

République Algérienne populaire et démocratique
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Minier

Mémoire de Master en Génie Minier

**BLANCHIMENT DU KAOLIN DE TAMAZERT EN ÉLIMINANT LES
OXYDES DE FER AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE**

Présenté par :

RABIA Hakim

Devant le jury :

Dr. OULD HAMOU. M	Président
Dr. AKKAL. R	Examineur
Dr. DERAMCHI. K	Promotrice
Dr. BOUTRIA. S	Co-promotrice

Promotion : juin 2015

Dédicaces

Avec ma profonde gratitude et mon grand amour, je dédie ce modeste travail
à :

Mes très chers parents qui ont consacré toute leur vie pour bâtir la mienne, je
leurs serai éternellement reconnaissant.

Ma chère sœur Ouardia

Mon cher Frère Ahmed

Ma sœur Tassadit et son mari sofiane

Mon neveu Amine et ma nièce Meriem

Mon oncle Mourad et sa femme Rabiaa

Mes chers cousins Aziz, Mohammed et Rayan

Ma chère cousine Imene

Mes petits oncles Djaffer , Mohammed

Ma Petite tante Tiziri et son mari Farid

Ma grande tante Aldjia et son mari Ahmed

La famille Belkacemi : Tayeb ,Sediq et Sekoura

Et toute la famille

La famille Ould Oulhadj

Chère Sihem A.O

Mes chers amis :Mourad.B, Yougur then.K , Salem.B.R , Sofiane.B.A et
Menad.M

Raveh.C , Amar.K , Mohammed.B , Sofiane.B et Amar.S

Mes chères amies : Naima.M ,Thelilli.L , Ryma.N ,Lamia.A , Lynda.K et Soria.O

Lynda.B , Wissam.O , Amel.I et Namira.G

Toute la promotion Génie Minier 2015

Hakim

Remerciement

Je tiens à remercier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet ;

Je remercie l'ensemble des enseignants du département Génie Minier.

Je remercie mes promotrices Dr. Deramchi.K et Dr. Boutria.S pour avoir accepté de travailler avec nous et pour leur encadrement.

Le président du jury : Dr. M. OULD HAMOU.M qui nous a fait l'honneur de présider notre jury de thèse, nous le remercions pour son aide pendant tout mon cursus d'ingénieur et Master comme enseignant et comme chef de département.

L'examineur : Dr. AKKAL.R pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail et pour ses conseils et orientations pendant toute l'année.

Nous remercions ammi Mustapha, technicien au département qui a réuni tous les moyens pour que nous puissions travailler dans de bonnes conditions.

L'ensemble du personnel de la société SOALKA (Société des Kaolins d'Algérie), et surtout M. LOUDJHANI FOUED, pour son accueil pendant la période de stage.

ملخص

الكاولين هو طين أبيض. يستخدم في العديد من الصناعات بما في ذلك صناعة السيراميك والورق. يتكون أساسا من الكولنيت وهو سيليكات الألومنيوم المائية و الشوائب مثل : الكوارتز، الميكا ، الفلسبار و الهيماتيت . بياض الكاولين ضروري لتلبية احتياجات العديد من الصناعات ومتعلق بنسبة الهيماتيت.

مهمتنا هي تحسين بياض كاولين "تامزرت" باستخدام طريقة المعالجة بالحمض باستعمال حمض الهاء لبلوغ درجة البياض المطلوبة.

الكلمات المفتاحية : الكاولين – البياض – حمض كلور الماء – الهيماتيت – استغسال – التحليل الحجمي

Résumé

Le kaolin est une argile blanche. Il est utilisé dans plusieurs industries, notamment : l'industrie céramique, et papetière. Le kaolin est composé principalement de la kaolinite qui est un silicate d'aluminium hydraté, et des impuretés telles que : le quartz, micas, feldspaths et l'hématite. la blancheur du kaolin est contrôlée par la quantité d'oxyde de fer contenue dans ce dernier.

Notre travail consiste à améliorer la blancheur du kaolin de "Tamazert" en utilisant la méthode de séparation par attaque avec l'acide chlorhydrique, pour atteindre une blancheur exigée par l'industrie céramique et du papier.

Mots clés : Kaolin – blanchiment – Acide chlorhydrique – Hématite – lixiviation – Analyse volumétrique.

Abstract

Kaolin is a white clay. It is used in several industries including the ceramics industry and paper. Kaolin is mainly composed of kaolinite which is a hydrated aluminum silicate, and impurities such as quartz, mica, feldspar and hematite. The whiteness of kaolin is controlled by the quantity of hematite.

The purpose of this study is to improve the whiteness of kaolin "Tamazert" using the method of separation by acid attack with hydrochloric acid, reaching a whiteness demanded by the industry.

Key words: Kaolin – whitening – hydrochloric acid – Hematite – lixiviation – Volumetric analysis.

Liste des figures

Figure 1.1 : Échantillon du Kaolin pur de Tamazert.....	2
Figure 1.2 : Représentation schématique d'un feuillet de Kaolinite	3
Figure 1.3 : Schéma illustrant le principe du collecteur	5
Figure 1.4 : Schéma illustrant le mécanisme d'absorption du moussant	6
Figure 2.1 : Broyeur à billes de type Retsch - PM 100	15
Figure 2.2 : Tamiseuse électrique de type Retsch- AS 20.....	15
Figure 2.3 : Échantillonneur automatique de type Retsch- PT 100.....	16
Figure 2.4 : Le résultat de l'attaque acide avec différents acides.....	17
Figure 2.5 : filtration des solutions.....	19
Figure 2.6 : Attaque chimique par acide HCl des échantillons s du kaolin.....	19
Figure 2.7 :Schématisation de l'analyse chimique.....	20
Figure 2.8 : Variation de la teneur du fer en fonction de la concentration.....	23
Figure 2.9 :Pourcentage des oxydes de fer en fonction du temps	24
Figure 2.10 Pourcentage des oxydes de fer en fonction de la température	25

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition Chimique du kaolin	3
Tableau 1.2 : Composition minéralogique du kaolin.....	3
Tableau 1.3 : caractéristiques physiques de l'acide chlorhydrique	11
Tableau 2.1 : Préparation des acides dilués à partir des volumes d'acide concentré.....	18
Tableau 2.2 : pourcentages du fer après l'attaque chimique avec la variation de la concentration	22
Tableau 2.3 : pourcentages du fer après l'attaque chimique avec la variation du temps.....	23
Tableau 2.4 : pourcentages du fer après l'attaque chimique avec la variation de la température.....	24

Sommaire

PARTIE THÉORIQUE	1
I.1 Introduction	1
I.2 Le kaolin	2
I.3 Compositions minéralogique et chimique	3
I.4 Origine de la blancheur des kaolins	4
I.5 Éliminations du fer dans le kaolin	4
I.6 Acide chlorhydrique	11
PARTIE EXPÉRIMENTALE	13
II.1 Introduction	14
II.2 Préparation mécanique	14
II.3 Le choix de l'acide (étude préliminaire)	16
II.3 Attaque chimique	18
II.4 analyses, résultats et interprétation	20
II.5 Conclusion	25
Conclusion Générale	26
Références	27
ANNEXES	28

PARTIE THÉORIQUE

PARTIE THÉORIQUE

I.1 Introduction

Le kaolin de tamazert présente plusieurs impuretés. On cite les micas, le quartz, les oxydes de fer...qui peuvent être éliminées à certaines proportions de façon différentes (flottation, séparation magnétique), sinon elles influencent sur la qualité du produit marchand.

Le kaolin est utilisé dans plusieurs domaines. Ses caractéristiques et la blancheur principalement font une matière première essentielle pour plusieurs industries, comme la céramique et le papier.

La blancheur du kaolin est liée directement à la teneur des oxydes de fer dans les argiles. Les particules du fer affectent la blancheur des kaolins à un ordre de 90 %, et l'ordre de la blancheur est déterminé par la teneur des Fe^{3+} dans la kaolinite.

Le fer contenu dans le kaolin est libre. Il ne fait pas parti de la structure cristalline de la kaolinite, ce qui facilite son élimination par diverses méthodes de séparation telles que : la séparation magnétique, flottation et la lixiviation.

Dans ce travail on fera une étude sur l'effet de l'acide chlorhydrique sur les oxydes de fer contenus dans le kaolin de Tamazert. Le but est de définir les conditions appliquées lors de l'attaque acide qui donnent le meilleur résultat de la blancheur, en déterminant la quantité solubilisée dans l'acide.

La méthode consiste à faire des attaques chimiques en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl), en changeant différents paramètres qui sont la concentration [0,1-6M], le temps [30-180 min], le PH, et la température [50-300°C].

