

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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
SULFURIQUE

Présenté par :

CHEKNOUN RABAH

Devant le jury :

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

Promotion juin 2015

DEDICACES

C'est avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers, respectueux et magnifiques parents

qui m'ont soutenu tout au long de ma vie

Ma grand mère que dieu la garde pour nous

Mes frères Salem, Achour,

Mes sœurs Fatima, Sabrina,

Mon beau frère Abderrezzak

Mes belles sœurs Lynda et Saloua

Mes neveux : Amine, Yanis

Mes nièces : Lilia, Ilina, Anaïs

Mes tantes Zohra, Salha

Mon oncle Mohamed et sa femme Zaina

Mes cousins, Nora, Larbi, Aldjia et Juba

Mes amis Lhachimi, Amokrane, Hakim, Amar.K,

Wissam, Amel, Amar.S, Namira, Nassim.

Et a toute la promotion Génie Minier 2015.

RABAH

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 leur encadrement.

Le président du jury : Dr. 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 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 qu'on travaille dans de bonnes conditions

L'ensemble du personnel de la société SOALKA (Société des Kaolins d'Algérie), à leur tête Mr LOUDJHANI FOUED pour leur accueil pendant la période du stage.

ملخص

الكاولين هو الطين الأبيض غالبا ما ترتبط مع العديد من الشوائب التي تقلل من قيمتها الاقتصادية ويعيق تطبيقها في صناعات السيراميك والورق. الشوائب الرئيسية التي تقلل من قيمة هذه المعادن هي أكاسيد الحديد، لأنها تخفض عامل التكنولوجيا المهمة المتصلة درجة البياض والغرض من هذه الدراسة هو العثور على الإعدادات المثلى لإذابة الحديد. لهذا المعلمات الثلاث كانت متنوعة: التركيز، والوقت ودرجة الحرارة

كلمات مفتاحية: الكاولين - حمض الكبريتيك التبييض - السيراميك - التحليل الحجمي

Résumé

Le kaolin est une argile blanche souvent associé à plusieurs impuretés qui réduisent sa valeur économique et entrave son application dans les industries de la céramique et du papier. Les principales impuretés qui diminuent la valeur de ces minéraux sont des oxydes de fer, car ils abaissent un important facteur technologique lié au degré de blancheur.

L'objet de cette étude est de trouver l'effet des différents paramètres sur la dissolution du fer en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4), Pour cela trois paramètres ont été variés : la concentration, le temps, la température. A la fin une comparaison sera faite avec une étude qui a été faite en parallèle en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl).

Mots clés : Kaolin – Blanchiment - Lixiviation - Acide sulfurique - céramique – Analyses volumétriques

Abstract

Kaolin is white clay often associated with several impurities that reduce its economic value and hinders its application in industries of ceramics and paper. Main impurities that reduce the value of these minerals are iron oxides, because they lower an important technological factor related to the degree of whiteness.

The purpose of this study is to find the optimal settings to solubilize iron. For this three parameters were varied: concentration, time, temperature.

Keywords: Kaolin – Bleaching - sulfuric acid – lixiviation - ceramic - Volumetric Analysis

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1--1 : L'ACIDE SULFURIQUE UTILISE	9
FIGURE 2-1 : BROYEUR A BILLES DE TYPE RETSCH - PM 100.....	12
FIGURE 2-2 : TAMISEUSE ELECTRIQUE DE TYPE RETSCH- AS 20.....	12
FIGURE 2-3 : ECHANTILLONNEUR AUTOMATIQUE DE TYPE RETSCH- PT 100.....	13
FIGURE 2-4 : LE RESULTAT DE L'ATTAQUE ACIDE AVEC DIFFERENTS ACIDES	14
FIGURE 2-5 :L'OPERATION DE FILTRATION DES ECHANTILLONS.....	15
FIGURE 2-6 : SCHEMA DE L'ANALYSE CHIMIQUE	17
FIGURE 2-7 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (APRES L'ATTAQUE) EN FONCTION DES CONCENTRATIONS)	19
FIGURE 2-8 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (AVANT ET APRES L'ATTAQUE CHIMIQUE) AVEC VARIATION DE LA DUREE DE LESSIVAGE.	20
FIGURE 2-9 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (APRES L'ATTAQUE) EN FONCTION DES DUREES DE LESSIVAGE... ..	20
FIGURE 2-10 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (AVANT ET APRES L'ATTAQUE CHIMIQUE) AVEC VARIATION DE LA TEMPERATURE	21
FIGURE 2-11 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (APRES L'ATTAQUE) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	21

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1-1 : LES CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE UTILISE(H ₂ SO ₄).....	9
TABLEAU 2-1 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (AVANT ET APRES L'ATTAQUE CHIMIQUE) AVEC VARIATION DES CONCENTRATIONS	19
TABLEAU 2-2 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (AVANT ET APRES L'ATTAQUE CHIMIQUE) AVEC VARIATION DE LA DUREE DE LESSIVAGE.	20
TABLEAU 2-3 : POURCENTAGE DE L'HEMATITE (AVANT ET APRES L'ATTAQUE CHIMIQUE) AVEC VARIATION DE LA TEMPERATURE.....	21

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

PARTIE THÉORIQUE

I.1 Introduction.....	3
I.2 Le kaolin.....	3
I.3 La lixiviation.....	4
I.3.2 Les techniques de la lixiviation.....	4
I.3.3 Les objectifs de la méthode.....	5
I.3.4 Le principe de la lixiviation.....	5
I.3.6 Les produits utilisés.....	6
I.3.7 Le choix de l'agent de lixiviation.....	6
I.3.8 Les éléments influençant sur la lixiviation.....	7
I.3.9 Les différents types de lixiviation.....	7
I.4 L'acide sulfurique.....	8
I.4.1 Définition :.....	8
I.4.2 Production de l'acide sulfurique :.....	8
I.4.3 Utilisations de l'acide sulfurique :.....	9
I.4.4 Les Dangers de l'acide sulfurique.....	9
I.4.5 Les propriétés de l'acide sulfurique utilisé.....	9

PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 Introduction.....	11
II.2 Préparation mécanique.....	11
II.3 Le choix de l'acide (étude préliminaire) :.....	13
II.4 Analyses, résultats et interprétation :.....	16
II.5 RÉSULTATS ET INTERPRETATION :.....	19
II.5.1 Effet de la concentration :.....	19
II.5.2 Effet du temps :.....	20
II.5.3 Effet de la température :.....	21
II.5.4 Conclusion :.....	22
Conclusion générale :.....	23
Références.....	24
ANNEXES.....	25

Introduction générale

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

Dans les dix dernières années, une autre alternative est mise en évidence : c'est l'attaque à l'acide qui est plus efficace en ce qui en est de l'élimination du fer, en tenant compte des enjeux environnementaux.

