

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA de BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés

Option : Génie Chimique

*Valorisation et comparaison des classes
granulométriques de minerai de phosphate
naturel de Djebel Onk par flottation inverse*

Présenté par : M^{elle} HOCINI Amina
M^{elle} HOUACINE Lamia

Promotrice M^{me} N. MALEK
Co-promoteur M^r F. AIT MERZEG

Promotion juin 2013



Remerciements

Nous remercions tout d'abord Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

*Le présent travail a été réalisé au Laboratoires de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés, de la Faculté de Technologie de l'Université Abderrahmane MIRA Bejaïa, Sous la direction de Madame **MALEK Nouara**.*

*On tient à remercier notre Directrice de mémoire, **Madame MALEK**, de nous avoir accueilli dans son laboratoire et parmi son équipe, nous avons eu le privilège d'apprécier vos qualités scientifiques et humaines, vos conseils et vos intérêts pour nos travaux nous ont encouragé et ont été pour nous d'une aide inestimable, ce travail est pour nous l'occasion de vous témoigner notre profonde gratitude.*

Nous voulons exprimer notre reconnaissance envers le président et les membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre modeste travail.

On désire aussi remercier notre Co-promoteur M^R AIT MERZEG .Farid qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de se projet, ainsi que pour les nombreuses idées qui nous a donné pour l'amélioration de ce travail et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer.

Que les techniciens de laboratoire d'analyses et toute l'équipe du laboratoire LTMGP trouvent ici l'expression de notre respectueuse considération.

Nous adressons nos plus sincères remerciements au proches et amis, qui ne sont toujours soutenue et encouragée au cours de notre parcours pédagogiques. Merci à toutes personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce projet.

Merci à tous et à toutes.



Dédicaces



Je dédie ce travail à mes parents qui se sont tant sacrifiés pour nous, en espérant un jour faire de même pour eux.

Et qui nous ont soutenus tout au long de nos études que Dieu les bénisse.

À mon chère frère Walid, et mes chères sœurs Melissa et baya à qui on souhaite tout le bonheur du monde.

À mes grands parents, oncles, tantes, cousines et cousins et à Mourad qui ma beaucoup setenu dans ce travail, ainsi qu'a ma tante anisa et ces petits enfants

À tout mes amis et en particulier à lamai qui est aussi ma binôme, et a tout ce qui mon aimé et soutenus.



Amina

Dédicaces



Je dédie ce travail à mes parents qui se sont tant sacrifiés pour nous, en espérant un jour faire de même pour eux.

Et qui nous ont soutenus tout au long de nos études que Dieu les bénisse.

À mes chères frères halim et farid, à qui je souhaite tout le bonheur du monde.

À mes grands parents, oncles, tantes, cousines et cousins.

À tout mes amis et en particulier à mina qui est aussi ma binôme, et à tout ce qui mon aimé et soutenus.

Lamia



GLOSSAIRE

Adhésion : L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsque l'on met en contact intime deux matériaux, dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation.

Agrégat : Un agrégat est un objet (concret ou abstrait) résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts mais pas forcément de nature différente.

Attrition : Opération visant à détacher les particules fines qui adhère aux grosses particules et à nettoyer les particules de la couche de contaminants qui les enrobe par friction des particules les unes contre les autres.

Concentré : Produit obtenu à la sortie d'un procédé minéralurgique comportant la portion enrichie (minéraux de valeur ou substances contaminants).

Diffraction : Déviation que subit la direction de propagation des ondes (lumineuses ou rayons X) lorsque celles-ci rencontrent un obstacle ou une ouverture dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que leur longueur d'onde (la diffraction des rayons X sert à identifier les minéraux).

Écume : Mousse blanchâtre qui se forme à la surface des liquides agités.

Flottation : Procédé minéralurgique qui exploite l'affinité des surfaces hydrophobes (naturelles ou stimulées) des particules pour les bulles d'air afin d'effectuer une séparation.

Gangue : Substance stérile associée au minerai ou qui entoure une pierre précieuse dans un gisement. Il s'agit donc des minéraux indésirables dont la valeur est négligeable.

Granulométrie : Mesure des dimensions des grains d'un mélange dont le résultat est présenté sous forme de répartition statistique (distribution).

Matrice : Ensemble des solides de nature minérale et/ou végétale constituant la portion naturelle d'un échantillon et sur lesquels peuvent se fixer des substances contaminants.

Minerai : Élément de terrain contenant des minéraux utiles en proportion appréciable, et qui demandent un traitement pour être utilisé par l'industrie.

Minéralogie : Branche de la géologie qui traite des minéraux, de leurs propriétés chimiques et physiques ainsi que de leur identification.

Minéralurgie : Ensemble des procédés par lesquels un minerai brut extrait d'une mine est séparé afin de le débarrasser des minéraux indésirables dont la valeur est négligeable.

Minéraux : Solides naturels homogènes, habituellement formé par des procédés inorganiques, dont la composition est définie et qui présentent un arrangement atomique ordonné.

Mousse : La mousse est un milieu complexe constitué d'un matériau solide ou liquide intimement mêlé à du gaz. On parle respectivement de mousses liquides et solides.

Polarité : Etat particulier d'un système où l'on peut distinguer deux pôles (électriques ou magnétiques).

Propriété hydrophobe : Propriété d'une surface de ne pas se laisser mouiller par l'eau.

Pulpe : Mélange solide/liquide dont la principale caractéristique est le pourcentage de solides qu'il contient.

Refus : Partie de l'échantillon qui n'est pas passée à travers les mailles du tamis, la partie des grains retenue dans un tamis.

Refus cumulé : C'est la somme de tous les refus, celui du tamis lui même plus tous les refus des tamis de maille plus grande. Il peut être exprimé en gramme ou en % de refus cumulés.

Rejet : Produit obtenu à la sortie d'un procédé minéralurgique comportant la portion appauvrie.

Tamisât : Partie de l'échantillon passé à travers les mailles du tamis.

LISTE DES ABREVIATIONS

BPL	Bône Phosphate of Lime
FF	Fraction fine
FI	Fraction intermédiaire
LTMGP	Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés
PB	phosphate brut
PN	phosphates naturels
Q_(a.o)	quantités de collecteur acide oléique
SS	solide en suspension
Tc	Temps de conditionnement
Tf	Temps de flottation
TPL	Tribasic phosphate of lime

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	TITRE	Page
Tableau I.1	Les collecteurs utilisés pour la flottation des phosphates	10
Tableau I.2	Principaux moussants	12
Tableau IV.1	Les pourcentages des passants (tamisât) cumulés et des refus cumulés	33
Tableau IV.2	Analyses chimiques des éléments majeurs du phosphate beige de Kef Es Sennoun	34
Tableau IV.3	Composition minéralogique par DRX du minerai de phosphate bute	36
Tableau IV.4	Position et identification des bandes observées par IR	39
Tableau V.1	Essais d'attrition des deux classes fine et intermédiaire	46
Tableau V.2	Dosages de réactifs de flottation utilisés	47
Tableau V.3	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différents temps de conditionnement (t_c).	49
Tableau V.4	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différents temps de conditionnements (t_c)	49
Tableau V.5	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différents temps de flottation (t_f)	51
Tableau V.6	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différents temps de flottation (t_f)	51
Tableau V.7	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différents pH	53
Tableau V.8	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différents pH	53
Tableau V.9	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différentes quantités de collecteur acide oléique ($Q_{(a.o)}$)	55
Tableau V.10	Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différentes quantités de collecteur acide oléique ($Q_{(a.o)}$)	55

Tableau V.11	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans les produits de flottation de la fraction fine pour différents temps de conditionnements.	57
Tableau V.12	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans les produits de flottation de la fraction intermédiaire pour différents temps de conditionnements	58
Tableau V.13	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans les produits de flottation de la fraction fine pour différents temps de flottation	59
Tableau V.14	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans les produits de flottation de la fraction intermédiaire pour différents temps de flottation	59
Tableau V.15	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans les produits de flottation de la fraction fine en fonction du pH	60
Tableau V.16	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans les produits de flottation de la fraction intermédiaire en fonction du pH	61
Tableau V.17	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans produits de flottation de la fraction fine pour différents masses d'acide oléique	62
Tableau V.18	Variation du % P ₂ O ₅ et du taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ dans produits de flottation de la fraction intermédiaire pour différents masses d'acide oléique	62

LISTE DES FIGURES

FIGURE	TITRE	Page
Figure I.1	Principe du procédé de flottation	04
Figure I.2	Angle de contact pour un système solide, liquide et gaz	05
Figure I.3	Machine de flottation	06
Figure I.4	Cellule d'attrition	08
Figure I.5	Mode d'action d'un collecteur	09
Figure I.6	Classification des collecteurs	09
Figure I.7	Principe des moussants	11
Figure I.8	Section transversale d'une cellule de flottation	16
Figure I.9	Colonne de flottation	17
Figure III.1	Schéma de la préparation mécanique de phosphate de djebel Onk	29
Figure IV.1	Histogramme des rendements pondéraux des fractions étudiées du phosphat brut.	34
Figure IV.2	Diffractogramme des rayons X du phosphate brut	36
Figure IV.3	Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et la classe fine et Intermediaire	37
Figure IV.4	Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et du rejet fin < 40µm.	38
Figure IV.5	Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et du rejet grossier >500µm	38
Figure IV.6	Spectre infrarouge du phosphate brut	40
Figure IV.7	Spectre infrarouge de phosphate de la classe intermédiaire(FI)	41
Figure IV.8	Spectre infrarouge de phosphate de la classe fine (FF)	41
Figure IV.9	Spectre infrarouge du rejet fin de phosphate (RF< 40µm)	42

Figure IV.10	Spectre infrarouge du rejet grossier de phosphate (RG> 500µm)...	42
Figure V.1	. Protocole expérimental de la flottation inverse de minerai de Kef Es Sennoun	48
Figure V.2	Variation de taux de récupération en fonction du temps de conditionnement	50
Figure V.3	Variation de taux de récupération en fonction du temps de flottation	53
Figure V.4	Variation de taux de récupération en fonction du pH	54
Figure V.5	Variation de taux de récupération en fonction de la quantité d'acide oléique	56
Figure V.6	Variation de taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ de la fraction fine et intermédiaire en fonction de temps de conditionnement	58
Figure V.7	Variation de taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ de la fraction fine et intermédiaire en fonction de temps de flottation	60
Figure V.8	Variation de taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ de la fraction fine et intermédiaire en fonction de pH	61
Figure V.9	Variation de taux d'enrichissement en P ₂ O ₅ de la fraction fine et intermédiaire en fonction de la quantité d'acide oléique	63
Figure V.10	Diffractogrammes des rayons X de l'alimentation de flottation et le brut de la classe fine	67
Figure V.11	Diffractogrammes des rayons X de l'alimentation flottation et le brut de la classe intermédiaire	67
Figure V.12	Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe fine)	68
Figure V.13	Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe intermédiaire)	68
Figure V.14	Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe fine)	69
Figure V.15	Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe intermédiaire)	69
Figure V.16	Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe fine)	70
Figure V.17	Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe intermédiaire)	70
Figure V.18	Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe fine	71

Figure V.19	: Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe intermédiaire	71
Figure V.20	Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe fine	73
Figure V.21	Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe intermédiaire	73
Figure V.22	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe fine)	74
Figure V.23	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe intermédiaire)	74
Figure V.24	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe fine)	75
Figure V.25	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe intermédiaire)	75
Figure V.26	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe fine)	76
Figure V.27	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe intermédiaire)	76
Figure V.28	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe fine	77
Figure V.29	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe intermédiaire	77

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ASPECT THEORIQUE SUR LA FLOTTATION DES ESPECES MINERALES	
I.1. INTRODUCTION.....	3
I.2. RAPPELS HISTORIQUES.....	3
I.3. PRINCIPE DE LA FLOTTATION.....	3
I.4 PRINCIPES PHYSICO-CIMIQUES DE LA FLOTTATION.....	4
I.4.1.angle de contact.....	5
I.5.. LES DIFFERENTS TYPES DE FLOTTATION.....	5
I.5.1. flottation naturelle.....	6
I.5.2.flottation assistée ou aidée	6
I.5.3. flottation provoquée.....	6
I.6. PREPARATION DE LA PULPE ET CONDITIONNEMENT.....	7
I.7. LES DIFFERENTS TYPES D'ADJUVANTS CHIMIQUES.....	8
I.7.1. les collecteurs.....	8
I.7.1.1.principaux collecteurs.....	9
I.7.2. Moussants	10
I.7.2.1. Principaux moussants	12
I.7.3.Activant	12
I.7.4.Les déprimants.....	12
I.8.PARAMETRES AFFECTANT LA FLOTTATION.....	13
I.8.1. longueur de la chaine des surfactants.....	13
I.8.2. La concentration des surfactants	13
I.8.2.1. Moussants.....	13
I.8.2.2. Collecteurs.....	13
I.8.3. le temps de résidence de la pulpe.....	14

I.8.4. le pH.....	14
I.8.5. la vitesse du gaz.....	14
I.8.6. la taille des particules.....	15
I.8.7. taille des bulles.....	15
I.9. MACHINES ET CIRCUITS DE FLOTTATION	15
I.9.1. Cellules de flottation	15
I.9.2. les colonnes de flottation.....	16

Chapitre II : Aperçu sur les minerais de phosphate naturel du gisement de Djebel Onk

II.1 GENERALITES SUR LES MINERAIS DE PHOSPHATE	18
II.1.1.historique.....	18
II.1.2.conditions géologiques de la formation des gisements phosphates.....	19
II.1.2.1.origine des gisements.....	19
II.1.3 Extraction des phosphates	20
II.1.4 Types De Phosphate.....	20
II.1.4.1.phosphates en grains	20
II.1.4.2.phosphate en débris.....	20
II.1.4.3.Phosphate en ciment	21
II.1.4.4.Phosphate en nodules	21
II.1.5.classement des phosphates.....	21
II.1.6.Surfaces spécifiques.....	21
II.1.7.domaine d'application	22
II.1.8.les phosphate en Algérie	22
II.2. PRESENTATION DES PHOSPHATES DE DJEBEL ONK.....	23
II.2.1. situations géographiques.....	23
II.2.2.caractéristiques des phosphates de djebel Onk	23
II.2.2.1.Caractéristiques minéralogiques.....	23
II.2.2.2 Caractéristiques chimiques	24
II.2.3.les gisement de phosphate de djebel Onk	24

Chapitre III : Aspects sur l'enrichissement des minerais de phosphate naturel

III.1.INTRODUCTION.....	25
III.2.PRINCIPE DE L'ENRICHISSEMENT DES MINERAIS DE PHOSPHATE	25
III.3. METHODES D'ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE	26
III.3.1.Enrichissement par voie physique.....	26
III.3.1.1Classement granulométrique.....	26
III.3.1.2.Séparation gravimétrique ou densimétrique	26
III.3.1.3.Séparation magnétique	26
III.3.1.4. Séparation électrostatique.....	26
III.3.2. Enrichissement par voie chimique	26
III.3.3. Enrichissement par voie thermique.....	27
III.3.4.attrition sélective	27
III.3.5.Séparation par flottation	27
III.4.ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK.....	28
III.4.1. Préparation mécanique	28
III.4.2.Traitement physico chimique	29
III.4.2.1.Enrichissement par voie humide.....	29
III.4.2.2. enrichissement par voie seche (depoussierage).....	30

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique du minerai de phosphate de Kef Es Sennoun

IV. 1.TECHNIQUES EXPERIMENTALES	31
IV.1.1. Préparation mécanique	31
IV.1.2.Analyse par diffraction des rayons x (DRX).....	32
IV.1.3.Analyse par infrarouge(IR).....	32
IV.1.4.Caractérisation de la texture poreuse par la théorie de B.E.T.....	32
IV.2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DU MINERAI DE PHOSPHATE BRUT	32
IV. 2.1.Classement dimensionnel par tamisage	33

IV.2.1.1. Analyse granulométrique	33
IV. 2.2. La composition chimique	34
IV. 2.3. Analyse minéralogique	35
IV. 2.3.1.Composition minéralogique du phosphate brut	35
IV. 2.3.2.Composition minéralogique des classes granulométrique	36
II.2.3.3.Composition minéralogique des rejets	37
IV.2.4. Analyse par spectrométrie infrarouge.....	39
IV.2.5.Mesure de surface spécifique	43
CHAPITRE V : ENRICHISSEMENT PAR FLOTTATION INVERSE DU MINERAI DE PHOSPHATE DE KEF ES SENNOUN	
V.1. INTRODUCTION.....	45
V.2. ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE PAR FLOTTATION INVERSE.....	45
V.2.1. Le protocole expérimental.....	45
V.2.1.1. Préparation de la pulpe.....	45
V.2.1.2. Essais d'attrition.....	45
V.2.1.3. Réactifs de flottation.....	46
V.2.1.4. Le procédé de flottation inverse.....	47
V.2.1.5.Résultats des essais de la flottation inverse.....	48
1) Optimisation de temps de conditionnement	48
2) Optimisation de temps de flottation.....	50
3) Optimisation pH.....	52
4) Optimisation des quantités du collecteur (acide oléique).....	54
V.3. CARACTERISATION DES PRODUITS DE FLOTTATION.....	57
V.3.1. analyse chimique des produits de flottation.....	57
V.3.1.1.Détermination de % P ₂ O ₅ dans les produits de flottation.....	57
V.3.1.2.Dosage volumétrique du calcium et du magnésium par le complexons avec élimination préalable des hydroxydes.....	63
V.3.2.Analyses minéralogiques des produits de flottation.....	65
V.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	65
V.3.2.2.Analyse spectrométrie infrarouge (IR).....	72
CONCLUSION GENERALE.....	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXES	

INTRODUCTION GENERALE

Les phosphates naturels constituent une source de matière première absolument indispensable pour l'humanité. Compte tenu de leur applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels : engrais, métallurgie, textile, détergents, pharmacie, chimie, et autres, un intérêt particulier est porté à leur exploitation et leur valorisation.

Les recherches actuelles dans le domaine de la minéralurgie des phosphates ont justement pour but de trouver des procédés d'enrichissements fiables et efficaces au stade industriel, en vue d'une exploitation rationnelle de ces matériaux. Toutefois, la connaissance intime des composants de ces minerais est nécessaire pour orienter les choix de traitement de valorisation et comprendre les processus de réaction [01].

Le développement des méthodes expérimentales à l'échelle laboratoire, pilote et industriel permet de réaliser de nombreuses expériences venant des travaux théoriques sur l'enrichissement du minerai de phosphate.

Ainsi, le développement des procédés efficaces à l'enrichissement est indispensables, en vue de valoriser ces minerais qui devront être nécessairement exploités dans l'avenir pour subvenir aux besoins croissants de la fertilisation. Les procédés d'enrichissement des minerais à gangue principalement silicatée ou carbonatée, apparaissant comme les plus promoteurs sont la calcination et la flottation [01].

Cependant, le procédé de calcination revient excessivement cher en raison de la consommation élevée d'énergie. Ceci a conduit au développement de la technique de flottation qui occupe actuellement une place privilégiée dans l'industrie minière, en raison de sa façon de séparer aisément les carbonates et les éléments phosphates [01,02].

Les procédés utilisés pour le traitement des minerais de phosphate sédimentaires sont basés sur la flottation inverse de pulpes soigneusement deschlammées. Cette technique consiste en une flottation des carbonates par un collecteur conventionnel, associée à la dépression sélective des particules phosphatées.

L'Algérie avec les gisements de djebel Onk dispose de réserves importantes en phosphates. Notre étude, inscrite au laboratoire de technologie des matériaux et de génie des

procèdes (université de Bejaia) consiste à étudier l'un des principaux gisements que renferme la région de djebel Onk. Il s'agit du gisement de Kef Es Sennoun.

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes physico-chimiques, permettant d'évaluer les caractéristiques ; minéralogique, chimique et la dimension des principaux minéraux existants dans ce minerai. La comparaison de ces caractéristiques permettra de vérifier si les opérations d'enrichissements appliquées au minerai de Kef Es Sennoun (phosphate beige) sont bien réussites [01].

Dans ce travail, nous avons réparti notre étude en deux parties à savoir : partie théorique et partie pratique.

La partie théorique est constituée essentiellement de trois chapitres :

1. Etude bibliographique sur la théorie de flottation des espèces minérales ;
2. Aperçu sur les minerais de phosphate naturel du gisement de Djebel Onk ;
3. Aspects sur l'enrichissement des minerais de phosphate naturel.

En ce qui concerne la partie expérimentale, le travail est partagé en deux chapitres :

4. Caractérisation physico-chimique du minerai de phosphate de Kef Es Sennoun ;
5. Enrichissement par flottation inverse du minerai de phosphate de Kef Es Sennoun.

CHAPITRE I : ASPECT THEORIQUE SUR LA FLOTTATION DES ESPECES MINERALES

I.1. Introduction

La flottation est une technique de séparation des solides basée sur les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et dans l'air. Son importance majeure est démontrée dans l'industrie minérale, où elle a contribué au développement de la production de matière première à partir des ressources à très faible teneur. On peut dire sans exagération, que sans la flottation, notre civilisation industrielle devrait payer beaucoup plus cher une très grande partie des matériaux comme le cuivre, le plomb, le zinc, le molybdène, etc. D'autres domaines industriels appliquant, à l'heure actuelle, le procédé de flottation : en particulier l'industrie papetière pour la purification des vieux papiers (désencrage) et l'industrie du traitement des eaux pour effectuer une séparation de certaines phases (huiles insolubles ou solides) de l'eau contaminé [03,04].

I.2. Rappels historiques

Le procédé de flottation est très ancien puisqu'il a été appliqué dans l'industrie minière depuis le XIX^{ème} siècle : l'huile est utilisée comme collecteur pour séparer certains minéraux (ex. sulfite) de la gangue. Au début du XX^{ème} siècle, la flottation a été utilisée dans le traitement des eaux pour récupérer des corps de densité inférieure à celle de l'eau (ex. huile, fibres de papier). À partir des années 1960, la flottation a été employée comme un procédé alternatif à la sédimentation dans le traitement d'eaux potables et d'eaux usées pour traiter des eaux peu turbides, colorées et concentrées en algues ou acides fulviques. Actuellement, la flottation est également utilisée de manière intensive pour l'épaississement des boues [05].

I.3. Principe de la flottation

La flottation est une technique d'enrichissement des minerais basée sur la différence d'aptitude que présentent les corps à se laisser mouiller par l'eau. La première phase de cet enrichissement consiste à broyer le minerai jusqu'à une certaine finesse de sorte que les différents constituants soient libérés. Les particules sont ensuite mises en suspension dans l'eau sous forme d'une pulpe dans laquelle l'air est injecté.

En présence de la phase liquide et de la phase gazeuse, finement dispersés, les particules suivant leur nature, suivant leur « mouillabilité », choisissent l'élément qui les attire plus. Aussi celles qui ont peu d'affinité pour l'eau s'accrochent aux bulles d'air (ce sont des particules hydrophobes) et sont transportées à la surface. Cette affinité pour l'air ou pour l'eau est modifiée par des réactifs chimiques, de sorte que la séparation sélective des constituants du minerai peut être opérée aisément [06].

Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases en présence. Plusieurs cas peuvent être distingués :

- si la masse volumique de la phase dispersée est nettement inférieure à celle de la phase continue, la séparation, qui s'effectue automatiquement, est dite naturelle ;
- si la masse volumique de la phase dispersée est légèrement inférieure à celle de la phase continue, la flottation est dite assistée, puisque des moyens extérieurs doivent être mis-en oeuvre pour améliorer la séparation ;
- si la masse volumique de la phase dispersée, à l'origine supérieure à celle de la phase continue, est artificiellement réduite, la flottation est dite provoquée. La qualité de la flottation provoquée dépend surtout des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques entre les trois phases solides, liquide, gaz [05].

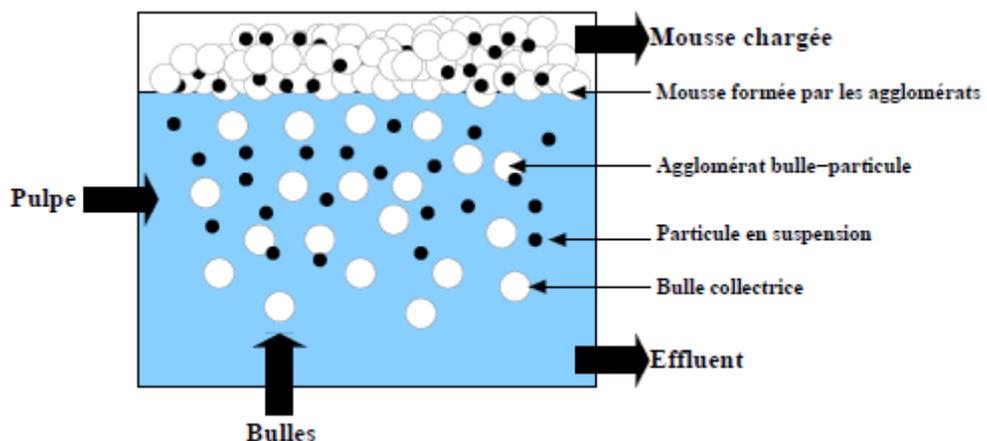


Figure I.1 Principe du procédé de flottation [07].

I.4. Principes physico-chimiques de la flottation

L'application des principes de la thermodynamique aux systèmes de flottation permet de comprendre les mécanismes réactionnels et de prévoir si une transformation peut avoir lieu

ou non, sans toutefois connaître la cinétique de cette transformation et sans pouvoir indiquer la récupération d'un minéral dans des conditions particulières. La principale critique de l'application de la thermodynamique vient du fait que, pendant le temps où se déroule l'opération de flottation, le système auquel on applique les lois thermodynamiques n'est pas en équilibre [08]. Aussi, cette démarche ne doit-elle être considérée que comme une approche simplificatrice pour décrire un phénomène très complexe [09].

I.4.1 Angle de contact

Le contact bulle-particule est le facteur clé contrôlant le procédé de flottation par écume, puisque les particules hydrophobes sont les seules qui peuvent s'adsorber facilement sur les bulles d'air. Cette propriété d'hydrophobicité est caractérisée par l'angle entre l'interface solide-liquide et l'interface liquide-gaz appelé « l'angle de contact ».

Avec :

γ_{SG} : tension superficielle solide-gaz.

γ_{LG} : tension superficielle liquide-gaz.

γ_{SL} : tension superficielle solide-liquide [06].

La tension superficielle est définie comme le travail nécessaire pour accroître l'interface entre les deux fluides d'une unité de surface. A l'équilibre :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad \text{Equation de Young}$$

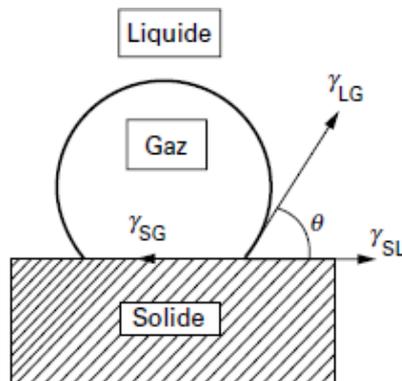


Figure I.2 : Angle de contact pour un système solide, liquide et gaz [10].

I.5. Les différents types de flottation

La flottation est un processus de séparation liquide-liquide ou solide-liquide que l'on applique à des particules dont la densité est inférieure à celle du liquide dans lequel elles sont contenues. Il y a trois types de flottation : flottation naturelle, aidée et induite.

I.5.1. Flottation naturelle

La flottation naturelle est généralement utilisée pour les processus primaires de séparation. Cette flottation peut être précédée par une phase où les gouttelettes vont s'adhérer les unes avec les autres. Elle peut être le résultat d'un dégagement gazeux lors d'une fermentation par exemple. C'est le cas avec l'écume dans les digesteurs qui peuvent contenir jusqu'à 20 à 40 % de solide en suspension (SS) même si leur densité est seulement de 0,7 ou 0,8 kg.l⁻¹. La flottation naturelle est améliorée si l'on injecte des bulles d'air dans la masse liquide [11].

I.5.2. flottation assistée ou aidée

La flottation aidée est particulièrement utilisée pour enlever les graisses qui sont contenues dans les liquides ayant une turbidité importante. Pour une élimination plus poussée d'huiles, on utilise des aérateurs mécaniques pour diffuser de fines bulles d'air. L'effet de transport de l'air dû aux bulles permet de pousser les particules à la surface du liquide dans le but de favoriser leur accumulation [11].

