

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et Géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Filière : Génie Minier

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Thème

*Contribution à la Caractérisation Des
terres Rares à partir de
minerais Phosphaté*

Présenté par :

BENSAADA Makhlouf Aymen & DJERRAH Rafik

Soutenu le 01 /07 /2024 Devant le jury composé de :

Présidente	O.KAMLI	M.C.B	U.A.M.B
Promotrice	Z. SOUICI	M.C.A	U.A.M.B
Co-promoteur	K.MOUSSASSEB	P.R	U.A.M.B
Examineur	A.AKDIM	M.A.A	U.A.M.B

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

La réalisation de ce Travail conclue Cinq Années D'études suite auquel nous avons pu réaliser ce modeste travail.

Nos efforts et notre acharnement pour bien mener notre travail à terme n'auront vu le jour sans les orientations, les suggestions, et les recommandation de nos enseignants, qui de loin méritent tout remerciements et éloges ainsi nous adressons les remerciements les plus distinguées à :

Mme Zahia Souici Enseignant et Chercheur à l'Université de Béjaïa de nous avoir proposé ce thème, de nous avoir dirigé et encadré pour la réalisation de ce Travail.

Mr Abdelghani Akdim Enseignant et Chercheur à l'Université de Béjaïa De nous avoir Co-encadré, conseillé et veiller avec nous à la réalisation de ce Travail.

Mme Ouarda Kamli Enseignante et Chercheuse à l'Université de Béjaïa De nous avoir honoré d'avoir Présidé le Jury et Juger notre modeste travail.

Mr Karim Moussaceb Enseignant et Chercheur à l'Université de Béjaïa de nous avoir honoré d'examiner notre modeste travail.

Mr Hafid Souici Enseignant et Chercheur à l'université de Béjaïa de nous avoir aidé et conseillé et nous avoir fournis les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Mme SI Tayeb Nour El Houda Doctorante à l'Université de Béjaïa de nous avoir aidé et conseillé et veiller à la réalisation de ce travail.

Pour conclure, nous tenons à remercier ceux dont les noms n'ont pas été cités, mais qui ont efficacement contribué de près ou de loin à la réalisation de ce Travail..



B.Makhlouf Aymen & D.Rafik -

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers Parents qui ont toujours été là pour moi dans
mon*

Épanouissement et mon éducation merci Papa et Maman.

*A la mémoire de mon Père Parti avant que j'ai pu réaliser ce
travail, à dieu nous appartenons et à lui nous retournons*

*A celles qui sont toujours derrière moi dans ma réussite Ma
soeur*

Nadine et ma Tante Sakina.

A mes oncles et mes tantes Maternels et Paternels.

*A Tous mes amis (Nadîr, Fares, Youba, Amine, Younes, Lounis,
Samir, Rafik, Boussad).*

A ma copine que j'aime tant

*A la mémoire de mes Grands Parents Paternels ainsi que
Maternels.*



B.Makhlouf Aymen -

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers Parents qui ont toujours été là pour moi dans mon Épanouissement et mon éducation merci Papa et Maman.

A mes Freres et Soeurs qui ont toujours veillé sur moi et ayant contribué à ma réussite Merci à Vous.

A Henia et A Wissam.

A Tous mes amis (Samir, Younes, Makhlouf, Massi, Boussad, Lotfi, Yacine, Ouamar)



D. Rafik -

Liste d'abréviation

AOP : Agents Organo Phosphorés

DEEE : Déchets Electroniques

ETR : Elements de Terres Rares

Exc : Excitation

TR : Terres Rares

Liste des tableaux

Tableau I.1: Réserves Mondiales des Terres Rares	16
Tableau I.2: Caractéristiques du concasseur à percussion	30
Tableau III.1: Résultats de l'analyse granulométrique du minerai de phosphate brut	54
Tableau III.2: Attribution des longueurs d'onde ($\lambda_{exc}=220nm$).....	57
Tableau III.3: Attribution des longueurs d'onde ($\lambda_{exc}=210nm$).....	57
Tableau III.4: Résultat Spectre 240nm :.....	58
Tableau III.5: Paramètres du choix de l'agent de lixiviation	59
Tableau III.6: Résultat Lixiviation H ₂ SO ₄ :	60
Tableau III.7: Résultats Lixiviation HNO ₃ (3N) 24H.....	61
Tableau III.8: Paramètres de l'effet de la concentration	62
Tableau III.9: Résultats Lixiviation HNO ₃ 0.5 N pendant 30 min	63
Tableau III.10: Résultat Lixiviation 1.5 N 30min	64
Tableau III.11: Résultat Lixiviation 3N 30min :	66
Tableau III.12: Résultats au Passage FX du rejet de lixiviation HNO ₃ C=3N, T=24h	67

Liste des figures

Figure I.1 : Emplacement des terres rare dans le tableau périodique des éléments chimiques	6
Figure I.2 : Répartition de l'utilisation des terres rares en 2015 de Perrot Sophie (Digitalcorner)	9
Figure I.3 : Eoliennes	11
Figure I.4 : Ligne d'assemblage VWID 5 électrique, usine de Zwickau. 2022 Getty Images	12
Figure I.5 : Les composants d'un iPhone 6.	14
Figure I.6 : Réserves Mondial des Terres Rares en 2019 et Pourcentage des réserves par Landolt et Cie (AllNews)	16
Figure I.7 : Carte de Tébessa.....	28
Figure I.8 : Concasseur à cône giratoire.....	30
Figure I.9 : Schéma technologique de préparation mécanique.[30].....	32
Figure I.10 : Schéma du procédé du Séchage	34
Figure II.1 : Broyeur à Marteaux Utilisée de Marque WEDAG.....	39
Figure II.2 : Tamiseuse Utilisée de Marque FRITSCH	40
Figure II.3 : Modèle de Bohr	41
Figure II.4 : Ejection des Electrons.....	42
Figure II.5 : Résultats affichés sur un FRX	43
Figure II.6 : Analyseur FX.....	43
Figure II.7 : Spectromètre FX Utilisée de marque SkyRay Instrument.....	44
Figure II.8 : Principe d'absorption et d'émission spontanée.....	45
Figure II.9 : Schéma de principe de l'expérience de photoluminescence.....	45
Figure II.10 : Appareil de Photo Luminescence Utilisé de marque SHIMADZU.....	46
Figure II.11 : Lixiviation Réalisée	47
Figure II.12 : Protocole De Lixiviation Réalisé[36]	48
Figure II.13 : Domaine UV-Visible	50
Figure II.14 : Fonctionnement du Spectromètre UV Visible.....	51
Figure II.15 : Spectromètre D'absorption UV-Visible Utilisé de marque Analitik Jena... ..	52
Figure III.1 : Courbe granulométrique de l'échantillon brut	55
Figure III.2 : Spectre d'émission à $\lambda_{exc}=220nm$	56
Figure III.3 : Spectre d'émission à $\lambda_{exc}=210nm$	57
Figure III.4 : Spectre d'émission à $\lambda_{exc}=240nm$	58

Liste des figures

Figure III.5 : Spectres UV-visible montrant l'efficacité des deux lixivants : HNO ₃ et H ₂ SO ₄	59
Figure III.6 : Spectres UV-visible montrant l'efficacité de la lixiviation à différentes concentrations de HNO ₃	62
Figure III.7 : Spectre 1.5 N	65
Figure III.8 : Spectre 3N	66

Introduction Générale

Introduction Générale

Les terres rares (TR) sont un groupe d'éléments homogènes du tableau périodique. Ils comprennent les éléments scandium (Sc), yttrium (Y) et 15 autres nommés les lanthanides avec des numéros atomiques successifs allant de 57 à 71. La demande en TR a considérablement augmenté au cours des dernières années car elles s'avèrent être des constituants essentiels dans des technologies émergentes. Ainsi, la demande pour les TR utilisés en électronique de pointe et dans le domaine de l'énergie renouvelable est passée de 136100 tonnes en 2010 à 210000 tonnes en 2015.

Les TR ont de nombreuses applications dans divers domaines en raison de leurs propriétés physiques et chimiques. Les applications des TR peuvent être classées dans les domaines traditionnels mais aussi dans des secteurs de haute technologie. Les domaines traditionnels comprennent les industries de la métallurgie, du verre, de la céramique ainsi que l'industrie pétrolière et chimique. La consommation dans ces domaines représente environ 85 % de la consommation totale des TR. Pour ces applications ces dernières peuvent être sous forme d'un mélange de métaux, d'oxydes ou de sels[2]. Les secteurs de la haute technologie, qui se sont développés au cours des 40 dernières années, comprennent les industries des luminophores, des aimants permanents, des piles (matériau de stockage d'hydrogène, NiMH) et l'industrie nucléaire. Pour ces applications, les TR doivent souvent être sous forme d'oxydes de haute pureté. Les terres rares (TR) regroupent 17 éléments (les 15 lanthanides, le scandium et l'yttrium) relativement abondants dans la croûte terrestre. En raison de leurs propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques très recherchées, notamment dans l'industrie des nouvelles technologies, ces éléments s'avèrent jouer un rôle stratégique. La Chine est le premier producteur de terres rares à l'échelle mondiale (90 %) grâce à l'exploitation intensive des zones minières[3].

Le risque d'approvisionnement en terres rares et l'impact environnemental suite à ces exploitations ont conduit de nombreux pays à chercher de nouvelles ressources et ainsi à s'intéresser à des provenances secondaires face à leurs besoins en ces éléments. Des procédés de recyclage de terres rares à partir de différents déchets industriels et de produits en fin de vie ont été développés. L'extraction des terres rares à partir des rejets et des stériles miniers quant à elle a vu un intérêt croissant, d'où les recherches permanentes des méthodes et des procédés d'extraction pour optimiser la récupération des TR comme activité accompagnant les procédés de valorisation des rejets miniers.

Néanmoins, le besoin accru en TR, n'exclut par l'impact non négligeable de l'exploitation de ces dernières sur l'environnement, d'où la nécessité de se poser la question

Introduction Générale

sur le comment de l'exploitation respectueuse de l'environnement, à travers notre modeste étude, nous essayerons d'évaluer une des méthodes d'extraction à partir d'un stérile miniers, sans avoir recours à une exploitation propre destinée aux terre rare.

Dans cette optique et par souci méthodologique nous avons organisé notre manuscrit en le présentant sous forme de trois chapitres complémentaires à savoir :

- Un premier chapitre dédié à une synthèse bibliographique, englobant des notions théoriques sur les terres rares, les méthodes de leur extraction et des données générales sur la zone d'étude;
- Un deuxième chapitre qui regroupe toutes les analyses instrumentales, les modes opératoires et les protocoles expérimentaux effectués durant notre travail;
- Un troisième chapitre qui présente les résultats obtenus par l'ensemble d'analyses, leurs lectures et interprétations....

Chapitre I
Synthèse Bibliographique

Introduction

Dans le but de mieux cerner notre étude, et de bien assimiler le contexte scientifique de notre expérimentation, nous nous sommes intéressés à une revue bibliographique à travers laquelle nous exposerons les points essentiels concernant les terres rares leurs utilités et leurs intérêts économiques, les méthodes d'extraction avec leurs avantages et inconvénients et enfin une brève présentation de la zone d'études ayant servi pour l'échantillonnage des minerais concernés par notre étude.

I.1. Les Terres Rares

I.1.1. Définition

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium ^{21}Sc , l'yttrium ^{39}Y et les quinze lanthanides. Ces métaux sont, contrairement à ce que suggère leur appellation, assez répandus dans la croûte terrestre, à l'égal de certains métaux usuels.

L'abondance du cérium est ainsi d'environ 48 ppm¹, alors que celle du thulium et du lutécium n'est que de 0,5 ppm. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont assez tendres, malléables et ductiles. Ces éléments sont chimiquement assez réactifs, surtout à des températures élevées ou lorsqu'ils sont finement divisés.

Leurs propriétés électromagnétiques proviennent de leur configuration électronique avec remplissage progressif de la sous-couche 4f, à l'origine du phénomène appelé contraction des lanthanides.

Il faut attendre le projet Manhattan, dans les années 1940, pour que les terres rares soient purifiées à un niveau industriel, et les années 1970 pour que l'une d'elles, l'yttrium, trouve une application de masse dans la fabrication de luminophores des tubes cathodiques utilisés dans la télévision couleur. Du point de vue de l'économie mondiale, les terres rares font désormais partie des matières premières stratégiques.

I.1.2. Propriétés Physico Chimiques

I.1.2.1. Propriétés chimiques

Les terres rares ou lanthanides sont des éléments qui possèdent des propriétés chimiques très proches. Pour cette raison les données industrielles ne sont que partiellement détaillées par élément et sont principalement regroupées dans le produit terres rares.

Aux terres rares, sont associés, le scandium et l'yttrium. Dénommés terres rares, ces éléments ne sont pas rares et se présentent commercialement sous forme d'oxydes, de sels ou de métaux, les éléments étant séparés ou pas.[4]

Ils possèdent des propriétés optiques et magnétiques originales qui ont permis le développement de leur utilisation en particulier comme luminophores ou dans des aimants par exemple pour des éoliennes.

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutécium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). On distingue les terres cériques, légères (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium et gadolinium) des terres yttriques, plus lourdes (les autres terres rares), l'europium et le gadolinium étant parfois classés comme terres rares lourdes.

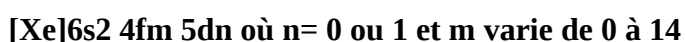
Malgré leur nom, les éléments constituant les terres rares ne sont pas rares. Le plus abondant, le cérium, est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre, le plus rare, le thulium, est 4 fois plus abondant que l'argent (voir le tableau ci-dessous). Les teneurs sont, en général, exprimées sous forme d'oxydes, chimiquement parlant, il s'agit de 15 lanthanides (éléments chimiques dont le nombre atomique est compris entre 57 et 71) : le lanthane; le cérium; le praséodyme; le néodyme; le prométhium; le samarium; l'europium; le gadolinium; l'ytterbium; le dysprosium; l'holmium; l'erbium; le thulium; l'yttrium; le lutécium auxquels viennent s'ajouter : le scandium, de numéro atomique 21 et l'yttrium, de numéro atomique 39.[5]

1 H 1.007 - 1.008		2																				13		14		15		16		17		18															
3 Li 6.939 - 6.997		4 Be 9.012		atomic number Symbol standard atomic weight																		5 B 10.80 - 10.83		6 C 12.00 - 12.02		7 N 14.00 - 14.01		8 O 15.99 - 16.00		9 F 18.99		10 Ne 20.18															
11 Na 22.99		12 Mg 24.31																				13 Al 26.98		14 Si 28.08 - 28.09		15 P 30.97		16 S 32.05 - 32.06		17 Cl 35.44 - 35.46		18 Ar 39.95															
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 51.99		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38(2)		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 76.6(2)		35 Br 79.90		36 Kr 83.80													
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.94(2)		43 Tc 98.906		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3													
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57 - 71 Lanthanoids		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po		85 At		86 Rn													
87 Fr		88 Ra		89 - 103 actinoids		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn																									
Lanthanoids		57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm 144.9		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.0		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 174.9																	
Actinoids		89 Ac 227.0		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np		94 Pu		95 Am		96 Cm		97 Bk		98 Cf		99 Es		100 Fm		101 Md		102 No		103 Lr																	

Figure I.1 : Emplacement des terres rare dans le tableau périodique des éléments chimiques

I.1.2.2. Configuration Electronique

Configuration électronique unique des terres rares. À partir du xénon, gaz rare qui précède les lanthanides, la configuration électronique élémentaire des lanthanides métalliques s'écrit :



Dans le cas des ions Ln^{3+} , la configuration électronique s'écrit : $[\text{Xe}]4f^m[5]$ La règle de remplissage des orbitales de Klechkowski n'est pas respectée pour tous les lanthanides. Suivant cette règle, le remplissage doit se faire dans l'ordre 4f puis 5d. Pour trois éléments, c'est l'inverse qui se produit :

Couche 4f vide (La-4f0) ou presque (Ce-4f1)

couche demi-pleine (Gd-4f7)

Les lanthanides sont caractérisés par l'existence d'électrons dans les orbitales 4f de faible extension spatiale. Elles sont écrantées de l'environnement extérieur par les orbitales de plus grande extension spatiale (5s, 5p, 6s, 5d), et ne participent pas à la liaison chimie.

Le remplissage des couches 4f a donc très peu d'incidence sur les propriétés chimiques, très similaires pour l'ensemble des lanthanides. Cela explique pourquoi il est si difficile de les isoler les uns des autres au sein d'un minerai. Cette particularité peut être mise à profit lors de l'élaboration de nouveaux matériaux où de nombreuses terres rares peuvent être incorporées dans une même structure sans modifier drastiquement les conditions de synthèse.

La présence de cette couche électronique interne 4f partiellement remplie est à l'origine de leurs remarquables propriétés électromagnétiques, qui les ont rendues indispensables, car uniques, dans de nombreuses applications.

Les transitions électroniques 4f-4f optiques dans la gamme UV (Gd), visible (Eu, Tb) et infrarouge (Nd, Yb, Er) ont des énergies quasiment indépendantes du matériau dans lequel les terres rares sont insérées. D'autres transitions sont possibles à partir des orbitales 4f, ce sont les transitions 4f-5d[6] observables dans le cas du Ce^{3+} et de l' Eu^{2+} dont les énergies varient fortement en fonction du matériau car les orbitales 5d sont externes et non écrantées du champ cristallin.

L'écrantage des orbitales 4f ne permet pas de profiter pleinement des moments magnétiques très élevés de certaines terres rares (Gd, Dy, Tb...) pour réaliser des aimants permanents efficaces. En revanche, le fort couplage spin-orbite conduit à une forte anisotropie magnéto-cristalline qui permet, en association avec des éléments de transition (Fe, Co), l'obtention des aimants permanents les plus performants à ce jour.

De plus, le numéro atomique élevé des terres rares leur confère dans certains cas une forte section efficace de capture des neutrons ou des particules de haute énergie permettant leur utilisation comme barrière antineutrons ou dans l'imagerie médicale.

I.1.2.3. Minéralogie des terres rares

Les minerais contenant des éléments de terres rares sont classés en différents groupes en fonction de leur teneur. Les bastnaésites, Monazites et Xénotimes sont les trois minéraux de terres rares fréquemment les plus extraits

– **Bastnaésites** : La bastnaésite est un minéral fluorocarboné à teneur en terres rares d'environ 70 %, principalement Ce, La, Pr et Nd. Elle est considérée comme un minéral sélectif de type cérium, bien que cette classification ne soit pas absolue en raison de la nature interchangeable des éléments de lanthanides. Au cours des 50 dernières années, la

bastnaésite a remplacé la monazite comme principale source minérale de terres rares c'est principalement dû à la découverte de la plus grande mine de TR au monde, la mine Bayan Obo en Chine, ainsi que la Mountain Pass mine aux États-Unis. Il est intéressant de noter que Bayan Obo, qui représentait 45 % de la production mondiale de terres rares en 2005, a initialement été exploitée comme mine de fer en 1927 (c'est aussi la plus grande mine de fer de Chine avec près de 1,5 milliard de tonnes de réserves) et n'a été exploitée pour la production de TR que des décennies plus tard. Cette source majeure de terres rares est en fait le résidu issu du traitement du minerai de fer dans cette mine.

– **Monazites** : La monazite est un minéral phosphaté à teneur en terres rares entre 35 et 70 % environ qui contient, de manière similaire à la bastnaésite, principalement du Ce, du La, du Pr et du Nd. Contrairement à la bastnaésite, la monazite comprend également 4 à 12 % en poids de thorium et une quantité variable d'uranium (les valeurs sont généralement petites mais elles peuvent atteindre 14 % en poids). La monazite est trouvée partout dans le monde dans les sables de plage par exemple, et est également une composante du gisement de Bayan Obo. Les gisements les plus importants pour l'extraction de la monazite sont les sables de plage, qui sont généralement concentrés par des étapes initiales de séparation par gravité, en profitant de sa densité élevée (la monazite a une densité supérieure à 5, alors que les minéraux typiques de la gangue dans ces dépôts ont des densités inférieures à 3,5). Cette première étape de séparation est en général suivie d'une étape gravitaire supplémentaire, puis magnétique, puis d'étapes de séparation électrostatiques et occasionnellement de flottation[6].

– **Xénotimes** : La xénotime est un minéral phosphaté d'yttrium avec une teneur d'oxyde de TR d'environ 67 % qui contient du Ce, du La, du Pr et du Nd qui sont beaucoup moins concentrés que dans la monazite ou la bastnaésite (8,4 %)[15]. La xénotime est généralement trouvée à côté de la monazite à des concentrations de 0,5 à 5,0 % par rapport à celle de la monazite[6]. La xénotime est importante, en raison de sa rareté, car elle est une source majeure de TR lourdes avec les argiles chinoises contenant des terres rares adsorbées[7]. La xénotime est typiquement un sous-produit du traitement de la monazite et, en tant que tel, son traitement suit une voie similaire à celle de la monazite.

– **Argiles** : L'argile de TR de type adsorption d'ions est la principale source de production actuelle. Il a été découvert pour la première fois dans la province chinoise du Jiangxi en 1969. Les terres rares sont adsorbées à la surface des argiles sous la forme d'ions. Elles ne sont pas solubles ni hydrolysées dans l'eau, mais suivent des lois sur les échanges d'ions. La teneur en TR dans ces argiles est de 0,05 à 0,3 % où 60 % sont des TR lourdes.

I.1.3. Domaines D'utilisation des Terres Rares

Les terres rares sont utilisées dans de nombreux domaines des technologies de pointe: les éoliennes, les véhicules électriques, les smartphones ou encore dans l'armement comme pour les missiles. On les exploite également en raison de leur fonction de catalyseur, d'aimant mais aussi pour la métallurgie et le polissage. Cependant, chaque terre rare va avoir une application différente dans l'industrie. Par exemple, l'erbium est principalement utilisé pour les verreries, la fibre optique et le laser.

Le samarium sert uniquement pour la fabrication des aimants permanents et des batteries. D'autre part, 70% du néodyme est utilisé dans les aimants des éoliennes. Ses propriétés magnétiques étant beaucoup plus puissantes que celles des anciens aimants, leur taille et leur poids en sont réduits. Cela permet ainsi d'optimiser le rendement des éoliennes. Aussi, malgré son abondance relative, ces propriétés font du néodyme la plus chère des terres rares légères. Que ce soit pour la métallurgie, les catalyseurs chimiques, les semi-conducteurs ou encore les ordinateurs et les systèmes audio, les terres rares ont de multiples usages dans de nombreux domaines.