La qualité du kaolin et d'autres argiles est quantifiée en fonction de la teneur du fer. Cet élément qui est sous forme d'un oxyde (Hématite Fe_2O_3) donne une couleur indésirable.

Le kaolin qui est destiné à l'industrie, requiert certaines exigences, la plus importante étant la blancheur. Dans ce travail l'acide sulfurique (H_2SO_4) est utilisé pour l'élimination des oxydes de fer qui influencent sur la couleur du produit fini du kaolin de Tamazert. Pour ce des analyses (complexométrie) ont été faites pour définir dans quelles conditions l'attaque serait plus efficace. Notre but est de solubiliser les oxydes de fer (Fe_2O_3).

La méthode consiste à faire faire des attaques chimiques en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4), en changeant différents paramètres qui sont la concentration [0,1-6M], le temps [30-180 min], le PH, et la température [50-300°C].

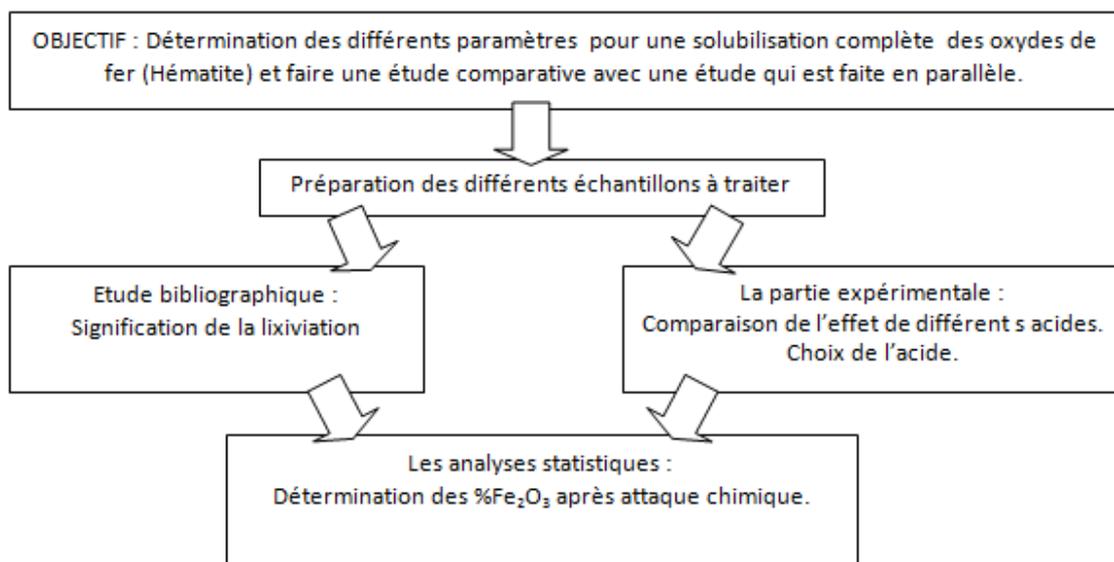
La méthode utilisée pour les analyses est la complexométrie. Celle-ci est faite en deux parties d'abord la préparation de l'échantillon puis le titrage. Cette technique nécessite plusieurs produits l'EDTA, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'ammoniaque.

Une autre étude est faite simultanément en utilisant l'acide chlorhydrique. A la fin une étude comparative sera faite pour déterminer l'acide le plus efficace à la solubilisation des oxydes de fer contenu dans le kaolin.

Ce travail est réparti en deux parties :

- Partie théorique.
- Partie expérimentale.
- Conclusion générale.

Schéma de l'étude :



PARTIE THÉORIQUE

I.1 Introduction

Le kaolin est un minéral qui a divers usages, industrie céramique, papier... etc.,.

Le kaolin est un silicate d'aluminium hydraté, qui est le résultat de la transformation hydrothermal des roches feldspathiques. Le nom de cette argile est lié à son élément dominant qui est la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

La présence d'impuretés, particulièrement le fer dégrade la couleur du produit fini, par conséquent la valeur économique du produit va diminuer et ses applications aussi.

Pour l'élimination des oxydes de fer, des acides organiques et non organiques sont utilisés à cet effet.

I.2 Le kaolin

1.2.1 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.[2]

1.2.2 L'origine de la coloration jaunâtre

Le kaolin de Tamazert contient les oxydes de fer ces derniers donnent une couleur indésirables.

La qualité du kaolin destiné à l'industrie céramique dépend de la blancheur, et cette propriété est quantifiée en fonction de la teneur du fer dans le produit final.

L'oxyde de fer (hématite Fe_2O_3) contenu dans le kaolin de tamazert donne une couleur indésirable au produit marchand, ce qui diminue sa valeur économique.

L'hématite est le minerai de fer le plus abondant sur terre, de taille comprise entre 0 et 25 mm. Cependant, il est indispensable d'utiliser des fractions inférieures à 25 mm.

I.3 La lixiviation

I.3.1 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]

I.3.2 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).