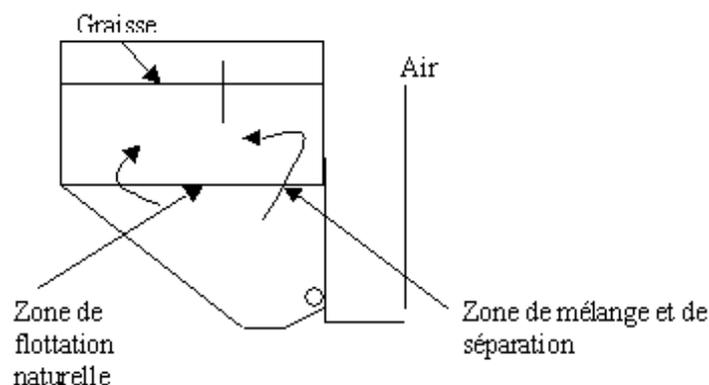


Figure I.3. Cellule de flottation [11].

I.5.3. Flottation provoquée

La flottation provoquée est utilisée pour des matériaux en suspension plus lourds que le milieu liquide. La présence de collecteurs est alors nécessaire pour provoquer la flottation du matériau en suspension. Il existe deux modes de flottation : flottation directe (flottation des substances utiles), contrairement à la flottation inverse. Toute la réussite du procédé réside alors dans la formation d'agglomérats entre les bulles d'air et les matériaux en suspension. La masse volumique apparente de l'agglomérat ainsi composé est alors nettement inférieure à

celle de l'eau porteuse, et le composé est alors entraîné à la surface libre. Les propriétés physico-chimiques des deux éléments revêtent alors une importance capitale.

La flottation provoquée apparaît à l'ère industrielle, dans l'industrie minière. Le brevet reproduit est un témoin de l'utilisation du procédé de flottation au XIX^{ème} siècle dans l'industrie minière. Le développement d'agents chimiques et les moyens de production de bulles a fait que les domaines d'application se sont diversifiés, tout d'abord pour le traitement des eaux résiduaires industrielles, puis dans les années soixante pour la potabilisation de l'eau. Finalement, la flottation s'est étendue aux eaux résiduaires urbaines et à l'épaississement des boues [07].

I.6. Préparation de la pulpe et conditionnement

À l'entrée d'un circuit de flottation, on admet une pulpe minérale qui a subi des opérations de préparation. La première étape de préparation pour obtenir une bonne flottation est d'atteindre, par broyage, une libération convenable des particules à flotter [03], le minerai broyé est habituellement combiné à l'eau pour former une pulpe contenant entre 5 et 50% de solides en fraction massique. Différents agents de flottation sont préalablement ajoutés à la pulpe afin que ses propriétés correspondent aux conditions appropriées à une flottation efficace [09]. Une deuxième étape est d'assurer un bon conditionnement de la pulpe avec les réactifs (déprimant, activant, collecteur, moussant...) dans des réacteurs agités mécaniques, appelés conditionneurs, pendant des durées d'une à plusieurs dizaines de minutes. Le réservoir de conditionnement peut parfois être remplacé par une cellule d'attrition lorsqu'une agitation plus violente est requise [03]. L'attrition a pour fonction de détacher les particules fines qui adhèrent aux grosses particules et de nettoyer les particules de la couche de contaminants qui les enrobe par friction des particules les unes contre les autres. En traitement de minerai, l'attrition est effectuée afin de libérer les surfaces de la couche d'oxydation qui peut les enrober [09].

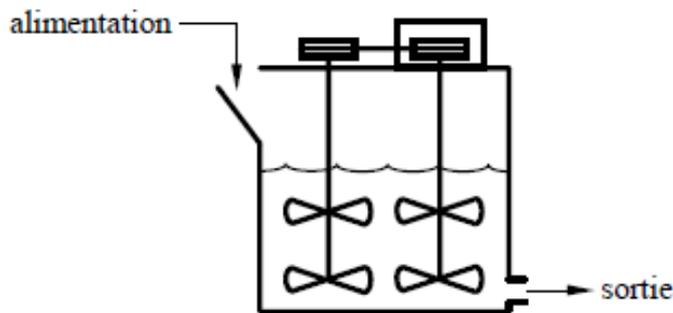


Figure I.4 : Cellule d'attrition.[12]

I.7. Les différents types d'adjuvants chimiques

Au départ, il convient de discuter des différents réactifs de flottation qu'il est possible d'ajouter dans les équipements de flottation à fin de modifier les conditions d'opération. Il s'agit des agents activant, déprimant, moussant et des collecteurs [13].

I.7.1. Les collecteurs

Le collecteur est probablement le réactif de flottation le plus critique [13], c'est un agent tensioactif (surfactant), une molécule organique hétéropolaire constituée par au moins une chaîne hydrocarbonée et une tête polaire, qui peut comporter un ou plusieurs groupes salifiables facilement ionisables [10]. Le collecteur a comme principal objectif de préparer la surface du minéral afin d'optimiser son attachement sur les bulles d'air. La figure I.5 montre comment se présente le collecteur à la surface du minéral [14].

Les collecteurs se partagent en deux catégories : les collecteurs polaires et les collecteurs non polaires. Puisque les collecteurs polaires sont très utilisés en flottation, nous nous y intéresserons plus particulièrement. Ces derniers sont également classés selon leurs caractères ioniques ou non-ioniques. Les collecteurs polaires non-ioniques sont souvent très peu solubles dans l'eau contrairement aux collecteurs ioniques qui possèdent un très grand domaine d'application en flottation [10].

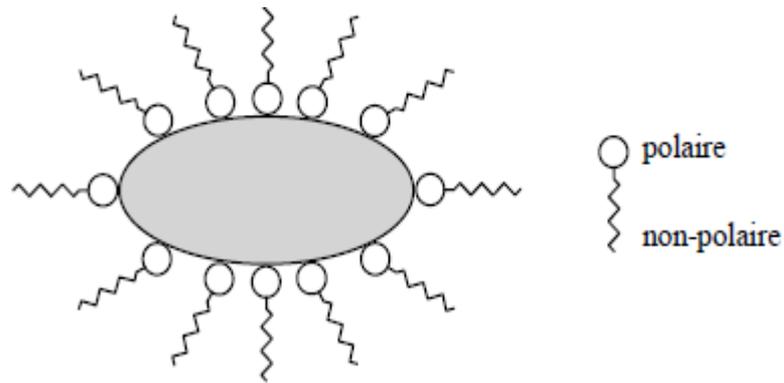


Figure I.5 : Mode d'action d'un collecteur à la surface du minéral [15].

Un collecteur ionique peut être de type cationique anionique, ce dernier étant le plus souvent utilisé en raison de sa sélectivité beaucoup plus intéressante (figure.6) [13].

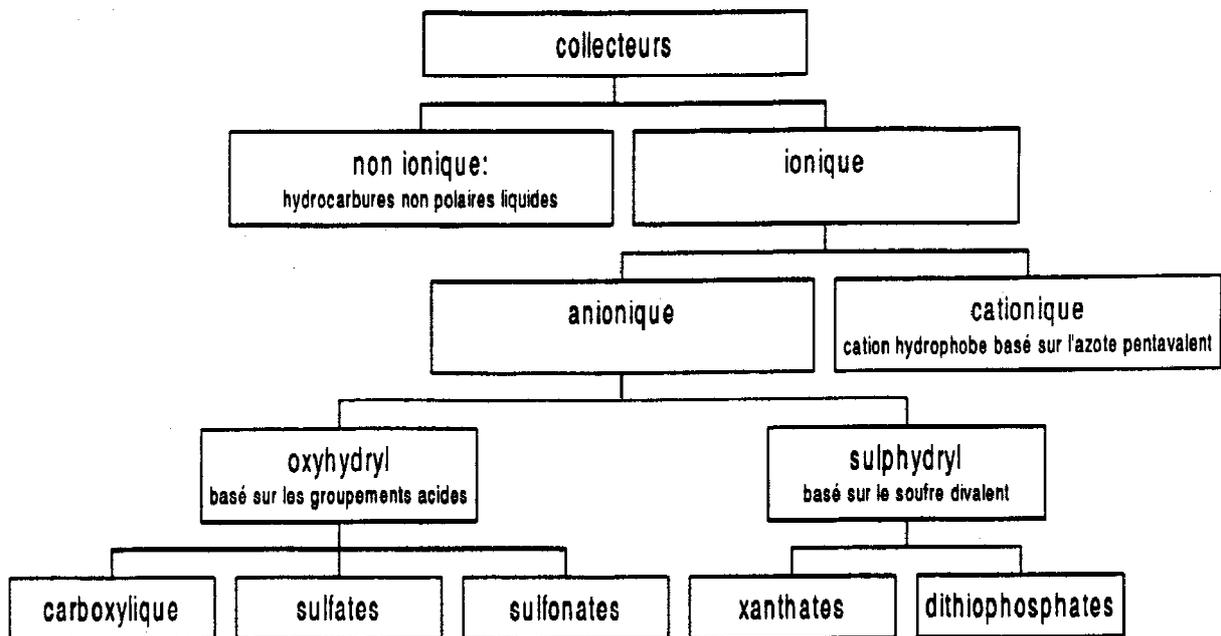


Figure I.6 : Classification des collecteurs [15].

I.7.1.4. Principaux collecteurs

Les principaux collecteurs sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1 Les collecteurs utilisés pour la flottation des phosphates [16].

Minerai flottant	Propriété ionique	Collecteurs
Phosphate apatite	Anionique	Acide oléique, Acide gras Disodium dodccyl phosphate
	Cationique	Acetate d'amine
	Amphotère	Sacacorinate de sodium, Atrac 1562
Carbonate	Anionique	Acide gras, Sulfanate d'acide gras
	Amphotère	Acide aminopripionique Carboxyethyl imidazoline
Silicate	Anionique	Amines
	Cationique	Octylphenol ethoxylate
	Amphotère	Acide aminopripionique

Leurs propriétés sont :

- Une solubilité relative assez élevée qui dépend de la longueur des chaînes alkyles.
- Un pouvoir de réduction.
- Une acidité relativement faible et une décomposition facile en solution aqueuse.
- Ces produits donnent aussi des sels peu solubles avec la majeure partie des métaux de transition, et possèdent des groupements polaires suffisamment réactifs pour fixer un minerai au sein de l'eau [17].

I.7.2. Moussants

Les moussants sont des tensioactifs, qui diminuent la tension superficielle de l'eau et favorisent la formation d'une mousse dans laquelle sont retenues les grains flottés. Le choix du moussant est restreint car s'il possède des propriétés détersives, il peut exister un antagonisme entre ce dernier et le collecteur. On utilise généralement des huiles de goudron, de pin en particulier comme moussant. Le moussant, par définition, intervient à l'interface liquide/gaz (figure I.11) [10]. Il a trois fonctions essentielles :

- Créer des interfaces liquide-gaz importantes.
- Faciliter la fixation à l'interface liquide-gaz des particules collectées.

- Donner une écume (moussant+particules) pseudo stable au-dessus de la cellule de flottation.

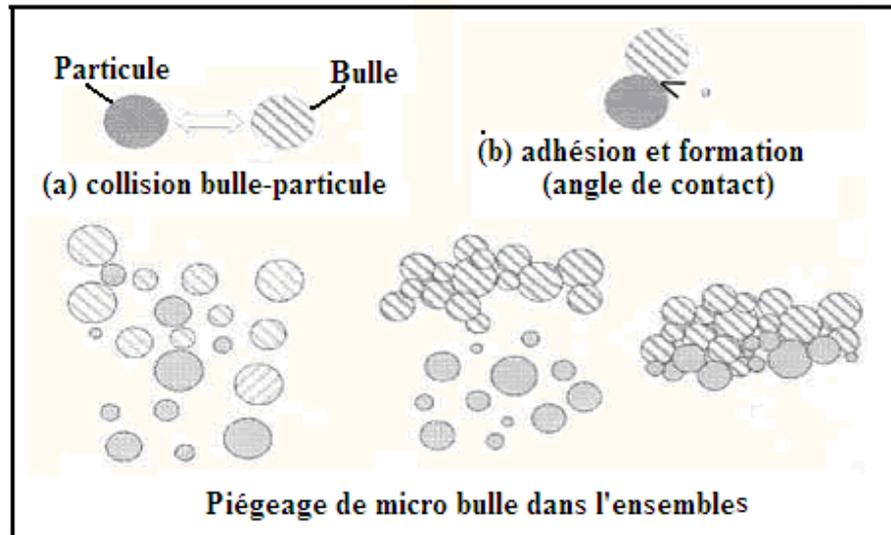


Figure I.11. Principe des moussants (rétention des grains par les mousses (bulles) [17].

Les moussants possèdent les caractéristiques suivantes :

- Une faible concentration doit produire une mousse de volume et de résistance mécanique suffisante pour servir de milieu de séparation pour les solides.
- L'écume doit se briser facilement après avoir quitté les conditions pseudo stabilité qui permettent son maintien à la partie supérieure de la cellule de la flottation.
- Les dimensions des bulles d'air et leur cinétique de coalescence doivent être aussi faible que possible.
- Leurs activités chimiques vis-à-vis de la surface des solides doivent être strictement nulles.
- Possède une grande stabilité chimique par rapport à des changements brusques du pH, concentration en sels dissous, etc.
- Leur coût relatif doit être bas [17].

I.7.2.1. Principaux moussants

Les principaux moussants sont donnés dans le tableau I.2. Ils ont tous une structure hétéro polaire et ils sont légèrement solubles dans l'eau [17].

Tableau I.2. Principaux moussants [17].

Moussants	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)
1- Alcools aliphatiques	
Méthylisobuthylcarbinol (MIBC) ou 4 méthyl-2 pentanol C ₆ H ₁₄ O	17
Acide crésylique (ou crésol) CH ₃ C ₆ H ₄ OH	1,66
Huile de pin (mélange d'alcools terpéniques) C ₁₀ H ₁₇ OH	2,5
3-Paraffines alkoxy substituées	
Triéthoxy 1,1,3-butane (TEB) CH ₃ CH(OC ₂ H ₅)CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂	8

I.7.3.Activants

Les activant sont généralement des sels solubles qui s'ionisent en milieu aqueux. Les ions en solution réagissent avec les surfaces pour favoriser l'adsorption du collecteur. Les activants sont utilisés lorsque les collecteurs et les moussants ne parviennent pas à accomplir la flottation adéquatement [12]. Comme dans le cas des collecteurs et des déprimants, l'activité des activant varie en fonction du pH du milieu [09].

I.7.4.Les déprimants

Les déprimants sont des composés inorganiques dont l'action consiste habituellement à enduire les surfaces d'une façon sélective dans le but de les rendre plus hydrophiles et de diminuer leur affinité pour les collecteurs [12]. L'utilisation des déprimants augmente la sélectivité de la flottation en prévenant la flottation des particules indésirables. L'activité des déprimants varie en fonction du pH de la pulpe [09].

I.8. Paramètres affectant la flottation

Bien que les deux premier réactifs abordés dans la section précédente soient importants au bon fonctionnement de la flottation, plusieurs autres paramètres ne sont pas à

négliger [18], regroupe habilement une série impressionnante de paramètres affectant la flottation en général. Parmi ceux qui nous intéressent plus particulièrement, on retrouve : la longueur de la chaîne des surfactants, leur concentration, le pH de la pulpe, le temps de résidence de la pulpe et la vitesse du gaz, ainsi que la taille des particules et des bulles [13].

I.8.1. Longueur de la chaîne des surfactants

Pour un agent moussant ou un collecteur plus la longueur de la chaîne non-polaire est importante, meilleure sera l'adsorption à l'interface et ainsi la séparation. Des chaînes de 12 à 18 atomes de carbone sont habituellement utilisées. Celles-ci sont assez solubles pour être dissoutes dans la phase aqueuse mais uniquement lorsqu'elles sont attachées à un groupement très polaire [13].

I.8.2. La concentration des surfactants

I.8.2.1. Moussants

Les surfactants sont utilisés pour stabiliser les bulles d'air en diminuant la tension à l'interface air-eau. Une augmentation trop importante de la concentration de moussant entraîne une diminution de la taille des bulles d'air. En effet, initialement très instables, les petites bulles deviennent de plus en plus stables à mesure que l'on ajoute du moussant [13].

I.8.2.2. Collecteurs

Du côté des collecteurs, plus on augmente la concentration, moins efficace est la flottation. En effet, une trop grande concentration provoque l'apparition d'une seconde couche sur le minéral. De cette façon, le minéral rendu hydrophobe redeviendra hydrophile et aura de la difficulté à flotter. Idéalement, il nous faut ajouter une quantité légèrement supérieure au minimum requis pour la formation d'une seule couche de collecteur autour des particules visées [13].

I.8.3. Le temps de résidence de la pulpe

Selon Huang et Jameson[19], la durée d'agitation avant la flottation et après l'ajout du surfactant agit directement sur la flottation. De plus, selon Jameson, outre le temps d'agitation, sa force influencera également la flottation. Une bonne agitation favorisera un plus grand nombre de collisions entraînant nécessairement une augmentation de l'adsorption

entre bulles et particules. Par contre, un brassage trop agressif provoquera le détachement de ces mêmes particules [19,20].

I.8.4. Le pH

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le pH influence grandement la flottation car il agit directement sur le collecteur en l'activant ou le déprimant. La sélectivité de la séparation des complexes est très dépendante de l'équilibre entre la concentration des réactifs et le pH [13]. Les ions OH^- et H^+ sont adsorbés dans les portions interne et externe de la double couche électrique. Ils changent ainsi le potentiel électrochimique et électrocinétique de la double couche. Ces changements à la surface du minéral permettent l'adsorption du collecteur sur celle-ci. Un pH plutôt basique permettra une réduction du temps d'attachement et souvent une plus grande stabilité du collecteur. Par contre, les ions hydroxyles entrent en compétition avec les collecteurs anioniques ce qu'il ne faut pas négliger.

Il faut donc utiliser le collecteur dans des conditions favorisant au maximum son adhésion sur le minéral pour permettre une flottation optimale. Le pH influence aussi la dissociation des groupements carboxyliques ($-\text{COOH}$) composant souvent les groupements polaires des collecteurs. Comme le collecteur utilisé est le KAX, le pH du mélange utilisé est maintenu entre 8 et 12 [21].

I.8.5. La vitesse du gaz

L'efficacité de la flottation dépend de la stabilité de la mousse. Celle-ci doit d'être stable et relativement sèche (bulles bien formées) pour espérer une meilleure flottation. Théoriquement, la stabilité de la mousse dépend de la quantité de collecteur et de la vitesse du gaz utilisé pour former les bulles. Une vitesse élevée réduit la quantité de collecteur nécessaire pour obtenir une mousse stable et augmente la qualité de la séparation [13].

I.8.6. la taille des particules

La taille des particules est l'un des paramètres qui affecte plus la récupération, mentionnent, que la flottation des particules de petites tailles se fait plus difficilement que celle des particules de tailles moyennes. En fait, ils affirment que lorsque la taille des particules augmente, leur récupération atteint un maximum entre 10 et 100 μm . Ont également fait mention des difficultés rencontrées avec les particules inférieures à 10 μm [13].

I.8.7. Taille des bulles

La taille des bulles est un facteur important pour la flottation des particules fines. En fait, plus les bulles sont petites, plus la flottation des fines est favorisée puisque les probabilités de collisions sont augmentées [22,23].

Effectivement, les particules fines ne possèdent pas une force d'inertie assez importante pour contrer l'écoulement de l'eau autour de chacune des bulles [24]. Ainsi, elles ont plutôt tendance à suivre l'écoulement et ne pas entrer en collision avec les bulles de grandes tailles. Ceci a pour effet de diminuer l'efficacité de collection. Pour résoudre ce problème, le moyen le plus efficace est de diminuer la taille des bulles afin de faciliter les collisions pour les particules fines. Par contre, les petites bulles d'air ne sont pas assez fortes pour supporter et ainsi entraîner dans la mousse toutes les tailles des particules. Il faut donc optimiser la taille des bulles en fonction du type du produit à traiter [13].

I.9. Machines de flottation

Il existe deux principaux types de machines de flottation selon le mode de génération des bulles et de mise en suspension de la pulpe :

Les appareils pneumatiques et les appareils mécaniques. Les cellules de flottation font partie des équipements mécaniques alors que les colonnes font partie des équipements pneumatiques [03].

I.9.1. Cellules de flottation :

La figure I.8 représente une cellule de flottation conventionnelle. Celle-ci est constituée d'un réservoir muni d'une turbine avec des chicanes, qui permet une agitation constante et ainsi une meilleure homogénéité de la pulpe. Le terme pulpe peut être défini comme étant le mélange eau-quartz-chalcopyrite. l'air nécessaire à la formation des bulles, entre directement par l'axe de la turbine, le réservoir peut être constamment alimenté en pulpe par le fond ou tout simplement être rempli à chaque fois. Une fois l'alimentation démarrée, la turbine se met à tourner et provoque l'agitation nécessaire pour induire les collisions entre les bulles d'air et les particules et ainsi, la flottation. Les composés hydrophobes sont donc entraînés par les bulles vers le haut de la colonne et se retrouvent dans la mousse qui peut se déverser dans un autre réservoir. Ce type d'équipement de flottation, tout comme les colonnes, peut être utilisé en série [13].

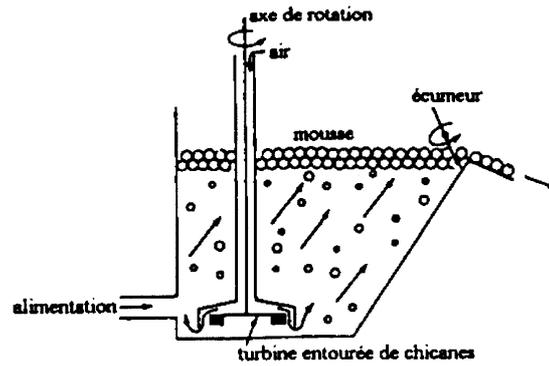


Figure I.8: Section transversale d'une cellule de flottation [25].

I.9.2. Les colonnes de flottation

Les colonnes de flottation (figure I.9) sont généralement constituées d'un tube de dimension variable placé verticalement. La pulpe est transférée à l'aide de pompes dans la colonne l'entrée d'air est située sous la colonne et permet la production des bulles nécessaires à la flottation. L'agitation cause la formation des bulles d'air, se qui provoque des collisions et permet aux particules accrochées sur les bulles de monter dans la colonne. Elles comportent également une zone de lavage (système d'eau externe). Celui-ci est mis en fonction dès que la mousse atteint le haut de la colonne. Ainsi, l'eau s'écoule dans la mousse, entraînant plusieurs particules indésirables dans la pulpe.

Ce qu'on appelle le concentré, est récupéré dans le haut de la colonne tandis que le rejet est pompé par le bas [26]. Les colonnes possèdent au moins deux avantages par rapport aux cellules. Premièrement, ces dernières ne possèdent pas de système de lavage; ainsi, la flottation parasite est augmentée et la pureté du concentré est beaucoup diminuée.

Deuxièmement, la forme particulière de la colonne permet une augmentation des chances de collisions entre les bulles d'air et les particules grâce à sa hauteur. la forme allongée augmente le temps alloué aux particules pour qu'elles puissent entrer en collision avec les bulles et améliorer la flottation. Les colonnes ont aussi l'avantage de minimiser le détachement des particules de la surface des bulles puisque la turbulence est beaucoup moindre que celle retrouvée dans les cellules [27,28].

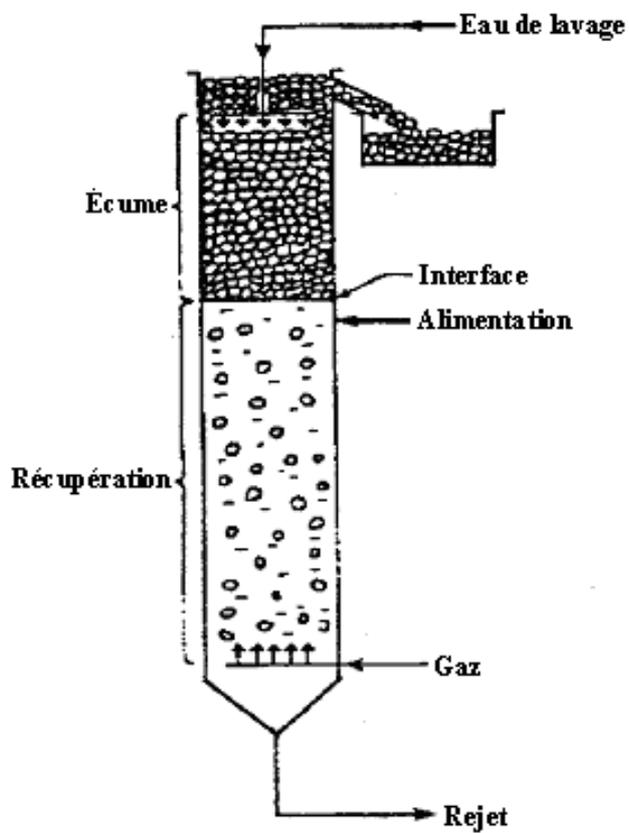


Figure I.9: Colonne de flottation [13].

CHAPITRE II: APERÇU SUR LES MINERAIS DE PHOSPHATE NATUREL DU GISEMENT DE DJEBEL ONK

II.1. Généralités sur les minerais de phosphate

II.1.1.Historique

L'intérêt pour la nature des minéraux utiles est apparu chez l'homme, il y a longtemps, à l'aube de la préhistoire de l'humanité, mais de tout temps et chez tous les peuples le développement de la géologie n'a connu son essor que lorsque cette science s'est trouvée intimement liée aux besoins de la société humaine [17].

En 1669, un Alchimiste de Hambourg, Henning Brandt découvrit une extraordinaire substance à partir de l'urine. Il obtint un matériau blanc qui luisait dans l'obscurité, et brûlait en produisant une lumière éclatante, Au cours de ses recherches de la pierre philosophale, c'est-à-dire l'art de convertir les métaux vils ou imparfaits en or et en argent, Brandt s'était imaginé qu'en ajoutant de l'extrait d'urine aux métaux dont il voulait opérer la transmutation, il réussirait plus sûrement dans son entreprise. Mais au lieu d'obtenir ce qu'il cherchait avec tant d'ardeur, il obtint un corps nouveau, lumineux par lui-même, brûlant avec une énergie sans exemple : c'était le phosphore

En 1769, Gahn l'ayant découvert dans la poudre d'os calcinée puis décomposée par l'acide sulfurique, il ne tarda point à publier, avec Scheele, un procédé lui permit de s'en procurer des quantités assez considérables. C'est même ce procédé légèrement modifié que l'on suit encore aujourd'hui.

A partir de la fin de XVIII^{ème} siècle, le phosphore joua un rôle essentiel dans le développement de l'industrie et de l'agriculture. Dans le même temps l'importance du phosphore s'affirme dans les phénomènes de la vie [17].

Un synchronisme heureux semble s'établir entre l'apparition et l'explication de nouveau besoin de découvertes de nouvelles ressources et la possibilité de leur faire subir divers traitements pour les rendre plus efficaces [17].

Des explorations et prospections font découvrir d'immenses gisements de phosphate que l'industrie chimique transforme en une gamme de produit et l'agriculture tire un profit grandissant [29].

II.1.2. Conditions géologiques de la formation des gisements phosphate

Les gisements phosphatés se forment aux cours de processus de différenciations des masses minérales dans un tourbillon des cycles sédimentaires, magmatiques et métamorphiques de formation des roches et des structures géologiques.

Divers hypothèses ont été émises pour expliquer la formation des gisements de phosphate. Les innombrables débris d'animaux marins qui sont présents dans les phosphates ont longtemps fait croire que les dépôts étaient constitués par la lente accumulation des squelettes et d'ossements dans les fonds d'eau calme. Puis la dimension de certains gisements a orienté cette hypothèse vers la superposition des cadavres de poissons à la suite d'hécatombes consécutives de brusques changements des conditions de milieu (température, salinité, Ets...).

Aujourd'hui, la formation des gisements de phosphates se fonde sur une hypothèse chimique et biologique où le plancton joue le rôle d'accumulateur de phosphore dans les niveaux superficiels des sédiments riches en matière organique, des faciès de calcaires ou éventuellement de la silice leur sont associés [30].

