphate s'est imposé comme l'intermédiaire indispensable pour l'élaboration d'engrais, de détergents, d'aliments de bétail ou encore pour l'alimentation humaine, les pesticides, les ignifugeants, etc.

Avec le gisement de Djebel Onk, l'Algérie possède des réserves considérables de ce minerai de phosphate, source de l'un des trois constituants nutritifs des engrais modernes. Son industrie phosphatière s'appuie principalement sur des perspectives de production pour la satisfaction des besoins de l'agriculture, des conditions technico-économiques de production de divers produits phosphatés Algériens ainsi que des conditions d'accès de ces produits sur le marché phosphatier international.

D'une façon générale, lorsqu'elle existe, la nécessité de l'enrichissement des minerais de phosphate est donc imposée par :

- La nature du minerai brut,
- Des considérations d'ordre commercial, résultant du désir des utilisateurs de disposer de minerais produisant directement des engrais riches.

Dans ces conditions, l'étude des possibilités d'enrichissement d'un minerai donné repose sur deux points :

1. D'abord, la caractérisation chimique physico-chimique et structurale du minerai et de ses impuretés,
2. Enfin, l'étude et la mise au point du procédé d'enrichissement retenu.

Ces deux principales étapes tracent le contenu général du présent mémoire, dans lequel nous nous proposons, en premier lieu, de rassembler les renseignements que nous possédons sur le phosphate de Djebel Onk, en second lieu, de faire une synthèse de nos connaissances de laboratoire, pour finalement, à travers des essais de valorisation, tenter de dégager un schéma de traitement convenable du minerai.

En effet, le présent travail traite la caractérisation du minerai du gisement de phosphate de Djebel Onk, proche de Tebessa, à proximité de la frontière Algéro-tunisienne, puis son

enrichissement en utilisant divers procédés pour le traitement des phosphates, notamment, la séparation granulométrique, l'attrition, le lavage, la flottation et la calcination.

Notre mémoire comporte sept chapitres regroupés en trois parties : la première partie bibliographique est intitulée « Aspects généraux et Minéralurgiques des phosphates. », les deux autres pratiques, concernent respectivement, la « Caractérisation des phosphates de Djebel Onk. » et, l' « Enrichissement des phosphates de Djebel Onk. ».

A travers une revue bibliographique, développée en deux chapitres, nous nous sommes efforcés, dans une première partie théorique, de présenter d'abord les caractéristiques générales des phosphates, ensuite les gisements phosphatés de la région de Djebel Onk, enfin, les différentes méthodes de traitements couramment utilisées, en vue de leur valorisation.

Dans la seconde partie expérimentale comprenant encore deux chapitres, une caractérisation du minerai de Djebel Onk a été réalisée pour déterminer les caractéristiques pétro-minéralogiques, chimiques, granulométriques ainsi que la dimension des principaux minéraux. Les études physico-chimiques qui ont été entreprises par différentes méthodes d'analyses qualitative et quantitative (DRX, FX, AAS, volumétrie, gravimétrie, colorimétrie, potentiométrie.etc.), doivent permettre de mieux définir un plan d'exploitation du gisement, de manière à obtenir des mélanges de matières premières satisfaisant le plus possible aux indices de qualité exigés par l'industrie.

Dans La dernière partie, également, expérimentale, nous avons étudié, à travers de nombreux essais de laboratoire, rapportés dans deux chapitres, les méthodes de traitements appropriées, pour ne retenir, finalement, que la flottation et la calcination, comme meilleurs procédés d'enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk, par élimination des matières indésirables (carbonates, magnésie, chaux, matières organiques...).

En conclusion, les méthodes expérimentales, les analyses, l'exploitation des résultats obtenus ainsi que les techniques de traitement utilisées au laboratoire, ont permis de dégager, en annexe le schéma d'enrichissement adéquat de ce minerai.

PARTIE THEORIQUE

PREMIERE PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE:

ASPECTS GENERAUX ET MINERALURGIQUES DES PHOSPHATES DE DJEBEL ONK

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PHOSPHATES – PRESENTATION DES GISEMENTS DE DJEBEL ONK

I.1. GENERALITES SUR LES PHOSPHATES

I.1.1. INTRODUCTION :

L'assemblage des minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphatés est décrit par le terme «Phosphate naturel». Ce terme se rapporte aussi bien aux minerais phosphatés non enrichis qu'aux produits concentrés. Ces minéraux se trouvant dans des formations d'un âge géologique très différent (ex : cambrien, permien, crétacé supérieur, éocène) [1], montrent une gamme très large de compositions chimiques et de formes physiques qui se trouvent, souvent, en couches épaisses relativement horizontales ; ils peuvent être à la base de terrains de recouvrement peu profonds, représentant 80 à 90 % de la production mondiale des gisements sédimentaires. Certains contiennent de la fluoroapatite carbonatée [2], le reste vient à partir des gisements ignés [2].

La qualité des phosphates naturels dépend, d'une part, de leurs caractéristiques intrinsèques: minéralogie, cristallographie, composition chimique, solubilité dans les réactifs standards, d'autre part, des conditions du milieu, en particulier l'acidité des sols, le complexe absorbant, l'humidité, les surfaces de contact entre phosphate et sol [3].

I.1.2. CARACTERISATION DE LA MATIERE PREMIERE.

I.1.2.1. LE PHOSPHATE.

C'est une matière minérale provenant de gisements naturels. Ce sont en général, des minerais d'origine ignée ou des dépôts sédimentaires de fluorapatite carbonatée de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2(\text{F},\text{CO}_3)_x$, de chlorapatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ ou d'hydroxylapatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ [4], aux fortes substitutions [5] qui interviennent dans le réseau cristallin des apatites sédimentaires de formules générales : $\text{Ca}_{10-x}(\text{Al}, \text{Mg}, \dots)_x (\text{PO}_4)_{6-y} (\text{CO}_3, \text{F}, \text{SO}_4, \dots)_y \text{F}_{2-x} (\text{OH})_z$.

Une importance est donnée aux principales substitutions possibles des groupements PO_4^{3-} par (CO_3^{2-}) , (SO_4^{2-}) , de F^- dans les canaux de la structure de l'apatite par CO_3^{2-} et OH^- . Par ailleurs, ces substitutions cationiques ou anioniques sont une source d'éléments gênants ou potentiellement toxiques tels que Mg, Sr, Cd, As, Ra,... ou de sous produits tels que des éléments des terres rares et radioactifs, potentiellement valorisables lors de la conversion du concentré de phosphate en acide phosphorique.

I.1.2.2 IDENTIFICATION DU PHOSPHATE.

* Teneur en P_2O_5

La richesse d'un minerai désigné souvent sous le terme de phosphate s'exprime par sa teneur en équivalents P_2O_5 , suivant les gisements et l'enrichissement minéralogique subi. La teneur en P_2O_5 des phosphates habituellement traités dans les unités de production d'acide phosphorique, varie de 28 à 37 % en masse de P_2O_5 mesurée sur le produit sec [4].

La qualité d'un phosphate s'apprécie par sa teneur en P_2O_5 , ainsi que par la nature et les teneurs des diverses impuretés incluses dans la matrice et dans la gangue minérale [4],[6]. Dans le tableau I.1, sont représentées les compositions types des phosphates marchands issus des principaux gisements mondiaux de minerai [7]. La fertilisation absorbe 80 à 90 % *massique* de la production des concentrés de phosphates naturels [6], [8], [9]. Les principales contraintes de qualité des concentrés de phosphate sont en relation avec l'influence des impuretés résiduelles. Les caractéristiques qui déterminent la qualité d'un phosphate, sont résumées ci-après :

- * Bonne réactivité lors de l'acidulation pour la conversion en acide phosphorique et engrais chimiques.
- * $CaO/P_2O_5 \leq 1.60 \div 1.65$
- * $Fe_2O_3 + Al_2O_3 \leq 3 \text{ à } 4 \%$
- * $(Fe_2O_3 + Al_2O_3) / P_2O_5 \leq 0.09$
- * $Al_2O_3 \geq 0.2 \%$
- * $MgO \leq 0.8 \%$ (engrais courants)
- * $\leq 0.3 \div 0.4 \%$ (acide marchand à 54 % P_2O_5)
- * $\leq 0.1 \%$ (acide superphosphorique)
- * Le carbone organique et les sulfures (S^{2-}) (faibles teneurs recherchées, moins de 1500 à 200 ppm) ainsi que les phosphates contenant des fortes quantités de matières organiques (2 à 6%), sont en général calcinés (de 700 à 850 °C), avant l'attaque sulfurique [3]. La calcination élimine, par ailleurs, le gaz carbonique CO_2 des carbonates et la majorité du gaz carbonique CO_2 de l'apatite, ce qui supprime tout problème de mousses lors de la fabrication de l'acide phosphorique H_3PO_4 par voie humide.

* La silice ayant des teneurs supérieures à 3 ÷ 5 % massique, doit être éliminée pour diminuer l'énergie requise lors du broyage du phosphate, pour réduire l'abrasion dans les usines chimiques et obtenir la filtrabilité maximale de l'acide.

Les impuretés en traces présentes dans le phosphate naturel, telles que Cd, As, Hg, Pb, Se, V, Cr, etc... peuvent contaminer les engrais phosphatés et par leurs intermédiaires, les productions agricoles destinées à l'alimentation humaine ou animale. Les teneurs de ces éléments doivent être contrôlées, parce qu'il n'existe pas de spécifications commerciales. Toutefois, de nouvelles normes imposées par les pays membres de la C.E.E [10], [11], [12], [13],[14], exigeraient des teneurs en Cd ne dépassant pas 0,75 mg par 1 % de phosphore, soit moins de 18 ppm pour l'acide phosphorique marchand (contre 25 ppm dans l'acide à 28 % et 38 ppm dans l'acide à 54 %) [15].

Ces éléments en traces peuvent être éliminés de l'acide phosphorique par précipitation après sulfuration, par flottation ionique ou par extraction liquide-liquide. La détermination de l'uranium dans les concentrés, devient importante du fait des possibilités de sa récupération par extraction liquide-liquide, à partir de l'acide par voie humide.

Les teneurs des concentrés marchands sont en général, comprises entre 75 et 130 ppm.

Composition	Apatite de Kola enrichie par flottation	Phosphates d'Afrique du Nord	Phosphate de Floride 75-77% de phosphate tricalcique
		Qualité 65-68% de phosphate tricalcique	Qualité 75-77% de Phosphate tricalcique

Tableau I.1: *Composition de quelques minerais de phosphates.*

I.1.2.3.USAGES DES PHOSPHATES.

- La fabrication de l'acide phosphorique, par voie sèche ou par voie humide.
- Les composés phosphatés sont encore utilisés dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, où on fait appel, de préférence, à l'acide phosphorique obtenu par la voie thermique.
- Les phosphates sont employés dans l'agriculture comme engrais pour enrichir les fruits et légumes en source de phosphore. Ils peuvent également apporter de l'azote (phosphate d'ammonium), du calcium (phosphates de calcium) et de l'aluminium (phosphate d'aluminium). Ces engrais peuvent, également, être d'origine organique (poudre d'os, arêtes de poissons, ...) ou inorganique (attaque d'acide sur du minerai).
- Le phosphate se retrouve ainsi impliqué dans la fermentation vinicole (type de fermentation éthylique).
- Le minerai, en général de phosphate de calcium, peut être épandu directement sur les terres acides, après avoir été finement broyé. Ayant tendance à se combiner au calcium, ce qui le rend moins assimilable, il doit être rendu plus hydrosoluble, avant d'être employé sur les sols calcaires, pour accroître son assimilation par les plantes.

Les phosphates sont de plus en plus demandés sur le marché mondial. On peut les utiliser pour :

- La fabrication des superphosphates (engrais) en utilisant des quantités très importantes (65 % de la production mondiale). Ils sont préparés par action de l'acide sulfurique ou phosphorique sur le phosphate naturel titrant au moins 30 % de $P_2 O_5$ [4].

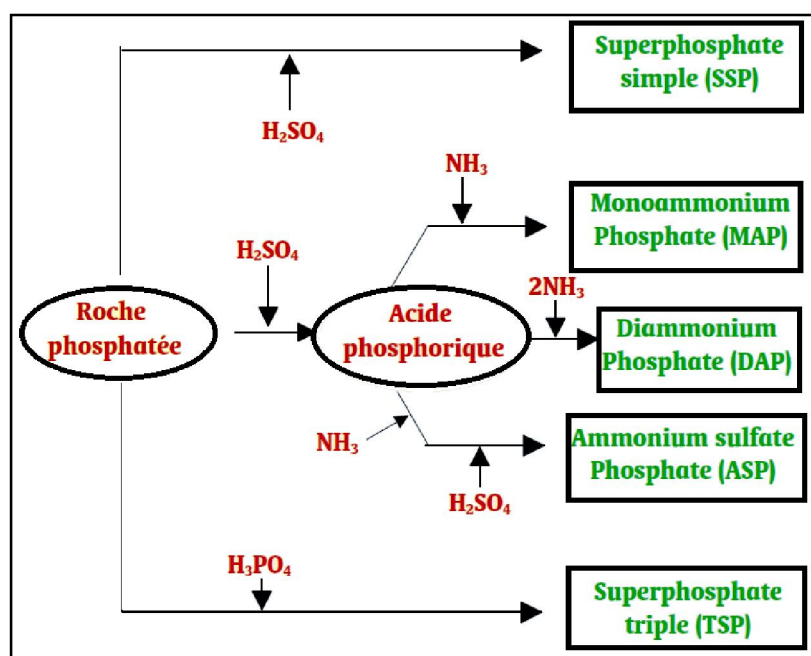


Figure I 1: Schéma de fabrication de superphosphate [18].

I.1.2.4. LES TYPES DE PHOSPHATE.

Désignation	Poids spécifique	Dureté	Couleur	Formule chimiques
Xenotime	4,4 → 5,1	4,5	Brun, jaunâtre	YPO_4
Monazite	4,6 → 5,4	5,0 → 5,5	Brun, rouge, vert	$(Ce,La,Th)PO_4$
Ambylgonite	2,9 → 3,1	5,5 → 6,5	Blanc à lait	$(Li,Na)Al.(PO_4)_2(Fe,OH)$
Apatite	3,0 → 3,2	5,0	Vert, bleu, transparent	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
Pyromorphite	6,5 → 7,1	3,5 → 4,0	Variable	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Turquois	2,6 → 2,8	5,0 → 6,0	Bleu ciel, vert	$Cu,Al_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O$
Chalcosiderite	3,25	4,5	Vert, transparent	$CuFe_2(PO_4)_2(OH) \cdot 8H_2O$
Libethentite	3,9	4,0	Vert olive	$PO_4 OH$
Iazulite	3,1	5,0 → 6,0	Bleu azure	$(Mg, Fe) Al_2(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 8H_2O$
Wavelline	2,3	3,5 → 4,0	Incolore, blanc	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$
Childrenite	3,2	5	Brun, jaune	$(Fe,Mn)Al(PO_4)(OH) \cdot 2H_2O$

Pseudomalachite	4 → 4,3	4,5 → 5,0	Vert	$\text{Cu}_5(\text{P}\mathbf{O}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Vaniscitestrengite	2,6 → 2,9	3,5 → 4,5	Vert pale	$\text{Al}(\text{P}\mathbf{O}_4)_2\text{H}_2\mathbf{O}, \text{Fe}(\text{P}\mathbf{O}_4)_2\text{H}_2\mathbf{O}$
Lithiophylite	3,3 → 3,5	4,0 → 5,0	Gris, bleuâtre	$\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{P}\mathbf{O}_4$
Ludlomite	3,1 → 3,2	3,5	Vert	$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3(\text{P}\mathbf{O}_4)_2\text{H}_2\mathbf{O}$
Vivanite	2,6 → 2,7	1,5 → 2,0	transparente	$\text{Fe}_3(\text{P}\mathbf{O}_4)_8\text{H}_2\mathbf{O}$

Tableau I 2: Les types de phosphate.

Les types de phosphate sont résumés dans le Tableau N° I.2, ci-dessus.

I.1.2.5. PRODUCTION MONDIALE.

La production mondiale du phosphate naturel est de $145472 \cdot 10^3$ tonnes en 1999 puis de $147\,000 \cdot 10^6$ tonnes en 2005 avec une légère diminution en 2007. Estimée à environ $878 \cdot 10^6$ tonnes en 2005, la production algérienne est restée presque uniforme, pendant les cinq dernières années. Les douze principaux pays producteurs de phosphate, assurent 93,18 % de la production mondiale.

Production mondiale par pays de phosphate naturel en 2005 ¹ (USGS, 2005) ¹⁰		
Pays	Production (10^6 kg)	Part mondiale (%)
États-Unis	36 300	24,69
Chine	30 400	20,68
Maroc	25 200	17,14
Russie	11 000	7,48
Tunisie	8 000	5,44
Jordanie	6 230	4,24
Brésil	6 100	4,15

Syrie	3 500	2,38
Israël	2 900	1,97
Égypte	2 730	1,86
Afrique du Sud	2 577	1,75
Australie	2 050	1,40
Sénégal	1 520	1,03
Togo	1 215	0,83
Inde	1 200	0,81
Canada	1 000	0,68
Algérie	878	0,60
Finlande	825	0,56
Viêt Nam	820	0,56
Île Christmas	685	0,46
Ouzbékistan	430	0,29
Philippines	400	0,27
Corée du Nord	300	0,20
Iran	250	0,17
Total	147 000	100

Tableau I 3: *Production mondiale par pays de phosphate naturel en 2005.*

I.1.2.6. IMPORTANCE DES MINERAUX DE PHOSPHATE.

Quand on parle de phosphates, il faut distinguer entre les deux minéraux de phosphates les plus importants : l'*apatite* et la *phosphorite*.

L'*apatite* se trouve bien cristallisée dans les roches, en particulier dans les roches plutoniques, accompagnée de *magnétite* et de *titanomagnétite*. L'*apatite* est souvent un minéral accessoire indésirable des minéraux de *magnétite*, qui se présentent exploitables dans les *Syénites* et les *Syénites néphéliniques*.

La *phosphorite* de formation secondaire a son origine dans l'altération des *apatites primaires*. C'est par l'intermédiaire de plantes et d'animaux qui ont besoin de phosphore pour leur développement que l'acide phosphorique retourne dans le sol, où il y a une concentration du phosphore dans les sédiments. Il se produit des variétés d'*apatite* microscopiques qui finissent par former des gisements marins de *phosphorite*.

Le chimisme des deux minéraux de phosphore est à peu près identique. Il s'agit de phosphate tricalcique de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ avec des teneurs variables en fluor et en chlore. Etant donné que les *apatites primaires* sont normalement très pures, leur teneur en P_2O_5 peut s'élever jusqu'à 40 %.

Les *phosphorites* sont en général plus pauvres. Des grains sélectionnés de *phosphorite* peuvent renfermer entre 30 et 37 % de P_2O_5 , ce qui correspond à 65 - 80% environ de TPL.

I.2. PRESENTATION DES GISEMENTS DE DJEBEL ONK :

Nous allons, tout d'abord, vous donner un bref aperçu de l'entreprise nationale FERPHOS dont dépendent directement les gisements de Djebel Onk, pour, ensuite vous décrire leur situation géographique, leurs réserves géologiques, le climat, la géologie locale ...

I.2.1. L'ENTREPRISE NATIONALE FERPHOS.

L'Entreprise Nationale de Fer et de Phosphate " EN FERPHOS " est chargée dans le cadre du plan national de développement économique et social, du développement, de la production, de l'importation, de l'exportation et de la distribution des produits miniers de Fer et de Phosphate.

FERPHOS est issue de la restructuration de la SONAREM, et a été créée par le décret N°83.441 du 16 Juillet 1983. [19]

L'EN. FERPHOS a comme unités les bases suivantes :

- La mine de Fer de l'Ouenza située à 90 Km de Tébessa et à 140 Km du port d'ANNABA.
- La mine de Fer de Boukhadra située à 42 Km de Tébessa et à 200 Km du port d'ANNABA.
- La mine de phosphate de Djebel Onk située à 85 Km de Tébessa et à 310 Km du port d'ANNABA.
- La mine de Fer de Béni Saf (wilaya d'Ain Temouchent).
- L'unité " Installations portuaires" située au port de ANNABA.
- L'unité " Transit et dédouanement " située à ANNABA.
- L'unité siège de l'Entreprise située à TEBESSA.

Les produits élaborés et commercialisés par l'EN FERPHOS sont :

- Le Minerai de Fer
- Le Phosphate dépoussiéré 63-65 %TPL
- Le Phosphate débourbé 66-68 % TPL
- La pouzzolane
- Les produits de fonte.

I.2.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DE DJEBEL ONK.

La région de Djebel Onk est située au sud-est de l'Algérie, à 100 km de la Wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne, sur la route qui relie Tébessa à El Oued (Figure N° I. 2). Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Les altitudes les plus basses au pied du Djebel Onk sont d'environ 635m.

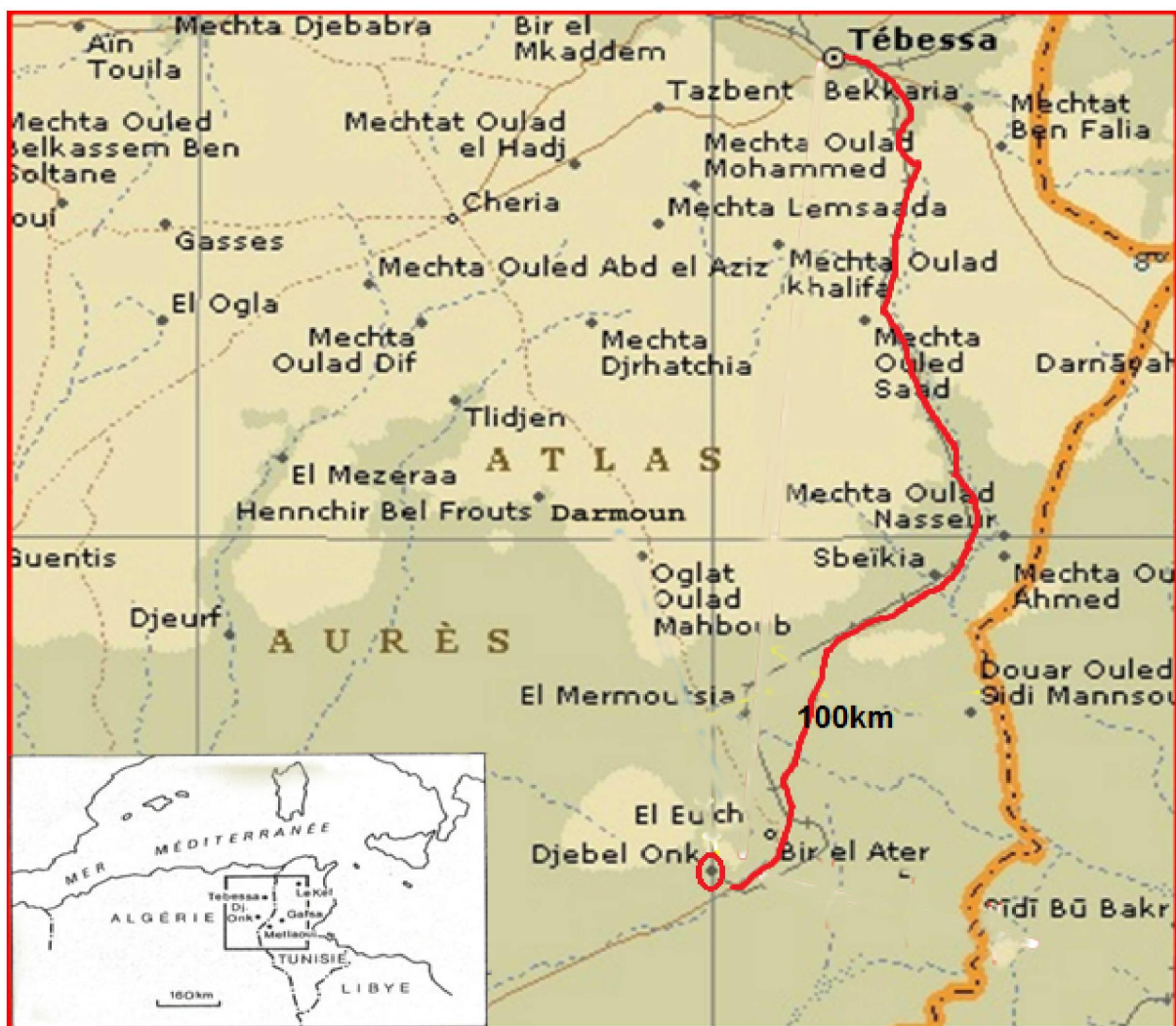


Figure I 2: Situation géographique de Djebel Onk.

La région de Djebel Onk est subdivisée en 5 secteurs miniers (Figure III. 1) :

- Gisement de Djemidjema,
- Gisement de Kef Es senoun,
- Gisement de Djebel Onk Nord,
- Gisement d'Oued Betita,
- Gisement de Bled El Hadba.

I.2.3. LE CLIMAT.

Le climat est subaride, caractérisé par un régime continental avec deux saisons très nette ; un hiver froid et rigoureux et un été où les températures peuvent dépasser 45 °C. Les précipitations sont peu abondantes avec une moyenne de 300 mm / an.

I.2.4. GEOLOGIE LOCALE DU DJEBEL ONK[16], [17].

Le massif du Djebel Onk est un anticlinal asymétrique (Figure N° I. 2), en genou, orienté avec 80° vers le nord. Le flanc nord présente des pentes faibles inférieures à 15° ; le flanc sud, au contraire plonge très rapidement et forme une falaise impressionnante, avec des dressants dont le pendage est parfois vertical et même renversé. L'ensemble est affecté de failles et de décrochements nombreux.

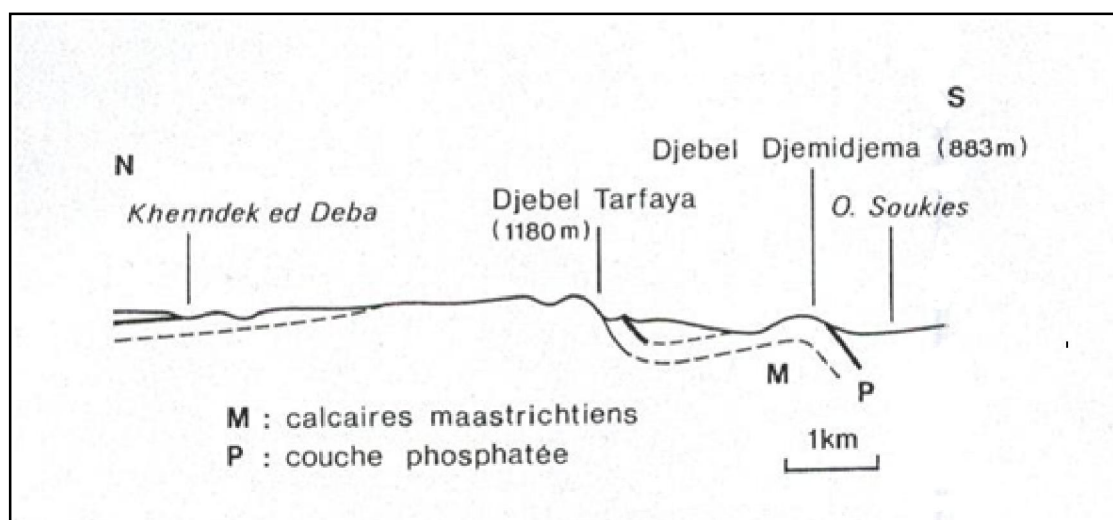


FIGURE N° I 3: Coupe transversale du Djebel Onk [16].

I.2.4.1. GISEMENT DJEMI DJEMA.

A 750 m au Sud du grand anticlinal de Djebel Onk, s'individualise le petit anticlinal surbaissé de Djemi-Djema. Cet anticlinal présente un axe (70 E), mais a une extension latérale réduite, ce qui permet de le rapprocher d'un petit branché anticlinal ou d'un dôme, au cœur de Thanitien supérieur phosphate et de Thanitien inférieur marneux. Lithologiquement, la couche phosphate est surmontée par des calcaires dolomitiques gris, clairs avec silex marron, des calcaires blancs argileux avec intercalation des sables fins.

Topographiquement, le djebel Djemi-Djema est une colline s'élevant au maximum à 40-50 m au dessus de la plaine environnante.

Le gisement de Djemi-Djema se compose de deux fronts de tailles distants de 1500 m. Les deux fronts présentent pratiquement la même succession lithologique.

a- Les teneurs :

Le gisement Djemi-Djema ouest présente des teneurs moyennes en P_2O_5 assez constantes sur toute l'étendue du gisement et oscillent entre 24 et 25%, pour des teneurs moyennes en MgO de 3 à 4%.

I.2.4.2. GISEMENT KEF ES SENNOUN[23].

Le gisement est situé dans le prolongement de la retombée méridionale de la flexure antiforme du Djebel Onk, dont la structuration majeure est due à la tectonique post-Miocène.

Lithologiquement, le gisement de Kef Essennoun est constitué de bas en haut, par la série calcaro-dolomitique à silex de l'Ypresien, surmonté par les calcaires marneux du Lutétien, puis par les sables du Miocène, et les alluvions du Quaternaire.

La majeure partie du gisement est constituée par une couche unique de phosphate sombre, gris-noir, sans intercalation carbonatée stérile. Vers le Nord-Est du gisement, à partir d'une couche de phosphate claire brun-beige oxydé sou jacente à la couche de phosphate noir, la proportion des deux types de minerai est de 75% pour la première et de 25% pour la deuxième.

a- Les teneurs :

Les moyennes des teneurs en P_2O_5 sont assez constantes sur toute l'étendue du gisement et oscillent entre 25,05 et 27,94%. Les moyennes en magnésie MgO sont faibles et constantes pratiquement sur toute l'étendue du gisement, elles sont comprises entre 2 et 3% avec une moyenne générale de 2,61%.

I.2.4.3. LE GISEMENT DE BLED EL HADBA.

Situé à 14 km au Sud-Est de Djebel Onk et à 6 km de la frontière Algéro-tunisienne, il est marquée par la réapparition de la couche de phosphate. L'affleurement sur le flanc Sud de la mégastucture synclinal sépare les anticlinaux de Djebel Onk et du Djebel Zrega.

La couche de phosphate n'est épaisse que sur le flanc Sud du Djebel Onk, mais la sédimentation phosphatée est plus hétérogène avec diminution de la fréquence des grains.

I.2.4.4. LE GISEMENT DE BETTITA.

Le gisement de Bettita est le plus éloigné de tous les gisements ; il est situé à 45 km au Sud-est du centre minier du Djemi-Djema, et n'est distant que de 2 à 4 km du gisement de Mides et de la Tunisie.

La série de phosphate de ce gisement présente une épaisseur d'environ 35 à 45 m.

I.2.4.5. LE GISEMENT DE DJEBEL ONK-NORD.

Ce gisement, situé à 6 km au nord du centre minier de Djemi-Djema, appartient au flanc septentrional de l'anticlinal de Djebel Onk. À faible pendage vers le nord, cette zone se caractérise par une réduction progressive de l'épaisseur de la couche de phosphate, en allant vers l'Ouest et vers le Nord, jusqu'à sa disparition complète, sur les flancs du haut fond d'Ain Fouris. La couche de phosphate est de 14 à 18 m. La réduction d'épaisseur s'accompagne d'une sédimentation phosphatée plus hétérogène, avec apports de quartz détritiques liés à la zone de haut fond vers l'ouest. La couche de phosphate est complètement érodée par l'érosion anti-miocène, qui tronque progressivement la série de l'Ouest vers l'Est.

1.2.5. RESERVES GEOLOGIQUES.

Les réserves géologiques totales du gisement de Djebel Onk s'élèvent à plus de deux milliards de tonnes de phosphate.

gisements	carrière	sous-terrain	total	hypothétiques	total
djemidjema	150.000.000	214.000.000	364.000.000	185.150.000	549.150.000
kefessenoun	196.000.000	13 5.000.000	331.000.000	188.500.000	519.500.000
tarfaya	14.000.000		14.000.000		14.000.000
total onk sud	360.000.000	349.000.000	729.000.000	373.650.000	1.102.650.000
bled elhadba	319.689.850		319.689.850	480.000.000	799.689.850
djebel onk nord	31.000.000	61.000.000	92.000.000		92.000.000
oued betita		125.000.000	125.000.000	50.000.000	175.000.000
total hadba et onk nord	350.689.850	186.000.000	536.689.850	530.000.000	1.066.689.850
total général	710.689.850	535.000.000	1.265.688.850	903.650.000	2.169.338.850

Tableau I .4: Réserves géologiques du gisement de Djebel Onk.

1.2.6. IMPORTANCE DES GISEMENTS DE PHOSPHATE.

Pour conclure, Il convient de noter que les gisements sédimentaires de phosphate ont une plus grande importance économique que les gisements d'apatite primaire. Environ 85% de la production de phosphate proviennent de gisements sédimentaires, situés dans la zone des ceintures arides des pays méditerranéens (Maroc, Algérie, Tunisie, Egypte, Jordanie, Syrie, palestine), aux Etats-Unis (Floride, Tennessee), en Afrique Occidentale (Togo, Sénégal) et en chine.

Les seuls gisements d'apatite primaires qui soient exploités économiquement se trouvent sur la presqu'île de Kola en Russie et au sud de la Norvège. Récemment, un autre gisement important a été trouvé au Viêt-Nam du Nord.

CHAPITRE II

METHODES DE VALORISATION DES PHOSPHATES

II.1. PROCÉDES POUR LE TRAITEMENT DES PHOSPHATES :

L'objet du traitement des phosphates est d'éliminer les composants nuisibles et la gangue, de façon à obtenir une teneur en P_2O_5 aussi élevée possible, de même qu'un rapport CaO / P_2O_5 favorable.

II.1.1. PRINCIPE D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES.

L'utilisation de matières premières concentrées présente une grande importance technique et économique. Elle favorise une intensification de la production, une économie de combustible, donc une diminution du prix de revient du produit fini. Souvent, la concentration des composants utiles dans un minerai est tellement faible pour son application effective qu'il devient indispensable de procéder sur place soit à un enrichissement, soit à une division par fractions, constituant chacune la matière première pour une fabrication donnée. On conçoit aisément que la pratique de l'enrichissement sur place du minerai entraîne une économie dans les frais de son transport vers les unités de son utilisation. En plus des considérations d'ordre commercial, la nécessité de l'enrichissement d'un minerai phosphaté s'appuie essentiellement sur la connaissance de sa nature qui le rend non directement utilisable, sur sa composition et sa concentration en éléments utiles.

II.1.2. METHODES DE VALORISATION DES PHOSPHATES.

Le traitement des phosphorites peut être réalisé par voie humide ou sèche. La voie sèche est seulement applicable lorsqu'il s'agit de gisements assez riches pour lesquels une classification sélective est suffisante.

L'évaluation des concentrés de phosphate se fait en première ligne, suivant la teneur en phosphate tricalcique (TPL) de formule $Ca_3 (PO_4)_2$, déterminée après séchage de l'échantillon $105^\circ C$.

II.1.2.1. Élimination des impuretés nuisibles des phosphates.

Les phosphates de formation secondaire se trouvent en général sous forme d'oolithes ou d'agrégats noduleux qui se composent d'apatite cryptocristalline. Ces oolithes sont souvent incorporées dans une masse calcaireuse-siliceuse. Le but du traitement consiste donc à extraire

d'abord les oolithes ou agrégats de phosphate de la masse rocheuse et à séparer ceux-ci ensuite des matières inutiles, mentionnées ci-après :

- Le *QUARTZ* se présente souvent sous forme de silicifications qui, pendant le concassage, se concentrent dans la grosse fraction et sont séparées par simple criblage. Les grains de quartz de la même grosseur que les oolithes doivent être séparés par un procédé de tirage.