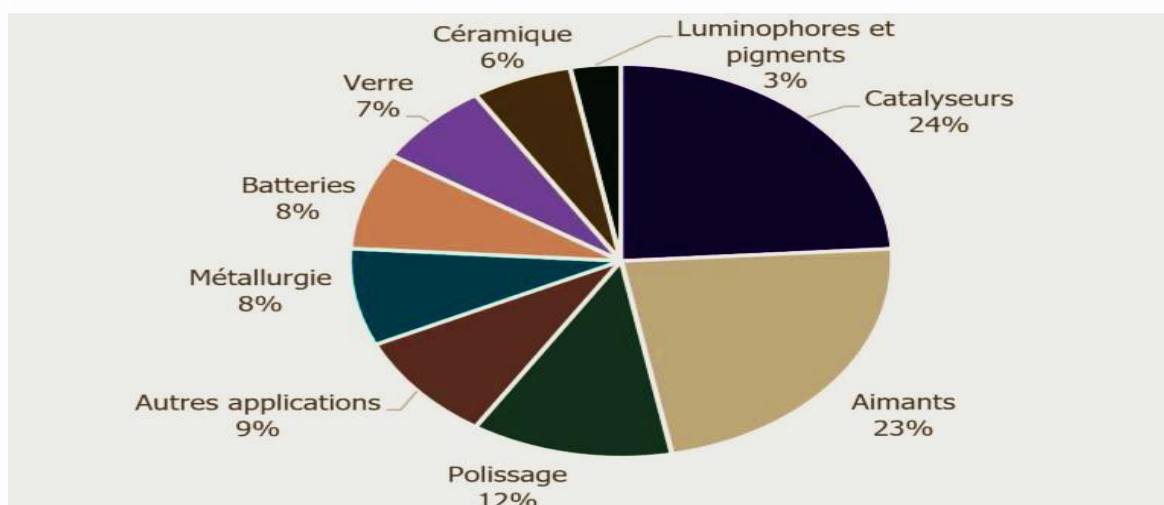


Figure I.2 : Répartition de l'utilisation des terres rares en 2015 de Perrot Sophie (Digitalcorner)

I.1.3.1. Utilisation des Terres Rares dans le Photovoltaïque

On reproche souvent aux énergies renouvelables, et particulièrement à l'énergie solaire, de se revendiquer « propres » tout en ne l'étant pas. La fabrication des modules PV ferait ainsi rentrer dans leur composition des « terres rares ». Impliquées dans de nombreuses applications technologiques-clés, les terres rares se retrouvent au cœur de l'attention depuis

les années 2000 pour leur fort impact environnemental, plusieurs décennies après les premières extractions des années 1950. Alors que 80% des terres rares sont produites en Chine (2017), elles sont également devenues un sujet stratégique de premier plan.

I.1.3.2. Utilisation des Terres Rares dans les Éoliennes

En ce qui concerne l'énergie éolienne, les éléments de terres rares sont principalement utilisés comme matières premières pour la fabrication d'aimants permanents, qui sont utilisés dans les générateurs des éoliennes et les moteurs de traction des véhicules électriques.

Ces aimants contiennent généralement quatre éléments de terres rares différents : le néodyme, le praséodyme, le terbium et le dysprosium. Le néodyme et le praséodyme contribuent à la force magnétique, tandis que le dysprosium et le terbium améliorent la résistance à la démagnétisation, notamment à haute température.

Des progrès sont également réalisés pour réduire la teneur en terres rares dans les générateurs à aimant permanent des éoliennes. Siemens Gamesa Renewable Energy et Goldwind ont réduit la teneur en dysprosium de leurs générateurs à moins de 1 %. Plus radicalement, GreenSpur Renewables a développé des prototypes de générateurs à aimant permanent à base de ferrite qui ne contiennent pas de terres rares et, après plusieurs années de tests, elle réalise les premières étapes de la commercialisation de ces prototypes. Actuellement, les prototypes ont été testés avec succès pour des générateurs allant jusqu'à 12 MW, et des générateurs de 20 MW sont attendus d'ici 2022.[8]

Bien que de nombreux progrès aient été réalisés pour réduire l'utilisation des différents éléments, nous sommes encore loin de développer des aimants viables sans terres rares qui peuvent avoir des performances compétitives. Les deux sections suivantes fournissent des informations sur les options alternatives potentielles pour la fabrication de générateurs et de moteurs qui ne contiennent pas d'aimants permanents et sont donc exempts de terres rares.[9]



Figure I.3 : Eoliennes

I.1.3.3. Utilisation des terres rares dans L'automobile

Reste le cas des terres rares présentes dans les moteurs de certaines voitures électriques, principalement les hybrides qui doivent loger un moteur électrique à côté d'un moteur thermique et où le critère de place est donc plus important. Néodyme, dysprosium, samarium sont les terres rares les plus utilisées pour fabriquer les aimants permanents qui équipent les moteurs synchrones sans balais. Mais on peut très bien s'en passer ! Il suffit d'attribuer le rôle des aimants à une bobine d'excitation. Des modèles comme par exemple la Renault Zoé (la plus vendue en Europe) ou les Tesla Model S et Model X utilisent cette technologie et leur moteur ne contient donc pas de terres rares. D'autres aussi, probablement : nous n'avons pas ausculté les moteurs de tous les modèles actuellement en circulation. L'important est de comprendre que les voitures électriques peuvent très bien se passer de terres rares et que certaines, dont les plus vendues, n'en contiennent quasi pas. A l'exception peut-être des terres rares que l'on pourrait retrouver dans des micromoteurs tels que ceux des lève-vitres et essuie-glaces, qui ne sont pas spécifiques aux véhicules électriques.

En d'autres termes, l'avenir et le développement de la mobilité électrique ne dépend nullement de l'exploitation de terres rares. Par contre, le raffinage du pétrole et les pots catalytiques des voitures thermiques qui, eux, ne peuvent pas se passer de terres rares figurent parmi les plus gros consommateurs. Comme d'ailleurs de nombreux appareils électroménagers, technologiques ou industriels qui, bizarrement, et à l'inverse des véhicules électrique n'ont, eux, jamais été montrés du doigt pour ce « vice ».

Il y a une quinzaine d'années, les premiers véhicules hybrides, notamment la Toyota Prius et la Honda, étaient équipés de batteries NiMH (Nickel Métal Hydrure) dont l'électrode négative (anode) était constituée d'un alliage de lanthane-pentanickel (LaNi₅). Ces batteries des véhicules hybrides de la première génération contenaient une dizaine de kilos de lanthane, qui est bel et bien une terre rare.

Mais aujourd'hui cette technologie de batteries est dépassée : elle a été remplacée par la famille des batteries lithium-ion (Li-ion) aux performances bien plus élevées. Si certains modèles de Toyota hybrides vendus en Europe font encore exception en étant toujours équipés de batteries NiMH (mais ça ne devrait plus durer longtemps), la toute grande majorité des véhicules hybrides et électriques sont pourvues aujourd'hui de batteries Li-ion ... qui ne contiennent pas de terres rares.

Certes, elles contiennent du lithium, du cobalt et du nickel, mais comme indiqué plus haut, ces métaux ne sont pas des terres rares et ne posent pas les mêmes problèmes.[11]



Figure I.4 : Ligne d'assemblage VWID 5 électrique, usine de Zwickau. 2022 Getty Images

I.1.3.4. Utilisation des Terres Rares dans les Nouvelles Technologies

Lanthane, praséodyme, néodyme, samarium, dysprosium... ces noms d'éléments chimiques qui sont omniprésents dans les nouvelles technologies. Ils sont plus connus sous le nom de terres rares et sont au nombre de 17. Ils sont si importants qu'ils font l'objet d'une attention particulière du Comité pour les Métaux Stratégiques (COMES) créé en 2011 afin de sécuriser leur approvisionnement. Nous vous proposons un aperçu de leur utilisation et des enjeux d'accès à ces ressources.[12]

Les propriétés de ces métaux sont nombreuses. Ils produisent l'étincelle des briquets, peuvent servir de simples colorants pour verres et céramiques, et, intégrés dans nos téléviseurs, ce sont eux qui permettent l'affichage des couleurs. Plusieurs sont recherchés pour leurs propriétés magnétiques dans la fabrication d'aimants, ainsi que pour leurs propriétés semi conductrices dans les technologies du numérique. Par rapport à des aimants classiques constitués de ferrite, les terres rares permettent de produire des aimants jusqu'à dix fois plus petits pour une puissance équivalente.

Ces aimants servent ensuite, entre autres, dans les moteurs des têtes de lecture/écriture des disques durs. Autant dire qu'ils sont partout.

Vous souvenez-vous des téléphones portables d'il y a 30 ans ? Ils ne tenaient pas dans nos poches. L'utilisation des terres rares a permis de miniaturiser les composants des portables tout en augmentant leur puissance de calcul, ce qui a rendu possible la création de smartphones de la puissance d'un ordinateur. La transition énergétique est également demandeuse de terres rares. Une éolienne à aimant permanent de 3,5MW peut contenir jusqu'à 600kg de terres rares, notamment néodyme, terbium et dysprosium, qui font partie des terres rares les plus critiques (le nom dysprosium vient du grec δυσπρόσιτος « difficile à obtenir »). En réalité, la majorité des éoliennes sont fabriquées avec des électroaimants qui eux ne nécessitent pas de terres rares. Ce sont les éoliennes offshore qui pourraient amener une forte demande : une éolienne à aimant permanent, fabriqué avec des terres rares demande peu de maintenance, ce qui est préférable pour l'offshore afin de limiter les coûts d'exploitation.

Ainsi, les terres rares sont omniprésentes dans notre monde moderne. Ce sont en grande partie elles qui ont permis les progrès technologiques dans le numérique et les énergies renouvelables. Les industries produisant ces technologies en sont donc logiquement très friandes, et l'accès à ces ressources est un enjeu stratégique clef.[13]

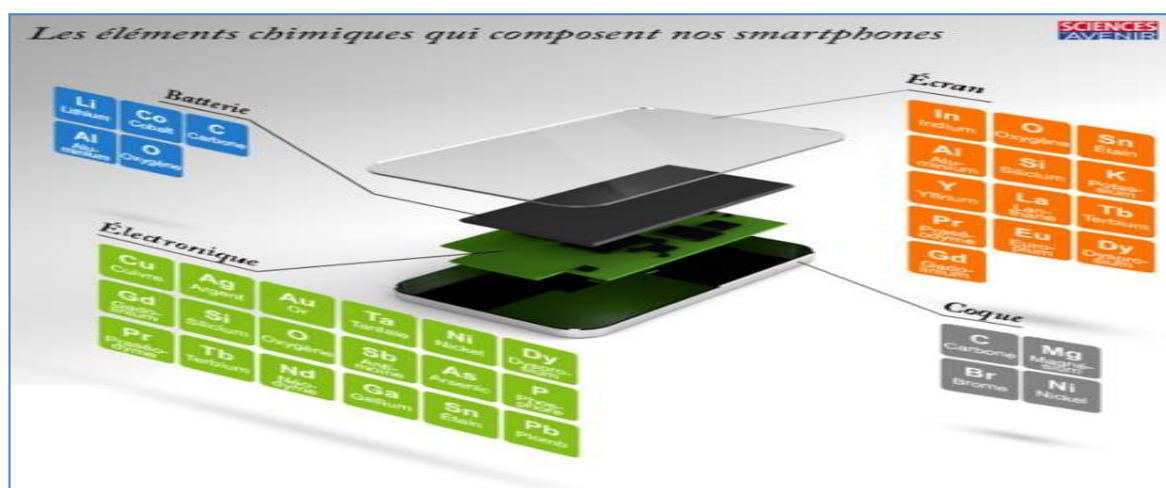


Figure I.5 : Les composants d'un iPhone 6.

I.1.4. Conception d'alliage avec les Terres Rares

Les premiers alliages contenant des terres rares ont été développés dans les années 1920. L'un des premiers alliages connus était un alliage d'aluminium et de néodyme appelé "alnico", qui a été breveté en 1931. L'alnico a été largement utilisé dans les aimants permanents, les capteurs et les instruments de mesure. Dans les années 1950, des alliages contenant du samarium et du cobalt ont été développés pour produire des aimants permanents plus puissants et plus résistants à la démagnétisation. Ces alliages, appelés "SmCo", ont été utilisés dans des applications telles que les moteurs électriques, les générateurs, les capteurs et les disques durs.

Dans les années 1960 et 1970, des alliages de terres rares ont été utilisés dans l'industrie de l'aérospatiale pour produire des matériaux légers et résistants à haute température. Ces alliages ont été utilisés pour les turbines d'avions et les pièces structurelles dans les vaisseaux spatiaux. Plus récemment, des alliages de terres rares ont été utilisés pour produire des aimants permanents pour les éoliennes et les moteurs de voitures électriques en raison de leur forte coercivité et de leur résistance à la démagnétisation.

Aujourd'hui, les alliages de terres rares continuent d'être utilisés dans une variété d'applications, y compris les aimants permanents, les batteries rechargeables, les lasers, les écrans plats et les lampes fluorescentes.

I.1.4.1. Exemples d'alliage avec les terres rares

Les terres rares sont souvent utilisées pour fabriquer des alliages avec des métaux tels que le fer, le cobalt, le nickel et l'aluminium pour améliorer leurs propriétés. Voici quelques exemples d'alliages avec les terres rares[14] :

- Les aimants permanents à base de néodyme-fer-bore (NdFeB)
- Les alliages d'aluminium-lanthane
- Les alliages de magnésium-yttrium
- Les alliages de nickel-praséodyme
- Les alliages de cobalt-samarium
- L'acier d'outillage au vanadium
- Les alliages de cuivre-zirconium.
- Les alliages de magnésium-cérium
- Les alliages de nickel-cérium

I.1.4.2. Réserves Mondiales

Détenue à plus de 95% par la Chine, la production de terres rares va devenir un enjeu stratégique dans les TICs comme dans les technologies vertes. La Chine détient les plus importantes ressources mondiales de terres rares, elle en est le plus gros producteur mais également le premier consommateur.

En 2003, la production mondiale des terres rares repose essentiellement sur la Chine, l'Inde, la Communauté des États indépendants (11 des 15 anciennes républiques soviétiques), la Malaisie, et le Sri Lanka. Les autres pays producteurs sont les USA, l'Australie, le Canada, l'Afrique du sud, le Brésil, et quelques autres.[15]



Figure I.6 : Réserves Mondial des Terres Rares en 2019 et Pourcentage des réserves par Landolt et Cie (AllNews)

Tableau I.1: Réserves Mondiales des Terres Rares

Gisements	Réserves
Bayan Obo Chine	48 Mt
Moutain Weld Australie	19.5Mt
MountainPass USA	18.4Mt

I.1.5. Etude d'impact Environnementales (EIE)

L'exploitation de ces métaux rares comporte de nombreux risques environnementaux et sanitaires. En effet, leur extraction est une opération compliquée et dévastatrice pour l'environnement quand on sait que pour obtenir quelques milligrammes de métaux rares, il faut extraire des dizaines de kilos de roche. De plus, de nombreux éléments toxiques (métaux lourds, soufre, éléments radioactifs, etc.) sont rejetés dans l'environnement. Par ailleurs, l'extraction des métaux rares nécessite de grandes quantités d'eau qui seront contaminées lors du processus et directement déversées dans la nature sans traitement. Au-delà de l'extraction, c'est le raffinage qui est une opération compliquée et qui fait intervenir nécessairement des produits chimiques afin de séparer les métaux entre eux et de la roche.

En outre, du fait que l'extraction de ces ressources affectent fortement l'environnement (cours d'eau, nappes phréatiques, sols, etc.), les populations locales sont surexposées à des risques sanitaires et des problèmes de santé tels qu'une augmentation du nombre de cancers. Par exemple, en Mongolie, où ces impacts sont critiques, la radioactivité de certains villages autour des sites d'extractions serait 14 fois supérieure à celle de Tchernobyl (32 fois supérieure à la normale).[16]

I.1.5.1. Destruction de la végétation naturelle et des terres agricoles

L'activité minière pour extraire des terres rares de type ion engendre la destruction du couvert végétal du site ainsi que le décapage de la couche de terre végétale pour atteindre le minerai et extraire les oxydes de terres rares. Une fois le site d'extraction abandonné, aucune végétation naturelle ne subsiste (ce qui favorise le lessivage des sols), seulement des excavations et des déchets. Les sites d'exploitation minière s'implantent naturellement sur de précieuses surfaces agricoles.[16]

I.1.5.2. Dégradation des sols

L'extraction des terres rares produit de 1 300 à 1 600 m³ de déchets d'excavation. Si des mesures de protection de ces quantités importantes de déchets ne sont pas mises en oeuvre, des pluies torrentielles sont susceptibles de faire raviner des mélanges de bous et de pierres sur les terres agricoles, envaser les rivières, les bassins, les réservoirs et polluer les ressources en eau. Cette étude montre que l'érosion des sols dans les zones de stockage des déchets est très importante, atteignant 41 800 T/m², ce qui est 50 fois supérieur à ce qu'elle était sous le couvert végétal initial. Pour endiguer ces effets néfastes à l'environnement, une revégétalisation adéquate du site est nécessaire.[17]

I.1.5.3. Effets sur la qualité de l'eau

L'activité minière permettant d'extraire des terres rares de type ion nécessite l'utilisation de grandes quantités de sulfate d'ammonium et d'acide oxalique. Pour produire une tonne d'oxydes de terres rares, il est nécessaire d'employer de 6 à 7 tonnes de sulfate d'ammonium et de 1,2 à 1,5 tonnes d'acide oxalique.

Les boues générées par les déchets de cette activité minière absorbant une part importante de décès par solutions d'extraction, des eaux acides s'unissent constamment des sites de stockage des déchets, ce qui modifie le pH, augmente l'oxygène consommé chimiquement et envase des eaux des rivières voisines, qu'il pleuve ou non.[17]

I.1.5.4. Production de déchets radioactifs

L'augmentation de la demande en terres rares conduit à l'extraction d'éléments lourds de terres rares à partir de la Bastnaésite et de la Monazite ce qui a pour effet de libérer d'importantes quantités d'éléments radioactifs. Un cas emblématique fut celui de la raffinerie de terres rares de Bukit Merah en Malaisie exploitée pour le compte de Mitsubishi entre 1982 et sa fermeture en 1992 suite à l'apparition de nombreux cas de leucémies et de naissances avec malformations. La mise en décharge illégale des déchets radioactifs de la raffinerie est la cause de ces impacts sur la santé des populations locales. La décontamination ne commencera qu'en 2003. Mais début 2012, des taux anormalement élevés de radioactivité ont été relevés sur le site et ses alentours.

Ce n'est pas le cas dans les argiles contenant des terres rares à « ion-absorption » (comme dans le sud de la Chine) qui ne contiennent pas d'éléments radioactifs. Il est recommandé aux autres pays de pousser leurs investigations dans ce type de support argileux ou de prévoir dans toutes les étapes du processus d'extraction, de séparation et de remise en état des sols, un traitement prenant en compte ces déchets radioactifs.[18]

I.1.5.5. La séparation des terres rares

La séparation des terres rares se fait soit par des opérations chimiques classiques, par oxydation sélective, par réduction sélective ou par les techniques d'échanges d'ions. La séparation des lanthanides à l'échelle industrielle a validé le développement d'un procédé d'extraction par solvants.

Ce processus est loin d'être aussi vert que les produits high-techs qui en découlent, il est dangereux, polluant, utilise des produits chimiques toxiques, des acides; des ouvriers avec pas ou peu de protections; une pollution de l'air avec des éléments comme le fluor et le soufre, des eaux usées contenant des acides et des matières radioactives.

Avec 95% de la production mondiale, la Chine extrait et sépare les éléments sur son sol et en supporte pleinement les impacts environnementaux. La principale source des terres rares se situe dans une mine en Mongolie, Le minerai extrait est ensuite stocké sur les bords d'un lac gelé où, mélangé à de la boue, il attend d'être traité par les usines proches. Cette industrie d'où provient la majorité des terres rares que nous utilisons dans nos équipements (ordinateurs, téléphones portables, ampoules à basse consommation) a rendu impropre à la consommation (même pour les animaux), à l'arrosage, l'eau des nappes phréatiques avoisinantes.

Les populations rurales de cette région en payent le prix fort. Les terres rares semblent être l'or noir du 21ème siècle et la Chine projette de bâtir une "Silicon Valley" des terres rares pour attirer les investisseurs.[19]

I.1.5.6. Impact de la purification des terres rares

La purification rejette des métaux lourds comme le plomb, le mercure ou le cadmium. Ainsi la rivière Xiang, dans la province du Hunan, présente à certains endroits une concentration en métaux lourds près de 100 fois supérieure aux standards nationaux. Dans une étude publiée en 2001, il a été mis en évidence que les concentrations de chaque élément des terres rares dans l'atmosphère de 3 sites de la ville de Pékin étaient environ de 10 à 40 fois supérieures à celles enregistrées en Hollande.

Ce résultat pourrait être attribué à la richesse des ressources en terres rares et à une utilisation et une production très large en Chine. Une autre étude sur l'accumulation de résidus de terres rares dans l'environnement prévoit que l'utilisation agricole et industrielle des terres rares et les contaminations qui en découlent vont croître rapidement dans les prochaines décennies. Une exposition prolongée dans le cadre professionnel, l'environnement ou une alimentation contaminée par les terres rares peut affecter la santé humaine. Certaines maladies ont été identifiées comme étant imputables à l'exposition aux terres rares. Ces éléments nous en rappellent malheureusement d'autres mis en lumière dans les dossiers des filières clandestines de traitement des DEEE en Chine et on s'aperçoit qu'aux deux bouts de la chaîne du cycle de vie des produits « high tech », le tribut payé par l'environnement est très lourd.[20]

I.1.5.7. Les effets sur la santé

Pour ce qui est de l'aspect santé, une brochure de l'INRS (infosud.org) (Institut National de Recherche et de Sécurité) concernant l'exposition professionnelle aux poussières de terres rares montre que l'exposition à ces dernières peut être susceptible d'entraîner des pathologies pulmonaires si des précautions ne sont pas prises pour limiter le niveau de poussière sur le lieu de travail. Le peu d'études et de recul sur l'exploitation des terres rares entraînerait dans nos pays des mesures préventives relevant du principe de précaution.