La méthode utilisée pour les analyses est la complexométrie, qui est faite en deux parties d'abord la préparation de l'échantillon puis le titrage. Tout cela en utilisant plusieurs produits l'EDTA, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'ammoniaque.

PARTIE THÉORIQUE

I.2 Le kaolin

I.2.1 Définition

Le kaolin est une argile blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules sous forme de plaquettes. Le kaolin est le résultat de l'altération des aluminosilicates anhydres que l'on retrouve dans les roches riches en feldspaths, comme le granite, sous l'action de la météorisation et de processus hydrothermaux. Le processus de conversion du granite dur en une matrice tendre que l'on trouve dans les gisements de kaolin s'appelle la "kaolinisation". Le quartz et le mica du granite ne changent pratiquement pas tandis que le feldspath se transforme en kaolinite. De la smectite peut également se former en petites quantités dans certains gisements. Le raffinage et le traitement de la fraction fine du granite kaolinisé fournit de la kaolinite avec une faible quantité de mica, du feldspath, des traces de quartz et d'oxydes de fer, en fonction de l'origine, des substances organiques et/ou des minéraux lourds (**figure 1.1**) [2]



Figure 1.1 : Échantillon du Kaolin pur de Tamazert

I.2.2 Structure de la kaolinite

La kaolinite présente une structure de type (1:1), avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium (**figure 1.2**) Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele sont les suivants :

PARTIE THÉORIQUE

$$a \approx 5,16\text{\AA} \quad b \approx 8,95\text{\AA} \quad c \approx 7,41\text{\AA}$$

$$\alpha \approx 91,7^\circ \quad \beta \approx 104,9^\circ \quad \gamma \approx 89,9^\circ$$

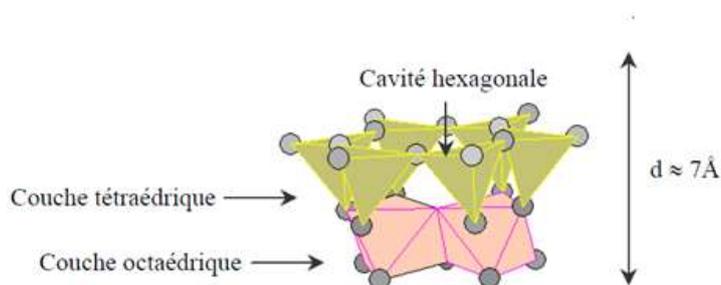


Figure 1.2 : Représentation schématique d'un feuillet de Kaolinite

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace inter foliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant la kaolinite ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Na , K et Ti . [5]

I.3 Compositions minéralogique et chimique

a) Composition chimique

Élément chimique	Pourcentage (%)
SiO_2	67.90
Al_2O_3	18.60
Fe_2O_3	0.58-1.22
TiO_2	0.31
CaO	0.07
MgO	0.22
K_2O	0.82-3.18
Na_2O	0.39
Autres	3.92

Tableau 1.1 : Composition Chimique du kaolin

b) Composition minéralogique

Élément	Kaolinite	Micas	Feldspath	Quartz	Autres
Pourcentage (%)	18	17.6	10	52	2

Tableau 1.2 : Composition minéralogique du kaolin

PARTIE THÉORIQUE

La composition chimique et minéralogique montre que le kaolin possède une grande quantité d'impuretés qui influencent sur ses caractéristiques et efficacité lors de son utilisation dans plusieurs industries.

I.4 Origine de la blancheur des kaolins

Les analyses chimiques et minéralogiques qui ont été déjà faites sur la composition du kaolin montrent l'existence d'une quantité de l'hématite qui a une couleur rougeâtre. Les mêmes études sont faites après l'élimination du fer et ont donné une relation proportionnelle entre la concentration du fer et la blancheur. En diminuant la concentration des oxydes de fer la blancheur augmente, ce qui nous permet de mesurer la blancheur en fonction de la concentration du fer.

Le fer existé dans les kaolins n'entre pas dans la structure cristalline des silicates. Il se trouve libre sous forme d'une peinture, ce qui facilite son élimination.

I.5 Éliminations du fer dans le kaolin

Dans le traitement des minerais plusieurs méthodes permettent d'avoir un produit fini qui répond aux exigences de l'industrie. Pour la blancheur, trois méthodes essentielles sont utilisées pour éliminer les oxydes de fer.

I.5.1 Flottation

1) Principe

La flottation est un procédé de traitement physico-chimique basé sur les propriétés superficielles des particules minérales, selon qu'elles soient en contact avec de l'air ou de l'eau. Dans cette optique, on met en suspension dans de l'eau les particules de minerai finement broyées, puis on conditionne le mélange minerai/eau (ou pulpe) avec un réactif chimique appelé collecteur, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface de la substance à flotter, afin que celle-ci soit plus encline à adhérer aux bulles d'air qu'aux particules d'eau.

La pulpe est alors introduite dans un appareil muni d'un agitateur et d'une arrivée d'air. Les bulles d'air injectées vont se fixer sur les particules devenues hydrophobes, et ainsi les faire remonter à la surface de la pulpe. Il suffira par la suite de recueillir la mousse résultante ; le concentré minéral est obtenu par simple lavage suivi d'un séchage. La qualité de la mousse (stabilité, solidité, taille des bulles) est assurée par l'ajout d'un réactif appelé moussant.[5]

PARTIE THÉORIQUE

2) Mécanisme

Le processus de récupération d'un minéral par flottation fait appel à trois mécanismes principaux

- Affinité sélective des particules pour les bulles d'air, autrement dit leur hydrophobicité, qui leur permettra de se fixer plus facilement sur les particules d'air ;
- Entrainement des particules dans l'eau passant à travers la mousse depuis le fond de la cellule, ce qui représente l'action du collecteur sur ces particules et la première étape de leur récupération proprement dite ;
- Piégeage des particules dans la mousse (ou agrégation), ce qui schématise l'action du moussant sur la stabilité de l'écume et constitue la dernière étape de la récupération du concentré.

Contrairement au premier mécanisme, où s'opère une sélectivité chimique des espèces minérales suivant leurs propriétés surfaciques, aussi bien la gangue que les minéraux utiles sont susceptibles d'être affectés lors de l'entraînement et du piégeage. Les particules sont ainsi retenues dans la mousse, sans aucune forme de distinction, ce qui a pour effet de réduire le rendement de la flottation et sa sélectivité. Par ailleurs, la stabilité de la mousse joue également un rôle capital dans le bon déroulement de l'opération.

3) Réactifs utilisés

Collecteur :

C'est un réactif qui agit sur la surface des minéraux à valoriser afin d'augmenter son hydrophobicité, et ainsi faciliter la fixation des bulles d'air dessus. Le collecteur est un composé chimique organique hétéropolaire, possédant un pôle chargé et une chaîne carbonée neutre. Le mécanisme d'action du collecteur est le suivant : la tête polaire va se fixer sur la surface de la particule dont la charge a été acquise lors du broyage, et la chaîne organique va, par adsorption, rendre la surface de la particule hydrophobe. Ce mécanisme est schématisé sur la **figure 1.3** [5]

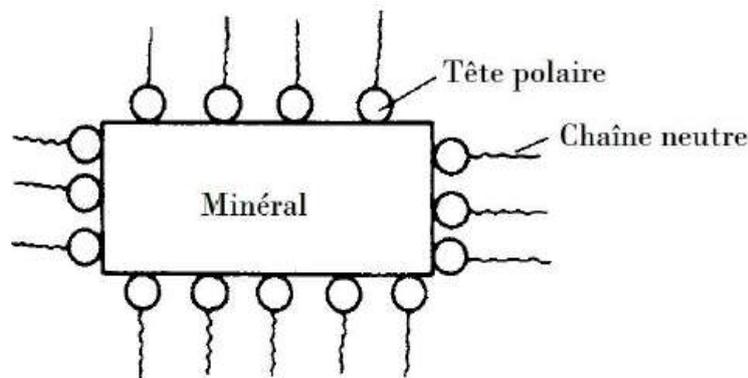


Figure 1.3 : Schéma illustrant le principe du collecteur

PARTIE THÉORIQUE

Activant :

Un activant est un réactif qui altère la nature chimique de la surface des particules minérales pour la rendre hydrophobe suite à l'action du collecteur [4]. Il contribue donc à une meilleure fixation du collecteur sur les surfaces minérales.

Généralement, les activateurs sont des sels solubles qui s'ionisent en solution. Les ions réagissent alors avec les surfaces minérales pour former de nouveaux composés, peu solubles, qui se déposent de nouveau sur ces surfaces et forment avec le collecteur un film hydrophobe qui permettra la récupération des minéraux voulus.