- Les *MINERAUX ARGILEUX*, pendant le concassage du minerai brut, se concentrent dans la fraction granulométrique la plus fine. Ils peuvent être séparés de la fraction de phosphorite au moyen d'une classification par voie humide ou sèche.

- La *CHAUX* se trouve souvent à côté des phosphorites. Elle peut être séparée par un triage simple.

- Les *CARBONATES*, étroitement liés aux phosphorites sont même incorporés aux oolithes. Si leur séparation par voie mécanique est incomplète, on peut effectuer une calcination suivie d'une hydratation afin d'améliorer le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

- Lorsque les *OXYDES DE FER* et *D'ALUMINIUM* sont en proportion élevée, il s'impose une séparation mécanique. Si les teneurs s'élèvent à une valeur de plus de 1,5%, il est possible de réduire la teneur en fer au moyen d'une séparation magnétique.

- Les *HALOGENES* fluor et chlore sont liés chimiquement à l'apatite ou à la phosphorite et ne peuvent pas être séparés par un traitement mécanique, même pas au moyen d'une calcination.

- Le traitement des *PHOSPHORITES* peut être réalisé par voie humide ou sèche. La voie sèche est seulement applicable lorsqu'il s'agit de gisements assez riches pour lesquels une classification sélective est suffisante.

II.1.2.2. Principales méthodes d'enrichissement des phosphates

a- LE CONCASSAGE.

Le concassage en grains de dimensions variées est utilisé le plus fréquemment dans le cas où le minerai est résistant, visqueux ou fragile partiellement. La partie fragile ou non

résistante du minerai est alors facilement réduite en éléments fins, et passe à travers le crible, comme c'est le cas pour les phosphates durs que l'on sépare de leur gangue stérile.

b- L'ENRICHISSEMENT GRAVIMETRIQUE.

L'enrichissement gravimétrique est basé sur la différence de vitesse de sédimentation des particules dans un courant liquide ou gazeux selon le type d'enrichissement (humide ou sec). Le premier se fait généralement dans un courant d'eau, ou d'un liquide inerte si l'eau est susceptible de réagir avec la matière à traiter. Le traitement à sec se fait le plus souvent dans un courant d'air ou parfois dans un courant de gaz inerte. Il nécessite un concassage plus poussé que celui pour le traitement humide.

c- LE PROCEDE ELECTROMAGNETIQUE.

Il est utilisé pour séparer les substances magnétiques des substances non magnétiques.

d- SEPARATEUR ELECTROSTATIQUE.

Il est utilisé pour séparer les substances ayant des conductibilités différentes.

e- METHODE THERMIQUE.

Au cours du chauffage, les substances les plus fusibles, s'écoulent de la masse en fusion à l'état liquide.

f- PROCEDES CHIMIQUES D'ENRICHISSEMENT.

Ces procédés mettent en œuvre l'action d'un agent spécial, pour séparer le minerai de sa gangue, ou d'une substance qui réagit avec un élément choisi du mélange en formant un composé qui est ensuite séparé par fusion, évaporation, sédimentation ou tout autre procédé. On cite également le grillage, servant à décomposer les carbonates, à évaporer l'eau de cristallisation et à éliminer les composés organiques [5].

g- LA FLOTTATION.

- INTRODUCTION

La croissance industrielle durant le XX^e siècle a nécessité des quantités considérables de métaux et, de ce fait, la mise en œuvre de procédés compatibles avec le traitement de masses rocheuses énormes. Parmi ces procédés, la flottation permet de séparer les solides entre eux, en mettant à profit les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et en présence d'air. Plus tard, ce procédé a été appliqué à la séparation solide-liquide (flottation de précipité) et à l'extraction d'ions en solution (flottation ionique).

- PRINCIPE DE LA FLOTTATION

Le principe de la flottation des minerais est le suivant : les particules solides sont mises en suspension par agitation dans de l'eau après qu'un broyage en voie humide, plus ou moins poussé, ait libéré de la gangue l'espèce minérale valorisable.

Ce mélange solide-eau (ou pulpe) est conditionné avec un réactif chimique appelé collecteur, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter, afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide.

On obtient une action sélective du collecteur en faisant appel à des modificateurs, les déprimants et les activants, qui modifient son affinité pour certaines surfaces minérales. Il s'agit alors du procédé de flottation différentielle, permettant par exemple la séparation des sulfures, des oxydes, des silicates, des sels.

La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellules de flottation) ou d'injecteurs d'air (colonne de flottation) ou d'électrodes (électroflottation) générant des bulles d'air et les dispersant. Les particules rendues hydrophobes se fixent à la surface des bulles qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe. On obtient ainsi une mousse surnageante chargée en solides, appelée écume. La taille des bulles (et en cela l'aire interfaciale liquide-air) et la durée de vie de la mousse sont modulées par l'addition d'un moussant. Le liquide entraîné est drainé par gravité à l'intérieur même de la mousse, laquelle est recueillie par débordement.

On peut donc définir plusieurs opérations élémentaires lors du processus de flottation :

- conditionnement des surfaces des solides par des modificateurs de l'adsorption du collecteur ;
- adsorption du collecteur sur la surface d'un solide déterminé ;
- contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- transport de l'ensemble bulles-particules vers la surface de la pulpe ;
- formation et récupération de l'écume.

Le *collecteur* est un agent tensioactif (surfactant), molécule organique hétéropolaire constituée par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire, qui peut comporter un ou plusieurs groupes salifiants facilement ionisables. Selon que la charge de la tête polaire, après dissociation dans l'eau, est négative ou positive, le collecteur est anionique ou cationique. Le caractère tensioactif est conféré par l'affinité de la chaîne pour la phase gazeuse, et de la tête polaire pour la phase liquide. La molécule tensioactive est donc orientée à l'interface air-eau.

Pour les sulfures, les agents tensioactifs les plus utilisés appartiennent à la famille des *thiols*. Ce sont principalement les alkyldithiocarbonates et les alkyldithiophosphates. Pour les

oxydes, les silicates et les sels, les surfactants les plus employés sont les *acides gras*, les *amines* et leurs sels, les *alkylsulfates* et *alkylsulfonates*.

Les *moussants* sont aussi des tensioactifs dont la constitution rappelle celle des collecteurs, puisque ce sont aussi des molécules organiques hétéropolaires appartenant principalement aux familles des alcools et des polyéthers, mais qui ne s'adsorbent pas ou s'adsorbent peu sur les surfaces minérales. D'ailleurs, tous les collecteurs présentent plus ou moins des propriétés moussantes.

La flottation des sulfures métalliques, qui sont les minerais naturels des métaux de base non ferreux, représente historiquement le procédé qui a permis de traiter des minerais complexes à fine minéralisation ou à faible teneur, notamment les minerais de plomb-zinc-cuivre, qui sont concentrés par flottation dans plus de 90 % des cas, dans des usines dont la capacité journalière peut varier de quelques centaines de tonnes à 100 000 tonnes.

Les minéraux de type oxydes, silicates et silicoaluminates, bien que de familles minéralogiques différentes, présentent en solution aqueuse des propriétés physico-chimiques semblables et répondent aux mêmes types de réactifs. La flottation, sauf pour le fer hématite, est peu développée industriellement pour l'ensemble de ces trois familles.

Enfin, les minéraux de type sels (carbonates, sulfates, fluorures, tungstates et phosphates) représentent une famille extrêmement importante, de propriétés assez homogènes, puisqu'ils sont constitués de cations et d'anions entre lesquels existent des liaisons ioniques. La flottation s'applique surtout aux minéraux peu solubles, bien qu'il existe des usines de flottation de minéraux solubles tels que la sylvinite (KCl) et la halite (NaCl) en milieu saumure. La flottation figure parmi les procédés d'enrichissement les plus employés.

❖ MACHINES DE FLOTTATION [21].

➤ Cellules à agitation mécanique :

Les cellules à agitation mécanique, qui est assurée par un ensemble rotor-stator, sont constituées d'une cuve parallélépipédique ou cylindrique. L'air est introduit dans la cellule par l'axe creux du rotor ou par une tubulure extérieure à l'axe, ou par une tuyauterie située

sous le rotor. La pulpe est généralement introduite latéralement dans la cellule, parfois directement au niveau de l'agitateur. Les mousses sortent par débordement et le produit non flotté par passage direct dans la cellule suivante.

L'écume ne doit pas être soumise à la turbulence qui règne dans la cellule, afin que les particules collectées ne se détachent pas des bulles et qu'un drainage gravitaire du liquide contenu dans les mousses ramène dans la pulpe les particules non collectées mais entraînées mécaniquement.

L'extraction peut être réalisée de deux façons :

- par débordement, qui peut être rapide lorsque le volume d'écume est faible et que l'on veut rapidement évacuer les particules flottées, ou lent lorsque l'on cherche à obtenir une teneur élevée du concentré en favorisant l'évacuation des particules stériles par drainage. Dans le premier cas, on peut utiliser des déflecteurs pour accélérer l'évacuation de l'écume, dans le second, on peut agir sur la quantité ou la qualité de moussant et par suite, sur la hauteur des mousses. Dans les deux cas, on règle le niveau de la pulpe dans la cellule,
- mécaniquement, par des pales tournantes afin d'évacuer des mousses riches, voire des mousses sèches, contenant très peu de liquide, qui tendent à stationner et à faire barrage aux écumes plus fluides.

L'évacuation des écumes peut être donc un facteur limitatif de la capacité des cellules, notamment dans le cas des minéraux industriels où la phase flottée constitue une fraction importante de la masse traitée ou dans le cas du retraitement de concentrés de dégrossissage.

Les machines à agitation mécanique répondent à plusieurs nécessités :

- maintenir en suspension toutes les particules quels que soient leur diamètre, leur masse volumique, la concentration en solide de la pulpe, pour éviter une sédimentation dans la cuve et assurer le transfert des particules vers les mousses ou vers la sortie ;
- disperser de façon aussi homogène que possible les bulles d'air dans la masse de la pulpe, afin de faciliter les contacts avec les particules en suspension ;

- se rapprocher autant que possible de l'action d'un mélangeur parfait ;
- pouvoir redémarrer après arrêt, malgré la sédimentation de la pulpe.

Un tel mélangeur est défini par des caractéristiques géométriques et hydrodynamiques, qui sont à la base des calculs de la puissance absorbée, des débits d'air et des capacités des cellules de flottation, données essentielles pour la conception d'un circuit de flottation.

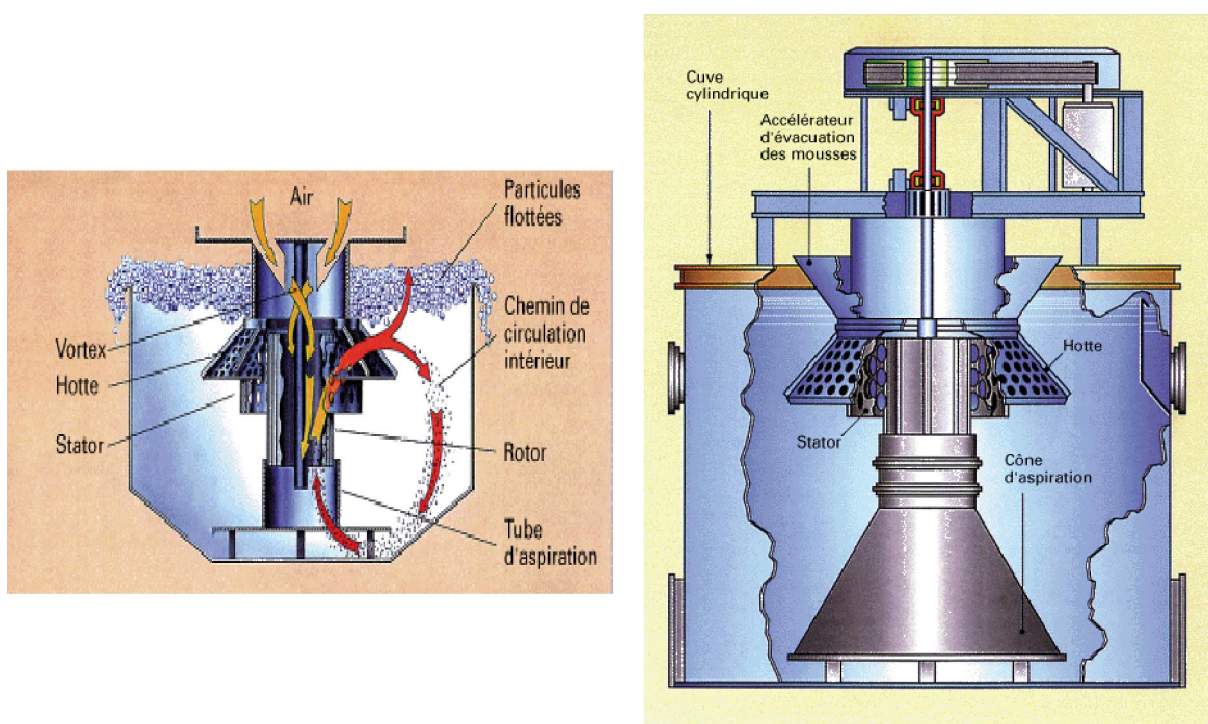


Figure II 1: *cellules de flottations*

➤ **cellules pneumatiques :**

Les cellules pneumatiques ne comportant généralement pas d'agitation mécanique, l'air est introduit par un diffuseur ou générateur de bulles en fond de cellule. Les particules cheminent de haut en bas, à contre-courant du flux ascensionnel des bulles. *Les colonnes de flottations* sont rattachées à cette classe de machines.

Fonctionnement d'une colonne de flottation typique

Une colonne de flottation typique (Figure II.2) est constituée d'un cylindre vertical ayant un rapport du diamètre à la hauteur variant généralement entre 1/5 et 1/20. La pulpe, conditionnée avec les réactifs adéquats, est introduite dans le cylindre par un point situé vers la base du tiers supérieur de la colonne ; au bas de la colonne se produit à la fois l'élimination des stériles et l'injection de fines bulles d'air qui remontent à contre-courant du mouvement général de la pulpe s'écoulant entre son point d'introduction et la sortie des stériles (zone de collection). Au sommet s'échappent les bulles chargées de particules hydrophobes lavées par un courant descendant d'eau claire (zone de lavage).

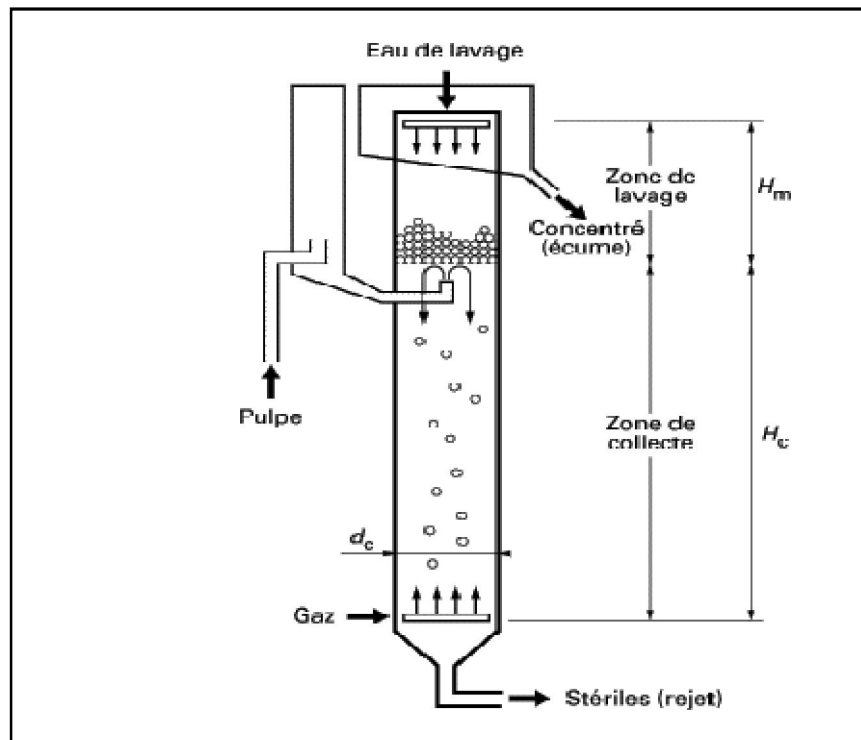
Cette couche de mousse est composée d'un lit compact de bulles d'épaisseur importante (environ 1 m) et ne contenant qu'une très faible proportion de l'eau de la pulpe d'alimentation, du fait du lavage à contre-courant.

Le fonctionnement d'une colonne est ainsi basé sur l'existence d'un double contre-courant :

- d'une part, celui qui existe entre le flux de pulpe principal et le flux de bulles d'air, qui permet d'obtenir un stérile bien épuisé;
- d'autre part, celui qui existe entre les bulles d'air chargées de particules solides de concentré et l'eau de lavage provenant du sommet de la colonne, ce qui conduit à produire un concentré débarrassé des particules stériles hydrophiles.

D'une façon globale et malgré des recyclages intervenant notamment entre zone de lavage et zone de collection (des particules hydrophobes se décrochent de leurs bulles porteuses dans la zone de lavage, et retombent dans la zone de collection où elles se fixent de nouveau à des bulles ascendantes), les écoulements dans les colonnes de flottation sont de type piston, tandis que les cellules de flottation mécaniques fonctionnent suivant un modèle de réacteur parfaitement agité.

Une autre différence importante avec les cellules mécaniques est le système de génération de bull.



d_c : Le diamètre de la colonne

H_m : Hauteur de mousse

H_c : La hauteur de la colonne

FIGURE II. 2: Schéma de la colonne de flottation.

Domained'application

Les colonnes de flottation paraissent avoir un avenir prometteur, en particulier dans les domaines suivants :

- flottation de fines particules (diminution du phénomène d'entraînement des fines particules hydrophiles),
- flottation de particules grosses et/ou lourdes; elle se pratique, en général, en maintenant un biais négatif : le débit de pulpe des stériles est inférieur au débit de pulpe d'alimentation; il en résulte donc un mouvement général ascendant favorisant l'ascension des agrégats bulles-grosses particules.

Bien entendu, tout comme dans le cas des cellules mécaniques, un minimum de différence d'hydrophobicité des particules à séparer est indispensable.

La faible quantité d'air mis en œuvre par rapport au tonnage flotté rend attrayante l'utilisation de gaz autres que l'air pour favoriser certaines flottations pour lesquelles la nature du gaz porteur peut jouer un rôle.

Les colonnes permettent en général une simplification importante des circuits; utilisées essentiellement en relavage, elles étendent leur domaine d'application vers le dégrossissage où parfois elles peuvent produire un concentré définitif en une seule étape.

Les cellules pneumatiques considérées comme des variantes du cas de base (Jameson, Bahr, Wemco Leeds en particulier) semblent spécialement adaptées aux opérations de relavage, du fait de leur conception.

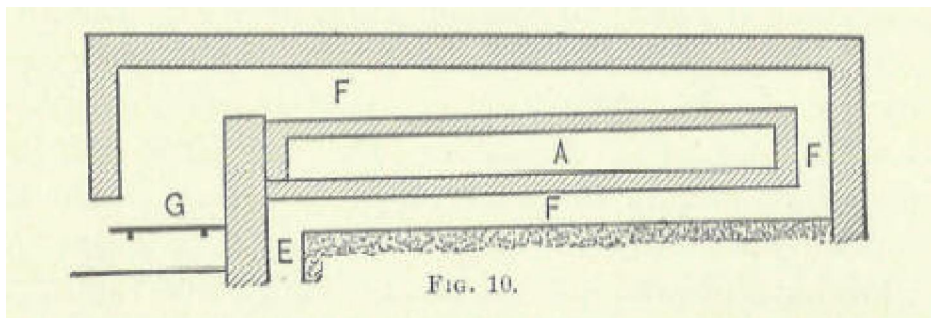
h. CALCINATION:

La Calcination est le processus de soumission d'une substance à l'action de la chaleur, mais sans fusion, dans le but de provoquer un changement dans sa constitution physique ou chimique.

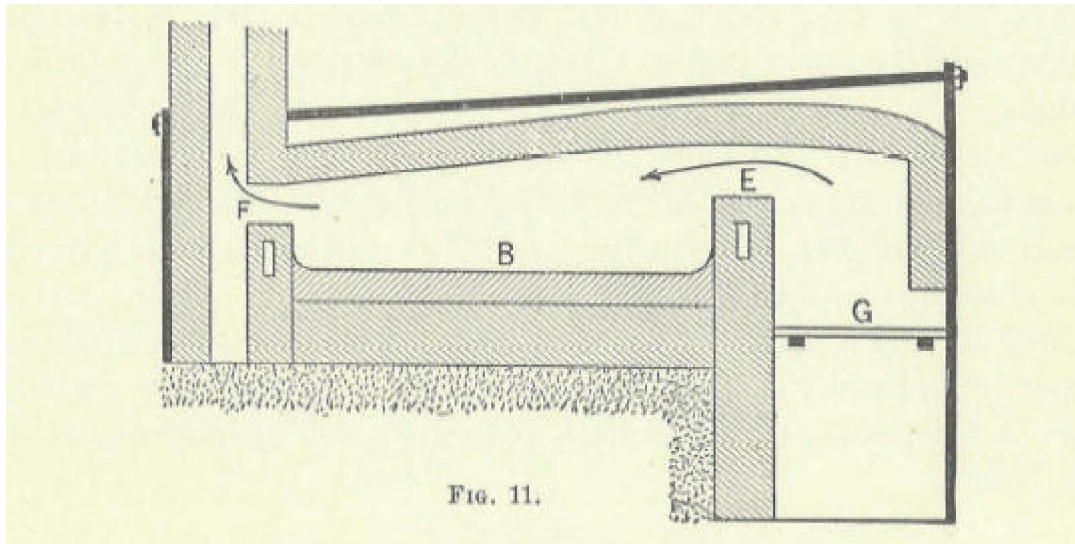
Les objets de calcination sont généralement: (1) pour chasser l'eau présente, comme l'humidité absorbée, comme «l'eau de cristallisation," ou "l'eau de constitution"; (2) pour chasser le dioxyde de carbone, ou d'autres constituants volatils; (3) pour oxyder une partie ou la totalité de la substance. Il ya quelques autres fins pour lesquels la calcination est employé dans des cas particuliers. Le processus est souvent appelé «rôtir», «feu» ou «brûler», par les ouvriers. Elle est réalisée dans des fours, cornues ; très souvent le matériel est prélevé au-dessus ou agité, au cours du processus, afin d'assurer l'uniformité du produit. Les fours utilisés pour la calcination de substances varient beaucoup dans leur construction,

mais il existe trois catégories générales: moufle, réverbère, et des fours à cuve.

Les Fours à moufle (Fig. 10) sont construits de telle sorte que ni le fuel ni les gaz de combustion n'entrent en contact direct avec la matière à calciner. Un autoclave (A) de fer, la brique, ou de l'argile réfractaire, est placé sur la grille du foyer (G). Les Conduits de fumée (F F.) sont construits autour de la cornue, et ces gaz chauds de l'incendie vont passer sur leur cheminée.



Les fours à réverbère sont construits dans de nombreuses formes, mais dans tous les cas les flammes et les gaz chauds de l'incendie sont en contact direct avec la matière à calciner, mais le combustible est séparé de lui. La forme la plus simple et la plus commune est représentée sur la Fig. 11. Le feu brûle sur la grille au (G), et les flammes, en passant sur le pont de (E), sont déviés vers le bas quartier par le toit en pente faible du four, et vont passer directement au-dessus de la surface de la charge dans le lit du four (B), enfin s'échapper par la gorge (F) dans la cheminée. La charge est étalée en une fine couche sur le lit (B), et peut être soit oxydée ou réduite selon la méthode de cuisson. Le four rotatif est une modification très importante du four à réverbère. Il s'agit d'un axe horizontal ou légèrement incliné sur un cylindre (B) des plaques de fer ou d'acier, bordé de briques réfractaires ou autre matériau approprié résistant au feu, et ouvert à chaque extrémité. Les flammes d'une grille (A) à une extrémité vont traverser sur le chemin de la cheminée (D). Le cylindre est tourné autour de son *Axe longitudinal* au moyen d'un engrenage. Il est tourné jusqu'à ce que le trou d'homme sur le côté soit transporté directement dans un trou dans le plancher au-dessus ; le couvercle boulonné est enlevé et la charge des sous-évaluées dans la révolution du cylindre soulève la charge à fond.



Pour décharger le contenu, le cylindre est arrêté lorsque le trou d'homme est sur la face inférieure, le couvercle est enlevé, et la matière retombe sur le sol ou dans une voiture placée pour cela. Pour faciliter le déchargement, la doublure pente généralement de tous les côtés vers le trou d'homme. La vitesse varie d'environ deux tours à la minute, pour un tour dans cinq ou dix minutes. Ces fours sont maintenant largement utilisés, leurs avantages étant le mélange intime et même le chauffage de la charge et des grandes quantités, ce qui représente souvent plusieurs tonnes. Les fourneaux et les fours sont de deux classes générales, périodiques et continus. Après qu'une charge ait été calcinée, dans le four périodique ou au four continu, on la laisse refroidir avant de la vider et recharger. Dans la variété continue ce n'est pas nécessaire, et la substance calcinée est retirée et ajoutée au matériel frais sans perte de temps ou perte de chaleur. Les fours peuvent être facturés en alternant les couches de combustibles et de matières à calciner. Par cette méthode, dite aussi "combustion à flamme courte," la matière à calciner est en contact étroit avec le combustible, et est bien sûr plus ou moins contaminée avec de la cendre. Dans d'autres formes de fours à cuve le combustible est brûlé sur une grille distincte, et les flammes et les gaz chauds passent dans l'arbre ; par conséquent, aucune cendre n'a été laissée dans le produit. Ce processus est appelé « brûler avec une flamme longue. » Toutes les formes diverses de four mentionnés ici peuvent être chauffés au gaz naturel, du générateur de gaz à celui de pétrole. Ceci est très avantageux en matière de propreté et de régularité de la température.

II.1.3 CAS DE VALORISATION DES PHOSPHATES AU COMPLEXE MINIER DE DJEBEL ONK.

Dans le but d'être capable de faire une étude comparative entre les méthodes proposées, tout en pouvant les apprécier individuellement, nous allons, donc, finir cette vaste revue bibliographique, par la présentation de la méthode d'enrichissement, actuellement adoptée au complexe minier de Djebel Onk.

I.3.3.1 PREPARATION MECANIQUE

La préparation mécanique a pour but de réduire les dimensions des blocs des minerais pour libérer les composants utiles de leur gangue. Il comporte les trois opérations suivantes : Concassage, broyage et criblage (Figure N° II.3).

- **Concassage**

Cette opération a pour but la réduction des blocs du tout venant alimentant l'usine de traitement d'une dimension d'un mètre jusqu'à une grosseur inférieure à 200 mm.

Elle se fait au moyen des deux concasseurs :

- Concasseur à cône giratoire « BABITLESS » d'une capacité de 1000 T/h ;
- Concasseur à percussion « HAZEMAG » menu d'un système de scalpage d'une capacité de 1200 T/h.

- **Broyage**

Cette opération consiste à réduire le produit concassé jusqu'à une dimension de 20mm et ce au moyen de trois broyeurs à marteaux articulés « WEDAG » d'une capacité de production de 300 T/ h/ broyeur.

- **criblage**

Cette dernière opération de la préparation mécanique consiste à éliminer le produit dont la dimension est supérieur à 15 mm au moyen de trois cribles vibrants à résonances

« WEDAG » d'une capacité de 300 T/h/crible et deux cribles vibrants inclinés « HAZEMAG » d'une capacité de 600 T/h/crible et une ouverture de 10 mm.

Le passant du crible ayant une granulométrie inférieure à 15 mm, alimente les deux voies pour l'obtention du produit marchand.

II.1.3.2. TRAITEMENT PAR VOIE HUMIDE (DÉBOURBAGE)

Le but de cette opération est d'éliminer les argiles, les silicates, les matières organiques ainsi que les sels..... Il est constitué des opérations suivantes : une mise en pulpe, criblage humide (grilles courbes), classification, hydro cyclonage et une filtration.

- **Principe**

Le passant crible de dimensions inférieure à 15 mm est mis en pulpe avec de l'eau dans un rapport solide/liquide égal à 2/3 (T/m²), alimente les grilles courbes qui opèrent a une coupure de 1,25 mm. Les hydro cyclones à mouvement hélicoïdal de rotation récupèrent le passant grilles courbes dont le but est d'éliminer la tranche inférieure à 0.8 mm. Les fines particules très pauvres en phosphate seront acheminées vers l'épaississeur et la qualité noble est essorée au moyen d'essoreuses. Le produit débourbé et essoré titrant de (66 à 68%) TPL, est expédié pour la deuxième opération(Figure II. 1).

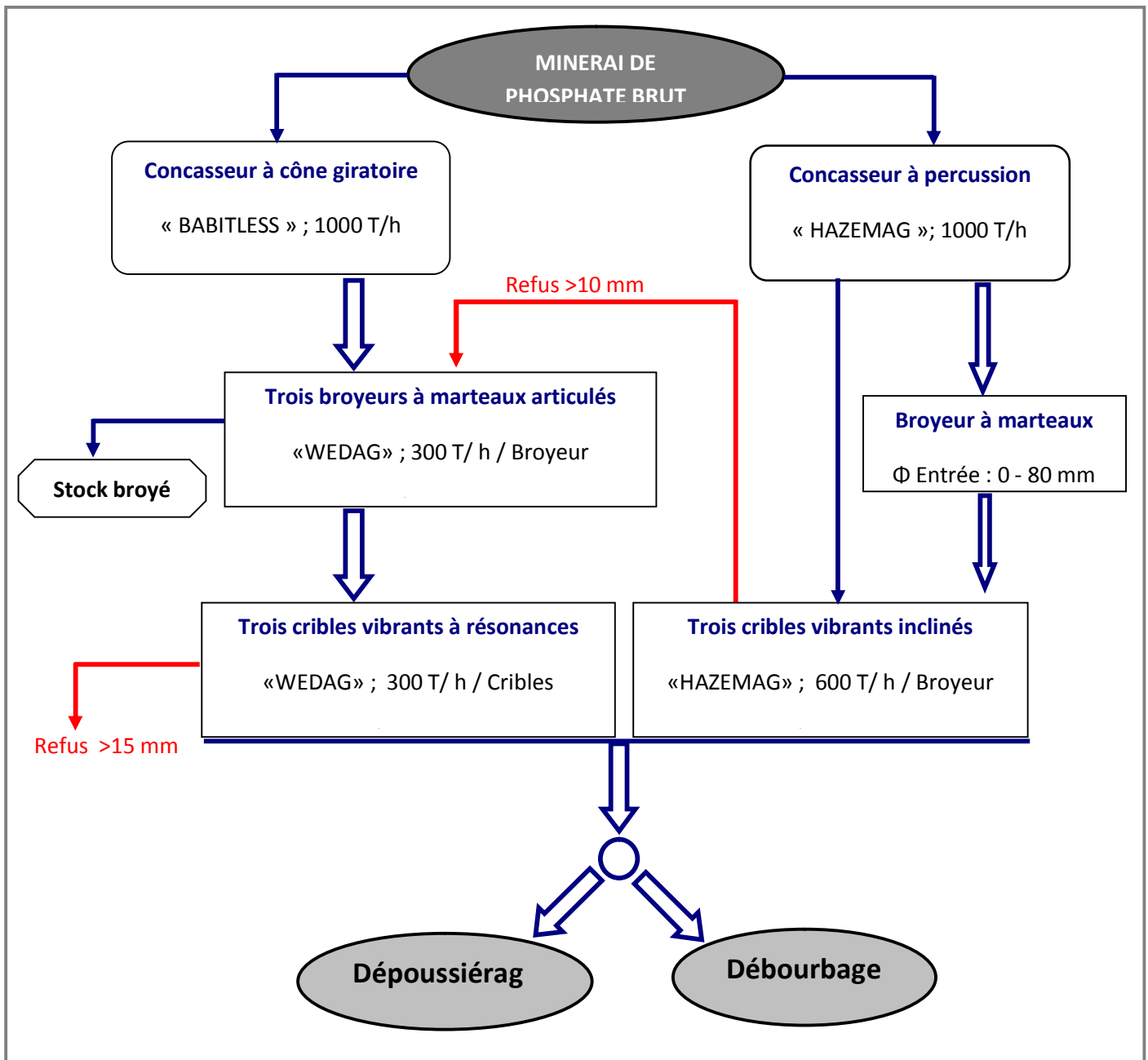


Figure N° II.3 : Schéma de la préparation mécanique.

- **Séchage**

Le produit débourbé étant un produit semi-fini humide et qui nécessite une déshydratation jusqu'à l'obtention d'un produit marchand d'une humidité de 1%. Le séchage se fait au moyen deux méthodes à savoir :

- Séchage par four de calcination
- Séchage par four horizontal

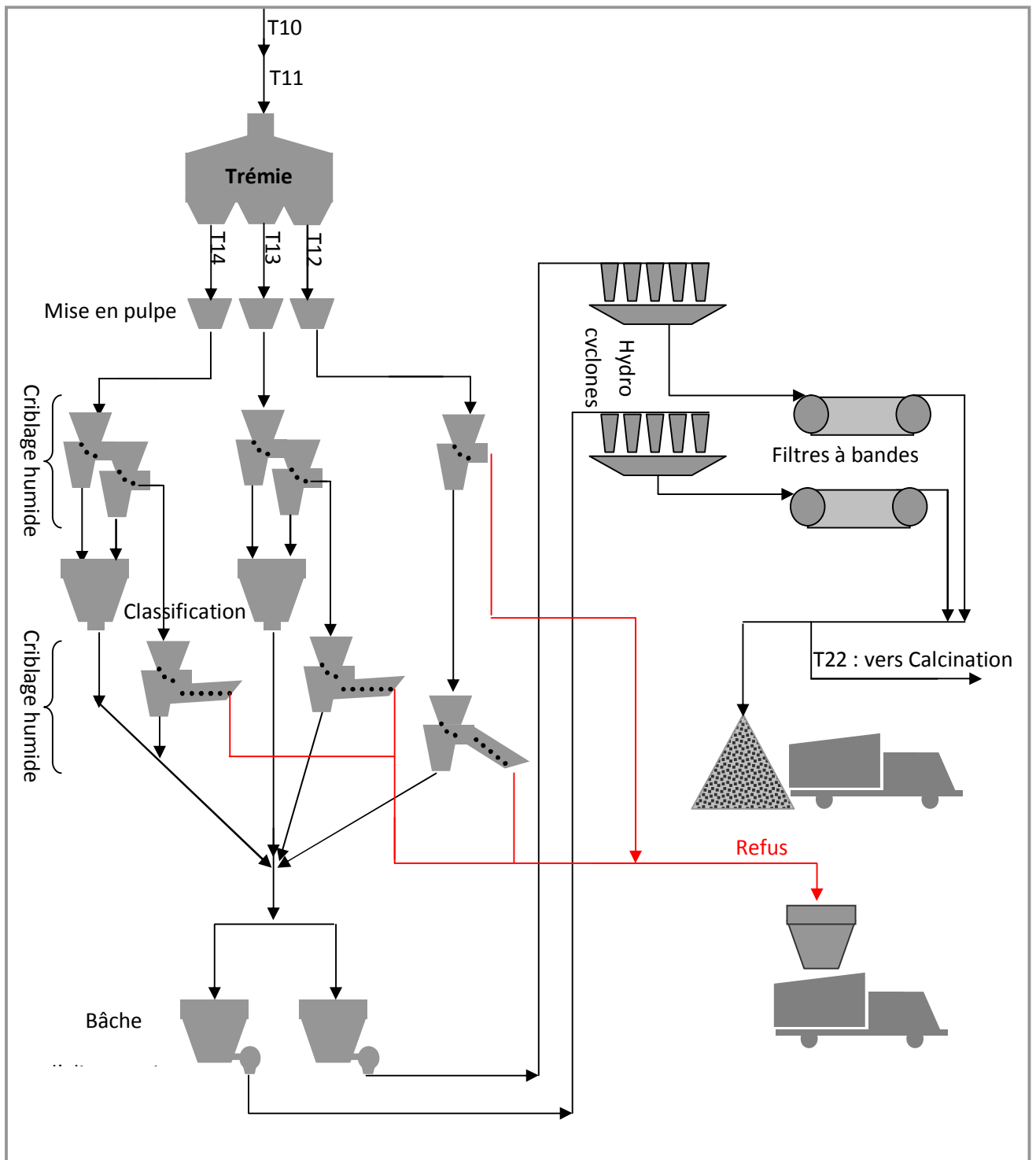


Figure N° II.4 :schéma de débourage.