I.3.3 Les objectifs de la méthode

Les méthodes hydrométallurgiques 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).
- Élimination des impuretés. [1]

I.3.4 Le principe de la lixiviation

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]

I.3.5 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 :

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

r : la vitesse de dissolution

[H⁺] la concentration de l'acide

[Fe²⁺] concentration du fer ferreux

[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 ne 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]

I.3.6 Les produits utilisés

Les agents qui sont généralement utilisés sont : l'acide oxalique (C₂O₄H₄), l'acide ascorbique(C₆H₈O₆), l'EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈), l'acide sulfurique (H₂SO₄), acide chlorhydrique (HCl), l'acide citrique (C₆H₈O₇), Le thiocarbamide ou thiourée (CH₄N₂S), dithionite de sodium (Na₂S₂O₄), hydroxylamine (H₃NO), calcium hypochlorite(Ca(ClO)₂).

I.3.7 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]

I.3.8 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.).

I.3.9 Les différents types de lixiviation

- **Lixiviation par réaction simple**

La lixiviation d'une espèce solide peut être accomplie par l'action directe d'un acide, d'une base ou des ions d'un autre sel. Cette action peut prendre la forme d'une neutralisation, d'un simple remplacement d'ions ou d'une complexation.

- **Lixiviation par réaction redox**

Certaines réactions de lixiviation impliquent un transfert d'électrons entre des ions (changement d'état d'oxydation). Ceci peut se vérifier dans des conditions oxydantes ou réductrices, avec ou sans formation de complexes.

- **Lixiviation en milieu en milieu réducteur**

Certains composés, typiquement les oxydes des métaux tétravalents, sont lixiviables seulement dans un milieu réducteur. Par exemple, le dioxyde de manganèse (pyrolusite) est attaqué par l'acide sulfurique dilué seulement en présence d'un agent réducteur.

- **Biolixiviation**

Dernièrement, on a reconnu l'existence de certains micro-organismes dans les eaux des mines (*Thiobacillus thiooxidans* et *Thiobacillus ferrooxidans*) ayant la particularité de solubiliser les minéraux sulfurés. Leur action peut être directe (s'ils solubilisent l'espèce recherchée) ou indirecte (s'ils solubilisent d'autres espèces libérant un chemin à l'agent lixiviant vers l'espèce recherchée). [1]

I.4 L'acide sulfurique

I.4.1 Définition

L'acide sulfurique, l'huile de vitriol des alchimistes, de formule H_2SO_4 est le plus fort des acides simples. Par ses applications, sa production est un indicateur du niveau économique d'un pays.

L'acide sulfurique est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications : en fait, pratiquement tout produit manufacturé a rencontré l'acide sulfurique dans son élaboration. La production annuelle mondiale dépasse les 180 Mt. Elle a progressé de plus de 25 % en Asie au cours des deux dernières décennies, confirmant ainsi son emploi comme indicateur économique.

L'acide sulfurique est un diacide, dont la première fonction acide est forte ($pK_a = -3,0$) : seuls quelques acides et combinaisons d'acides fluorés le dépasse en force. Son hydratation dégage beaucoup de chaleur (réaction dite exothermique) : c'est pourquoi on procède en versant l'acide dans l'eau, et non l'inverse. Cette facilité d'hydratation explique son emploi comme agent de dessiccation. L'effet est tel que l'acide sulfurique peut brûler les matières organiques (tissus, sucre, peau !) en ne laissant qu'un résidu carboné, d'où son classement comme produit corrosif.

Comme tous les acides forts, il réagit vivement avec de nombreux produits organiques, les métaux en poudre, de nombreux sels de métaux, les bases. Ainsi, le chlore employé pour la fabrication de l'eau de Javel était préparé par action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. De façon similaire, on peut produire de l'acide nitrique en faisant réagir l'acide sulfurique sur du salpêtre (le nitrate de potassium, KNO_3). L'acide sulfurique réagit avec l'acide nitrique pour conduire à l'ion nitronium $[NO_2]^+$, réactif employé pour fabriquer de nombreux explosifs dont la nitroglycérine et le trinitrotoluène (TNT). [4]

I.4.2 Production de l'acide sulfurique :

La production de l'acide sulfurique est faite en trois étapes :

- Production du dioxyde de soufre SO_2 , par combustion du soufre,
- Oxydation de celui-ci en trioxyde de soufre, SO_3 , à l'aide de pentoxyde de vanadium (V_2O_5 : le catalyseur),
- Conversion du trioxyde de soufre en acide sulfurique H_2SO_4 , par réaction sur l'acide dilué. [4]

I.4.3 Utilisations de l'acide sulfurique

Parmi les utilisations de l'acide sulfurique, on peut citer : la fabrication d'engrais (super-phosphates), consommant 50 % de la production ; l'industrie des textiles artificiels ; le traitement des minerais ; le raffinage du pétrole ; le stockage de l'électricité (les « batteries au plomb ») ; le décapage de métaux en sidérurgie ; la synthèse de nombreux composés (colorants, explosifs, détergents, sels, autres acides...).

I.4.4 Les Dangers de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est un réactif extrêmement dangereux car, étant très corrosif, très oxydant et fortement déshydratant, il détruit la plupart des matières organiques. De nombreux plastiques sont attaqués. Il faut donc absolument éviter tout contact avec la peau et, *a fortiori*, avec les yeux ou la bouche. Garder présent à l'esprit que la moindre goutte d'acide sulfurique, même sensiblement dilué, qui tombe sur un vêtement, provoque à coup sûr l'apparition d'un trou. En ce qui concerne la dilution, il faut savoir que le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau s'accompagne d'un important dégagement de chaleur. Aussi, il existe une règle d'or qu'il faut observer lors de la dilution de l'acide sulfurique : verser l'acide dans l'eau (et par petites quantités, en agitant) et non pas l'inverse ; on risquerait de voir l'eau bouillir et l'acide jaillir de tous côtés. Enfin, il faut éviter de mélanger l'acide sulfurique avec des bases (ammoniaque, soude, potasse), car la réaction pourrait être assez violente.