II.1.2.1. Origine des gisements

Les gisements de phosphate se répartissent en deux grands groupes suivant leur origine géologique : ignée ou sédimentaire

➤ Les gisements des phosphates d'origine ignée

Ils contiennent jusqu'à 35% et 37% de phosphore exprimé en P_2O_5 . On le rencontre dans des terrains très anciens, ou ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur.

Les apatites d'origine ignée se caractérisent en usine par une attaque acide qui comporte quelque difficulté. Si leur richesse élevée en P_2O_5 permet d'obtenir aisément du superphosphate (20% P_2O_5) soluble dans l'eau ; leur inconvénient c'est qu'ils exigent des précautions et des traitements en cours de fabrication et de mûrissement que les phosphates sédimentaires habituels ne réclament pas.

➤ **Les gisements des phosphates d'origine sédimentaire**

Ils fournissent plus de 85% de la production mondiale. Ils sont très répandus et se rencontrent dans des étages géologiques très variés, mais tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables. Leur situation géologique, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que se dernier doit subir pour devenir marchand limitent leur exploitation à un nombre restreint de gisement [31].

II.1.3 Extraction des phosphates

L'extraction minière se fait à partir des gisements, est produit un phosphate brut (PB) qui n'est pas utilisé directement comme engrais phosphaté, mais il doit subir plusieurs traitements tel que : épierrage, criblage, concassage, broyages et séchage et ainsi on obtient un produit marchand.

Cependant, pour avoir un gisement plus riche et augmenter les teneurs en phosphate, on lui fait subir d'autres opérations tel que : le dépoussiérage, le lavage dans des hydrocyclones qui permettent l'entraînement des particules inférieures à 50 et à 20 microns, qui sont principalement constituées par des argiles, et la calcination dans des fours à une température de 700 à 900 °C, permet de détruire les traces de matière organique et l'élimination de l'anhydride carbonique CO₂ issu du carbonate de calcium. Le produit fini livré en usines transformatrices et à l'exportation peut être l'objet d'autres traitements ayant pour but de le diviser plus finement avant son utilisation [32].

II.1.4. Types de Phosphate

Différentes variétés des phosphates peuvent se répartir sous plusieurs formes :

II.1.4.1. Phosphates en grains : se sont les plus répandus. La taille des grains est variable : en moyenne de quelques millimètres. La forme est également variable, la couleur la plus répandue est le jaune ou le brun. Les grains peuvent être amorphes ou cristallisés [32].

II.1.4.2. Phosphate en débris : c'est le type de phosphate le plus frappant, mais relativement rare, est formé de débris phosphaté : dents, écailles de poissons, etc. La structure initiale est aisément reconnaissable au microscope. Ces débris peuvent être soit amorphes, soit cristallisés, les grains sont emballés dans un ciment, plus au moins abondant : c'est la GANGUE : elle se présente sous différentes formes :

- De vase crayeuse.
- De calcite spathique
- D'argiles, en pellicule à la surface des grains [32].

II.1.4.3. phosphate en ciment : ce phosphate peut être cristallisé.

II.1.4.4. phosphate en nodules : le phosphate épigénie une partie de la roche dans laquelle il est inclus (exemple : la craie), on trouve ainsi des nodules de couleur jaune dans la craie de l'Artois. Le lessivage de cette craie phosphatée a donné lieu à de petite concentrations superficielles de sables phosphatés qui ont été exploités ; vers l'utilisation du phosphate. [32]

II.1.5. Classement des phosphates

La qualité d'un phosphate se mesure par sa teneur et sa richesse souvent exprimée en P_2O_5 , c'est à dire en anhydride phosphorique, mais cette teneur peut aussi être exprimée en phosphate tricalcique $(PO_4)_2Ca_3$ dont TPL (tri basic phosphate of lime) ou BPL (bone phosphate of lime). La conversion des deux est donnée par la relation suivante [17] :

$$1TPL=1BPL=2,185 P_2O_5$$

Les phosphates ont des teneurs en P_2O_5 , variables selon leurs compositions granulométriques. Il existe pratiquement toujours une phase non phosphatée qui peut être de la silice (quartz...), de la calcite, de la dolomite, de l'argile, de la glauconie, des oxydes de fer et de matières organiques.

II.1.6. Surfaces spécifiques

La surface spécifique des particules de phosphate à un effet important sur la solubilité apparente. Les particules de phosphates sédimentaires contenant des francolites fortement substituées se composent d'agrégats microcristallins. Dans les phosphates naturels (PN) sédimentaires, la surface externe des particules de phosphate contribue seulement pour une petite partie de la surface spécifique. La surface spécifique, incluant la porosité interne, des roches sédimentaires peut être plus de 20 fois supérieure à la surface spécifique des roches ignées (magmatiques), qui se composent de cristaux compacts d'apatite. Des études antérieures ont indiqué que les PN avec les solubilités citrate les plus fortes ont souvent les

surfaces les plus élevées et le broyage produit de nouvelles surfaces de particules, augmente la surface géométrique et améliore la solubilité [17].

II.1.7. Domaine d'application

Les phosphates présentent un domaine d'utilisation très varié à l'échelle industrielle : 80 à 90% de la production est utilisée dans les engrais et dans la fabrication de l'acide phosphorique [30].

- **La production des engrais**

L'appellation engrais est réservée aux matériaux fertilisants dont la fonction principale est d'apporter aux plantes des éléments directement utilisés à leur nutrition. Les principales sources de phosphate pour les engrais sont les roches phosphatées contenant jusqu'à 80% d'apatite souvent sous forme de fluor-apatite.

Le superphosphate est le nom des engrais contenant du phosphate monocalcique $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)$ préparé industriellement pour la solubilisation d'autre type de phosphate, qui existent naturellement, par l'acide sulfurique [17].

- **La fabrication de l'acide phosphorique**

L'acide phosphorique est le produit de base de plusieurs réactions de nombreux produits :

- Il est combiné au carbonate de sodium naturel et donne du phosphate sodium monobasique ou phosphate mono sodium (NaH_2PO_4) utilisé dans le traitement des eaux des chaudières.
- Il est encore utilisé comme matière première dans la fabrication d'une série de produits chimiques comprenant le pyrophosphate acide de sodium (NaH_2PO_4), tripolyphosphates de sodium (Na_2PO_3) et le metaphosphate de sodium (NaPO_3).
- Il est aussi considéré comme un produit de base du phosphore rouge utilisé dans les allumettes [17].

II.1.8. Les phosphates en Algérie

Au voisinage de la zone méditerranéenne se rassemble toute une série de gisements dont certains ont une dimension considérable tel que le MAROC, TUNISIE, JORDANIE et ALGERIE.

L'Algérien recèle de grand gisement de phosphates qui sont exploités depuis la fin du 19^{ème} siècle. C'est la mine de djebel kuif, proche de la frontière algero-tunisienne qui à été la première ouverte en 1889. Son exploitation pendant de nombreuses années à un rythme annuelle de 400.000 à 800.000 tonnes, à conduit a son épuisement. A M'zaita, près de setif se trouve la troisième mine algérienne de phosphate. Elle a fournit un produit dur utilisé en métallurgie, jusqu'à sa fermeture qui remonte à des dizaines d'années. Enfin, à djebel- onk situé à 100 Km au Sud de Tebessa, l'exploitation à ciel ouvert d'un gisement prometteur depuis 1965 et la production annuelle est estimée de 800.000 à 900.000 tonnes. Ce gisement compterait un demi-milliard de tonnes à 53-61 % en TPL. Le bassin de djebel Onk présente une série de gisement (Djemi_Djema Est et Ouest, Kef es sennoun, Djebel Onk Nord, Bled Hedba, Ouled Betita et Djebel fouris). Ainsi, l'Algérie produit environs 2.775.000 tonnes de phosphate par année ; la plus grande partie est utilisée dans le domaine agricole [32].

II.2. Présentation des phosphates de Djebel Onk

II.2.1. Situations géographiques

La région de Djebel Onk est située au sud-est de l'Algérie, à 100 Km au sud de la wilaya de TEBESSA et à 20 Km de la frontière Algéro -Tunisienne. Cette région, constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien.

Le massif de Djebel Onk, forme un ensemble calcaire de 20 Km de largeur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts de Nemancha, qui prolonge vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel Onk, son d'environ 635 m.

La région de Djebel Onk, fait partie de la daïra de Bir El Ater. Son climat est semi - aride, caractérisé par des chaleurs élevées en été et des températures très basses en hiver [33].

II.2.2.Caractéristiques des phosphates de Djebel Onk

II.2.2.1.Caractéristiques minéralogiques

Les études minéralogiques préliminaires à des essais d'enrichissement du minerai de Djebel-Onk, ont montré que trois composants principaux constituent le tout venant : des particules de phosphates apatitiques (82%), une exogangue carbonatée dolomitique (11.5%) et une exogangue argilo siliceuse (5 à 6 %).

En revanche, l'apatite des phosphates du Djebel Onk est une carbonate fluorapatite, une francolite fortement substituée, avec un remplacement des ions PO_4^{-3} par des ions CO_3^{-2} et SO_4^{-2} de l'ordre de 26 %. En outre une surface spécifique et une porosité importante (20 m²/g et 15 % environ) caractérisent les particules phosphatées [17].

II.2.2.2 Caractéristiques chimiques

La composition chimique des minerais de phosphates diffère d'un gisement à l'autre. Le gisement Djebel Onk-Djemi Djema est constitué de deux parties de compositions chimiques différentes, nettement différenciables dans la couche :

- La partie inférieure riche en P_2O_5 , pauvre en MgO.
- Une supérieure riche en P_2O_5 avec des teneurs élevées en MgO [17].

II.2.3. Les gisement de phosphate de Djebel Onk

Le bassin phosphaté de Djebel Onk présente une série de gisement exploités, en carrière par le groupement l'EN FERPHOS au Sud du massif du Djebel Onk, et distant que de 4Km de la ville de Bir El Ater situé dans la plaine des Oulad Sidi Abid :

- Les gisements potentiels de Djemi Djema Est et Ouest s'entendaient jusqu'à environ 1 Km au Nord-Ouest au Sud-ouest de celle-ci.
- Le gisement potentiel Djebel Onk Nord est localisé, sur le flanc septentrional du massif de Djebel Onk, à 6 Km au Nord-Ouest de la carrière de Djemi- Djema.
- Le gisement potentiel de Bled EL Hadba situé, en dehors de la zone du Djebel Onk, à 15 Km à l'Est de la carrière de Djemi- Djema et à seulement 5 Km de la frontière Algero-Tunisienne, sur le flanc Ouest du Djebel Zrega.
- Le gisement potentiel de l'Oued Betina est le plus éloigné du centre minier de Djemi Djema, à 35Km au sud de celui-ci.
- Le gisement potentiel de Kef es sennoun n'est situé qu'à 2 Km à l'Ouest de la carrière de Djemi- Djema et 1 Km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi- Djema Ouest [34].

CHAPITRE III : ASPECTS SUR L'ENRICHISSEMENT DES MINERAIS DE PHOSPHATE NATUREL

III.1.Introduction

Le minerai de phosphate est constitué de plusieurs catégories de grains phosphatés, ayant des endoganges spécifiques et des minéraux d'exogange. La détermination des caractéristiques de ces éléments doit être la première phase de l'étude de l'enrichissement d'un minerai de phosphate. Il faut connaître en particulier la taille, la forme, de tous les éléments (phosphate, gangue, minéraux accessoires), leur structure (isolés ou grains composites) avec la nature de l'endogange dans les différents horizons. La connaissance minéralogique précise est nécessaire pour :

- Définir les traitements qui seront les plus sélectifs ;
- Etre aptes à leur utilisation en chimie ;

Les termes <<enrichissement>>, <<minéralurgie>>, <<concentration>>, sont considérés sensiblement comme synonymes surtout lorsqu'ils sont utilisés pour désigner l'ensemble des opérations que subit un minerai de phosphate depuis son extraction jusqu'à l'obtention du concentré.

L'enrichissement de minerai de phosphate permet donc d'augmenter leur concentration en phosphate, par l'élimination des minéraux de gangue par des méthodes physiques (réduction granulométrique, attrition, classification granulométrique, flottation, etc...) ou par voie thermique (calcination) et chimique [35].

III.2 Principe de l'enrichissement des minerais de phosphate

Pour être apte à leur utilisation en chimie, les minerais de phosphate doivent donc avoir certaines caractéristiques chimiques que les minerais bruts ne présentent pas souvent. Ils doivent donc subir un traitement d'enrichissement, qui consistera en utilisant les procédés les moins chers possibles, à libérer les constituants minéraux puis à séparer au maximum les impuretés par voie physique et ainsi concentrer les éléments phosphatés.

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

Ainsi, pour des nombreux minerais du moyen orient, les éléments phosphatés se trouvent, pour l'essentiel, dans un intervalle granulométrique relativement étroit (par exemple 50 à 800microns), ou les minéraux de gangue sont peu abondants, de nature quartzeuse, alumineuse, carbonatée ou argileuse, et qui se concentrent dans les fractions plus fines ou plus grossières [36,37].

III.3. Méthodes d'enrichissement du minerai de phosphate

III.3.1. Enrichissement par voie physique

III.3.1.1. Classement granulométrique

Le classement granulométrique est parfois réalisable à sec (criblage, sélection pneumatique, etc...) mais le plus souvent en voie humide, mettant en œuvre divers types d'appareils (cribles, hydrocyclone, micro hydrocyclone, hydroclassificateurs, etc...)[38].

III.3.1.2. Séparation gravimétrique ou densimétrique

Ce procédé de séparation est basé sur la différence de densité à séparer [38].

III.3.1.3. Séparation magnétique

Cette technique de séparation est utilisée pour l'élimination de la magnétite par séparation magnétique à basse intensité, et des oxydes ferreux tels que l'hématite a haute intensité [38 ,39].

III.3.1.4. Séparation électrostatique

L'application d'un champ électrique n'a pas eu de développement industriel jusqu'a présent dans le domaine des minerais de phosphate, car cette technique exige un séchage très poussé de la surface des grains. D'une façon générale ; la séparation électrostatique des mines de phosphates est rendue difficile par le fait que les constituants minéraux sont presque tous des non-conducteur, entre autre, l'état de propreté des surfaces minérales, de l'humidité du minerai et l'air [31].

III.3.2. Enrichissement par voie chimique

L'enrichissement chimique par dissolution sélective d'un constituant de la dolomite en milieu acide dilué, n'a pas actuellement d'application industrielle, probablement à cause de son coût et les problèmes liés au traitement des effluents.

Aujourd'hui, on examine de plus en plus des procédés d'attaques chimiques de minerai de phosphate non enrichis.

Leur intérêt dépend des caractéristiques minérales, chimiques du minerai brut considéré. D'autres procédés, par voie thermique (thermophosphate), hydrométallurgie existe pour des phosphates non difficilement enrichissables par les procédés habituels, par exemple séparation par flottation [17].

III.3.3. Enrichissement thermique

Le procédé thermique (calcination) a des effets multiples sur le phosphate :

- Destruction des matières organiques ;
- Décomposition des carbonates;
- Modification plus au moins importante de l'état cristallin se traduisant par une diminution de la porosité et finalement de la réactivité à l'égard des acides ;

De plus un traitement par calcination est parfois nécessaire pour éliminer certaines impuretés [31].

III.3.4. Attrition sélective

L'attrition sélective à sec peut être intéressante pour des minerais sédimentaires, pas très carbonatés, comprenant des mixtes minéralogiques constituées par des éléments phosphatés et des agrégats de petits cristaux de carbonates et des éléments phosphatés plus grossiers, et récupérer un produit grossier enrichi en phosphate et appauvri en carbonates [36].

III.3.5. Séparation par flottation

C'est une technique qui fait l'objet de notre travail. Elle permet de séparer aisément le quartz et les éléments phosphatés, généralement par flottation. En utilisant comme collecteurs, un mélange d'acide gras et de diesel oil.

Cette méthode est fondée sur la flottation des minéraux carbonatés et sur la dépression contemporaine des minéraux phosphatés en employant des collecteurs carboxyles en pulpe acide [17].

Dans le cas de séparation carbonate-phosphate, c'est la flottation inverse qui est la plus utilisée.

III.4.Enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk

Le cycle de production de Djebel Onk possède dans son ensemble de très grandes réserves de minerai dont le titre en P_2O_5 varie entre 25 et 28%. Les réserves sont de l'ordre de 02 milliards de tonnes, les capacités installées permettent une production annuelle de 02 millions de tonnes/ans avec des perspectives de développement pour doubler cette production dans les années à venir. La majorité de la production actuelle est destinée à l'exportation, le reste est absorbé par le marché local [31].

Le tout venant contient des matières indésirables (argiles, silices...) qu'il faut séparer de minerai utile afin d'obtenir un produit marchand à plus de 70 % TPL. Le traitement comporte deux étapes bien définies :

- La première étape : consiste à la préparation mécanique et comprend le concassage, le broyage et le criblage.
- La deuxième étape ou s'effectue l'enrichissement du minerai, qui est assuré par deux voies de traitement (humide et sèche).

III.4.1. Préparation mécanique

Le minerai tout venant, provenant de la carrière avec une dimension d'environ 1000 à 1200 mm et une teneur d'environ 54 % en TPL, subit un traitement mécanique (concassage, broyage, criblage) pour réduire ses dimension à 15 mm, et un traitement physico-chimique pour aboutir à un produit marchand de 65 à 77 % en TPL (voir ci-dessous) [31].

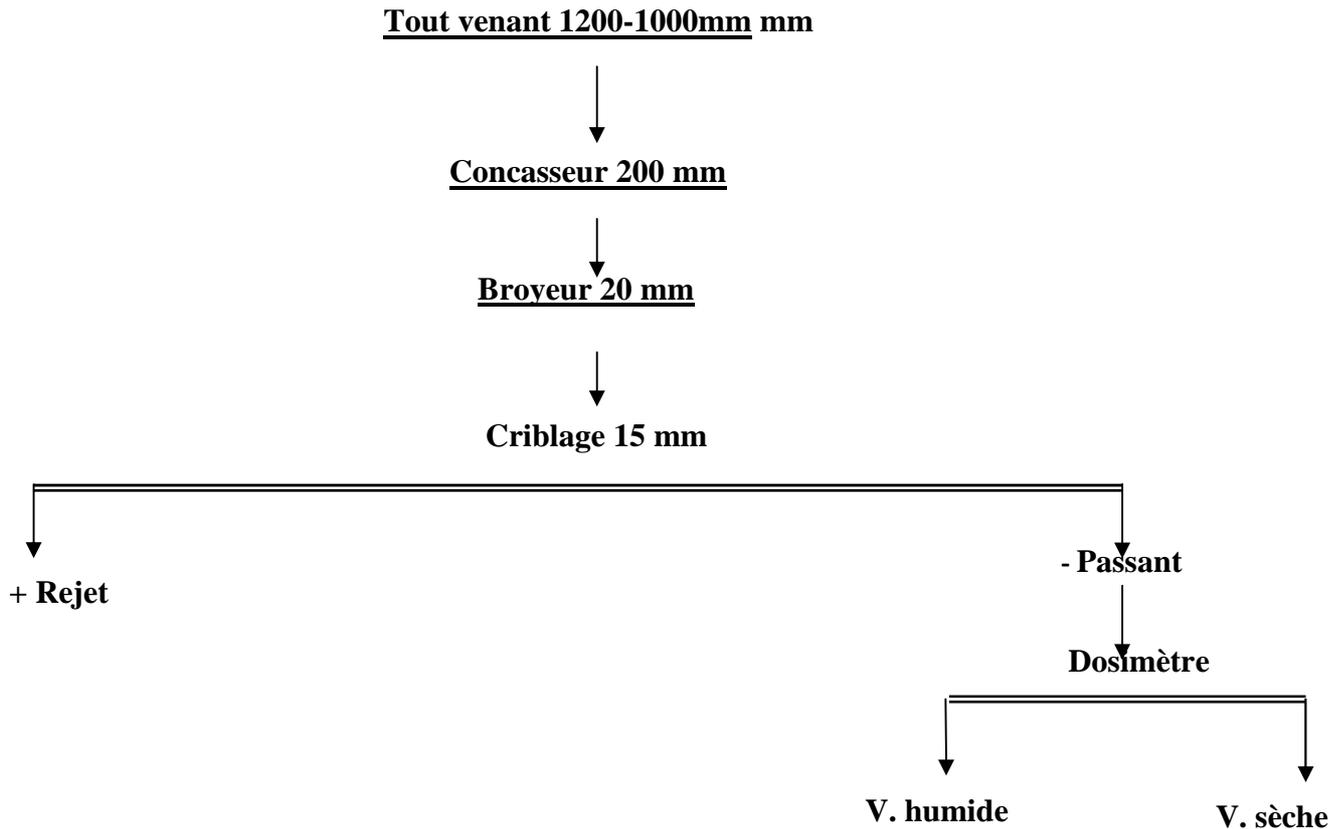


Figure III.1 : Schéma de la préparation mécanique de phosphate de djebel Onk [17].

III.4.2. Traitement physico chimique

III.4.2.1. Enrichissement par voie humide

Ce type de traitement est très utilisé pour les minerais phosphatés sédimentaires, argileux peu carbonatés, et contenant peu de quartz dans l'intervalle de concentration des éléments phosphatés (0,5 à 1mm) [17].

Le but du traitement par voie humide est partant d'un minerai délivré par une trémie à la maille de 15mm maximum après broyage et criblage et d'une humidité comprise entre 3 et 7% avec un T.P.L de 54%, on obtient un produit sec à moins de 1% d'humidité ayant une teneur T.P.L en 74%. La chaîne de traitement par voie humide se compose de 04 ateliers : débouillage (laverie), calcination, lavage, séchage [31].

- **Débouillage** : c'est une opération de classification qui consiste essentiellement à éliminer la silice externe de l'exogongue du minerai ainsi que les argiles.

Cette opération est constituée des hydrocyclones, des essoreuses et des épaisseurs.

- **Calcination** : le but de ce procédé est la décomposition des carbonates de calcium et de magnésium en oxydes CaO et MgO avec un dégagement de gaz carbonique.

- **Séchage** : l'opération de séchage a pour but d'éliminer l'humidité. Le minerai calciné lavé sortant des essoreuses avec un taux d'humidité <1.6% et une température de 20 à 25°C [31].

III.4.2.2. Enrichissement par voie sèche (dépoussiérage)

Le but de l'installation de dépoussiérage est partant d'un minerai criblé à 15mm d'une humidité de 3 à 7%, est un T.P.L sur sec de 54% minimum, on obtient un produit à moins de 1% d'humidité ayant une teneur de 63 et 65% en T.P.L. L'unité comprend cinq (05) opérations d'enrichissement : séchage au four fluidisé (300-1000°C), criblage (2mm), broyage (1mm), sélection pneumatique, criblage sur maille (1à 0,8mm) [31].

- **Séchage** : après le criblage, le minerai humide est introduit dans un compartiment de séchage où il est fluidisé et séché par des gaz chauds obtenus en brûlant du pétrole dans une chambre de combustion.
- **Criblage (2mm)** : son but est d'éliminer les particules grenues d'une teneur en phosphate tricalcique insuffisante.
- **Sélection** : elle a pour but l'élimination des fines de bas titre en T.P.L pour une séparation granulométrique à 80 µm. Les particules fines sont entraînées par un courant d'air ascendant, tandis que les grosses particules tombent sous l'effet de leur poids.
- **Broyage** : après le criblage de 2mm le produit passant est acheminé à l'aide d'un convoyeur à marteaux.
- **Criblage (0,8mm)** : après sélection, l'opération finale est le tamisage à 0,8mm pour éliminer les stériles (tranche >0,8mm ayant un bas titre en T.P.L) dans le minerai de phosphate [31].

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MINERAI DE PHOSPHATE DE KEF ES SENNOUN

IV. 1. Techniques expérimentales

Les échantillons de phosphate brut étudiés (fraction fine et intermédiaire) proviennent des gisements de Kef Sennoun de Djebel Onk. La caractérisation physico-chimique de ces échantillons a été réalisée par des méthodes d'analyses qualitative et quantitative permettant de mieux définir les caractéristiques granulométriques, minéralogiques et chimiques [09].

Avant de réaliser les analyses nécessaires sur les échantillons sélectionnés, nous avons préalablement préparé les échantillons prélevés pour une meilleure représentativité.

IV.1.1. Préparation mécanique :

La préparation mécanique consiste à désintégrer la matrice et libérer les constituants du minerai extrait. Pour cela ce minerai doit subir une série d'opération de traitement dont le concassage, le quartage, et le tamisage.

- ❖ **Concassage (à 2mm)** : le concassage est une opération de réduction des dimensions des morceaux de minerai. le processus est en général sec ; il se produit par écrasement et trituration des morceaux de minerai.

Le concassage des échantillons étudié est assuré par un concasseur à mâchoire de type Pulverisette de marque FRITSCH et de série 01302, il permet de réduire les dimensions des grains jusqu'à une dimension de 2 mm.

- ❖ **Le quartage** : avant cette opération, il est impératif de procéder à une opération d'homogénéisation qui consiste à bien mélanger la matière première afin d'avoir des échantillons représentatifs. Elle consiste à mettre sous forme d'un cercle ou de galette et de le diviser en quatre parties égales. Deux parties opposées seront gardées comme témoins alors que les deux autres seront utilisées pour l'analyse.

Le procédé de quartage obéit à une loi de Richards : $Q_i > K d^2$ où $m < Q_i / k d^2$ et $m = 2^n$

Avec :

Q_i : Masse à quarter

M : Masse voulue pour l'analyse

D : Diamètre initiale du grain

K : coefficient de répartition de la minéralisation ($k=0.1$ pour un minerai hétérogène) [40].

❖ **Le tamisage par voie sèche (40 à 2000 μm)** : c'est une opération qui permet de séparer les matériaux en fraction granulométrique défini par le coté de la maille carrée du tamis jusqu'à une limite inférieure à 40 μm . Le tamisage a été réalisé pendant 20 mn (amplitude 40) à l'aide d'une tamiseuse vibrante de marque RETSCH, équipée d'une série de tamis de norme AFNOR X-11-501.

La série des tamis utilisés sont : 500, 250, 40 μm .

IV.1.2. Analyse par diffraction des rayons X(DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les phases minérales majeures et mineures qui constituent la poudre minérale. Elle a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X'pert prof panalytical type MPD /système vertical θ/θ PDS 4 pass x accélérateur (detector) plate forme (Bracket) (sample-stage).

IV.1.3. Analyse par infrarouge (IR)

L'analyse par spectromètre infrarouge a été réalisée par la technique des pastilles de KBr sur un appareil de marque IR Affinity-1 SCHIMADZU 8300, balayant le domaine de fréquence 4000–400 cm^{-1} . La technique des pastilles KBr a été utilisée avec un rapport massique de l'ordre de 1 à 3%.

IV.1.4. Caractérisation de la texture poreuse par la théorie de B.E.T

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées à l'aide d'un appareil type NOVA 2000e Qantachrome, par la théorie de B.E.T, après chauffage à une température de 77.35K.

Cette technique s'appuie sur la théorie de l'adsorption physique en couches multimoléculaires en l'absence de condensation capillaire. L'adsorption physique d'un gaz sur une surface solide est un phénomène par lequel une molécule du gaz venant frapper la paroi reste à son contact un court instant. La surface spécifique est l'une des caractéristiques, la plus déterminante, dans le domaine de la physicochimie des surfaces et particulièrement l'activité et la réactivité des solides [09].

IV.2. Caractérisation des échantillons du minerai de phosphate brut

Le minerai tout venant provenant de la carrière, subit un traitement mécanique à l'échelle laboratoire, pour réduire ses dimensions. Les échantillons prélevés est constitués de grains de différentes dimensions sont soumis à une série d'opérations de traitement

mécanique (concassage, homogénéisation et quartage) et un classement dimensionnel des grains par tamisage à voie sèche.

IV.2.1. Classement dimensionnel par tamisage

Le classement dimensionnel sert à déterminer la distribution pondérale des particules d'un matériau suivant leurs dimensions, il permet également d'étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques.