L'utilisation d'eau contaminée par l'activité minière d'extraction ou de séparation des terres rares peut également avoir de graves conséquences pour la santé (leucémie,

malformations). La meilleure preuve est que les autorités chinoises en interdisent complètement l'usage dans les zones concernées.

I.1.5.8. Influence sur l'aspect social

Ces minerais sont aussi appelés minerais de sang, dû aux conflits armés et aux conditions de travail inhumaines qu'engendre leur exploitation, en particulier dans la République Démocratique du Congo et la région des Grands Lacs. En 2015, 27 conflits entre groupes armés étaient liés aux contrôles des mines afin de sécuriser une source de revenus pour financer leurs guerres. Au total, ce sont des centaines de milliers de personnes qui travaillent dans des conditions déplorables pour quelques euros par semaine. En effet, selon un rapport de l'UNICEF en 2012, 40 000 enfants auraient travaillé dans les mines du sud du Congo.[21]

I.1.6. L'Algérie et les terres Rares

Ces informations affichées avec précipitation par certains quotidiens, annonçant en premiers titres que « l'Algérie détenait 20% des réserves mondiales des terres rares... », ont été puisées, semble-t-il, auprès de certains chercheurs de laboratoire qui doivent être, ramenées à leur juste mesure et mises dans leur contexte réel avant d'être livrées à l'opinion publique.

D'abord, il importe de signaler que le vocable « terres rares » est un terme impropre car il désigne des matières premières métalliques qui ne sont, en réalité, ni des terres, ni rares. Elles sont réparties très inégalement à la surface de la terre, le plus souvent en deçà des concentrations, rendant leur exploitation minière économiquement viable. Elles sont très réactives, ce qui fait qu'on ne les trouve jamais à l'état pur et que leurs minerais sont difficiles à raffiner.

Les terres rares, figurent au bas du tableau de Mendeleïev. Ils sont, selon les spécialistes, au nombre de 17 éléments détenant des propriétés électromagnétiques, utilisés dans la technologie de pointe, les produits électroniques, les TIC, l'aéronautique, les missiles, etc.[22]

I.1.6.1. Données Scientifiques

Quatre de ces éléments (soient le cérium, le lanthane, le néodyme et l'yttrium) se retrouvent dans la croûte terrestre en quantité plus abondante que le plomb, et sont plusieurs fois plus abondants que l'argent.

Il y a lieu de souligner, en outre, que la recherche minière en Algérie, à travers l'ex-Sonarem, dans le cadre des programmes d'exploration financés par l'Etat, avait localisé, cartographié et mis en évidence beaucoup d'indices de minerais, de gisements et d'occurrences minéralisés, dans les différents districts de recherche, confectionnant en cela une banque de données géologiques appréciables mais non suffisantes, y compris pour les terres rares, dont la présence des premiers indices était identifiée géologiquement dans des sites localisées au Sud du pays, mais dont la répartition au plan théorique est disséminée dans toute la croûte terrestre.

A ce niveau de connaissance, les informations recueillies ne prétendaient pas fournir une information exacte sur l'estimation des réserves, qui reste subordonnée à un processus assez laborieux de recherche et d'études d'évaluation assez poussées. Leur niveau de maîtrise n'est détenu actuellement que par certains laboratoires mondiaux, qui ont investi depuis fort longtemps dans la recherche scientifique en général et la recherche minière en particulier.[22]

I.1.6.2. Recycler au lieu d'exploiter : Options Envisageables

S'il y a nécessité d'investir le domaine des terres, pourquoi ne pas opter pour une politique partenariale avec certaines firmes européennes, axée sur la récupération et le recyclage des déchets électroniques, comme c'est le cas pour le groupe chimique français Rhodia, qui s'est résolument tourné en 2012 vers le recyclage des Lampes de basse consommation (LBC), les batteries et aimants, arrivant à en extraire plusieurs quintaux de terres rares telles le terbium, l'yttrium, l'euporium, le gadolinium, le lanthane et le cérium.

En l'absence de maîtrise des atouts majeurs, en termes de recherche et développement, dans un domaine hautement technologique, il est amplement recommandé de recycler plutôt que produire, voilà ce que proposent de nombreux chercheurs dans le monde pour faire face à l'accroissement de la demande en terres rares, qui reste liée avec l'accroissement technologique.

Continuer à dépendre des seules ressources d'hydrocarbures serait suicidaire pour l'Algérie. Les baisses tendancielle de la production (l'Algérie ne produit plus que 700.000 barils/jour) et des recettes (à peine 18 milliards de dollars en 2019), s'inscrivent dans une logique structurelle imparable et le gouvernement algérien semble l'avoir bien compris.

Et, c'est sans doute pourquoi, le président de la république a donné à son gouvernement ce mardi 7 juillet 2020, le feu vert pour entamer l'exploitation à grande échelle de produits

miniers dont le pays regorge. Il s'agit on l'a compris de la mine de fer à ciel ouvert de Gara Djebilet (Tindouf), du méga gisement de zinc d'Amizour (Bejaia) et des « terres rares » disséminées à travers tout le territoire national. On s'étonne évidemment de l'intérêt tardif porté par les autorités algériennes à d'aussi importantes sources de revenus.[23]

I.2. Méthodes d'extraction

I.2.1. Extraction des Terres Rares par Lixiviation avec H_2SO_4 et HNO_3

I.2.1.1. Principe de la méthode

L'extraction des terres rares (ETR) par lixiviation avec H_2SO_4 et HNO_3 repose sur la dissolution des minerais contenant des ETR dans des solutions acides fortes. Les acides réagissent avec les minéraux pour libérer les ions métalliques des ETR en solution. Les facteurs influençant l'efficacité de la lixiviation incluent la concentration en acide, la température, le temps de réaction, la granulométrie du minerai et le rapport liquide/solide.[24]

I.2.1.2. Étapes du procédé

La méthode se réalise en suivant les étapes tel qu'expliquées ci-dessous :

- **Broyage et concassage** : Le minerai est broyé et concassé en fines particules pour augmenter la surface d'exposition à l'acide.
- **Lixiviation** : Le minerai broyé est mis en contact avec une solution d'acide H_2SO_4 ou HNO_3 à des conditions contrôlées de température, de temps et de rapport liquide/solide. Les ions métalliques des ETR se dissolvent dans la solution acide, formant un lixiviat riche en ETR.
- **Séparation du résidu** : Le résidu insoluble, contenant les gangues du minerai, est séparé du lixiviat par filtration ou centrifugation.
- **Récupération des ETR** : Les ETR sont récupérés du lixiviat par différentes techniques, telles que l'échange d'ions, la précipitation ou l'extraction par solvant.

I.2.1.3. Avantages de la méthode

Cette méthode est recommandée pour les points suivants :

- **Efficacité** : Permet d'extraire des quantités importantes d'ETR avec des taux de récupération élevés.

- **Sélectivité** : Les conditions de lixiviation peuvent être ajustées pour cibler des ETR spécifiques.
- **Simplicité** : Procédé relativement simple à mettre en œuvre.
- **Coût** : Méthode économique par rapport à d'autres techniques d'extraction d'ETR.

I.2.1.4. Inconvénients de la méthode

Cette méthode est déconseillée pour les points suivants :

- **Impact environnemental** : Production d'effluents acides dangereux nécessitant un traitement et une neutralisation adéquats.
- **Corrosion** : Les acides forts peuvent corroder les équipements, augmentant les coûts de maintenance.
- **Formation de sous-produits** : Génération de sous-produits indésirables comme les sulfates et nitrates, nécessitant une gestion appropriée.
- **Santé et sécurité** : Risques pour la santé et la sécurité des travailleurs dus à l'utilisation d'acides forts.

I.2.2. Extraction des terres rares par flottation

I.2.2.1. Principe de la méthode

La flottation est une technique d'extraction basée sur la différence de propriétés hydrophobes entre les minéraux contenant des terres rares (ETR) et les gangues (matériaux indésirables) dans le minerai. Les particules d'ETR sont hydrophobes (repoussent l'eau) et s'attachent aux bulles d'air introduites dans la suspension aqueuse du minerai, tandis que les gangues hydrophiles (attirées par l'eau) restent dans la phase aqueuse.[25]

I.2.2.2. Étapes du procédé

Cette méthode passe par les Procédés suivants :

- **Broyage et concassage** : Le minerai est broyé et concassé en fines particules pour augmenter la surface d'exposition aux agents de flottation.
- **Conditionnement** : La suspension du minerai broyé est conditionnée avec des agents chimiques tels que des collecteurs et des modificateurs de surface pour ajuster les propriétés hydrophobes des minéraux.

- **Flottation** : Des bulles d'air sont introduites dans la suspension, les particules hydrophobes des ETR s'attachent aux bulles et remontent à la surface, formant une mousse appelée "concentré". Les gangues hydrophiles restent dans la phase aqueuse, formant les "résidus".
- **Récupération des ETR** : Le concentré est récupéré et les ETR sont séparés de la mousse par des techniques comme la filtration ou la centrifugation.

I.2.2.3. Avantages de la méthode

Cette méthode est favorisée pour les points suivants :

- **Sélectivité** : Permet de cibler des ETR spécifiques en ajustant les conditions de flottation.
- **Haute efficacité** : Taux de récupération élevés des ETR.
- **Adaptabilité** : Applicable à une large gamme de minerais de terres rares.
- **Propreté** : Produit un concentré riche en ETR et minimise la contamination par les gangues.

I.2.2.4. Inconvénients de la méthode

Cette méthode est déconseillée pour les point suivants :

- **Consommation d'agents chimiques** : Nécessite des agents de flottation et des modificateurs de surface qui peuvent être coûteux et polluants.
- **Complexe** : Procédé complexe qui requiert une expertise et un contrôle précis des paramètres.
- **Sensibilité aux conditions** : Sensible aux variations de pH, de salinité et de granulométrie du minerai.
- **Production de résidus** : Génère des résidus qui peuvent nécessiter un traitement ultérieur pour minimiser leur impact environnemental.

I.2.3. Extraction des terres rares par agents organophosphorés

L'extraction par agents organophosphorés (AOP) est une méthode efficace pour la séparation et la purification des terres rares à partir de solutions aqueuses. Cette technique

repose sur la formation de complexes entre les ions des terres rares et les molécules d'AOP, qui sont ensuite transférés dans une phase organique immiscible avec l'eau.[26]

I.2.3.1. Principe de la méthode

Le principe de la méthode est comme suit :

- **Mise en solution** : Les minerais de terres rares sont d'abord broyés et attaqués par des acides forts pour les dissoudre sous forme d'ions.
- **Complexation** : La solution aqueuse contenant les ions des terres rares est mise en contact avec une solution organique contenant les AOP. Les molécules d'AOP se lient aux ions des terres rares, formant des complexes extraits dans la phase organique.
- **Séparation** : Les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation ou par centrifugation. Les terres rares se trouvent concentrées dans la phase organique.
- **Décomplexations** : Les terres rares sont récupérées de la phase organique par lavage avec une solution aqueuse appropriée. Les ions des terres rares sont relâchés dans la solution aqueuse, tandis que les AOP retournent dans la phase organique.

I.2.3.2. Avantages de la méthode

Les Avantages de la Méthode Sont :

- **Sélectivité élevée** : Les AOP peuvent être conçus pour s'attacher spécifiquement à certains ions des terres rares, permettant une séparation sélective des différents éléments.
- **Efficacité élevée** : L'extraction par AOP peut permettre d'extraire des terres rares avec des rendements élevés.
- **Conditions d'opération relativement douces** : L'extraction par AOP ne nécessite généralement pas de conditions extrêmes de température ou de pression, ce qui la rend compatible avec une large gamme de matériaux.
- **Flexibilité** : La chimie des AOP est très diverse, ce qui permet de développer des agents d'extraction adaptés à des besoins spécifiques.

I.2.3.3. Inconvénients de la méthode

Les inconvénients de la méthode sont comme suit :

- **Coût des AOP** : Certains AOP peuvent être coûteux à synthétiser, ce qui peut limiter leur application à grande échelle.
- **Impact environnemental** : Certains AOP peuvent être toxiques pour l'environnement, nécessitant des mesures de traitement et d'élimination appropriées.
- **Difficultés de mise en œuvre** : La mise en œuvre de l'extraction par AOP peut nécessiter une expertise technique et un équipement spécialisé.

I.2.4. Extraction des terres rares par séparation membranaire

L'extraction par séparation membranaire est une technologie prometteuse pour la séparation et la purification des terres rares à partir de solutions aqueuses. Cette méthode utilise des membranes semi-perméables pour séparer les ions des terres rares des autres ions présents dans la solution.

I.2.4.1. Principe de la méthode

Le principe de la méthode repose sur :

- **Conditionnement de la membrane** : La membrane est d'abord conditionnée pour lui conférer les propriétés de sélectivité souhaitées. Cela peut impliquer l'imprégnation de la membrane avec des agents complexant ou la modification de sa surface.
- **Filtration** : La solution aqueuse contenant les ions des terres rares est mise en contact avec la membrane. Sous l'effet d'une pression appliquée, l'eau traverse la membrane, tandis que les ions des terres rares, complexés par les agents sur la membrane, sont retenus.
- **Récupération des terres rares** : Les terres rares retenues sur la membrane peuvent être récupérées par élution avec une solution appropriée.[27]

I.2.4.2. Avantages de la méthode

Cette Méthode est recommandée pour les points suivants :

- **Propreté et durabilité** : L'extraction par séparation membranaire ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques, ce qui la rend plus propre et plus durable que les méthodes d'extraction par solvant traditionnelles.
- **Sélectivité élevée** : Les membranes peuvent être conçues pour être sélectives à l'égard de certains ions des terres rares, permettant une séparation efficace des différents éléments.

- **Fonctionnement continu** : L'extraction par séparation membranaire peut être réalisée en mode continu, ce qui la rend adaptée à des applications à grande échelle.
- **Faible consommation d'énergie** : L'extraction par séparation membranaire nécessite généralement moins d'énergie que les autres méthodes d'extraction des terres rares.

I.2.4.3. Inconvénients de la méthode

Cette Méthode est déconseillé pour les points suivants :

- **Coût des membranes** : Les membranes sélectives pour les terres rares peuvent être coûteuses, ce qui peut limiter leur application à grande échelle.
- **Enfoulement des membranes** : Les membranes peuvent s'encrasser avec le temps, ce qui diminue leur efficacité et nécessite un nettoyage régulier.
- **Perte de terres rares** : Une petite quantité de terres rares peut être perdue pendant le processus de filtration.

I.3. Zone d'Etude

I.3.1. Présentation de la mine

Le gisement de Kef-Essenoun, situé sur le versant sud de l'anticlinal du Crétacé de Djebel Onk, présente des caractéristiques structurales distinctes. Les strates de Kef-Essenoun s'inclinent uniformément vers le sud-ouest à un angle de 10 à 15 degrés. Sur le plan structural, ce gisement peut être considéré comme une extension du synclinal de Bled Djemi Djema. Bien que partageant des similitudes lithologiques avec le gisement de Djemi Djema, notamment dans sa composition, le gisement de Kef-Essenoun se distingue par l'épaisseur remarquable de sa couche phosphatée, pouvant atteindre jusqu'à 50 mètres.

La séquence stratigraphique du gisement de Kef-Essenoun comprend plusieurs formations distinctes, s'ordonnant de bas en haut. Les strates inférieures appartiennent au Thanétien inférieur, se composant principalement de marnes feuilletées sombres, entrecoupées localement de couches de phosphates dolomitiques. Le faisceau phosphaté, correspondant au Thanétien supérieur, se caractérise par une couche uniforme de phosphate sans strate stérile intercalée. Au-dessus de cette couche, on trouve la série calcaire-dolomitique à silex de l'Yprésien, parfois surmontée de calcaires lutétiens, de sables miocènes, et enfin, de dépôts récents du Quaternaire, principalement des alluvions.[28]

1.3.2. Les réserves géologiques

L'épaisseur totale du recouvre le gisement est subdivisée en quatre zones pour le calcul des réserves, totalisant environ 317 millions de tonnes, dont :

- Les réserves prouvées s'élèvent à 168 millions de tonnes de minerais, réparties sous des ratios linéaires variant entre 1,32 et 4,5.
- Les réserves probables sont estimées à 50 millions de tonnes, localisées sous des ratios linéaires plus élevés, allant de 4,3 à 6,5.
- Enfin, les réserves possibles atteignent environ 99 millions de tonnes, situées sous des ratios linéaires supérieurs à 5.

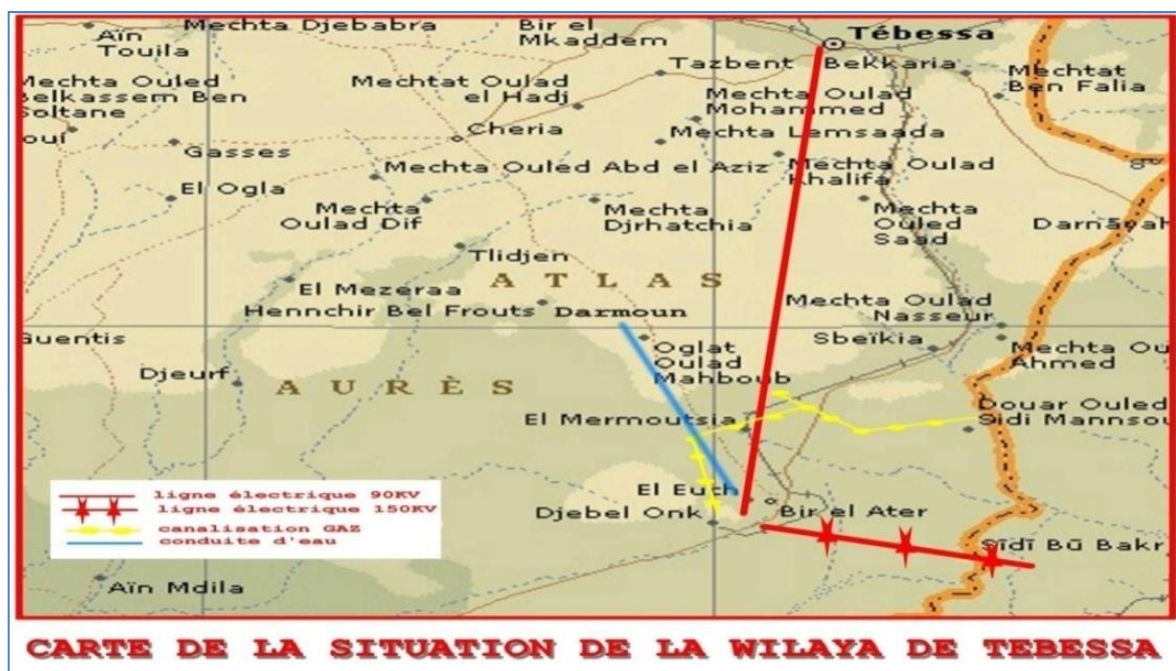


Figure I.7 : Carte de Tébessa

1.3.3. Géologie de site

Le gisement se trouve dans la continuation de la pente méridionale de l'anticlinal du Djebel Onk, dont la principale structuration est le résultat de l'activité tectonique post-Miocène. Du point de vue lithologique, le gisement de Kef Essennoun est stratifié de bas en haut, commençant par la série calcaro-dolomitique à silex de l'Yprésien, suivie des calcaires marneux du Lutétien, puis des sables du Miocène, et enfin des alluvions du Quaternaire[29].

La majeure partie du gisement est constituée d'une couche unique de phosphate sombre, gris-noir, sans présence de strates carbonatées stériles. Vers le nord-est du gisement,

une couche de phosphate clair brun-beige oxydé surmonte la couche de phosphate noir. La proportion entre ces deux types de minerai est de 75% pour le premier et 25% pour le second.

I.3.4. Situation géographique

Le gisement se trouve à une distance de 6 km au sud de la ville de Bir El Ater et à 2 km à l'ouest du gisement de DjmiDjma. Du point de vue topographique, la zone du gisement est située au pied du Djebel Kef Essennoun et forme un plateau descendant en pente douce vers le sud-ouest. Les altitudes topographiques varient de 720 m au sud-ouest à 810 m au nord-est (en direction du nord).

I.3.5. La Méthode D'exploitation

Pour le Djebel Onk (Kef Essnoun), l'approche d'exploitation adoptée est la méthode radiale à trois fronts exploitables, avec le transport assuré par camion, conformément à la classification des méthodes d'exploitation établie par Rjvesky V.

I.3.5.1. Détermination des paramètres de la méthode d'exploitation

Les Paramètres de La méthode d'exploitation sont comme suit :

- Pour le minerai et le stérile :
- $H_g = 13\text{à}18\text{m}$
- L'inclinaison des talus des gradins : $75^\circ\text{-}85^\circ$
- Largeur de la plateforme : $25\text{à}40\text{m}$
- Angle de bord exploitable = $70^\circ \div 75^\circ$ sud oeust
- Angle de bord inexploitable = $70^\circ \div 75^\circ$ est nord
- Stabilité des bords des cotés ouest elle est bonne
- La largeur de la berne de sécurité = 20m
- Nombre des gradins :
- Minerai= nord (2gradins); sud(un gradin)
- Stérile=sud-ouest (4 gradins)

I.3.6. Méthode de traitement

Le traitement du minerai de phosphate de Djebel Onk est réalisé par deux étapes :

La première étape est la préparation mécanique :

- Concassage.
- Broyage.

– Criblage

La deuxième étape comprend le traitement des minerais de phosphate, dans cette étape il existe deux chaînes de traitement l'une à voie sèche, l'autre à voie humide.

I.3.6.1. Préparation mécanique

La préparation mécanique a pour objectif de réduire les dimensions des blocs des minerais et pour libérer les composants utiles de leurs gangues. Il comporte les trois opérations suivantes : Concassage, broyage et le criblage

I.3.6.1.1. Le concassage

Le processus de concassage vise à réduire les blocs de matière première d'une taille initiale d'un mètre à une granulométrie inférieure à 200 mm. Deux concasseurs sont disponibles pour effectuer cette opération :

- Un concasseur à percussion HAZEMAG de capacité 1200 tonnes/heure;
- Un concasseur BABITLES de capacité 1000 tonnes/heure.