Dépressant :

Dans certains cas, il arrive qu'un collecteur agisse sur toute une famille de minéraux en présence dans un même minerai. Lorsqu'on veut procéder à une flottation sélective sur un tel type de minerai, on utilise alors un dépressant (ou déprimant).

Le rôle du dépressant est d'annuler l'effet du collecteur sur certaines surfaces minérales précises, et ainsi de faire plonger les minéraux que l'on ne veut pas flotter, en évitant par-là leur piègeage dans le produit de mousse. Le mécanisme d'action est donc de développer la charge superficielle d'une espèce minérale en particulier, et ainsi d'augmenter ses propriétés hydrophiles, ce qui conduit inmanquablement à la faire plonger au fond de la cellule.

Les dépressants peuvent être inorganiques ou polymères, quoique la plupart de ceux actuellement utilisés soient inorganiques.

Moussant :

Le moussant est un surfactant permettant l'obtention d'une mousse stable, solide, mais aussi facilement abattable à son extraction. Il favorise la fixation et la minéralisation des bulles d'air sur la surface de la cellule, évitant ainsi qu'elles n'éclatent et que les particules minérales qui y sont collées ne retombent en fond de cellule (**Figure 1.4**)

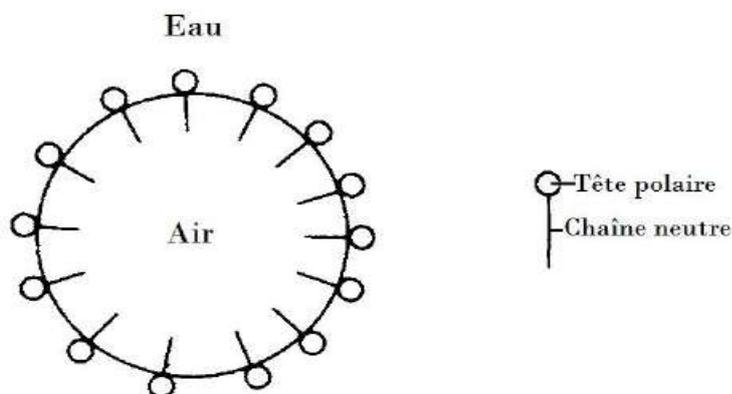


Figure 1.4 : Schéma illustrant le mécanisme d'absorption du moussant

PARTIE THÉORIQUE

Régulateur de milieu :

Un régulateur est un réactif déterminant le degré d'acidité ou d'alcalinité de la pulpe. Il s'agit d'acides ou de bases, utilisés pour régler le pH du milieu qui, comme indiqué précédemment, possède une grande influence sur le rendement d'une opération de flottation.

Pour certains types de minerais, on constatera ainsi qu'un même collecteur peut agir différemment sur une famille de minéraux à pH acide, et sur une autre à pH basique.

4) Type de flottation

Flottation directe :

Lors de ce procédé, on cherche à extraire prioritairement la substance utile comme produit de mousse et on laisse la gangue plonger en produit de cellule. On effectuera donc une flottation directe du minéral utile. Cette flottation est généralement utilisée pour récupérer des petites quantités valorisables présentes dans une gangue importante, ou purifier le produit de cellule des impuretés qui y sont présentes. [5]

Flottation inverse :

En revanche, ce procédé consiste à faire flotter la gangue, en laissant la substance utile en produit de cellule. Dépendamment des quantités à récupérer et des réactifs nécessaires, il peut parfois être plus intéressant d'effectuer une flottation inverse de la substance utile, notamment lorsque la flottation sélective de certains minéraux s'avère difficile à effectuer car demandant des conditions particulières qu'il est ardu d'obtenir et de conserver.

I.5.2 Séparation magnétique

Le processus de la séparation magnétique est basé sur la différence entre la susceptibilité des différents minéraux.

L'efficacité de cette méthode dépend de la susceptibilité des minéraux et du degré de la magnétisation.

La susceptibilité magnétique (notée χ_m et de grandeur adimensionnelle) est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. La réaction est de deux types : aimantation du matériau s'accompagnant de l'apparition d'une force mécanique, bien entendu c'est le fer qui a la plus grande susceptibilité magnétique. [5]

PARTIE THÉORIQUE

I.5.3 Lixiviation

1) Définition

La lixiviation consiste à extraire des éléments constitutifs de minéraux en faisant circuler une solution aqueuse (solution lixiviante). Cette technique est communément utilisée dans le secteur minier pour récupérer des métaux de valeur (argent, or, cuivre, uranium...) à partir de matériaux géologiques. Les trois techniques de lixiviation appliquées dans l'industrie minière sont la lixiviation en tas, la lixiviation en cuve et la lixiviation *in situ*. La phase solide porteuse du métal d'intérêt peut être :

- un minerai tout-venant de la mine,
- un concentré produit par une usine minéralurgique,
- un sous-produit d'usines métallurgiques ou un matériau de recyclage.

Le résultat d'un procédé de lixiviation est un liquide contenant les ions métalliques recherchés et un résidu solide, deux phases qu'il faut séparer avant de continuer les étapes suivantes, soit la concentration et la purification de la solution riche et la récupération du métal de la solution purifiée. Dans notre cas les résidus sont les ions contenus dans le filtrat.

La mise en solution du métal contenu dans le solide de départ requiert nécessairement un agent de lixiviation le plus simple et le moins puissant est l'eau. Cependant dans la majorité des cas on doit utiliser des agents lixivians plus puissants, typiquement des acides (HCl et H₂SO₄) et des bases (NaOH et NH₄OH), quoique dans certains cas on utilise aussi des solutions salines (ex. NaCN, Na₂CO₃, FeCl₃).[1]

2) Les techniques de la lixiviation

- **La lixiviation en tas** : est une technique particulière de lixiviation, très ancienne de traitement du minerai reposant sur une série de réactions chimiques visant à absorber spécifiquement la substance économique à extraire depuis la gangue la contenant, puis à la relarguer une fois séparée des autres constituants sans valeurs. Cette technique peu onéreuse est utilisée pour les métaux précieux, le cuivre et l'uranium.

- **La lixiviation in situ** : est un procédé visant à dissoudre des métaux tels que le cuivre ou l'uranium directement dans le gisement. A l'aide d'une série de puits injecteurs et producteurs.

- **Le lessivage** : désigne dans le domaine de la chimie, de la pharmacie ou des sciences du sol, toutes les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol (éventuellement polluée) ou dans un substrat contenant des produits toxiques (décharge industrielle en particulier).

PARTIE THÉORIQUE

3) Les objectifs de la méthode

Les méthodes hydro métallurgiques sont utilisées avec des objectifs divers :

- Récupération de sels à partir de leurs gisements (NaCl, potasse, borax).
- Production de solutions métalliques permettant la récupération ultérieure des métaux par voie électrochimique (Cu, Zn, Ni).
- Production de composés (oxydes ou sels) métalliques permettant la récupération des métaux par d'autres méthodes, i.e. pyrométallurgie ou électrométallurgie (Al).
- Récupération de métaux à partir de déchets industriels (ex. Cu et Au des circuits imprimés).
- Production directe de métaux à partir de produits d'autres méthodes de valorisation (Zn).
- Elimination des impuretés.[1]

4) Principe

Les procédés mis au point par les hydrométallurgistes font appel à la libération du métal convoité par destruction de la matrice chimique le contenant, c'est-à-dire mettent en jeu des réactions chimiques entre les particules minérales et des réactifs normalement en phase liquide ou gazeuse.

Les réactions entre solides et liquides (lixiviation, précipitation, extraction par solvant) sont des procédés hétérogènes dont la vitesse globale peut être contrôlée par :

- la diffusion des réactifs (ou des produits) vers la zone de réaction
- où par la vitesse de la réaction chimique elle-même ou bien par une combinaison des deux.

Dans le premier cas, la vitesse peut être accélérée par l'agitation du fluide car le coefficient de transfert de matière est fonction du degré de mixité (nombre de Reynolds) tandis que dans le deuxième cas, elle ne peut pas être accélérée par l'agitation, mais plutôt par la concentration des réactifs (qui influence aussi la diffusion). [1]

5) La vitesse de dissolution des oxydes de fer

En particulier, il est connu que dans le cas des oxydes de fer, la vitesse de dissolution peut être exprimée :

$$r = k [H^+]^a \cdot [Fe^{2+}]^b / [Fe^{3+}]^c$$

r : la vitesse de dissolution

[H⁺] la concentration de l'acide

[Fe²⁺] concentration du fer ferreux

PARTIE THÉORIQUE

[Fe³⁺] concentration du fer ferrique

a,b,c les ordres de la réaction

K : constante reliée à la température.

Cette relation met en évidence le fait que la réduction du fer ferreux en fer ferrique entraîne une forte augmentation de la vitesse de dissolution, en raison de la plus grande labilité du Fe(II) par rapport au Fe(III).