I.3.3.3. TRAITEMENT PAR VOIE SECHE (DEPOUSSIERAGE).

Cette opération s'effectuant dans les ateliers de dépeussierage (DK2 et DK3), est un procédé physico-mécanique d'enrichissement du minerai phosphaté pour l'obtention d'un concentré moyen de 29 à 30 % P_2O_5 . Il est issu d'une technologie de traitement à sec, basée essentiellement sur la décarbonation par impact et aménagement granulométrique.

Le but principal de ce type de traitement est d'enrichir à sec un produit provenant de la carrière, ayant de 54 à 56 % de TPL, de le broyer et le cribler à 15 mm avec 3 à 7 % d'humidité pour l'amener à la qualité commerciale titrant 63% à 65 de TPL et des granulométries comprises entre 800 μ et 90 μ . Chaque ligne, d'une capacité de 230 T/h à l'alimentation et de 137.5 T/h à la sortie, a un rendement poids de 60 à 62 %.

Les résultats des analyses chimiques de qualité réalisées dans le gisement, sont présentés dans le tableau, ci-après:

qualité	P_2O_5	TPL	MgO	CaO	CO_2
63-65	29-30	63-68	1-1.2	49-50.5	6.8-7.5
66-68	30.2-31.1	66-68	0.8-1	50-52	5-6

Tableau II 1: résultats des analyses chimiques de qualité de phosphate obtenus par la méthode actuelle.

CONCLUSION

Cette méthode d'enrichissement, basée sur l'analyse granulométrique, donne de bons résultats du point de vue de la qualité du phosphate. Par contre, ses rejets présentent le gros inconvénient, de retenir un pourcentage trop élevée de matière phosphatée.

PARTIEPRATIQUE

DEUXIEME PARTIE EXPERIMENTALE :

**CARACTERISATION DUMINERAI DE
PHOSPHATE**

DE DJEBEL ONK

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE
DU MINERAL DE PHOSPHATE DE
DJEBEL ONK

III.1. INTRODUCTION:

L'étude structurale est entreprise dans le but, d'abord, de préciser la nature et la famille du phosphate naturel de Djebel Onk, pour ensuite, le valoriser et pouvoir, de cette façon, préconiser un domaine d'utilisation convenable.

A cet effet, nous avons entrepris une étude minéralogique approfondie, faisant appel à de nombreuses méthodes optiques, notamment l'observation à l'œil nu, à la loupe ordinaire ou à la loupe binoculaire, au microscope polarisant sur frottis, sur lames minces et sections polies, ainsi que finalement à l'analyse radiocristallographique.

III.2. ORIGINE, PRELEVEMENT ET TRAITEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE NATUREL DE DJEBEL ONK:

Le gisement de Djebel Onk constitue l'extrémité orientale des monts des Nememcha qui prolonge vers l'est le massif des Aurès (Figure N° I. 3). C'est un massif montagneux calcaire culminant à 1338 mètres, dont le flanc Nord descend en pente douce tandis que le flanc Sud plonge rapidement sous les dépôts du Miocène et du quaternaire.

Ses coordonnées sont [20] :

$$X = 981.500 \text{ ----- } 984.500$$

$$Y = 168.000 \text{ ----- } 170.000$$

Au Sud, se localisent les gisements de Djemi-Djema et Kef Es Sennoun. Le gisement de Kef Es Sennoun est situé à environ 02 km à l'Ouest du gisement de Djemi-Djema. Tarfaya représente les affleurements de la couche productive au niveau du flanc Sud de Djebel Onk. Plus au sud, se trouvent le gisement de Bled El Hadba et plus loin encore le gisement de Bettita. Le complexe minier Djebel Onk est distant de 07 km de la ville de Bir El Ater et de 340 km des installations portuaires d'Annaba.

III.2.1. ORIGINE DE L'ECHANTILLON NATUREL DE DJEBEL ONK.

Notre étude porte donc sur une variété de phosphate de la région de Djebel Onk, située près de la frontière Algéro-Tunisienne, à une centaine de kilomètres, au sud de Tebessa, dans le gisement minier de Kef- Es-Sennoun (Figure N° III.1.). Ce gisement de Kef- Es-Sennoun, s'étendant sur une longueur de 2.7 km et une largeur de 0,8 km avec une superficie de 2,1 km², est situé sur le flanc méridional de l'anticlinal Crétacé de Djebel Onk.

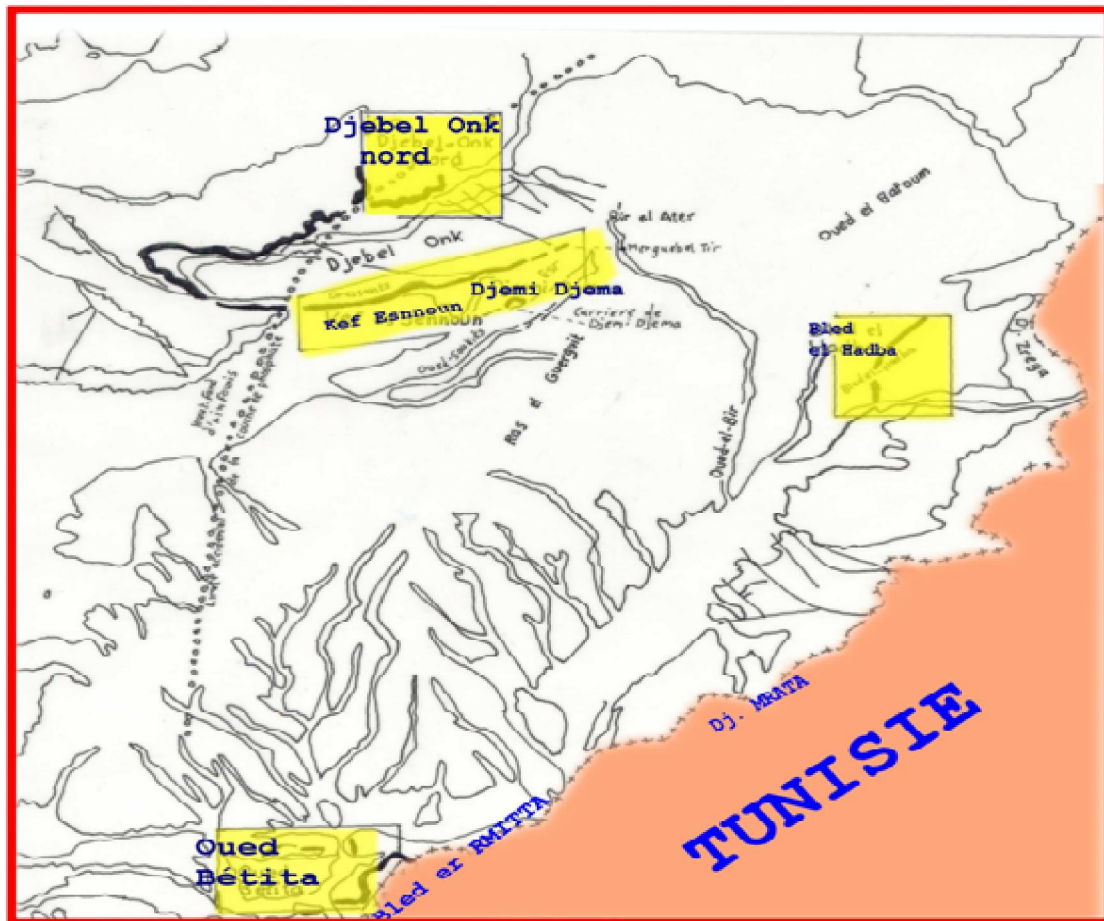


Figure III 1: Situation géographique des gisements de Djebel Onk.

III.2.2. PRELEVEMENT DE L'ECHANTILLON NATUREL.

Le prélèvement a été fait dans des tranchées, sur des lieux actuellement en opération et offrant un bon potentiel minier.

Après le prélèvement de l'échantillon sur le terrain, effectué aussi judicieusement que possible, il s'agit maintenant de traiter par concassage, broyage et quartage, le matériau récolté, de manière à l'amener à l'état satisfaisant de minerai le plus représentatif du phosphate de Djebel Onk (Figure N° III.2).

III.2.3. TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON BRUT.

Conformément au schéma de préparation mécanique proposé à la figure N° III.2 ci-dessous, le minerai a été en premier lieu, concassé puis broyé à sec. Le concassage a été réalisé dans un broyeur à mâchoires, à 200mm de diamètre.

Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur à disques, jusqu'à la classe granulométrique 1 mm, en contrôlant à chaque fois avec un crible.

La fraction de +1 mm de diamètre servira pour la détermination des caractéristiques granulométriques des phosphates de Djebel Onk.

La finition est faite dans un broyeur à mortier d'agate pour obtenir une classe granulométrique comprise entre 80 et 100 microns qui sera retenue pour l'analyse chimique.

Une dernière fraction, beaucoup plus fine, de granulométrie moyenne de 10 à 50 microns sera destinée à la diffractométrie à rayons X.

Les échantillons séchés sont ensuite soumis au quartage, par la technique du « cône » qui consiste à dresser chaque échantillon en tronc de cône sur une feuille de papier, de façon à le diviser en quatre parts. Les quarts opposés sont homogénéisés puis divisés à leur tour en quatre et, ainsi de suite, jusqu'à obtention d'un échantillon représentatif, de poids désiré.

Mais, Il est, plutôt, recommandé d'utiliser un échantillonneur qui permet un quartage plus rapide et très efficace de la masse traitée, conduisant à des échantillons représentatifs aussi homogènes que possible.

On procède, finalement, à la mise en paquets de 200 g étiquetés à des fins d'étude du minerai.

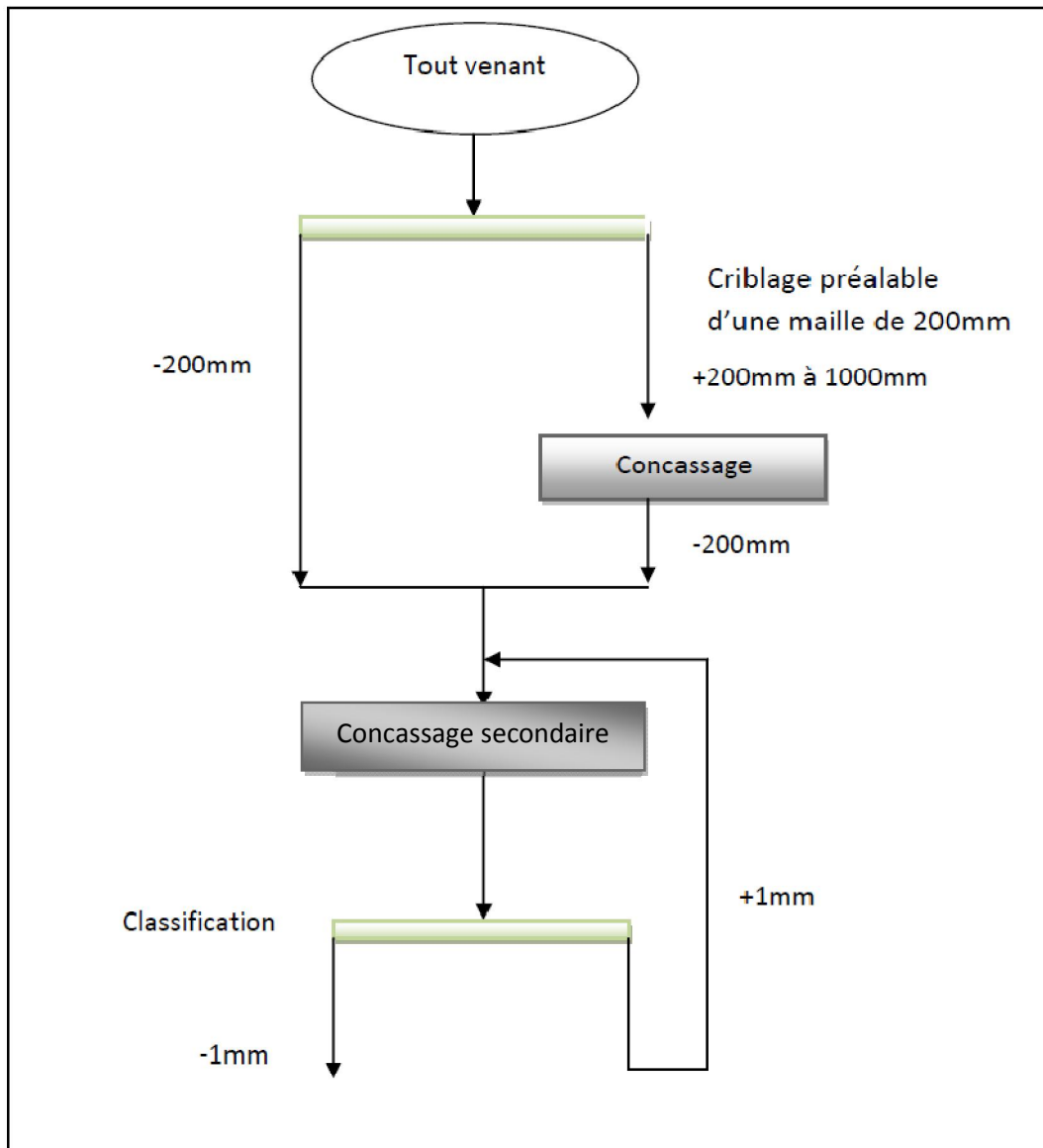


Figure III 2: schéma de préparation mécanique du minerai de phosphate de djebel Onk.

III.3. ETUDE MINÉRALOGIQUE:

L'analyse minéralogique permet d'établir la composition minéralogique de la roche et/ ou du minerai, afin de se renseigner sur ses propriétés.

Elle s'effectue, d'abord à la loupe normale ou à la loupe binoculaire et, ensuite, au microscope polarisant. Il s'agit, en effet, d'identifier les minéraux présents ainsi que leur taille et leur arrangement, les proportions des différents constituants, les pores et fissures.

L'analyse minéralogique peut, également, s'effectuer par diffraction aux rayons X sur un échantillon réduit en poudre. Elle permet, encore, l'identification des minéraux présents et conduit, moyennant interprétation, à une composition semi-quantitative.

III.3.1. CARACTERISTIQUES PETRO-MINÉRALOGIQUES :

Après achèvement des divers traitements effectués sur l'échantillon, depuis la séparation par les liqueurs denses jusqu'aux fractionnements électro-magnétiques [24].

et autres, il faut, maintenant, examiner les minéraux obtenus.

L'observation à la loupe binoculaire ne demande aucune préparation particulière, mais l'examen des minéraux au microscope polarisant nécessite un montage dans un milieu de réfringence convenable permettant si possible la conservation de l'échantillon.

III.3.1.1. FROTTIS

C'est ainsi que se nomment les montages de minéraux en grains.

Montage dans le baume de Canada.

C'est la technique rapide à utiliser pour conserver les frottis. Le *baume de Canada* avec un indice de réfraction $n = 1,54$, est le plus couramment employé.

Le montage des minéraux en grains est d'une pratique au moins aussi délicate que le montage des lames minces et nécessite beaucoup de soins pour obtenir des plaques sans bulles et des minéraux uniformément répartis. La fraction de minéraux montés doit être représentative de l'ensemble à étudier.

III.3.1.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude optique des éléments phosphatés a été réalisée à la loupe ordinaire et à la loupe binoculaire sur des grains observés à sec puis au microscope polarisant sur frottis ou sur des

surfaces polies et des lames minces, confectionnées après induration à la résine des fractions granulométriques[24].

▪ *Examen à la loupe ordinaire et au microscope polarisant :*

Il nous a permis de déterminer la nature des différents composants minéralogiques présents et de préciser, aussi, les caractères morphoscopiques des grains de *fluorapatite*, de formule : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et de *collophanite*, de formule : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, qui représentent les éléments constitutifs essentiels du minerai. Les autres minéraux de cet échantillon qui apparaissent en grains de forme et de grosseur variées, sont représentés en quantités beaucoup plus faibles, par la *dolomite*, espèce minérale formée de carbonate de calcium et de magnésium de formule : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et la *Stilbite-Ca*, minéral du groupe des silicates sub-groupe des tectosilicates de la famille des zéolites, de formule: $\text{NaCa}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}, 30\text{H}_2\text{O}$, d'après Slaughter, M (1970).

▪ *Observation à la loupe binoculaire :*

On remarque que l'échantillon renferme une fraction fine représentée par des grains soit arrondis ou en grains de forme quelconque. Leurs dimensions moyennes varient entre 0,4mm et 0,9mm. Dans cette fraction, la plupart des grains de *fluorapatite* se présentent avec une couleur jaune beige, rarement blanc laiteux ou avec une couleur verdâtre (Figure N°III.3).

La Fraction moyenne se présente avec des grains de *fluorapatite* variant entre 0,9mm et 1,50mm. La majorité des grains montrent des formes allongées soulignées par des arêtes sub-arrondies à sub-anguleuses, rarement arrondies. Certains se présentent en grains de forme globuleuse et en bâtonnets, de couleur jaune-beige et marron, parfois verdâtre.

Le minerai de phosphate est composé par la *matière phosphatique* et une *exogangue*.

La matière phosphatique est formée par un *endogangue* et une association d'une *fluorapatite carbonatée*.

L'endogangue tel que le quartz, l'eau et les matières organiques, représente 5% environ de la matière phosphatique. Il existe aussi de l'aluminium Al, du fer Fe, du magnésium Mg en

quantités notables, des argiles en traces et du sodium Na et du chlore Cl mais à très faible pourcentage.

L'exogangue carbonatée est surtout dolomitique. La calcite est rare.

Dans tous les cas, le ciment est dolomitique (*dolomite*, souvent bien cristallisée en rhomboèdre). Le *quartz*, la *glauconie* (qui est une association de minéraux argileux intermédiaire entre le groupe des micas et le groupe des smectites), ainsi que les *débris osseux* sont partout présents mais en proportions plus ou moins importantes. La *matière phosphatique* est à cristallisation extrêmement fine. Les cristallites ont généralement des dimensions bien inférieures au micron.

L'échantillon brut se présente sous forme de blocs gris, assez friables sous le choc. En l'examinant, on s'aperçoit que la séquence phosphatée débute par un micro conglomérat et se poursuit par un phosphate gris fin.

D'après la grosseur des grains, on distingue :

- un phosphate fin gris clair à *oolithes* (grains mesurant de 0,5 à 2 mm),
- un phosphate moyen (*coprolitique*) gris,
- un phosphate grossier gris clair.

L'ensemble des éléments constitutifs qualitatifs avec leur formule générale donnant la composition minéralogique du minerai de phosphate de Djebel Onk est résumé22 dans le TABLEAU N° III.1, ci-après.

CONSTITUANTS	FORMULES
Phosphate tricalcique	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Carbonate de calcium	Ca CO_3
Dolomite	$\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$
Oxyde de fer	Fe_2O_3
Anhydride Phosphorique	P_2O_5
Sulfate de soude	Na_2SO_4

Quartz	Si O ₂
Alumine	Al ₂ O ₃
Sulfate, fluor et matières organiques	S, F, C

Tableau III 1: *principaux constituants du minerai de phosphate de Djebel Onk.*

Dans l'ensemble la série phosphatée comporte, de haut en bas :

1. *Calcaire à silex* peu phosphaté.
2. Phosphate à *coprolithes* clairs (qui sont des concrétions constitutives des calcaires bio-détritiques résultant de la fossilisation de matières fécales d'invertébrés marins appelées pellets), avec *débris osseux, silex, glauconie*.
3. Phosphate *coprolitique* à grains moyens stratifiés, *glauconie* (association de *minéraux argileux* intermédiaire entre le groupe des micaset le groupe des smectites), calcite.
4. Phosphate fin stratifié à oolithes qui sont des petites structures minérales régulières constituées, lors d'un processus particulier de sédimentation, en lamines concentriques. Une oolithe est composée d'un noyau (nucléus) autour duquel s'est initié le développement concentrique par précipitation chimique (ou biochimique) du carbonate de calcium CaCO₃.
5. Phosphate fin avec de nombreuses traces *ferrugineuses*.

Ces résultats ont, d'ailleurs, été, par la suite, confirmés par l'étude des lames minces et des sections polies.

La Figure N° III.3 ci-dessous montre des grains de *fluorapatite*, provenant du minerai de phosphate de Djebel Onk, qui sont observés au microscope polarisant.

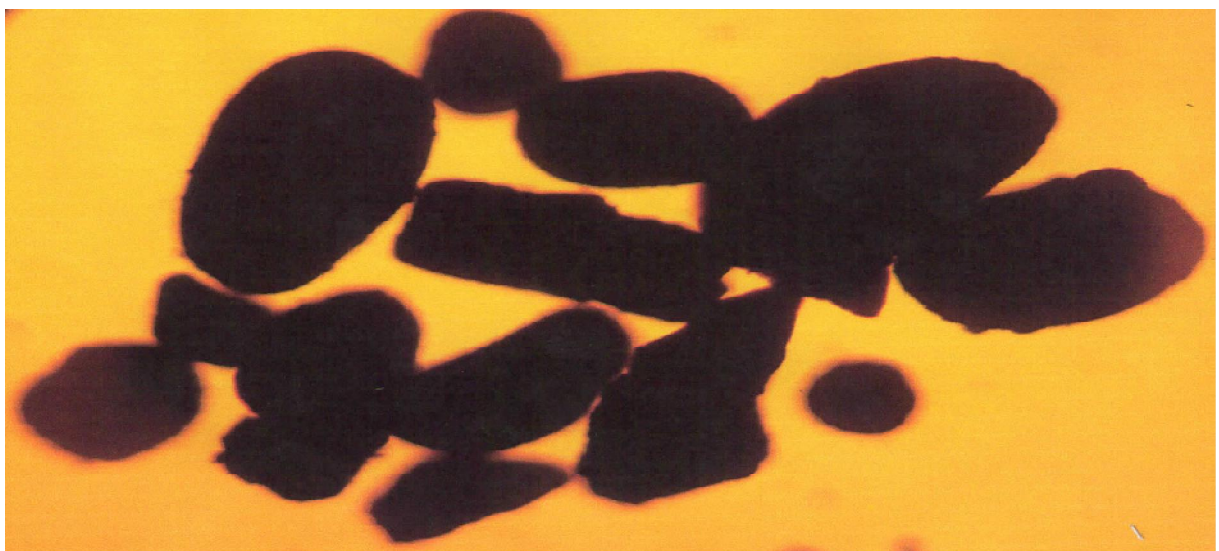
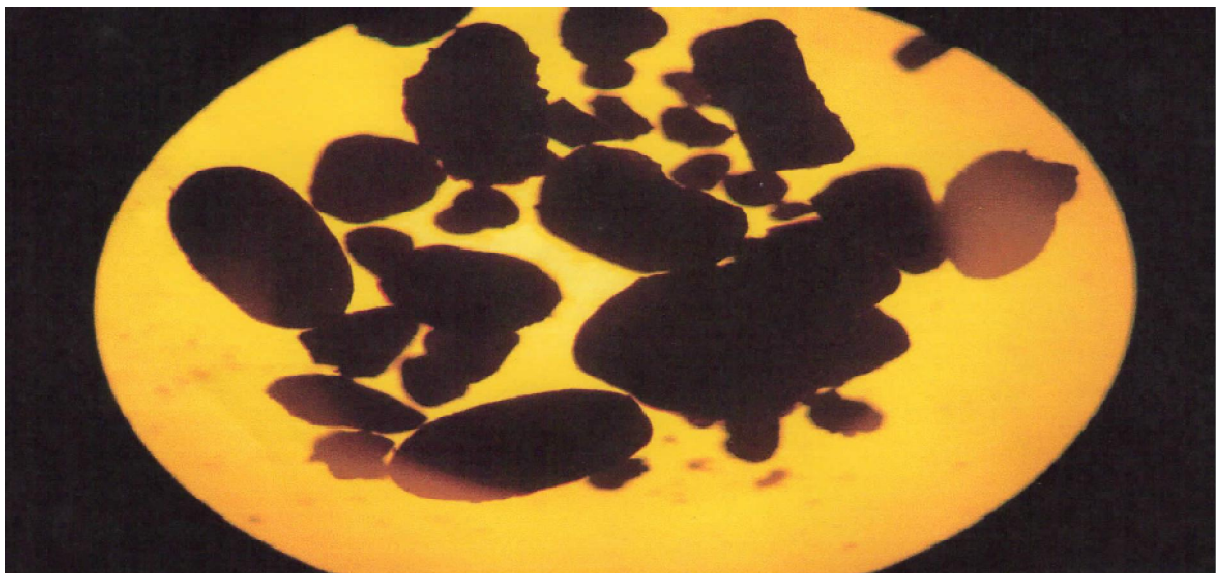
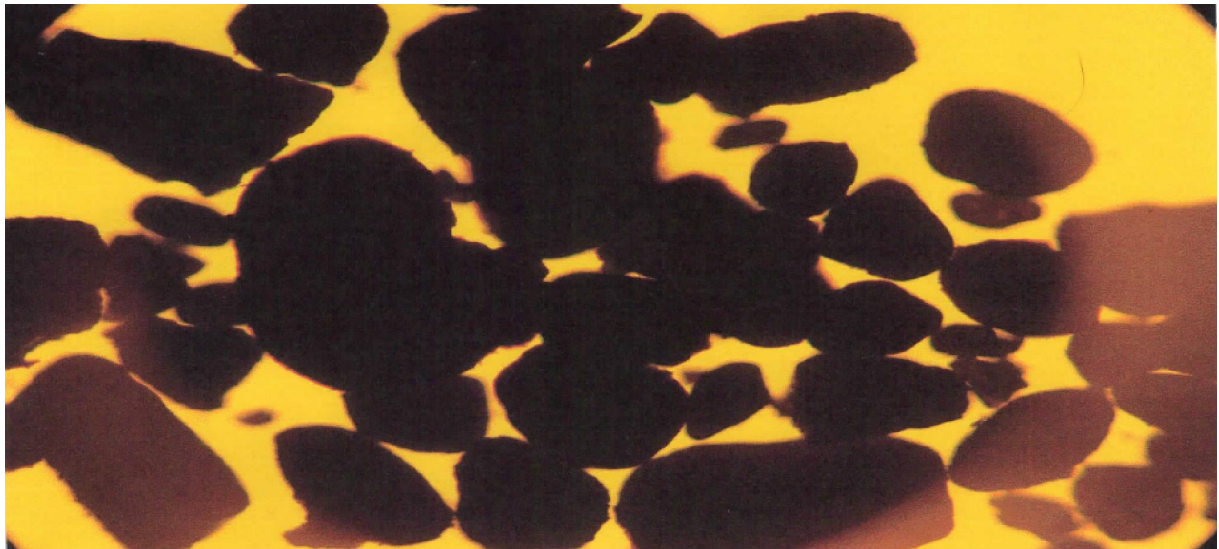


Figure III 3: *grains de Fluorapatite, constituant essentiel du minerai de phosphate de Djebel Onk.*

L'analyse structurale regroupant les principaux résultats expérimentaux obtenus, présentés dans le Tableau N° III.2 ci-dessous, montre la composition pétro-minéralogique du minerai de phosphate de Djebel Onk.

N° ordre	N° ech	Poids en (grs)	Type d'ech.	Collophanite	Fluorapatite	Carbonates	Agrégats	OBSERVATIONS
1	<i>Tout-Venant.</i>	10	<i>Echantillon :</i> PHOSHATE de Djebel Onk. Fraction broyée	10	75	3	12	Les agrégats sont généralement représentés par des débris de fossiles de forme allongée et à terminaisons pointues.

Tableau III 2: *Composition pétro-minéralogique du minerai de phosphate de Djebel Onk.*

III.3.2. ETUDE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Sans qu'il soit utile d'envisager les méthodes de recherche approfondie qui mènent à la connaissance fine de la structure cristalline, des procédés d'examen aux rayons X relativement simples peuvent être couramment appliqués au domaine des minéraux en grains. La technique des diagrammes de poudre de DEBYE- SCHERRER et la diffractométrie, en particulier, lèvent de nombreuses indéterminations et apportent souvent une réponse satisfaisante à bien des questions complexes[25].

III.3.2.1. PRINCIPE

La technique d'analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) est utilisée pour la détermination de la roche totale en donnant le pourcentage semi-quantitatif des minéraux non-argileux et de la fraction extraite des roches sédimentaires, représentée par les minéraux argileux et généralement inférieure à deux microns. Mais tout matériau solide cristallisé peut être soumis à l'investigation par cette technique d'étude (minerais, dépôts, sols, produits de synthèse etc.) pour en déterminer la nature. Cependant, les substances amorphes, dont la composition chimique élémentaire peut être déterminée à l'aide de la Fluorescence X (FX), lui échappent.

Cette technique, basée sur la diffusion d'un faisceau de rayons X monochromatique par les plans réticulaires des cristaux contenus dans l'échantillon selon la loi de BRAGG, utilise pour l'étude des minéraux, la *méthode dite « des poudres »* de Debye- Scherrer.

Le principe de cette méthode consiste à faire tomber sur un petit agrégat de minuscules fragments d'un minéral un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue. Comme ces particules ont toutes les orientations, certains de leurs plans réticulaires se présentent sous l'incidence de BRAGG ; les rayons diffractés qui prendront naissance couvriront, pour chaque famille de plans, la surface d'un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident.

III.3.2.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

✓ BROYAGE DES ECHANTILLONS

Les échantillons durs sont concassés en fragments millimétriques dans un broyeur à mâchoires. Ils sont, ensuite, broyés pendant quelques minutes, dans un broyeur mécanique à mortier d'agate, de façon à être réduits en une poudre dont la granulométrie optimale se situe autour de 10 microns.

✓ PREPARATION DES POUDRES

Avant utilisation de la poudre ainsi obtenue, il convient, encore, de l'affiner à la main au mortier en agate. Son montage se fait manuellement, par simple pression sur un porte-échantillon métallique avec un évidement rectangulaire : L'échantillon est aggloméré par pressage pour obtenir une surface bien plane.

A ce stade de préparation, il faut veiller à une répartition statistique des cristallites ; à cette fin, on travaille sur des poudres polycristallines :

- Si la poudre n'est pas assez fine, la répartition spatiale des plans diffractants n'est pas statistique et l'on peut obtenir des intensités relatives des raies, qui ne sont pas représentatives du minéral en présence.
- Si le minéral présente un ou plusieurs plans de clivage faciles, les grains obtenus par le broyage ont une forme définie. L'agglomération de ces grains tend à les orienter, il en résulte des aberrations dans les intensités relatives des raies enregistrées.

On tend à éliminer ces deux facteurs en travaillant sur des quantités de matières assez grandes, finement broyées et agglomérées par pressage sur une surface légèrement rugueuse. En effet, la pression de la poudre sur une surface rugueuse et sa rotation suivant un axe perpendiculaire à la surface analysée, favorisent la désorientation. Chaque fois que les intensités apparaissent, il est utile de prendre en considération les caractères minéralogiques (clivage, faciès fibreux ...) du minéral.

Le montage goniométrique nécessite, enfin, que l'échantillon soit tangent au cercle de focalisation, aussi, la surface de la poudre doit-elle être bien plane et à la bonne hauteur.

III.3.2.3. APPAREILLAGE

L'identification des phases est réalisée à l'aide d'un diffractomètre de poudres automatique de marque *Pan Analytical*, type X' PERT PRO MPD, comprenant un générateur haute tension, un goniomètre vertical et une baie de mesure à microprocesseur. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur.

✓ CONDITIONS OPERATOIRES

- Générateur fonctionnant sous une tension de 40 KV et une intensité de 30 mA qui alimente un tube à rayons X, type *Radiogene* céramique LFF (Long Fine Focus), à anticathode (anode) en Cuivre,
- Détecteur rapide X' *Celerator multicanaux*,
- Les données analytiques acquises sont, d'abord interprétées, grâce au logiciel X' *PERT DATA COLLECTOR*, équipant le micro-ordinateur Dell P4, qui pilote le diffractomètre *Pan Analytical*, type X'PERT PRO MPD. Elles sont, ensuite, directement stockées sur ce micro-ordinateur Dell P4.
- Il est à noter que sur ces diffractomètres munis de microprocesseurs, la plupart des paramètres d'analyse sont programmables et réglables à volonté, en fonction des besoins.
- Les résultats sont exprimés qualitativement et semi-qualitativement en pourcentage des phases minéralogiques rencontrées.
- L'incertitude des estimations semi-quantitatives des minéraux est de 10% à 20%.

✓ DEPOUILLEMENT DES DIAGRAMMES

La poudre ainsi obtenue est divisée en deux parties, la première, montée sur un porte-échantillon adéquat, servira à l'étude des minéraux non-argileux selon la *méthode des poudres* et la seconde à l'étude des minéraux argileux après extraction de la fraction fine, selon la *méthode des argiles orientées*. Des diffractogrammes sont, alors obtenus à l'aide du diffractomètre à rayons X. Les positions et les intensités de pics observés sont comparés au fichier de référence PDF-ICDD (*Powder Diffraction File – International Center for Diffraction Data*) pour l'identification des phases minéralogiques présentes : Quartz, Calcite, Dolomite, Sidérite, Orthoclases et Plagioclases, Anhydrite, Gypse, Barytine, Pyrite, Hématite etc. et l'utilisation du RIR (*Reference Intensity Ratio*, inclus dans le logiciel de l'appareil), pour l'estimation semi quantitative des phases correspondantes.

La détermination qualitative et semi quantitative des minéraux non-argileux se fait grâce à des étalons binaires préalables. Le complément à cent de la somme des pourcentages de ces minéraux, est représenté par la fraction argileuse et les indosés (matière amorphe,

organique). Les principales raies des minéraux non-argileux extraites du fichier ICDD et rencontrées dans les roches sédimentaires sont données par le tableau suivant :

MINERAUX NON ARGILEUX	PRINCIPALES RAIES (données en angströms)
QUARTZ	3,34
FELDSPATHS	3,19 ; 3,24 ; 3,29
CALCITE	3,03
DOLOMITE	2,88 et 2,89
SIDERITE	2,79
GYPSE	3,06 et 7,57
HEMATITE	2,69
APATITES	2,81 ; 2,80 ; 2,78 ; 2,77 ; 2,70 ; 3,44 ; 3,04 ; 2,68

Tableau III 3: principales raies des minéraux non-argileux extraites du fichier.