Figure I.8 : Concasseur à cône giratoire

Tableau I.2: Caractéristiques du concasseur à percussion

Données techniques	
Concasseur à percussion	
Type	STARPACTOR APP 2022Q
Ouverture	1830×2270
Diamètre du rotor	2000 mm
Largeur du rotor	2200 mm

I.3.6.1.2. Le broyage

Le processus de broyage vise à réduire les dimensions des produits provenant du concassage jusqu'à atteindre une granulométrie de 20 mm. Trois broyeurs à marteaux articulés de marque WEDAG sont utilisés, avec une capacité de production de 300 tonnes par heure par broyeur.

Cette étape implique la réduction de la taille du produit concassé à une dimension de 20 mm, avec un taux de réduction de dix (10). Elle est réalisée à l'aide de deux broyeurs à marteaux (Wedag), chacun ayant une capacité de production de 300 tonnes par heure, ainsi qu'un broyeur à percussion (Triman) d'une capacité de production de 500 tonnes par heure. Une fois broyé, le produit est ensuite dirigé vers l'atelier de criblage.

A. Caractéristiques des broyeurs à marteau

Les caractéristiques du Broyeur à Marteaux sont :

- Marque : WEDAG
- Type : A Marteaux
- Nombre : 02
- Débit moyen : 300 t/h/broyeur
- Granulométrie à l'entrée : 0 – 200 mm
- Granulométrie à la sortie : 0 – 20 mm
- Taux de réduction : 10

B. Caractéristiques de broyeur à percussion

Les Caractéristique du Broyeur à percussion sont comme suit :

- Marque : Triman
- Type : Percussion
- Nombre : 01
- Débit moyen : 500 t/h/broyeur
- Granulométrie à l'entrée : 0 – 200 mm
- Granulométrie à la sortie : 0 – 20 mm
- Taux de réduction : 10.

I.3.6.1.3. Le criblage

L'opération vise à trier les produits de taille excessive à l'aide de cribles vibrants et inclinés, avec un rendement de 95%. Le produit restant est dirigé vers des cribles spécifiques avant d'être recyclé pour réutilisation. Les rejets sont acheminés vers des terrils. L'objectif principal est d'obtenir un produit adapté à la suite du processus de traitement.

I.3.6.1.4. Méthodes de traitement

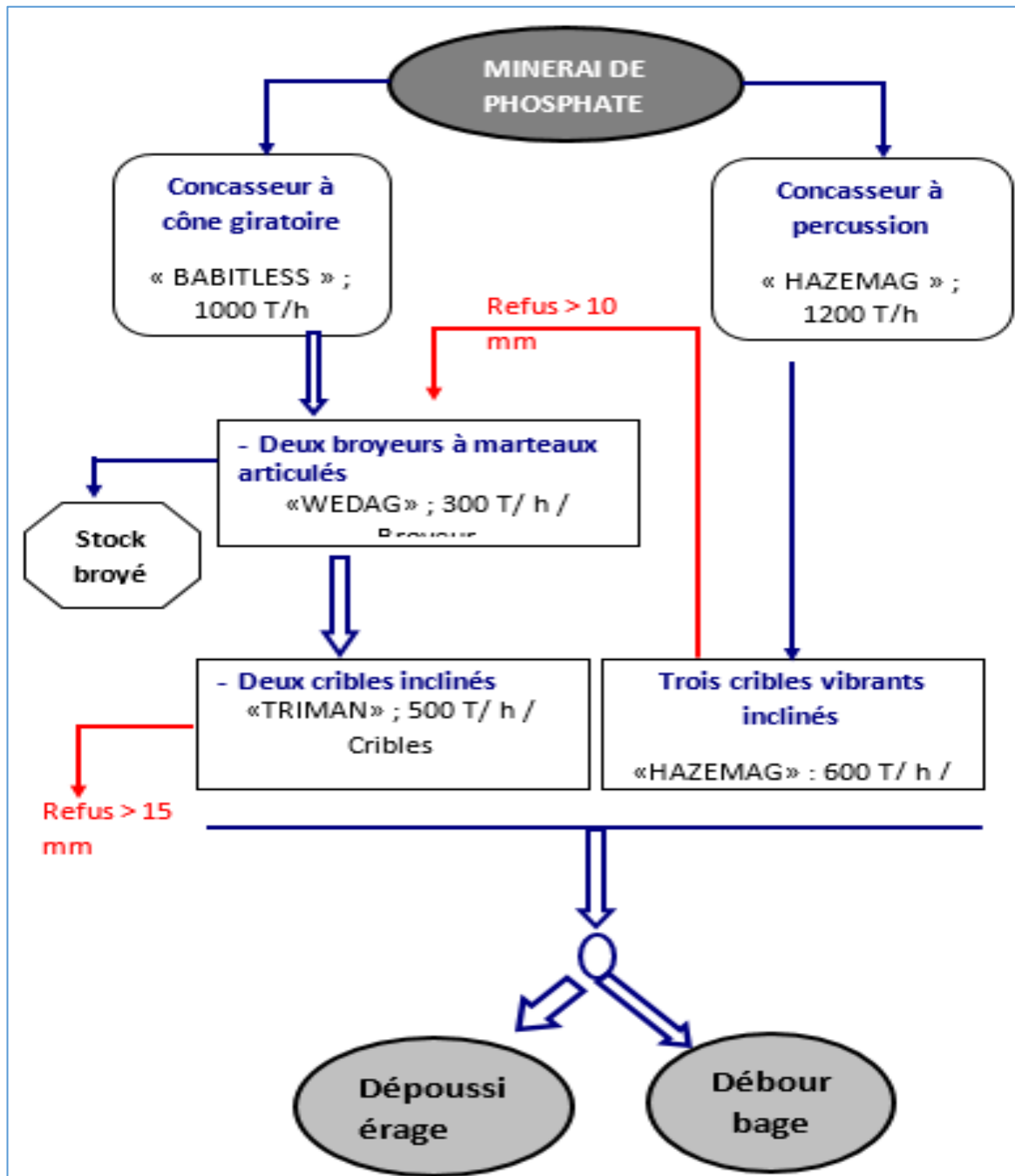


Figure I.9 : Schéma technologique de préparation mécanique.[30]

I.3.6.2. Traitement Par Voie Humide (Débourbage)

Ce processus se déroule dans les ateliers de débouillage (DK1) et vise à augmenter la teneur en minerai de 63/65% à 66/68% en TPL, en fonction des paramètres de fonctionnement.

Ce type de traitement comporte les opérations suivantes :

I.3.6.2.1. Débourbage

L'objectif de cette opération est de séparer les argiles, les silicates, les matières organiques ainsi que les sels. Elle comprend les étapes suivantes : mise en suspension dans un liquide, attrition, criblage humide (à l'aide de grilles courbes), hydro cyclonage et filtration.

Principe :

Le matériau criblé de moins de 15 mm est mélangé avec de l'eau, puis traité dans un processus incluant attrition, criblage, et hydrocyclonage. Les particules fines sont séparées pour être épaissies ou essorées selon leur composition en phosphate. Le produit final, titrant de 63 à 64,5% en TPL, est envoyé vers les fours sécheurs.

I.3.6.2.2. Séchage

Le produit débouillé, semi-fini et humide (15%), requiert une déshydratation pour atteindre une humidité de 1% afin de devenir un produit commercialisable. Cette déshydratation est réalisée par le biais de deux méthodes :

- Séchage par four de calcination
- Séchage par four horizontal (Four rotatif).[30]

I.3.6.2.3. Séchage par four de calcination

Après étude, Les Ingénieurs ont modifié le processus de calcination au four de séchage vertical avec un débit horaire de 70 T/h/ligne à une température atteignant les 100°C.

I.3.6.2.4. Séchage par four horizontal

Cet atelier comporte deux fours horizontaux rotatifs dont la température ajustée est à 105 °C ± 5 °C.

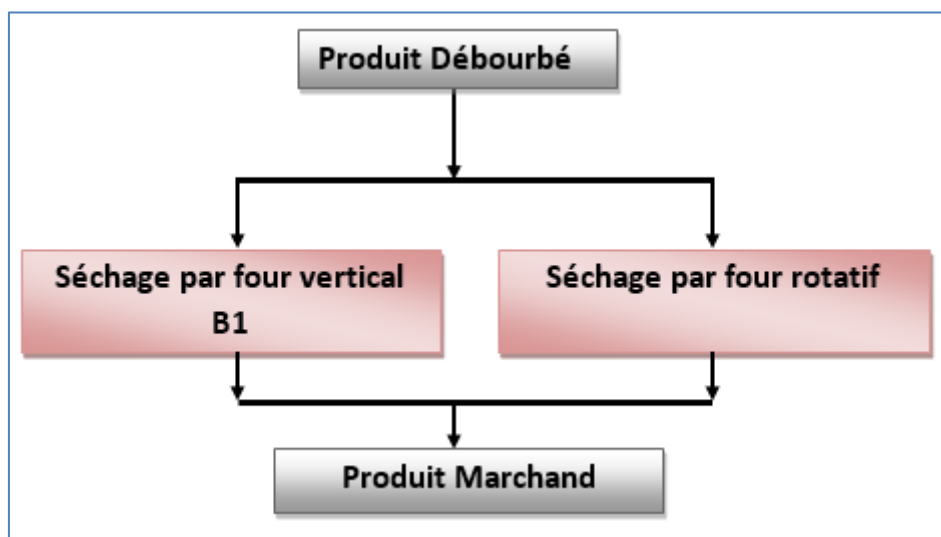


Figure I.10 : Schéma du procédé du Séchage

I.3.6.3. Traitement Par Voie Sèche (Dépoussiérage)

Cette opération, réalisée dans les ateliers de dépoussiérage, consiste à enrichir le minéral phosphate pour obtenir un concentré contenant environ 29 à 30 % de P_2O_5 . Elle repose sur une technologie de traitement à sec, principalement basée sur la décarbonatation par impact et le contrôle de la granulométrie.

L'objectif principal de ce traitement est de valoriser à sec un matériau provenant de la carrière, ayant initialement une teneur en P_2O_5 de 54 à 56 %, broyé et criblé à 15 mm avec une humidité de 5 à 7 %, afin de le porter à une qualité commerciale contenant de 65 à 68 % de P_2O_5 et des granulométries entre 0,8 mm et 0,08 mm. Chaque ligne de traitement doit avoir un rendement pondéral de 60 à 62 % pour pouvoir réaliser cinq opérations de préparation et d'enrichissement à sec du produit.

I.3.6.3.1. Séchage à lit fluidisé

L'objectif de cette opération est de réduire le taux d'humidité du produit à 1 % et d'éliminer une partie des particules fines en les évacuants avec les gaz de fluidisation. Elle implique l'utilisation de deux fours sécheurs, chacun étant divisé en deux comportements :

- Combustion et dilution.
- Séchage par fluidisation.

I.3.6.3.2. Criblage à 2 mm

Cette procédure vise à séparer les produits dont la taille dépasse 2 mm en utilisant des cribles munis de tamis de 2 mm. Cela permet de rejeter les éléments de plus de 2 mm, principalement du calcaire, tandis que ceux de moins de 2 mm sont acceptés et dirigés vers les broyeurs.

I.3.6.3.3. Broyage à attrition

Afin de séparer une partie de la gangue des grains de phosphate et d'optimiser leur enrichissement ultérieur par une séparation granulométrique, on utilise des broyeurs à attrition équipés d'un rotor portant des marteaux et une chambre de broyage.

I.3.6.3.4. Sélection par une turbo sélection ventilée (TSV)

Cette opération a pour but enrichissement du produit en éliminant les fines particules de moins de 0.08mm à l'aide des ventilateurs.

I.3.6.3.5. Criblage à 0,8 mm

Cela fonctionne sur le même principe que les cribles de 2 mm, où les grains de phosphate supérieurs à 0,8 mm sont rejetés.

Conclusion

Suite à notre synthèse bibliographique, nous nous sommes rendu compte de l'intérêt majeur des Terres Rares, de leur utilisation dans divers domaines ainsi que leurs importance dans les domaines dits Stratégique, néanmoins leur impact sur l'environnement n'est pas à négliger.

Les méthodes d'extraction des TR sont désormais orientés vers les extractions de recyclage et/ou de récupération à partir des stériles miniers, ce qui permettra de répondre aux besoins industriels mais aussi préserver la durabilité de l'environnement.

Chapitre II
Matériels et Méthodes

Introduction

Au cours de ce deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'analyse instrumentale, dans ce chapitre nous allons présenter les équipements utilisés lors de notre travail expérimental, les protocoles expérimentaux, les modes opératoires, ainsi qu'une brève définition du principe de fonctionnement des équipements.

Ce dernier est répartie en Quatre parties, partie dédiée principalement à l'échantillonnage et la préparation mécanique des échantillons, une seconde partie dédiée à l'analyse et la caractérisation du minerai brut, et une troisième partie sera réservée exclusivement aux équipements et à l'analyse retenue par la méthode d'extraction adoptée lors de notre étude.

II.1. Echantillonnage et Préparation Mécanique

II.1.1. Echantillonnage

II.1.1.1. Définition

L'échantillonnage est une technique cruciale pour obtenir une représentation fidèle de la zone d'étude. Il consiste à prélever des échantillons représentatifs de la surface entière de la zone étudiée. Pour ce faire, on utilise une masse métallique enveloppée dans plusieurs couches de papier et de nylon, afin d'éviter toute contamination possible.

Le type d'échantillonnage utilisé fut un Echantillonnage en Vrac (Grab Sampling) et Le Point de Prélèvement se situe en Sortie de Broyeur pour pouvoir par la Suite effectuer une Préparation mécanique plus détaillée à fin d'obtenir l'échantillon représentatif pour notre étude.

II.1.1.2. Échantillonnage en vrac (Grab Sampling)

- **Définition:** Cette méthode consiste à prélever une quantité de roche au hasard, sans suivre un plan d'échantillonnage défini.
- **Principe:** L'échantillonnage en vrac est une méthode simple et rapide qui peut être utile pour obtenir une première estimation de la teneur en minerai d'un gisement. Cependant, cette méthode est la moins précise des méthodes d'échantillonnage, car elle ne tient pas compte de la variabilité de la teneur en minerai dans la zone d'échantillonnage.[31]

II.1.2. Concassage

Cette opération a pour but réduire la taille des blocs de 1000mm à 200 mm au maximum.

Elle se fait au moyen d'un concasseur à cône giratoire « Babbitless » d'une capacité de 1000 t/h avec un rapport de réduction de cinq, conçu essentiellement pour les produits de la carrière de Djemidjema .[29]

Pour ce qui est tout venant de Kef Essnoun, l'équipement de concassage broyage utilisé est un broyeur à marteaux (Hazemag) muni d'un système de scalpage d'une capacité de 1200 t/h. Avec un taux de réduction allant jusqu'à soixante.

Caractéristique du Concasseur de Djemi Djema

Les caractéristiques du Broyeur à marteaux se présentent comme suit :

- Marque : Babbitless
- Type : Giratoire (BP 38 DD)
- Nombre : 01
- Débit moyen : 1000 T/H
- Granulométrie à l'entrée : 0 – 1000 mm
- Granulométrie à la sortie : 0 – 200 mm
- Taux de réduction : 5

II.1.3. Broyage

Cette opération consiste à réduire la taille du produit concassé jusqu'à une dimension de 20 mm, un taux de réduction de dix (10).

Cette procédure comprend deux broyeurs à marteaux (Wedag) d'une capacité de production de 300 t/h pour chaque un et un broyeur à percussions (Triman) d'une capacité de production de 500 t/h. le produit broyé sera ensuite acheminer vers l'atelier de criblage.[30]

Caractéristiques des broyeurs à marteau :

Les caractéristiques des Broyeurs se présentent comme suit :

- Marque : WEDAG
- Type : A Marteaux
- Nombre : 02

- Débit moyen : 300 t/h/broyeur
- Granulométrie à l'entrée : 0 – 200 mm
- Granulométrie à la sortie : 0 – 20 mm
- Taux de réduction : 10



Figure II.1 : Broyeur à Marteaux Utilisée de Marque WEDAG

II.1.4. Tamisage

Le tamisage est une technique de séparation physique qui consiste à faire passer un produit solide ou une suspension à travers un tamis. Le tamis est un outil constitué d'une toile métallique ou d'un tissu percé de trous de taille régulière, appelée grille. La taille des trous de la grille détermine la séparation souhaitée : les particules plus grosses que les trous seront retenues sur le tamis, tandis que les particules plus petites passeront à travers.[32]

II.1.4.1. Objectifs du tamisage

Le tamisage peut avoir plusieurs objectifs :

- **Séparation de particules de tailles différentes:** C'est l'objectif principal du tamisage. On l'utilise par exemple pour séparer le sable du gravier, ou encore les pigments d'une peinture.
- **Elimination des impuretés:** Le tamisage permet d'éliminer les impuretés présentes dans un produit, comme des morceaux de bois dans la farine ou des cailloux dans le sable.
- **Analyse granulométrique:** Le tamisage peut être utilisé pour déterminer la distribution granulométrique d'un produit, c'est-à-dire la proportion de particules de chaque taille.



Figure II.2 : Tamiseuse Utilisée de Marque FRITSCH

II.2. Analyse Et Caractérisation

II.2.1. Spectrométrie de la fluorescence X (XRF, FX)

II.2.1.1. Définition

La Spectrométrie de la fluorescence X est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, Qui permet d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires.

II.2.1.2. Principe

L'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X. Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire.

Les atomes de la matière ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes supérieurs combleront les couches internes insaturées, il s'agit de la phase d'émission (faisceau de rayon X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur (SSD « Silicon Drift Dettector » ou diode Si-pin) qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut

aussi déduire en temps réel la concentration correspondante. Lorsque les photons sont traités séquentiellement, il s'agit d'une analyse dispersive en énergie.[33]

La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive. Chaque atome à l'état fondamental, stable, possède un nombre d'électrons qui lui est spécifique/unique. Ces électrons gravitent selon des orbitales simplifiées dans le modèle de Bohr : K, L, M, N. Les transitions observées en spectrométrie X mettent en oeuvre ces 4 orbitales de base.

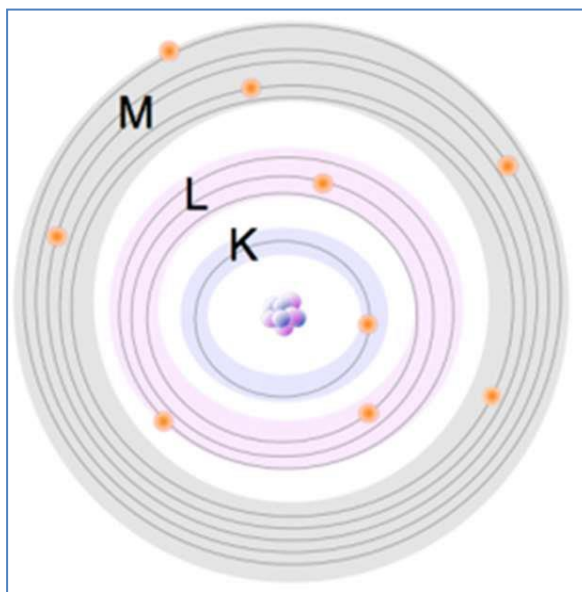


Figure II.3 : Modèle de Bohr

Lorsque les photons incidents provenant du faisceau primaire du tube à rayon X possèdent une énergie suffisante, ils parviennent à éjecter les électrons des orbitales des couches K, L ou M des atomes constitutifs de l'échantillon, ce qui crée une vacance (1) et donc, un état excité instable. Un électron situé sur une orbitale plus externe peut alors combler cette lacune, l'atome tend alors vers un état 'moins instable' (2).

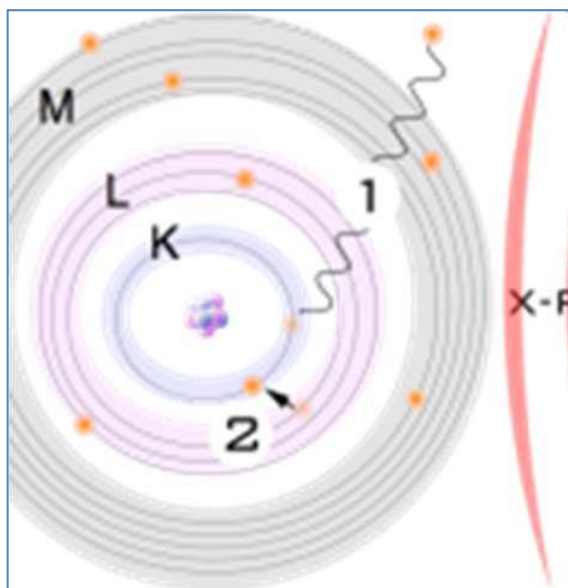


Figure II.4 : Ejection des Electrons

Lorsque l'électron de l'orbital externe se déplace dans l'orbite interne, il libère de l'énergie sous la forme d'un photon à rayons X secondaire. Cette sortie d'énergie est appelée fluorescence. Tous les éléments produisent une fluorescence "caractéristique". La fluorescence de chaque atome est unique.

Le 'saut' de l'électron de l'orbitale plus externe vers la lacune originelle correspond à une libération d'énergie (passage à un état plus stable) qui se traduit par l'émission d'un photon dont la longueur d'onde correspond exactement à la différence d'énergie entre les deux états. Cette énergie est unique pour l'élément et pour la transition. Il s'agit d'une fluorescence dans le domaine énergétique des rayons X.

Les photons à rayons X primaires à haute énergie sont émis par un tube à rayons X et diffusent dans l'échantillon.

Les résultats sont exprimés sous la forme du spectre brut (analyse qualitative), ou en %, ppm, microns (épaisseur de couche), carats ou toute autre unité calibrée.