Plusieurs études ont été faites en ce sens, les résultats sont pas toujours les mêmes parce que la cinétique de la dissolution de fer est liée à la matrice siliceuse dans laquelle l'impureté est généralement placée.[3]

6) Le choix de l'agent de lixiviation

La mise en solution des ions métalliques d'intérêt requiert un agent de lixiviation dont l'objectif est de créer ou de maintenir un degré adéquat de solubilité.

Plusieurs facteurs doivent être considérés lors du choix de l'agent de lixiviation :

- Habileté à dissoudre le métal désiré, en termes de la vitesse et de l'étendue de la dissolution
- Sélectivité : idéalement, il ne devrait solubiliser que le métal recherché.
- Compatibilité de la solution produite avec les opérations subséquentes : est-ce qu'elle a la teneur et la pureté requise ?
- Corrosion des équipements : si l'agent de lixiviation requiert des matériaux de construction sophistiqués (acier inoxydable, titane, Hastalloy, etc.) le coût d'investissement peut monter en flèche et son utilisation serait moins intéressante.
- Disponibilité et coût : l'agent de lixiviation doit être facilement trouvable sur le marché et à un coût raisonnable. En raison des pertes (même minimales) de réactifs, les coûts d'opération peuvent devenir inacceptables si la valeur de ceux-ci est élevée.
- Régénération et recyclage : idéalement, il devrait être possible de régénérer l'agent de lixiviation pour permettre son recyclage, diminuant ainsi les coûts d'opération.
- Toxicité : évidemment, on désire éviter l'utilisation de réactifs dont la manipulation peut engendrer des risques pour les opérateurs ou pour l'environnement.[1]

7) Les éléments influençant sur la lixiviation

La lixiviation d'un solide dans une phase aqueuse dépend :

- premièrement de la nature du solide (type de liens moléculaires)
- de l'agent de lixiviation (acide, base, etc)
- et des conditions d'opération (pH, Eh, degré d'agitation, etc.).

PARTIE THÉORIQUE

Différentes réactions de lixiviation

- Solubilisation physique
- Lixiviation par réaction chimique simple ;
- Lixiviation par réaction chimique redox ;
- Biolixiviation.

I.6 Acide chlorhydrique

I.6.1 Définition

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse ayant pour solutés des ions de type oxonium (plus précisément des ions hydrate d'hydrogène H_3O^+) et des ions chlorure (Cl^-). On peut l'obtenir par dissolution dans l'eau (H_2O) du chlorure d'hydrogène (HCl) qui est un gaz. Le gaz HCl est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse. L'acide chlorhydrique est le principal constituant des acides gastriques. C'est un acide couramment utilisé comme réactif dans l'industrie chimique. L'acide chlorhydrique étant un liquide très corrosif, il doit être manié avec précaution. L'acide chlorhydrique concentré peut avoir un pH inférieur à 1.

I.6.2 Propriétés physiques

Le chlorure d'hydrogène est un gaz suffocant, a saveur acide, facilement liquéfiable. Il est soluble dans un certain nombre de solvants organiques et minéraux notamment l'acide acétique, l'oxyde de diméthyle, l'acétone, le trichlorométhane, le méthanol et l'éthanol. Il est très soluble dans l'eau (825 g/l à $0^\circ C$) ; cette dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.

Le chlorure d'hydrogène est habituellement utilisé sous forme de solutions aqueuses à diverses concentrations.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

<i>Masse molaire</i> 36,47
<i>Point de fusion</i> – 114,2 °C
<i>Point d'ébullition</i> – 85 °C
<i>Densité de vapeur (air = 1)</i> 1,27
2580 kPa à $0^\circ C$
Tensions de vapeur 4220 kPa à $20^\circ C$
7950 kPa à $50^\circ C$

Tableau 1.3 : caractéristiques physiques de l'acide chlorhydrique

I.6.3 Propriétés chimiques

Le chlorure d'hydrogène est un composé très stable thermiquement ; il ne se dissocie en hydrogène et en chlore qu'à température élevée (cette dissociation ne dépasse 1% qu'à partir de $2227^\circ C$)

L'acide chlorhydrique résultant de la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est un acide fort.

PARTIE THÉORIQUE

En raison de sa grande réactivité, le chlorure d'hydrogène anhydre ou en solutions aqueuses peut être à l'origine de réactions chimiques dangereuses ; en particulier, il réagit violemment avec les oxydants (formation de chlore) et avec les bases (libération de chaleur).

Le chlorure d'hydrogène anhydre n'attaque pas les métaux usuels. Mais en présence d'humidité, il est corrosif pour presque tous les métaux avec dégagement d'hydrogène.

Les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène sont stables; cependant, il peut parfois y avoir libération de chlore sous l'action de la lumière, de certains catalyseurs...

Les métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, du tantale et de certains alliages, sont attaqués par les solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène avec formation d'hydrogène ; cette dissolution s'accompagne souvent d'un grand dégagement de chaleur.

I.6.4 Utilisation :

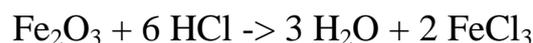
- Fabrication d'engrais.
- Industrie métallurgique, en particulier, des étamage, décapage ou détartrage des métaux.
- Industries pharmaceutique, photographique et alimentaire.
- Industrie des matières plastiques et des matières colorantes.
- Industrie des colles et gélatines.

Agent d'hydrolyse, catalyseur de réaction et reactif analytique.

Préparation des chlorures et sels métalliques divers.

I.6.5 Réaction HCl et l'hématite

En ajoutant de l'acide chlorhydrique à une fraction de kaolin, les oxydes de fer (Hématite) vont entrer en réaction avec l'acide, ce qui va réduire le fer ferreux en fer ferrique et forme le chlorure de fer :



Le chlorure de fer est un sel de fer de formule FeCl_3 , La réaction de dissolution dans l'eau est très exothermique et forme une solution acide marron.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 Introduction

L'attaque chimique des argiles par les acides est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les impuretés qui influencent directement sur la couleur et la blancheur du kaolin. Le choix de l'acide joue un rôle très important dans l'amélioration de la blancheur.

Après avoir choisi l'acide, il faut faire varier d'autres paramètres pour assurer le meilleur résultat (Température, concentrations et le temps).

Le principe de ce traitement est basé sur des réactions de complexation, par la transformation des impuretés en état solide à l'état aqueux ce qui facilite l'élimination du fer par filtration.

Pour évaluer l'efficacité de la méthode on déterminera la concentration du fer dans l'échantillon après l'attaque chimique, avec un titrage du filtrat obtenu par une attaque diacide (HCl ; HNO₃).

II.2 Préparation mécanique

II.2.1 Concassage

Le concassage a été effectué à l'aide du concasseur giratoire du laboratoire de minéralurgie de l'école Nationale Polytechnique, après une réduction préalable au marteau des échantillons trop volumineux.

II.2.2 Broyage

L'opération de broyage est réalisée grâce à un broyeur planétaire à billes portant trois jarres à l'intérieures, desquelles il existe un certain nombre de billes en agate qui servent à broyer la matière. On peut obtenir un bon résultat, en augmentant le temps et la vitesse de broyage.

Un autre broyeur de type retsch(**figure 2.1**) est utilisé pour avoir des fines de moins de 50 µm.

PARTIE EXPÉRIMENTALE



Figure 2.1 : Broyeur à billes de type Retsch - PM 100

II.2.3 Tamisage

Le tamisage consiste à répartir les grains d'un échantillon en une série de classes dimensionnelles de plus en plus petites à travers des orifices de plus en plus étroites. Les orifices sont formés par des mailles carrées de toiles métalliques. Le tamisage peut être effectué par agitation à sec, ou sous l'action d'un courant d'eau. Les refus successifs et l'ultime tamisât sont pesés. L'analyse fournit donc le poids et non le nombre des grains de chaque classe dimensionnelle.



Figure 2.2 : Tamiseuse électrique de type Retsch- AS 20

A la fin de cette opération, on a eu trois classes $[+100 ; -200]$, $[+80 ; -100]$; $[+71 ; -80]$ μm , qui ont été mélangé, et divisé à l'aide d'un échantillonneur pour avoir des échantillons homogènes et représentatifs.



Figure 2.3 :Échantillonneur automatique de type Retsch- PT 100

II.3 Le choix de l'acide (étude préliminaire)

Plusieurs études qui ont été faites pour blanchir le kaolin, en utilisant différents agents réducteurs (acide oxalique, dithionite de sodium ...).

Après plusieurs essais avec différents agents disponible au niveau du laboratoire génie minier de l'école nationale polytechnique, on a tranché sur le choix des réactifs à utiliser dans l'étude. Le choix de l'agent réducteur dépend de la blancheur des échantillons après l'attaque chimique.