IV.2.1.1. Analyse granulométrique :

Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage obtenus pour le minerai de phosphate brut ont montré que plus de 40% de la masse initiale de l'échantillon est représentée par la classe granulométrique de dimension 0.25-0.5 mm constituant la fraction intermédiaire (FI) et contenant la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés. Et d'environ 34% pour la fraction 0.04-0.250 mm qu'on présentera comme la fraction fine (FF).

Cependant les tranches granulométriques (<40 µm) et (>500 µm) ont notée des proportions pondérales non négligeables. Elles représentent respectivement 1.4% et 23.44% en poids du tout-venant.

Le tableau IV.1 et la figure IV.1 illustrent les pourcentages pondéraux en refus et en cumulés pour l'ensemble des tranches granulométriques utilisées.

Tableau IV.1 : Les pourcentages des passants (tamisât) cumulés et des refus cumulés.

Tranches granulométriques (mm)	Masse (g)	Rendement pondéraux(%)	Rendement cumulatif du refus (%)	Rendement cumulatif du tamisé(%)
< 0,04	35,38	1,41	100	0
0,04-0,250	849,44	33,78	98,59	1,41
0,25-0,5	1040,26	41,37	64,81	35,19
> 0,5	589,64	23,45	23,45	76,55
Rendement du procédé de tamisage: 99,60%				

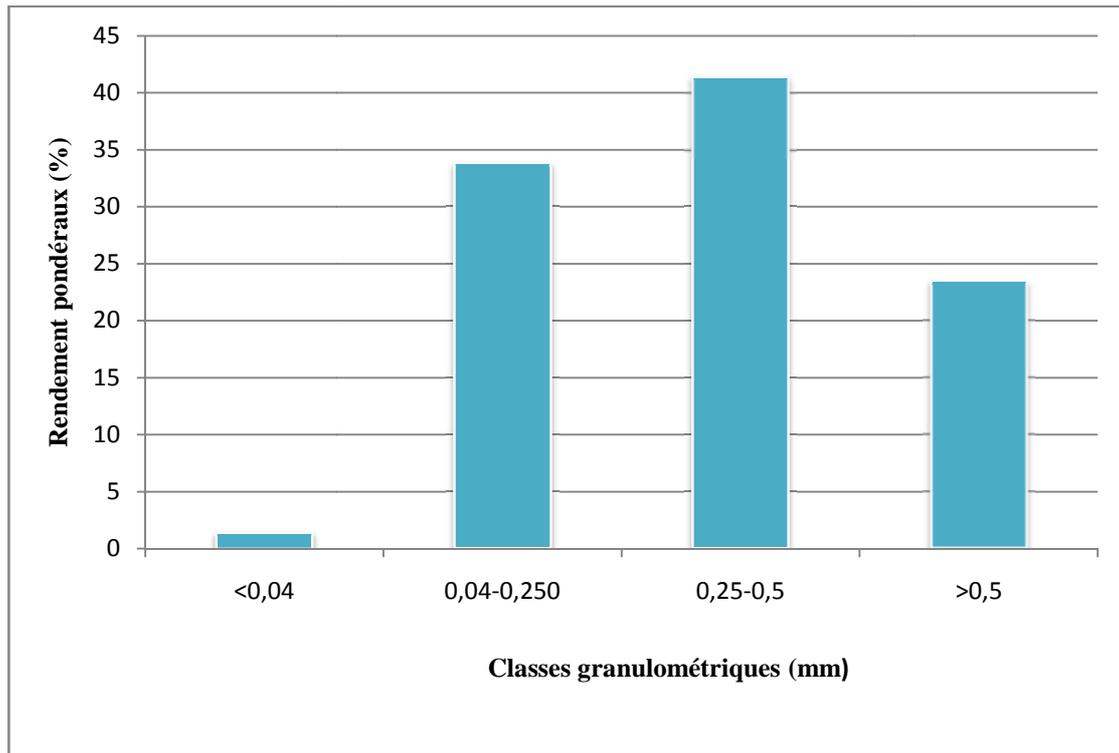


Figure IV.1: Histogramme des rendements pondéraux des fractions étudiées du phosphate brut.

IV.2.2. La composition chimique :

La répartition des teneurs chimiques en éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques du minerai de phosphate brut du gisement de Kef Es Sennoun Djebel Onk effectuée antérieurement est rapportée dans le tableau suivant :

Tableau IV 2: Analyses chimiques des éléments majeurs du phosphate beige de Kef Es Sennoun [01,41].

Classes granulométrique (mm)	P ₂ O ₅	MgO	CaO	P.F	CaO/P ₂ O ₅	(CaO+MgO)/P ₂ O ₅
<0.04 (RF)	18,73	6,2	41,06	18,37	2.19	2.52
0,04-0,250 (FF)	23,068	4,878	45,394	17,55	1.97	2.18
0,250-0,5 (FI)	32,295	0,505	50,875	10,12	1.58	1.59
>0,5 (RG)	27,5325	2,2075	48,8275	14,065	1.90	1.85
Globale (PB)	29,01	1,71	48,86	12,19	1.68	1.74

Les résultats des analyses chimiques présentées dans le tableau ci-dessus nous confirment la différence importante en éléments utiles et majeurs (P_2O_5) et les éléments mineurs et nuisibles (MgO) constituant les principales fractions granulométriques à savoir : la fraction des rejets fins, la fraction fine, intermédiaire et les rejets grossiers. Ces valeurs montrent clairement que la nature du phosphate de kef es sennoun est bien carbonaté avec un rapport CaO/P_2O_5 atteignant 2.18 dans la fraction micro fine moins riches en P_2O_5 (23.068 %) et $CaO/P_2O_5=1.59$ pour la fraction la plus riche en éléments phosphatés ($\%P_2O_5=32.3$). Cette différence nous a incité à procéder à la séparation apatite-carbonate par la flottation inverse.

IV.2.3. Analyse minéralogique

L'étude minéralogique du minerai, effectuée par diffraction des rayons X (XRD), effectuée sur le phosphate brut, les classes granulométriques fine (FF : -250+40 μ m) et intermédiaire (FI : -500+250 μ m) ainsi que les rejets (<40 μ m et >500 μ m) révèle la présence de phases minéralogiques majeurs à savoir :

- Le carbonate fluorapatite
- La dolomite, la fluorapatite, Le carbonate hydroxylapatite

En revanche, on note la présence de phases mineures de calcite, quartz et argile.

Ces résultats sont présentés par les diffractogrammes des figures IV.2.

Ces phases minéralogiques sont bien réparties en fonctions des classes granulométriques étudiées comme le montre les résultats suivants :

IV.2.3.1. Composition minéralogique du phosphate brut

Les caractéristiques minéralogiques du minerai de phosphate brut broyé ont montré la présence des éléments phosphatés et des éléments de la gangue les résultats sont portés dans le tableau IV.3 et la figure IV.2 ainsi que l'annexe 03.

Tableau IV.3 : Composition minéralogique par DRX du minerai de phosphate brut

Nature		Minéraux
Principaux	Eléments phosphatés	Carbonate-Hydroxylapatite, Hydroxylapatite, Fluorapatite, Carbonate-Fluorapatite, Fluorapatite, Graftonite.
	Eléments de la gangue	Dolomite, Dolomite-Ferroan, Larnite, Microcline, Gypse.
Secondaires	Eléments phosphatés	Apatite, Carbonate-Apatite, Phosphate-Hydraté, Oxyde de Phosphate de Calcium, Carbonate, Hydroxylapatite, Fluorian, Chloroapatite, Chlorapatite.
	Eléments de la gangue	Quartz, Calcite, Argiles, Deerite, Ankérite, Bredigite, Fluorite, Hatrurite, Merwinit, Palygorskite, Norbergite, Hematite.

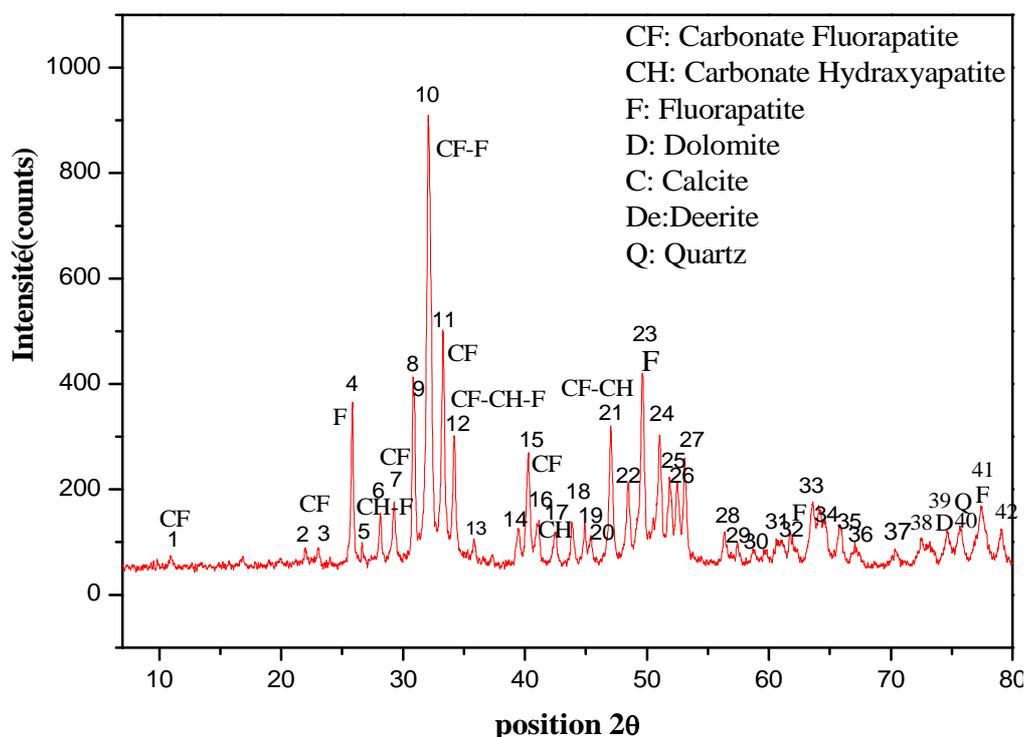


Figure IV.2: Diffractogramme des rayons X du phosphate brut.

IV.2.3.2. Composition minéralogique des classes granulométrique

Pour pouvoir suivre l'évolution de ces minéraux par taille des grains on a effectué l'analyse sur les deux principales fractions étudiés (fine, intermédiaire). Les résultats sont présentés dans Les figures IV.3 et IV.4. La composition minéralogique de ces classes a montré une nette différence entre les classes fine, intermédiaire ainsi que le minerai brut. En effet, les raies caractéristiques des éléments phosphatés sont moins intenses dans la tranche fines et brute que dans la tranche intermédiaire (maille de libération des particules phosphatées). En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans les fines et moins importante dans la fraction intermédiaire.

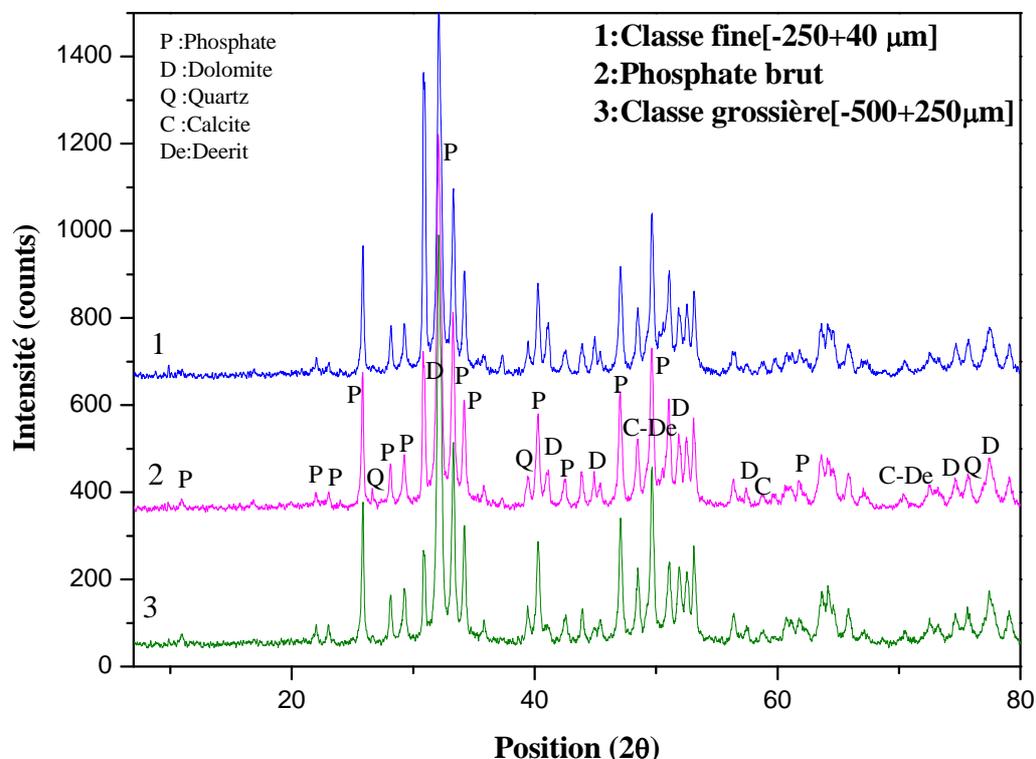


Figure IV.3: Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut, la classe fine et intermédiaire

IV.2.3.3. Composition minéralogique des rejets (grosiers >500 μm et fins <40 μm)

La composition minéralogique des échantillons des rejets fins et grossiers (<40μm et >500μm) sont illustrés par les diffractogrammes des figures IV.4 et IV.5.

En effet, les phases minérales apatitiques recherchées (éléments phosphatés) se concentrent dans le brute et existe en faibles quantités dans les rejets fins <40μm et grossiers

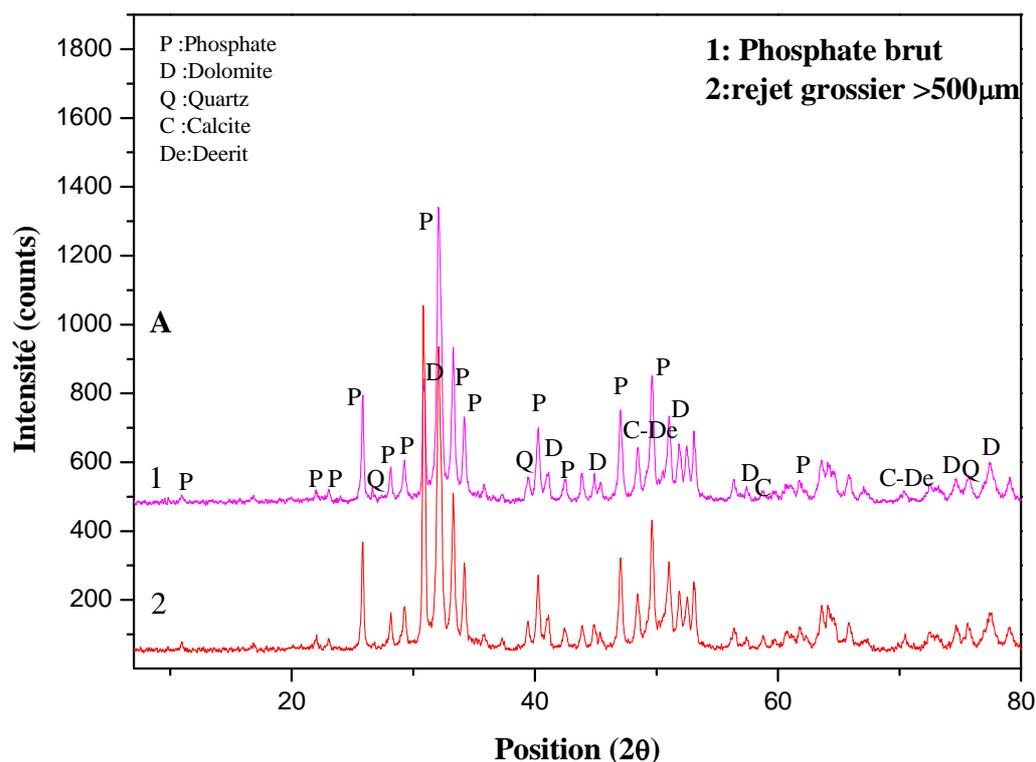


Figure IV.5: Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et du rejet grossier (>500µm).

IV.2.4. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge est effectuée sur des pastilles d'échantillons de phosphate brut, classe fine, classe intermédiaire et rejets (<40µm et >500µm) préalablement broyés (< 125µm) dans KBr (3 mg de l'échantillon dans 97mg de KBr). Les résultats obtenus ont mis en évidence plusieurs bandes principales attribuées aux éléments phosphates et aux carbonates. Les bandes caractéristiques des espèces minéralogiques observées sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau IV.4: Position et identification des bandes observées par IR

Position en cm^{-1} et intensité des bandes	Identification des bandes
1047.77 (très forte)	Ions PO_4^{3-}
568.52 (moyenne)	Groupement ester phosphorique PO_4^{2-}
1434(forte)	Carbonate (ions CO_3^{2-} apatitique)
1627 et 872.5 (faible)	Endogangue carbonatée
3433(forte)	Groupement OH
2500(faible)	Elongation C-H

Les résultats représentés par les figures IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9, IV.10 ainsi que l'annexe 04 ont mis en évidence plusieurs bandes principales attribuées aux phosphates et aux carbonates dans les classes fine et intermédiaire ainsi que les rejets ($< 40\mu\text{m}$ et $>500\mu\text{m}$). D'après ces résultats, on remarque que l'intensité des pics caractéristiques des éléments phosphatés (à 1047.77 et à 568.52 cm^{-1}) est nettement marquée dans les rejets grossier (FG) et intermédiaire (FI) par rapport au phosphate brut, la fraction fine (FF) ainsi que les rejets fins ($< 40 \mu\text{m}$), confirmés par l'analyse chimique.

En revanche, les bandes de vibrations, attribuées aux ions CO_3^{2-} situées respectivement à 1434 (carbonate apatitique), 872.5 et 1627 cm^{-1} (carbonate de gangue) sont beaucoup plus intenses dans la fraction intermédiaire (FI) et la fraction grossière cela est du à l'importance des carbonates sous la forme de calcite et de dolomite).

L'apparition de faibles pics entre 2500 et 2600 cm^{-1} dans le spectre caractéristiques du brut, de la fraction fine et des rejets fins qui sont attribués à l'élongation de la liaison C-H et O-H lié probablement aux hydrocarbures constituant la matière organique contenue principalement dans les fractions fines (support préféré des matières organiques)

La bande large observée à 3433 cm^{-1} , est attribuée au groupement OH, dans les différents échantillons analysés. Son intensité est relativement importante dans les classes fine et grossière que dans les rejets ($<40\mu\text{m}$ et $>500\mu\text{m}$). Ceci est lié probablement à l'eau de constitution sous différentes formes minéralogiques ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ou alors à la présence d'hydroxylapatite en fortes proportions.

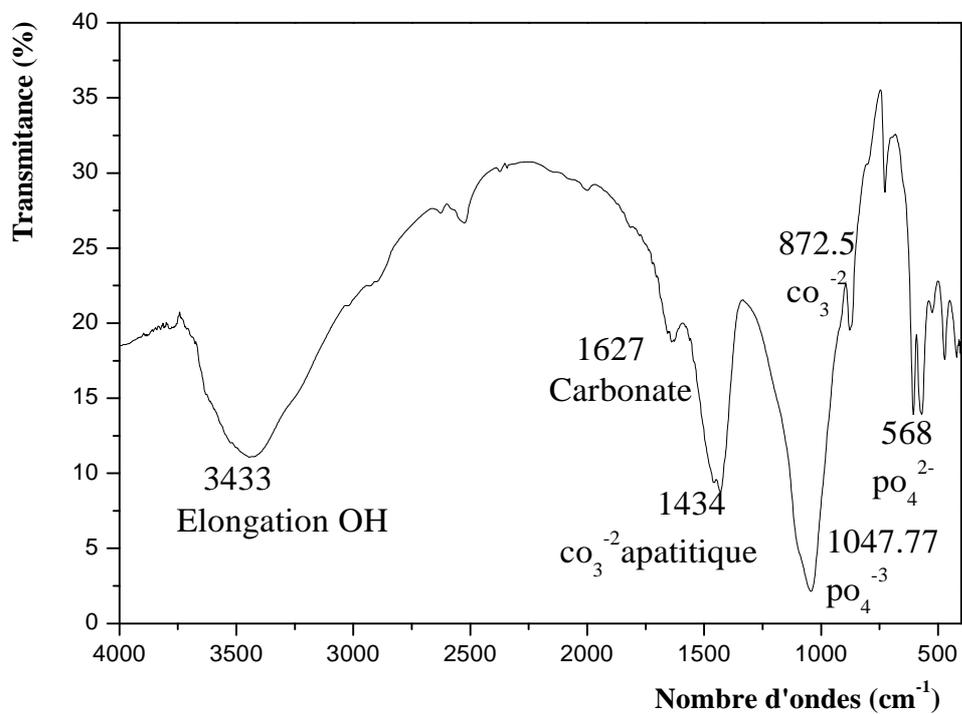


Figure IV.6: Spectre infrarouge du phosphate brut.

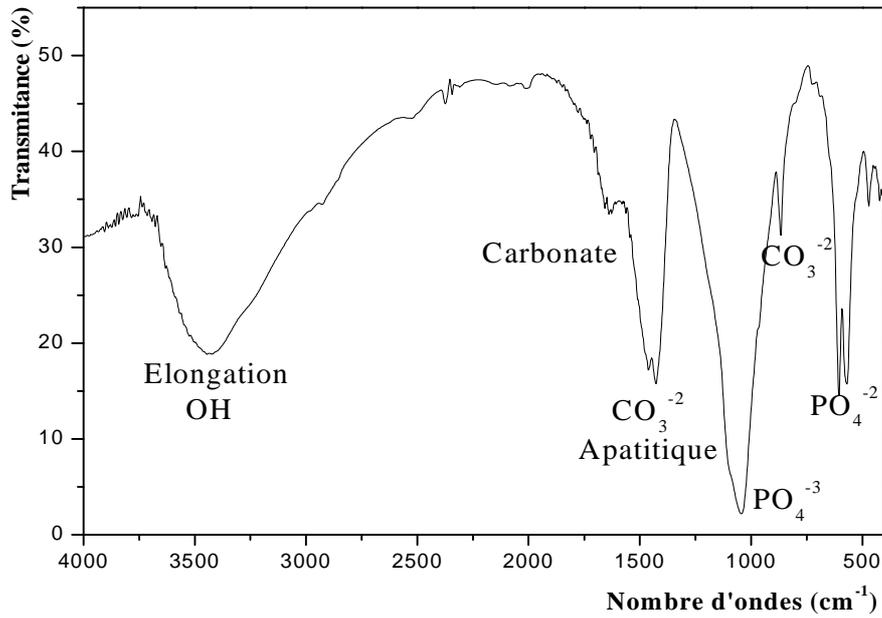


Figure IV.7 : Spectre infrarouge de phosphate de la classe intermédiaire (FI).

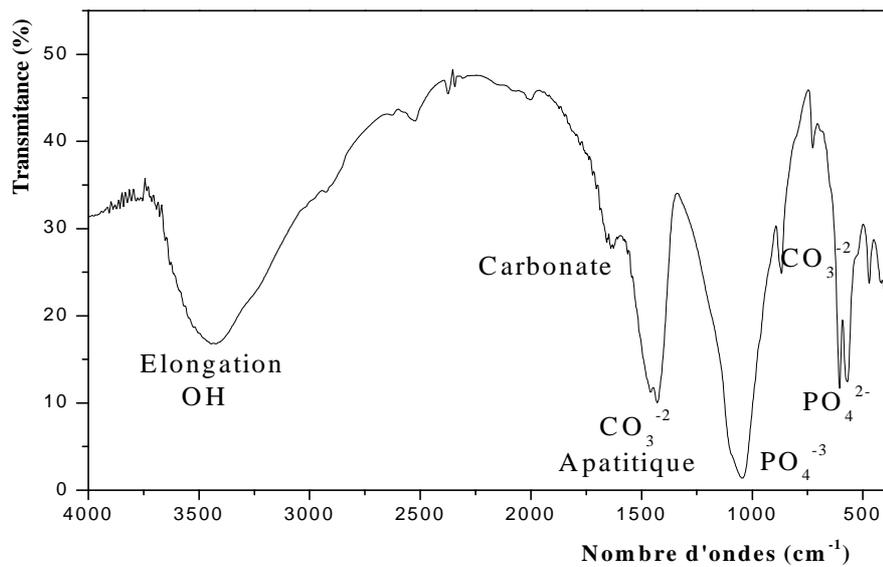


Figure IV.8 : Spectre infrarouge de phosphate de la classe fine (FF).

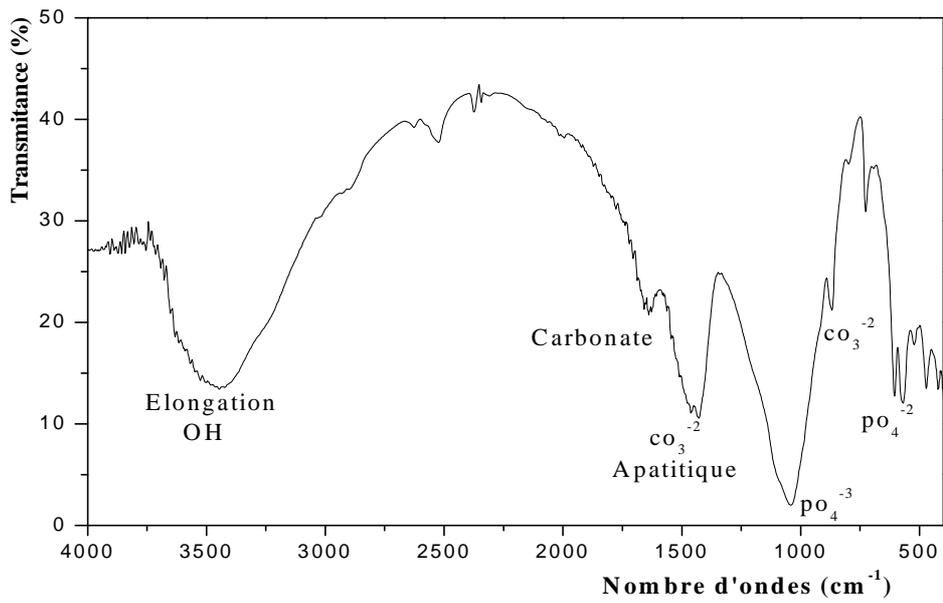


Figure IV.9 : Spectre infrarouge du rejet fin de phosphate (RF < 40μm).

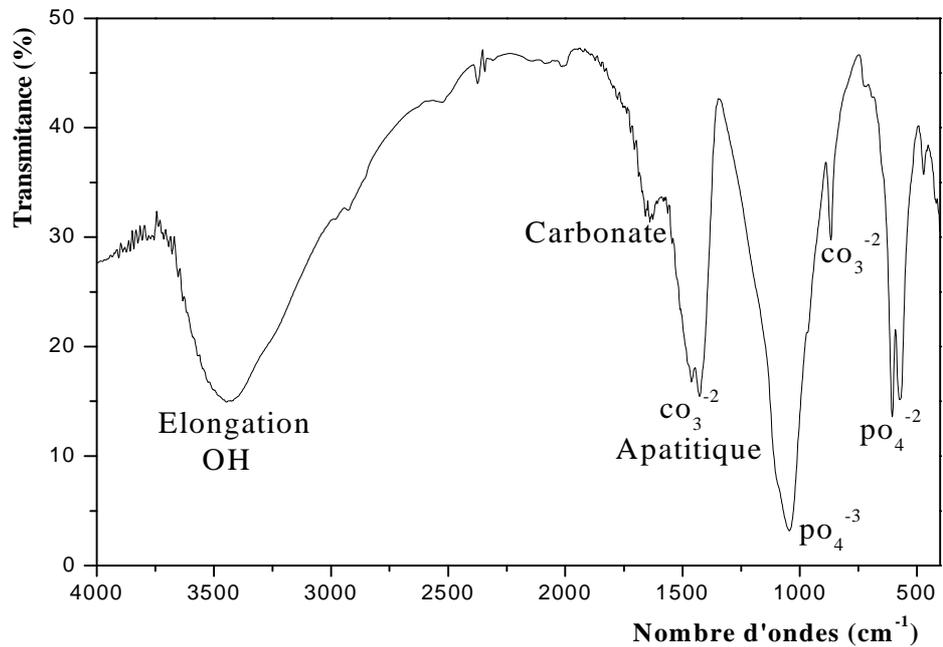


Figure IV.10 : Spectre infrarouge du rejet grossier de phosphate (RG > 500μm).