Le diffractogramme des poudres de Debye- Scherrer obtenu pour le minerai de phosphate de Djebel Onk, est présenté dans la FIGURE N° III.4 ci-dessous,

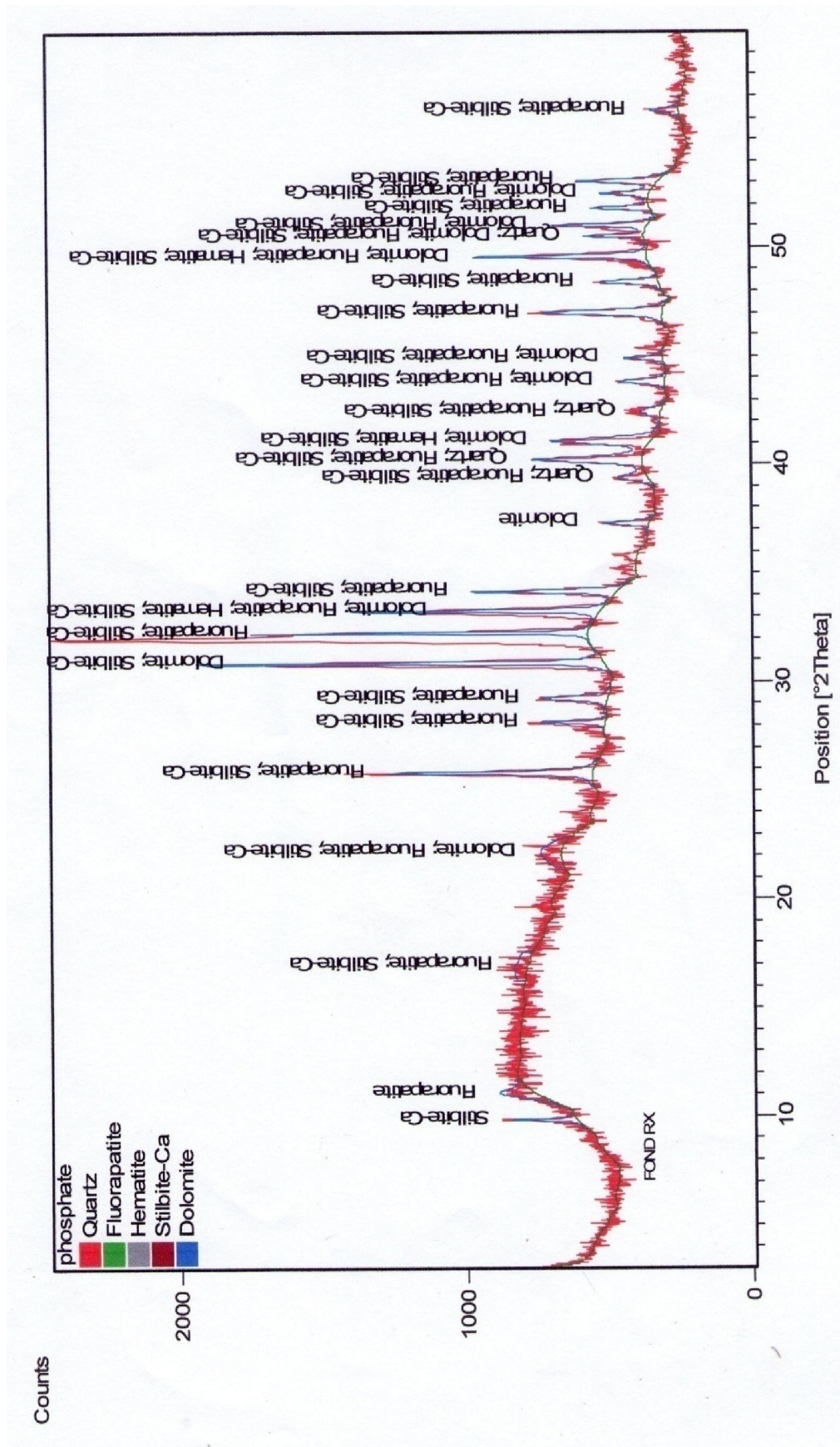


Figure III 4: diffractogramme des poudres de Debye- Scherrer du minerai de phosphate de Djebel Onk.

Ce diffractogramme permet, tout d'abord, de préciser la nature des composants minéraux de l'échantillon de phosphate qui sont en l'occurrence, de la *fluorapatite* (FIGURE N°III.5), comme constituant essentiel du quartz, de la dolomite, de la *stilbite-Ca*, ainsi que de l'*hématite* et de la *calcite* en traces (FIGURE N° III.4).

Eléments minéralogiques		Pourcentage de poids en (%)
<i>Matière phosphatique</i> (fluorapatite carbonatée et endogangue)		80
<i>Exogangue</i>	dolomite	8,5
	calcite	0.5
	Stilbite-Ca	3
<i>Exogangue siliceuse et silicatée</i> (quartz, opale...)		4,5
<i>Divers</i> : (oxy- hydroxydes métalliques, hématite, feral, matière organique...)		3,5
		<i>100</i>

Tableau III 4: composition minéralogique semi- quantitative par diffraction des Rayons X du minerai de phosphate de Djebel Onk.

La composition minéralogique semi- quantitative en pourcentages, obtenue par analyse par diffraction aux Rayons X du minerai de phosphate de Djebel Onk et donnée par le TABLEAU N° III.4, montre une bonne concordance avec les résultats de l'analyse pétro-minéralogique initiale et les complète parfaitement.

III.4. CONCLUSION :

Pour conclure quant à la structure précise du phosphate de Djebel Onk, nous voudrions, en résumé, vous donner un aperçu plus exhaustif de la nature minéralogique de la matière phosphatée :

- Le phosphore est bien l'élément chimique essentiel du minerai, il se présente sous forme minérale ou organique. Mais, Il est essentiellement présent dans les roches sous sa forme minérale ; c'est surtout des minéraux complexes de phosphate calcique ou magnésien. Les espèces minéralogiques les plus importantes des phosphates naturels de Djebel Onk appartiennent à la famille de l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl})$ ou plus exactement au minéral *fluorapatite*. Ce minéral cristallise dans le système hexagonal, groupe spatial $\text{P63/m N}^\circ 176$; ses autres paramètres cristallographiques déterminés par diffractométrie aux Rayons X, sont présentés dans l'annexe B.
- Par altération, ces minéraux se transforment en phosphates aluminocalciques. Dans les processus sédimentaires, ces minéraux s'organisent, selon plusieurs faciès : apatites cristallines, oolithes, nodules, coprolithes, collophanite, débris osseux, agrégats, ...
- Les éléments phosphatés individualisés des minerais sédimentaires en grains, visibles à l'œil nu ou au microscope, se présentent sous de nombreux aspects que l'on peut définir en fonction de leur forme, taille et structure interne. Le phosphate du Djebel ONK est ainsi constitué principalement par de la *fluorapatite carbonatée*, de la *stilbite-ca* et du *quartz* en quantités moins importantes de la *collophanite*, des *oolithes* et des *coprolithes* plus ou moins soudés par un ciment *dolomitique* et la *gangue*. Les *oolithes* ont des dimensions variables de 30 à 200 μ .
- Compte tenu des différences de caractéristiques pétro-minéralogiques des minerais, l'enrichissement peut parfois être limité à quelques opérations très simples. En effet, les gisements peuvent avoir été partiellement altérés ou lessivés. Ces évolutions ont beaucoup de répercussions sur les caractéristiques du minerai, donc à son aptitude à l'enrichissement ; elles peuvent conduire à la dissolution de la gangue carbonatée et à la décalcification des éléments phosphatés, à la formation de phosphate d'alumine ou à la réprécipitation de la matière phosphatée.

CHAPITRE IV

ETUDE PHYSICO -
CHIMIQUE DU MINERAL DE
PHOSPHATE
DE DJEBEL ONK

IV. 1. INTRODUCTION

L'analyse chimique complète, a pour but d'évaluer qualitativement et quantitativement la composition chimique du minéral.

Elle nécessite une mise en solution préalable des constituants de base. Cette opération se fait généralement par voie sèche, en utilisant le fondant approprié. L'attaque de la matière, suivie d'une reprise convenable du produit de fusion par l'eau ou l'acide adéquat, conduit à une solution limpide. Le minimum d'éléments essentiels à déterminer se limite au phosphore, calcium et magnésium, exprimés en oxydes. A ces oxydes peuvent s'ajouter ceux du silicium, de l'aluminium, du sodium, potassium, du soufre, parfois même, la teneur des métaux lourds celle du fluor et du chlore. Dans le cas des minerais de phosphate carbonatés, une attention particulière est, également, réservée au dosage du carbone sous forme d'anhydride carbonique gazeux.

Par la diversité dans la nature et la composition des échantillons souvent mal ou non définie, par l'étendue des domaines de concentrations..., seule, la chimie classique basée essentiellement sur la volumétrie et la gravimétrie, s'avère insuffisante pour l'analyse des minerais. Elle nécessite le concours d'autres techniques physico chimiques instrumentales, beaucoup plus variées, spécifiques voire sélectives, relativement rapides à mettre en œuvre pour doser une ou plusieurs espèces ou éléments dans un nombre limité d'échantillons.

Ainsi, les techniques instrumentales modernes suivantes sont couramment utilisées :

- * La spectrophométrie d'absorption atomique (AAS),
- * La spectrophométrie de fluorescence X (FX),
- * L'émission ou photométrie de flamme,
- * La photolorimétrie UV-VIS, utilisant l'autoanalyseur automatique *Technicon*,
- * Les méthodes électrochimiques comportant les titrages potentiométriques pour le dosage du chlore et l'emploi des électrodes spécifiques sélectives pour la détermination du Fluor .

IV. 2. METHODES CHIMIQUES ET PHYSICO- CHIMIQUES, ET TECHNIQUES INSTRUMENTALES MODERNES:

La composition chimique des populations d'éléments phosphatés a été déterminée, selon les méthodes chimiques classiques et physico-chimiques courantes, ainsi qu'avec les techniques instrumentales courantes

IV.2.1. Méthodes chimiques classiques[26], [27].

L'analyse quantitative par chimie classique (Annexe A) des constituants essentiels a concerné :

- *L'Alumine Al_2O_3* : l'aluminium donne avec l'indicateur aluminon un complexe coloré à pH égal à 4, 7.
- *L'oxyde de Fer Fe_2O_3* qui a été déterminé par complexométrie: Le fer total est dosé sous forme de fer ferrique Fe^{3+} . Le fer ferreux Fe^{2+} est oxydé en fer ferrique Fe^{3+} par l'acide nitrique HNO_3 . En présence d'acide sulfosalicylique $C_7H_{10}O_8S$, les ions ferriques Fe^{3+} produisent une coloration rouge. La complexation de ces derniers à l'acide éthylènediaminetétraacétique EDTA induit la disparition de la couleur rouge.
- La *chaux CaO* , déterminée par complexométrie qui consiste en la complexation des ions Ca^{2+} par l'acide éthylènediaminetétraacétique EDTA, en présence de triéthanolamine et d'un indicateur coloré, en milieu alcalin, à pH égal à 12.
- Les *sulfates SO_3* qui ont été dosés par méthode gravimétrique: Précipitation du soufre oxydé à l'état d'ions sulfate SO_4^{-2} , sous forme de sulfate de baryum $BaSO_4$ et pesée du précipité obtenu.

- La *silice* qui a été insolubilisée dans l'acide chlorhydrique en présence de gélatine sous forme de SiO₂; Elle a fait ensuite l'objet d'un dosage gravimétrique par volatilisation fluorhydrique.
 - L'*humidité* et la *perte au feu PAF* sont déterminées suivant les normes AFNOR, relatives à l'évaluation des minerais et des roches silicatées.
- * L'*humidité* est, d'abord, obtenue en prenant la différence de poids d'environ 100 g d'échantillon, avant et après séchage à l'étuve pendant 4 heures à 110°C.

Elle est donnée par la formule :

$$\% \text{ humidité} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100$$

P₁ Le poids en grammes de l'échantillon avant séchage.

P₂ Le poids en grammes de l'échantillon après séchage.

La valeur calculée du taux d'humidité pour le minerai de Djebel Onk est 2,80 %.

* La *perte au feu PAF* s'effectue sur 1 g de produit calciné à 1000 °C, pendant deux (2) heures. Elle comprend essentiellement l'eau d'hydratation ainsi que l'anhydride carbonique CO₂ provenant de la décomposition des carbonates et de la combustion des matières organiques.

La valeur obtenue de la perte au feu PAF pour le minerai de Djebel Onk est 14,18 %.

Les résultats expérimentaux de l'analyse par chimie classique du Tout-venant de phosphate de Djebel Onk, sont résumés dans le tableau N° IV.1., ci-dessous :

ELEMENTS CHIMIQUES	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	PAF	Humidité
Teneurs en %	3,45	3,50	0,62	0,74	43,95	14,18	2,80

Tableau IV 1: *Analyse par chimie classique des principaux constituants du minerai brut de Djebel Onk.*

IV.2.2. TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES INSTRUMENTALES[28].

L'analyse quantitative par les méthodes physico-chimiques[29] courantes (Annexe A), des constituants chimiques essentiels a concerné la :

IV.2.2.1. METHODE COLORIMETRIQUE VANADOMOLYBDIQUE.

L'anhydre phosphorique (P_2O_5) a été analysé par colorimétrie (Annexe A). En effet, en milieu acide, les ions phosphoriques donnent avec les ions vanadiques et molybdiques un complexe phosphovanadomolybdique jaune, utilisable pour la détermination colorimétrique du phosphore.

Cette méthode a été, d'abord, acceptée par l'AFNOR en 1964 comme projet puis retenue, par la suite, comme norme. Connue sous le nom de méthode « KITSEN et MELLON », elle est, d'ailleurs, celle dont nous utilisons le principe pour la détermination colorimétrique automatique de l'anhydride phosphorique P_2O_5 , à l'aide de l'auto analyseur automatique *Technicon*.

◆ Principe

- Formation d'un complexe jaune entre les ions phosphoriques vanadiques molybdiques ;
- Détermination spectrophotométrie automatique à l'aide de l'auto analyseur *TECHNICON*, de la teneur en anhydride phosphorique P_2O_5 .

◆ Attaque acide

Attaque perchlorique courante (annexe A)

◆ Réactifs

- 1) Acide nitrique HNO_3 = 1.38 mg/ml (d =1.38, 65% en poids) ;
- 2) Acide perchlorique $HClO_4$ = 1.61 mg/ml (d =1.61, 70% en poids) ;
- 3) Réactif vanado-molybdique.

◆ Préparation du réactif vanado-molybdique

Mélanger dans l'ordre et en proportion égales les trois solutions :

- Solution A :

Préparer 2000 ml d'une solution contenant un volume d'acide nitrique et deux volumes d'eau distillée.

- Solution B :

Dissoudre 5g de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans 500 ml de l'eau distillée bouillante.

Ajouter 40 ml d'acide nitrique et compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée, après refroidissement.

- Solution C :

Dissoudre 100 g de molybdate d'ammonium ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans 1500 ml de l'eau bouillante et compléter à 2000 ml par l'eau distillée chaude.

◆ Préparation de la solution étalon d'anhydride phosphorique**- Solution mère de concentration 10 mg/ml en P_2O_5**

Préparer la solution étalon mère à partir de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (phosphate monoammonique) ou KH_2PO_4 (phosphate monopotassique), sécher à 105 °C pendant 2 heures.

Peser 19,174 g de KH_2PO_4 déjà séché et l'introduire dans une fiole jaugée de 1000 ml avec l'eau distillée.

- Solutions étalons filles

A partir de la solution étalon mère, préparer alors sept solutions étalons filles de la façon suivante :

Dans une série des fioles de 500 ml, introduire les volumes de solution mère respectivement : 5, 10, 15, 20, 25 et 30 ml.

Dans toutes les fioles, ajouter 15 ml d'acide nitrique, compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée ensuite homogénéiser. Elles correspondent selon l'attaque perchlorique à des teneurs en anhydride phosphorique (P_2O_5) suivantes : 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35%.

◆ Appareillage

- Matériel courant de laboratoire ;
- Auto Analyseur automatique *Technicon*, équipé d'un manifold pour le dosage de l'anhydride phosphorique et muni d'un filtre de 430 nm.

Faire passer les solutions étalons et les solutions à analyser dans l'appareil et déterminer les concentrations en % P_2O_5 en fonction des densités optiques pour une longueur d'onde de 430 nm.

La teneur obtenue pour l'échantillon de tout-venant de Djebel Onk est **de 27,36 % en anhydride phosphorique (P_2O_5)**.

IV.2.2.2. ABSORPTION ATOMIQUE ET EMISSION DE FLAMME.

La *spectrométrie d'absorption atomique* (AAS) et la *photométrie de flamme* (Annexe A) sont parmi les plus importantes techniques instrumentales modernes dont nous disposons, pour l'analyse quantitative élémentaire d'une grande diversité de minerais. Elles imposent que les mesures soient faites à partir d'un échantillon transformé à l'état d'atomes libres.

La plupart des spectromètres modernes sont mixtes (*Absorption- Emission*) et fonctionnent avec le même appareillage, suivant l'une ou l'autre de ces méthodes, bien que le principe des mesures soit très différent.

➤ *Spectrophotométrie d'absorption atomique.* [30]

▪ Principe

Tous les dosages spectrophotométriques qui s'appuient fondamentalement sur la loi de *Beer et Lambert*, donnent la concentration déduite de la mesure de l'absorption de lumière par les atomes restés à l'état fondamental, lorsqu'ils sont soumis au rayonnement d'une source lumineuse convenable.

Les analyses effectuées par cette technique concernent la :

- ✓ Détermination de la teneur en magnésium dans une solution d'essai par spectrométrie d'adsorption atomique en présence de l'oxyde de lanthane ou du chlorure de lanthane,
- ✓ Détermination des métaux lourds en traces dans le minéral.

- **Réactifs**

- Acide chlorhydrique HCL concentré $d = 1,19$; 37% en poids.
- Acide fluorhydrique HF concentré.
- Acide nitrique HNO₃ concentré.
- Solution étalon mère de 1g/litre de magnésium.
- Solution étalon fille de 100 mg/litre en magnésium (prélever 50 ml de solution mère, à compléter avec de l'eau distillée dans une fiole de 500 ml).
- Tampon spectrochimique au lanthane : Peser 58,64 g de (La₂O₃) et le dissoudre dans une fiole jaugée d'un litre, puis lentement et avec précaution, ajouter 250 ml d'acide chlorhydrique concentré après dissolution ajuster et jauger avec de l'eau distillée.
- Solutions étalons mères de 1g/litre et filles de 100 mg/litre en métaux lourds.

- **Gamme d'étalonnage**

Dans une série des fioles de 100 ml, ajouter successivement 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml de la solution fille puis 2 ml d'oxyde de lanthane et 2 ml d'acide chlorhydrique dans chaque fiole ajuster aux traits de jauge avec de l'eau distillée.

Ce volume correspond à : 0.5 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l et 3 mg/l en magnésium.

- **Appareillage**

- Matériel courant de laboratoire

- Spectrophotomètre d'absorption atomique, muni d'une lampe à cathode creuse de longueur d'onde de 285,2 nm pour le dosage du magnésium et d'un brûleur air-acétylène.

- Installation d'air comprimé.

- Bouteille Acétylène.

- **Mode opératoire**

- * Pour le MAGNESIUM

- ✓ Prélever 5 ml de la solution d'attaque perchlorique ou nitro-chlorhydrique dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 2 ml de lanthane et 2 ml d'acide chlorhydrique concentré, ajuster la fiole à 100 ml et passer au spectrophotomètre.

- * Pour les METAUX LOURDS

- ✓ Prendre une pesée de 0,5 gr dans des godets en téflon + 10 ml HCL cc (pour attaquer les métaux) + 10 ml HF (pour évaporer la silice) puis chauffer jusqu'à évaporation à sec.
 - ✓ Ajouter 10ml HCL+ 5ml HNO₃ (pour oxydation), évaporer à sec puis ajouter 10 ml HCL (pour dissoudre les sels).
 - ✓ Chauffer jusqu'à dissolution et transvaser dans des fioles de 250 ml et jauger avec de l'eau distillée.
 - ✓ Bien mélanger, avant de passer au spectrophotomètre.

- **PHOTOMETRIE DE FLAMME.[31]**

C'est une technique particulière de la *spectrométrie d'émission* utilisant la flamme comme mode d'excitation. Les mesures par *photométrie de flamme* sont faites, soit à partir des

spectromètres d'absorption atomique à brûleur utilisés source éteinte, (Ce qui a été le cas pour nous, lors de l'analyse de notre échantillon de phosphate de Djebel Onk), soit à partir de *photomètres à flamme* qui sont des appareils beaucoup plus simples.

▪ Principe

L'émission de flamme est une émission lumineuse où on mesure l'intensité des radiations émises par la fraction des atomes passée à l'état excité par simple effet thermique. L'énergie développée est moindre, mais elle reste encore suffisante pour exciter le spectre atomique de certains éléments.

La méthode consiste, donc, à pulvériser dans une flamme d'acétylène, de protoxyde d'azote, de butane ou d'hydrogène, une solution contenant les éléments à doser, généralement, des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Toutefois, il convient de remarquer que si les dosages des premiers s'effectuent avec une relative facilité, leur émissibilité étant peu perturbée par certains autres ions, il n'en est pas de même pour les seconds. Les éléments en solution sont ainsi portés à une température relativement élevée. La lumière émise par la flamme est dispersée par un réseau et on observe dans l'appareil un spectre comportant un petit nombre de raies caractéristiques. L'intensité lumineuse de la radiation est déterminée au moyen d'une cellule photo-électrique. La méthode est rapide, chaque dosage ne demandant que quelques minutes, mais elle exige un étalonnage préalable long et délicat. La précision est de l'ordre de 0,1%. Les analyses effectuées par cette technique sont, la détermination des oxydes de sodium Na_2O et de potassium K_2O .

• Réactifs

- Acide chlorhydrique HCL concentré $d = 1,19$; 37% en poids,
- Acide fluorhydrique HF concentré,
- Acide sulfurique H_2SO_4 concentré.

• Mode opératoire

- ✓ Peser 0,1 gr de minéral dans des capsules en platine + 15 ml HF (pour évaporer la silice) + 10 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 1:1 puis porter à sec,

- ✓ Refroidir, ajouter 20 ml HCL 1-1 préparé avec de l'eau distillée,
- ✓ Chauffer à feu doux jusqu'à dissolution totale et transvaser dans des fioles de 200 ml avec de l'eau distillée chaude,
- ✓ Laisser refroidir puis jauger, bien mélanger et passer au spectromètre.

Les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N° IV.2., ci-dessous :

Métal	Générateur de radiation	Longueur d'onde [nm]	Flamme	Teneurs en métaux Lourds % ou ppm
Pb	Lampe à cathode creuse	283,3	Air / C ₂ H ₂	10 ppm
Mn	Lampe à cathode creuse	279,5	Air / C ₂ H ₂	40 ppm
Cd	Lampe à cathode creuse	228,8	Air / C ₂ H ₂	15 ppm
Cu	Lampe à cathode creuse	324,7	Air / C ₂ H ₂	25 ppm
Zn	Lampe à cathode creuse	213,9	Air / C ₂ H ₂	150 ppm
Cr	Lampe à cathode creuse	357,9	Air / N ₂ O	18 ppm
Ni	Lampe à cathode creuse	232,0	Air / N ₂ O	20 ppm
Ag	Lampe à cathode creuse	232,0	Air / C ₂ H ₂	02 ppm
Co	Lampe à cathode creuse	240,7	Air / N ₂ O	30 ppm
Mg	Lampe à cathode creuse	285,2	Air / C ₂ H ₂	1,88%
Na	Photométrie de flamme	589,0	Air / C ₂ H ₂ ou Butane	1,09 %
K	Photométrie de flamme	766,49	Air / C ₂ H ₂ ou Butane	0,10 %

Tableau IV 2: Conditions opératoires et dosages des métaux lourds en traces, du magnésium, du sodium et du potassium par Absorption Atomique.

Notre travail d'identification du minerai de phosphate ne peut être vraiment finalisé que par la mise en œuvre d'une technique particulière, la *Fluorescence X* (FX). Elle a, effectivement, un créneau d'utilisation privilégié qui la distingue des autres méthodes et en fait, parallèlement, un outil complémentaire très important. C'est sous ce double aspect de spécificité du domaine d'utilisation et de complémentarité vis-à-vis de *l'absorption atomique* (AAS), de *l'émission UV* ou de la *photométrie de flamme* que sera décrite, brièvement, puis appliqué la *Fluorescence X*.

IV.2.2.3. Spectrométrie de Fluorescence X[32].

La *Fluorescence X*, méthode d'analyse non destructive, exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

. Principe :

La *Fluorescence X*, émission secondaire de rayons X, repose sur l'analyse de photons de très courte longueur d'onde correspondant à des grandes énergies (plusieurs dizaines de KeV). Ces photons résultant de transitions entre niveaux électroniques internes des atomes dont l'énergie est toujours bien définie, quel que soit l'état physique et chimique de l'élément, il n'est, donc, plus nécessaire de vaporiser la matière pour l'analyse par *fluorescence X* qui peut, alors, être faite directement sur des solides ou des liquides.

❖ Protocole expérimental

L'appareil de marque Philips type 1410 comprend deux parties :

- ✓ Une source d'excitation qui provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'échantillon,
- ✓ Un détecteur et un analyseur de rayonnement qui identifient les raies composant le spectre.

L'analyse par *fluorescence X* s'effectue lorsque les échantillons sont à l'état massif sous un vide primaire qui améliore nettement la précision des mesures. Elle consiste à mesurer

l'intensité de fluorescence de l'élément et à la positionner sur une droite de calibration tracée à partir de la mesure d'étalons appropriés.

- **PREPARATION DES ECHANTILLONS.**

Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés mais seule la méthode de la *perle au borax* fréquemment utilisée au laboratoire, sera traitée ici.

15 à 100 mg de minerai prélevés et pesés, sont mélangés au fondant tétraborate de lithium contenant 15 % d'oxyde de lanthane La_2O_3 , qui est employé comme alourdisseur. Une machine de préparation de *perles* appelée PERL'X permet d'effectuer automatiquement les diverses phases de la préparation de l'échantillon :

- ✓ Fusion du mélange dans un creuset chauffé par haute fréquence. La fusion élimine les effets granulométriques et minéralogiques. L'alourdisseur La_2O_3 réduit de la matrice pour les éléments légers.³
- ✓ Coulée du verre fondu, étiré dans une coupelle de platine servant de moule, pour obtenir un disque de 15 mm de diamètre seulement (la perle).

La « *perle* » est transférée puis chargée dans le spectromètre.

- **ETALONS**

La granulométrie et la nature des minéraux influent sur le rayonnement de fluorescence X, ce qui nécessite d'avoir des étalons de composition voisine. Une quarantaine d'étalons naturels servent de référence pour l'analyse élémentaire.

- **DOSAGES DES ELEMENTS MAJEURS**

La mise au point des dosages est une opération très délicate dans la mesure où elle exige la maîtrise de nombreux paramètres (effets de matrice, effets inter éléments...). Elle repose, essentiellement, sur une préparation appropriée (perles) et sur la conception d'un programme d'analyse complexe qui tient compte de tous les facteurs analytiques.

Un dosage quantitatif comporte les nombreuses étapes suivantes :

- ✓ Choix de la raie pour chaque élément à analyser sur les spectres d'analyses qualitatives,

- ✓ Calibration de l'angle de chaque élément,
 - ✓ Choix des matériaux de références (standards) certifiés selon la composition des échantillons à analyser,
 - ✓ Choix du fondant convenable et de la valeur adéquate du rapport échantillon sur fondant,
 - ✓ Assemblage des données du programme de préparation approprié sur la *perleuse* PERL'X,
 - ✓ Préparation des perles des standards sélectionnés et des échantillons inconnus à analyser, en utilisant le rapport Ech/Fondant et le programme de la *perleuse* choisis,
 - ✓ Assemblage des données du programme analytique comprenant les différents éléments chimiques pré sélectionnés,
 - ✓ Assemblage des données du fichier de standards de calibration comportant l'identification de chaque standard ainsi que les concentrations chimiques de chaque élément exprimées sous forme d'oxydes,
 - ✓ Mesures des intensités spectrométriques, correspondant aux perles des standards de calibration, selon le programme précédemment établi,
 - ✓ Calibration des courbes en utilisant des facteurs de correction et en exploitant le modèle de calcul existant dans le logiciel intégré dans l'appareil,
 - ✓ Mesures des intensités spectrométriques, correspondant échantillons puis vérification de la reproductibilité des résultats,
 - ✓ Mesures des intensités spectrométriques, correspondant aux des échantillons inconnus à analyser.
- **Eléments analysés**

Les dix principaux éléments chimiques majeurs et mineurs, entrant dans la composition du minerai de phosphate de Djebel Onk ont ainsi été déterminés par cette méthode, selon leur teneur sous forme d'oxydes, en l'occurrence : Si, Al, P, Ca, Mg, Na, K, Fe, S, Mn.

L'ensemble des résultats obtenus à l'aide de l'analyse par fluorescence X sont rassemblés dans le Tableau N° IV.3., ci dessous :

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO
%	3,45	0,74	26,64	43,68	1,80	0,89	0,07	0,64	3,54	0,005

Tableau IV 3: *Analyse complète des principaux constituants chimiques du minerai de phosphate de Djebel Onk.*

- **AVANTAGES ET LIMITES**

En tant que technique totalement non destructive, la fluorescence X présente le précieux avantage de pouvoir, en cas de nécessité, réanalyser l'échantillon, plusieurs années après sa préparation. Les étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une bonne reproductibilité de l'analyse.

En outre, c'est une méthode simple, très rapide, permettant de doser simultanément un grand nombre d'éléments chimiques, avec une grande précision. Cependant, les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne pouvant pas être analysés par fluorescence X, nous avons, donc, dû recourir à une autre technique pour la détermination de l'anhydride carbonique CO₂ dans les phosphates.

IV.2.2.4. DOSAGE DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE CO₂ (PAR LE CALCIMETRE DE BERNARD).

L'importance de la connaissance de la teneur en *dioxyde de carbone* CO₂, dans les échantillons de phosphate carbonatés de Djebel Onk, a nécessité, au niveau du laboratoire du département Génie minier, à l'ENP, la mise au point préalable d'une méthode particulière d'analyse du *gaz carbonique* CO₂, utilisant le « *Calcimètre* de BERNARD ».

◆ *Principe*

Un *Calcimètre* permet de mesurer le volume de *gaz carbonique* CO₂ dégagé par action de l'acide chlorhydrique HCl sur le *carbonate de calcium* CaCO₃ d'un échantillon de sol ou de roche. L'attaque du phosphate par l'acide chlorhydrique, étant réalisé en récipient fermé, on

mesure, ensuite, le volume gazeux dégagé. Le dégagement éventuel d'hydrogène sulfuré est empêché par addition de sulfate de cuivre.

◆ **Réactifs**

- 1) Acide chlorhydrique HCl en solution à 50% en volume,
- 2) Sulfate de cuivre CuSO_4 anhydre ,
- 3) Etalons : carbonate de calcium pur et sec.

◆ **Appareillage :**

- UnAppareil de mesure du dégagement gazeux (*calcimètre* de BERNARD).



Figure II.4: *Calcimètre de BERNARD de laboratoire.*

Nous avons monté notre propre *calcimètre* de BERNARD au laboratoire de l'ENP, au moyen de :

- une fiole d'attaque à fond plat type erlenmeyer, forme poire de 150ml ;
- Des tubes à hémolyse de 5ml .(65*13 mm) ;
- Des billes de verre (diamètre 4mm) ;
- UnThermomètre ;
- Un chronomètre ;

- Une Pince en bois ;

◆ **Mode opératoire**

- Peser une masse convenable d'échantillon broyé (en général 1 g) qu'on introduit dans une fiole - poire sèche,
- Placer dans cette fiole 10 à 12 billes de verre,
- dans des tubes d'hémolyse, mettre 5ml de solution contenant du sulfate de cuivre CuSO_4 , de l'acide chlorhydrique HCl et de l'eau distillée H_2O . introduire le tube à hémolyse dans la fiole contenant l'échantillon, sans renverser le liquide.



- Incliner la fiole pour verser le contenu des tubes à hémolyse sur l'échantillon,
- Abaisser le réservoir pour maintenir le liquide à peu près au même niveau dans le tube mesureur et dans le réservoir,
- Agiter la fiole, sans interruption, jusqu'au moment où le niveau du liquide dans le tube mesureur ne varie plus,
- Laisser refroidir sans agiter,
- Noter de cinq (5) en (5) cinq minutes la température et le volume dégagé ; lorsque la température est égale à la température initiale, noter le volume, en prenant soin d'amener le liquide au même niveau dans le réservoir et dans le tube mesureur.

Calculs

Utilisation de la table de calcul :

F : coefficient de proportionnalité, calculé à partir de la température $t^\circ\text{C}$ et de la pression p mm de mercure Hg à l'équilibre.

V : volume gazeux dégagé, en millilitres.

La masse m d'anhydride dégagé, en milligrammes est : $m = 10 F V$ avec

E = masse de la prise d'essai, en gramme.

m = masse d'anhydride carbonique contenue dans la prise d'essai en milligrammes.

La teneur en anhydride carbonique $\% \text{CO}_2$ est égal à :

$$\%CO_2 = m/1000*100/E = 0,1*m/E.$$

$$\%CO_2 = 0,1*m /E = F*V/E$$

T°C \ p mmHg	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
735	0.1765	0.1757	0.1749	0.1741	0.1731	0.1721	0.1715	0.1705	0.1696	0.1688
740	0.1777	0.1769	0.1761	0.1753	0.1743	0.1735	0.1725	0.1717	0.1708	0.1700
754	0.1790	0.1782	0.1774	0.1766	0.1755	0.1747	0.1737	0.1729	0.1721	0.1712
750	0.1803	0.1795	0.1787	0.1777	0.1768	0.1760	0.1751	0.1742	0.1734	0.1725
755	0.1814	0.1806	0.1797	0.1789	0.1780	0.1772	0.1764	0.1754	0.1744	0.1735
760	0.1827	0.1819	0.1810	0.1801	0.1791	0.1783	0.1774	0.1765	0.1756	0.1747
765	0.1840	0.1832	0.1823	0.1815	0.1805	0.1796	0.1787	0.1778	0.1768	0.1758
770	0.1851	0.1843	0.1834	0.1826	0.1817	0.1808	0.1800	0.1791	0.1781	0.1771

Tableau IV 4: Les valeurs utilisées pour calculer le % de CO₂ en fonction de la température et de la pression

La teneur trouvée pour l'échantillon de tout-venant de Djebel Onk est de **8,38 % d'anhydride carbonique CO₂**, ce qui confirme bien la nature fortement carbonatée du minerai.

IV.2.2.5. METHODES ELECTROCHIMIQUES.

➤ La potentiométrie.

La mesure des potentiels redox ou de leurs variations fait l'objet de *la potentiométrie*. C'est une méthode électrochimique d'analyse qui consiste à mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes dont l'une est le plus souvent à un potentiel constant et connu E_{ref} (électrode de référence). De cette façon on mesure le potentiel de la deuxième électrode E_{ind} (électrode indicatrice). La différence de potentiel mesuré est :

$$E = E_{ind} - E_{ref}$$

En pratique on ne travaille guère qu'à intensité nulle. Le potentiel est alors le potentiel d'équilibre donné par l'équation de *NERNST*:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ref}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Avec E_{ind} = potentiel redox de l'électrode indicatrice. F = Faraday (96500 cb).

E_{ref}° = potentiel normal de électrode de référence. n = Nombre d'élect. Échangés.