1g de kaolin (tout venant) est pesé à l'aide d'une balance à haute précision. Une attaque chimique en utilisant de l'acide concentré est effectuée.

Matériels utilisés :

- creuset en verre
- balance
- pipette, pro-pipette.
- Four (105 °C).

Réactifs utilisés :

- Acide fluorhydrique (HF)
- Acide sulfurique (H₂SO₄)
- acide chlorhydrique (HCl)
- La soude (NaOH)

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Mode opératoire :

- On pèse 1 g de tout venant (un mélange de quatre classes entre 50 μm et 100 μm) dans des creuset en verre à l'aide d'une balance à haute précision.
- On ajoute 1 ml de l'agent.
- On met le creuset dans le four à 105 ° C pendant 4 heures.

Résultat de l'étude préliminaire :

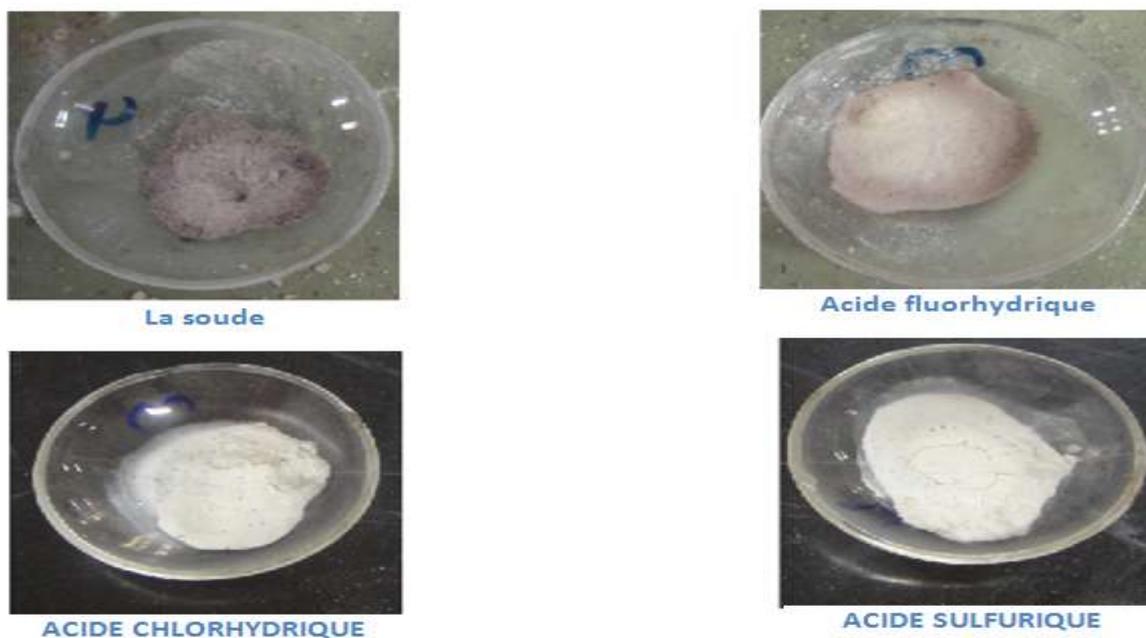


Figure 2.4 :Le résultat de l'attaque acide avec différents acides

Interprétation :

D'après la figure précédente, on remarque que l'effet diffère d'un agent à l'autre. En effet, après séchage la soude et HF n'ont pratiquement aucun effet sur la couleur du kaolin.

Par contre l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique donnent une nuance blanche, c'est pour cela qu'on a opté pour le choix de ces deux derniers.

L'acide choisi dans cette étude est l'**acide chlorhydrique (HCl)**.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.3 Attaque chimique

Une fois que le choix de l'agent est fait, on procède à l'attaque chimique en variant plusieurs paramètres (concentration, temps et température) dans le but de déterminer les conditions optimales pour lesquelles la solubilisation des oxydes de fer est complète et rapide.

Les paramètres à varier sont :

- Concentration en mol/l (0.1 ,0.5, 1,1.5, 2, 3, 4, 5 ,6),
- Le temps en minutes (30, 60, 90, 120, 150,180) en fixant la concentration,
- La température (...).

Matériels utilisés :

- Bêcher de 100 ml et 250 ml,
- Balance,
- Papier filtre
- Entonnoir
- Le four 105 °C
- Chronomètre

Réactifs :

- Acide dilué

Mode opératoire :

a) Variation de la concentration :

Au départ, on fait varier la concentration de l'acide préparé de la solution mère, en fixant les deux autres paramètres : le temps à 30 min et la température à 30°C.

Les étapes suivies dans ce traitement sont :

1. préparation des solutions :

L'objectif est de préparer neuf solutions diluées de 100 ml depuis la solution mère. On prend un bécher de 100 ml et on ajoute des quantités d'acides indiquées dans le tableau suivant et on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge :

Concentrations (mol/l)	0.1	0.5	1	1.5	2	3	4	5	6
Volume (ml)	0.42	2.14	4.29	6.52	8.69	13.04	17.4	21.73	26.08

Tableau 2.1 : Préparation des acides dilués à partir des volumes d'acide concentré

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2. Attaque chimique :

Pour réaliser cette attaque on va suivre les étapes suivantes :

- Peser 9 échantillons de 30 g de tout venant dans des bêcheur 250 ml,
- Verser dans chaque échantillon 100 ml de l'acide dilué (préparé déjà),
- Mélanger et laisser pendant 30 minutes,
- Filtrer en utilisant le papier filtre.
- Laver avec l'eau,
- Sécher pendant 30 minutes et faire des analyses.



Figure 2.5 : filtration des solutions

b) Variation du temps :

On prépare six solutions diluées jusqu'à une concentration déterminée (qui dépend des résultats de la première expérience), dont on choisit la concentration qui élimine la plus grande quantité de l'oxyde de fer.

On applique le même processus pour l'attaque chimique précédente



Figure 2.6 : Attaque chimique par acide HCl des échantillons de kaolin

PARTIE EXPÉRIMENTALE

c) Variation de la température :

Cette fois, on va varier la température en fixant la concentration et le temps :

- On prépare 5 solutions d'acide de même concentration.
- On pèse 5 fois 30 g de l'échantillon.
- On mélange l'acide et l'échantillon on le met dans le four à une température déterminée entre 30 et 100 ° C (le temps est fixé selon les résultats de l'expérience précédente)

II.4 Analyses, résultats et interprétation

II.4.1 Analyses

La figure suivante résume les différentes étapes de la mesure du pourcentage du fer dans l'échantillon avant et après l'attaque chimique. L'opération est répartie en deux phases principales qui sont : Attaque diacide.

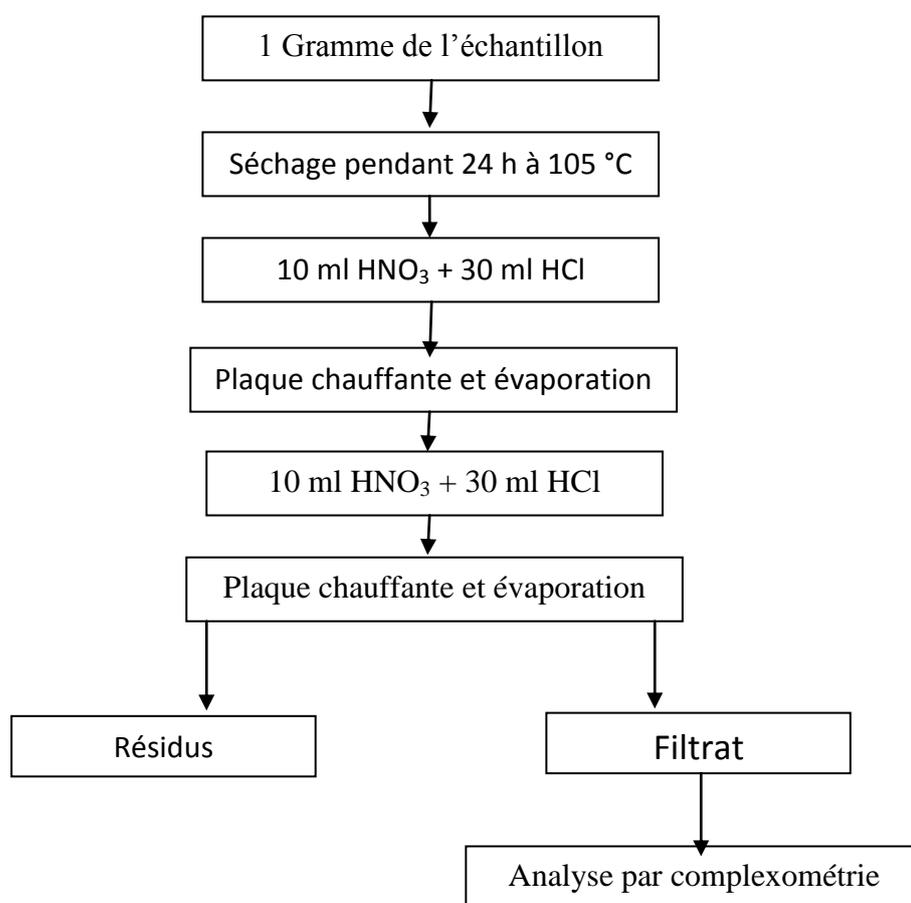


Figure 2.7 : Schématisation de l'analyse chimique

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1) Attaque diacide

Mise en solution :

On applique une méthode de mise en solution qui est l'attaque acide avec l'eau régale.