IV.2.5.Mesure de surface spécifique

La mesure de surface spécifique par la technique B.E.T a été effectuée sur l'échantillon brut (< 2 mm), préalablement séché. La faible valeur obtenue de 15.05 m²/g confirme la nécessité de traitement de minerai pour augmenter sa réactivité durant les différents techniques d'enrichissement envisageable (exemple d'un traitement dimensionnel par broyage ou thermique par calcination ou chimique par attaque acide, etc....).

CHAPITRE V : ENRICHISSEMENT PAR FLOTTATION INVERSE DU MINERAI DE PHOSPHATE DE KEF ES SENNOUN

V.1. Introduction

Diverses études ont été réalisées pour tenter de valoriser les minerais à gangue carbonatée par une voie autre que la calcination, technique grosse consommatrice d'énergie. Ceci a conduit à chercher le développement d'autres procédés, parmi lesquels la technique de flottation occupe une place privilégiée dans l'industrie minière en raison de sa façon de séparer aisément les carbonates et les éléments phosphates [01].

La plupart des procédés utilisés pour le traitement des minerais de phosphates sédimentaires à gangue carbonatée sont basés sur la flottation inverse de pulpes soigneusement déschlamées. Cette technique consiste en une flottation des carbonates par un collecteur conventionnel, associée à la dépression sélective des particules phosphatées [01].

V.2. Enrichissement du minerai de phosphate par flottation inverse

V.2.1. Le protocole expérimental

V.2.1.1. Préparation de la pulpe

La pulpe doit être préparée adéquatement en fonction des substances à concentrer. La préparation repose essentiellement sur la dispersion des particules à l'aide d'agents dispersants. Cette préparation consiste à combiner le minerai à l'eau pour former une pulpe à 25% de solide. Cette dernière est soumise à une opération d'attrition afin de détacher les particules fines qui adhèrent aux grosses particules les unes contre les autres. Elle permet de libérer les surfaces de la couche d'oxydation qui peut les enrober.

V.2.1.2. Essais d'attrition

Les essais d'attrition ont été réalisés, en préalable aux essais de flottation, pour éliminer les revêtements argileux et siliceux des grains de phosphates et de diminuer la teneur en MgO des particules de dolomite. Ces essais ont été effectués sur les fractions granulométriques (-500+250 μ m) et (-250+40 μ m). Les produits attritionnés obtenus sont soigneusement déschlamés par voie humide, sur des tamis vibrants de 250 μ m pour la fraction granulométrique (-500+250 μ m) et 40 μ m pour la fraction granulométrique (-

250+40 μ m) pour éviter la consommation élevée de collecteur requis pour la flottation. Les résultats d'attrition ont été obtenus avec les conditions opératoires suivantes :

a) La classe intermédiaire

- ❖ Taux du solide : 25 %
- ❖ Vitesse d'agitation : 1100 tr/ mn
- ❖ Temps de conditionnement : 30 mn.

b) La classe fine :

- ❖ Taux du solide : 25 %
- ❖ Vitesse d'agitation : 1100 tr/ mn
- ❖ Temps de conditionnement : 15 mn

Les résultats d'attrition obtenus pour les deux classes granulométriques de phosphates étudiés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V.1: Essais d'attrition des deux classes fine et intermédiaire.

Echantillon	La masse de l'échantillon (g)		Rendement pondéral (%)
	Avant attrition	Après attrition	
Classe fine [-250 +40 μm]	2438.34	2177.07	89.28
Classe intermédiaire [-500 +250μm]	2709.68	2474.56	91.32

D'après ces résultats, le rendement en attrition de la classe intermédiaire (91.32%) et plus important que celui de la classe fine (89.28%). Ceci est lié probablement à l'abondance du ciment dolomitique, carbonaté, dans les fractions fines.

V.2.1.3. Réactifs de flottation

Le choix de réactif est particulièrement motivé par l'aspect technique et économique d'une part et par l'aptitude à l'enrichissement efficace et sélectif d'autre part. Le procédé de flottation effectué au laboratoire a été réalisé pour un réactif dont les dosages sont mentionnés dans le tableau Suivant :

Tableau V.2: Dosages de réactifs de flottation utilisés.

Les réactifs	Formules chimiques	Quantité (g/t)
Acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	2500
Tartrate de sodium potassium	$KNaC_4H_4O_6, 4H_2O$	1200
Ethanol	C_2H_6O	800
Soude	$NaOH$	50

V.2.1.4. le Procède de flottation inverse

Les essais de flottation inverse sur ce type de minerais de Kef Es Sennoun ont été réalisés sur les fractions attritionnées (-250+40 μ m) et (-500+250 μ m) dans une cellule de flottation type Motso Minérale industries, inc Darville, PA U.S.A disponible au laboratoire de Technologie des Matériaux (LTM). Cette cellule est constituée d'un réservoir muni de deux axes d'agitation sur lesquels sont fixées deux hélices. La vitesse de rotation des axes est très élevée afin d'assurer une agitation intense.

Le conditionnement de la flottation se fait en pulpe à 10 % de solide. La température de la pulpe en flottation est maintenue généralement constante à 25 °C. Les éléments phosphatés sont déprimés (tartrate de K et Na) en opérant à pH basique, ainsi que la gangue carbonatée est flottée par un collecteur à base d'acide gras et dérivés (acide oléique...).

Après conditionnement, la suspension est introduite dans la cellule qui est alimentée par le bas avec de l'air. Une mousse chargée de carbonates est récupérée par débordement dans le haut de la cellule. Les produits obtenus, le flottant et le coulant, constituent respectivement le rejet carbonaté et le concentré de phosphate.

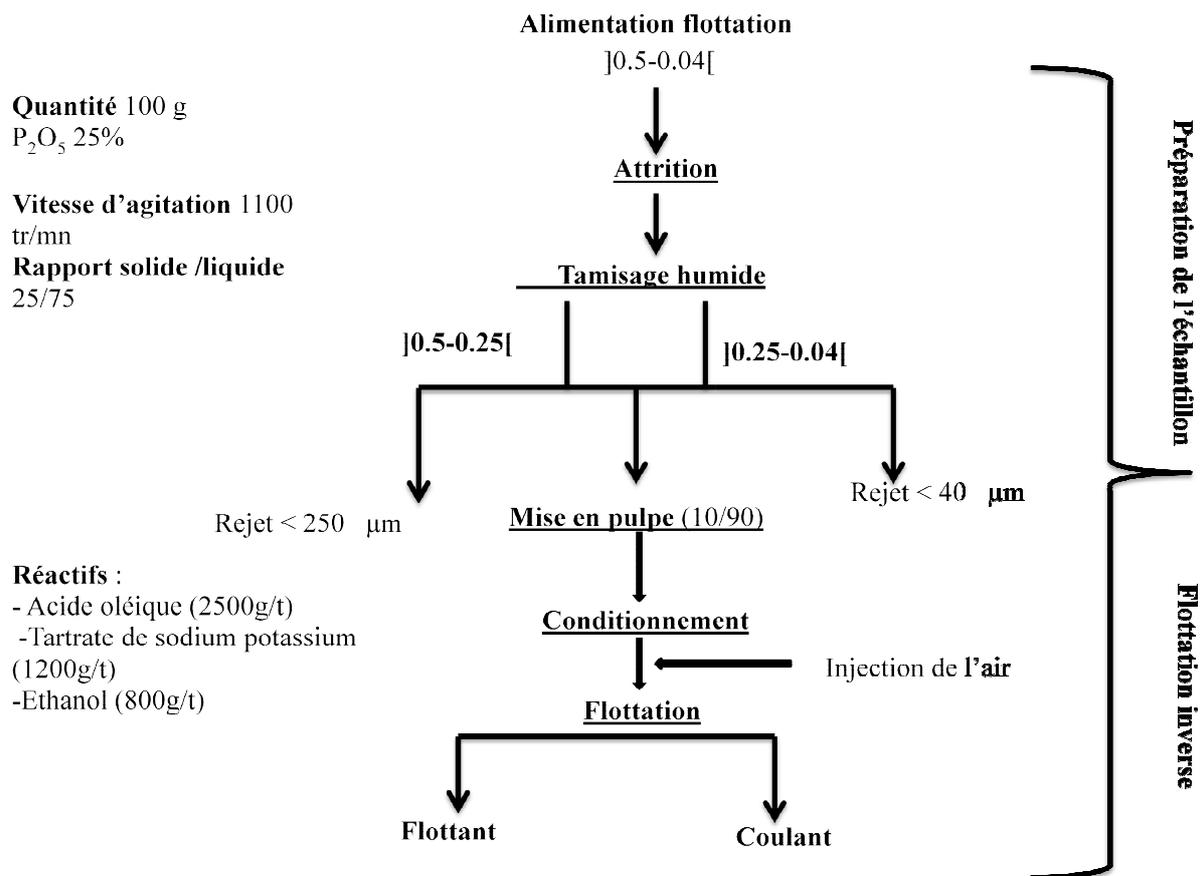


Figure V.1. Protocole expérimental de la flottation inverse de minerai de Kef Es Sennoun[17].

V.2.1.5. Résultats des essais de la flottation inverse

1) Optimisation du temps de conditionnement

Les résultats obtenus des essais de flottation inverse (tableaux V.3) pour les deux classes étudiées fine et intermédiaire ainsi que les taux pondéraux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés pour les différents temps de conditionnement ont été obtenus avec les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Temps de flottation : 5min ;
- ❖ pH ajusté à 8.5 ;
- ❖ Collecteur : Acide oléique : 2500g/t ;
- ❖ Déprimant : Tartrate de sodium potassium (1200g/t);
- ❖ Moussant : Ethanol (800g/t) ;
- ❖ Soude : (50g/t).

Tableau V.3 : Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différents temps de conditionnement (t_c).

Temps de conditionnement t_c (mn)	Produits	Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
2.5	Flottant	43.01	43.01	56.55
	Coulant	55.99	55.99	
5	Flottant	14.02	14.02	85.88
	Coulant	85.28	85.28	
<u>7.5</u>	Flottant	16.07	16.07	<u>94.04</u>
	Coulant	<u>83.10</u>	83.10	
10	Flottant	06.44	06.44	93.54
	Coulant	93.26	93.26	

Tableau V.4 : Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différents temps de conditionnements (t_c)

Temps de conditionnement t_c (mn)	Produits	Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
<u>2.5</u>	Flottant	3.97	3.97	<u>95.99</u>
	Coulant	<u>95.26</u>	95.26	
5	Flottant	5.8	5.8	94.18
	Coulant	93.9	93.9	
7.5	Flottant	9.44	9.44	90.52
	Coulant	90.15	90.15	
10	Flottant	6.08	6.08	93.87
	Coulant	93.21	93.21	

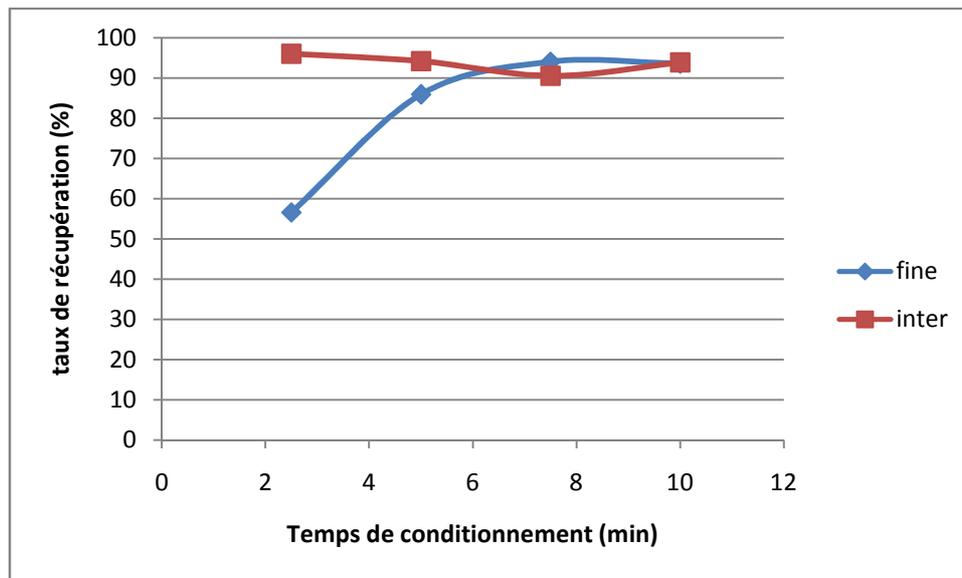


Figure V.2: Variation du taux de récupération en fonction du temps de conditionnement

La courbe de récupération en particules fines et intermédiaires représentée par la figure ci-dessus montre l'augmentation de la récupération en fine quand le temps de conditionnement augmente pour se stabiliser après 7.5 mn. Contrairement aux particules de tailles intermédiaires dont la récupération atteint rapidement le maximum juste après 2.5 mn de conditionnement.

2) Optimisation du temps de flottation

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de flottation trouvés pour les deux classes étudiées fine et intermédiaire ainsi que les taux pondéraux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés pour les différents temps de flottation qui ont été obtenus avec les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Temps de conditionnement : 7.5min ;
- ❖ pH ajusté à 8.5 ;
- ❖ Acide oléique : 2500g/t ;
- ❖ Tartrate de sodium potassium: 1200g/t;
- ❖ Ethanol : 800g/t.
- ❖ Soude: 50g/t

Tableau V.5 : Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différents temps de flottation (t_f)

Temps de flottation (mn)	Produits	Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
4	Flottant	10.91	10.91	88.87
	Coulant	87.13	87.13	
<u>6</u>	Flottant	10.3	10.3	<u>89.63</u>
	Coulant	<u>89.05</u>	89.05	
8	Flottant	15.3	15.3	84.29
	Coulant	82.1	82.1	
10	Flottant	22.34	22.04	77.46
	Coulant	76.78	76.78	

Tableau V.6: Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différents temps de flottation (t_f).

Temps de flottation (mn)	Produits	Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
4	Flottant	11.84	11.84	87.79
	Coulant	85.13	85.13	
6	Flottant	8.89	8.89	91.07
	Coulant	90.70	90.70	
<u>8</u>	Flottant	6.07	6.07	<u>93.87</u>
	Coulant	<u>93.03</u>	93.03	
10	Flottant	8.52	8.52	91.43
	Coulant	90.92	90.92	

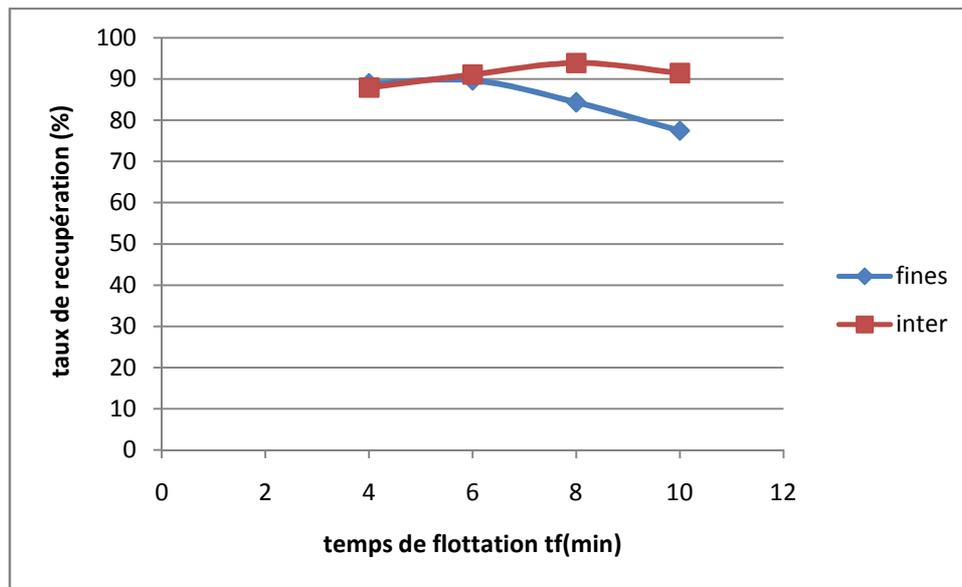


Figure V.3: Variation du taux de récupération en fonction du temps de flottation

D'après la courbe de récupération des fractions fines et intermédiaires représentée par la figure V.3, on constate l'augmentation de la récupération en particules de tailles intermédiaires quand le temps de flottation augmente jusqu'à atteindre une valeur optimale $t_f = 8$ min puis une diminution au delà de cette dernière. Contrairement aux particules fines dont la récupération initialement se stabilise ensuite elle diminue après 6min de flottation.

3) Optimisation pH

Les résultats de flottation obtenus pour les deux classes étudiées fine et intermédiaire ainsi que les taux pondéraux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés pour les différentes valeurs du pH sont rassemblés dans le tableau ci-joint, obtenus avec les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Temps de conditionnement : 7.5min ;
- ❖ Temps de flottation : 5min ;
- ❖ Acide oléique : 2500g/t ;
- ❖ Tartrate de sodium potassium :1200g/t;
- ❖ Ethanol : 800g/t ;
- ❖ Soude: 50g/t ;

Tableau V.7 : Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différents pH.

pH	Produits	Quantité(g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
6	Flottant	78.3	78.3	19.28
	Coulant	18.7	18.7	
7.5	Flottant	9.1	9.1	90.06
	Coulant	82.5	82.5	
9	Flottant	8.5	8.5	<u>91.30</u>
	Coulant	<u>89.2</u>	89.2	
10.5	Flottant	10.5	10.5	89.04
	Coulant	85.39	85.39	

Tableau V.8 : Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différents pH.

pH	Produits	Classe intermédiaire		
		Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
6	Flottant	81.1	81.1	17.07
	Coulant	16.7	16.7	
7.5	Flottant	72.3	72.3	24.61
	Coulant	23.6	23.6	
9	Flottant	9.43	81.1	<u>90.45</u>
	Coulant	<u>89.37</u>	16.7	
10.5	Flottant	7.48	7.48	90.09
	Coulant	91.72	91.72	

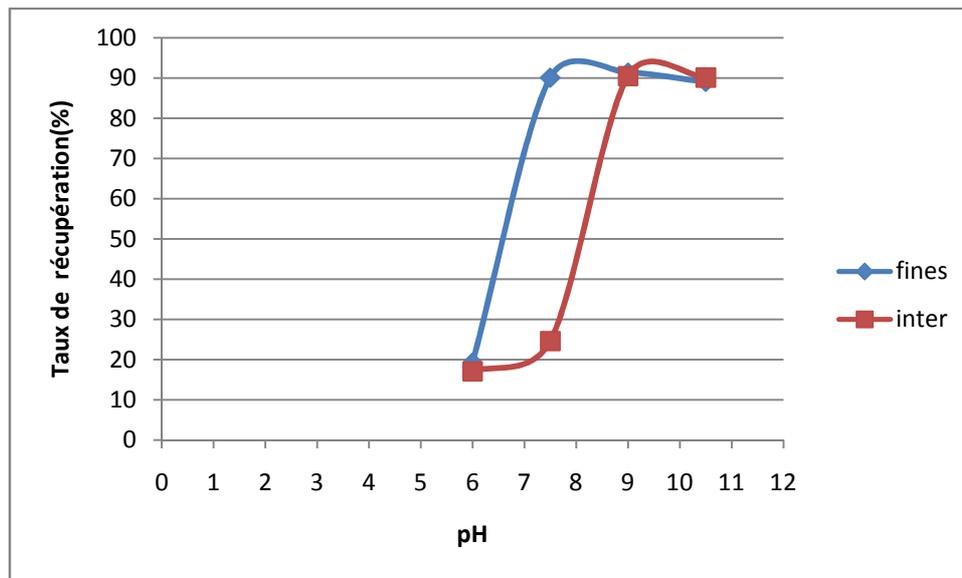


Figure V.4 : Variation du taux de récupération en fonction du pH.

A partir de la courbe de récupération des classes fines et intermédiaires indiquée par la figure ci-dessus. On remarque l'accroissement de la récupération en particules fine quand le pH du milieu accroît puis une rechute au delà du pH=7,5. Réciproquement aux particules de taille intermédiaire dont la récupération atteint rapidement le maximum pH=9.

4) optimisation de la quantité du collecteur (acide oléique)

Le tableau ci-dessous illustre les résultats de flottation correspondants aux deux classes étudiés fine et intermédiaire ainsi que les taux pondéraux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés pour différentes masses d'acide oléique (collecteur). C'est produits ont été obtenus avec les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Temps de conditionnement : 7.5min ;
- ❖ Temps de flottation : 5min ;
- ❖ Ph ajusté à 8.5 ;
- ❖ Tartrate de sodium potassium: 1200g/t;
- ❖ Ethanol : 800g/t ;
- ❖ Soude: 50g/t.

Tableau V.9 : Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe fine de minerai de phosphate pour différentes quantités de collecteur acide oléique ($Q_{(a.o)}$)

Quantité de collecteur d'acide oléique (g/t)	Produits	Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
1500	Flottant	11.7	11.7	87.93
	Coulant	85.3	85.3	
<u>2000</u>	Flottant	13.72	13.72	<u>86.21</u>
	Coulant	<u>85.79</u>	85.79	
2500	Flottant	14.57	14.57	85.37
	Coulant	85.03	85.03	
3000	Flottant	16	16	83.98
	Coulant	83.9	83.9	

Tableau V.10: Analyses pondérales des Produits de flottation de la classe intermédiaire de minerai de phosphate pour différentes quantités de collecteur acide oléique ($Q_{(a.o)}$)

Quantité de collecteur (g/t) (acide oléique)	Produits	Classe intermédiaire		
		Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Taux de récupération (%)
1500	Flottant	7.59	7.59	92.32
	Coulant	92.15	92.15	
<u>2000</u>	Flottant	4.89	4.89	<u>95.10</u>
	Coulant	<u>94.84</u>	94.84	
2500	Flottant	9.84	9.84	90.14
	Coulant	89.99	89.99	
3000	Flottant	59.38	59.38	40.46
	Coulant	40.35	40.35	

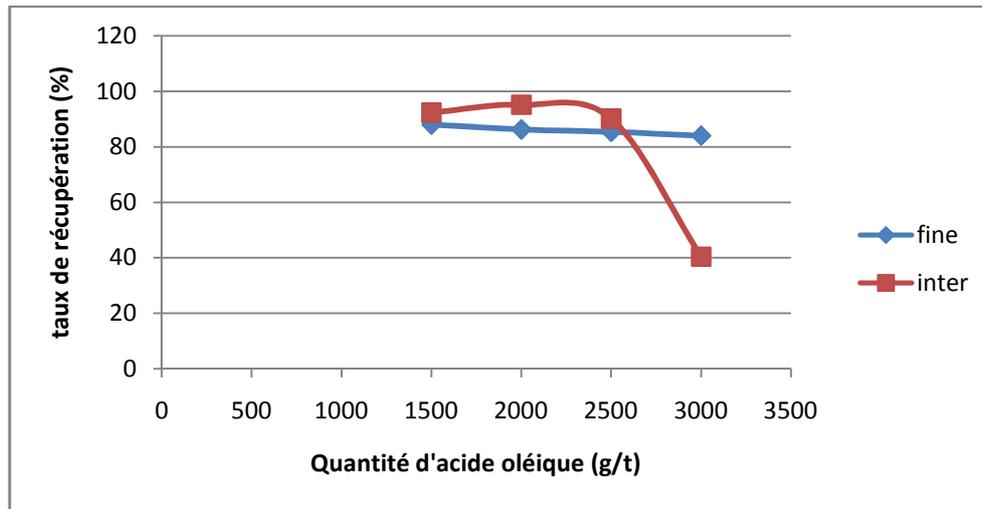


Figure V.5: Variation du taux de récupération en fonction de la quantité d'acide oléique.

La courbe de récupération en particules fines et intermédiaires représentée par la figure ci-dessus montre une légère élévation de la récupération en fine en fonction de la dose du collecteur puis une régression après $Q_{a.c}=2000\text{g/t}$. À l'inverse des particules fines dont la récupération est presque stable pour les différentes quantités d'acide oléique, ceci est lié probablement à un début de saturation des surface carbonatées [43].

➤ **Interprétation des résultats**

Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus illustrés dans les tableaux ci-dessus, que les rendements pondéraux en éléments flottés sont relativement élevés pour les classes fine que celle intermédiaire. Ceci est due au fait que l'activité de la surface des fines particules était supérieure aux particules de taille intermédiaire. Cette théorie était basée sur le principe qu'une fine particule devrait avoir une quantité supérieure d'irrégularité de surface. Cette activité de surface ferait en sorte qu'il y ait une augmentation de la solubilité, de l'hydratation et produirait une adsorption non spécifique de collecteur. Le contraire est plutôt observé dans le cas des particules intermédiaires

Le meilleur pH qui correspond à un rendement de séparation élevé pour la classe intermédiaire est pH=9 et 7.5 pour les fines. Les temps optimaux de conditionnement et de flottation enregistré pour les deux classes sont 7.5min et 6 min pour la classe fine, 2.5 min et 8 min pour la classe intermédiaire respectivement.

V.3. Caractérisations des produits de flottation

V.3.1. Analyse chimique des produits de flottation

La composition chimique ainsi que les dimensions des grains du phosphate naturel jouent un rôle important dans la détermination de sa qualité, il doit être classé selon des normes bien définies. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes :

- ❖ Spectrophotométrie : Pour le dosage de l'anhydride phosphorique.
- ❖ Volumétrie : Pour la détermination du calcium et du magnésium.

V.3.1.1. Détermination de % P_2O_5 dans les produits de flottation :

On a introduit 2.5ml de la solution d'attaque dans une fiole jaugée de 50 ml contenant déjà 12.5ml du réactif VANADO-MOLYBDIQUE et compléter au volume avec de l'eau distillée. On a effectué la mesure au spectrophotomètre à 430 nm, relever l'absorbance et calculer la concentration à l'aide de la courbe d'étalonnage (Annexe 05).

Les résultats des dosages en P_2O_5 en même temps que les rendements d'enrichissements sont rapportés par les tableaux ci-dessous à différentes conditions :

a) Influence de temps de conditionnement sur % P_2O_5

Tableau V.11: Variation du % P_2O_5 et du taux d'enrichissement en P_2O_5 dans les produits de flottation de la fraction fine pour différents temps de conditionnements.

Temps de conditionnement (mn)	Produits	% P_2O_5	Quantité P_2O_5 (g)	Rendement d'enrichissement en P_2O_5 (%)
2.5	Flottant	15,37	06.61	59.34
	Coulant	26,25	14.70	
	Alimentation	24,77	24.77	
5	Flottant	11,56	1.62	93.10
	Coulant	27,04	23.06	
	Alimentation	24,77	24.77	
<u>7.5</u>	Flottant	8,79	1.41	<u>99.84</u>
	Coulant	<u>29.76</u>	24.73	
	Alimentation	24,77	24.77	
10	Flottant	24,65	1.59	97.82
	Coulant	27,15	25.32	
	Alimentation	24,77	24.77	

Tableau V.12: Variation du % P₂O₅ et du taux d'enrichissement en P₂O₅ dans les produits de flottation de la fraction intermédiaire pour différents temps de conditionnements.