$[\text{Ox}]$ = activité de l'oxydant.

$[\text{Red}]$ = activité du réducteur.

R = constante des gaz parfaits. T = Température absolue en °K (degrés Kelvins)

- Les deux électrodes sont reliées entre elles par un millivoltmètre de grande résistance pour que l'intensité du courant parcourant le circuit soit pratiquement nulle.

Deux variantes de la potentiométrie sont importantes, pour l'analyse électrochimique, la potentiométrie directe et les titrages potentiométriques.

IV.2.2.5.1. Les titrages potentiométriques

❖ *PRINCIPE*

Dans ce cas, on suit la variation du potentiel en fonction du volume d'un titrant versé. La potentiométrie est associée à la volumétrie et sert comme méthode de détection du point équivalent. Ces titrages potentiométriques permettent, alors, d'obtenir des résultats plus exacts et plus précis, mais au bout d'un temps ^{beaucoup} plus long que la potentiométrie directe.

Les réactions lors du titrage, sont évidemment les mêmes qu'en volumétrie classique. La seule différence est le mode de détection du point équivalent. En volumétrie classique on détecte le point équivalent, par exemple, par un changement de coloration d'un indicateur ou d'un réactant. Par contre, en potentiométrie, en suivant la variation du potentiel, le point équivalent correspond au point d'inflexion de la courbe de titrage.

Pour qu'un titrage potentiométrique soit possible, il est nécessaire que :

- La réaction de titrage doit être stœchiométrique,
- Il doit exister une électrode donnant un potentiel correspondant à la concentration de l'une des espèces ioniques prenant part à la réaction,
- L'équilibre entre la solution et l'électrode indicatrice doit s'établir rapidement.

La technique de titrage potentiométrique est applicable à une grande variété de réactions : acide – base, redox, précipitation, complexation.

❖ *Protocole expérimental*

Le choix de l'électrode indicatrice dépendant de la nature des ions à détecter, seules sont satisfaisantes les électrodes d'argent ou de mercure dont la réponse est rapide.

❖ ***TITRAGE POTENTIOMETRIQUE DU CHLORE PAR PRECIPITATION***

Le dosage du chlorure Cl^- en solution est, ainsi, réalisé par ajout de nitrate d'argent $AgNO_3$ (0,1N), à l'aide d'une électrode d'argent.

Mode opératoire

- Préparer 250 ml de nitrate d'argent $AgNO_3$ (0,1N) dans une fiole jaugée,
- Peser une masse appropriée d'échantillon qui correspond à environ 20 ml de nitrate d'argent $AgNO_3$ (0,1N),
- Le dissoudre à sec par attaque sulfurique avec reprise dans de l'acide nitrique HNO_3 ,
- Diluer à 150 ml dans de l'eau distillée puis doser avec du nitrate d'argent $AgNO_3$ (0,1N), en étapes de 1 ml pour trouver le point d'équivalence.
- Faire trois (3) essais précis en étapes de 0,1ml dans la zone de virage.
- Tracer la courbe mV en fonction de ml $AgNO_3$ (0,1N) puis déterminer le point d'équivalence du chlorure Cl^- .

❖ **COURBE DE TITRAGE AVEC DETERMINATION DU POINT D'EQUIVALENCE**

Dans un titrage, le problème est naturellement de caractériser le point auquel les espèces réagissantes sont présentes en quantités équivalentes. Ce point d'équivalence coïncide avec le

point d'inflexion de la courbe de titrage. Pour obtenir cette courbe de titrage qui a une forme caractéristique, avec un saut plus ou moins brutal autour du point d'équivalence, on trace le potentiel de l'électrode en fonction du volume de titrant ajouté v .

Si la pente de la courbe de titrage au voisinage du point d'équivalence est très forte, le volume du titrant correspondant est facile à déterminer. Si la pente est plus faible, on détermine ce point d'équivalence par la méthode dite des « tangentes » qui consiste à mettre deux tangentes parallèles à la courbe puis tirer à mi-distance des deux tangentes une droite parallèle à celle-ci. Le point d'intersection de cette droite avec la courbe de titrage représente le point d'équivalence.

la courbe de titrage potentiométrique donne une *teneur en chlore CL de 0,050%*.

IV.2.2.5.2. DOSAGE DE FLUORURE A L'AIDE D'UNE ELECTRODE SPECIFIQUE AU FLUORURE[33].

❖ THEORIE

Ce dosage de fluorure F^- est un exemple de la potentiométrie directe. Le potentiel mesuré est fonction de la concentration en fluorure F^- dans la solution.

L'électrode indicatrice sensible au fluorure est une électrode avec une membrane d'un cristal en LaF_3 qui sépare la solution interne de l'échantillon. Dans ce cristal, les ions fluorure F^- peuvent aisément se déplacer entre les espaces lacunaires du réseau. Une lacune du réseau à la surface du cristal accepte uniquement F^- . Les autres ions sont exclus par leur taille, leur forme ou leur charge. La solution interne contient $NaCl$ et NaF de concentration bien définie. Cette électrode spécifique au fluorure plonge dans la solution à concentration en F^- à déterminer (solution externe) et est reliée électriquement à une électrode de référence externe au calomel. Elle est calibrée au moyen de solutions connues.

Pour la mesure du potentiel, il faut un mV- mètre avec une indication à 0,1 mV près. La précision est limitée par la reproductibilité des conditions de mesure, surtout de la température, de l'agitation et de la dérive du mV- mètre. Il est nécessaire de thermostatiser toutes les solutions à la même température, parce que la pente de l'électrode est fonction de la température. L'électrode spécifique au fluorure F^- permet la mesure de F^- de 10^{-1} à 10^{-6} mole / l. La limite de détection, donnée par la solubilité de la membrane d'un cristal en LaF_3 ,

est de l'ordre de 10^{-6} mole / l, soit 0,01 ppm. Le temps de réponse est de l'ordre de 1 – 3 minutes.

- **Matériel et réactifs**

MATERIEL :

- Un mV- mètre avec une résolution à 0,1 mV,
- Une électrode spécifique au fluorure,
- Une électrode de référence au calomel,
- Un agitateur magnétique avec barreau en téflon,
- Des récipients de 100 ml en plastique.

REACTIFS :

- Solution-étalon de F^- (solution mère), 10^{-1} ou 1M NaF:
A partir de la solution mère, préparer des solutions étalons allant de 10^{-1} à 10^{-5} mole / l qui seront toutes conservées dans des flacons en plastique.
- Tampon acétate 1M : CH_3COOH 1M + 50% KOH jusqu'à pH = 5.
A une solution d'acide acétique 1 M, ajouter lentement et en agitant une solution de KOH à 50% jusqu'à pH = 5.

MODE OPERATOIRE

✓ CONDITIONS OPERATOIRES :

Pour éviter des mesures erronées, il convient de remplir les conditions suivantes :

- Ne pas toucher l'extrémité sensible de l'électrode avec les doigts pour éviter le dépôt de graisse sur la membrane de cristal.
- Après chaque mesure, rincer l'électrode avec de l'eau distillée et sécher soigneusement avec un papier filtre.
- Avant la mesure, rincer si possible les électrodes avec la solution d'échantillon.
- Pour assurer la reproductibilité en effectuant une série de mesures, utiliser chaque fois les mêmes conditions d'agitation et attendre qu'un potentiel constant soit atteint.
- Tenir compte de l'influence de la température de la solution à mesurer sur le potentiel d'électrode.

✓ PREPARATION DES SOLUTIONS D'ETALONNAGE

Prélever exactement 20ml de solution étalon et 20ml de solution tampon dans un bécher en plastique de 100ml et bien mélanger.

✓ ETALONNAGE DE L'APPAREIL ET DES ELECTRODES

Commencer la mesure avec la solution la plus diluée. Attendre jusqu'à ce que le potentiel ne varie plus. (Pour des concentrations 10^{-5} mole / l, il est parfois nécessaire d'attendre 30 minutes avant d'obtenir la lecture finale.)

✓ MESURE DES CONCENTRATIONS EN FLUORURE F^- DANS LES ECHANTILLONS

- Pipeter 20ml de solution à analyser et 20 ml de la solution tampon dans un bécher en plastique et mélanger. Plonger les électrodes dans la solution et mesurer le potentiel.
- Tracer la courbe $E = f(pF^-)$ sur du papier semi-logarithmique. En déduire la concentration en F^- .

La teneur du fluor F^- , déduite de la courbe, est de 3,70%.

IV.3.1. Détermination de la composition moyenne du tout-venant.

A l'issue de l'analyse physico-chimique du minerai de phosphate, nous allons, tout d'abord, déterminer la teneur moyenne des principaux constituants de l'échantillon de tout-venant de Djebel Onk, qui est obtenue en faisant la moyenne des teneurs de chaque élément chimique du minerai, analysé par différentes méthodes.

L'ensemble des résultats, donnant pour chaque composant chimique essentiel du tout-venant sa teneur moyenne calculée, est regroupé dans le TABLEAU IV.5., ci-dessous :

ECHANT	% P_2O_5	%TPL	%MgO	% CO_2	%CaO
Tout venant (MOYEN)	27.36	59.78	1.88	8.38	43.74

Tableau IV 5: Détermination des teneurs moyennes des principaux éléments chimiques du minerai tout-venant de Djebel Onk.

CHAPITRE V

**CARACTERISATION
GRANULOMETRIQUE DU
MINERAI
DE PHOSPHATE DE
DJEBEL ONK**

V.1. INTRODUCTION :

La séparation des éléments phosphatés et autres minéraux est parfois réalisable, en pratique, tout simplement par des coupures granulométriques, grâce au fait que les teneurs de certaines fractions granulométriques sont suffisamment élevées.

Ainsi, pour de nombreux minerais d'Afrique, du Moyen-Orient..., les éléments phosphatés se trouvent, pour l'essentiel, dans un intervalle granulométrique relativement étroit (par exemple de 50 à 800 microns) où les éléments de la gangue sont peu abondants ; ces derniers de nature quartzreuse, alumineuse, carbonatée ou argileuse, se concentrent dans les fractions plus fines ou plus grossières.

Ce classement granulométrique est parfois réalisable à sec (criblage, sélection pneumatique) mais le plus souvent en voie humide, mettant en œuvre divers types d'appareils (cribles, hydro cyclones, hydro classificateurs, ...). La voie humide permet, en outre, d'abaisser la teneur en chlore, parfois trop élevée, des minerais sédimentaires.

La vitesse et le taux de décomposition du phosphate brut dépendent, également beaucoup, de sa granulométrie. Les particules du minerai, de dimensions allant de 30 à 40 microns, réagissent à grande vitesse lors de l'attaque, par contre, celles de 80 à 100 microns, ont une très petite vitesse de réaction [15], [16].

V.2. TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON BRUT DE DJEBEL ONK :

Pour préparer l'échantillon à analyser, on appliquera le procédé habituel de préparation mécanique déjà proposé à la FIGURE N° III.2, sur un prélèvement de 120 kg dans le stock de phosphate brut récupéré de Djebel Onk avant concassage, de manière à arriver à un échantillon représentatif final de 1 mm pesant un kilo (1kg), destiné à l'analyse granulométrique. Pour la détermination granulochimique du minerai de Djebel Onk, nous effectuerons, aux échantillons de chaque tranche granulométrique, une finition dans un broyeur à mortier en agate, de façon à obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 80 et 100 microns, destinée à l'analyse chimique des principaux constituants du phosphate.

V.3. ETUDE DE LA FINESSE DES POUDRES

V.3.1. INTRODUCTION

La finesse d'un échantillon en poudre est généralement étudiée à partir d'une analyse granulométrique consistant à évaluer la proportion pondérale de chaque fraction granulométrique de minerai. Elle peut être, également déterminée, par la mesure de la surface spécifique (ce qu'il ne nous a pas été possible de réaliser en raison de l'indisponibilité du matériel adéquat comme, par exemple, d'un analyseur de surface, utilisant la méthode B.E.T (BRUNAUER, EMMETT et TELLER) relative à l'adsorption physique des gaz).

V.3.2. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Les principales méthodes de détermination granulométriques, nombreuses et variées, sont généralement classées en cinq catégories, à savoir : la sédimentation, le tamisage, les méthodes optiques, les méthodes électriques et la centrifugation.

V.3.2. 1. Principe de la méthode

Les techniques d'analyse granulométrique les plus couramment utilisées sont la sédimentation et le tamisage.

- La sédimentation :

Les méthodes de sédimentation sont basées essentiellement sur la variation de la vitesse de chute des particules suivant leur dimension. Elles sont régies par la loi De STOCKES. On peut citer la pipette d'ANDREASEN, la pipette du TYPE ROBINSON, la BALANCE DE MARTIN.....

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le temps nécessaire à la mesure. C'est pourquoi, nous avons finalement choisi pour notre travail, la technique de tamisage, présentée ci-dessous :

- Le tamisage :

Il existe des méthodes de tamisage mécanique ou à balayage pneumatique, par voie humide ou sèche. Elles sont habituellement réservées pour les particules de grandes dimensions qui admettent pour limites inférieure environ 80 microns.

V.3.2.2. Technique expérimentale

Pour préparer l'échantillon à analyser, on a utilisé le procédé habituel de quartage, sur un prélèvement de 120 kg dans le stock de phosphate brut récupéré de Djebel Onk avant concassage, de manière à arriver à un échantillon représentatif final pesant un kilo (1kg). La répartition du phosphate dans les différentes classes granulométriques du minerai fait appel à l'analyse granulométrique qui est définie au moyen d'une série de tamis (normes AFNOR) d'ouverture nominale entre les fils comprise entre 2mm à 0,08 mm. Cette séparation granulométrique a été réalisée par tamisage, par voie sèche. Le matériel utilisé est une tamiseuse à vibration verticale et un jeu de 10 tamis aux normes AFNOR. La durée du tamisage est de quinze (15) minutes.

❖ Représentation des graphes et discussion des résultats expérimentaux obtenus.

Après chaque tamisage successif, nous avons pesé le refus cumulé (%) de chaque tamis, le poids de chacun d'eux représentant la masse d'une classe granulométrique. Le rendement pondéral R_p (%) de chaque classe est ensuite déduit en faisant le rapport de la masse du refus cumulé (%) à la masse totale pourcent.

Classe en mm	Poids en g	Rendement pondéral R%
>2	065,60	06,56
2-1,25	043,70	04,37
1,25-1	023,80	02,38
1-0,8	036,30	03,63
0,8-0,2	520,00	52,00
0,2-0,16	145,90	14,90
0,16-0,125	051,70	05,17
0,125-0,1	024,10	02,41
0,1-0,08	025,20	02,52
<0,08	063,50	06,35
Alimentation	1000	100

Tableau V 1: Rendement pondéraux R_p (%) dans les dix classes granulométriques.

Les résultats obtenus sont donnés par le TABLEAU N° V.1., ci-dessus, et représentés dans la FIGURE N° V.1., ci-dessous, sous forme d'un histogramme qui présente la distribution en poids % de minerai, dans chacune des dix classes granulométriques.

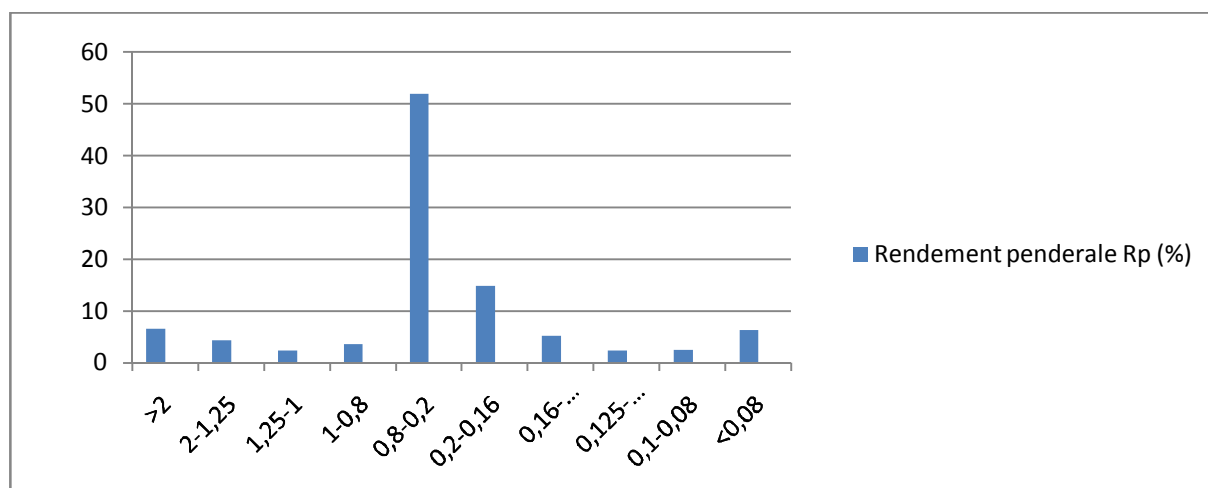


Figure V 1: Histogramme de la distribution en poids % de minerai dans chacune des dix classes granulométriques (mm).

Il ressort, de l'examen direct de l'histogramme, que la grande majorité de phosphate de l'échantillon de Djebel Onkest localisée dans une zone granulométrique allant de 0,8 mm à 0,16 mm, suivant les deux fractions (-0,8 , +0,2mm) et (-0,2, +0,16 mm) qui titrent respectivement 52% et 14,90% de taux de rendement pondéral R_p .

La courbe suivante, FIGURE N° V.2., ci-dessous, déterminée à partir du TABLEAU N° V.2., concerne l'étude de la répartition granulométrique du minerai, déterminée à partir du calcul du refus cumulé (%) et du passant cumulé (%).

La valeur initiale du refus cumulé (%) de la première classe granulométrique est égale à celle donnée dans la colonne du premier rendement pondéral R_p (%).

La valeur du refus cumulé (%) de chaque classe suivante, est obtenue par addition de la valeur du refus cumulé (%) calculée précédemment, avec celle du rendement pondéral R_p (%) de la classe granulométrique correspondante et, ainsi de suite...

Les valeurs du passant cumulé (%) de chaque classe granulométrique sont directement déduites par différence du nombre cent pourcent (100%) avec celles des refus cumulés (%) de la fraction correspondante.

Classe en mm	Poids		Refus cumulé %	Passant cumulé %
	En Grammes (Gr)	Rendement ponderal R_p %		
>2	065,60	06,56	6,56	93,44
2-1,25	043,70	04,37	10,93	89,07
1,25-1	023,80	02,38	13,31	86,69
1-0,8	036,30	03,63	16,94	83,06
0,8-0,2	520,00	52,00	68,94	31,06
0,2-0,16	145,90	14,90	83,53	16,47
0,16-0,125	051,70	05,17	88,7	11,30
0,125-0,1	024,10	02,41	91,11	08,89
0,1-0,08	025,20	02,52	93,63	06,37
<0,08	063,50	06,35	99,98	00,2
Alimentation	1000	100	100	000

Tableau V 2: Composition granulométrique (%) du minerai de phosphate tamisé.

Les différents résultats ainsi calculés, donnant la composition granulométrique du phosphate de Djebel Onk, sont regroupés dans le tableau N° V.2., ci-dessus. Ils sont, encore, représentés dans la FIGURE N° V.2 ci-dessous, qui rassemble dans un même graphe, les deux courbes cumulatives du refus cumulé (%) et du passant cumulé (%), en fonction de la classe granulométrique (mm) du minerai.

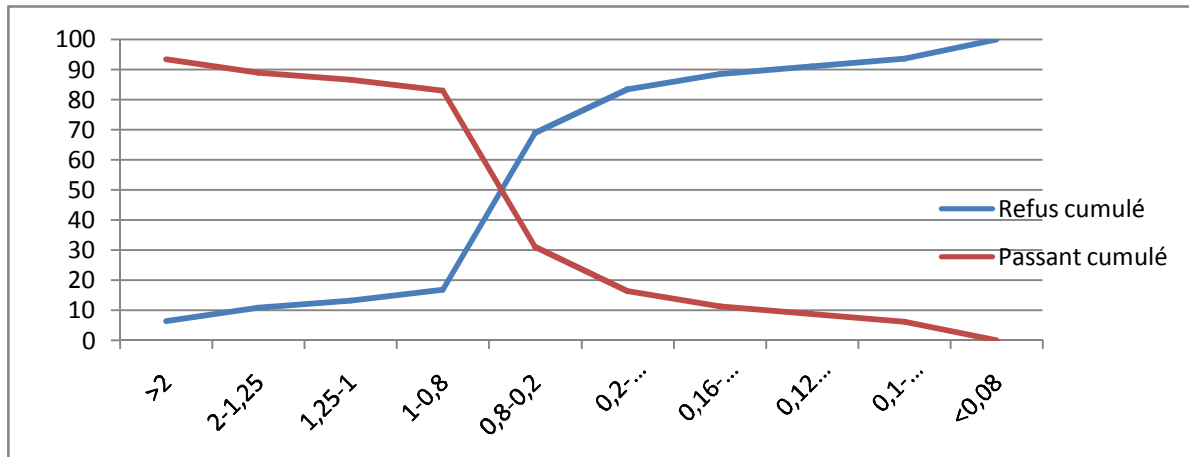


Figure V 2: Répartition granulométrique (%) du minerai phosphaté de Djebel Onk.

Celles-ci montrent une certaine dispersion dans la composition du minerai. Nous remarquerons, également, la finesse particulière du phosphate de Djebel-Onk.

V.3.3. ANALYSE GRANULOCHIMIQUE

V.3.3.1. DEFINITION

Faisant suite au procédé de classification, cette analyse détermine qualitativement et quantitativement les constituants chimiques du minerai au sein de chaque fraction granulométrique, en mesurant pour chacune d'elles, aussi bien son taux d'enrichissement que d'appauvrissement en éléments valorisables, avant et après fragmentation.

V.3.3.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les dix classes obtenues par séparation granulométrique, après finition au mortier en agate, sont analysées par les techniques instrumentales modernes (Annexe A), afin de déterminer dans chaque fraction, les teneurs des principaux constituants du minerai de phosphate de Djebel Onk.

Classe (mm)	Rendement ponderal R_p %	%P ₂ O ₅	% TPL	%CO ₂	%CaO	%MgO
>2,00	06,56	20,58	44,97	12,66	43,46	4,3
2,00-1,25	04,37	22,00	48,07	12	45,14	4,1
1,25-1,00	02,38	22,12	48,33	10,03	44,86	3,05
1,00-0,80	03,63	24,18	52,83	9,65	47,39	2,66
0,8-0,20	52,00	27,92	61,01	6,74	44,58	0,98
0,20-0,16	14,90	26,24	57,33	8,06	44,02	1,93
0,16 -0,125	05,17	22,51	49,18	11,18	44,86	3,62
0,125 -0,10	02,41	20,07	43,85	13,97	39,82	4,88
0,10-0,08	02,52	18,65	40,75	15,45	41,78	5,06
<0,08	06,35	17,75	38,78	13,64	38,97	5,11
Alimentation <i>(Teneur moyenne)</i>	100	27,36	59,78	8,38	43,74	1,88

Tableau V 3: Analyses chimiques, dans chaque fraction granulométrique, des principaux constituants du minerai phosphaté de Djebel Onk.

TPL= triple phosphate lime (phosphate tri calcique) % TPL= % P₂O₅ X 2, 185

Les quantités en pourcents de % P₂O₅, % CO₂, %CaO et %MgO de chacune des différentes classes analysées physico-chimiquement, sont présentées dans le Tableau N° V.3.ci-dessus, et représentées dans la FIGURE N° V.3.ci-dessous, sous forme d'un histogramme regroupant les teneurs des principaux constituants chimiques, dans chaque tranche granulométrique du minerai phosphaté de Djebel Onk.

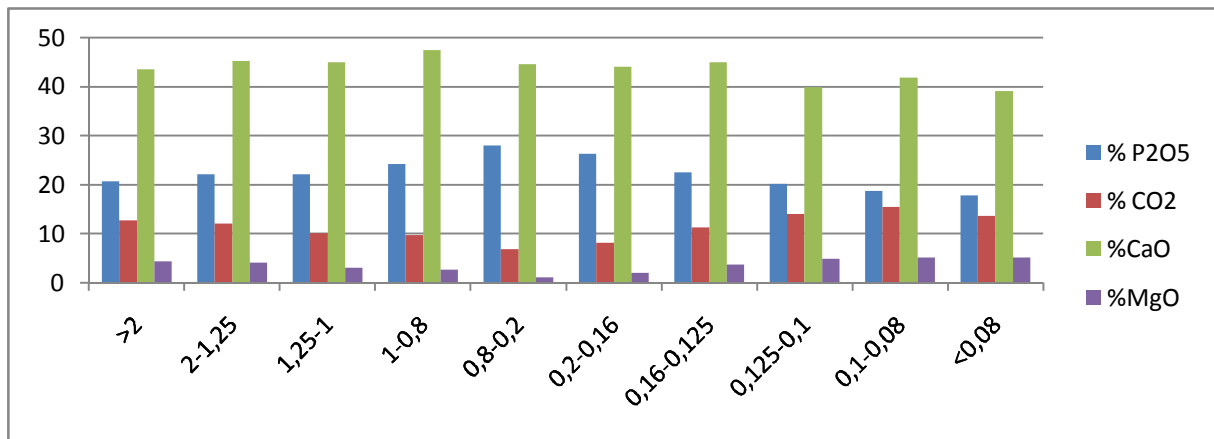


Figure V 3: Histogramme des teneurs chimiques (%) des principaux constituants de chaque classe granulométrique (mm) du minerai de Djebel Onk.

V.3.3.3. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. L'examen des valeurs numériques portées dans le TABLEAU N° V.3., montre que toutes les fractions granulométriques supérieures à 1,25 mm et celles inférieures à 0,125 mm, ne présentent pas de grand intérêt. Atravers cette analyse, nous remarquons, en effet, que la matière phosphatique du minerai se limite essentiellement aux cinq classes: (-1,25, +1mm) ; (-1, +0,8 mm) ; (-0,8, +0,20 mm) ; (-0,20, +0,16mm) ; (-0,16, +0,125mm), en raison de leurs teneurs élevées en P₂O₅ qui varient de 22,12% à 27,92 %, dans ces fractions. Tout ce qui est supérieur à 1,25 mm, est un mélange de coprolithes et d'agglomérats formés par des petits oolithes englobés dans un ciment dolomitique. Les particules fines inférieures à 0,125 mm renferment des argiles, de la calcite, des débris osseux...
2. En se référant à l'histogramme de la FIGURE N° V.3., nous constatons, également, que les teneurs chimiques (%) des principaux constituants du minerai de Djebel Onk évoluent d'une classe granulométrique à une autre, de manière irrégulière.
3. La FIGURE N° V.4., donnantci-dessous, l'histogramme de variation du % de TPL en fonction de l'ouverture de la maille, présente un maximum de phosphate à 61,01 % de TPL, dans la classe (-0,8, +0,20 mm), pour une granulométrie inférieure à 1 mm.

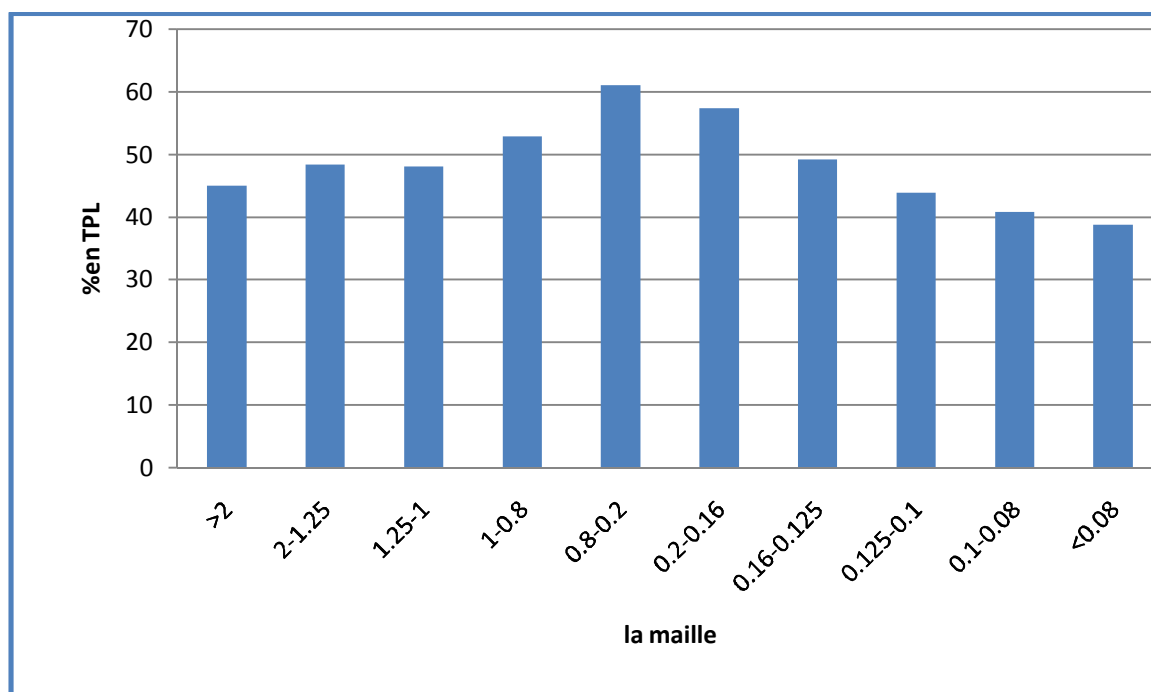


Figure V 4: Histogramme de variation du % de TPL en fonction de l'ouverture de la maille, du minerai phosphaté de Djebel Onk.

Le TABLEAU N° V.4., ci-dessous, résume les différents pourcentages de récupération des principaux constituants dans chaque tranche granulométrique du minerai de Djebel Onk.

Classe (mm)	Rendement ponderal R_p (%)	% Recuperation P_2O_5	% Recuperation CO_2	% Recuperation CaO	% Recuperation MgO
>2	06,56	5,33	9,44	6,48	12,95
2-1,25	04,37	3,80	5,96	4,48	8,22
1,25-1	02,38	2,08	2,71	2,42	3,33
1-0,8	03,63	3,47	3,98	3,91	4,43
0,8-0,2	52,00	57,36	39,85	52,65	23,39
0,2-0,16	14,90	15,14	13,38	14,60	12,93
0,16-0,125	05,17	4,60	6,57	5,27	8,59
0,125-0,1	02,41	1,91	3,83	2,18	5,40
0,1-0,08	02,52	1,86	4,43	2,39	5,86
<0,08	06,35	4,45	9,85	5,62	14,90
TOTAL	100	100	100	100	100

Tableau V 4: Détermination des pourcentages (%) de récupération des principaux constituants dans chaque tranche granulométrique du minerai phosphaté de Djebel Onk.

4. L'examen des diverses valeurs numériques portées dans le TABLEAU N° V.4., fait ressortir clairement que la récupération pour tous les éléments, dans chaque tranche

granulométrique du minerai phosphaté de Djebel Onk, est maximum, uniquement, dans la classe (-0,8, +0,20 mm), avec respectivement, pour les quatre constituants principaux P_2O_5 , CO_2 , CaO et MgO , un pourcentage de récupération, de 57,36%, 39,85%, 52,65% et 23,39%.

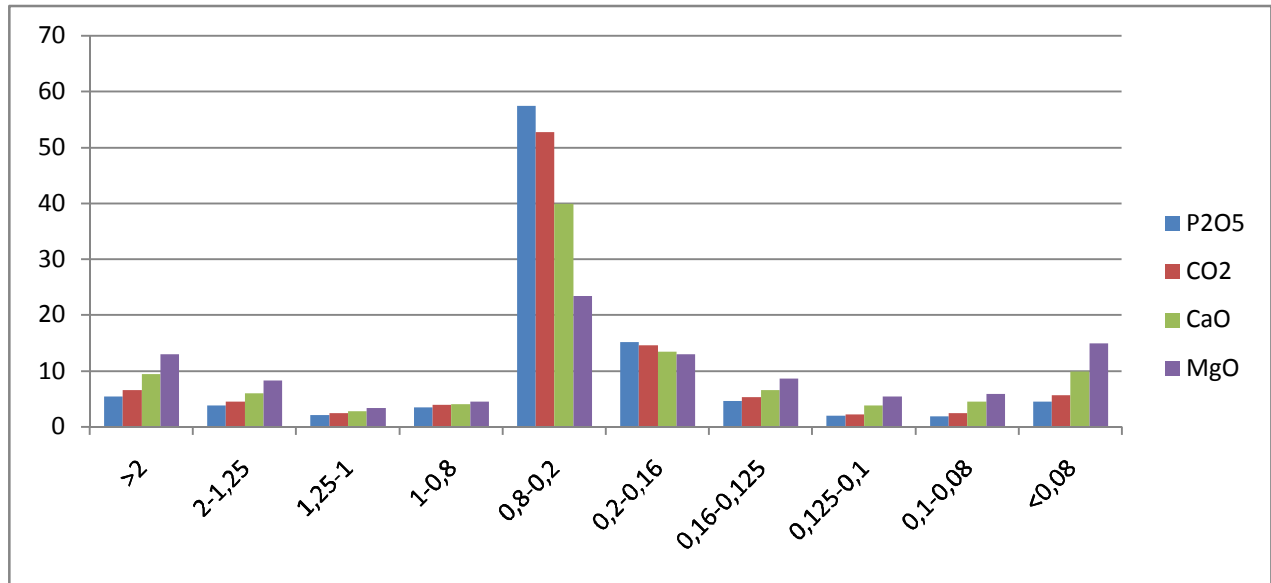


Figure V 5: Histogramme des pourcentages (%) de récupération des principaux constituants, dans chaque tranche granulométrique, du minerai phosphaté de Djebel Onk.

Cet important résultat a, d'ailleurs, été, largement, confirmé en observant, l'historgramme des pourcentages (%) de récupération donné par la FIGURE N° V.5. ci-dessus.

V.4. CONCLUSION

En conclusion, tout bon procédé pour le traitement de valorisation des phosphates nécessite, préalablement, la connaissance de la granulométrie du minerai, c'est pourquoi, nous allons, désormais, conserver, dans toute la suite de nos essais, exclusivement, les coupures intéressantes, comprises entre 0,80 et 0,20 mm, en broyant nos échantillons, jusqu'à atteindre la fraction inférieure à 1mm. Ainsi, nous sommes assurés, d'une part, de préserver la tranche de pourcentage élevé en TPL, allant de 61,01% à 57,33%, et d'autre part, de procéder, dans cette zone convenable, à la libération optimale de la plupart des particules gênantes, du minerai de phosphate de Djebel Onk.

TROISIEME PARTIE:

ENRICHISSEMENT DU MINERAI DEPHOSPHATE DE DJEBEL ONK

Préambule :

**CRITERES DE CHOIXDES METHODES DE
VALORISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE.**

REFLEXION PRELIMINAIRE SUR LES POSSIBILITES DE VALORISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

PR.1. INTRODUCTION

Outre des considérations d'ordre commercial, la nécessité de l'enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk, s'appuie essentiellement sur la connaissance de sa nature qui le rend non directement utilisable. Pour cela, nous allons, tout d'abord, inventorier et considérer toutes les méthodes d'enrichissement convenables, susceptibles de guider voire de faciliter notre choix de procédés, en nous basant, essentiellement, sur des critères importants et indispensables.

PR.2. POSSIBILITES D'ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE DJEBEL ONK

Du point de vue valorisation, seules nous intéressent les impuretés, les plus abondantes et présentant des possibilités pratiques d'élimination. En fait, dans tous les minerais, on trouve en proportions variables de l'un à l'autre, les principales impuretés suivantes :

Argiles : Après dispersion, elles peuvent être éliminées par séparation granulométrique au voisinage de 50 μ soit par voie sèche : dépoussiérage, soit par voie humide : lavage à l'eau.