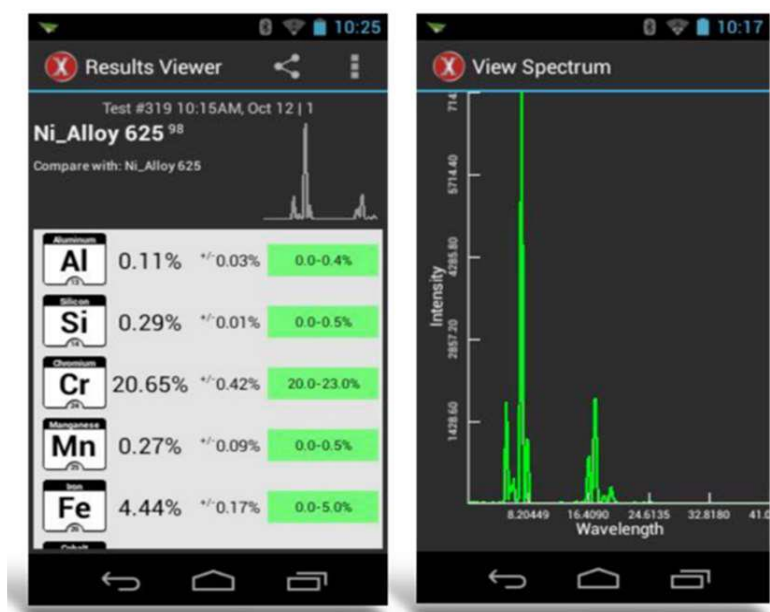


Figure II.5 : Résultats affichés sur un FRX

Chaque photon issu de la réorganisation électronique peut être collecté par le cristal semi-conducteur du détecteur. Il y génère un courant, qui est amplifié, converti en tension et numérisé dans un ADC (convertisseur analogique digital). Il lui est alors attribué un numéro de canal (dans l'analyseur multicanal). Cette valeur ainsi obtenue vient enrichir un graphe discret appelé spectre dont l'axe des X est le numéro de canal (énergie du photon analysé) et l'axe des Y l'intensité (nombre de photons collectés à chaque énergie).

L'aire sous chaque raie du spectre est représentative de la concentration de l'élément chimique qu'elle représente.

Au niveau de l'analyseur :

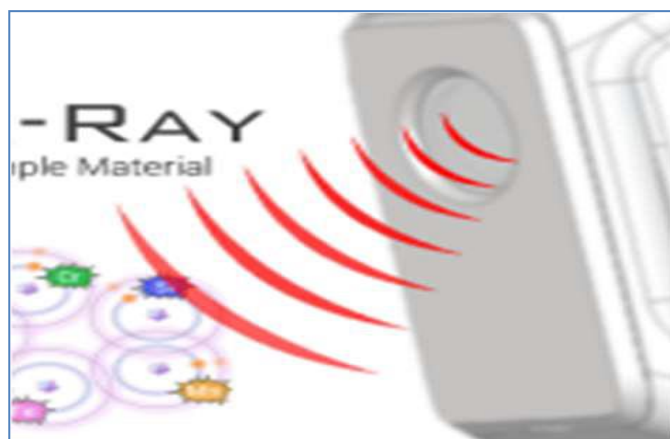


Figure II.6 : Analyseur FX

Les photons à rayons X primaires à haute énergie sont émis par un tube à rayons X et frappent l'échantillon. Les photons issus des désexcitations électroniques sont collectés par le détecteur, où ils sont absorbés et convertis en un signal électrique.

Les détecteurs actuels permettent de traiter plus de 250 000 photons par seconde. Ainsi quelques secondes peuvent alors être suffisantes pour obtenir une analyse quantitative.



Figure II.7 : Spectromètre FX Utilisée de marque SkyRay Instrument

II.2.2. Caractérisation par photo luminescence

C'est une émission de lumière ou autrement dit d'un rayonnement électromagnétique (de photons) par la matière, dont l'intensité, pour certaines longueurs d'onde, est plus forte que celle du rayonnement thermique de cette matière à la même température.

Cette émission est souvent due à des transitions électroniques dans la matière (atomes, molécules ou cristaux). L'émission de cette lumière provient en premier lieu d'un apport d'énergie qui peut prendre différentes formes.

Il existe plusieurs types de luminescence (électroluminescence, thermoluminescence, radio luminescence) mais ici nous allons nous intéresser à la photoluminescence.[34]

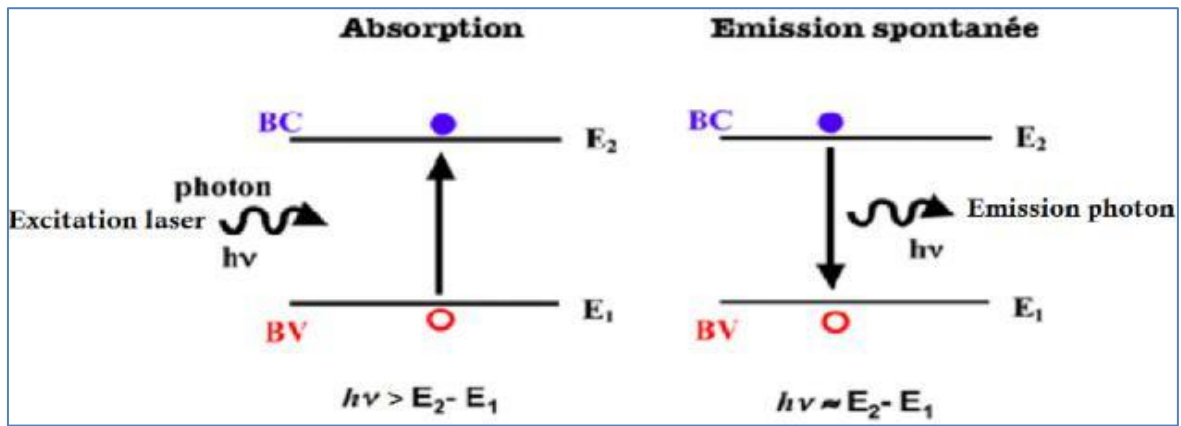


Figure II.8 : Principe d'absorption et d'émission spontanée

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, lorsqu'on excite les électrons présents dans la matière en leur apportant de l'énergie, et suite à cette énergie, ils passent dans un niveau d'énergie supérieur. Cet état n'est pas stable et par conséquent on tend à revenir vers un état plus stable dit « fondamental ». Ce retour à l'équilibre se fait par l'émission d'un photon de longueur d'onde λ et la recombinaison de l'électron avec la bande de valence. (figure II.8).

II.2.2.1. Principe de l'expérience de photoluminescence

Un laser est émis puis réfléchi sur deux miroirs avant d'arriver sur notre échantillon placé dans le cryostat. Ensuite, la lumière émise par l'échantillon traverse deux lentilles puis la fibre optique (mono chromator) (figure II.9).[34]

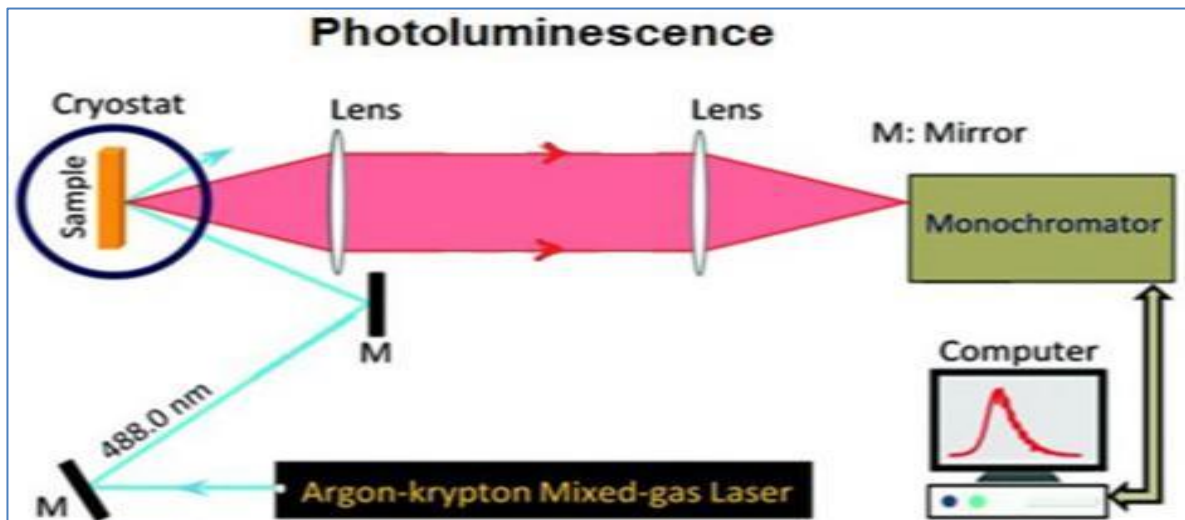


Figure II.9 : Schéma de principe de l'expérience de photoluminescence.

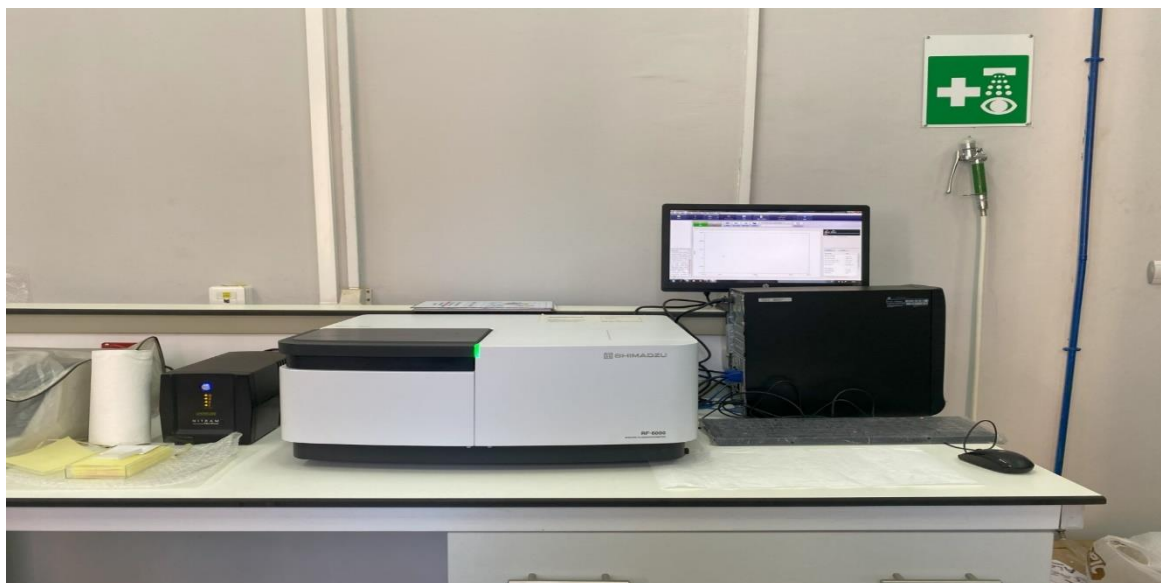


Figure II.10 : Appareil de Photo Luminescence Utilisé de marque SHIMADZU

II.3. Extraction des Terres Rares

II.3.1. Lixiviation

La lixiviation, terme dérivé du latin "lixivium" signifiant "lessive", désigne un procédé physico-chimique d'extraction de substances solubles présentes dans un matériau solide poreux, par contact avec un solvant liquide.

II.3.1.1. Principe de la lixiviation

La lixiviation repose sur le principe de solubilité, selon lequel certaines substances, appelées solutés, ont la capacité de se dissoudre dans un solvant, formant une solution. Lors d'une opération de lixiviation, le solvant, généralement de l'eau mais pouvant être un autre liquide adapté, est mis en contact avec le matériau solide broyé ou concassé, appelé lixiviat.

Le solvant s'écoule à travers le matériau, s'imprégnant des substances solubles qu'il rencontre et les transportant vers un collecteur. Ce liquide enrichi en solutés, appelé lixiviat, est ensuite séparé du résidu insoluble, appelé gangue.[35]

II.3.1.2. Facteurs influençant la lixiviation

L'efficacité de la lixiviation dépend de plusieurs facteurs, dont :

- **La nature du solvant:** Les propriétés physico-chimiques du solvant, telles que sa polarité, sa viscosité et sa température, influencent sa capacité à dissoudre les solutés.

- **La granulométrie du matériau:** Une granulométrie fine favorise une meilleure circulation du solvant et donc une extraction plus efficace des solutés.
- **La nature des solutés:** La solubilité des solutés dans le solvant est un facteur déterminant pour leur extraction.
- **Le rapport solvant/solide:** La quantité de solvant utilisée par rapport à la masse de matériau solide influence la concentration des solutés dans le lixiviat.
- **La température:** Une température élevée peut généralement augmenter la vitesse de dissolution des solutés.
- **Le pH du milieu:** Le pH du solvant peut affecter la solubilité de certains solutés.



Figure II.11 : Lixiviation Réalisée

II.3.1.3. Méthode de Lixiviation

La méthode réalisée se présente comme suit :

- Préparation : 20 g d'échantillon + 250 ml de solution d'acide (HNO_3), (H_2SO_4)
- Température : 25°C + OU – 1
- Rapport S/L : 80%
- Concentration des Acides : de 0.5 à 3 N
- Mode Opératoire :

- Agiter le Système Rigoureusement à 750 tr/min et sous hotte pendant des temps allant de 30min à 24 H.
- Séparation de résidus solides des lixiviats par filtration avec un papier filtre.[36]

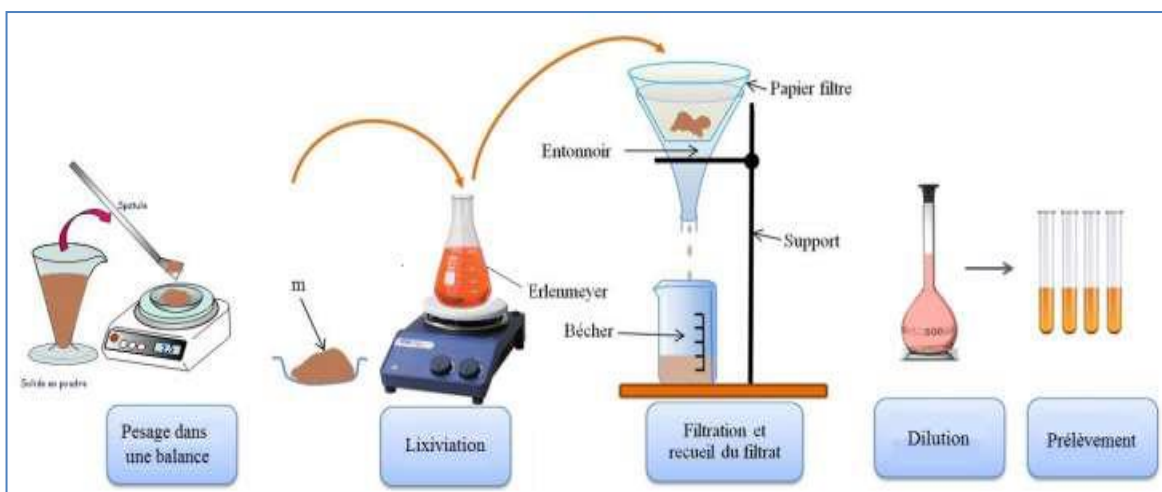


Figure II.12 : Protocole De Lixiviation Réalisé[36]

Les lixiviats obtenus dans chaque opération ont subi une caractérisation bien détaillée en utilisant la spectrométrie d'absorption UV-Visible.

L'efficacité de la lixiviation des ETRs a été déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Efficacité de lixiviation \%} = \frac{m_{\text{lixiviat}}}{m_0} \times 100\%$$

Où : m_{lixiviat} est la masse des ETRs dans le lixiviat; m_0 : est la masse initiale des ETRs contenant dans le déchet.

II.3.2. Filtration

II.3.2.1. Définition

La filtration après lixiviation est une étape essentielle dans de nombreux procédés industriels et analytiques. Elle consiste à séparer les phases solides et liquides d'un mélange obtenu par lixiviation. La lixiviation, comme mentionné précédemment, est un processus physico-chimique d'extraction de substances solubles d'un matériau solide poreux par contact avec un solvant liquide. La filtration permet d'isoler les solutés extraits dans le lixiviat (la phase liquide) des résidus insolubles, appelés gangue.

II.3.2.2. Mode d'emploi

Le mode d'emploi de la filtration après lixiviation dépend de la nature du mélange et des caractéristiques des phases à séparer. Les techniques les plus couramment utilisées incluent :

Filtration sur papier filtre: Cette méthode simple et économique est adaptée aux petites quantités de lixiviat et aux particules solides fines. Le lixiviat est versé sur un papier filtre placé dans un entonnoir. Les solutés traversent le papier filtre, tandis que les particules solides restent retenues sur sa surface.[37]

II.3.2.3. Facteurs influençant la filtration

L'efficacité de la filtration après lixiviation dépend de plusieurs facteurs, tels que :

- **La nature des particules:** La taille, la forme et la surface des particules solides influencent leur capacité à être retenues par le filtre.
- **La viscosité du lixiviat:** Un lixiviat plus visqueux s'écoule plus lentement à travers le filtre, ce qui peut ralentir la filtration.
- **La porosité du filtre:** La porosité du filtre détermine la taille des particules qu'il peut retenir.
- **La pression appliquée:** Une pression plus élevée peut augmenter la vitesse de filtration, mais peut également déformer le filtre ou compacter le lit de particules.

II.4. Evaluation De l'Extraction

II.4.1. Spectroscopie D'absorption UV-Visible

II.4.1.1. Principe

Interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement les électrons π et les paires libres. On appelle «chromophore » les groupes fonctionnels insaturés porteurs de tels électrons[38].

Longueur d'onde : 200 - 400 nm (U.V.) et 400 - 800 (visible)

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

II.4.1.2. Domaine UV-visible

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm : visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo) proche-UV : 400 nm - 200 nm UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

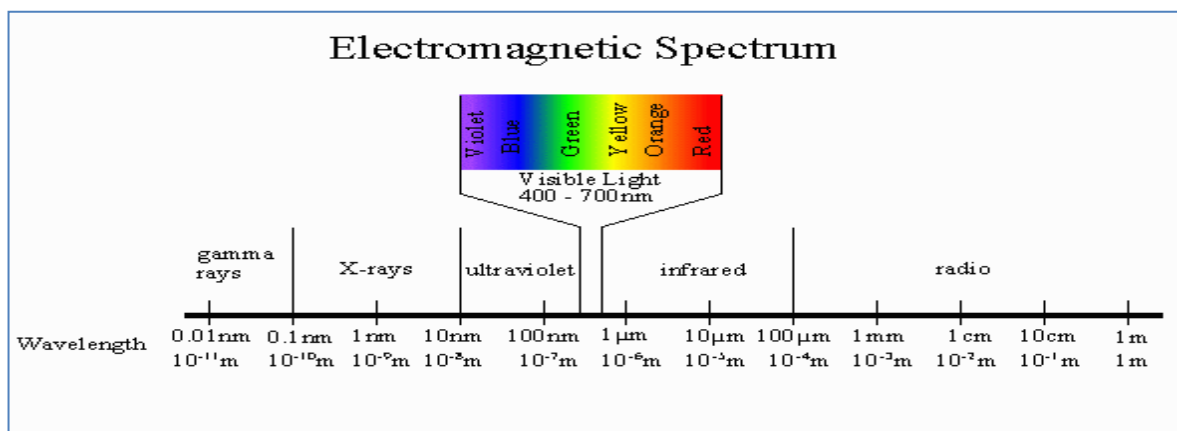


Figure II.13 : Domaine UV-Visible

II.4.1.3. Principe et dispositif

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité.

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon, mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbante dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

La figure suivante illustre le principe de fonctionnement d'un spectromètre d'absorption UV visible double faisceau.

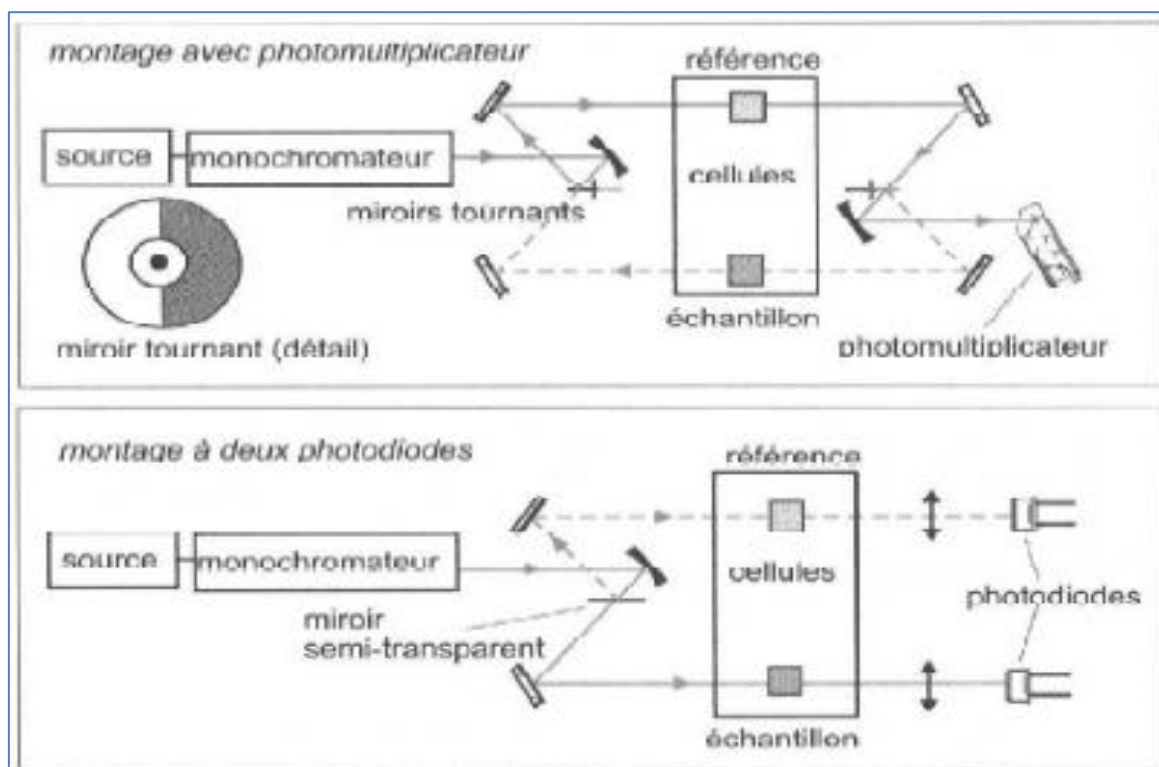


Figure II.14 : Fonctionnement du Spectromètre UV Visible

Il est constitué des éléments suivants :

- **Source :** Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.
- **Monochromateur :** Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé que par un domaine étroit de longueurs d'onde.
- **Diviseur de faisceau ou photomètre :** La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.
- **Détecteur :** Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.