I.4.5 Les propriétés de l'acide sulfurique utilisé

Les propriétés de l'acide sulfurique utilisé (Figure 1-1) sont représentées dans le Tableau 1-1.



Figure 1--1 : L'acide sulfurique utilisé

La pureté	97%
La densité	1,84

Tableau 1-1 : les caractéristiques de l'acide utilisé(H_2SO_4)

I.5 La réaction mise en jeu lors de l'attaque chimique

En ajoutant de l'acide sulfurique à une fraction de kaolin, les oxydes de fer (Hématite) vont entrer en réaction avec l'acide, et forme le sulfate ferrique qui est soluble dans l'eau, la réaction entre l'acide et hématite est régie par la réaction (1) :



Le sulfate de fer (III) est un élément chimique de formule $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de couleur jaune, soluble dans l'eau à température ambiante, donc il est nécessaire de laver le produit après l'attaque chimique pour une solubilisation complète.

I.6 L'effet des acides et des bases sur la kaolinite

Comme la kaolinite a une structure en couche, l'une de ses faces plane est constituée de silice et l'autre de l'alumine, les acides et les bases n'affecte pas sa structure, l'échange est négligeable, la structure de la kaolinite est seulement affectée en utilisant NaOH, Donc le problème de sélectivité est résolu en utilisant l'acide sulfurique.

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 di-acide (HCl ; HNO₃).

II.2 Préparation mécanique

La préparation des échantillons est la phase la plus délicate pour la représentativité et la recherche de la masse destinée pour l'analyse, elle est faite en plusieurs étapes qui sont :

- **Concassage**

Cette opération sert à réduire les dimensions des blocs de matière première à une granularité de l'ordre de quelques millimètres. Pour cela, nous avons utilisé un concasseur à mâchoires.

- **Homogénéisation**

C'est un procédé mécanique qui consiste à mélanger l'échantillon de manière à le rendre homogène.

- **Quartage**

La matière finement broyée est mise sous forme d'un cercle partagée en quatre parties égales, dont nous prenons les deux parties opposées. C'est une opération de réduction de poids de l'échantillon. Le quartage s'effectue en plusieurs étapes jusqu'à obtenir une quantité de l'échantillon souhaitée pour l'analyse.

- **Diviseur à couloirs**

C'est un instrument qui divise une quantité d'un matériau donné (sec ou légèrement humide) en deux parties représentatives et homogènes. Une partie fera l'objet des analyses et diverses manipulations nécessaires, l'autre constituera un stock témoin.

- **Broyage**

C'est une opération qui consiste à réduire les dimensions des grains de la matière première à une granularité assez fine, atteignent quelques micromètres, en utilisant un broyeur à billes de type- PM (Figure 2-1)



Figure 2-1 : Broyeur à billes de type Retsch - PM 100

- **Tamissage**

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 l'issue de cette opération, trois classes granulométrique $[+71, -80]$, $[+80, 100]$, $[+100, -200]$ ont été extraite, puis mélangées, le résultat est divisé à l'aide d'un échantillonneur pour avoir des échantillons homogènes et représentatifs.



Figure 2-3 : Echantillonneur 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 disponibles au niveau du laboratoire Génie Minier de l'Ecole 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 et on fait l'attaque chimique avec l'acide concentré.

II.3.1 Matériels utilisés

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

II.3.2 Réactifs utilisés

- Acide fluorhydrique (HF),
- Acide sulfurique (H_2SO_4),
- Acide chlorhydrique (HCl)
- La soude (NaOH)

II.3.3 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.

II.3.4 Résultat de l'étude préliminaire

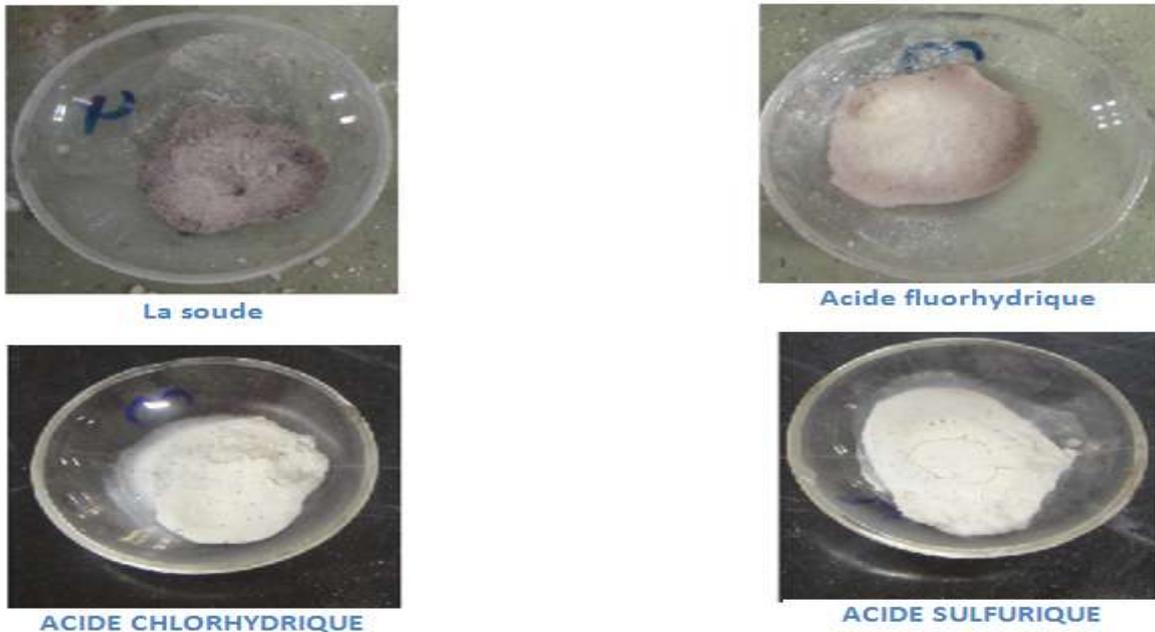


Figure 2-4 : Le résultat de l'attaque acide avec différents acides

II.3.5 Interprétation

D'après la figure précédente, on remarque 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, l'acide choisi pour cette étude est l'acide sulfurique.