Quartz : Le quartz peut être plus ou moins mécaniquement lié aux éléments phosphatés et donc plus ou moins facile à éliminer par flottation ou par séparation électrostatique.

Carbonates : Ce sont des carbonates de chaux et de magnésie qui peuvent, également, être plus au moins liés aux éléments phosphatés ; la liaison peut être alors, non seulement mécanique mais aussi physico-chimique. La flottation ou la séparation électrostatique ne permettent d'éliminer que les carbonates présents sous forme de grains bien individualisés. La calcination, au contraire, détruit la quasi-totalité des carbonates. Les carbonates, constituant une impureté particulièrement nuisible, il convient donc de l'éliminer en priorité, avant même les argiles et le quartz.

Les Matières Organiques : Elles se présentent dans les gisements sédimentaires en quantités plus ou moins importantes. La substance organique gêne l'attaque chimique, colore les produits finis et perturbe la cristallisation de l'acide phosphorique ; de plus, elle complique considérablement la préparation. Autant que possible, la teneur en substance organique ne doit excéder 1%.

Les Halogènes : le Fluor et le Chlore liés chimiquement à l'apatite sont préjudiciables à la transformation des concentrés et ne peuvent être séparés par un traitement mécanique ni même pas au moyen d'une Calcination.

L'humidité : L'humidité du produit marchand n'est pas vraiment un composant nuisible. Elle est plutôt une charge inutile entraînant des frais de transport superflus. Pour cette raison, la teneur en eau ne doit pas excéder 4%.

La connaissance de la granulométrie des concentrés destinés à la transformation est importante, pour étudier l'effet de la broyabilité qui a pour but de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'une bonne libération des minéraux utiles dans le minerai.

Les précédents résultats de l'analyse du minerai naturel du Djebel Onk nous ont montré également qu'il était pauvre dans son ensemble, vu que le titre minimum d'un minerai marchand est pratiquement de 30% de P_2O_5 soit 65% de TPL. Il ne saurait donc être commercialisé tel quel, parce que, encore trop fortement carbonaté, un peu quartzeux et magnésien et très légèrement argileux. Mais, il présente l'intérêt d'être en quantités très abondantes.

Nous pouvons, donc, avancer dès maintenant, que :

- La simple élimination des argiles par lavage à l'eau serait insuffisante pour l'obtention d'un minerai commercialisable.
- Qu'il est par contre absolument nécessaire d'éliminer les carbonates en mettant en œuvre l'un des trois procédés connus : flottation, séparation électrostatique, calcination. Ces trois procédés sont relativement onéreux et la rentabilité ne peut en être assurée que dans la mesure où ils conduisent à un enrichissement important.

- pour bien comprendre le problème d'enrichissement des minerais de phosphates, il importe de distinguer nettement parmi les impuretés ci-dessus, entre les argiles et le quartz d'une part, qui constituent un simple ballast et les carbonates d'autre part, qui, par la chaux et la magnésie qu'ils contiennent, jouent un rôle actif lors de la fabrication d'engrais. Ainsi, si nous disposons de deux minerais ayant le même titre en tricalcique TPL, mais dont le premier est par exemple riche en quartz et pauvre en carbonates tandis que le second est pauvre en quartz et riche en carbonates, le premier donnera avec une moindre consommation d'acide, un engrais plus riche que le second. Les carbonates constituent donc une impureté particulièrement nuisible et, pour toutes choses égales par ailleurs, il vaut donc mieux éliminer des carbonates que du quartz ou des argiles.

PR.3. CRITERES DE MISE AU POINT DE L'ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE DJEBEL ONK

A la lumière de toutes ces informations, nous allons, tout d'abord, rechercher une méthode d'enrichissement qui favoriserait, essentiellement, l'élimination des carbonates, de la magnésie, des matières organiques et autres (argiles, quartz, halogènes...). L'étude des critères de mise au point du procédé d'enrichissement retenu sera, ensuite, entreprise.

Parmi les méthodes de traitement des phosphates, la plus attractive semble être :

- La flottation, en raison de sa très faible consommation de réactifs et de sa récupération élevée. En fait, la flottation sélective des carbonates demeure la méthode de valorisation la plus rentable dans notre cas,
- Mais, encore la calcination qui présente, sur les autres procédés, les avantages supplémentaires suivants :
 - L'élimination de la majeure partie de l'eau combinée et des matières organiques apportant un complément d'enrichissement, qui n'existe pas pour les autres techniques.

- La destruction des matières organiques, qui valorise très sensiblement le minerai pour les utilisateurs pratiquant l'attaque nitrique.

A la suite de l'expérience acquise sur d'autres minerais, des résultats obtenus lors des études antérieures de caractérisation de l'échantillon menées au laboratoire, ainsi que de notre réflexion préliminaire sur les critères de choix de procédés de valorisation, appliqués aux possibilités d'enrichissement du minerai de Djebel Onk, dont venons de donner ci-dessus un bref compte-rendu, nous sommes conduits à préconiser le traitement ci après.

Le traitement complet envisagé, comporte quatre stades que nous allons succinctement, vous exposer, avant de les examiner successivement, d'une manière beaucoup plus approfondie.

* LE PRE TRAITEMENT :

Il consiste, d'abord, en une séparation granulométrique (traitement physique ayant déjà fait l'objet d'une étude approfondie au chapitre précédent N° V) où nous avons, déjà, déterminé une maille de coupure convenable, comprise entre 0,80 et 0,20 mm, avec une tranche de pourcentage élevée en TPL, allant de 61,01% à 57,33%, qu'il convient impérativement de conserver, pour la suite des essais.

C'est, encore, le procédé par lequel sont éliminées dans les fractions fines, la majeure partie des éléments siliceux (argiles et quartz), accompagnée de quelques éléments carbonatés et d'une faible quantité de phosphate mais qui est, aussitôt, suivi d'un enrichissement par attrition (débouillage).

* LA FLOTTATION :

C'est un procédé dont le succès dépend de la plus ou moins grande individualisation du quartz et des carbonates. La Flottation sera étudiée, beaucoup plus en détails, au chapitre N° VI., suivant.

* LA CALCINATION :

C'est le traitement thermique qui chasse l'anhydride carbonique CO₂, l'eau combinée et les matières organiques. La Calcination sera, également, traitée beaucoup plus en détails, au chapitre N° VI., suivant.

* LE POST TRAITEMENT :

Le Post traitement consiste, en théorie, à éliminer la chaux et la magnésie libérées par la décomposition des carbonates. C'est le dernier stade important de l'enrichissement par calcination. Pour cela, il faut encore recourir au lavage à l'eau, suivant un processus apparemment identique à celui du pré traitement, où l'emploi de l'eau de mer est vivement recommandé

CHAPITRE VI

FLOTTATION

Le procédé de flottation des phosphates est une technique innovante adoptée pour enrichir nos minerais. Il a permis de rationaliser l'exploitation des gisements et d'augmenter leurs durées de vie tout en produisant de nouvelles qualités marchandes de phosphate à haute valeur ajoutée.

VI.1. INTRODUCTION

Le développement de la minéralurgie des phosphates n'a jusqu'à présent porté que sur les minerais à exogangue silico-argileuse. Il existe cependant de par le monde d'immenses gisements de phosphate à exogangue carbonatée, à l'enrichissement desquels les techniques de valorisation actuelles n'apportent pas de solution satisfaisante. Dans un très proche avenir l'exploitation de ces énormes ressources devrait être entreprise.

L'enrichissement de ces minerais de phosphate sédimentaire à gangue carbonatée ou silico-carbonatée connaissant ainsi un grand développement, suscite un intérêt particulier, motivé d'une part par la demande croissante et d'autre part par la dégradation de la qualité du minerai de certains gisements. De même, l'évolution des exploitations minières des phosphates est marquée par la baisse des teneurs en Phosphate tricalcique TPL et l'accroissement de la teneur en carbonates. Or, les procédés de traitement conventionnels utilisés ne permettent pas encore, de rendre les niveaux très basses teneurs (TBT) suffisamment riches, après concentration pour satisfaire les exigences des clients. Compte tenu des proportions relatives entre l'apatite et la gangue silico-carbonatée dans le minerai, c'est le procédé de flottation qui a, finalement, été retenu.

VI.2. DEFINITION

La flottation est une technique de séparation des solides basée sur les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et dans l'air. Pour ce faire, on disperse des bulles d'air dans une suspension aqueuse de particules solides (*pulpe*) pour récupérer l'espèce minérale à séparer, rendue préalablement hydrophobe par un ajout de

collecteur (surfactant). L'ensemble eau-bulles-particules hydrophobes est rassemblé sous forme d'une *écumesurnageante* stabilisée par un *moussant*.

La flottation peut en outre s'appliquer aux ions en solution et aux précipités organométalliques hydrophobes.

La pratique de la flottation d'espèces minérales implique la compréhension :

- des phénomènes électriques à l'interface minéral-eau ;
- de la modification des propriétés superficielles par le broyage ;
- de l'adsorption des surfactants sur les surfaces minérales ;
- de la nature des surfactants (collecteurs et moussants) et de l'action des déprimants et des activants dont le rôle est d'inhiber ou de faciliter l'action des collecteurs afin d'obtenir une séparation sélective.

VI.3.LE PRE TRAITEMENT

Il convient de rappeler que le traitement complet des phosphates préconisé en cinq stades, débute toujours avec comme première phase préparatoire du processus d'enrichissement, un pré traitement ayant pour objectif principal l'élimination des matières siliceuses et de quelques carbonates, par simple lavage à l'eau.

❖ DEFINITION.

C'est une séparation granulométrique par laquelle sont éliminées dans les fractions fines, la majeure partie des éléments siliceux (argiles et quartz), accompagnée de quelques éléments carbonatés et d'une faible quantité de phosphate.

Pour réaliser ce prétraitement, on dispose théoriquement de deux procédés classiques, le dépoussiérage et le lavage à l'eau qui sera de préférence choisi.

Ce pré traitement est, à la fois :

- souhaitable puisqu'il permet d'éliminer une partie des carbonates, par un procédé moins onéreux que la flottation ou la calcination,

- etnécessaire, parce qu'il est indispensable, avant le traitement thermique, d'enlever les éléments siliceux qui ont tendance à se fritter avant la calcination ; ce qui, non seulement limite considérablement leur possibilité d'élimination au post traitement, mais de plus entrave l'élimination ultérieure de la chaux.
- Il sera complété par une Attritionayant pour but dedéschlammer le phosphate, ce qui aura pour conséquence une hausse du pourcentage d'anhydride phosphorique P_2O_5 .

❖ **ENRICHISSEMENT PAR ATTRITION.**

Afin de mieux connaître la possibilité d'enrichissement de ce phosphate et de déterminer exactement son gain en d'anhydride phosphorique P_2O_5 , nous allons,après un broyage à 1mmdes échantillons, traiter par attrition séparément chacune des fractions granulométriques comprises entre 0,8mm et 0,1 mm.

L'attrition a été réalisée dans un attriteur de laboratoire type Denver dans le rapport solide-liquide 1 :1. Le temps d'attrition était de 15 minutes et la vitesse de 900 T/min. Le produit d'attrition a été deschlamme à 100 microns.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau N°VI.1., ci-dessous :

Classes mm	<i>Fraction + 1mm</i>	<i>Fraction – 1mm</i>
	% P_2O_5	% P_2O_5
1 >	29,86	10,32
-1+0,80	30,64	10,26
-0,8+0,5	30,91	11,76
-0,5+0,25	27,7	13,46
-0,25+0,1	31,01	23,56

Tableau VI 1: Résultats des essais d'attrition du minerai de phosphate de Djebel Onk.

Commentaires :

Ces essais effectués en vue d'étudier le mécanisme et l'influence de l'attrition nous ont donc permis d'augmenter le titreen anhydride phosphorique P_2O_5 de 2 à 3 points. L'augmentation

la plus élevée, se situe vers les tranches granulométriques les plus fines. Ce gain est appréciable avec une bonne amélioration du rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Nous pouvons aussi remarquer que la concentration du produit de déschlammage obtenue pour les granulométries supérieures à 1 mm est importante.

Pour les tranches granulométriques fines, elle est insignifiante, en raison de la faible teneur en anhydride phosphorique P_2O_5 .

L'attrition dans ces conditions et pour ces limites granulométriques, nous ont donné des résultats acceptables.

VI.4. PROCÉDE DE FLOTTATION

La méthode de concentration mécanique la plus répandue actuellement est la *flottation*. Le minerai finement broyé, mélangé à un liquide, flotte ; la gangue, elle, descend au fond du récipient. Le tri par flottation utilise la différence de densité entre la gangue et le minerai.

VI.4.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Nous plongeons après attrition dans l'eau, le minerai tout-venant finement broyé de Djebel Onk contenant du phosphate et y ajoutons une petite quantité de collecteur (l'acide oléique). En insufflant de l'air dans le mélange, nous provoquons la formation d'une mousse à la surface qui a la propriété de se mélanger aux carbonates et aux matières siliceuses mais non pas à la gangue. Cette dernière entraînant principalement le phosphate, se dépose au fond de l'eau tandis que peuvent être recueillis à la surface les carbonates et les silicates.

Ce procédé de flottation permet ainsi d'exploiter de nombreux dépôts de minerais à faible concentration ou des résidus provenant d'installations de traitement. Dans certains cas, la flottation permet également de séparer plusieurs minéraux faiblement concentrés à partir d'un minerai composite.

En fait, le procédé de flottation va, dans le cas présent, flotter les carbonates et les silicates (sur verse) et récupérer le phosphate (sous verse) avec les non-flottants.

La mise en œuvre de ce procédé de flottation a été réalisée au laboratoire de l'ENP, en étroite collaboration avec celui du Complexe Minier de Djebel Onk, principalement pour l'exécution des analyses chimiques des produits recueillis durant les divers essais en laboratoire.

VI.4.1.1. CELLULE DE FLOTTATION.

Nous avons utilisé une cellule de flottation de marque DENVER de l'ENP, représentée dans la Figure N° VI.1, ci-dessous. Elle se présente sous une forme parallélépipédique, dans laquelle se trouve placé le dispositif suivant :

- Un manomètre,
- Un agitateur (Rotor),
- Un dispositif permettant l'introduction de l'air,
- Une raclette,
- Un bac de récupération du concentré,
- Une assiette de récupération.

VI.4.1.2. DEROULEMENT DE L'ESSAI DE FLOTTATION DUMINERAI DEDJEBEL ONK.

- Un kilogramme (01kg) d'échantillon de tout-venant de phosphate de Djebel Onk, broyé à un (01) millimètre et obtenu après Attrition, est introduit dans la cellule de flottation. Nous agitions ensuite cette suspension pendant une minute, à une vitesse d'agitation de 1400 tours par minute. Le pH, fixé à 7, est maintenu à cette valeur, durant tous les essais. Nous avons, également, choisi un acide gras (l'acide oléique) comme collecteur et la soude NaOH, comme régulateur de milieu.
- Nous mettons, par la suite, une quantité variant de 01 ml à 03ml de collecteur, le temps de conditionnement de ce réactif étant de 03 minutes.
- Nous envoyons de l'air, après avoir ajusté avec un litre d'eau le niveau de la cellule. Des bulles se forment ensuite autour de l'agitateur et à la surface de toute la cellule.
- Nous récupérons, finalement, la mousse formée ainsi que les bulles d'air par raclage. Les produits obtenus sont décantés, séchés, pesés puis analysés.

VI.4.2. ETUDE DE L'EFFET DE LA CONCENTRATION DU COLLECTEUR SUR LA QUALITE DU PHOSPHATE

- Des essais de flottation ont été effectués sur le tout-venant de Djebel Onk obtenu après attrition, afin d'étudier l'effet de la concentration du collecteur versé (de 1 ml à 3 ml), sur la qualité du phosphate.
- Les résultats des essais présentant les analyses après flottation des principaux éléments chimiques constituant le tout-venant de Djebel Onk, sont donnés par le TABLEAU N° VI.1, ci-dessous.

Quantité d'acide	poids en grammes		%P2O5	%TPL	%MgO	%CO2	%CaO
	Sous verse	Sur verse					
1ml d'acide gras	Sous verse	802	28.93	63.21	1.26	7.23	48.78
	Sur verse	198	20.00	43.70	4.35	12.49	40.47
2ml d'acide gras	Sous verse	790	29.32	64.06	1.25	7.07	48.23
	Sur verse	210	20.33	44.42	4.39	12.92	41.50
3ml d'acide gras	Sous verse	750	29.45	64.35	1.11	6.74	47.67
	Sur verse	250	17.33	37.87	4.49	13.15	41,78
ALIMENTATION: TOUT-VENANT DU MINERAI DE DJEBEL ONK		10000	27.36	59.78	1.88	8.38	43.74

Tableau VI 2: Répartition après flottation, des poids et des teneurs des principaux constituants chimiques du tout-venant de Djebel Onk.

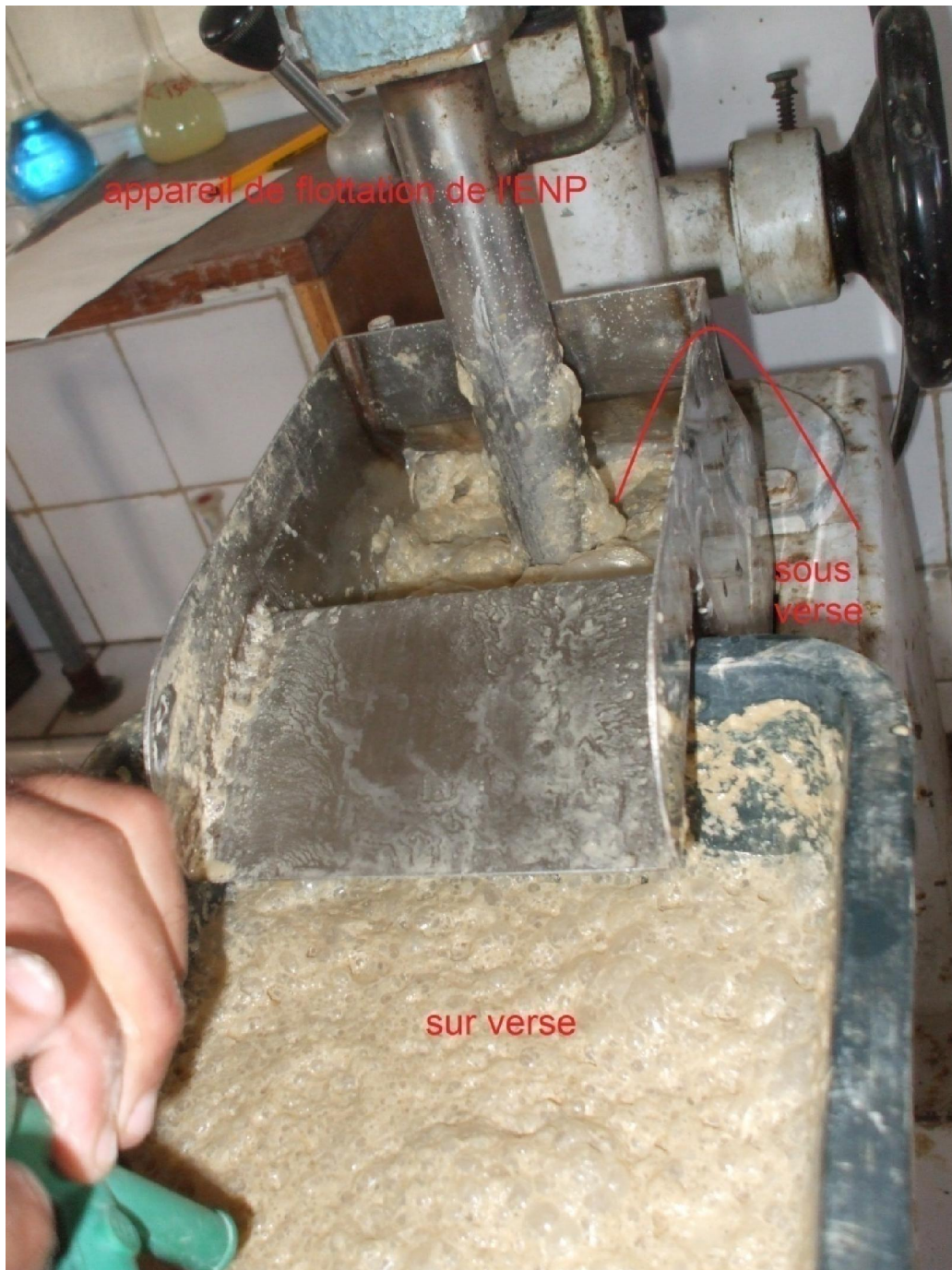


Figure VI 1: cellule de flottation de marque DENVER de l'E.N.P.

Nous observons, dans la FIGURE N° VI.2. , ci-dessous, une diminution progressive et bien nette du poids de la sous verse, en fonction de la quantité croissante ajoutée d'acide gras.

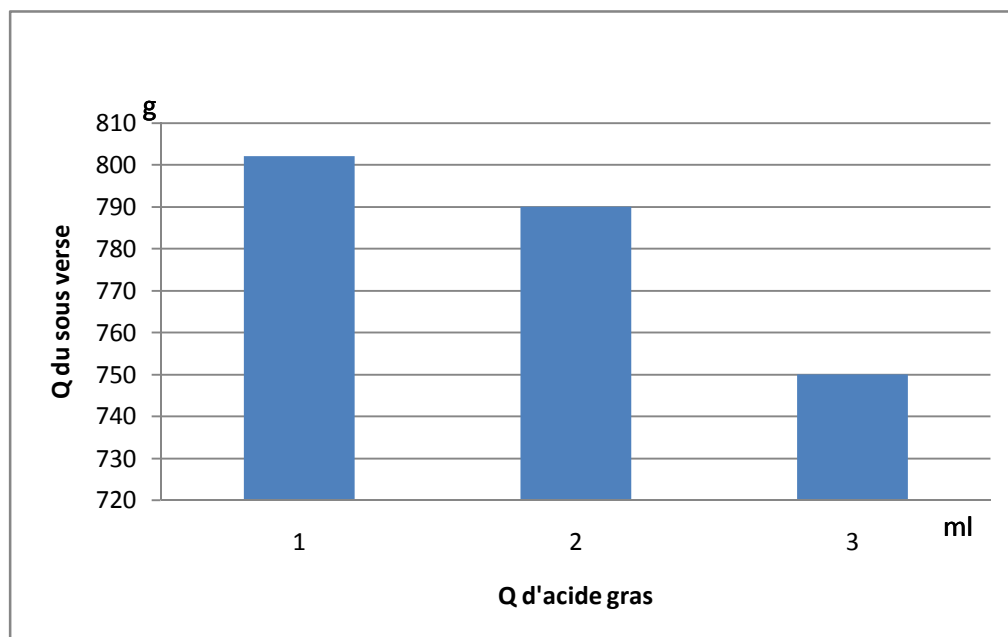


Figure VI 2: *Histogramme de variation de poids de la sous verse en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.*

D'après la FIGURE N° VI.3 ci-dessous, nous remarquons, également, que cette diminution de poids de la sous verse, s'accompagne, parallèlement, d'une augmentation notable de son pourcentage en TPL.

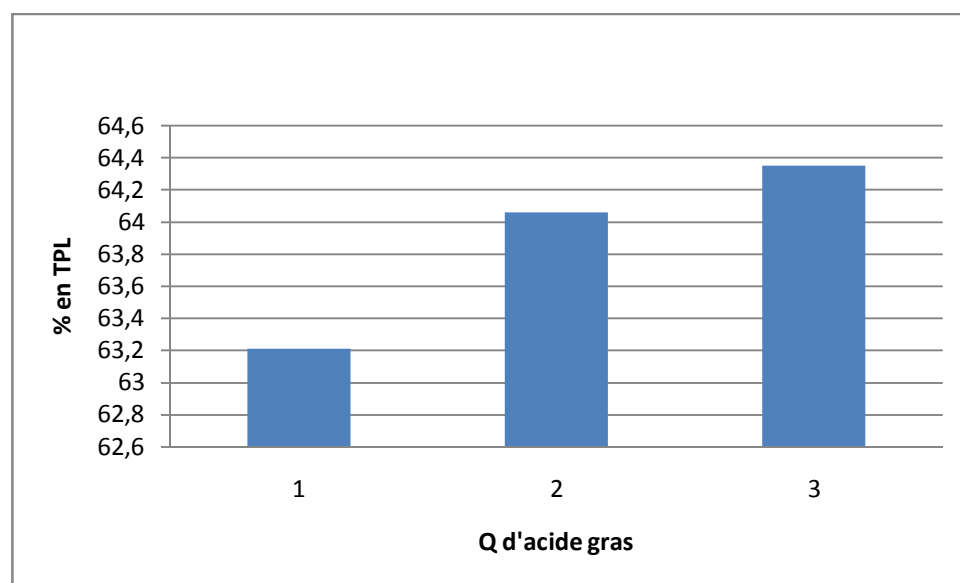
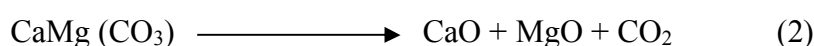
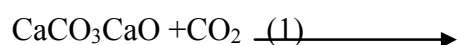


Figure VI 3: *Histogramme de la variation du % en TPL de la sous verse, en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.*

Cet enrichissement remarquable en TPL de la sous verse (phosphate) s'explique par l'appauvrissement correspondant simultanément, d'environ 44% à 37 % en TPL, de la sur verse (carbonates...). En effet, la sur verse flottée, renferme essentiellement des carbonates, constitués d'un mélange de beaucoup de dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ avec très peu de calcite CaCO_3 , qui, pour la plupart, se décomposent, ainsi que de matières siliceuses. Pour mieux comprendre ce lien très étroit entre les quantités de magnésie % MgO, de dioxyde de carbone % CO_2 et de chaux % CaO, avec celle des carbonates, il convient de réécrire les deux réactions (1) et (2) suivantes :



Elles décrivent, parfaitement, la transformation de la majorité des carbonates de la sur verse, en magnésie MgO, dioxyde de carbone CO_2 et chaux CaO, causant, parallèlement, un appauvrissement de ces constituants dans la sous verse, conformément aux FIGURES N° VI.4., et VI.5., ci-dessous.

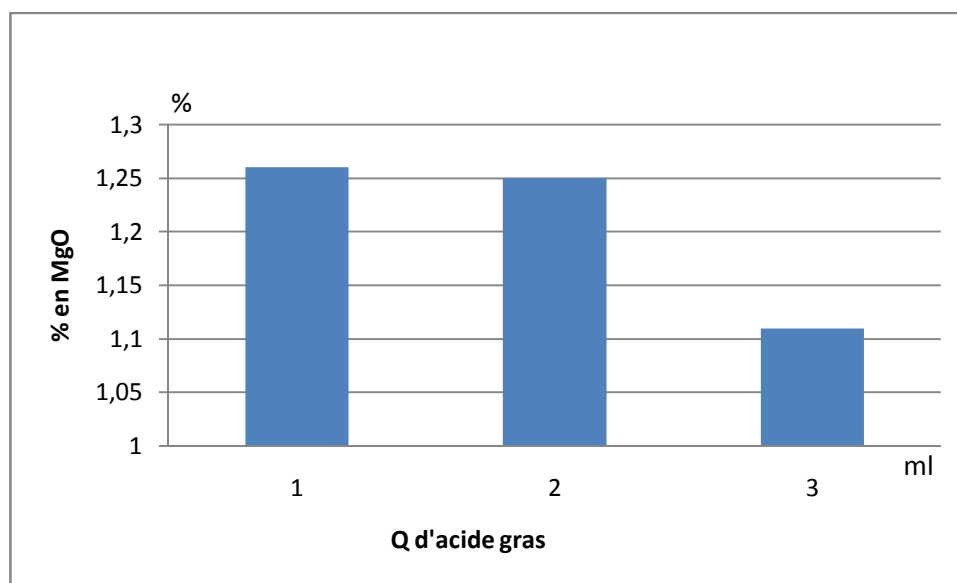


Figure VI 4: Histogramme de variation du % de magnésie MgO de la sous-verse, en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.

A partir de l'histogramme, nous remarquons une certaine stabilisation du pourcentage des carbonates dans la sous-verse jusqu'à la quantité 2 ml ajoutée d'acide gras, marquant comme une sorte de palier qui indique que nous commençons à flotter les carbonates possibles dans la sur-verse, mais avec une très faible progression. Au-delà de 2 ml et à partir de 3 ml d'acide gras ajouté, la flottation de ces minéraux tend à être beaucoup plus rapide et complète.

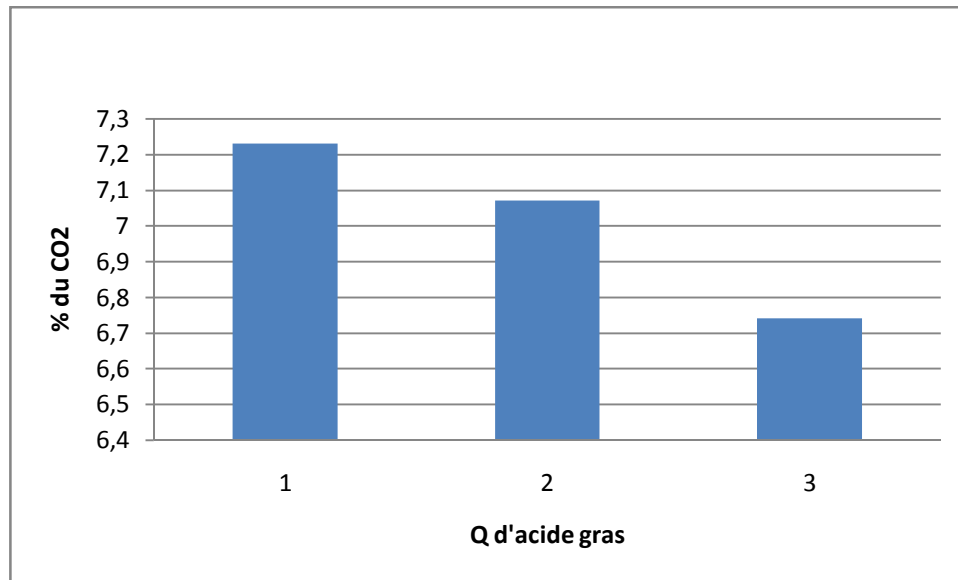


Figure VI 5:: Histogramme de variation du % de dioxyde de carbone CO₂ du sous-verse en fonction de la quantité ajoutée d'acide gras.

Ainsi, le pourcentage de magnésium MgO de la Dolomite diminue légèrement pour les quantités ajoutées de 1 à 2 ml d'acide gras, mais baisse très rapidement pour celle ajoutée de 3 ml dans la sous-verse. Par contre, le pourcentage de CO₂ décroît également mais d'une manière beaucoup plus régulière pour toutes les quantités versées d'acide gras.

L'explication de ce phénomène est que :

- **Pour les quantités versées allant de 1 ml à 2 ml d'acide gras**, nous avons, d'abord une flottation partielle donc incomplète de la calcite et de la dolomite, entraînant une faible diminution du pourcentage de la magnésium MgO (qui provient essentiellement de la dolomite) mais aussi une baisse plus importante du pourcentage de CO₂ (en provenance à la fois de la calcite et la dolomite).
- **Pour la quantité versée de 3 ml d'acide gras**, nous pouvons affirmer, par contre, qu'elle se montre largement suffisante pour atteindre un niveau de flottation des minéraux

presque complète, à la fois de la calcite et la dolomite dans le cas du gaz carbonique CO_2 et de la dolomite uniquement, dans le cas de la magnésie MgO .

Les résultats de la flottation pour les quantités versées 2ml et 3ml d'acide gras sont dans l'ensemble acceptables.

Pour réaliser cette méthode d'enrichissement, nous vous proposons, également, ci-dessous, une représentation, du schéma de valorisation par flottation du minerai de phosphate de Djebel Onk, avec toutes ses phases préparatoires (: FIGURE N° VI.6.).

Il est bon de préciser qu'un schéma de traitement analogue s'applique encore dans le cas de la calcination des phosphates.

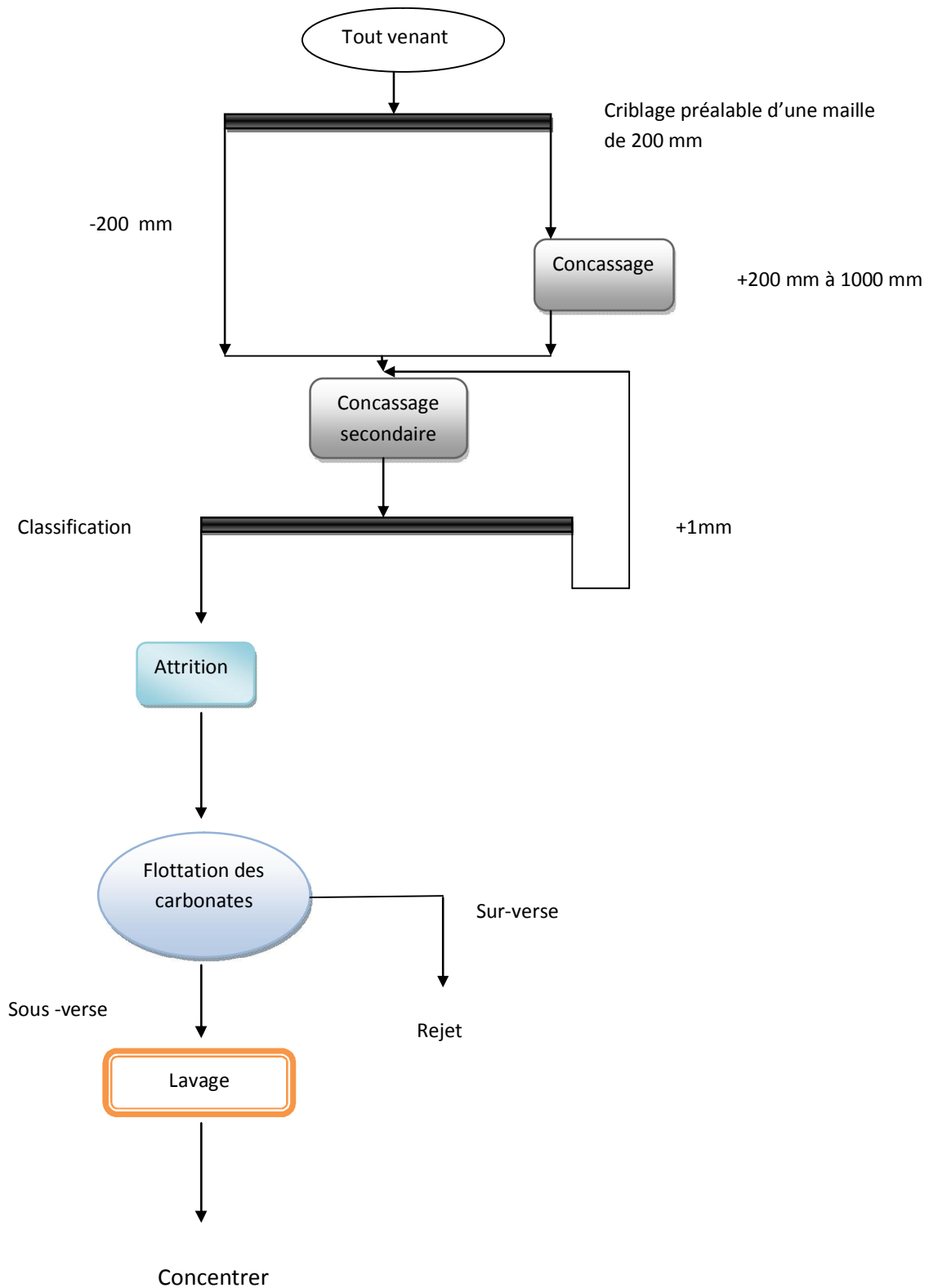


Figure VI 6: schéma de valorisation par flottation, après attrition, du minerai phosphaté de Djebel Onk.