Figure II.15 : Spectromètre D'absorption UV-Visible Utilisé de marque Analytik Jena

Conclusion

L'analyse Instrumentale au cours de ce deuxième chapitre à été suivis selon des références en matière d'équipements utilisés et des protocoles utilisés et des préparations des échantillons, à la suite de notre analyse instrumentale, des résultats ont été générés, ces derniers seront lus et interprétés au cours du troisième chapitre.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Le présent chapitre est consacré à la présentation des résultats de la caractérisation d'un minerai issu du gisement de Djebel Onk situé dans la région de Tébessa à l'Est de l'Algérie. Puisque la connaissance de ces propriétés guide les chercheurs à mieux connaître et à prévoir les procédés d'extraction et de la libération des minéraux.

Le travail que nous avons mené consiste d'abord à confirmer la présence des terres rares dans le minerai brut de phosphate, étant donné que des études bibliographiques antérieures ont mis en relief les probabilités d'association des terres rares avec les groupements phosphocarbonylés. Dans la deuxième partie du chapitre, nous allons exposer les résultats du procédé d'extraction des ETRs utilisé et qui se base sur l'utilisation d'un ou de plusieurs réactifs (lixiviation).

III.1. Résultats de la Préparation Mécanique

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes classes de grains constituant les échantillons.

L'analyse granulométrique est effectuée après broyage et tamisage. La masse initiale du minerai de phosphate issu du gisement de Djebel Onk est estimée à 1Kg. Après chaque tamisage, une pesée du refus de chaque tamis est procédée, chaque pesée correspond à la masse d'une classe granulométrique. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et le graphe suivants :

Tableau III.1: Résultats de l'analyse granulométrique du minerai de phosphate brut

Fraction (mm)	Poids Retenue (g)	Passant %	Refus %
+11.2	38.9	3.89	96.11
-11.2 +8	27.9	6.68	93.32
-8 +4	56.9	12.37	87.63
-4 +2	58.8	18.25	81.75
-2 +1	47.9	23.04	76.96
-1 +0.5	124.8	35.52	64.48
-0.5 +0.25	382.5	73.77	26.23
-0.25 +0.160	133.9	87.16	12.84
-0.160 +0.125	39.9	91.15	8.85
-0.125 +0.080	41.8	95.33	4.67

-0.080 +0.063	14.8	96.81	3.19
-0.063 +0.045	13.9	98.2	1.8
-0.045	18	100	0g
Total	1000		

Le graphe qui représente la distribution des proportions de passants et refus cumulés en fonction des différentes classes granulométriques de l'échantillon brut est montré ci-dessous (Figure III.1)

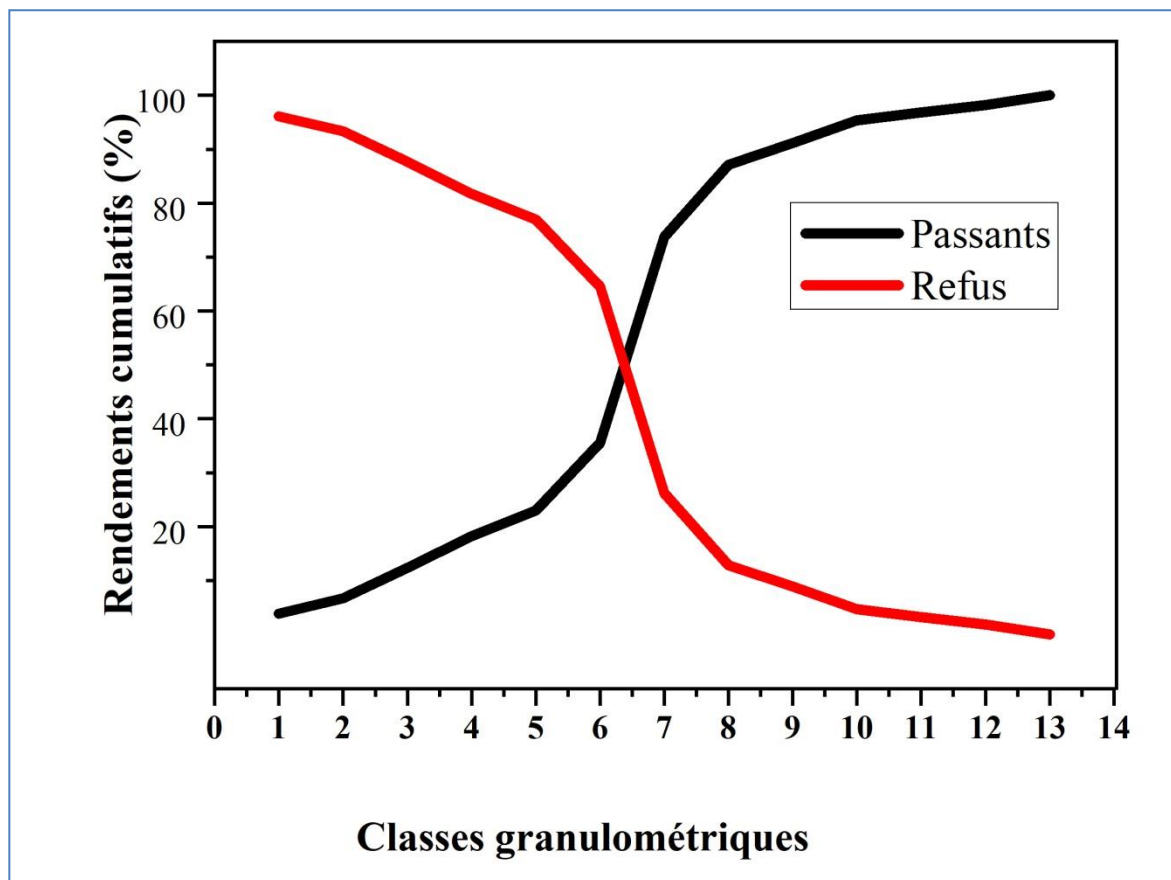


Figure III.1 : Courbe granulométrique de l'échantillon brut

D'après la courbe ci-dessus, on remarque que la fraction la plus retenus est $[-0.5, +0.25]$. Les premiers tests n'ont pas donner des résultats significatifs, de ce fait nous avons eu recours au broyage manuel pour pouvoir obtenir des fractions plus fines ($<100\mu\text{m}$)

III.2. Résultat De La Caractérisation Du Minerai Par Photoluminescence

Les ions des terres rares sont des ions optiquement actifs, ils sont caractérisés par des bandes d'absorption et d'émission caractéristiques à chaque ion. Pour vérifier l'existence de ces derniers, nous avons enregistré les spectres de photoluminescence d'une poudre fine de granulométrie inférieure à $45\mu\text{m}$. Afin d'exciter les transitions électroniques possibles, nous avons utilisés trois longueurs d'ondes à savoir : 220nm, 210nm, et 240nm. Les mesures sont effectuées à la température ambiante avec spectromètre Shimadzu RF-6000 (Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia). Les figures (III.2-4) présentent respectivement les spectres d'excitation des trois longueurs d'onde.

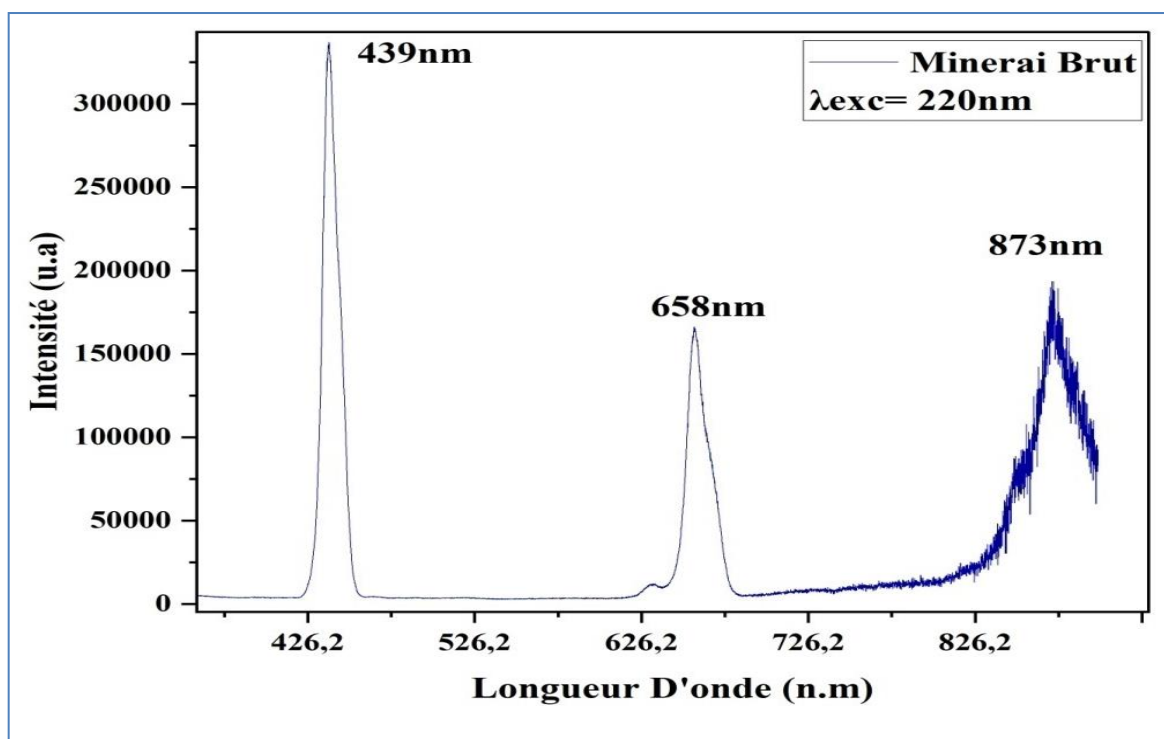
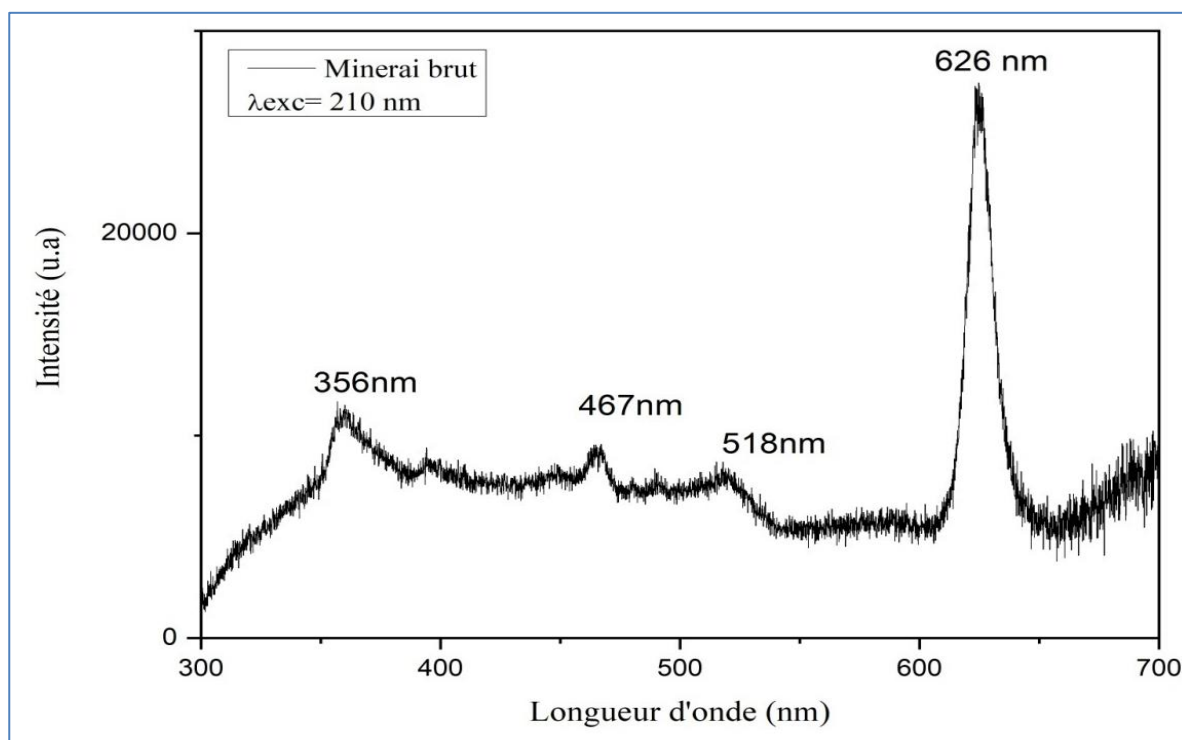


Figure III.2 : Spectre d'émission à $\lambda_{\text{exc}}=220\text{nm}$

Tableau III.2: Attribution des longueurs d'onde ($\lambda_{exc}=220\text{nm}$)

Longueur D'onde	Références	Eléments							
439nm	[39]	Hg	V	Fe	Tb	Eu	Cr	Cd	Mn
658nm	[40]	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho			
873nm	[41]	YPO ₄							

Figure III.3 : Spectre d'émission à $\lambda_{exc}=210\text{nm}$ Tableau III.3: Attribution des longueurs d'onde ($\lambda_{exc}=210\text{nm}$)

Longueur D'onde	Références	Eléments					
357 nm	[40]	Sm	Eu	Tb	Gd	Dy	
625 nm	[40]	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	
876.4 nm	[41]	YPO ₄					

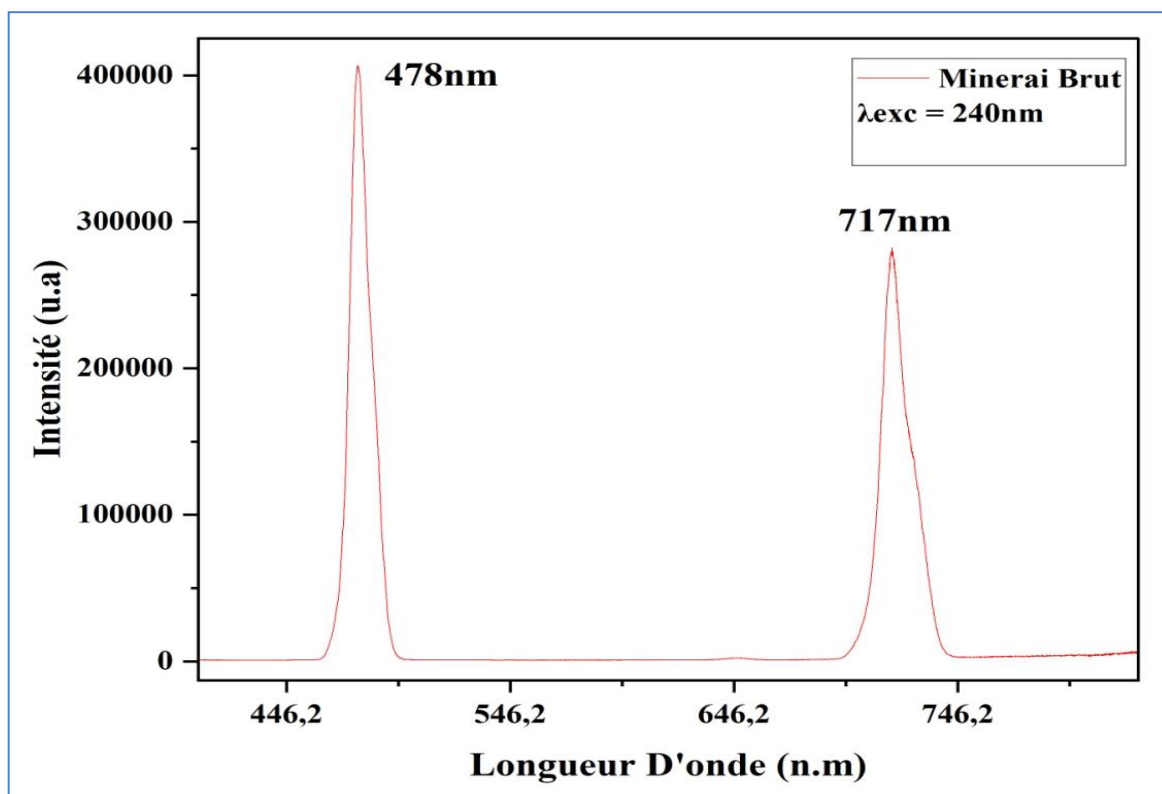


Figure III.4 : Spectre d'émission à $\lambda_{exc}=240nm$

Tableau III.4: Résultat Spectre 240nm :

Longueur D'onde	Références	Eléments		
478 nm	[40]	Hg	Cd	Zn
717nm	[41]	La	Al	O

D'après les résultats des spectres d'excitation, on remarque dans les 3 essais avec les trois longueurs d'onde d'excitation : 210nm, 220nm, 240nm la présence des ETRs tels que l'Europium (Eu), l'Yttrium (Y), le Gadolinium (Gd), l'Europium (Eu) Terbium (Te) Holmium (Ho), Terbium (Tb) ainsi que le Lanthane (La). Ce qui confirme la présence formelle d'ETRs dans le minerai brut de Phosphate de Djebel Onk, ceci en plus des éléments majeurs.

III.3. Résultats des tests de lixiviation

Après la confirmation de l'existence des ETRs par photoluminescence, nous avons effectué une lixiviation (protocole présenté dans le chapitre II) en utilisant des acides qui restent les plus utilisées pour le traitement des minerais primaires[42]. Les acides les plus communs (ou classiques) sont l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et

l'acide nitrique (HNO_3), notre choix est porté sur l'acidesulfurique (H_2SO_4) et l'acide nitrique (HNO_3) en première étape afin de choisir l'acide le plus fiable, ensuite plusieurs paramètres sont variés tels que la concentration des acides (0.5N, 1.5N, 3N) et le temps de lixiviation tout en fixant la température ($T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$). Le système a été agité rigoureusement à 750 tpm sous une hotte[42].

Finalement, les résidus solides ont été séparés des lixiviats par filtration au moyen d'un papier filtre.

III.3.1. Choix de l'agent de lixiviation

Deux acides inorganiques, HNO_3 et H_2SO_4 ont été utilisés pour la lixiviation du minerai de phosphate dans les mêmes conditions pour choisir l'acide le plus efficace. Pour cela, nous avons choisi les paramètres suivants :

Tableau III.5: Paramètres du choix de l'agent de lixiviation

Masse du minerai	Agents Lixiviation	Volume	Concentration	Temps de lixiviation
4 g	H_2SO_4 / HNO_3	250 ml	3N	30mn

Nous avons enregistré les spectres UV-visible des deux solutions de lixiviations. Le résultat est représenté sur la figure (III. 5)

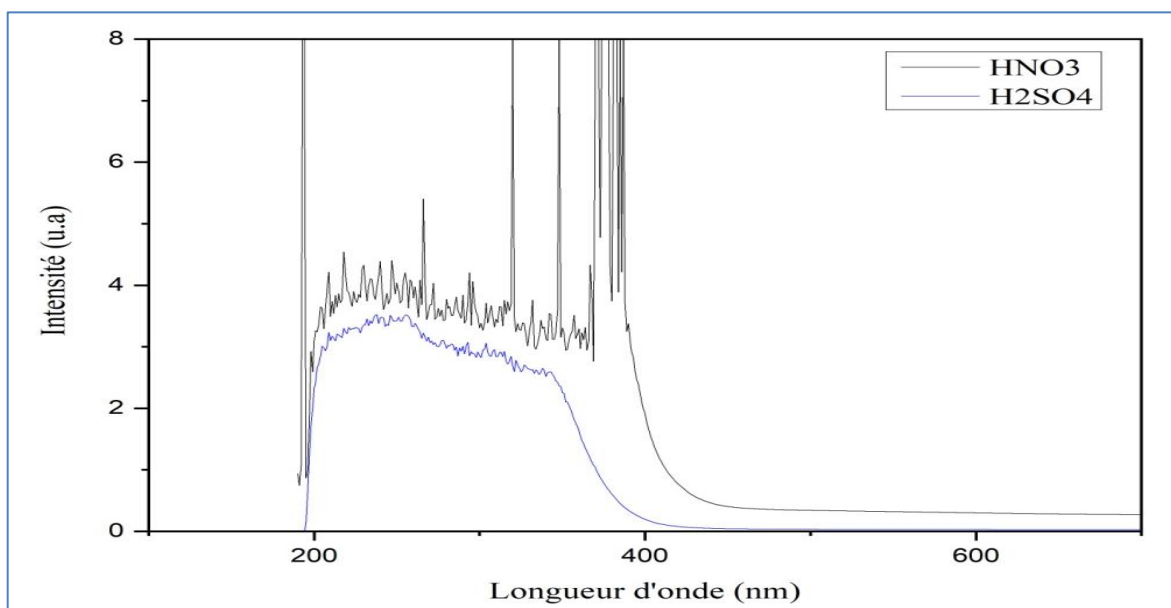


Figure III.5 : Spectres UV-visible montrant l'efficacité des deux lixiviants : HNO_3 et H_2SO_4

La figure ci-dessus présente les concentrations d'ETRs dans le lixiviat après 30 minutes de lixiviation dans des solutions acides de HNO₃ et H₂SO₄. Ces pics d'absorption correspondent aux énergies nécessaires pour exciter les électrons de la solution de son état fondamental vers un état excité. La hauteur des pics d'absorption est proportionnelle à la concentration de la substance dans l'échantillon (dans notre cas c'est la concentration des ions d'ETRs).

Nous avons remarqué que la concentration de la solution de lixiviation obtenue par H₂SO₄ est inférieure à celle obtenue par HNO₃, ceci dit que l'acide sulfurique (H₂SO₄) a permis une lixiviation partielle des ETRs à partir du minerai de phosphate. Cependant, l'efficacité de la lixiviation avec H₂SO₄ a été trouvée plus faible comparativement à l'acide nitrique (HNO₃) confirmant des travaux rapportés dans la littérature antérieure[43–48].

Le rendement inférieur obtenu avec H₂SO₄ résulte de la précipitation du gypse qui a tendance à piéger par incorporation les ETRs.