Temps de conditionnement	Produits	% P ₂ O ₅	Quantité P ₂ O ₅ (g)	Rendement d'enrichissement en P ₂ O ₅ (%)
2.5	Flottant	24.16	0.96	96.29
	Coulant	28,14	26.80	
	Alimentation	27,83	27.83	
<u>5</u>	Flottant	21.93	1.27	<u>98.09</u>
	Coulant	<u>30,21</u>	28.37	
	Alimentation	27,83	27.83	
7.5	Flottant	24,85	2.34	96.76
	Coulant	29,87	26.93	
	Alimentation	27,83	27.83	
10	Flottant	25.69	1.56	95.90
	Coulant	28,63	26.69	
	Alimentation	27,83	27.83	

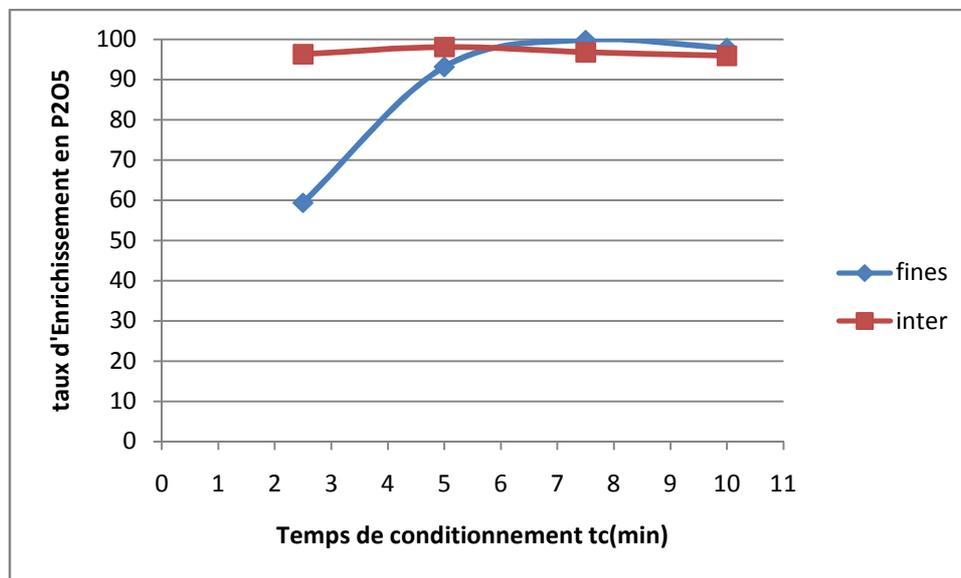


Figure V.6 : Variation du taux d'enrichissement en P₂O₅ de la fraction fine et intermédiaire en fonction de temps de conditionnement

La figure V.6 montre une augmentation marquée de taux d'enrichissement en P_2O_5 pour les particules fines [-250 +40 μm] par augmentation du temps de conditionnement pour atteindre un maximum à $t_c=8mn$. On note également une faible réduction de taux d'enrichissement après 5 minutes au niveau des particules intermédiaires [+250-500]. Certes, cette différence est due à la composition minéralogique des deux fractions et à la consommation des réactifs de flottation.

Tableau V.13 : Variation du % P_2O_5 et du taux d'enrichissement en P_2O_5 dans les produits de flottation de la fraction fine pour différents temps de flottation

Temps de flottation (min)	Produits	% P_2O_5	Quantité $P_2O_5(g)$	Rendement d'enrichissement en $P_2O_5(%)$
4	Flottant	15.65	1.70	92.32
	Coulant	26,25	22.87	
6	Flottant	14.19	1.46	<u>97.58</u>
	Coulant	<u>28,97</u>	25.80	
8	Flottant	24.17	3.69	91.52
	Coulant	27,72	22.76	
10	Flottant	25.62	5.72	85.22
	Coulant	26.81	21.11	

Tableau V.14 : Variation du % P_2O_5 et du taux d'enrichissement en P_2O_5 dans les produits de flottation de la fraction intermédiaire pour différents temps de flottation

Temps de flottation (min)	Produits	% P_2O_5	Quantité $P_2O_5(g)$	Rendement d'enrichissement en $P_2O_5(%)$
4	Flottant	23,62	2.80	87.92
	Coulant	28,74	24.47	
6	Flottant	22.85	2.03	<u>99.21</u>
	Coulant	<u>30,44</u>	27.61	
8	Flottant	23,85	1.45	98.41
	Coulant	29,44	27.38	
10	Flottant	26.07	2.22	95.01
	Coulant	29,08	26.44	

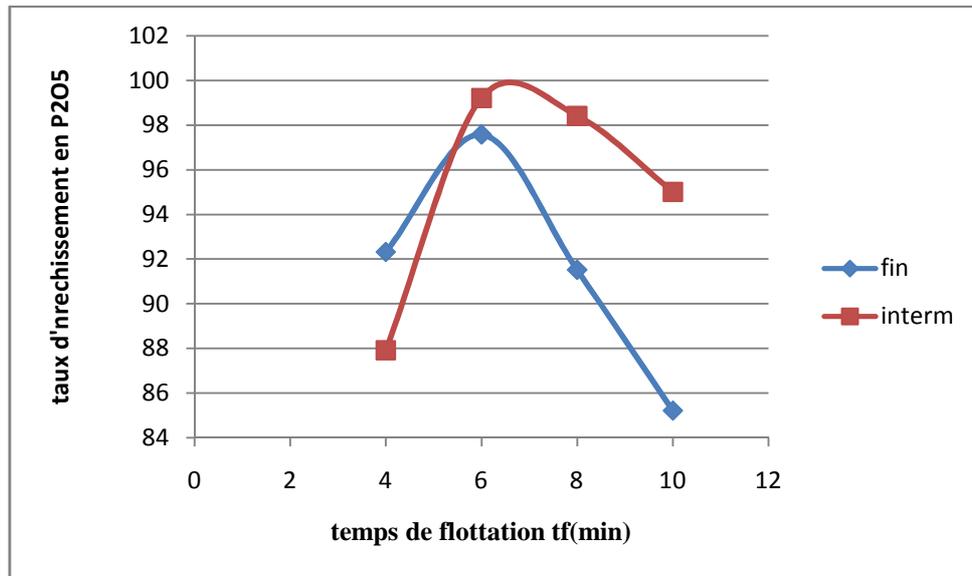


Figure V.7 : Variation du taux d'enrichissement en P_2O_5 de la fraction fine et intermédiaire en fonction de temps de flottation.

D'après la figure on remarque un accroissement du taux d'enrichissement en P_2O_5 pour la fraction fine et intermédiaire avec l'accroissement du temps de flottation pour atteindre leur maximum à $t_c=6\text{min}$, ensuite une décroissance qui est plus marqué dans la fraction fine.

Tableau V.15 : Variation du % P_2O_5 et du taux d'enrichissement en P_2O_5 dans les produits de flottation de la fraction fine en fonction du pH

pH	Produits	% P_2O_5	Quantité P_2O_5 (g)	Rendement d'enrichissement en P_2O_5 (%)
6	Flottant	20.50	16.05	18.93
	Coulant	25,11	4.69	
7.5	Flottant	16.48	1.50	88.89
	Coulant	26,70	22.02	
<u>9</u>	Flottant	14.06	1.19	<u>96.98</u>
	Coulant	<u>28,63</u>	25.54	
10.5	Flottant	21.12	2.22	95.19
	Coulant	27,61	23.58	

Tableau V.16 : Variation du % P₂O₅ et du taux d'enrichissement en P₂O₅ dans les produits de flottation de la fraction intermédiaire en fonction du pH.

pH	Produits	% P ₂ O ₅	Quantité P ₂ O ₅ (g)	Rendement d'enrichissement en P ₂ O ₅ (%)
6	Flottant	22.48	18.23	17.06
	Coulant	28,45	4.75	
7.5	Flottant	20.64	14.92	24.57
	Coulant	28,97	6.84	
9	Flottant	19.87	1.87	<u>98.85</u>
	Coulant	<u>30,78</u>	27.51	
10.5	Flottant	23.01	1.72	97.52
	Coulant	29,59	27.14	

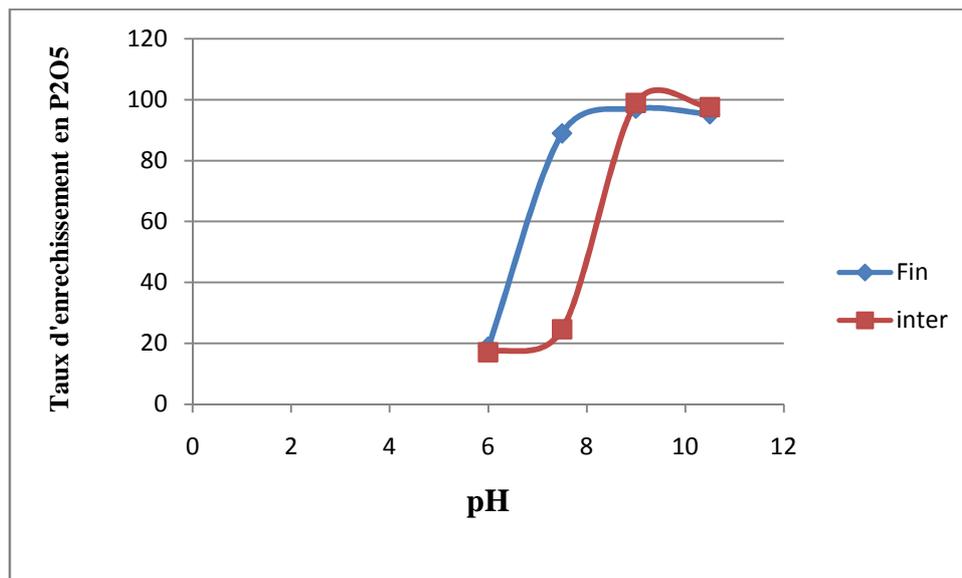


Figure V.8 : Variation de taux d'enrichissement en P₂O₅ de la fraction fine et intermédiaire en fonction de pH.

A partir de la courbe d'enrichissement en P₂O₅ des classes fines et intermédiaires indiquée par la figure ci-dessus, on remarque l'élévation de taux d'enrichissement en particules fine quand le pH du milieu s'élève puis une réduction au delà du pH=7,5. Mutuellement aux particules de taille intermédiaire dont le taux d'enrichissement en P₂O₅ atteint rapidement le maximum (pH=9).

Tableau V.17 : Variation du % P₂O₅ et du taux d'enrichissement en P₂O₅ dans produits de flottation de la fraction fine pour différents masses d'acide oléique

Quantité de collecteur (g/t)	Produits	% P ₂ O ₅	Quantité P ₂ O ₅ (g)	Rendement d'enrichissement en P ₂ O ₅ (%)
1500	Flottant	21,47	2,51	90,75
	Coulant	26,36	22,48	
2000	Flottant	16,90	2,31	94,83
	Coulant	27,38	23,49	
<u>2500</u>	Flottant	16,41	2,39	<u>98,66</u>
	Coulant	<u>28,74</u>	24,44	
3000	Flottant	24,65	3,94	87,16
	Coulant	27,72	21,59	

Tableau V.18 : Variation du % P₂O₅ et du taux d'enrichissement en P₂O₅ dans produits de flottation de la fraction intermédiaire pour différents masses d'acide oléique.

Quantité de collecteur (g/t)	Produits	% P ₂ O ₅	Quantité P ₂ O ₅ (g)	Rendement d'enrichissement en P ₂ O ₅ (%)
1500	Flottant	22,40	1,70	93,67
	Coulant	28,29	26,07	
2000	Flottant	22,09	1,08	99,32
	Coulant	29,14	27,64	
<u>2500</u>	Flottant	19,87	1,95	<u>99,89</u>
	Coulant	<u>30,89</u>	27,79	
3000	Flottant	24,85	14,75	43,15
	Coulant	29,76	12,01	

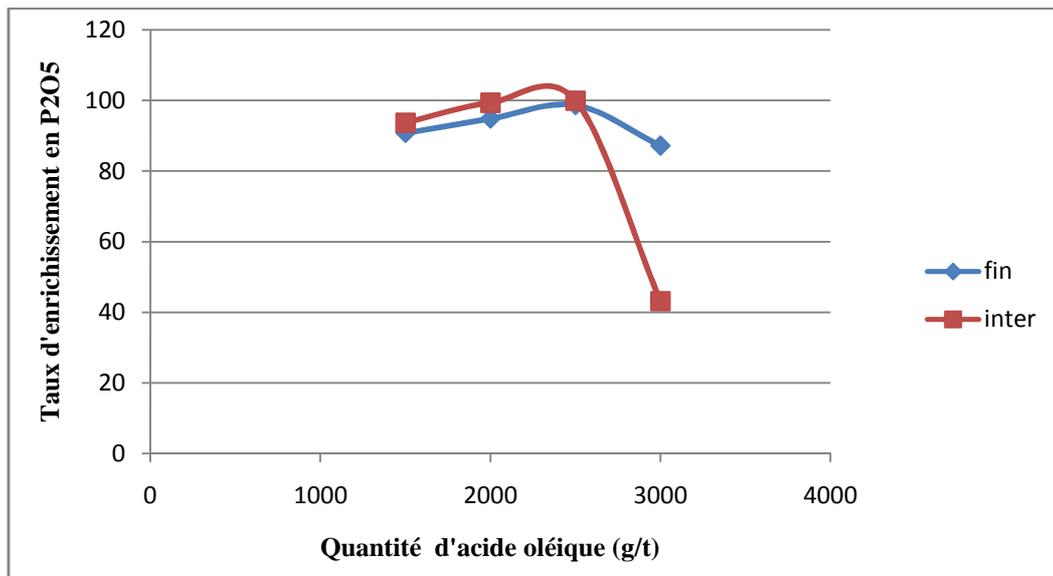


Figure V.9 : Variation du taux d'enrichissement en P₂O₅ de la fraction fine et intermédiaire en fonction de la quantité d'acide oléique.

Les courbes de taux d'enrichissement en P₂O₅ dans la fraction fine et intermédiaire représentée par la figure V.9, montre une légère élévation de taux d'enrichissement pour les particules intermédiaire en fonction de la dose du collecteur puis une régression après $Q_{a.c}=2500\text{g/t}$. On note également une faible augmentation de taux d'enrichissement puis une diminution au-delà de $Q_{a.c}=2500\text{g/t}$, au niveau des particules fine.

Il est à signaler qu'une quantité trop élevée de collecteur révèle des teneurs généralement constantes durant le processus de flottation [45].

V.3.1.2. Dosage volumétrique du calcium et du magnésium par le complexes avec élimination préalable des hydroxydes

On a prélevé 10 ml de la solution d'attaque déjà préparée pour l'analyse de P₂O₅, ajouté :

- 02ml KCN à 10 % ;
- 0 4 ml de solution tampon pH =10 ;
- 40 ml d'eau distillée ;
- 05 gouttes d'indicateur bleu de méthyle complexon ;

On a titrer avec EDTA 0.01 M jusqu'au changement de couleur du violet au bleu gris .

Les résultats des dosages en MgO + CaO obtenus pour les deux classes granulométriques des échantillons étudiés à savoir la fraction fine (FF) et la fraction intermédiaire(FI) sont portés sur l'annexe 05.

➤ **Interprétations des résultats**

L'analyse par spectrophotométrie UV, nous ont permis de déterminer les teneurs en P₂O₅ pour les différentes classe granulométriques des échantillons de phosphate étudiés à savoir la FF (-250 +40um) et FI (-500+250um) .Il ressort de ces résultats que :

- ✓ Les teneurs en P₂O₅ sont plus importantes dans la fraction intermédiaire que la fraction fine, ce qui indiquerait que la maille de libération optimal de séparation des éléments phosphatés est contenu dans la tranche granulométrique [+250-40um].
- ✓ La sélectivité des concentrés de phosphates obtenus définie par la teneur en P₂O₅ varie de la même manière que les rendements d'enrichissements en P₂O₅ en fonction des différents paramètres.
- ✓ La flottation inverse du minerai de phosphate beige donne des résultats appréciables par rapport à la concentration en éléments utile P₂O₅ de minerai brut. En effet, la teneur en P₂O₅ est passée de 26% à 31% dans le concentré. Ceci n'a pas empêché la tendance des particules phosphatées fines à flotter avec les carbonates (23% en P₂O₅ dans le flottant). Ces dernières sont riches en carbonates et en argiles et sont d'une surface spécifique plus importante donc d'une réactivité plus importante par rapport à la fraction intermédiaire ce qui nécessite donc une dépression en seconde étage avec un collecteur cationique.
- ✓ pour garantir une sélectivité en P₂O₅, suffisante avec le phosphate brut, il est suggéré l'élimination et le traitement de minerais par d'autres étapes (par exemple un broyage sélective) avant son enrichissement par flottation d'une part et d'optimiser les paramètres opératoires (t_c, t_f, pH, Q_{a.o}) d'autre part, les meilleurs résultats en P₂O₅ obtenu pour les temps de conditionnement allant de 5 à 8 mn et de 6 min pour le temps de flottation pour la fraction fine (FF) intermédiaire.
- ✓ la qualité des concentrés s'améliore beaucoup en milieu basique (pH=9) par rapport au milieu acide, puisque il permet une réduction du temps d'attachement et souvent une plus grande stabilité du collecteur ; En milieu acide, il n'y a pas flottation du quartz.
- ✓ La flottation par le collecteur acide oléique (2500 g/t) permet une séparation carbonate-apatite ou la teneur en P₂O₅ dans la classe fine et intermédiaire passe de 24.77% à 28.74% et 27.83% à 30.89 % respectivement.

L'ensemble des résultats obtenus sur le minerai de Kef Es Sennoun traité par flottation inverse a montré que pour les différentes quantités du collecteur utilisés et les différents paramètres fixés (pH du milieu, temps de conditionnement ou de flottation) la teneur obtenue en P_2O_5 ne dépasse pas les 31 % dans le concentré.

V.3.2. Analyses minéralogiques des produits de flottation

V.3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction à rayon X a été effectuée sur les échantillons de phosphate classe fine et intermédiaire (alimentation flottation) ainsi que les produits de flottation, flottant (rejets carbonatés) et coulant (concentrés de phosphates), préalablement broyés ($<100\mu\text{m}$) pour les paramètres suivants :

- ❖ temps de conditionnement : 7.5 min (classe fine) et 5min (classe intermédiaire) ;
- ❖ temps de flottation : 6min ;
- ❖ pH =9 ;
- ❖ quantité d'acide oléique : 2500g/t.

Afin d'identifier les phases minérales que constituent la poudre minérale. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes dans les figures V. (10-19).

1) Alimentation flottation (classe fine et intermédiaire).

Les diffractogrammes représentés par les figures V.10 et V.11 ont mis en principe la présence des minéraux majeurs recherches qui sont principalement : la Fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), le carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$), le carbonate fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5 \text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$) et la dolomite ($\text{CaMg} (\text{CO}_3)_2$), ainsi que des éléments mineurs tels que la calcite (CaCO_3) et le quartz (SiO_2).

Les diffractogrammes caractéristiques des échantillons qui alimentent la flottation (FF et FI) et leur brute montrent une différence appréciable en qualité et en quantité des phases minérales recherchées.

En conséquence, les raies caractéristiques des éléments phosphatés sont moins intenses dans le brut que dans l'alimentation. En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans le brut.

2) Produits de flottation (coulant et flottant)

D'après les diffractogrammes des rayons X obtenus ont remarque des différences perceptibles entre les concentrés de phosphate (coulants) et les rejets carbonatés (flottants).

En effet, la variation qualitative et quantitative des espèces minéralogiques, en particulier l'apatite et dolomite, suit parfaitement l'évolution du degré d'enrichissement.

A partir des résultats obtenu on conclut les points suivant :

- Une diminution nette de l'intensité des raies caractéristiques des carbonates (dolomite) dans les concentrés de phosphate, obtenu avec la classe fine, pour les différents paramètres et son importance dans les rejets carbonatés.
- Les résultats d'analyse minéralogique illustrés par les diffractogrammes des figures V. (12-19). montrent que le concentré (coulant) est plus riche en particules phosphatées (fluorapatite, carbonate hydroxylapatite, carbonate fluorapatite) et pauvre en carbonates, contrairement au flottant qui est principalement de la dolomite avec une faible quantité des éléments phosphatés.
- Les résultats représentés par les diffractogrammes des figures (V.12-16-18) montrent la présence des raies caractéristiques de la Montmorillonite qui est plus important dans les rejets carbonatés (flottants) que dans les concentrés (coulants).

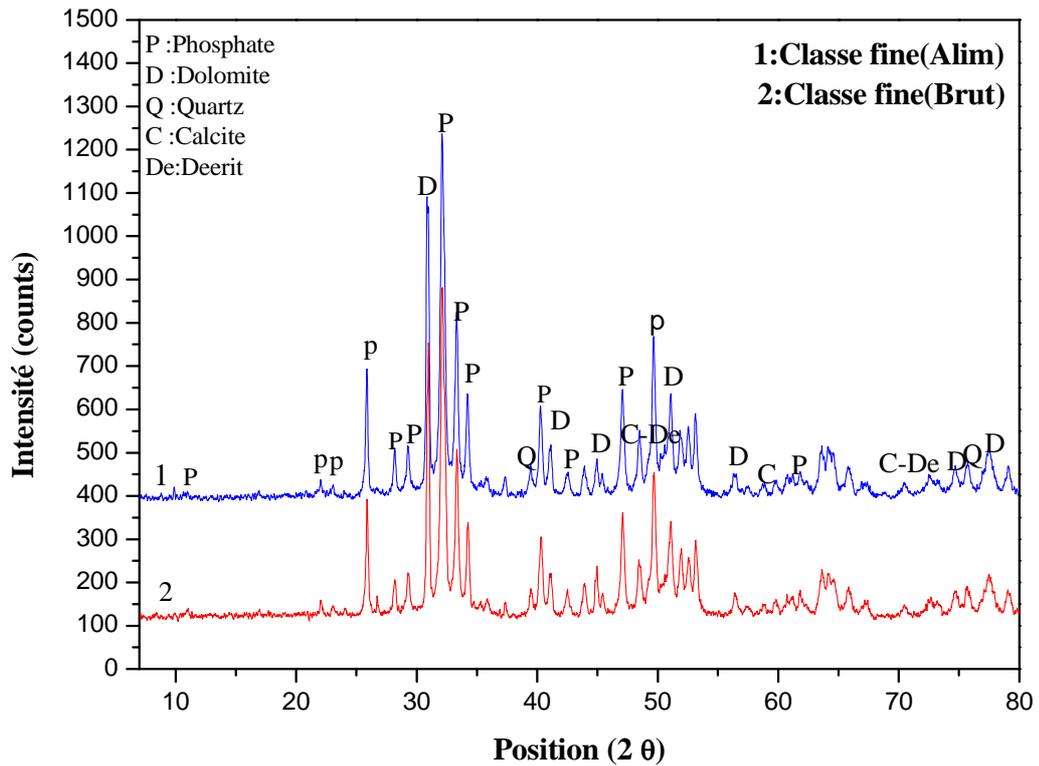


Figure V.10 : Diffractogrammes des rayons X de l'alimentation de flottation et le brut de la classe fine.

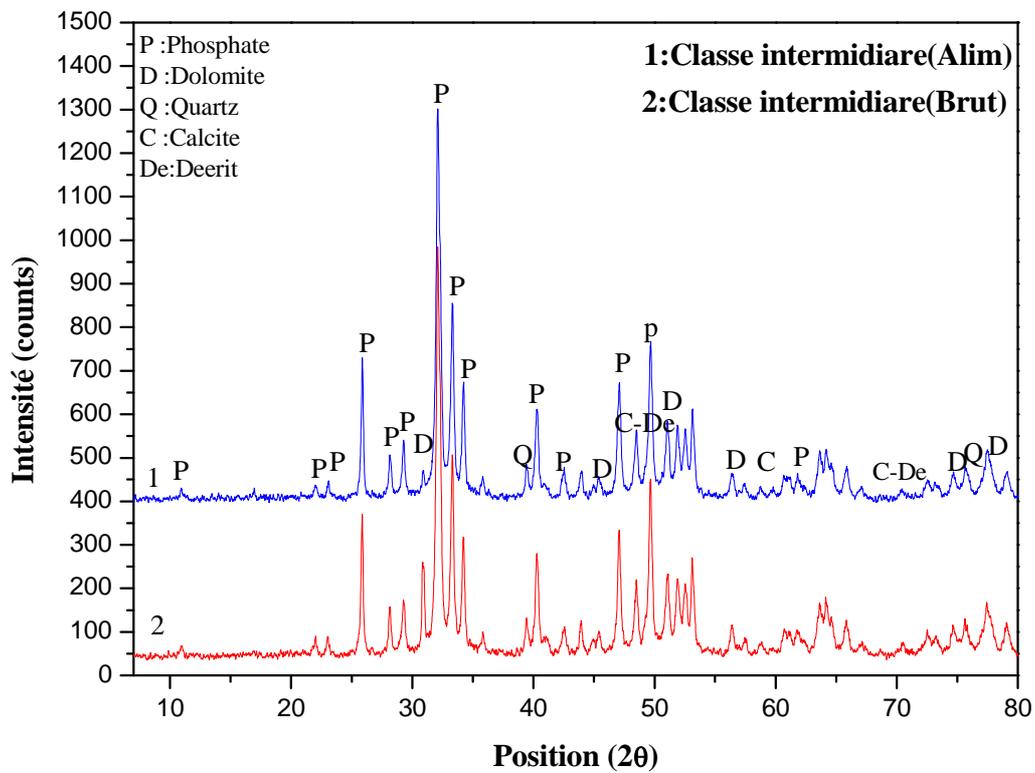


Figure V.11 : Diffractogrammes des rayons X de l'alimentation flottation et le brut de la classe intermédiaire

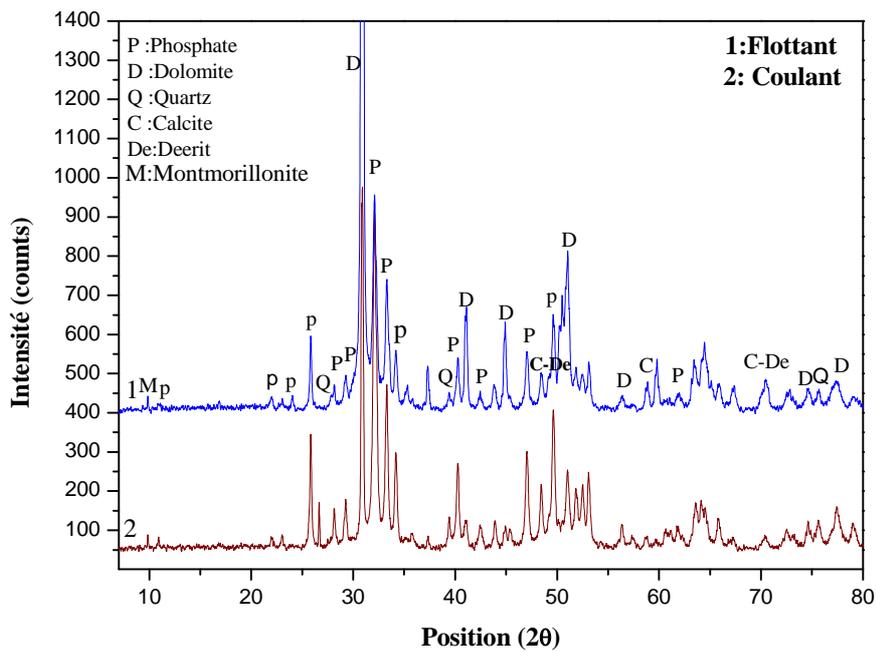


Figure V.12 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe fine).

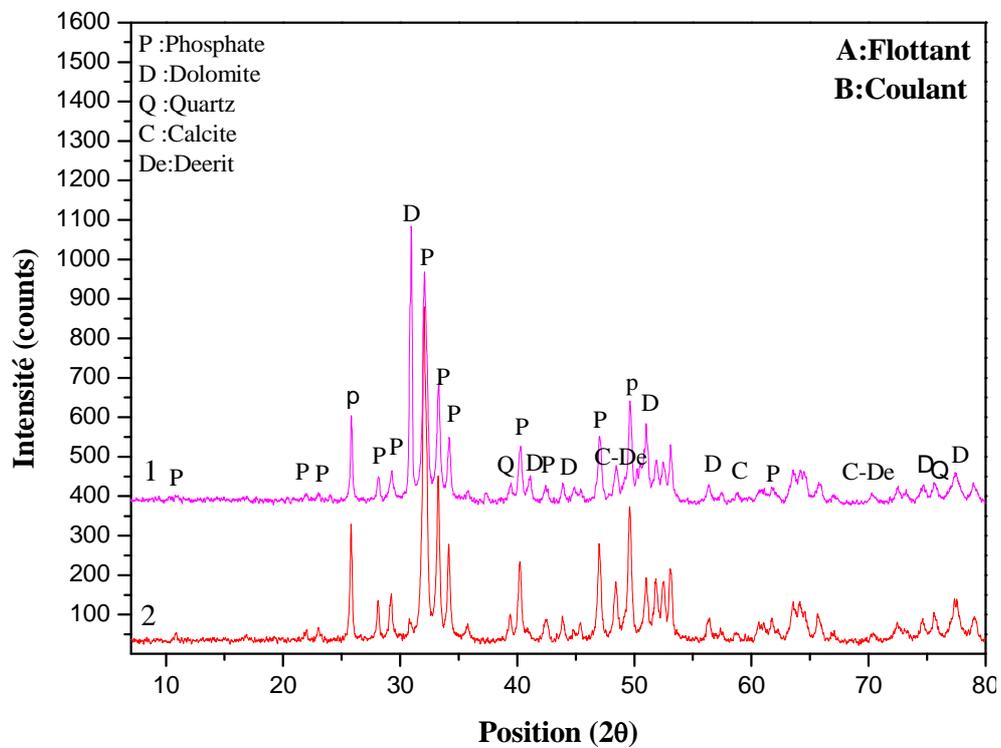


Figure V.13 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe intermédiaire).