VI.5. ETUDE STATISTIQUE ET VÉRIFICATION DES RÉSULTATS

A des fins de contrôle de résultats, nous avons, finalement, pondéré le résultat de l'analyse de la teneur chimique de chacun des constituants du tout venant après flottation. La formule de calcul appliquée est donnée ci-dessous :

$$\frac{\text{résultat d'analyse de SO.V} \times \text{P de SO.V} + \text{résultat d'analyse de SU.V} \times \text{P de SU.V}}{\text{P de SO.V} + \text{P SU.V}}$$

P : le poids.

SU.V : sur verse.

SO.V : sous verse.

Exemple d'application :

- ❖ Calcul de la teneur pondérée après flottation (1 ml d'acide gras), de l'anhydride phosphorique P_2O_5 de l'échantillon 1 de tout-venant de Djebel Onk.

$$\frac{28.93 \times 802 + 20 \times 198}{802 + 198} = 27.16\%$$

Nous remarquons un bon accord, en comparant le résultat de la teneur chimique de chaque constituant du tout-venant à celui du constituant correspondant dans le tout-venant traité par flottation, après pondération. Nous observons, en effet, un écart relativement faible entre les différentes valeurs des teneurs chimiques, selon le tableau V.3 ci-dessous.

ECHANT		%P2O5	%TPL	%MgO	%CO2	%CaO
Tout venant		27.36	59.78	1.88	8.38	43.74
Après pondération	1ml	27.16	59.34	1.87	8.27	47.16
	2ml	27.43	59.93	1.90	8.29	46.81
	3ml	26.42	57.72	1.95	7.90	45.84

Tableau VI 3: Comparaison entre les teneurs chimiques de chaque constituant du tout-venant de Djebel Onk, avant puis après flottation avec pondération.

CHAPITRE VII

CALCINATION

VII. 1. INTRODUCTION

Les gisements sédimentaires de phosphates naturels sont composés principalement d'apatite ; ils sont représentés surtout par les pôles fluorapatite-hydroxylée et/ou la fluorapatite carbonatée. Ces gisements sédimentaires peuvent contenir des apatites ayant une gamme très large de propriétés physiques et des caractéristiques chimiques et cristallographiques très variées, en raison des conditions géologiques et des altérations après dépôt. En plus de la matrice principale contenant le phosphore, les gisements phosphatés contiennent des minéraux accessoires ou des impuretés de la gangue qui se différencient selon les conditions de sédimentation. Ces impuretés sont parfois géologiquement bien isolées sous forme de couches bien séparées ou intimement mélangées au minerai. Elles incluent, dans diverses combinaisons et concentrations, de la matière organique, de la silice, des minéraux argileux, de la calcite, de la dolomie et des oxydes hydratés de fer et d'aluminium. Elles ont une influence sur les processus de valorisation des phosphates et sur l'efficacité du phosphate naturel utilisé en application directe.

La connaissance au préalable de la nature des stériles contenues dans le minerai phosphaté est très importante parce qu'elle permet de déterminer exactement le type de traitement approprié à ce minerai. En fonction de sa teneur en TPL, le minerai peut être classé en quatre catégories : le phosphate très basse teneur (TBT), le phosphate basse teneur (BT), le phosphate moyen teneur (MT) et le phosphate haute teneur (HT). Les phosphates HT et MT ont des teneurs en TPL supérieures à 68 % et sont considérés comme des produits marchands, pour lesquels on utilise des méthodes conventionnelles telles que le séchage, ou quelque autres techniques de séparation physique. Par contre, pour les phosphates BT et TBT, quelques autres techniques spéciales peuvent être aussi appliquées telles que la calcination, dont l'un des effets essentiels est l'élimination d'une partie de la matière organique sous forme gazeuse (CO_2 , H_2O ...). Elle agit également sur les propriétés d'usage (composition, granulométrie, densité, porosité, surface spécifique, dureté, capacité calorifique, conductivité thermique...).

Du point de vue énergétique, la matière organique donne un pouvoir calorifique important. Mais sa présence dans le phosphate exige habituellement un ajout supplémentaire d'acide sulfurique H_2SO_4 pendant la fabrication d'acide phosphorique. L'élimination de la matière organique est importante parce qu'elle constitue un élément gênant qui réduit les

sulfates en sulfures entraînant ainsi une intense corrosion des réacteurs lors de la fabrication de l'acide phosphorique. D'ailleurs, le dioxyde de carbone contamine aussi le matériel en donnant une couleur noire à l'acide produit. Aujourd'hui, il n'existe aucune technique conduisant à une séparation complète des impuretés des apatites sans modification de l'un d'eux. Le point de départ de valorisation des phosphates est le traitement mécanique et thermique pour lesquels la calcination demande une énergie importante et donc une quantité de combustible élevée, ce qui augmente le coût de traitement et pollue l'environnement.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à l'optimisation du traitement thermique en déterminant le temps de séjour et la température de la calcination du minerai phosphaté de Djebel Onk, à une granulométrie inférieure à un millimètre, tout en minimisant la matière organique (% CO₂) et les carbonates et en augmentant la teneur en phosphatetricalcique TPL en ratio avec la teneur de la chaux.

VII.2. EFFET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA QUALITE DU PHOSPHATE DE DJEBELONK

La calcination est un procédé chimique et industriel, dans lequel un composé est chauffé en deçà de son point de fusion, dans le but d'éliminer ses constituants volatils.

La calcination conduit, ainsi, à un enrichissement du titre en anhydride phosphorique P₂O₅, par élimination de la matière organique et la vaporisation des matières volatiles du produit phosphaté.

VII.2.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Des essais de chauffage sur le phosphate de Djebel Onk, de granulométrie inférieure à 1mm, sont effectués à l'échelle du laboratoire, dans un four réglable pouvant monter jusqu'à 1200°C en température.

La température optimale de calcination est déterminée en étudiant la variation de la composition chimique en % des principaux constituants (P₂O₅, TPL, MgO, CO₂, CaO) du

phosphate de Djebel Onk, en fonction de la température de chauffage ($600^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$). En plaçant cinq (5) échantillons dans un four et à chaque augmentation de 100°C de la température, un échantillon est prélevé pour analyser la composition chimique des principaux constituants du minerai phosphaté de Djebel Onk.

Lors de l'étude de la température optimale de calcination et du temps de séjour, nous nous sommes, à chaque fois, assurés, qu'il n'y ait pas de perte en masse du minerai riche en phosphore en aérant les échantillons.

Avant l'analyse des compositions, le produit calciné se refroidit sous la pression atmosphérique. On procède, ensuite, au tamisage pour éliminer la matière volatile adsorbée.

Ces essais de calcination au laboratoire ont été effectués afin de pouvoir bien répondre aux principales préoccupations suivantes :

- Etude du comportement des minerais phosphatés lors d'un traitement thermique en statique,
- Recherche des meilleures conditions pour obtenir des résultats optimaux.

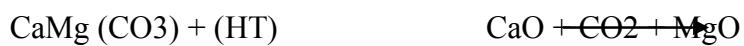
Afin de mieux connaître la possibilité d'enrichissement maximum de ce phosphate que l'on peut espérer obtenir, nous avons, auparavant, traité la fraction granulométrique inférieure à 1mm par attrition. La calcination a été réalisée dans une capsule en porcelaine contenant du phosphate, placée au centre du four. Le minerai ne dépassait pas une épaisseur de 5mm , ceci afin de décarbonater au mieux, en milieu statique.

Pour déterminer la température convenable, nous avons ainsi effectué des calcinations, pendant 10 minutes, à des températures variant de 600°C à 1000°C , sur des échantillons de vingt (20) grammes, qui ont été, par la suite, lavés. Ce lavage a été fait, après un léger refroidissement dans l'eau, avec un rapport eau/phosphate égal à vingt (20), l'eau de lavage utilisée étant de l'eau ordinaire.

Nous avons observé, au fur et à mesure de l'élévation de température, un changement de couleur de l'échantillon (Figure N° VII.1.).

Le choix de la température de calcination a une grande importance. Il serait recommandé de chauffer à une température qui ne permettrait pas la combinaison du phosphate avec la chaux libérée, lors de la décarbonatation des calcaires.

En principe, l'élévation de la température (HT) va progressivement brûler les matériaux organiques et finir par décomposer les carbonates (calcite et dolomite), selon les réactions ci-dessous :



VII.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons, tout d'abord, observé, au fur et à mesure de l'élévation de température de chauffage, un changement de couleur qui s'opère dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk. Il est donné par la Figure N° VII.1., ci-dessous.

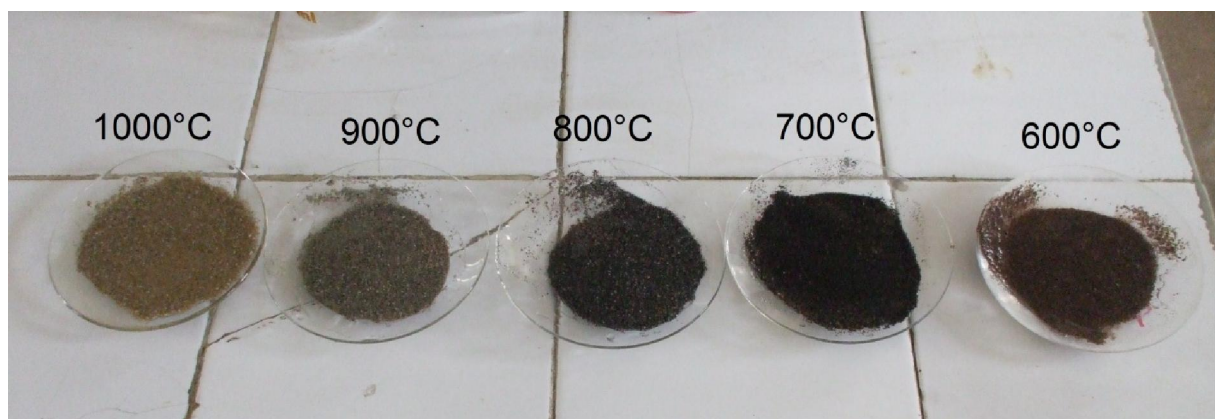


Figure VII 1: *Changement de couleur du minerai, à différentes températures de chauffage de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk.*

Du point de vue modification de la couleur du minerai de phosphate de djebel Onk, nous remarquons que :

- A 600 °C, l'échantillon a légèrement changé de teinte, passant d'un marron à un marron un peu plus foncé,
- A 700 °C, cet échantillon semble avoir subi un début de carbonisation partielle des composants organiques en prenant la couleur noire. Cependant, nous ne pouvons pas encore affirmer que la décomposition des carbonates ait eu lieu totalement, puisque la couleur blanche de la chaux n'est pas, encore, apparente,
- A 800 °C, cette couleur blanche ayant fait sa première apparition, la décomposition des carbonates commence donc à avoir lieu et marque son début de progression,
- A 900 °C, la couleur devenant beaucoup plus claire, cela signifie que le taux de décomposition des carbonates croît de plus en plus et évolue vers la fin du traitement,
- A 1000°C, la calcination du minerai de phosphate de djebel Onk est complète.

Temps en minutes	Température en °C	Le poids (g)	%P ₂ O ₅	%TPL	%MgO	%CO ₂	%CaO
00	000	20	27.36	59.78	1.88	8.38	43.74
10	600	19.144	28.67	62.64	1.58	7.73	49.35
	700	18.753	29.45	64.35	1.59	7.39	50.47
	800	18.062	29.71	64.92	1.58	6.08	51.03
	900	17.687	30.36	66.34	1.61	4.43	52.15
	1000	17.318	30.75	67.19	1.65	3.29	53.57

Tableau VII 1: résultats des pesées des pertes en poids et des analyses des principaux constituants chimiques de l'échantillon de Djebel Onk, après calcination puis lavage.

De l'examen des résultats expérimentaux consignés dans le Tableau N° VII.1, ci-dessus, il ressort les faits suivants :

- Un accroissement remarquable du taux en phosphate tricalcique TPL et en chaux CaO, qui augmentent respectivement, de 59,78 % à 67,19% et de 43,74% à 53,57%,
- Une perte de poids linéaire appréciable, allant de 20g à 17,32g, de l'échantillon de phosphate,
- Une variation très faible voire négligeable du taux de magnésie MgO, qui fluctue de 1,88% à 1,65 %,
- Et, finalement, une diminution, très importante, de la teneur en anhydride carbonique CO₂, qui varie de 8,38% à 3,29%.

Le protocole expérimental décrit précédemment nous a, également, permis d'étudier la variation de la composition chimique des différentes espèces (P₂O₅, TPL, MgO, CO₂, CaO) du phosphate de Djebel Onk, en fonction de la température de chauffage ($600^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$).

Les résultats expérimentaux relatifs à la variation du poids de l'échantillon en fonction de sa température de chauffage, sont présentés dans l'histogramme de la Figure VII. 2, ci-dessous :

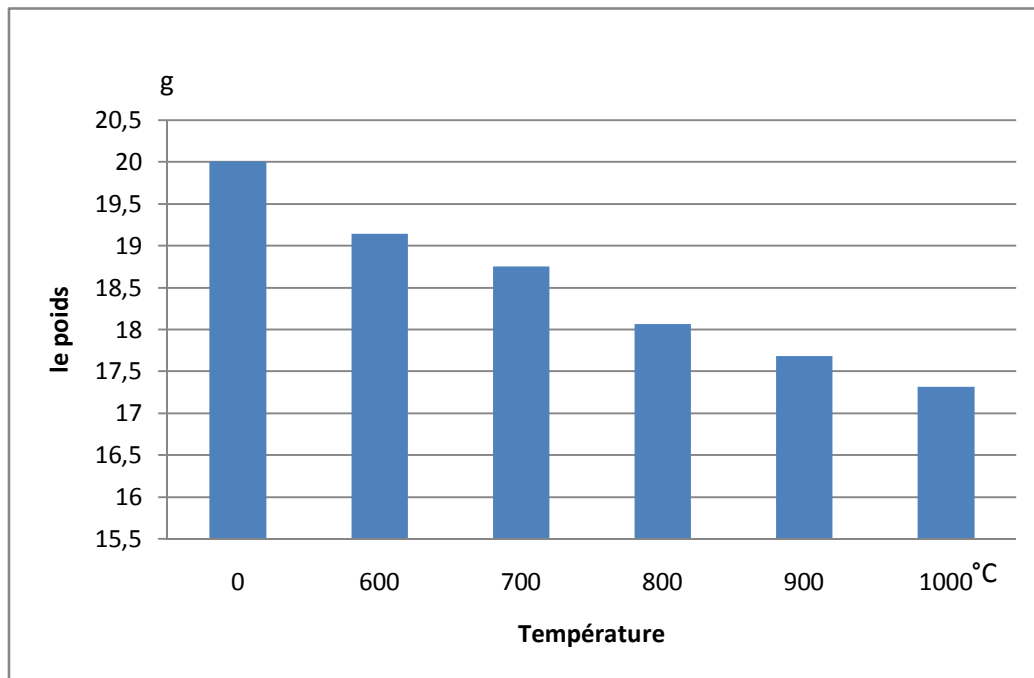


Figure VII 2: *Variation de poids de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage.*

Le poids de l'échantillon et sa température de chauffage sont deux grandeurs qui varient de manière inverse, comme le montre l'histogramme de la Figure VII. 2. Cette variation de masse due à l'effet thermique, se traduit par une perte significative de poids du minerai de phosphate. Ce phénomène s'explique, aisément, lorsque nous considérons que, pendant le chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'échantillon. Nous pouvons, essentiellement, signaler, que :

- au dessus de 100 °c, les molécules d'eau interfoliaires, c.à.d. emprisonnées entre les feuillets du minéral, (avec les argiles, par exemple), se libèrent,
- vers 550 °C, la matière organique brûle donnant du dioxyde de carbone (CO₂) ou du graphite (C),
- le carbone s'oxyde lentement pour former du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone,
- les carbonates se décomposent et les métaux s'oxydent,
- les sels volatils se vaporisent.

Les conditions de chauffage sont, alors, primordiales.

Quand de telles réactions prennent place, on a souvent, selon la nature du minéral, des pertes de poids plus ou moins importantes, du fait du départ des espèces volatiles, c'est ce qu'on désigne sous le nom de « *perte au feu* ».

La « *perte au feu* » correspond, tout simplement, à la différence de masse avant calcination, à celle après calcination. On l'exprime, souvent, en pourcentage. Ainsi, lors de la détermination des caractéristiques physico-chimiques du minerai de Djebel Onk, elle a été calculée à 14,0 %, ce qui constitue une valeur hautement significative.

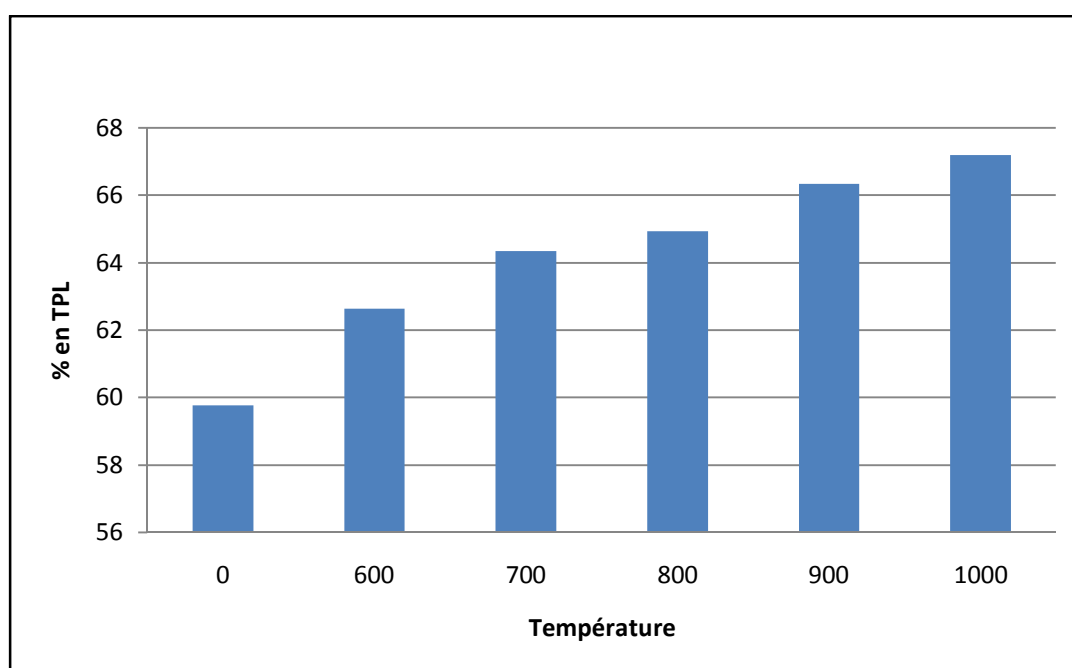


Figure VII 3 variation du pourcentage en phosphate tricalcique TPL dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage puis lavage.

L'augmentation progressive de la « *perte au feu* » avec l'élévation de la température de chauffage, marquée par des pertes de poids consécutives de l'échantillon, engendre automatiquement par concentration de matière, une croissance régulière du taux en phosphate

tricalcique TPL de l'échantillon, objectif qu'on s'est initialement fixé, pour arriver à atteindre un taux d'enrichissement acceptable du minerai de Djebel Onk.

Nous constatons ainsi que la teneur en phosphate tricalcique TPL augmente de 600°C jusqu'à 800°C mais au-delà de 800°C, cette croissance faiblit sensiblement et a tendance à redevenir presque constante.

Cet accroissement plutôt très positif du taux en TPL de l'échantillon en fonction de l'élévation de la température de chauffage est représenté ci-dessus, à travers l'histogramme de la Figure N° VII.3.

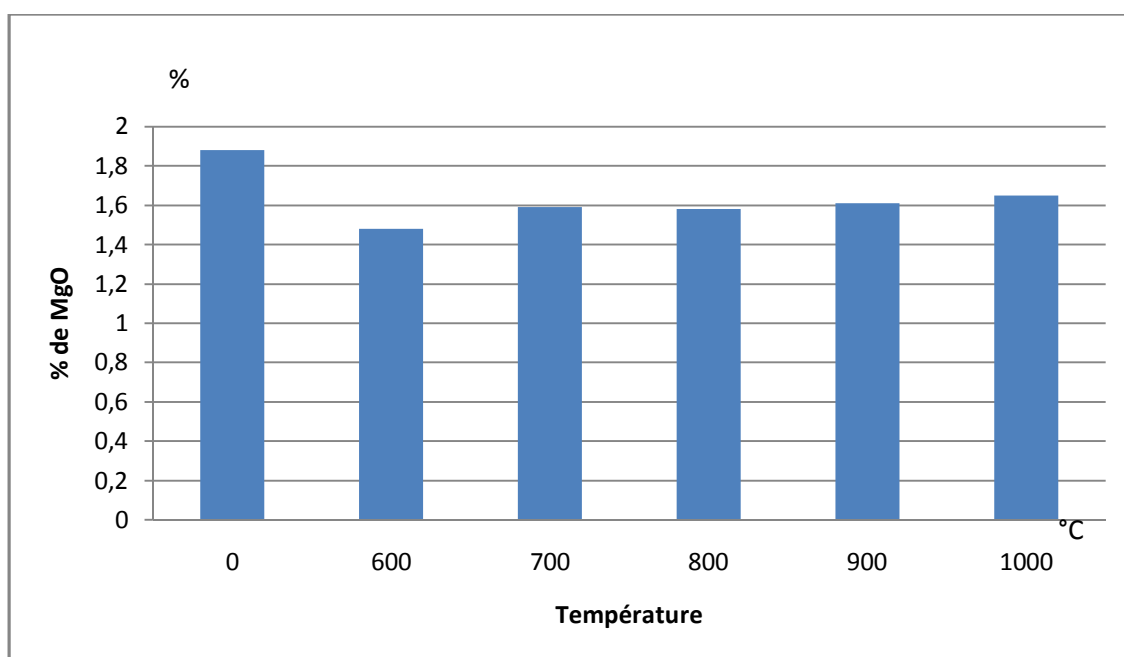
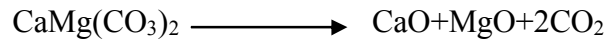


Figure VII 4: *Variation du pourcentage de magnésie MgO dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage puis lavage.*

L'examen de la Figure N° VII.4. , montre une légère variation du taux de magnésie MgO dans l'échantillon, lors du chauffage du minerai phosphaté de Djebel Onk.

Les consommateurs de phosphate préfèrent, très souvent, un minerai à faible pourcentage de magnésie MgO (<1%), donc très pauvre en dolomite, qui se transforme par décomposition, en ces constituants indésirables, selon la réaction suivante :



La teneur en magnésie MgO analysée dans l'échantillon après chauffage, correspondant exactement à la quantité de dolomite initiale contenue dans le minerai avant décomposition, nous ne devrions, en principe, noter aucune variation significative du pourcentage en magnésie MgO dans l'histogramme de la Figure N° VII.4.

Après chauffage du minerai de phosphate de Djebel Onk, cette fluctuation minimale du taux de magnésie MgO présentée dans le graphe est probablement, imputée à l'élimination d'une très faible quantité de MgO durant le lavage de l'échantillon, une fois la calcination terminée.

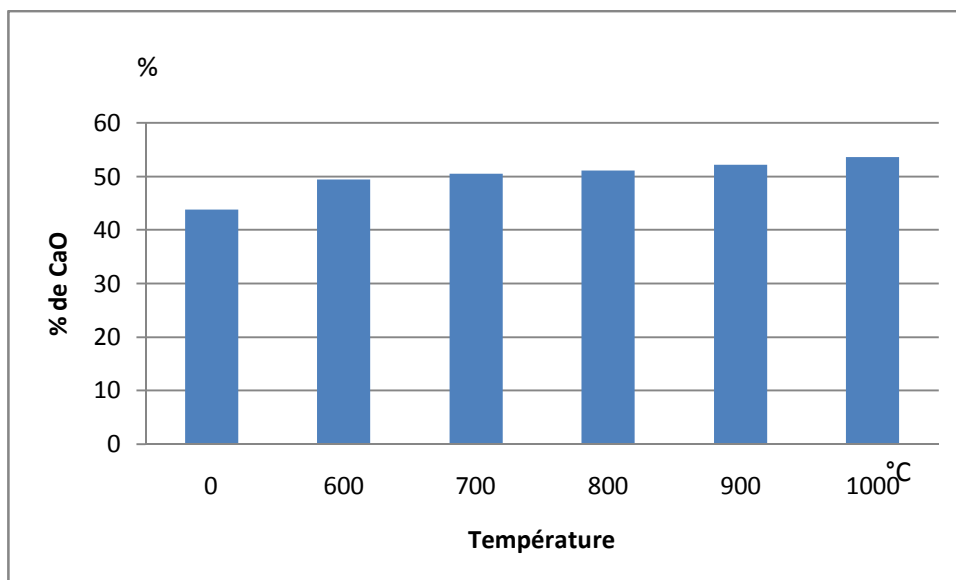


Figure VII 5: variation du pourcentage de chaux CaO dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de sa température de chauffage.

Dans le même temps et d'une façon tout à fait analogue comme l'indiqua la Figure N° VII.5., ci-dessus, la teneur en chaux CaO varie de la même manière que celle du phosphate tricalcique TPL.

Cette augmentation progressive avec l'élévation de la température de chauffage, du pourcentage de chaux CaO dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, ne concerne pas uniquement la quantité de carbonates décomposée lors de la calcination, mais, elle inclut aussi, le pourcentage de chaux CaO provenant de l'apatite ; celui-ci peut encore, croître beaucoup plus avec le départ des matières organiques.

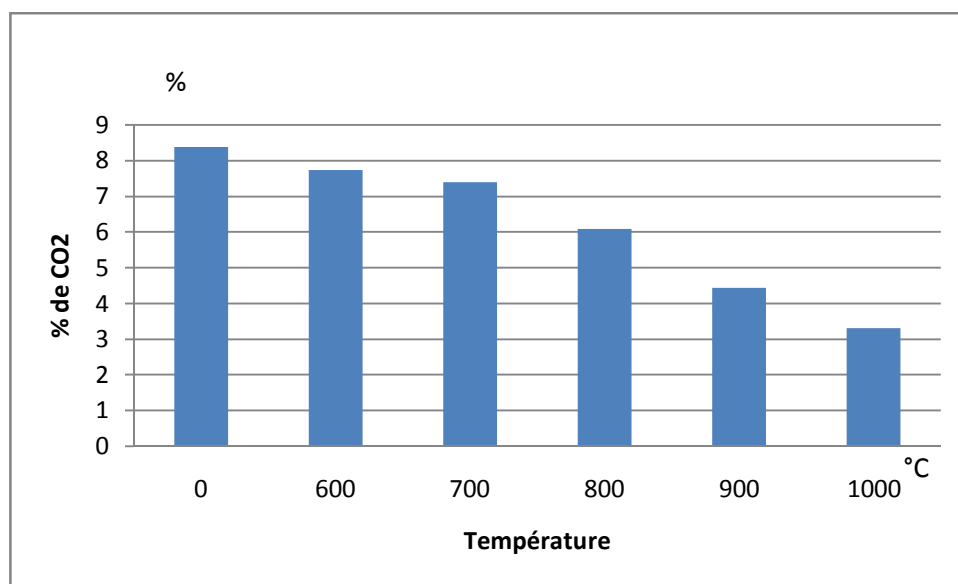


Figure VII 6: *Variation du pourcentage de dioxyde de carbone CO₂ dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction de la température de chauffage.*

En fait, c'est, seulement, avec la connaissance du taux de dioxyde de carbone CO₂ que nous pouvons, véritablement, apprécier la quantité résiduelle des carbonates dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, comme le montre l'histogramme de la Figure N° VII.6, ci-dessus : Le dioxyde de carbone commence à se dégager à partir de 600°C jusqu'à 800°C. Au-delà de 800°C, la concentration de dioxyde de carbone varie toujours mais en tendant à se stabiliser.

VII.3.EFFET DU TEMPS DE SÉJOUR SUR LA QUALITÉ DU PHOSPHATE

Par ailleurs, l'étude du temps de séjour de la calcination est très importante dans toute optimisation de l'énergie destinée à la calcination.

VII.3.1.PROTOCOLE EXPERIMENTAL

L'étude du temps de séjour de la calcination est réalisée en introduisant les échantillons de phosphate de Djebel Onk dans le four, à une température fixe.

Pour déterminer le temps de séjour convenable, nous avons effectué des calcinations à des temps variant de 5 mn à 20 mn, à une température de chauffage fixe de 900 °C.

Nous avons opté pour cette température de 900 °C, lors de la réalisation des essais sur le temps de séjour, pour les raisons suivantes :

- Nous avons, tout d'abord, considéré qu'à cette température la perte de poids de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk était suffisamment importante, suite au dégagement abondant de dioxyde de carbone CO_2 et à la bonne carbonisation des matières organiques.
- Ensuite, le travail sur le four est beaucoup trop complexe, pour pouvoir contrôler avec précision le temps de séjour.
- ce choix, enfin, se justifie comme mesure de sécurité pour le manipulateur.

Temps (mn)	Température (°C)	%P ₂ O ₅	%TPL	%MgO	%CO ₂	%CaO
5mn	900	29.84	65.20	1.53	6.90	51.31
10mn		30.36	66.34	1.61	4.43	52.15
15mn		30.49	66.62	1.58	3.45	52.99
20mn		31.26	68.30	1.26	2.79	53.28

Tableau VII 2: Résultats de l'analyse des échantillons de phosphate de Djebel Onk, calcinés puis lavés.

Nous limiterons notre étude à celle de deux paramètres : le pourcentage en phosphate tricalcique TPL et celui en dioxyde de carbone CO_2 .

Ces paramètres que nous commenterons par la suite, nous conduisent, en effet, à deux graphes importants, par les informations qu'ils recèlent sur l'effet du temps de séjour de la calcination sur la qualité du phosphate de Djebel Onk.

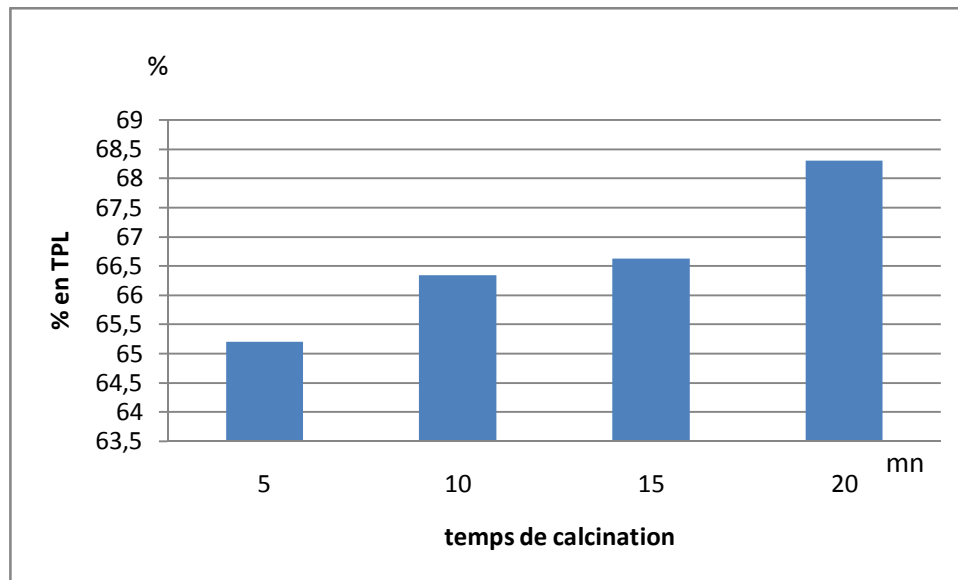


Figure VII 7: *variation du pourcentage en phosphate tricalcique TPL de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction du temps de séjour, à une température de 900 °C.*

La Figure N° VII.7., ci-dessus, montre que la teneur en phosphate tricalcique TPL de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, à une température de 900°, augmente constamment pendant 20 minutes, d'une façon peu régulière.

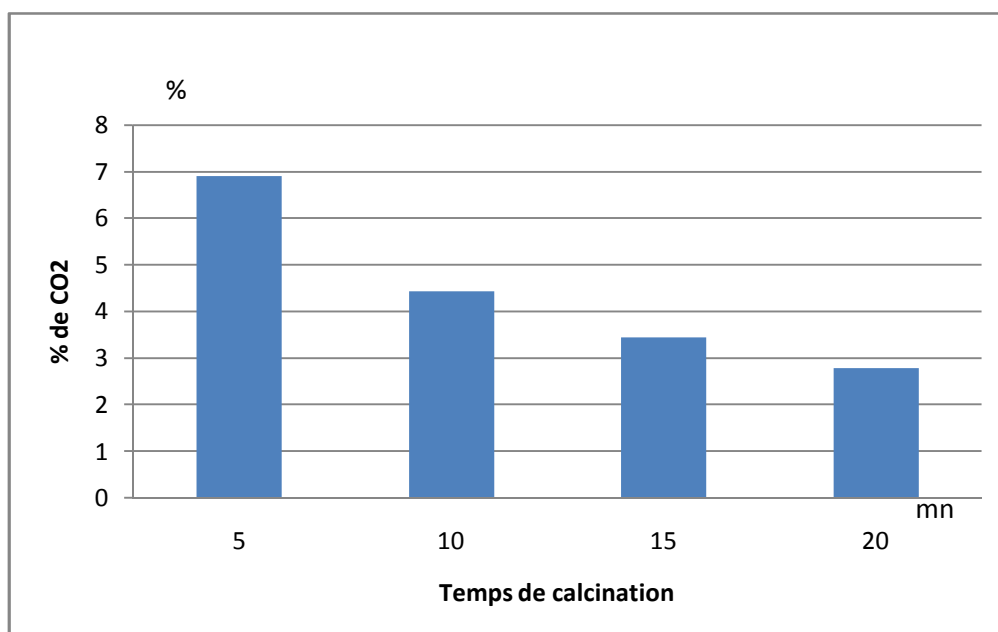


Figure VII 8: *Variation du pourcentage de dioxyde de carbone CO_2 de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, en fonction du temps de séjour, à une température de 900 °C.*

La FIGURE N° VII.8., montre que la teneur en dioxyde de carbone CO_2 diminue régulièrement entre 600°C et 1000°C dans l'échantillon de phosphate de Djebel Onk.

Nous remarquons, également, à partir de ces graphes, qu'à chaque fois que le temps de séjour de la calcination de l'échantillon de phosphate de Djebel Onk augmente, le pourcentage en phosphate tricalcique TPL croît, aussi, contrairement à celui du dioxyde de carbone CO_2 qui, pour sa part, diminue.

Au cas où la température de chauffage atteindrait les 900 °C, il serait recommandé de prendre, pour calciner l'échantillon de phosphate de Djebel Onk, un temps supérieur à 15 minutes, afin d'atteindre sûrement une valeur du pourcentage en phosphate tricalcique TPL plus importante.

VII.3.2. DISCUSSION

Les différents essais appliqués sur une série d'échantillons représentatifs du phosphate de Djebel Onk ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques, la répartition granulométrique et l'évolution des constituants principaux de contrôle dans la calcination en fonction du temps de séjour et de la température de chauffage.