Tableau III.6: Résultat Lixiviation H₂SO₄ :

Elements	Références	Longueur D'onde
Samarium (Sm)	[49]	194.8 nm, 212.3 nm, 218.9 nm and 252.8 nm, 313.0 nm
Gadolinium (Gd)	[50]	194.4 nm, 203.3 nm and 212.3 nm, 219.1 nm, 236.0 nm, and 255.0 nm, 312.2 nm, 378.4nm
Holmium (Ho)	[51]	198.8 nm, 208.3 nm, 219.3 nm, 242.2 nm, and 255.0 nm, 316.0 nm, 333.6 nm, 344.6nm 352.6nm, 395.3nm
Dysprosium (Dy)	[52]	196.5 nm, 208.3 nm, 219.6 nm, 242.5 nm, and 255.3 nm, 312.1 nm, 379.4nm
Terbium (Tb)	[53]	193.6 nm, 204.2 nm and 216.1 nm, 219.0 nm, 241.9 nm, and 257.0, 313.0 nm, 379.1 nm
Erbium (Er)	[54]	200.2 nm, 205.4 nm and 212.5 nm, 219.8 nm, 243.4 nm, and 256.2 nm, 318.0 nm, 332.8 nm, 345.4nm, 353.4 nm, 396.1nm

Thulium (Tm)	[55]	194.5 nm, 204.7 nm, 218.6 nm, 241.5 nm, and 254.3 nm, 313.0 nm, 332.8 nm, 344.6nm, 352.6nm, 394.5nm
Ytterbium (Yb)	[56]	202.2 nm, 207.6 nm and 215.1 nm, 218.7 nm, 241.6 nm, and 254.4 nm, 312.0 nm, 332.0 nm, 343.8nm, 351.8nm, 393.7nm
Lutetium (Lu)	[57]	202.4 nm, 208.6 nm and 216.7 nm, 315.0 nm, 334.0 nm, 345nm, 353nm, 395nm

Tableau III.7: Résultats Lixiviation HNO₃ (3N) 24H

Elements	Références	Longueur D'onde
Samarium (Sm)	[49]	194.8 nm, 212.3 nm, 218.9 nm and 252.8 nm, 313.0 nm
Gadolinium (Gd)	[50]	194.4 nm, 203.3 nm and 212.3 nm, 219.1 nm, 236.0 nm, and 255.0 nm, 312.2 nm, 378.4nm,
Holmium (Ho)	[51]	198.8 nm, 208.3 nm, 219.3 nm, 242.2 nm, and 255.0 nm, 316.0 nm, 333.6 nm, 344.6nm 352.6nm, 395.3nm
Dysprosium (Dy)	[52]	196.5 nm, 208.3 nm, 219.6 nm, 242.5 nm, and 255.3 nm, 312.1 nm, 379.4nm
Terbium (Tb)	[53]	193.6 nm, 204.2 nm and 216.1 nm, 219.0 nm, 241.9 nm, and 257.0, 313.0 nm, 379.1nm
Erbium (Er)	[54]	200.2 nm, 205.4 nm and 212.5 nm, 219.8 nm, 243.4 nm, and 256.2 nm, 318.0 nm, 332.8 nm, 345.4nm, 353.4 nm, 396.1nm
Thulium (Tm)	[55]	194.5 nm, 204.7 nm, 218.6 nm, 241.5 nm, and 254.3 nm, 313.0 nm, 332.8 nm, 344.6nm, 352.6nm, 394.5nm

Ytterbium (Yb)	[56]	202.2 nm, 207.6 nm and 215.1 nm, 218.7 nm, 241.6 nm, and 254.4 nm, 312.0 nm, 332.0 nm, 343.8nm, 351.8nm, 393.7nm
Lutetium (Lu)	[57]	202.4 nm, 208.6 nm and 216.7 nm, 315.0 nm, 334.0 nm, 345nm, 353nm, 395nm

III.3.2. Effet de la concentration de HNO_3

L'acide nitrique (HNO_3) a été sélectionné pour le reste de cette étude car il a affiché les meilleurs résultats. Pour voir l'effet de la concentration de l'agent lixiviant, nous avons effectué trois lixiviations avec l'acide nitrique avec trois concentrations. Les paramètres

Tableau III.8: Paramètres de l'effet de la concentration

Masse du minéral	Agent Lixiviation	Volume	Temps de lixiviation	Concentrations
12 g	HNO_3	250ml	30min	0.5N
				1.5N
				3N

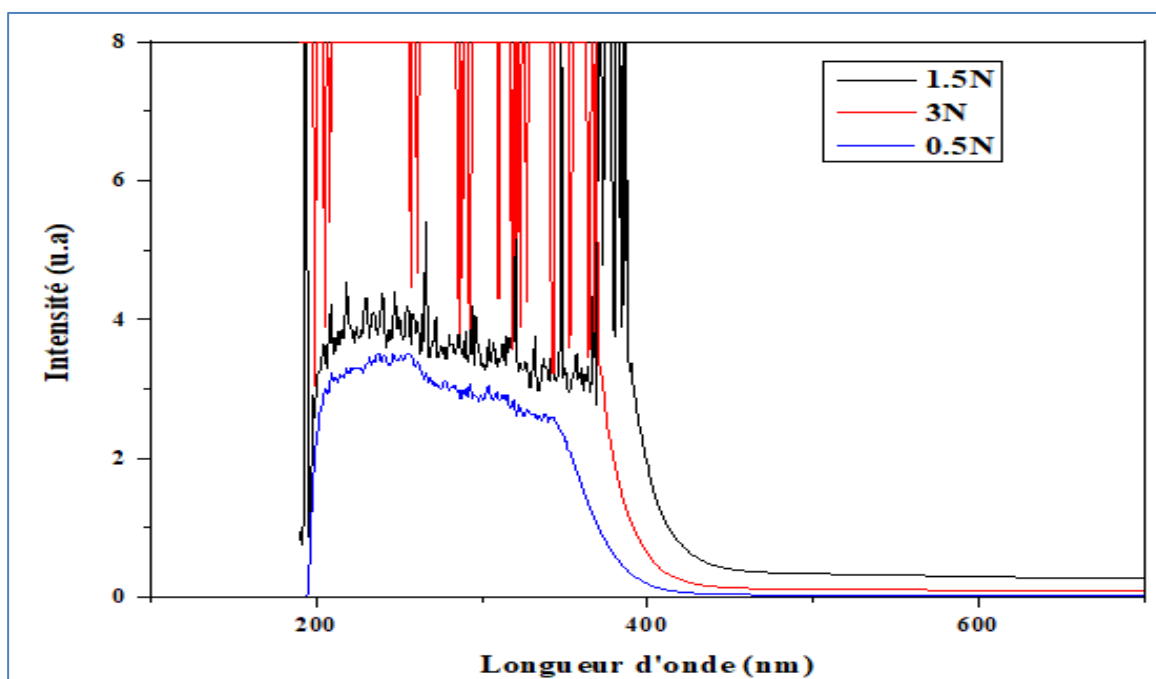


Figure III.6 : Spectres UV-visible montrant l'efficacité de la lixiviation à différentes concentrations de HNO_3

La Figure III.6 montre l'efficacité de la lixiviation dans des solutions HNO₃ de différentes concentrations allant de 0,5 à 1,5 N pour un temps de lixiviation de 0,5 h. La lixiviation du minerai augmente avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique, en bon accord avec la littérature[42].

Pour dépouiller les spectres UV-visible, nous avons pris chaque spectre à part et nous avons attribué chaque pic d'absorption à un élément des terres rares selon la bibliographie.

III.3.3. Résultats de l'expérience

Les résultats de ces expériences sont dans les tableaux qui suivent :

Tableau III.9: Résultats Lixiviation HNO₃ 0.5 N pendant 30 min

Elements	Références	Longueur d'onde
Samarium (Sm)	[49]	194.8 nm, 212.3 nm, 218.9 nm and 252.8 nm , 313.0 nm
Gadolinium (Gd)	[50]	194.4 nm, 203.3 nm and 212.3 nm , 219.1 nm , 236.0 nm , and 255.0 nm , 312.2 nm
Holmium (Ho)	[51]	198.8 nm, 208.3 nm, 219.3 nm , 242.2 nm , and 255.0 nm
Dysprosium (Dy)	[52]	196.5 nm, 208.3 nm , 219.6 nm , 242.5 nm , and 255.3 nm , 312.1 nm
Terbium (Tb)	[53]	193.6 nm, 204.2 nm and 216.1 nm , 219.0 nm , 241.9 nm , and 257.0 , 313.0 nm
Erbium (Er)	[54]	200.2 nm, 205.4 nm and 212.5 nm , 219.8 nm , 243.4 nm , and 256.2 nm
Thulium (Tm)	[55]	194.5 nm, 204.7 nm, 218.6 nm , 241.5 nm , and 254.3 nm , 313.0 nm
Ytterbium (Yb)	[56]	202.2 nm, 207.6 nm and 215.1 nm , 218.7 nm , 241.6 nm , and 254.4 nm , 312.0 nm
Lutetium (Lu)	[57]	202.4 nm, 208.6 nm and 216.7 nm ,

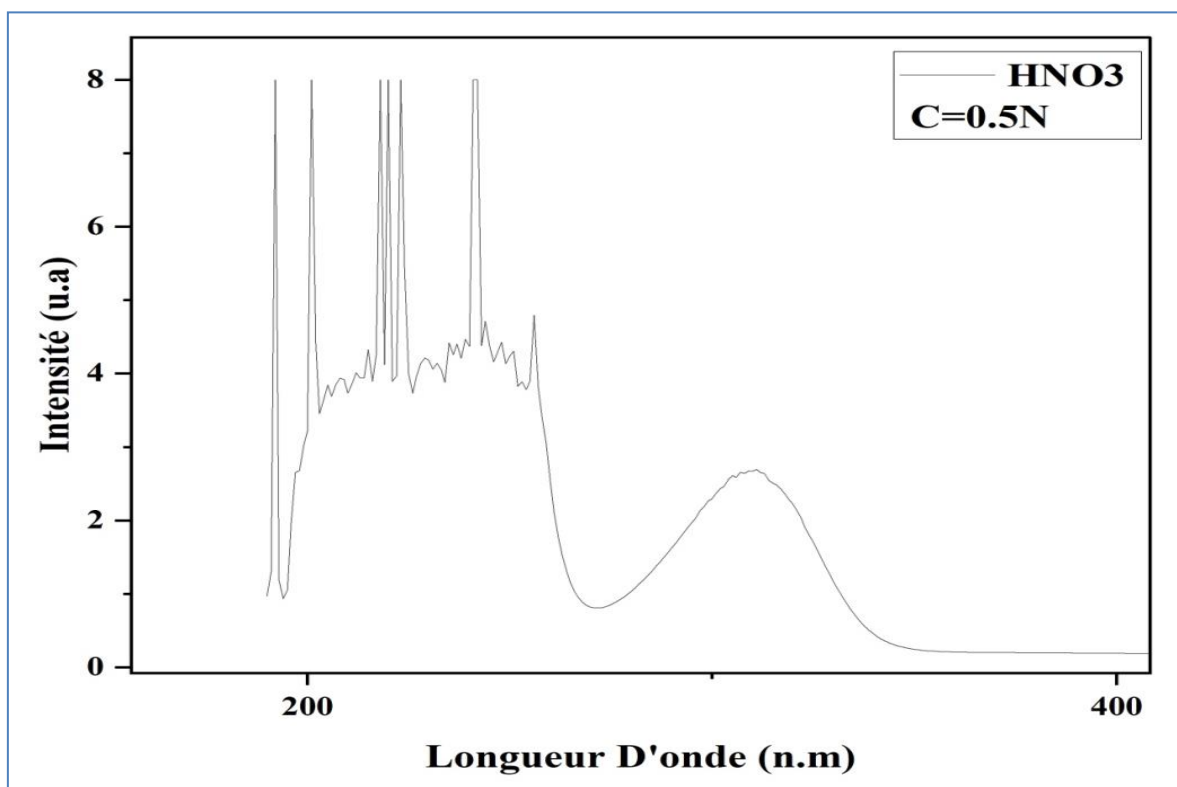


Figure III.7 : Spectre 0.5N

Tableau III.10: Résultat Lixiviation 1.5 N 30min

Elements	Références	Longueur D'onde
Samarium (Sm)	[49]	194.8 nm, 212.3 nm, 218.9 nm and 252.8 nm , 313.0 nm
Gadolinium (Gd)	[50]	194.4 nm, 203.3 nm and 212.3 nm , 219.1 nm , 236.0 nm , and 255.0 nm , 312.2 nm
Holmium (Ho)	[51]	198.8 nm, 208.3 nm, 219.3 nm , 242.2 nm , and 255.0 nm , 316.0 nm, 333.6 nm
Dysprosium (Dy)	[52]	196.5 nm, 208.3 nm , 219.6 nm , 242.5 nm , and 255.3 nm , 312.1 nm
Terbium (Tb)	[53]	193.6 nm, 204.2 nm and 216.1 nm , 219.0 nm , 241.9 nm , and 257.0 , 313.0 nm
Erbium (Er)	[54]	200.2 nm, 205.4 nm and 212.5 nm , 219.8 nm , 243.4 nm , and 256.2 nm , 318.0 nm, 332.8 nm

Thulium (Tm)	[55]	194.5 nm, 204.7 nm, 218.6 nm , 241.5 nm , and 254.3 nm , 313.0 nm, 332.8 nm
Ytterbium (Yb)	[56]	202.2 nm, 207.6 nm and 215.1 nm , 218.7 nm , 241.6 nm , and 254.4 nm , 312.0 nm, 332.0 nm
Lutetium (Lu)	[57]	202.4 nm, 208.6 nm and 216.7 nm , 315.0 nm, 334.0 nm

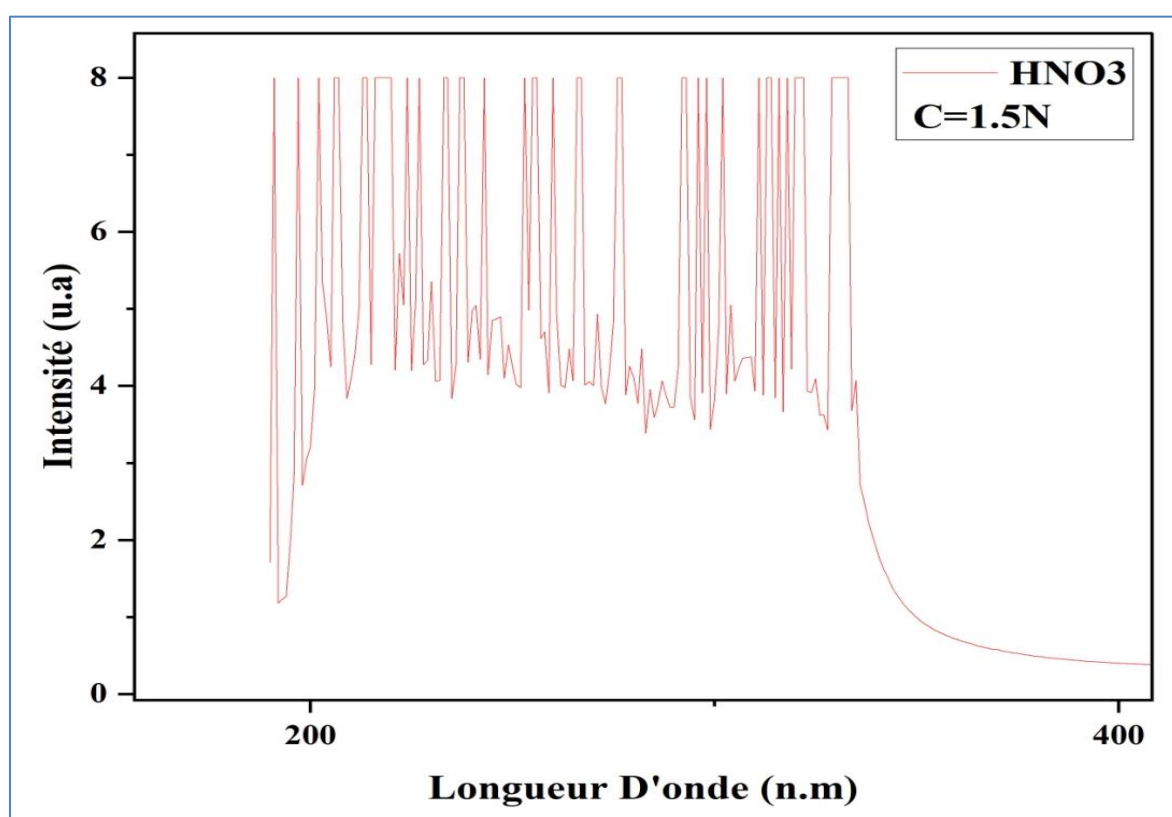


Figure III.7 : Spectre 1.5 N

Tableau III.11: Résultat Lixiviation 3N 30min :

Elements	Références	Longueur D'onde
Gd	[50]	219 nm, 312 nm, and 336 nm
Yb	[56]	252 nm, 315 nm, and 325 nm
Sm	[49]	243 nm, 313 nm, and 325 nm
Tb	[53]	219 nm, 257 nm, 313 nm, and 323 nm
Dy	[52]	248 nm, 312 nm, and 329 nm
Er	[54]	253 nm, 318 nm, and 336 nm
Lu	[57]	252 nm, 315 nm, and 325 nm
Ho	[51]	242 nm, 316 nm, and 334 nm
Tm	[55]	238 nm, 313 nm, and 323 nm

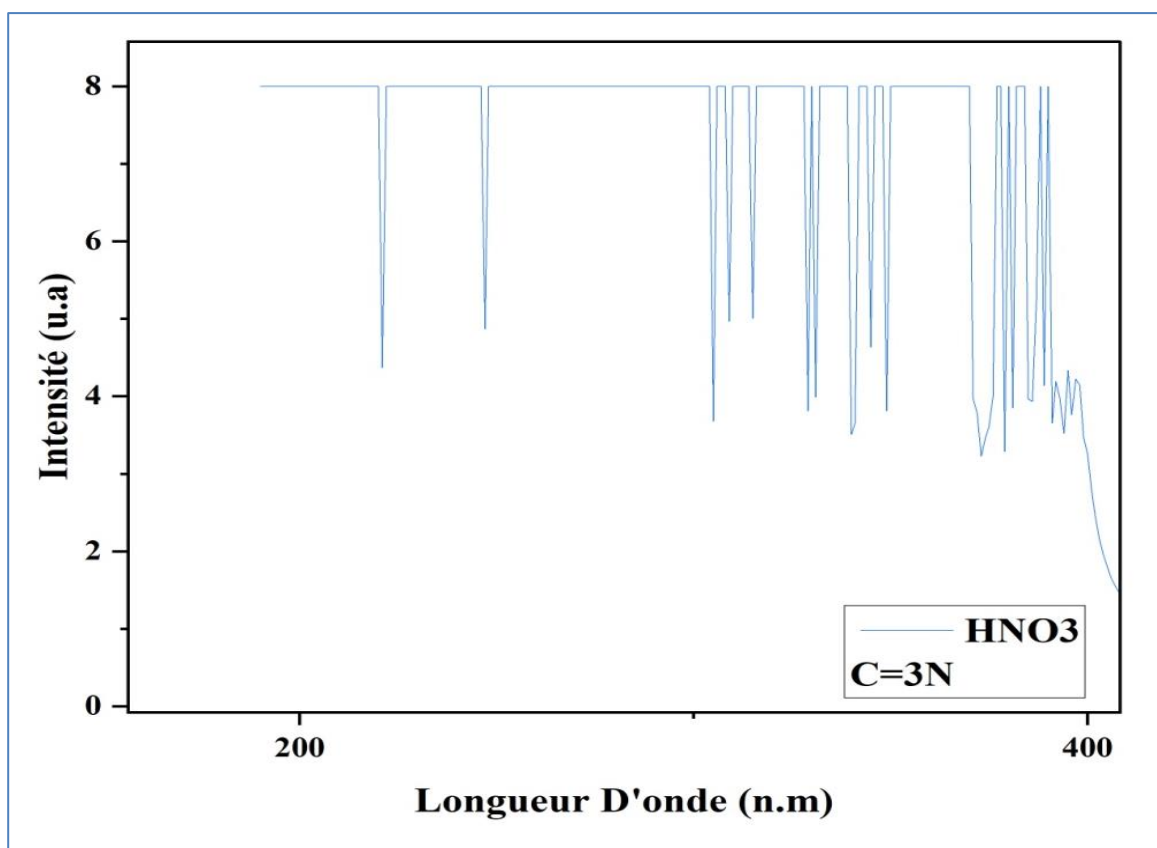


Figure III.8 : Spectre 3N

III.3.4. Effet du temps de Lixiviation

Pour étudier l'impact du temps de lixiviation sur la libération des ETRs. L'expérience a été réalisée dans l'acide nitrique (HNO₃) avec la concentration 3N à une température ambiante, avec un temps de lixiviation estimé à 24h. Les résultats de l'analyse XRF sont illustrés dans le tableau III.12

Tableau III.12: Résultats au Passage FX du rejet de lixiviation HNO₃ C=3N, T=24h

Eléments	Résultats
Potassium	1070ppm
Manganese	570ppm
Phosphore	530ppm
Cadmium	470ppm
Barium	360ppm
Tantalum	220ppm
Antimony	130ppm
Nickel	120ppm
Niobium	20ppm
Silver	10ppm
Calcium	225840ppm
Sulfure	94540ppm
Zinc	79320ppm
Fer	49490ppm
Aluminium	27820ppm
Magnésium	21430ppm

Conclusion

Les spectres de photoluminescence d'une poudre fine de granulométrie inférieure à 45µm de notre minerai de Phosphate de Djebel Onk ont donné des bandes d'émission caractéristiques à plusieurs ions de terres rares qui sont des ions optiquement actifs. Cela nous a permis de confirmer l'existence de ces derniers. Cependant, l'efficacité de la lixiviation avec H₂SO₄ a été trouvée significativement plus faible comparativement à l'acide nitrique (HNO₃) confirmant des travaux rapportés dans la littérature antérieure.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec HNO₃ 3N. Après 24 h, il était en effet possible

Le suivi par Spectrométrie d'absorption UV-Visible fut meilleur pour atteindre notre Objectif qui est de détecter la présence des Eléments Terres du minerai.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au terme de notre travail, il nous a été permis de conclure ce qui suit :

Après utilisation de la méthode de lixiviation pour l'extraction des Terres Rares, à partir du stéril du minerai de phosphate, nous avons obtenus les résultats suivant :

- Le recours au broyage manuel pour obtenir la fraction de 45 μm fut nécessaire pour avoir une caractérisation efficace.
- La caractérisation par photoluminescence nous a permis d'obtenir la présence des éléments de Terres Rares tels que Eu, La, Dy, Sm.
- La lixiviation nous a permis d'extraire les ETRs du minerai de phosphate, cependant l'utilisation de l'acide Nitrique HNO_3 fut plus efficace lors de l'extraction des Terres Rares comparé à l'acide Sulfurique H_2SO_4 .
- La lixiviation en utilisant l'acide Nitrique HNO_3 à différentes concentrations nous a permis de voir les éléments Terres Rares qui se libèrent en fonction de la concentration de ce dernier.
- L'impact du temps de lixiviation nous a permis de réaliser que la variation de ce dernier influe sur les éléments libérés.