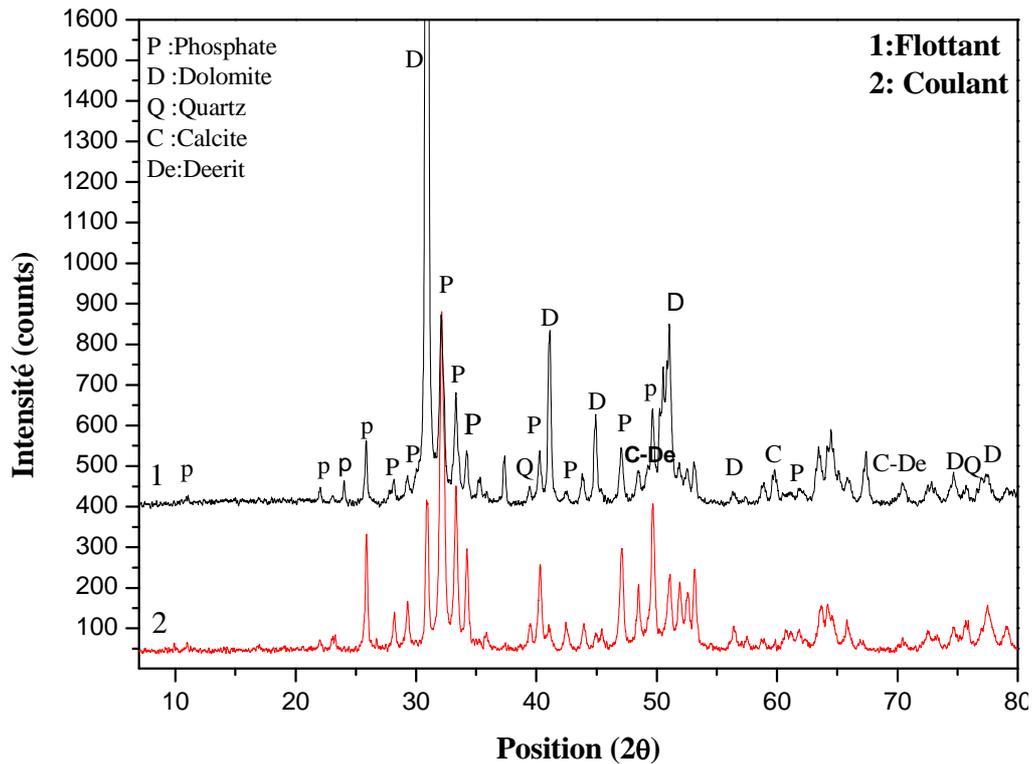


Figure V.14 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe fine).

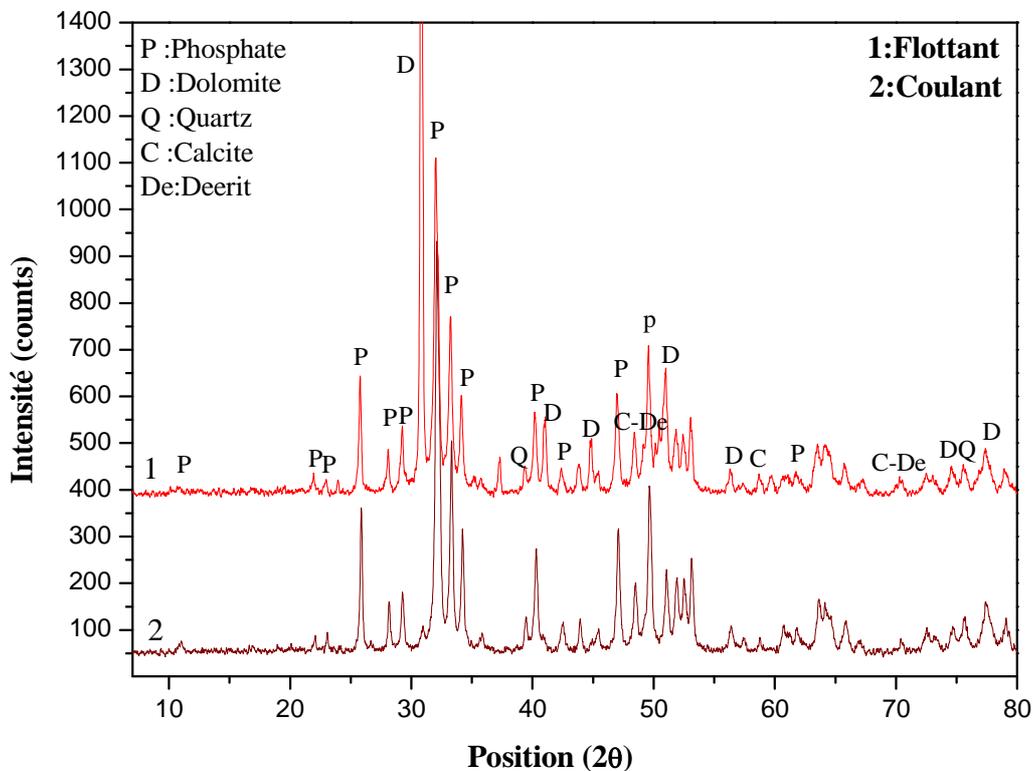


Figure V.15 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe intermédiaire).

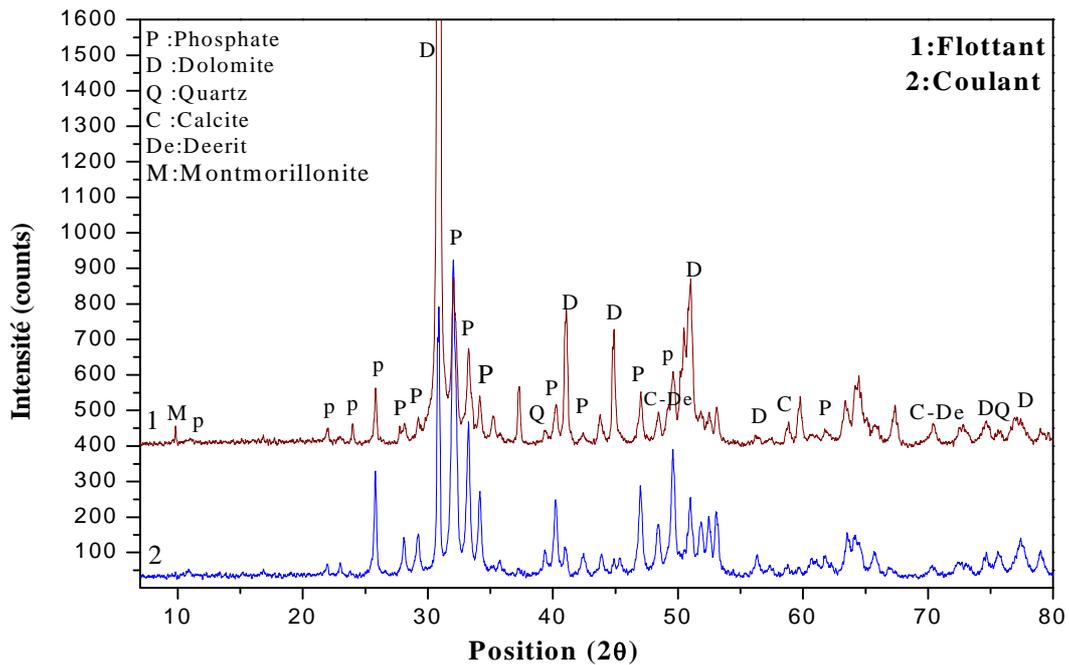


Figure V.16 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe fine).

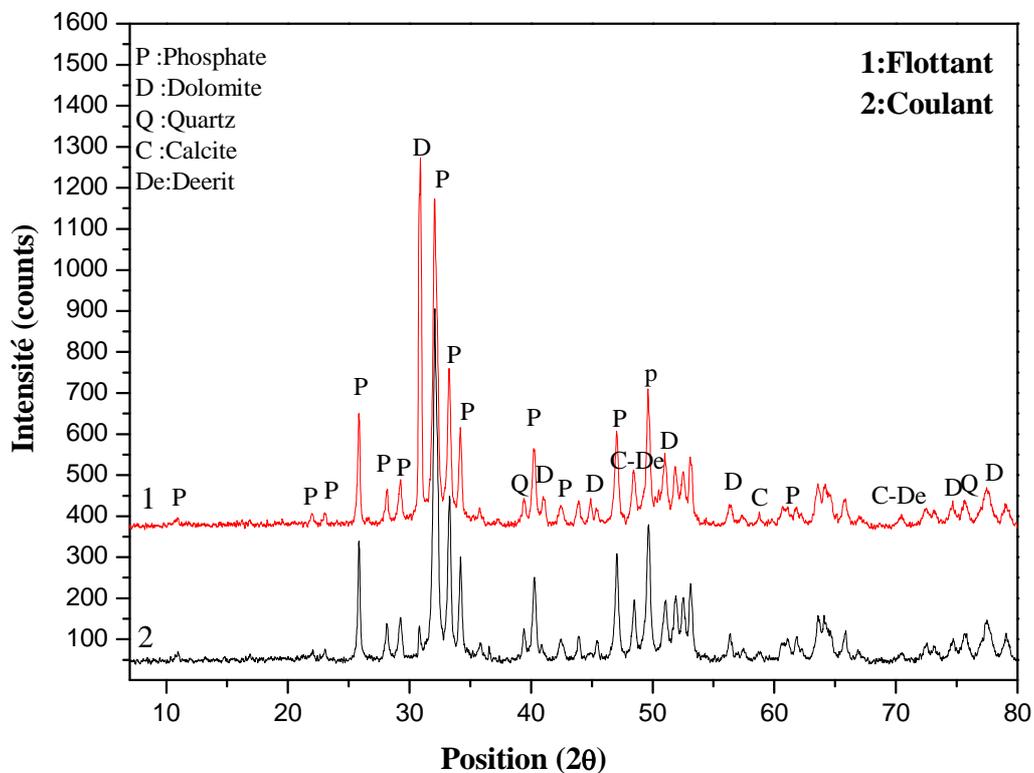


Figure V.17 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe intermédiaire).

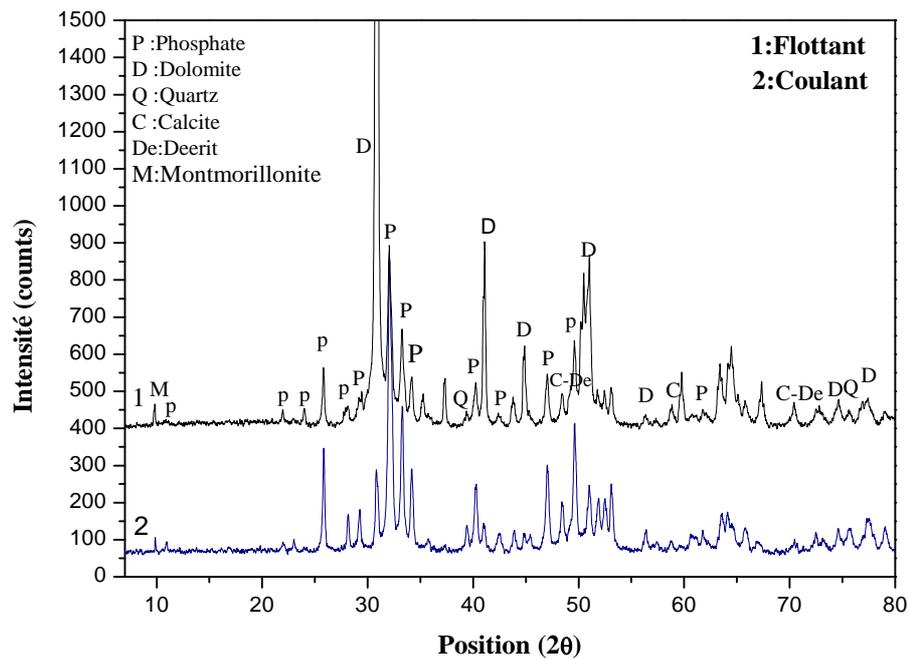


Figure V. 18: Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe fine.

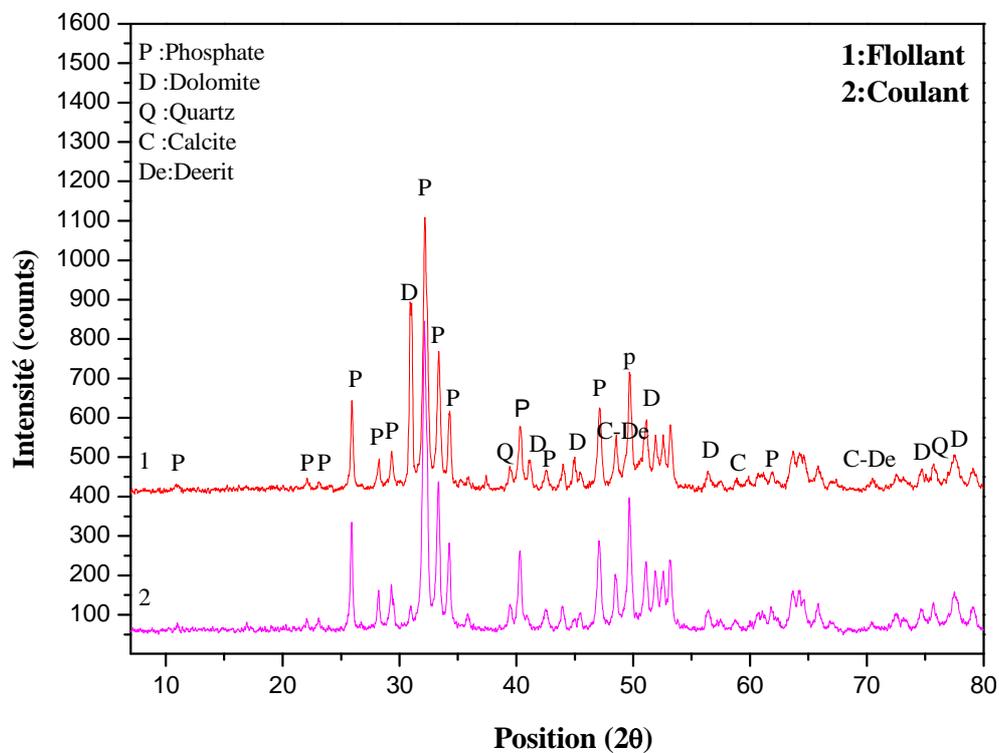


Figure V.19 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe intermédiaire.

V.3.2.2. Analyse spectrométrie infrarouge (IR)

Les analyses infrarouges sont effectuées sur les produits de flottation (coulant et flottant), préalablement broyés ($< 100\mu\text{m}$), dans le but d'appréhender l'évolution des phases minérales déprimées et flottées, en relation avec les paramètres étudiés ; les résultats d'analyse ont été obtenus avec les conditions opératoires suivants :

- ❖ temps de conditionnement : 7.5 min (classe fine) et 5min (classe intermédiaire) ;
- ❖ temps de flottation : 6min ;
- ❖ $\text{pH} = 9$;
- ❖ quantité de l'acide oléique : 2500g/t.

Les spectres infrarouges (Figures) montrent nettement des bandes principales attribuées aux éléments phosphatés et aux carbonates, en particulier :

- ❖ Des bandes larges d'une forte intensité dans le coulant que dans le flottant correspondent aux ions PO_4^{3-} et PO_4^{2-} , pics observés à 1047.77 cm^{-1} (très forte) et $603,13\text{ cm}^{-1}$ (faible) respectivement ;
- ❖ Un pic intense observé à 1429.21 cm^{-1} caractéristique de l'ion CO_3^{2-} apatitique, est beaucoup plus intense dans le cas des produits coulants et faible dans le cas des flottants ;
- ❖ Un pic à 1632.35 et 872.5 cm^{-1} (faible), caractéristique des carbonates endogènes, est plus intense dans les coulants que dans les flottants; Une large bande à 3444.76 cm^{-1} (forte) attribuée au groupement OH, plus importante dans le coulant que dans le flottant; Ceci est lié soit à l'eau de constitution sous différentes formes minéralogiques ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ou alors à la présence l'hydroxylapatite en forte proportion ;
- ❖ L'apparition de faibles pics entre 2500 et 2600 cm^{-1} dans le spectre caractéristique de la fraction fine à savoir le brut et l'alimentation qui sont attribués à l'élongation de la liaison C-H et O-H lié probablement aux hydrocarbures constituant la matière organique contenue principalement dans les fractions fines ;
- ❖ Un faible pic à 2927.89 cm^{-1} correspondant à $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, montrant l'adsorption du collecteur utilisé sur les particules phosphatées.

Dans la plupart des cas, l'intensité des pics caractéristiques des éléments phosphatés est nettement plus marquée dans les concentrés phosphatés (coulants) que dans les rejets carbonatés (flottant). En revanche, les bandes de vibrations, attribuées aux ions CO_3^{2-} sont beaucoup plus intenses dans le cas des produits flottants que dans les coulants.

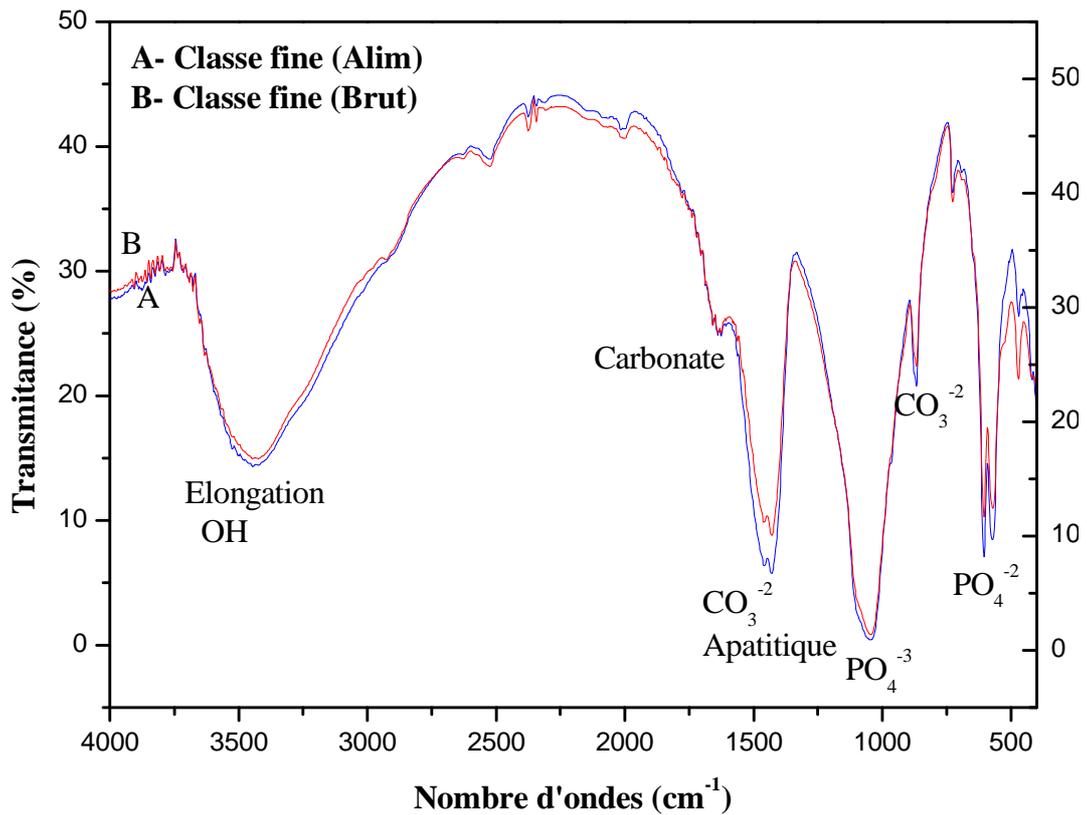


Figure V.20 : Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe fine.

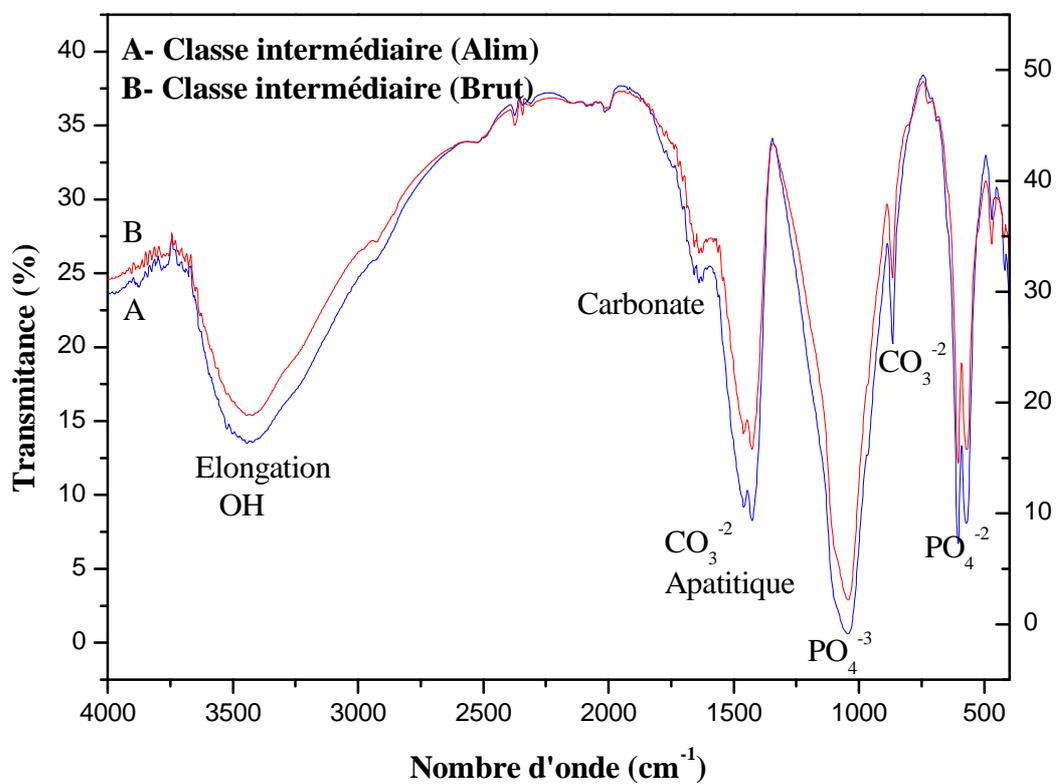


Figure V.21 : Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe intermédiaire.

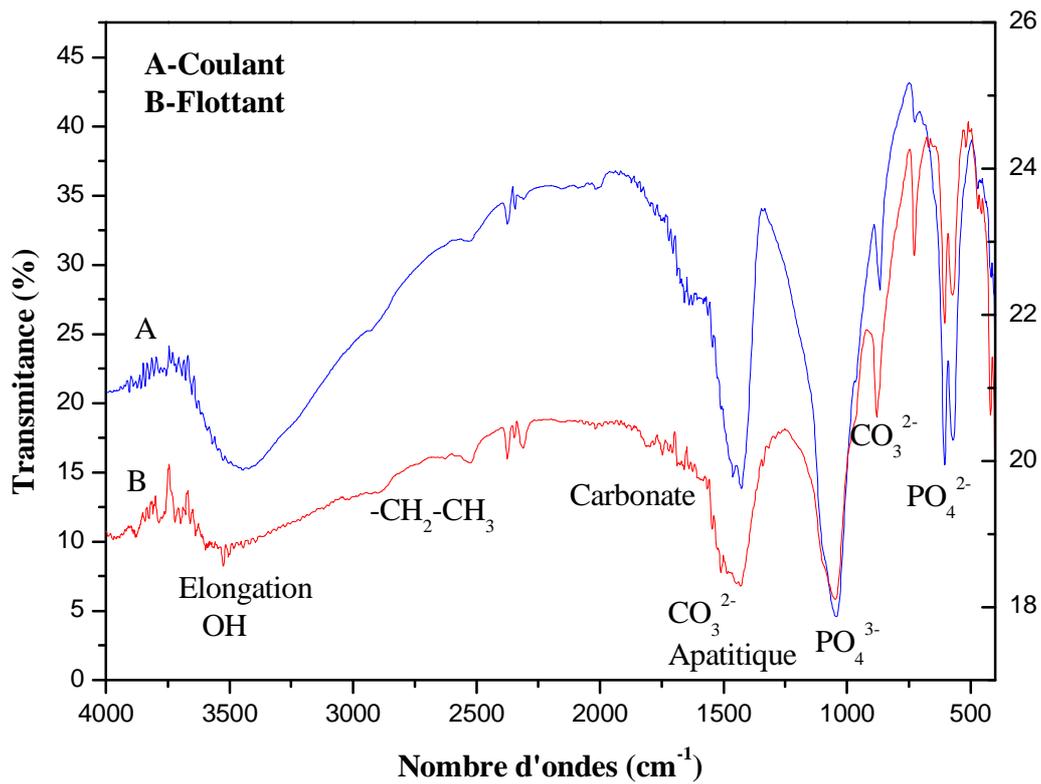


Figure V.22: Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe fine).

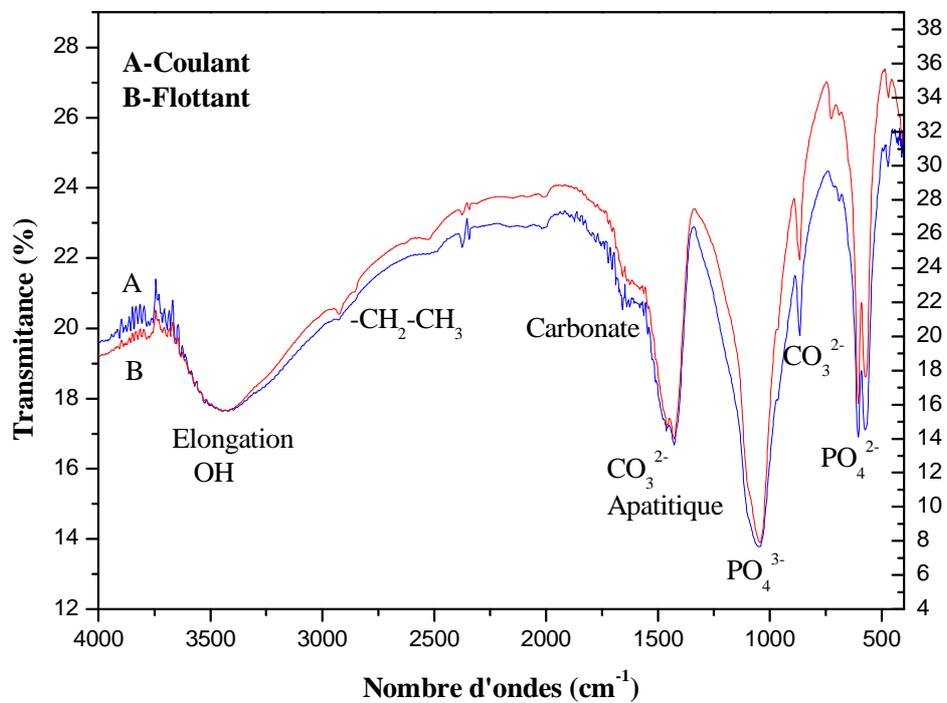


Figure V.23 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de conditionnement (classe intermédiaire).