Réactif :

- HCl concentré (37.5 %)
- HNO₃ concentré 35 %

Mode opératoire :

- Mettre 1 g d'échantillon préalablement séché à 105 °C pendant 24 heures dans un bêcher de 250 ml.
- Ajouter 10ml de HNO₃ et 30 ml de HCl
- Mettre le bêcher sur un bain de sable, ou sur une plaque chauffante et laisser évaporer à sec.
- Reprendre par 10 ml de HNO₃ et 30 ml de HCl et laisser évaporer à sec une deuxième fois.
- Ajouter ensuite 10 ml de HCl et filtrer dans une fiole de 100 ml.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2) Détermination de % Fe₂O₃ par complexation :

Principe :

Le fer est complexé par addition de l'EDTA à un pH = 1-1.5. La fin de la réaction est mise en évidence par le réactif des ions Fe³⁺ avec l'acide salicylique.

Réactifs :

- Acide salicylique à 2 %.
- NH₄OH à 1N
- HCl à 1N
- EDTA à 0.05 N

Mode opératoire :

- Prélever 5 ml du filtrat, puis diluer à 25 ml, dans un erlen de 100 ml.
- Chauffer quelques minutes jusqu'à 50°C.
- Ajouter 2 ml d'acide salicylique à chaud ----- coloration pourpre.
- Neutraliser par NH₄OH jusqu'au changement de la coloration -----coloration jaune orange
- Chauffer légèrement la solution à 50°C et titrer à chaud avec l'EDTA 0.05N jusqu'à décoloration (jaune) ou transparente.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Expression des résultats :

$$\%Fe_2O_3 = 100 * \frac{T * V * 100}{Pe * 25}$$

$$T = N(EDTA) * MFe_2O_3 / (4 * 1000) = 0.0021037$$

Pe : prise d'échantillon 1 g

V : volume d'EDTA versé (ml)

T est le titre par rapport à la masse molaire de Fe₂O₃ par millimètre de solution titrée.

M(Fe₂O₃) : 160 g/mol

N(EDTA) : 0.5 N

II.4.2 Résultats et interprétation

Le pourcentage de l'oxyde de fer dans le tout-venant :

Le pourcentage de fer dans le tout-venant avant l'attaque chimique est **0,471%** qui est proche du pourcentage indiqué dans la fiche technique de tout-venant faite par SOALKA.

Cette valeur sera comparée avec les pourcentages obtenus après l'attaque chimique par l'acide HCl.

1) Effet de la concentration :

Les résultats de la variation de concentration de l'acide :

Concentration (mol/l)	0,1	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6
%Fe₂O₃(%)	0,104	0,101	0,093	0,101	0,082	0,059	0,067	0,054	0,048

Tableau 2.2 : pourcentages du fer après l'attaque chimique avec la variation du temps

PARTIE EXPÉRIMENTALE

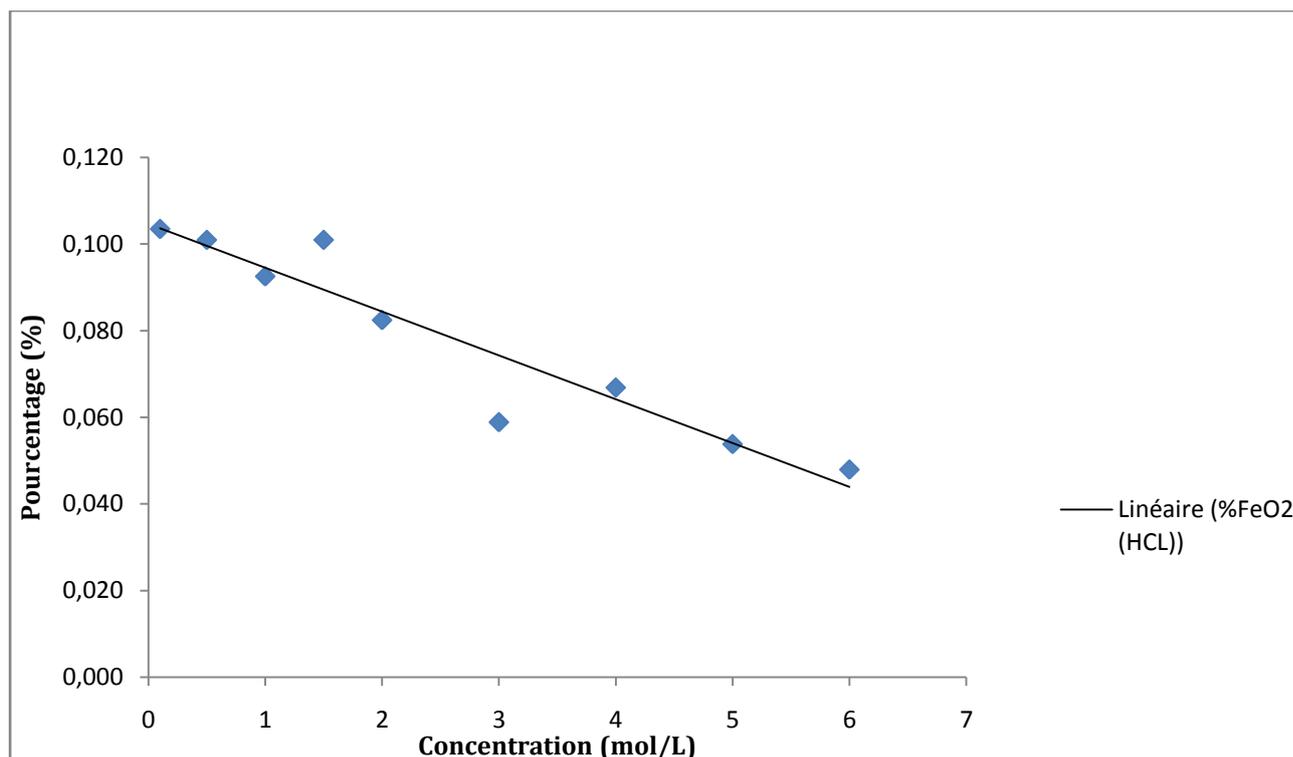


Figure 2.8 : Pourcentage des oxydes de fer en fonction de la concentration

Interprétation des résultats :

- La teneur de l'oxyde de fer diminue en augmentant la concentration de l'acide.
- L'effet de la concentration est remarquable sur dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique.

2) Effet du temps :

Les résultats de la variation du temps :

Temps (minutes)	30	60	90	120	150	180
% Fe ₂ O ₃ (%)	0,076	0,067	0,065	0,033	0,033	0,028

Tableau 2.3 : pourcentages du fer après l'attaque chimique avec la variation du temps