II.3 Attaque chimique

Après avoir préparé l'échantillon, on procède à l'attaque chimique en variant.

- La concentration en mol/l (0.1 ,0.5, 1,1.5, 2, 3, 4, 5 ,6 M),
- Le temps en minutes (30, 60, 90, 120, 150,180) en fixant la concentration,
- La température (30, 45, 60, 75, 90, 105).

II.3.1 Matériels utilisés

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

II.3.2 Réactifs

- Acide sulfurique (des solutions diluées)

II.3.3 Mode opératoire

II.3.3.1 Variation de la concentration

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration, différentes solutions ont été préparées, dans ce cas l'attaque est faite en fixant les deux autres paramètres : le temps à 30 min et la température à 30°C.

Les étapes suivies dans ce traitement sont :

➤ **Attaque chimique**

Pour réaliser cette attaque on va suivre les étapes suivantes :

- Peser 9 échantillons de 30 g de tout venant dans des bêtecher 250 ml,
- Préparer des solutions de concentrations différentes,
- Verser dans chaque échantillon 100 ml de l'acide dilué,
- Mélanger et laisser pendant 30 minutes,
- Filter en utilisant le papier filtre,
- Laver avec de l'eau,
- Sécher pendant 30 minutes et faire des analyses.

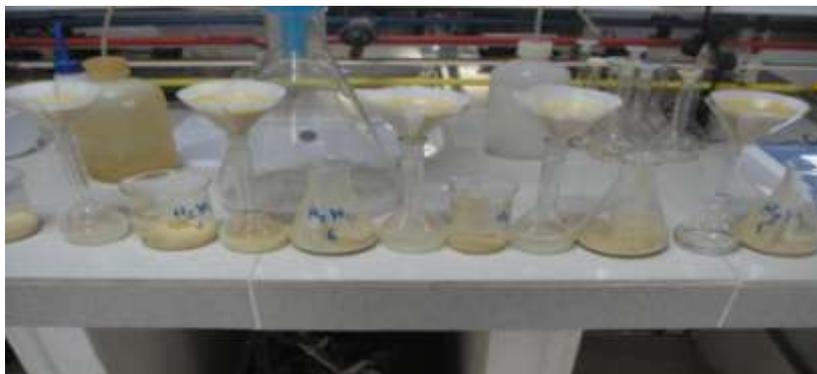


Figure 2-5 :L'opération de filtration des échantillons

II.3.3.2 Variation du temps

Pour voir l'effet de la durée du lessivage sur la dissolution des oxydes de fer (hématite), les étapes à suivre sont :

- Peser six échantillons (30 g chacun) ;
- Préparer une solution à 2M ;
- Mettre les échantillons dans des bécher de 250 ml ;
- Verser les solutions dans les béchers ;
- Agiter à l'aide d'un agitateur ;
- Lancer le chronomètre
- Filtrer les mélanges après une certaine durée (la différence entre chaque dissolution est de 30 min.
- Laver le solide avec de l'eau distillée.
- Enfin sécher le résultat et procéder à l'analyse.

II.3.3.3 Variation de la température

La température est aussi un paramètre à ne pas négliger lors de l'exécution d'une lixiviation, pour voir son effet, 5 dissolutions ont été faites en variant la température (la concentration est fixée à 2M, la durée à 30 min)

On procède

- Préparer 5 solutions d'acide de même concentration (2M).
- Peser 5 fois 30 g de l'échantillon.
- Mélanger 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 Analyse

La **figure 2.6** 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 bi-acide.
- ✓ Titrage.

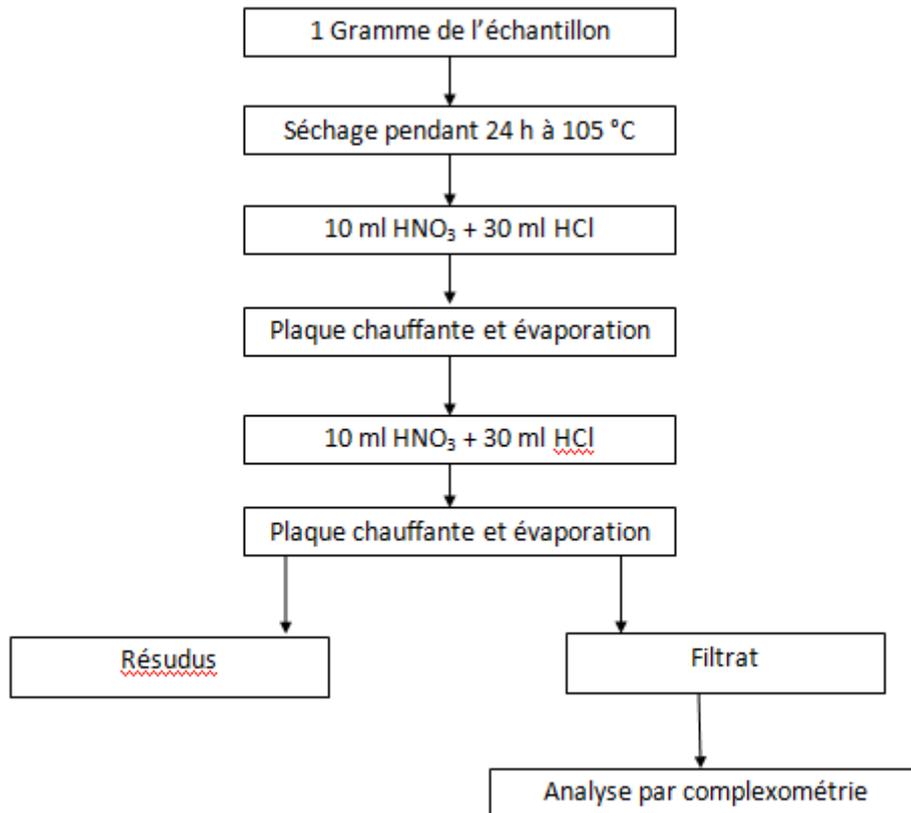


Figure 2-6 : Schéma de l'analyse chimique

II.4.2.1 Attaque bi-acide

Mise en solution :

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

➤ **Réactif**

- -HCl concentré.
- -HNO₃ concentré
-

➤ **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.