Il est important de noter que la présence de la matière organique et des carbonates se manifeste à travers de nombreux phénomènes se produisant au sein des différents constituants du phosphate, qui dépendent des propriétés thermophysiques du milieu (capacité calorifique, conductivité thermique, masse volumique, porosité, perméabilité,...). Ils jouent un rôle prépondérant sur les cinétiques de transformations et les phénomènes de transfert de chaleur et de masse ainsi que sur leurs couplages dans le milieu réactionnel lors du traitement thermique.

Par conséquent, une exposition importante de la matière organique et des carbonates sur l'extérieur occasionne une grande surface spécifique du produit fini, et une diminution de la densité en fonction du temps et de la température. Ceci limite le taux de sédimentation de la pulpe du phosphate lors de la production d'acide phosphorique. Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il y a des interactions entre les différents paramètres thermo-physico-chimiques. Le rôle joué par ces paramètres sur les mécanismes mis en jeu et sur l'obtention d'un produit de qualité meilleures est très important et suppose leur maîtrise.

VII.4. CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons établi les conditions optimales de la calcination en temps et en température. Le produit obtenu répond bien aux profils marchands et aux exigences d'utilisation sous les conditions d'une température d'environ de 900°C et un temps d'environ de 20 minutes avec une diminution du dioxyde de carbone CO₂ et une augmentation en TPL. Le phosphate calciné contient un rapport de CaO/TPL permettant d'économiser la réaction de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique H₂SO₄. Ainsi, nous avons illustré l'intérêt de la prise en compte des couplages entre le processus de traitement et les propriétés physico-chimiques.

CONCLUSION GENERALE

Le rapport de synthèse que nous présentons, rassemble et ordonne toutes les études réalisées dans le temps, au laboratoire de l'ENP et au complexe minier de Djebel Onk, ainsi que les essais de valorisation entrepris sur son minerai phosphaté, ces derniers mois.

Il s'efforce de faire le tour de la question à l'enrichissement du minerai phosphaté du Djebel Onk, sans pour autant avoir la prétention d'être exhaustif.

Une étude pétro-minéralogique et par diffraction des rayons X, nous a permis de trouver que, d'une manière générale, le minerai du Djebel Onk est un mélange d'éléments individualisés, groupés en deux catégories principales : Matière phosphatée et gangue. En fait, il se présente de façon plus complexe ; il est, effectivement, constitué de blocs gris, plus ou moins friables qui, par le traitement mécanique préliminaire, se délitent, en libérant des coprolithes, collophanites, oolithes, débris osseux...

La gangue se trouve à l'intérieur et à l'extérieur des éléments phosphatés. Nous avons aussi défini la nature de l'exo gangue et de l'endo gangue sous forme de calcite et de calcaire dolomitique ainsi que de la matière organique.

Le phosphate de Djebel ONK est ainsi constitué principalement par de la fluorapatite , contenant des carbonates à l'intérieur des grains, de la stilbite-ca et du quartz en quantités moins importantes, de la collophanite, des oolithes et des coprolithes plus ou moins soudés par un ciment dolomitique, et la gangue. Le minerai comporte également des sels alcalins sous forme de chlorure et de sulfate ainsi que des fluorures. La matière siliceuse se rencontre en partie sous forme cristalline (quartz) et en partie sous forme argileuse.

Muni de ces renseignements d'ordre pétro-minéralogique et diffractométrique, nous avons cherché à obtenir d'autres données à l'aide d'une étude chimique classique puis physico-chimique ainsi que des techniques instrumentales modernes. Cela nous a permis de confirmer certaines hypothèses sur la forme sous laquelle se trouvent le phosphore et les impuretés indésirables du minerai. C'est ainsi, que nous avons précisé, à partir des valeurs de certains rapports des constantes chimiques, la nature de la matière phosphatée à base de carbonate apatite fluorée. Tous les éléments phosphatés contiennent des carbonates de calcium, plus ou moins magnésiens, avec de l'anhydride carbonique (CO₂) directement lié à la matière phosphatée. Ainsi, il existe, indubitablement, au Djebel Onk, un gisement considérable de minerai pauvre ou à basse teneur (BT), présentant une concentration

appréciable en magnésium, élément nuisible, par excellence, lors de la fabrication d'acide phosphorique.

L'analyse granulométrique avec la répartition de l'anhydride phosphorique P_2O_5 , donnée indispensable à tout traitement d'enrichissement, a permis d'établir et de sélectionner les fractions riches comprises entre 0,80 et 0,20 mm, avec une tranche de pourcentage élevée en phosphate tricalcique TPL, allant de 61,01% à 57,33%, qu'il convient, impérativement, de conserver, pour la poursuite de l'étude de valorisation.

Les résultats de l'étude expérimentale caractérisant le minerai du Djebel Onk, nous ont, également, conduit à envisager son enrichissement en nous intéressant à ses impuretés les plus abondantes (carbonate, magnésie, chaux, matières organiques, argile, quartz...). L'objet du traitement est, en effet, d'éliminer les composants nuisibles et la gangue afin d'obtenir une teneur en anhydride phosphorique P_2O_5 aussi élevée que possible, de même qu'un rapport CaO / P_2O_5 favorable.

Considéré comme fortement carbonaté, légèrement argileux et peu quartzeux, en tenant compte de tous les éléments techniques et commerciaux, le minerai du Djebel Onk peut être enrichi, en préconisant un traitement adéquat, proposé en annexe C et comprenant les quatre principales étapes détaillées ci-après :

- Un pré traitement comportant une séparation granulométrique par laquelle sont éliminés dans les fractions fines, la majeure partie des éléments siliceux (argiles et quartz) accompagnée de quelques éléments carbonatés et d'une faible quantité de phosphate. Pour le réaliser, nous ferons appel à un lavage à l'eau, procédé efficace permettant d'abaisser la teneur en silice SiO_2 avec un rendement très acceptable. Ce pré traitement serait souhaitable puisqu'il permet d'éliminer les éléments siliceux, bien avant le traitement thermique, ainsi qu'une partie des carbonates, par un procédé beaucoup moins onéreux que la calcination. Il est, aussitôt, suivi d'un enrichissement par attrition.
- Une flottation, technique innovante pour enrichir les minerais phosphatés, qui consiste à flotter les carbonates et les silicates en récupérant le phosphate avec les non-flottants. La procédure expérimentale utilisée exige, d'abord, la préparation mécanique préalable du tout-venant: concassage, homogénéisation, tamisage, puis, ensuite, mise en pulpe et attrition, avant de réaliser, finalement, la flottation.

L'utilisation de ce procédé à l'échelle industrielle, permet non seulement la valorisation des niveaux phosphates à très faible teneur mais aussi l'amélioration du taux de récupération des minerais phosphatés.

- La calcination, traitement thermique chassant l'anhydride carbonique CO_2 des carbonates, de l'eau combinée et des matières organiques, a, également, pour but de préparer le post traitement avec l'élimination de la chaux CaO et de la magnésie MgO , libérées par la décomposition thermique des carbonates. Mais, du point de vue de l'utilisateur, ces deux derniers éléments représentent les matières nuisibles des carbonates, c'est-à-dire, celles qui consomment de l'acide. Simple dans son principe, ce traitement thermique reste une opération complexe par la multiplicité des paramètres agissants tant sur la qualité du minerai que sur l'économie du procédé. Le seul appareillage éprouvé est le four tournant mais sa consommation de calories est importante.
- Le post traitement, dernier stade de l'enrichissement par calcination, est le plus important puisque c'est par lui que sont éliminés les éléments actifs des carbonates, en l'occurrence la chaux CaO et la magnésie MgO . C'est, en outre, un traitement physique consistant en un lavage à l'eau ordinaire, qui sépare quelques autres éléments stériles, notamment des sulfates et un peu de phosphate.

Les déductions faites du présent travail, nous conduisent à un enrichissement important du minerai, permettant d'atteindre un produit marchand beaucoup plus riche, avec une teneur en magnésium inférieure à 1%, conformément aux exigences internationales.

Ce mémoire constitue, en fait, une modeste contribution à la caractérisation et à la valorisation des minerais de phosphate du Djebel Onk, dans la wilaya de Tébessa. Il propose, ainsi, quelques informations originales intéressantes et suggère, quelques bonnes solutions

pratiques, relativement simples, susceptibles, d'être aisément mises en œuvre dans l'industrie phosphatière.

nous concluons, finalement, ce travail que nous avons effectué dans le cadre de notre projet de fin d'études , en déclarant qu'il nous a permis d'exprimer et d'appliquer les connaissances acquises durant les cinq années de notre formation d'ingénieur. Il nous a donné une vision beaucoup plus large, plus précise et plus complète sur les méthodes physico-chimiques, les techniques instrumentales modernes d'analyse des minerais, ainsi que sur l'ensemble des procédés d'enrichissement conventionnels, pour le traitement des phosphates.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **FERPHOS, mai 2000**. La minéralurgie des phosphates, procédés et réalisation. étude technico-économique.
- [2] **D. McConnell, 1938**. A structural investigation of the isomorphism of the apatite group.
- [3] **TROUNG BINH IRAT-CIRAD FRANCE, 1988**. Condition d'efficacité des phosphates naturels dans la fertilisation des sols. Edition Masson, 1980, France
- [4] **R. DUMON** " Le phosphore et les composés phosphorés (propriétés-utilisations) ". Edition Masson, 1980, France.
- [5] **G. BAUDET**; " Le traitement des minerais de phosphates "; Chron. rech. min. , numéro spécial, " phosphates ", 1988 p 67-97.
- [6] **M. SLANSKY** " Géologie des phosphates sédimentaires " Mémoires du B.R.G.M N° 114,(1980).
- [7] **P. Becker**.(1983) " Phosphates and phosphoric acid, raw materials, Technology and economics of the wet process ". Marcel Dekker Inc.
- [8] **W.H. WAGGAMAN** " Phosphoric acid, Phosphates and phosphatic fertilizers ",
- [9] **R. GERVY** " Les phosphates et l'agriculture " Edition DUNOD, Paris, 1970. [10] - " EEC Unveils Cadmium Pollution programme " European chemical News 25,27.4.1987.
- [10] " Pollution of the environment by cadmium " ; Com. (87) 165 final commission of the European communities Brussels (21.4.1987)
- [11] " Council resolution on a community action programme to combat environmental pollution by cadmium " 88/C30/01 official journal of the European communities N°C30/1.C4.2 1988.
- [12] " Cadmium in phosphates: one part of a wider environmental problem "; Phosphorus and potassium N° 162, 1989, 23-30.
- [13] **Ayadi Abdel-moneim** (Ecole Nationale d'ingénieurs de Sfax, Tunisie). Inf. Chimie N°345 Février 1993.
- [14] **B.A. DEMITREVSKI, V.I. YOUREVA**, " Obtention des engrais phosphatés et potassique ", Edition, CHIMIE, Peterbourque, 1993, P.98.
- [15] **K. WINNACKER, L. KÜCHLER**, " Technologie minérale ", Deuxième partie, Edition EYROLLES, Paris, 1964.

- [16] **S. CHABOU.1987.** Thèse de doctorat. Etude de la série phosphatée tertiaire du djebel onk.
- [17] **D.VISSE. 1951.** Le gisement de chaux du Djebel Onk (Algérie).
- [18] **M, LHOUSSAINE 2000.** Transfert de technologie en agriculture. Engrais minéraux Caractéristiques et Utilisations.
- [19] **FERPHOS, 1992.** Le mineur; FERPHOS au service de l'industrie et de l'agriculture.
- [.20] **FARES AISSAT, 2008. (Master en chimie appliqué).** Rapport de training. FERPHOS.
- [21] **B .PIERRE, J. EL-AID** Flottation Aspects pratiques. (Technique de l'ingénieur).
- [22] **H. MEZGHACHE, A. TOUBAL,T . BOUIMA, 2002.** Typology of Phosphate Ores in Deposits of the Djebel Onk Mining Basin (Eastern Algeria)
- [23] **RANCHIN, 1963.** Gisement de phosphate de chaux sédimentaires de la région de DJEBEL ONK (Algérie). Paris.
- [24] **A.PARFENOFF, C.POMEROL, J.TOUREN,** Les minéraux en grains. Édition MASSON, PARIS, 1970.
- [25] **Y.BARRAUD.** Principes de radiocristallographie. Edition MASSON, PARIS, 1960.
- [26] **I.A. VOINOVITCH, J.DEBRAS-GUEDON, J.LOUVRIER,** L'analyse des silicates. Edition HERMANN, PARIS, 1962.
- [27] **G. CHARLOT,** “ Chimie analytique quantitative ” Tome II (Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments).Masson et Cie, Editeurs, PARIS ,1974.
- [28] **F. ROUESSAC,** Analyse chimique :Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Masson et Cie, Editeurs, PARIS, 1992.
- [29] **G. CHARLOT,**“ Chimie analytique quantitative ” Tome I (Méthodes chimiques et physico-chimiques). Masson et Cie, Editeurs, PARIS, 1974.
- [30] **M.PINTA,** Spectrométrie d'absorption atomique- Applications à l'analyse chimique.(2 Tomes).Masson et Cie, Editeurs, PARIS, 1971.
- [31]**P.PRUVOT** “Spectrophotométrie de flammes”, Edition Gauthier-Villars, PARIS, 1972.

[32] **J.P. EBERHART**, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. DOIN. EDITEURS. PARIS, 1976.

[33] **L.VANDEVENNE**, Utilisation des électrodes ioniques spécifiques, en analyse des eaux. Recueils de conférences sur l'analyse des eaux résiduaires industrielles. EDITIONS EYROLLES et CEBEDOC, 1974.

Annexe

ANNEXE A :

❖ Protocoles expérimentaux conventionnels, utilisant les méthodes chimiques classiques et physico chimiques courantes ainsi que les techniques instrumentales modernes.

Nous allons, dans cette annexe A, développer les principaux modes opératoires concernant les analyses chimiques classiques, physico –chimiques courantes et les techniques instrumentales modernes, nécessaires au contrôle de qualité du minerai de phosphate de Djebel Onk.

A1. Mise en solution par attaque perchlorique du phosphate naturel.

Au laboratoire de chimie, l'attaque du phosphate naturel s'effectue habituellement par l'attaque perchlorique ou à défaut par l'attaque nitro-chlorhydrique applicables aux méthodes spectrophotométriques. L'attaque sulfonitrique est réservée à la méthode gravimétrique de l'anhydride phosphorique P_2O_5 .

◆ Principe :

Mise en solution à chaud des échantillons de phosphate naturel $Ca_3(PO_4)_2$ par l'attaque à l'acide perchlorique $HClO_4$ concentré.

◆ Réactifs :

Acide perchlorique pur pour analyses $d = 1,62$; 70% en poids.

◆ Mode opératoire :

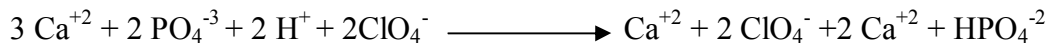
- Peser 01 g d'échantillon finement moulu ou non séché dans un bécher de 250 ml ;
- Verser quelques ml d'eau distillée puis ajouter 15 ml d'acide perchlorique ;
- Laisser chauffer au bain de sable jusqu'à disparition de toute coloration blanche ;
- Laisser refroidir, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml en rinçant soigneusement le bécher avec de l'eau distillée.

- Ajuster au trait de jauge. Homogénéiser, filtrer sur filtre plissé, rejeter les premiers millilitres du filtrat et recueillir dans un flacon sec.

La réaction d'attaque pour le phosphate naturel est :



La réaction ionique est :



A.2. Dosage complexométrique de l'oxyde de calcium CaO à l'EDTA :

◆ Principe :

Sur une solution obtenue par attaque perchlorique ou nitro-chlorhydrique, on procède au titrage complexométrique du calcium par EDTA en milieu alcalin à pH égal à 12, en présence de triéthanolamine, pour bloquer certains ions gênants comme l'aluminium ou le fer ; l'indicateur utilisé est l'acide calcone carboxylique ou HHSNN.

◆ Réactifs :

- EDTA à 0,05 M séché à 105°C pour deux heures (18,6215g/l).
- Soude caustique NaOH à 4N (160 g/l).
- Indicateur 0,1 g de réactif pâton et reeder (acide carboxylique) dans 100 g de sulfate de sodium anhydre.
- Triéthanolamine à 50% (50 ml dans 100 ml de solution).

◆ Appareillage :

Matériel courant de laboratoire.

◆ Mode opératoire :

Prélever 25 ml de solution d'attaque dans une fiole conique de 500 ml, ajouter 100 ml d'eau distillée et 5 ml de Triéthanolamine, en agitant la fiole conique, ajouter 10 ml de soude

et titrer par l'EDTA en présence de l'indicateur jusqu'au virage orange .soit V_1 le volume trouvé du titrage.

◆ **Calculs :**

$$\%CaO = V_1 * 2,804 * V_t * 100 / V_{pXg} = V_1 * 5.608$$

V_t = volume total de l'attaque soit 500 ml.

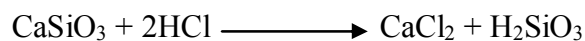
V_p = volume prélever pour l'essai soit 25 ml.

g = prise d'essais en gramme soit 1 g.

A.3. Dosage gravimétrique de la matière siliceuse totale :

◆ **Principe :**

L'attaque du phosphate en présence de l'acide borique H_3BO_3 pour éviter la formation des composés volatils du silicium, puis en solubilisation de la silice en milieu acide.



◆ **Réactifs:**

- Acide borique pur H_3BO_3 ; 99%
- Acide chlorhydrique concentré $d = 1,19$; 37% en poids.

◆ **Appareillage :**

- Matériel courant de laboratoire ;
- Four à moufle $1200^\circ C$ max ;
- Capsule de platine ;
- Balance.

◆ **Mode opératoire :**

- Peser 1 à 3 g d'échantillon finement moulu ou non séché dans un bécher de 250 ml avec 1 à 3g de H₃BO₃.

- Verser quelques millilitres d'eau distillée, et ajouter 35 ml de l'acide chlorhydrique HCl, laisser chauffer au bain de sable à sec.

- Laisser refroidir, ajouter 40 ml d'acide chlorhydrique HCl à 20%, laisser chauffer au bain de sable 10 à 15 mn, puis filtrer sur filtre plissé.

- Dans une capsule à incinération tarée, introduire le filtre dans la capsule et calciner avec précaution à l'entrée du four ouvert. Introduire ensuite la capsule dans le four, régler à la température de 1000 °C ; fermer la porte du four et laisser séjourner pendant une heure.

- Retirer la capsule du four, laisser refroidir dans un dessiccateur et peser.

◆ **Calculs:**

$$\%SiO_2 = P_2 - P_1/E*100$$

E = masse en gramme de la prise d'essai (échantillon de phosphate) ;

P₁ = masse en gramme du produit après calcination ;

P₂ = masse en gramme du capsule vide.

A.4. Dosage de l'anhydride phosphorique P_2O_5 par la méthode spectrophotométrie UV- visible automatique, (Auto analyseur Technicon).

◆ **INTRODUCTION :**

Le système *Auto analyseurTechnicon* est le dernier né d'une gamme complète d'instruments pour l'analyse chimique automatique en phase liquide.

L'Auto analyseur met en œuvre les techniques les plus évoluées de la mécanique des fluides pour réaliser la mesure rapide et fiable des paramètres industriels les plus critiques, à des cadences de dosages pouvant atteindre 120 échantillons par heure.

Les systèmes d'Auto analyseur ont une caractéristique commune : leur conception modulaire. Cette particularité permet de les adapter à tous les besoins analytiques spécifiques. C'est en fait un remarquable outil de recherche doté d'une souplesse extraordinaire.

Dans l'Auto analyseur, les réactions prennent place au sein de veines liquides à écoulement continu, segmentées par des bulles d'air. Toutes les étapes de l'analyse sont automatiques, depuis l'aspiration de l'échantillon jusqu'à la mesure de la concentration de la substance dosée. L'enregistrement graphique des résultats et éventuellement, leur présentation par une imprimante digitale.

Dans le système d'Auto analyseur, on dépose les échantillons dans des godets du distributeur. Une pompe proportionnante péristaltique fonctionnant en continu, assure leur prélèvement et les fait avancer ainsi que les étalons et les réactifs, dans le circuit analytique. La réaction de coloration prend place dans une bobine ou celle d'un bain-marie. Le colorimètre mesure la densité optique de la solution tandis que les résultats s'inscrivent en une série de pics sur la feuille d'enregistrement (Figure III.1). La réponse de l'enregistrement est directement proportionnelle à la concentration de la substance dosée.

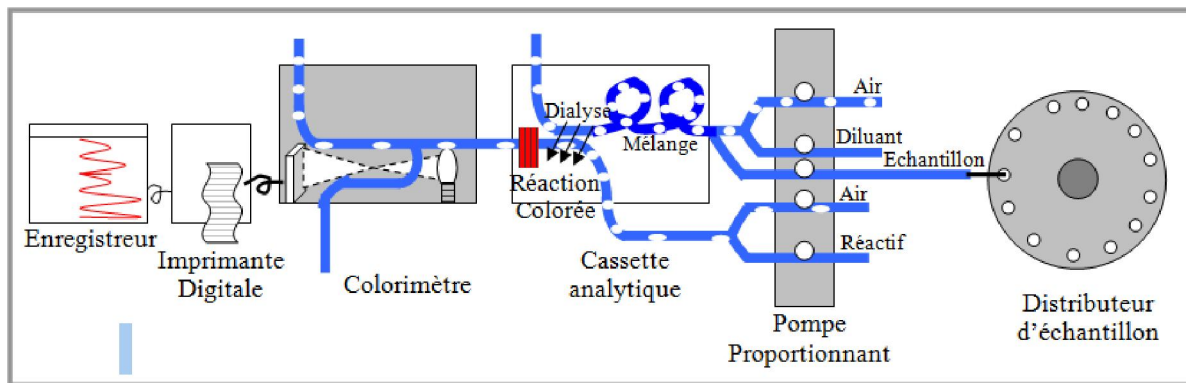


Figure A4.1: Schéma de l'auto analyseur automatique Technicon.

◆ **Principe :**

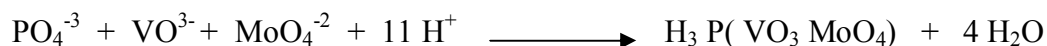
- Formation d'un complexe jaune entre les ions phosphoriques vanadiques molybdiques ;
- Détermination spectrophotométrie automatique à l'aide de l'auto analyseur TECHNICON.

◆ **Appareillage :**

- Matériel courant de laboratoire ;
- Auto Analyseur automatique TECHNICON, équipé d'un manifold pour le dosage de l'anhydride phosphorique et muni d'un filtre de 430 nm.

Faire passer les solutions étalons et les solutions à analyser dans l'appareil et déterminer les concentrations en pourcentage d'anhydride phosphorique % P₂O₅ en fonction des densités optiques pour une longueur d'onde de 430 nm.

Réaction de la formation du complexe phospho vanado molybdique est :



Le dosage d'anhydride phosphorique en % P₂O₅ nous permet d'évaluer la teneur en phosphate Tricalcique TPL (triple phosphate of lime) soit :

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 * 2.185 = \% \text{TPL}$$

$$\text{Tel que : } 2.185 = \text{Mm} [\text{Ca}(\text{PO}_4)_2] / \text{Mm} [\text{P}_2\text{O}_5]$$

A.5. Dosage du Magnésium MgO par la méthode spectrophotométrique

d'absorption atomique (AAS) :

- *Principe spectrométrie d'absorption atomique.*

Dans le cas particulier de l'absorption atomique, on travaille sur des atomes libres à l'état fondamental ($W_i = 0$): ces atomes peuvent absorber des photons et passer ainsi à leurs différents états excités peu nombreux à cause des règles de sélection qui interdisent le nombre total de combinaisons que l'on pourrait réaliser entre les états excités et l'état fondamental.

Pour un atome, on peut donc faire de l'absorption sur les raies qui correspondent au passage état fondamental - états excités, mais avec une sensibilité différente liée aux divers coefficients d'Einstein pour chaque niveau excité. Ces raies sont appelées aussi raies de résonance, bien que l'on réserve quelquefois cette appellation à la plus sensible d'entre elles.

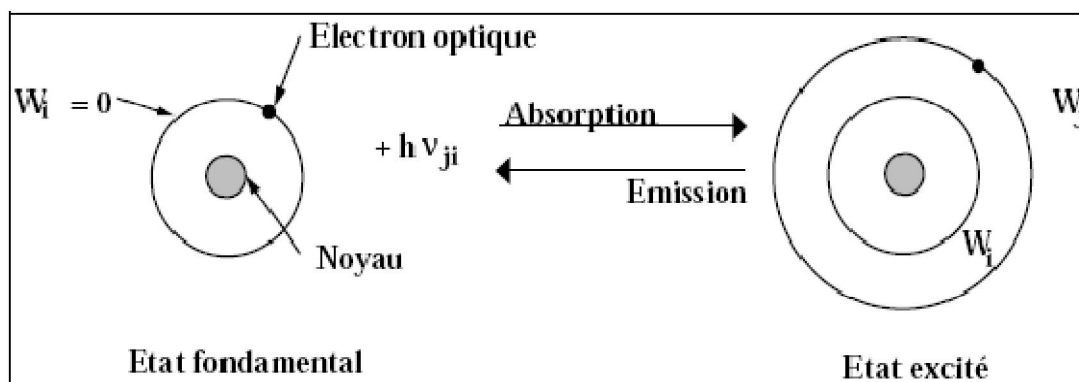


Figure A5.1 : *Interaction rayonnement-matière.*

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments que l'on a décidé de doser.

L'appareil est schématisé ci-dessous :

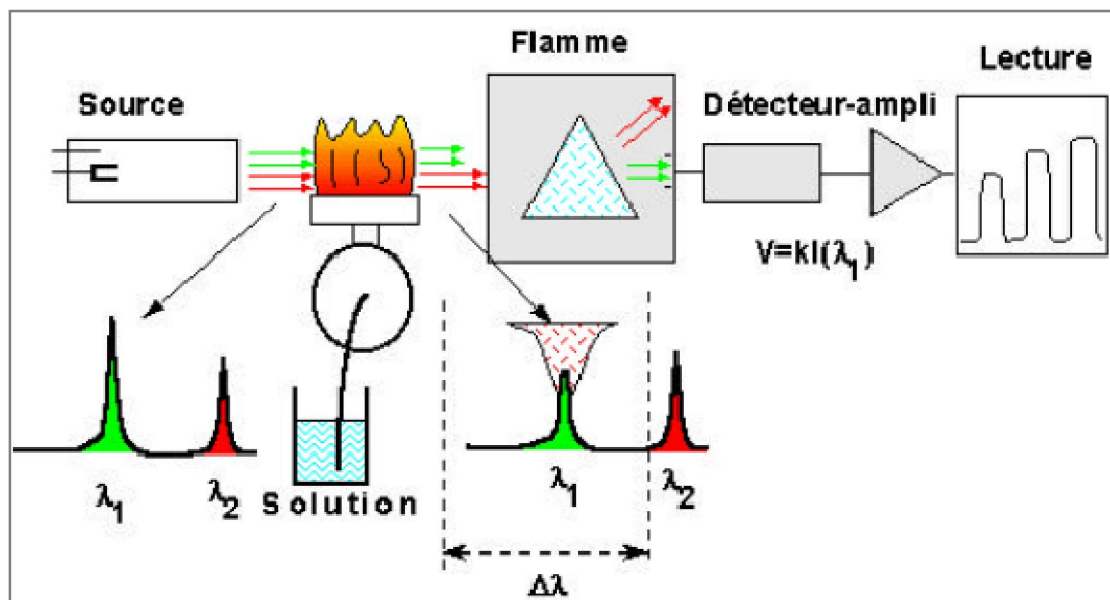


Figure A5.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique.

◆ **Principe :**

Détermination de la teneur en magnésium dans une solution d'essai par spectrométrie d'adsorption atomique en présence de l'oxyde de lanthane ou chlorure de lanthane.

◆ **Réactifs :**

- Acide chlorhydrique concentré $d = 1,19$; 37% en poids.
- Solution étalon mère de : 1g/litre de magnésium.
- Solution fille de : 100 mg/litre en magnésium (50 ml dans 500 ml de solution).
- Tampon spectrochimique au lanthane : Peser 58,64 g d'oxyde de lanthane LA_2O_3 à dissoudre dans une fiole jaugée d'un litre, puis, lentement et avec précaution, ajouter 250 ml d'acide chlorhydrique concentré ; après dissolution, ajuster et jauger avec de l'eau distillée.

◆ **Gamme d'étalonnage :**

Dans une série des fioles de 100 ml, ajouter successivement 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml de la solution fille puis 2 ml d'oxyde de lanthane La_2O_3 et 2 ml d'acide chlorhydrique dans chaque fiole ajuster aux traits de jauge avec de l'eau distillée.

Ce volume correspond à : 0.5 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l et 3 mg/l en magnésium.

Appareil spectrométrie d'absorption atomique équipé d'un brûleur air-acétylène et d'une lampe à cathode creuse en magnésium pour une longueur d'onde de 285,2 nm pour ce dosage de magnésium.

◆ **Appareillage :**

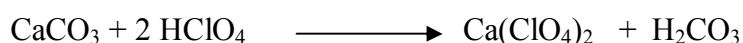
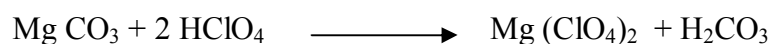
- Matériel courant de laboratoire
- Spectrophotomètre d'absorption atomique, muni d'une lampe à cathode creuse pour le dosage du magnésium et d'un brûleur air-acétylène. AAS3300.
- Installation d'air comprimé.
- Acétylène.

◆ **Mode opératoire :**

Prélever 5 ml de la solution d'attaque perchlorique ou nitro-chlorhydrique dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 2 ml de lanthane et 2 ml d'acide chlorhydrique concentré, ajuster la fiole à 100 ml et passer au spectrophotomètre d'absorption atomique.

A partir de la gamme d'étalonnage et du blanc des réactifs, tracer la courbe d'étalonnage avec en ordonnées les absorbances et en abscisses les concentrations en mg/l de magnésium.

Réaction de l'attaque :



◆ **Calculs :**

$$\% \text{ MgO} = C \cdot V_t \cdot 200 \cdot 100 / V_p \cdot E = C \cdot 3,316$$

C = Concentration en mg/l, d'après la courbe d'étalonnage.

V_t = Volume de la solution d'attaque (500ml).

E = Prise d'essai en gramme (1g).

V_p = Volume prélever pour l'essai (5ml).

ANNEXE B : DETERMINATION DES DIFFERENTS PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Name and formula

Reference code:	01-076-0560
Mineral name:	Fluorapatite
ICSD name:	Calcium Neodymium Phosphate Fluoride
Empirical formula:	$\text{Ca}_{8.184}\text{F}_{1.812}\text{Nd}_{0.48}\text{O}_{24}\text{P}_6$
Chemical formula:	$\text{Ca}_{8.184}\text{Nd}_{0.48}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{1.812}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176
a (Å):	9,3674
b (Å):	9,3674
c (Å):	6,8837
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,20
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	523,11
Z:	1,00
RIR:	1,06

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

General comments:	Nd-doped via = Nd ₂ O ₃ .
Additional pattern:	See PDF 00-015-0876.
ICSD collection code:	034230
Test from ICSD:	At least one SOF implausible. Calcul. formula slightly deviates from input. Charge sum slightly deviates from zero.

References

Primary reference:	Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Structure:	Mackie, P.E., Young, R.A., <i>J. Appl. Crystallogr.</i> , 6 , 26, (1973)

ANNEXE C : PROPOSITION DE SCHEMA D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES DE DJEBEL ONK

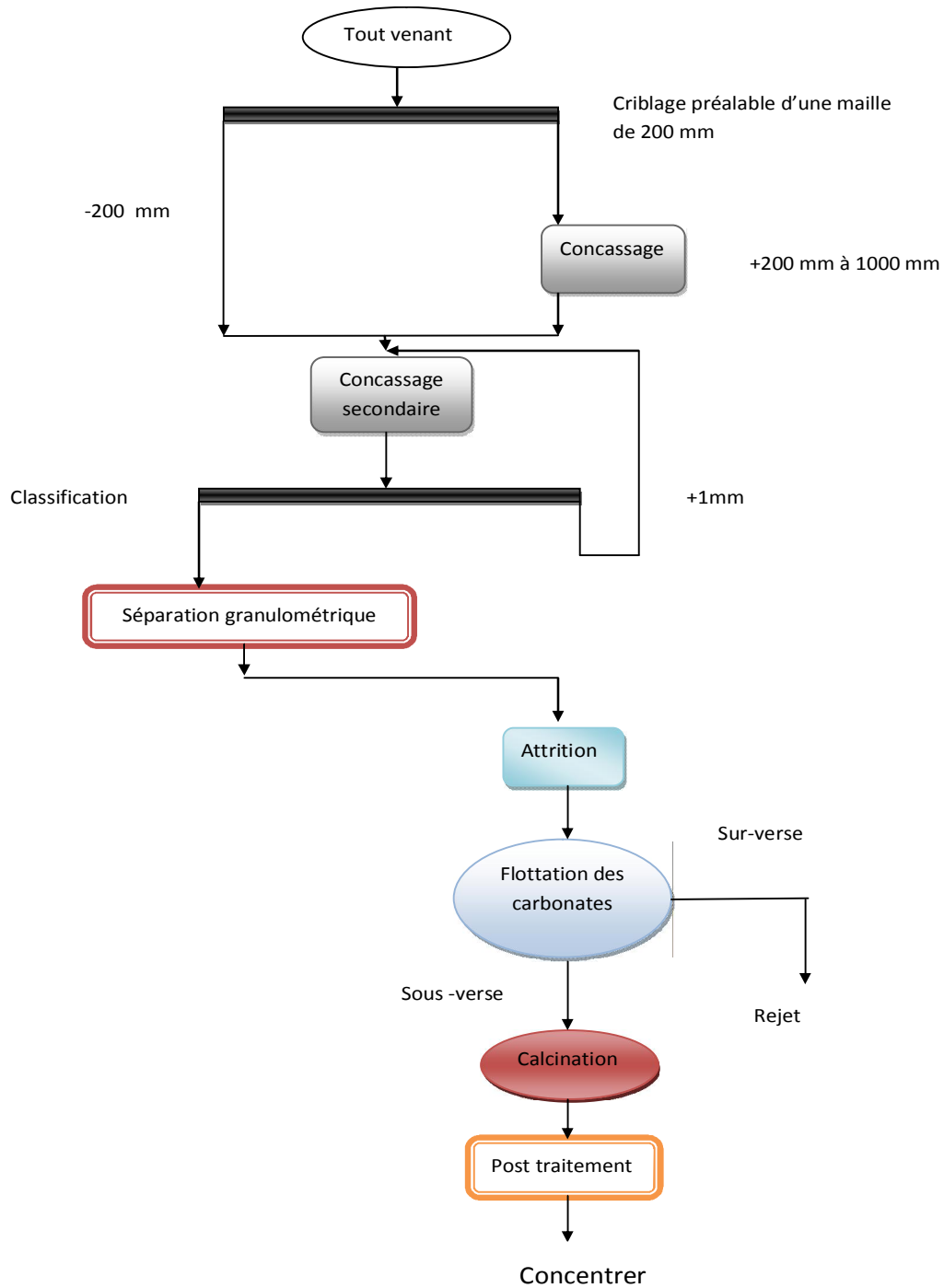


Figure C 1 : schéma complet d'enrichissement de minerai de phosphate de Djebel Onk