PARTIE EXPÉRIMENTALE

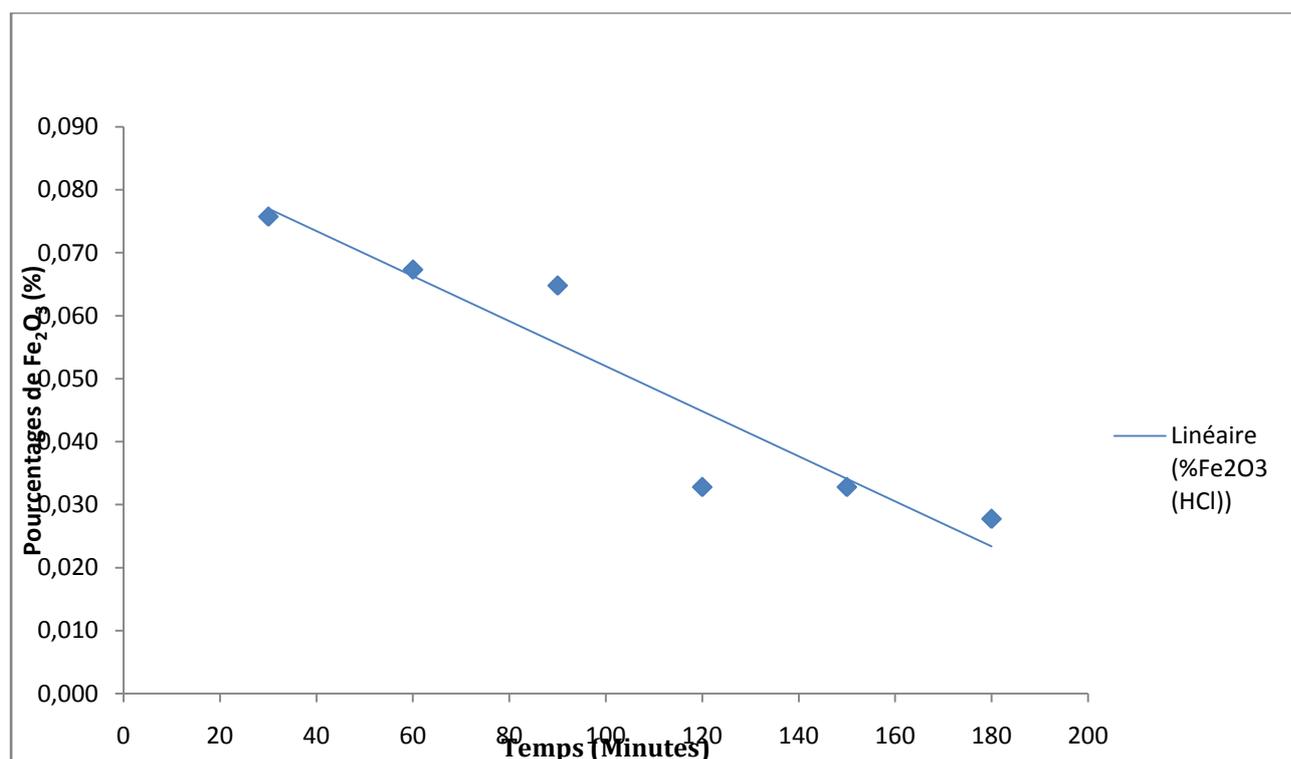


Figure 2.9 : Pourcentage des oxydes de fer en fonction du temps

Interprétation et résultats :

- la teneur de l'oxyde de fer diminue en augmentant la période l'attaque chimique
- La pente de la courbe de tendance est considérable. Ce qui montre que le temps a un effet important sur la dissolution des oxydes de fer dans l'acide chlorhydrique

3) Effet de la température :

Les résultats de la variation de la température :

Température (°C)	30	45	60	75	90	105
% Fe ₂ O ₃ (%)	0,008	0,006	0,005	0,001	0,0012	0,0005

Tableau 2.4 : pourcentages du fer après l'attaque chimique avec la variation de la température

PARTIE EXPÉRIMENTALE

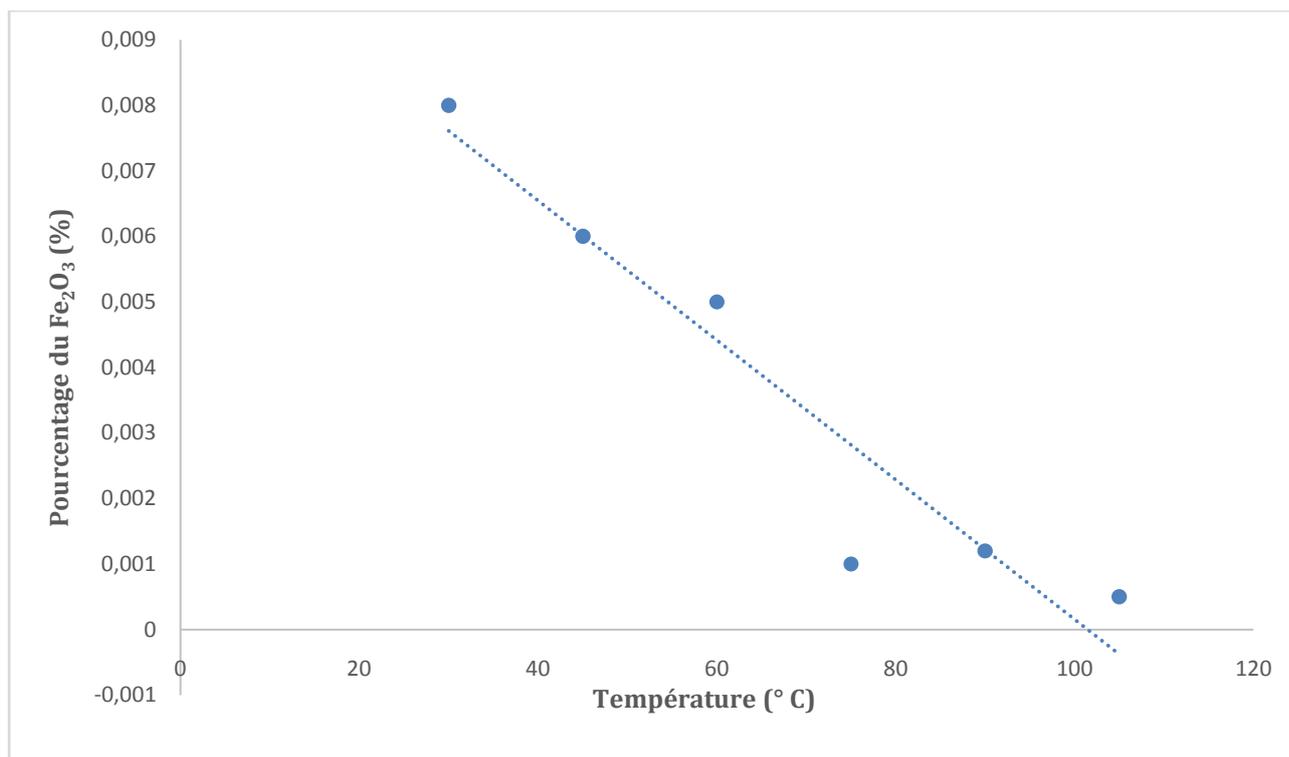


Figure 2.10 : Pourcentage des oxydes de fer en fonction de la température

Interprétation et résultats :

- La teneur du fer diminue rapidement en augmentant la température.
- La courbe de tendance montre une relation proportionnelle inverse entre la température et la concentration du fer.

II.5 Conclusion

Le traitement chimique du kaolin de tamazert avec l'acide chlorhydrique est très efficace. En augmentant la concentration de l'acide et la température du milieu et la durée de l'essai, on peut arriver à un produit qui est presque dépourvu de fer. Cela veut dire qu'on peut atteindre une blancheur maximale pour le kaolin.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le kaolin brut de Tamazert est composé de plusieurs impuretés, on cite les micas, les feldspaths, le quartz et les oxydes de fer (hématite). La valeur économique du kaolin diminue avec la présence de ces impuretés. Les oxydes de fer affectent directement la blancheur du kaolin qui peut être utilisé comme une matière première pour plusieurs industries.

L'industrie céramique, papier et les biomatériaux exigent une blancheur maximale du kaolin. Pour répondre à ces exigences, on doit éliminer les oxydes de fer contenant dans le kaolin.

L'objectif de cette étude est de faire un traitement chimique à l'aide de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer et l'éliminer.

La complexétrie a permis de quantifier la quantité de fer non enlevé après l'attaque chimique.

Les résultats ont montré que l'effet de l'acide chlorhydrique est très important lors de l'attaque chimique. Pour atteindre cette efficacité on doit augmenter la concentration d'acide, la température du milieu et la durée de traitement.

Cet acide peut être utilisé pour le blanchiment du kaolin pour les utilisations dans les biomatériaux qui nécessitent un degré de blancheur très élevé. Une étude en parallèle de la structure de la kaolinite est obligatoire pour délimiter les paramètres de l'acide étudiés déjà. Le but de cette délimitation est de ne pas affecter la structure de la kaolinite, donc les autres caractéristiques du kaolin. On parle ici de la sélectivité.

L'étude qui a été faite en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4) (**Les résultats sont en annexes**), montre que la concentration et le temps n'ont pas d'influence sur la dissolution du fer ; par contre le HCl a un grand effet. La température dans les deux cas a un rôle dans la dissolution de l'hématite.

L'utilisation de l'acide chlorhydrique est plus efficace, à une concentration élevée, à haute température pendant une certaine durée.