II.4.2.2 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 1N
- HCl 1N
- EDTA 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.

Expression des résultats

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

$$T = N(EDTA) * \frac{M_{Fe_2O_3}}{4 * 1000} = 0.0021037$$

P_e : prise d'échantillon 1 g

V : volume d'EDTA versé

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

M_{Fe₂O₃} : Masse molaire de l'hématite

II.5 Résultats et interprétations

Le pourcentage d'oxyde de fer dans le tout venant :

Le pourcentage du fer dans le tout venant est évalué à 0,471 %.

Cette valeur sera comparée aux autres pourcentages après l'attaque, qui seront normalement inférieures.

La valeur est presque la même avec la le pourcentage qui est mentionné dans la fiche technique du tout venant KT1 faite par SOALKA.

II.5.1 Effet de la concentration

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

C(H ₂ SO ₄) en mol/l	0,100	0,500	1,000	1,500	2,000	3,000	4,000	5,000	6,000
%Fe ₂ O ₃ avant l'attaque acide	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471
%Fe ₂ O ₃ Après l'attaque acide	0,093	0,098	0,314	0,135	0,094	0,104	0,090	0,091	0,194

Tableau 2.1 : Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation des concentrations

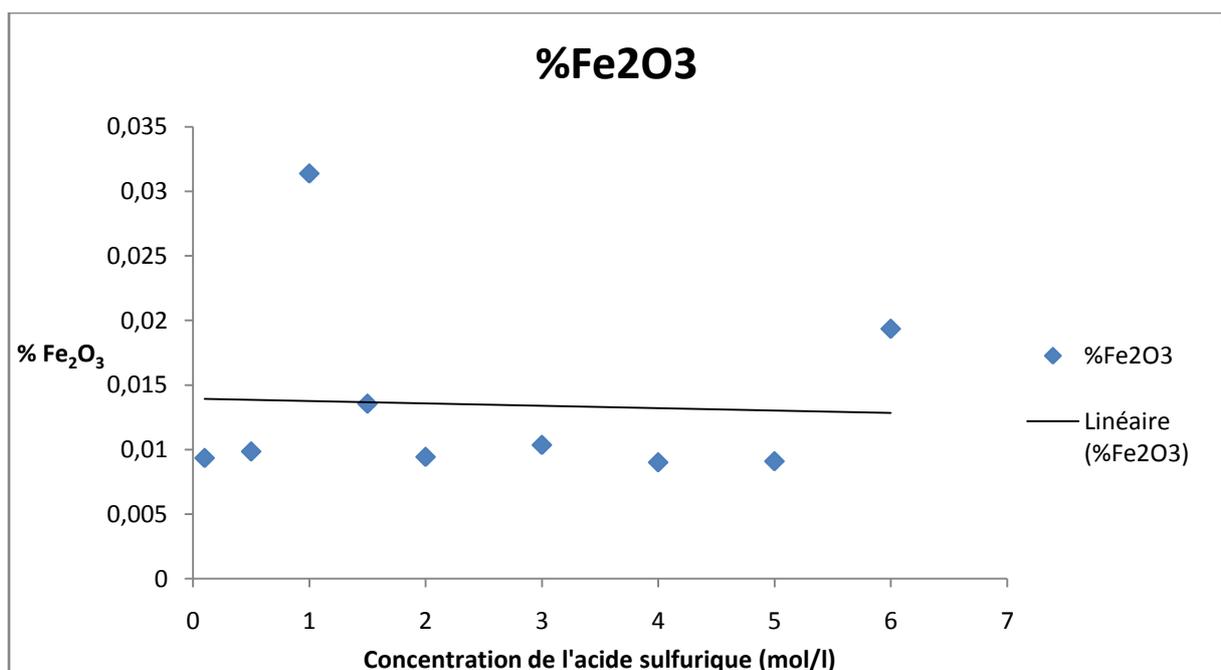


Figure 2-7 : Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction des concentrations)

Interprétation

- la teneur de l'oxyde de fer (Hématite) diminue considérablement par rapport à la teneur initiale en utilisant l'acide sulfurique.
- La courbe de tendance linéaire montre que la concentration de l'acide n'a pas vraiment d'effet sur la dissolution des oxydes de fer.

II.5.2 Effet du temps

Les résultats de la variation du temps

Temps (min)	30	60	90	120	150	180
%Fe ₂ O ₃ Avant l'attaque chimique	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471
% Fe ₂ O ₃ Après l'attaque acide	0,074	0,063	0,109	0,059	0,12	0,057

Tableau 2.2 : Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation de la durée de lessivage.