Au final, la méthode de la lixiviation en utilisant l'acide Nitrique comme étant agent lixiviant s'avère une méthode satisfaisante permettant la récupération des terres rares à partir des minerai phosphatés néanmoins, on propose timidement à titre de perspective :

L'extraction par agents organophosphoré :

Le passage préalable par la lixiviation est nécessaire afin de démarrer par des solutions liquides contenant les ETRs. Ensuite, l'extraction est faite en utilisant séparément les deux extractants (D2EHPA et TOPO) à différentes concentrations dans du chloroforme. Le chloroforme est employé car il n'est que faiblement polaire et a donc une affinité relativement faible pour le TOPO et le D2EHPA (la liaison $\text{P}=\text{O}$ dans le TOPO et les liaisons $\text{P}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ et $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ dans le D2EHPA leur apportent un caractère polaire), ce qui est bénéfique pour l'extraction.

La séparation Membranaire

Dans la perspective de traiter un minerai pour un objectif particulier, les membranes de filtrations ou de séparation doivent être aussi élaborées. C'est ainsi que nous proposons de fabriquer des membranes en optant pour un choix des polymères qui peuvent garantir une certaine sélectivité lors des opérations de séparation.

La récupération de Terres Rares à partir de déchets électroniques

Les déchets électroniques s'ajoutent à la liste des ressources secondaires susceptibles de fournir l'alternative d'approvisionnement en terres rares suivant le concept de « l'urban mining ». Pour cela, nous conseillons d'opter pour les ordinateurs de bureau et les ordinateurs portables en fin de vie comme matière première. L'aimant du disque dur de type HDD (Hard Disk Drive) est considéré comme l'un des aimants les plus puissants et le plus abondant dans l'état actuel des ordinateurs dans le monde car il contient des mélanges d'ETRs qui assurent sa performance et sa caractéristique, mais aussi d'autres éléments atomiques tels que le fer et le bore connus pour leur paramagnétisme. Cependant, il faut savoir que les nouveaux disques durs de type SSD (Solid State Drive) ne contiennent ni des aimants puissants ni des pièces mécaniques en mouvement.

.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Z. Hu, H. Richter, G. Sparovek, et E. Schnug, « Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review », *J. Plant Nutr.*, vol. 27, no 1, p. 183–220, 2004.
- [2] M. Humphries, « Rare earth elements: The global supply chain », 7–5700, 2012.
- [3] J. Zhang, B. Zhao, et B. Schreiner, *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*. Springer, 2016. Les terres rares à l’aube du XXI^e siècle par Yves Dubosc
- [4] Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K., and Cordier, Daniel, « The principal rare earth elements deposits of the United States—A summary of domestic deposits and a global perspective », *U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5220*, 96 p., 2010.
- [5] B. Zhou, Z. Li, C. Chen, « Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies », *Minerals*, 7, 203, octobre 2017.
- [6] M. Patrick HETZEL, député, et Mme Delphine BATAILLE, sénatrice « Les Enjeux Stratégiques Des Terres Rares Et Des Matières Premières Stratégiques Et Critiques »
- [7] Bru K., Christmann P., Labbé J.F., Lefebvre G. (2015) - Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public.
- [8] B. Zhou, Z. Li, C. Chen, « Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies », 25 Octobre 2017
- [9] « Les Terres Rares et après ? » Par Michel Latroche Mai 2019
- [10] Terres Rares, éléments clefs de la Transition Numérique Par DAMIEN AMBROISE (2019)
- [11] Les enjeux stratégiques des terres rares et des matières premières stratégiques et critiques. Rapport n° 617 (2015-2016) de M. Patrick HETZEL, député et Mme Delphine BATAILLE, sénatrice, fait au nom de l’Office parlementaire d’évaluation des choix scientifiques et technologiques, déposé le 19 mai 2016
- [12] The Association of Rare Earth (RARE), 1615L Street, NW 13th floor, Washington DC 20036, États-Unis.

Références bibliographiques

- [13] Gschneidner Jr, K. A., & Eyring, L. (2012). Handbook on the physics and chemistry of rare earths (Vol. 41). Elsevier.
- [14] « Rare Earth Elements » , British Geological Survey, Novembre 2011.
- [15] Programme « Géochimie et minéralogie du scandium dans les latérites de Nouvelle-Calédonie », CNRT « Nickel & son environnement », 2016.
- [16] Terres rares : faire face à la pénurie grâce à l'éco conception et des mines responsables, M.Calmet Mai 2016
- [17] Pénurie de terres rares : une dépendance qui interroge. Publié le 5 juin 2019 par Julien Fosse.
- [18] Y. Teitler, M. Cathelineau, M. Ulrich, « La ressource scandium : potentiel économique et Gîtologie »
- [19] P. Christmann, Terres rares, enjeux et perspectives, Ecomine n°2, p 51-60, 2011.
- [20] M. Seddon, « Rare earth market overview », Argus Forum, Tokyo, 24 janvier 2019.
- [21] « Quels risques d'approvisionnement dans les métaux rares ? », 1 juin 2019, par Romain Dion.
- [22] Article Publié Par Rachid Tridi Pour Journal El Watan le 30/03/2016.
- [23] Article Publié Par Noredine Grim sur Algérie-Éco.com le 11/07/2020
- [24] "Recent Advances in the Recovery of Rare Earth Elements from Bastnaesite by Acid Leaching" par Zhang et al. (2019)
- "Extraction of Rare Earth Elements from Monazite Sand by Leaching with Sulfuric Acid" par Li et al. (2018)
- "Recovery of Rare Earths from Apatite by Acid Leaching Followed by Solvent Extraction" par Wang et al. (2016)
- [25] "Handbook of Rare Earth Elements" par Khandaker (2015) :
- "Rare Earth Elements: Future Supply and Demand Challenges" par USGS (2020)

Références bibliographiques

"The Rare Earth Element Industry: Economic and Technological Developments" par Mudd et al. (2016)

[26] Extraction par Solvant

"Handbook of Rare Earth Element Extraction" par Alina Lupulescu et al. (2016)

"Solvent Extraction Principles and Applications" par Brian A. Hanson, Alexander I. Kholmogorov, et al. (2018)

"Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Ions" par Bruce R. Choppin (2013)

[27] Séparaion membranaire

"Handbook of Membrane Separation Processes" par Anil K. Ghosh et al. (2015) :

"Rare Earth Element Processing" par C.N. Suriyamurthy et al. (2016)

"Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment" par S. Chellam et al. (2015)

[28] PROJET DE KEF Essnoun:projet d'exploitation de la mine de Kef Essnoun

[29] Plan 2014: plan d'exploitation2014 de Kef Essnoun

[30] complexe minier de Djebel onk département étude et développement

[31] Echantillonnage

"Sampling in the Mineral Industry" par Pierre Gy (1984)

"Mineral Exploration: Methods, Budgets, and Geophysics" par B.F. Krafft, V.C. Verostko, et al. (2018)

[32] "Applied Mining Geology" par W.A. Cummins et I.M. Bearden (2015)

[33] H. Lipson, Elements of X-ray diffraction, Contemp. Phys. 20 (1979) 87–88.

[34] Schmidt. T., Lischka K., Excitation power dependence of the near band edge photoluminescence of semiconductors. Phys. Rev. B. 1992, vol 45, n) 16, pp. 8989-8994

[35] Y. Zhang, T. Ma, M. Yan, J. Jin, X. Liu, F. Xu, X. Miao, C. Liu, Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets with different Ce contents, J. Magn. Mater. 487 (2019) 165355..

Références bibliographiques

- [36] P.K. Kuipa, M.A. Hughes, Diluent effect on the solvent extraction rate of copper, Sep. Sci. Technol. 37 (2002) 1135–1152.
- [37] V.V. Smelov, V.S.; Lanin, V.P.; Smyk, Z.A.; Chubukov, The Extraction of Zinc by Di-2-ethylhexylphosphoric Acid from Nitric and Perchloric Acid Solutions, Radiokhimiya. 14 (1972) 352–356
- [38] "Spectroscopie d'absorption atomique et d'émission" par Jean-Claude Merlin et Michel Mottola (Dunod, 2010)
- [39] "Luminescence in Chemistry and Biology" par Wayne R. Heineman (Elsevier, 2011)
- "Handbook of Fluorescence Spectroscopy" par Lakowicz (Springer, 2006)
- [40] "Handbook of Inorganic Chemistry" par B.R. Triggs (Elsevier, 2006)
- "Molecular Spectroscopy" par G.C. Schatz and M.F. 誰も (Elsevier, 2008)
- [41] "Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes" par K. Kalyanasundaram (Elsevier, 2010)
- [42] N. Fatherly, M. O'Neill, A. Glemza, Formerly Used Sites Remedial Action Program (FUSRAP) W. R. Grace Feasibility Study (FS) Alternative Development Process Challenges And Successes, Archive.Wmsym.Org.
- [43] M. Walawalkar, C.K. Nichol, G. Azimi, Process investigation of the acid leaching of rare earthelements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄, Hydrometallurgy. 166 (2016)195–204.
- [44] Z.H. Ismail, E.M.A. Elgoud, F.A. Hai, I.O. Ali, H.F. Aly, Leaching of Some Lanthanides fromPhosphogypsum Fertilizers by Mineral Acids, Arab J. Nucl. Sci. Appl. 48 (2015) 37–50.
- [45] J.S. Preston, P.M. Cole, W.M. Craig, A.M. Feather, The recovery of rare earth oxides from aphosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rareearth oxide by solvent extraction, Hydrometallurgy. 41 (1996) 1–19.
- [46] T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka, M. Hoshino, Y. Kon, Y. Watanabe, Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amidoligands, Sep. Purif. Technol. 159 (2016) 157–160.

Références bibliographiques

[47] A. Battsengel, A. Batnasan, A. Narankhuu, K. Haga, Y. Watanabe, A. Shibayama, Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation, Hydrometallurgy. 179 (2018) 100–109.

[48] Z. Hammache, Y. Berbar, S. Bensaadi, M. Trari, M. Amara, Recovery of light rare earth elements by leaching and extraction from phosphate mining waste (Fluorapatite and Carbonate-Fluorapatite), J. African Earth Sci. 171 (2020) 103937.

[49] Samarium (Sm)

"Spectroscopic Properties of Rare Earth Elements" par B. R. Judd, 1962.

"Optical Spectra of Lanthanides (RE³⁺) in Doped Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Crystals" par Kamal A. Ali, et al., 2016.

[50] Gadolinium (Gd)

"Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths" par K. A. Gschneidner, Jr., and L. Eyring, 1978.

"Luminescence of Gadolinium-Activated Phosphors" par M. V. Phosphor, et al., 2004.

[51] Holmium (Ho)

"Optical Spectroscopy of Ho³⁺ in LiNbO₃: A Review" par M. C. Pujol, et al., 2012. Cette revue résume les recherches sur les spectres d'émission UV-VIS de l'holmium dans le cristal LiNbO₃

"Upconversion Emission in Ho³⁺ -Doped Y₂O₃ Ceramics" par X. P. Wang, et al., 2004.

[52] Dysprosium (Dy)

"Dy³⁺ Luminescence in Sol-Gel Derived ZrO₂-SiO₂ Thin Films" par F. E. Oropeza, et al., 2008.

"White Light Generation by Energy Transfer from Dy³⁺ to Eu³⁺ in Barium Zirconate" par L. Li, et al., 2006.

[53] Terbium (Tb)

"Terbium-Based Luminescent Materials for Bioimaging Applications" par G. Feng, et al., 2020.

Références bibliographiques

"Upconversion Luminescence in Tb³⁺ -Doped NaYF₄:Yb³⁺ Nanocrystals for Bioimaging Applications" par W. J. Fan, et al., 2010.

[54] Erbium (Er)

"Er³⁺ -Doped Luminescent Materials: Materials, Properties, and Applications" par M. G. Brik, et al., 2018.

[55] Thulium (Tm)

"Optical Properties of Thulium-Doped YAG and LiNbO₃ Crystals" par A. A. Kaminskii, et al., 2001.

"Upconversion and White Light Emission in Tm³⁺-Doped NaYF₄:Yb³⁺ Nanocrystals" par W. J. Fan, et al., 2009

[56] Ytterbium (Yb)

"Yb³⁺-Doped Luminescent Materials: Materials, Properties, and Applications" par M. G. Brik, et al., 2018.

"Efficient Upconversion and White-Light Emission in Yb³⁺-Doped NaYF₄ Nanocrystals" par S. Gai, et al., 2008.

[57] Lutetium (Lu)

"Luminescence Properties of Lu³⁺ in LiNbO₃: A Review" par M. C. Pujol, et al., 2012.

"Upconversion Emission in Lu³⁺ -Doped Y₂O₃ Ceramics" par X. P. Wang, et al., 2004.

...

Tables des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale..... 1

I. Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Introduction 4

I.1. Les Terres Rares..... 4

I.1.1. Définition 4

I.1.2. Propriétés Physico Chimiques..... 4

I.1.2.1. Propriétés chimiques 4

I.1.2.2. Configuration Electronique 6

I.1.2.3. Minéralogie des terres rares 7

I.1.3. Domaines D'utilisation des Terres Rares..... 9

I.1.3.1. Utilisation des Terres Rares dans le Photovoltaïque 9

I.1.3.2. Utilisation des Terres Rares dans les Eolienne 10

I.1.3.3. Utilisation des terres rares dans L'automobile..... 11

I.1.3.4. Utilisation des Terres Rares dans les Nouvelles Technologies..... 12

I.1.4. Conception d'alliage avec les Terres Rares 14

I.1.4.1. Exemples d'alliage avec les terres rares..... 15

I.1.4.2. Réserves Mondiales..... 15

I.1.5. Etude d'impact Environnementales (EIE)..... 16

I.1.5.1. Destruction de la végétation naturelle et des terres agricoles 17

I.1.5.2. Dégradation des sols..... 17

I.1.5.3. Effets sur la qualité de l'eau..... 17

I.1.5.4. Production de déchets radioactifs..... 18

I.1.5.5. La séparation des terres rares 18

I.1.5.6. Impact de la purification des terres rares 19

I.1.5.7. Les effets sur la santé 19

I.1.5.8. Influence sur l'aspect social 20

I.1.6. L'Algérie et les terres Rares..... 20

I.1.6.1. Données Scientifiques..... 20

Table des matières

I.1.6.2. Recycler au lieu d'exploiter : Options Envisageables.....	21
I.2. Méthodes d'extraction.....	22
I.2.1. Extraction des Terres Rares par Lixiviation avec H_2SO_4 et HNO_3	22
I.2.1.1. Principe de la méthode	22
I.2.1.2. Étapes du procédé	22
I.2.1.3. Avantages de la méthode	22
I.2.1.4. Inconvénients de la méthode	23
I.2.2. Extraction des terres rares par flottation	23
I.2.2.1. Principe de la méthode	23
I.2.2.2. Étapes du procédé	23
I.2.2.3. Avantages de la méthode	24
I.2.2.4. Inconvénients de la méthode	24
I.2.3. Extraction des terres rares par agents organophosphorés.....	24
I.2.3.1. Principe de la méthode	25
I.2.3.2. Avantages de la méthode	25
I.2.3.3. Inconvénients de la méthode	26
I.2.4. Extraction des terres rares par séparation membranaire.....	26
I.2.4.1. Principe de la méthode	26
I.2.4.2. Avantages de la méthode	26
I.2.4.3. Inconvénients de la méthode	27
I.3. Zone d'Etude.....	27
I.3.1. Présentation de la mine	27
I.3.2. Les réserves géologiques.....	28
I.3.3. Géologie de site.....	28
I.3.4. Situation géographique.....	29
I.3.5. La Méthode D'exploitation	29
I.3.5.1. Détermination des paramètres de la méthode d'exploitation	29
I.3.6. Méthode de traitement.....	29
I.3.6.1. Préparation mécanique	30
I.3.6.1.1. Le concassage.....	30
I.3.6.1.2. Le broyage.....	31
A. Caractéristiques des broyeurs à marteau.....	31
B. Caractéristiques de broyeur à percussion.....	31
I.3.6.1.3. Le criblage.....	32

Table des matières

I.3.6.1.4. Méthodes de traitement	32
I.3.6.2. Traitement Par Voie Humide (Débourbage)	33
I.3.6.2.1. Débourbage	33
I.3.6.2.2. Séchage	33
I.3.6.2.3. Séchage par four de calcination	33
I.3.6.2.4. Séchage par four horizontal	33
I.3.6.3. Traitement Par Voie Sèche (Dépoussiérage)	34
I.3.6.3.1. Séchage à lit fluidisé	34
I.3.6.3.2. Criblage à 2 mm	35
I.3.6.3.3. Broyage à attrition.....	35
I.3.6.3.4. Sélection par une turbo sélection ventilée (TSV).....	35
I.3.6.3.5. Criblage à 0,8 mm	35
Conclusion	35

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Introduction	37
II.1. Echantillonnage et Préparation Mécanique	37
II.1.1. Echantillonnage	37
II.1.1.1. Définition	37
II.1.1.2. Échantillonnage en vrac (Grab Sampling).....	37
II.1.2. Concassage.....	38
II.1.3. Broyage	38
II.1.4. Tamisage	39
II.1.4.1. Objectifs du tamisage.....	39
II.2. Analyse Et Caractérisation.....	40
II.2.1. Spectrométrie de la fluorescence X (XRF, FX).....	40
II.2.1.1. Définition	40
II.2.1.2. Principe	40
II.2.2. Caractérisation par photo luminescence	44
II.2.2.1. Principe de l'expérience de photoluminescence	45
II.3. Extraction des Terres Rares	46
II.3.1. Lixiviation.....	46
II.3.1.1. Principe de la lixiviation	46
II.3.1.2. Facteurs influençant la lixiviation.....	46

Table des matières

II.3.1.3. Méthode de Lixiviation.....	47
II.3.2. Filtration.....	48
II.3.2.1. Définition	48
II.3.2.2. Mode d'emploi	49
II.3.2.3. Facteurs influençant la filtration	49
II.4. Evaluation De l'Extraction	49
II.4.1. Spectroscopie D'absorption UV-Visible	49
II.4.1.1. Principe	49
II.4.1.2. Domaine UV-visible	50
II.4.1.3. Principe et dispositif	50
Conclusion	52

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction	54
III.1. Résultats de la Préparation Mécanique.....	54
III.2. Résultat De La Caractérisation Du Minerai Par Photoluminescence	56
III.3. Résultats des tests de lixiviation.....	58
III.3.1. Choix de l'agent de lixiviation	59
III.3.2. Effet de la concentration de HNO_3	62
III.3.3. Résultats de l'expérience	63
III.3.4. Effet du temps de Lixiviation	67
Conclusion	68
Conclusion Générale	69
Références bibliographiques.....	72
Tables des matières.....	79

Contribution à la caractérisation des terres rares à partir de minerais Phosphaté

Résumé

Au cours de notre modeste travail, nous nous sommes intéressé aux éléments Terres Rares vu leur importance industrielle capitale. Comme indiqué par leur nom, leur rareté réduit leur utilisation dans divers domaines mais aussi la dangerosité de l'impact de leur extraction sur l'environnement limite leur disponibilité.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés aux méthodes d'extraction de ces derniers, à partir des minerais phosphatés de Djbel Onk, en adoptant la méthode de Lixiviation avec deux agents lixivants L'acide Nitrique et L'acide Sulfurique. En résultat nous avons conclu que La photoluminescence nous a permis d'identifier les éléments de terres rare dans le minerai brut, et L'acide Nitrique fut le meilleur agent lixiviant pour séparer les Eléments De Terres Rare dans le minerai.

Mots clés : Terres Rares, Lixiviation, Extraction, Minerai de Phosphate, Acide Nitrique.

Abstract

During our modest work, we became interested in Rare Earth elements given their capital industrial importance. As indicated by their name, their rarity reduces their use in various fields but also the dangerous impact of their extraction on the environment limits their availability.

With this in mind, we were interested in the extraction methods of the latter, from the phosphate ores of Djbel Onk, by adopting the Leaching method with two lixiviant agents Nitric acid and Sulfuric acid. As a result we concluded that photoluminescence allowed us to identify the rare earth elements in the raw ore, and nitric acid was the best leaching agent to separate the rare earth elements in the ore.

Keywords: Rare Earths, Leaching, Extraction, Phosphate Ore, Nitric Acid.

المخلص

خلال عملنا المتواضع، أولينا اهتماماً بالعناصر الأرضية النادرة نظراً لأهميتها الصناعية الكبرى. وكما يشير اسمها، فإن ندرتها تحدّ من استخدامها في مختلف المجالات، كما أن التأثير الخطير لاستخراجها على البيئة يحدّ أيضاً من توفرها.

وانطلاقاً من ذلك، ركّزنا اهتمامنا على طرق استخراج هذه العناصر من خامات الفوسفات بجبل العنق، من خلال اعتماد طريقة الترشيح باستخدام عاملين مذيبيين هما حمض النتريك وحمض الكبريتيك. وقد خلصنا في نهاية المطاف إلى أن التحليل الضوئي الفلوري مكّننا من تحديد العناصر الأرضية النادرة في الخام الطبيعي، وأن حمض النتريك كان أفضل عامل ترشيح لفصل هذه العناصر عن الخام.

الكلمات المفتاحية: العناصر الأرضية النادرة، الترشيح، الاستخراج، خام الفوسفات، حمض النتريك.