Références

- (1) **REZKIAKKAL**, « Cours de la métallurgie extractive» ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, 2014 /2015
- (2) **Kaolin** « **EKA** – Association Européenne du Kaolin (Membre d'IMA-Europe) »
- (3) **F. Veglio** , “Factorial experiments in the development of a kaolin bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions”.
- (4) **CHERIFI Tahar, HARBI Kahina** ; *Analyses physico-chimiques des sous-produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe*
- (5) **MeïssaABABOU, IsmaOTMANE** ; *Essais de valorisation de la pegmatite d'AboudaBouada (Grande Kabylie) et du kaolin d'Adjarda (Jijel)*

ANNEXES

Les résultats de l'attaque chimique du fer en utilisant l'acide sulfurique (H₂SO₄) :

1) Effet de la concentration :

C(H₂SO₄) enmol/l	0,100	0,500	1,000	1,500	2,000	3,000	4,000	5,000	6,000
%Fe₂O₃	0,093	0,098	0,314	0,135	0,094	0,104	0,090	0,091	0,194

Tableau 2.5 : Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation des concentrations

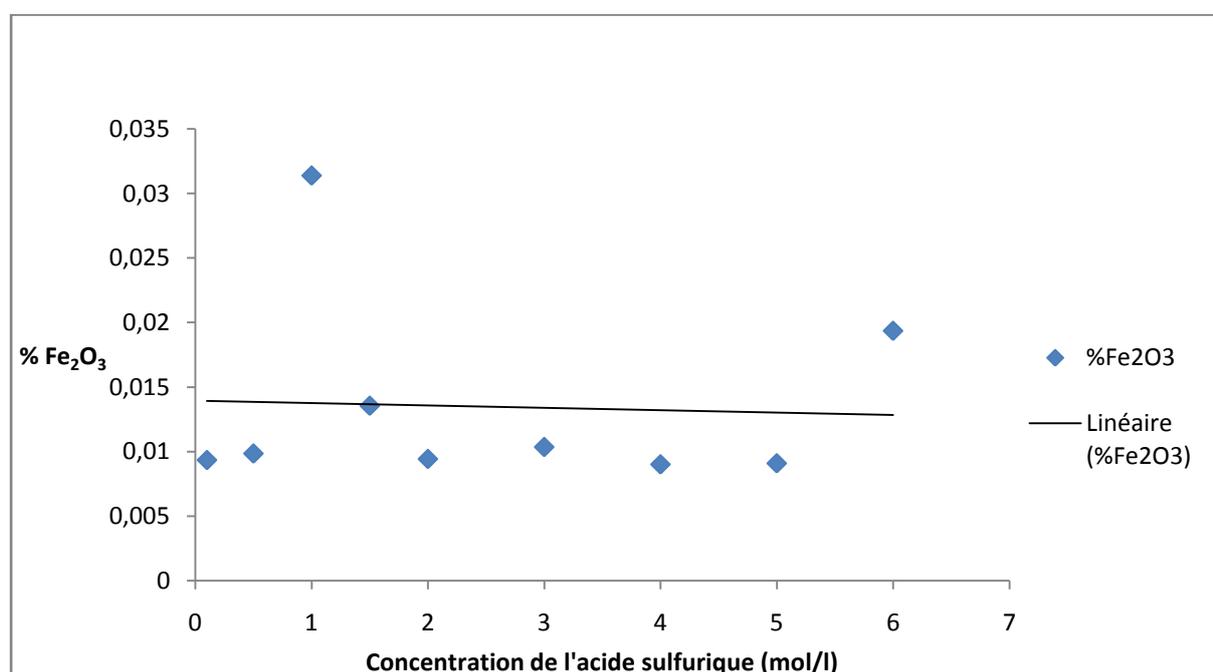


Figure 2.10 : Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction des concentrations

2) Effet du temps :

Temps (minutes)	30	60	90	120	150	180
% Fe₂O₃	0,074	0,063	0,109	0,059	0,12	0,057

Tableau 2.6 : Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation de la durée de lessivage.

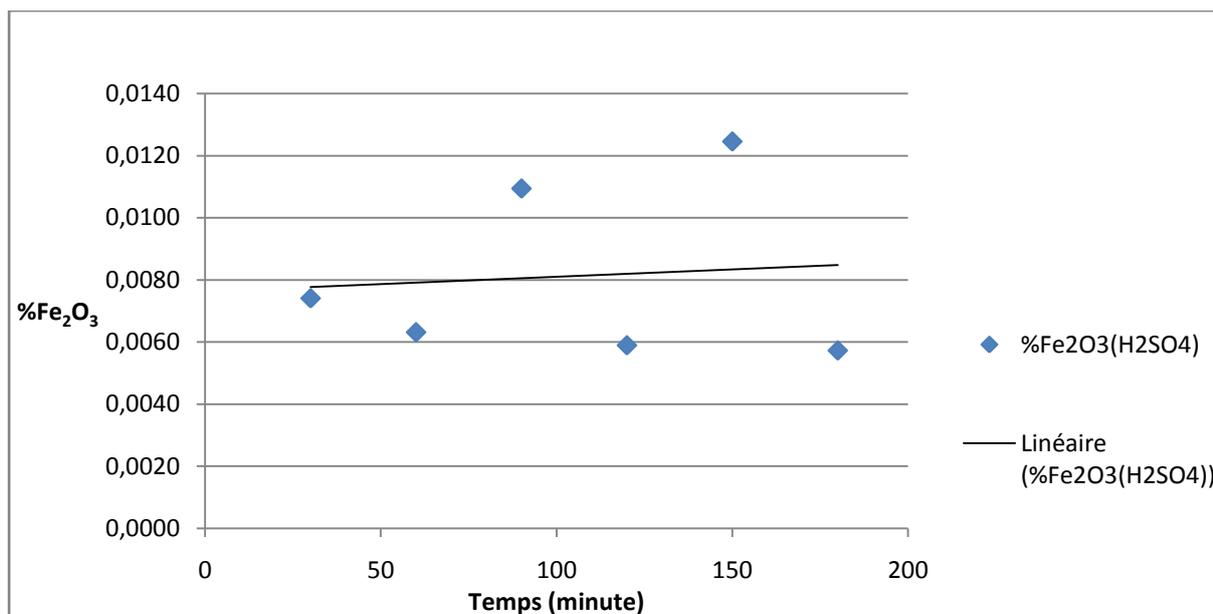


Figure 2.11 : Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction des durées de lessivage

3) Effet de la température :

Température (°C)	30	45	60	75	90	105
% Fe₂O₃	0,007	0,006	0,005	0,001	0,0012	0,0005

Tableau 2.7: Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation de la température

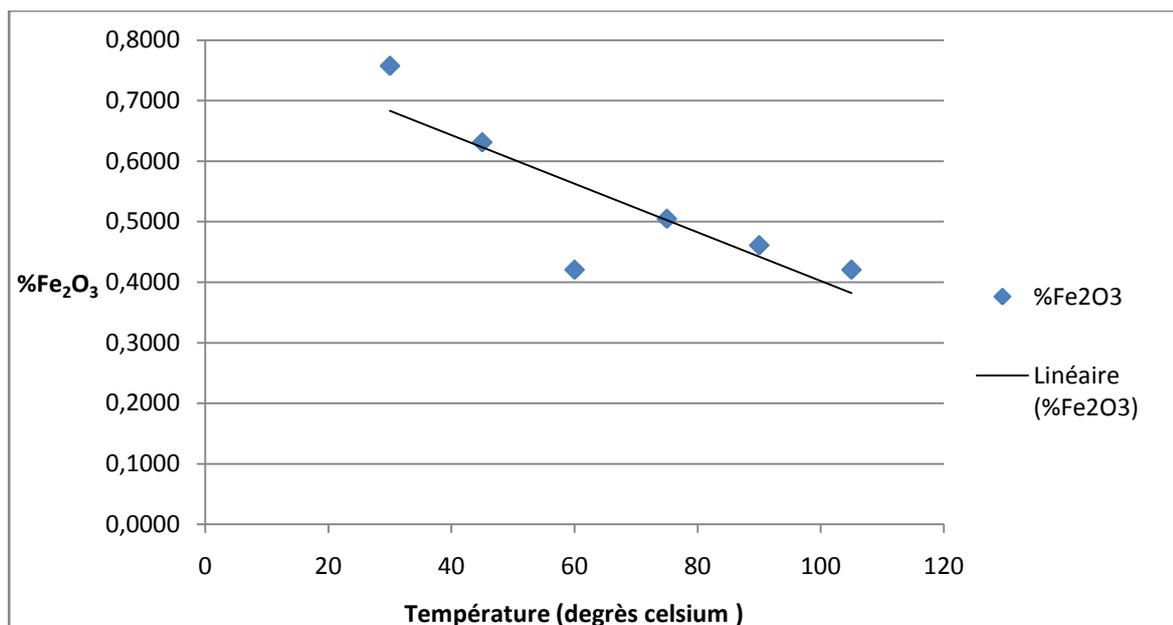


Figure 2.12 : Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction de la température