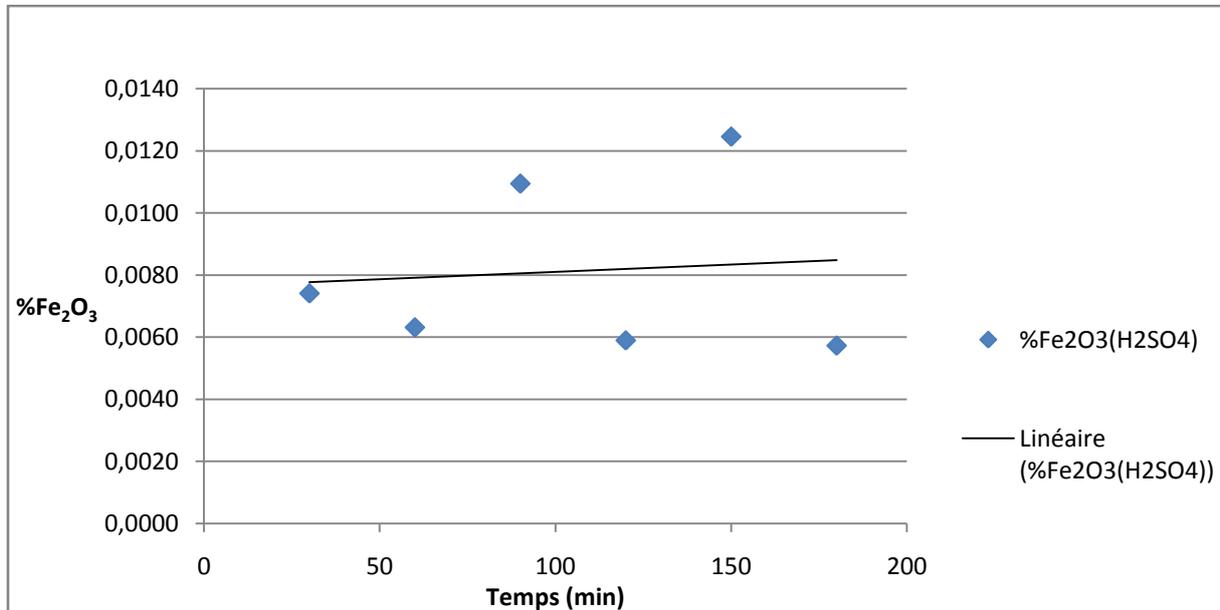


Figure 2-8 : Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction des durées de lessivage

Interprétation :

- la teneur de l'oxyde de fer (Hématite) diminue considérablement par rapport à la teneur initiale en utilisant l'acide sulfurique.
- La durée du lessivage n'a pas vraiment d'effet sur la solubilisation des oxydes de fer.
- Ce qui veut dire que la vitesse de solubilisation est constante.

II.5.3 L'effet de la température

Les résultats de la variation de la température sont :

Température (°C)	30	45	60	75	90	105
% Fe ₂ O ₃ Avant l'attaque acide	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471
% Fe ₂ O ₃ après l'attaque acide	0,007	0,006	0,005	0,001	0,0012	0,0005

Tableau 2.3 : Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation de la température

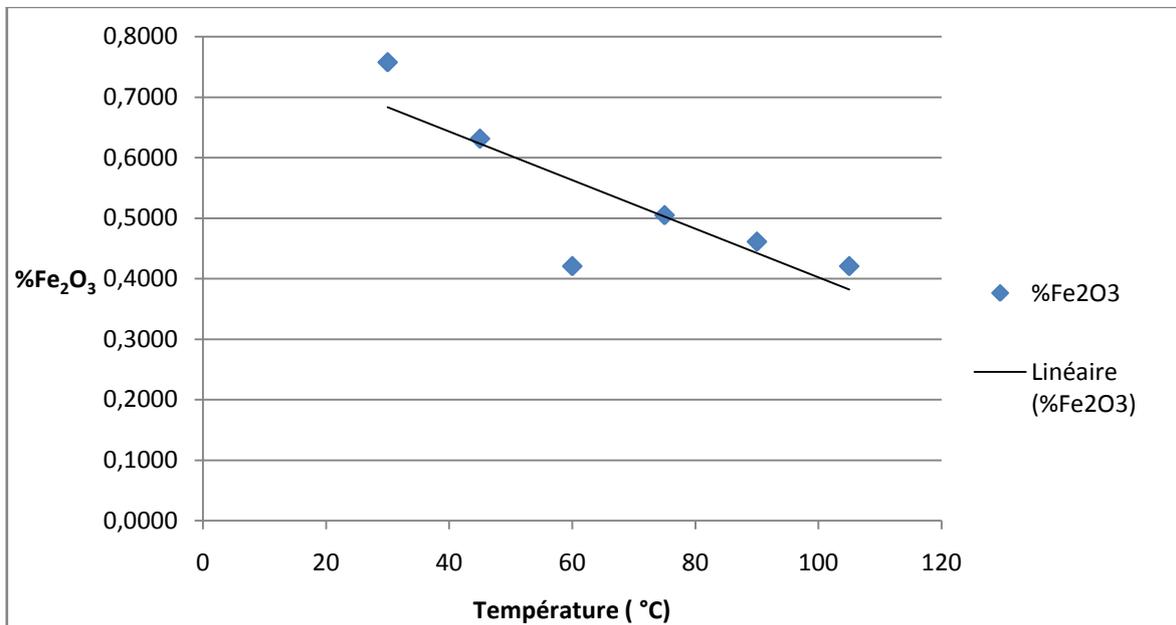


Figure 2-9: Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction de la température

Interprétation :

- la figure montre que la dissolution du fer augmente avec la température.
- La dissolution du fer est plus importante avec une température de 105°C.
- la dissolution de fer par l'acide oxalique doit être activée thermiquement pour être efficace.

II.5.4 Conclusion

La dissolution des oxydes de fer dans le kaolin de Tamazert par l'acide sulfurique est efficace, la concentration de l'acide et la durée de dissolution n'ont pas vraiment d'effet sur la dissolution, les différentes concentrations utilisées ont presque le même effet. Par contre, la température joue un rôle prépondérant lors de l'élimination des Oxydes de fer.

Conclusion générale

Le kaolin est souvent associé à plusieurs impuretés qui réduisent sa valeur économique et entrave son application dans les industries de la céramique et du papier. Les principales impuretés qui diminuent la valeur de ces minéraux sont des oxydes de fer, car ils abaissent un important facteur technologique lié au degré de blancheur.

L'objet de cette étude est de trouver les paramètres optimaux pour solubiliser le fer. Pour cela trois paramètres ont été variés : la concentration, le temps, la température.

La méthode d'analyse appliquée est la complexométrie, celle-ci est faite en deux parties : la mise en solution et le titrage.

Les résultats ont montré que la concentration de l'acide sulfurique et le temps de dissolution n'ont pas un effet considérable sur la dissolution, la réaction est rapide, ce qui présente un avantage car l'utilisation de solutions diluées baissera les coûts de l'opération. Par contre la température doit être élevée pour accélérer la réaction de solubilisation.

L'étude qui a été faite en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) (**Les résultats sont en annexes**), révèle que les différents paramètres (Concentration de l'acide, la durée de lessivage, la température) ont un effet considérable sur la dissolution des oxydes de fer.

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

Références

- (1) **REZKI AKKAL**, « 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) Acide sulfurique « **Société chimique en France** »
- (5) **CHERIFI Tahar, HARBI Kahina** ; *Analyses physico-chimiques des sous-produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe (2005/2006)*

Annexes

Les résultats de la dissolution du fer en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) :

C(HCl) Mol/l	0,1	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6
%Fe ₂ O ₃ Avant L'attaque chimique	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471
%Fe ₂ O ₃ Après l'attaque chimique	0,104	0,139	0,056	0,101	0,082	0,043	0,067	0,054	0,048

1) Variation de la concentration :

Tableau 1 : Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation des concentrations

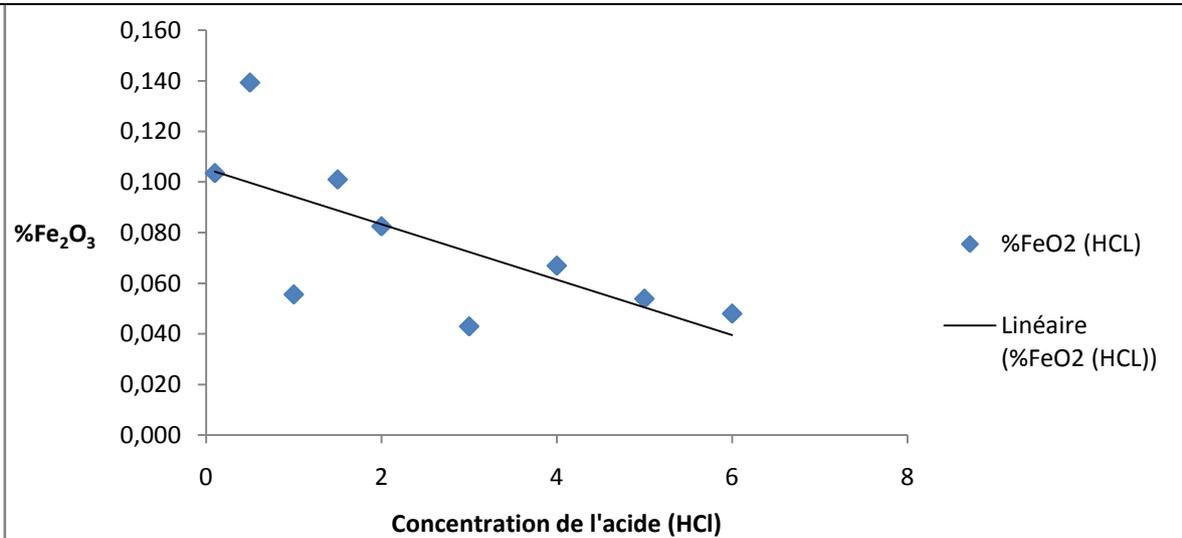


Figure 1 : Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction des concentrations

2) Variation de la durée de lessivage :

temps	30	60	90	120	150	180
%Fe ₂ O ₃ avant	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471	0,471
%Fe ₂ O ₃ après	0,068	0,097	0,065	0,033	0,033	0,028

Tableau 2 : Pourcentage de l'hématite (avant et après l'attaque chimique) avec variation des concentrations

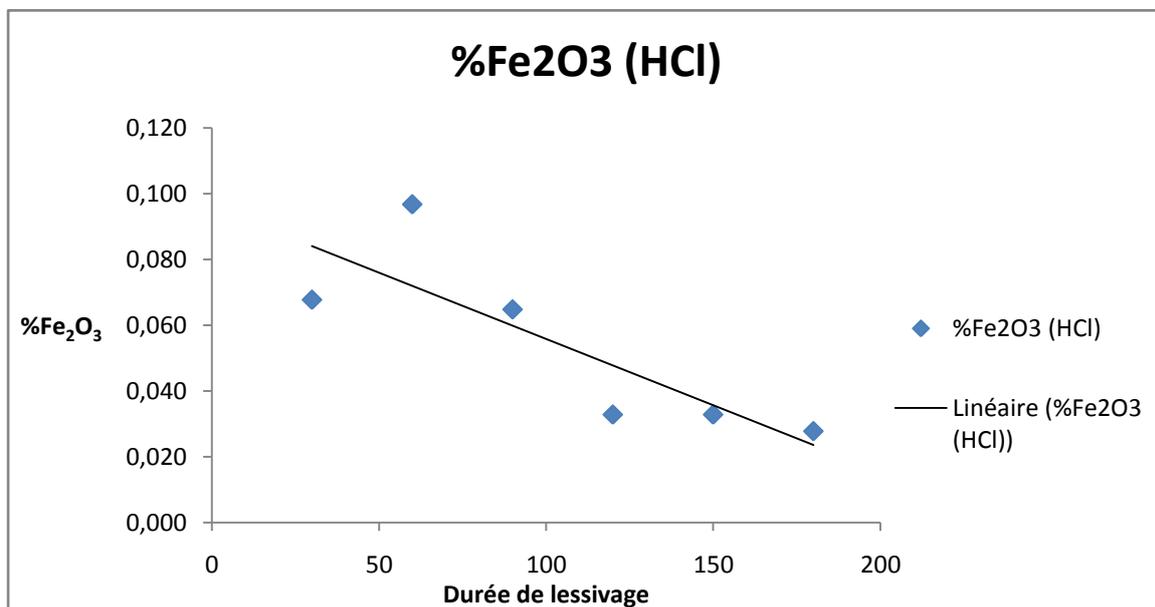


Figure2 : Pourcentage de l'hématite (après l'attaque) en fonction du temps)