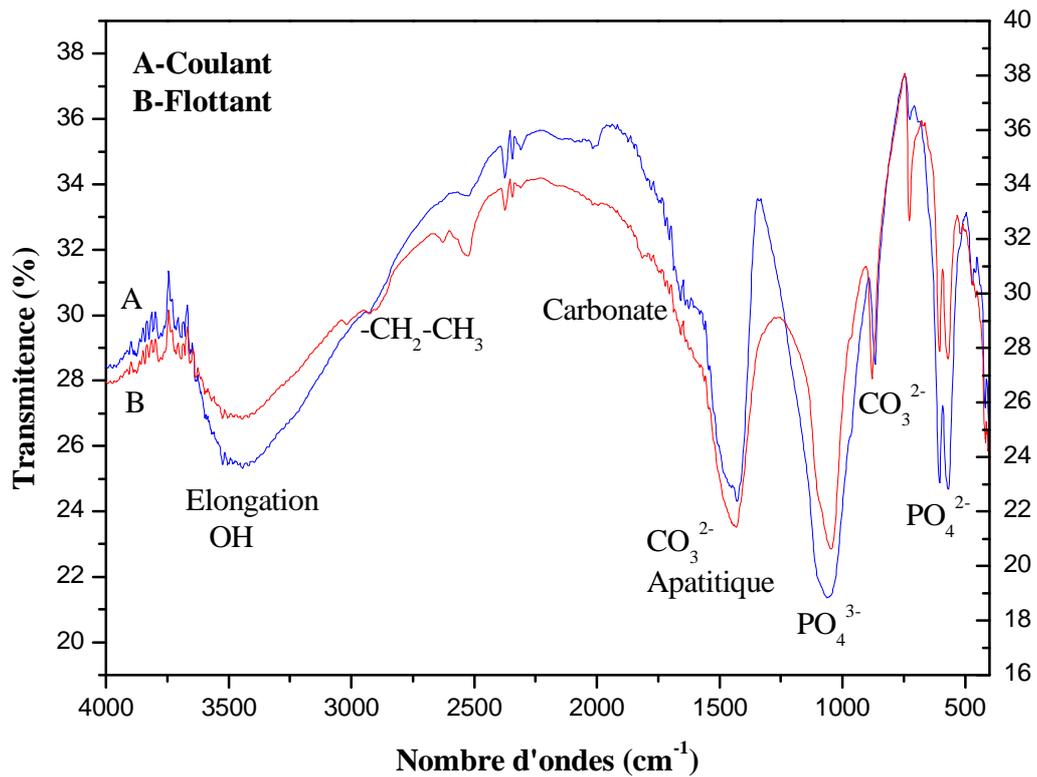


Figure V.24 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe fine).

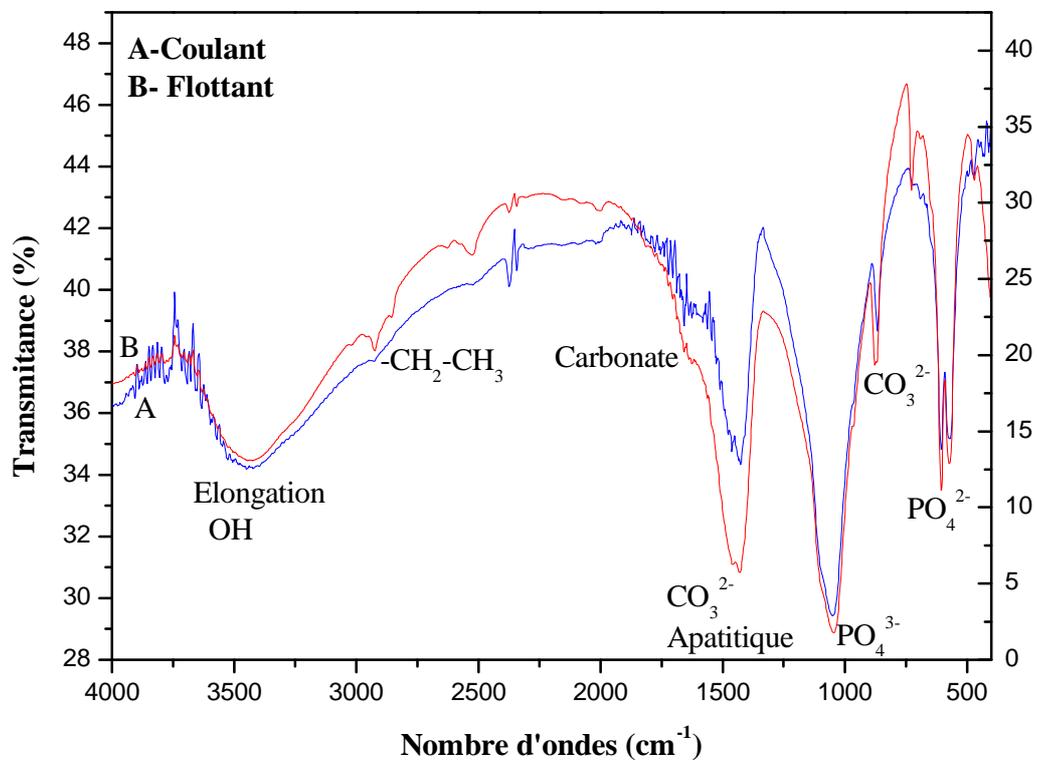


Figure V.25 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le temps de flottation (classe intermédiaire).

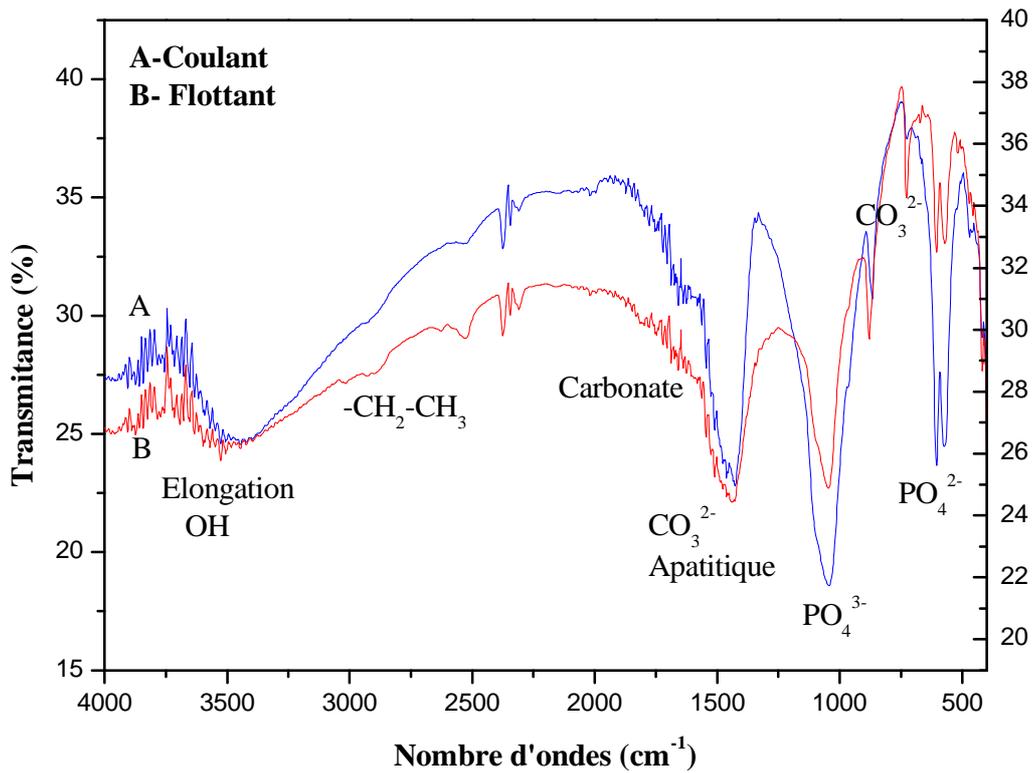


Figure V.26 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe fine).

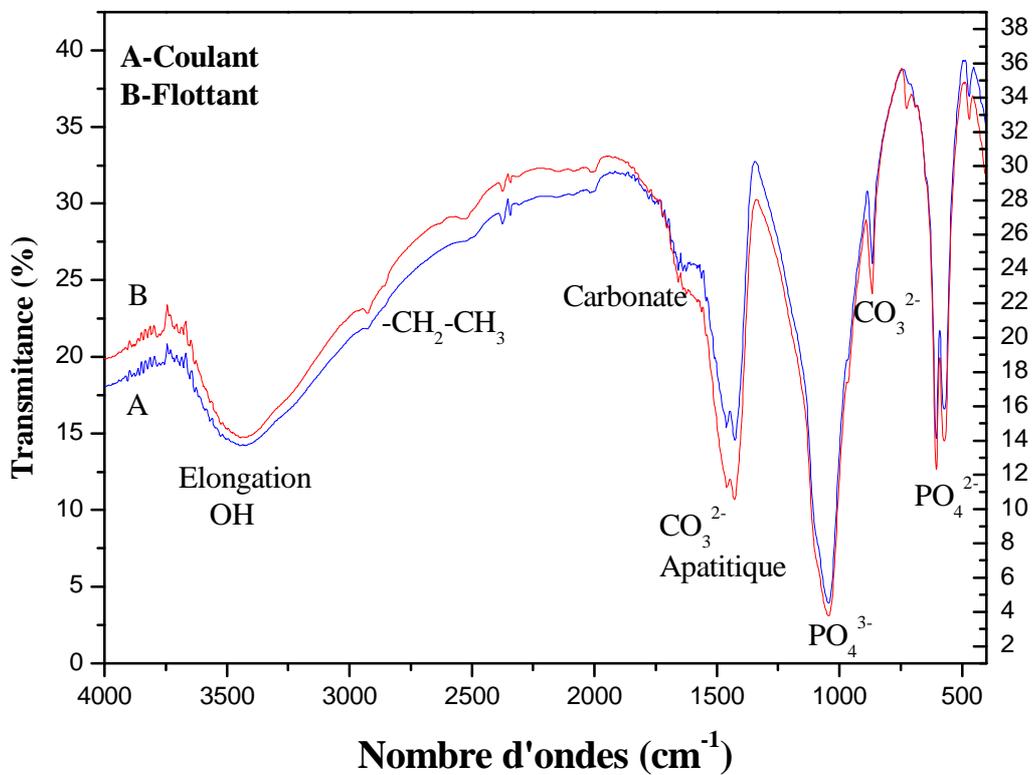


Figure V.27 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus pour le pH (classe intermédiaire).

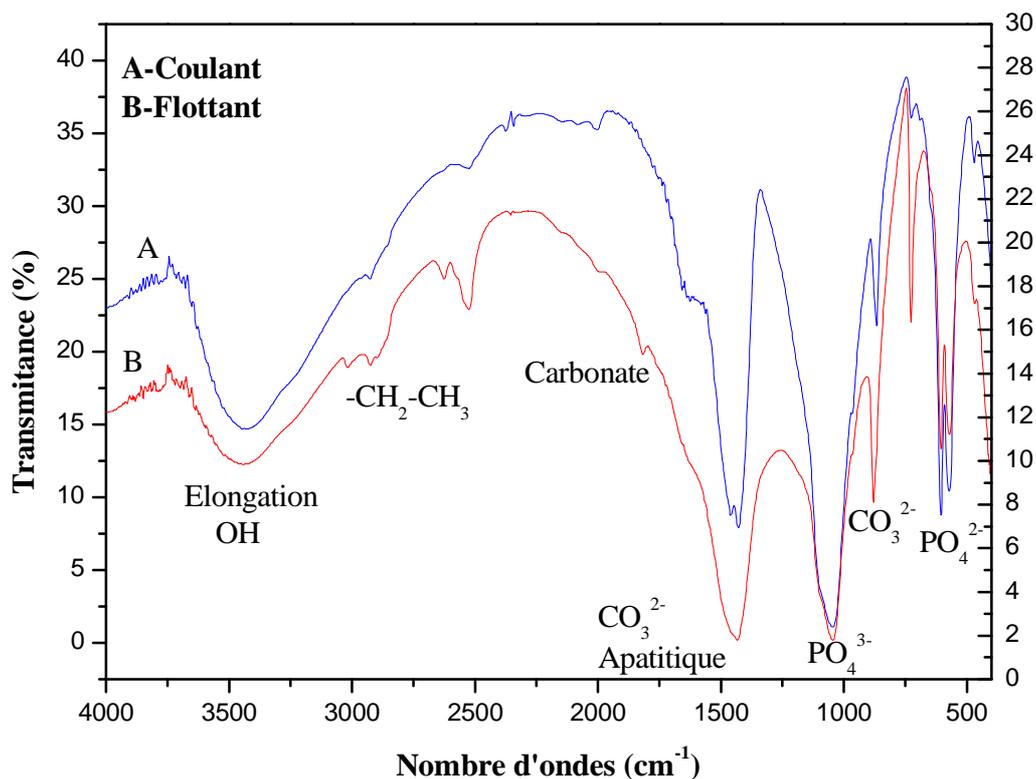


Figure V.28 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe fine.

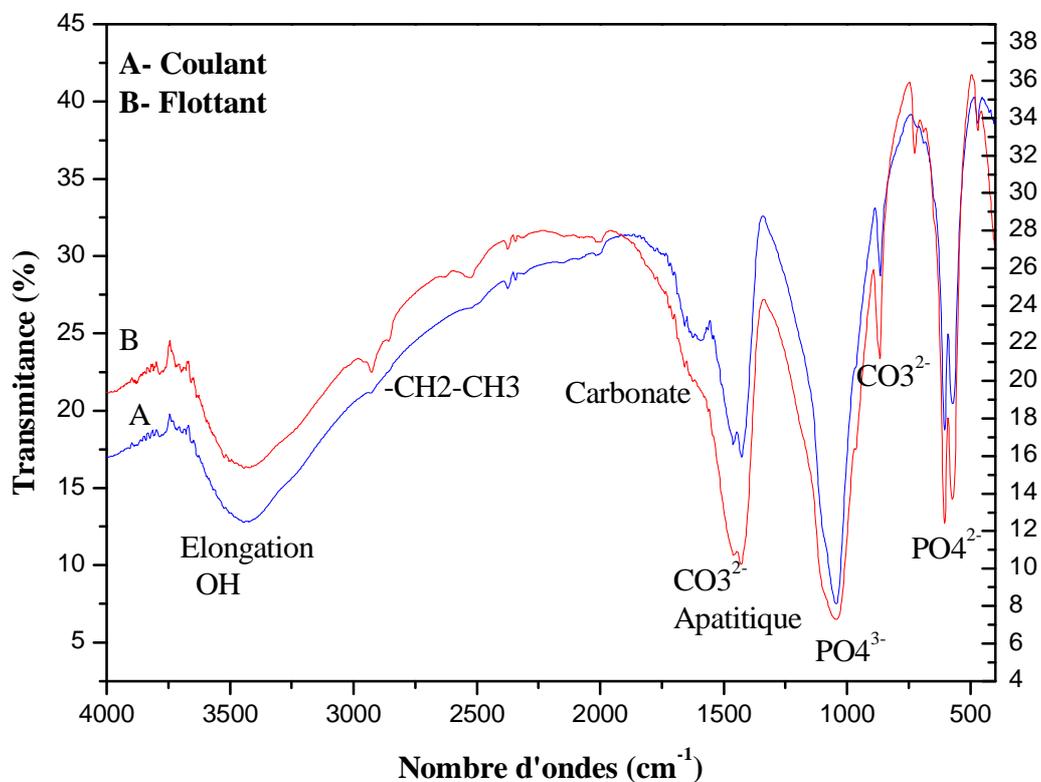


Figure V.29 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les différentes quantités du collecteur (acide oléique) pour la classe intermédiaire.

CONCLUSION GENERAL

Notre étude a porté sur la valorisation des minerais de phosphate naturel du gisement de Kef Es Sennoun de Djebel Onk par flottation inverse. La méthode générale de flottation consiste à récupérer en milieu basique, en employant des collecteurs carboxyliques dans notre cas c'est l'utilisation de l'acide oléique, les gangues carbonatées, les éléments phosphatés étant déprimés [43].

La caractérisation physico-chimique et minéralogique (DRX, IR, UV), sur le minerai de phosphate de Kef Es Sennoun permet une approche nouvelle dans l'optimisation de l'exploitation et de la valorisation du minerai visant à fournir un concentré de phosphate de meilleure qualité [09].

Les différentes techniques d'analyse appliquées ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques d'une part et entre la répartition granulométrique d'autre part.

Les résultats d'analyse granulométrique par tamisage obtenus pour le minerai de phosphate brut ont montré que plus de 40% de la masse initiale de l'échantillon est représentée par la classe granulométrique de dimension 0.25-0.5 mm constituant la fraction intermédiaire (FI) et contenant la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés.

L'étude minéralogique du minerai, effectuée par diffraction des rayons X (XRD), effectuée sur le phosphate brut, les classes granulométriques fine (FF : -250+40 μ m) et intermédiaire (FI : -500+250 μ m) ainsi que les rejets (<40 μ m et >500 μ m) révèle la présence de phases minéralogiques majeurs à savoir : Le carbonate fluorapatite, La dolomite, la fluorapatite, Le carbonate hydroxylapatite et hydroxylapatite. En revanche, la présence de phases mineures de calcite, quartz et argile.

L'analyse par spectrométrie infrarouge a révélé des bandes principales attribuées aux éléments phosphatés (à 1047.77 et à 568.52 cm^{-1}) et aux carbonates (1434 : carbonate apatitique, 872.5 et 1627 cm^{-1} : carbonates endogangue) dans les classe fine et intermédiaire ainsi que les rejets (< 40 μ m et >500 μ m) , du à l'importance des carbonates sous la forme de calcite et de dolomite et de faibles pics entre 2500 et 2600 cm^{-1} dans le spectre caractéristiques du brut, de la fraction fine et des rejets fins qui sont attribués à l'élongation de la liaison C-H et O-H lié probablement aux hydrocarbures constituant la matière organique contenue principalement dans les fractions fines (support préféré des matières organiques), bande large observée à 3433 cm^{-1} attribuée au groupement OH, dans les

différents échantillons analysés. Ceci est lié probablement à l'eau de constitution sous différentes formes minéralogiques ou alors à la présence d'hydroxylapatite en fortes proportions.

La mesure de surface spécifique par la technique B.E.T a été effectuée sur l'échantillon brut (< 2 mm), la valeur obtenue est de 15.05 m²/g, ceci confirme la nécessité de traitement de minerai pour augmenter sa réactivité.

Le conditionnement préalable avec le collecteur et la modification acide suivante de la pulpe sont fondamentaux pour garantir la séparation du système carbonates-phosphates [43].

Les paramètres critiques choisis du procédé de flottation dans notre étude sont : le temps de conditionnement et flottation, pH et quantité de collecteur.

Les résultats des essais de flottation inverse obtenus pour les deux échantillons de phosphates étudiés représentant les classes fine et intermédiaire ainsi que les taux pondéraux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés pour chaque paramètre ont montré que les rendements pondéraux en éléments flottés sont relativement élevés pour les classes fine que celle intermédiaire. Ceci est due au fait que l'activité de la surface des fines particules était supérieur aux particules de taille intermédiaire.

Les résultats obtenus dans l'application aux différentes classe granulométriques des échantillons de phosphate étudiés à savoir la FF (-250 +40um) et FI (-500+250um), titrant un peu plus de 30% en P₂O₅ par rapport au tout-venant (26%), démontrent l'efficacité de la méthode, les meilleurs résultats en P₂O₅ obtenu correspondant aux temps optimaux de conditionnement et de flottation enregistré pour les deux classes sont 7.5min et 6 min pour la classe fine, 5 min et 6 min pour la classe intermédiaire respectivement, Le meilleur pH qui correspond à un taux d'enrichissement élevé pour les deux classe FI[-500+250], FF[-250+40] est pH=9. Ceci permet une réduction du temps d'attachement et souvent une plus grande stabilité du collecteur. La flottation par le collecteur acide oléique (2500 g/t) permet une séparation carbonate-phosphate beaucoup plus efficace dans la mesure où c'est la quantité optimale d'adsorption sur les éléments de la gangue.

L'analyse par diffraction à rayons X a montré des différences appréciables entre les concentrés de phosphates (coulants) et les rejets carbonatés (flottants). En effet, la variation qualitative et quantitative des espèces minéralogiques, en particulier l'apatite-dolomite, suit parfaitement l'évolution du degré d'enrichissement.

Les résultats minéralogiques ont confirmé la présence majeurs des particules phosphatées (hydroxylapatite, fluorapatite, carbonate hydroxylapatite, carbonate fluorapatite)

dans le concentré et mineure des éléments carbonatés, contrairement au flottant qui est principalement de la dolomite avec une faible quantité des éléments phosphatés.

Le procédé de flottation mis au point au laboratoire LTMGP, appliqué aux minerais de phosphate carbonaté du gisement de Kef Es Sennoun de Djebel Onk, a montré son efficacité aussi bien en éléments phosphatés déprimés dans les concentrés qu'en carbonates flottés dans les rejets de flottation. En effet, il a été possible d'atteindre des teneurs du concentré voisines de 31% en P_2O_5 , avec des récupérations satisfaisantes (85 à 95%).

PERSPECTIVES

En perspective on propose :

- L'étude de l'influence de la granulométrie sur le rendement de séparation du système carbonate-phosphate par flottation inverse ;
- L'optimisation d'autres paramètres de la flottation inverse tel que : quantité de déprimant, vitesse d'agitation, débit d'air et la fraction massique ;
- L'influence la qualité des réactifs sur le rendement de séparation du système carbonate-phosphate par flottation inverse ;
- Les essais de flottation inverse des minerais de phosphate par double étages ;
- Modélisation et simulation du procédé de flottation inverse des minerais de phosphate ;

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] **N. BEZZI**, Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled el Hadba, Djebel Onk (Tébessa), Thèse doctorat, Université FERHAT ABBAS-Sétif, 2005.
- [02] **G. BAUDET, J.L. CECILE, A. HENCHIRI et M. SAVE**, Enrichissement des minerais sédimentaires à gangue carbonatée par flottation inverse et double flottation utilisant un ester phosphorique comme collecteur. Journ. d'étude 1983 de la sect. Minéralurgie, Paris. Rev. Ind. Min., Les Techniques, 2-84, p. 125-149, 1984
- [03] **Pierre BLAZY et El-Aid JDID**, Séparation par flottation (aspects pratique), Technique de l'ingénieur J 3360 traité Génie des Procédés.
- [04] **Gilles BARBERY**, Séparation par flottation (Mécanismes et réactifs), Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Technique de l'ingénieur A 5 360, France.
- [05] **HUANG ZHUJUN**. Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation, Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [06] **Abdelatif ASSIME**, projet fin d'étude.
- [07] **VINCENT SARROT**, Capture de fines particules par des inclusions fluides, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Septembre 2006.
- [08] **Pierre BLAZY**, La valorisation des Minerais. Presses Universitaires de France 1970, 416.
- [09] **Farid AIT MERZEG**, Valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse, Thèse magister, Université de Bejaia 2010.
- [10] **Pierre BLAZY et El-Aid JDID**, Séparation par flottation, Mécanismes et réactifs. Technique de l'ingénieur J 3 350 (p. 1-22) traité Génie des Procédés, 2005.
- [11] WATER TREATMENT Solution LENNTCH, water treatment handbook-1991 sixth edition. www.lennch.com.
- [12] **Anne GOSSELIN, Denis BLACKBURN et Mario BERGERON**, Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques, Programme de développement et de démonstration technologiques N° de catalogue : En 40-542/5-1997F, ISBN, Sainte-Foy (Canada), mars 1999
- [13] **François TURGEON**, Optimisation d'un procédé de flottation en colonne à des fins environnementales pour la récupération de particules fines et ultrafines de chalcopryrite,

Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du QUEBEC (INRS Géo-Ressources), 2001.

[14] **V.I. KLASSEN, V.A.MOKROUSOV, 1963**, An introduction to the Theory of Flotation, Butterworths, London, 493p.

[15] **René HUPPE**, Évaluation, optimisation et comparaison des cellules et des colonnes de flottation afin de retirer des contaminants organiques de sédiments portuaires, Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du QUEBEC (INRS Géo-Ressources), 2001

[16] **G. ALFONSO, M.CARTA, C.DELFA, M.GHIANI et P. SABA**, La valorisation des rejets du traitement industriel du minerai phosphaté à gangue carbonatée de la mine de Djebel Onk, Industrie minérale, mars 1984.

[17] **N.BENABDESLEM**. Influence de la composition chimique et minéralogique de phosphate noir de djebel Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement .Thèse magister, Université A.MIRA de Bejaia 2001.

[18] **S.D.HUANG**, Preconcentration techniques for trace elements, chapitre 9, 1992.

[19] **O.S. BOGDANOV, V.J. HAINMAN et MOXOMOV**, On certain physical-mechanical factors determining rate of flotation. 7th International mineral Processing congress, New York 1964, dans N.Arbitter (Ed) New York, Gordon and Breach. 1965 Pt 4 pp169-174.

[20] **A .JOWETT**, Investigation of residence time of fluid in froth flotation cells. Br .Chem. Enana.vol. 6. pp.254-258, 1961.

[21] **B.A WILLS**, Mineral Processing Technology, 5^{ème} édition, Pergamon Presse 1992.

[22] **P. SOMASUNDARAN**, Processing mineral fines, Engineering and mining Journal ,Vol 180,N° 12 PP.63-68,1979.

[23] **R. J. GOCHIN**, Flotation, dans L. SVAROUSKY, 3^{ème} édition Solid-liquid separation, Butterworths, 1990.

[24]**J.P.TORTORELLI, J.W.CRAVEN, J.M.TOGURI, G.S.DOBBY, G.E.AGAR**, The effect of external gas/slurry contact on the flotation of fine particles, Minerals Engineering, Vol 10, N°10, p.1127-1138, 1997.

[25] **C.B.GILL**, Materials Benefication, New York :Springer-Verlag, 1991.

[26] **GOSELIN ,A.BLACKBURN ,D .BERGERON**, Protocole d'évaluation de la traçabilité des sédiments ,des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgique, Sainte-Foy 133p, 1997.

[27] **S.K. BISWAL , S.K .BHAUMIK** , Performance comparison between flotation cell and flotation column, Indian chemical Engineer, Vol.34, pp.127-137, 1992.

- [28] **M.T. ITYOKUMBUL** ,Technical note :Maximum gas velocity in column flotation, Minnerals Engineering, Vol 6N° 12,pp.1279-1286, 1993.
- [29] **V .SMIRNOV**, Géologie des minéraux utiles, Edition Mir Moscow 1988.
- [30] **L.BERTHOIS.**, Roches Sédimentaires, Edition Doin 1975.
- [31] **M.HAMMOUCHE, S.IFFOUZAR**, Enrichissement des minerais de phosphate noir (djemi-djema) et beige (bled et hedba) de la carrière de djebel-Onk par flottation, Université A.MIRA de Bejaia 2003.
- [32] **ROGER GERVY**, Les phosphates et l'agriculture, DUNOD, Paris 1970.
- [33] **BRGM.SOFREMINES**, Etude de la caractérisation et de la valorisation de phosphate de Djebel- Onk. EN .FERPHOS.
- [34] **S.MADAT, H.MEZRAG**, Caractérisations physico-chimiques du phosphate de Kef es Sennoun (Tébessa). Université A.MIRA de Bejaia 2000.
- [35] **J.P.PRIAN, P.PORTIAL**, Etude de développement du gisement phosphate de Djebel-Onk (Algérie), Rapport d'entreprise géologique BRGM N°36064.DEX-DMM, Juin 1993.
- [36] **G.PONTHIER, S.M.SMANI**, Quelques aspects de l'enrichissement des minerais de phosphate carbonatés, Mines et Carrière, Les techniques de l'industrie minérale, Janvier - février 1989.
- [37] **L.M.WU, W.FORSLING, H.MOUDGIL, R.WIEGEL**, Beneficiation of phosphate theory and practice society of mining, metallurgy and exporation inc Littelon.p45.1993.
- [38] **KIMBELLE, ZAYAK, MC.CARL**. International trade in industrial minerals in Ind mineral and rochs E.D.A.I.M.M.E New-York p 33-38.1992
- [39] **C.LUCION**, Contrôle de la marche des installations des traitements memento des mines et carriers, Sociétés de l'industrie minérale 1996.
- [40] **H.KOUCHAH**, Etude et analyse physico-chimique du minerai de phosphate de bled el hedba, Université A.MIRA de Bejaia 1999.
- [41] **N. BEZZI, D. MERABET et J.Y. PIVAN**, Etude comparative des minerais de phosphates : noir (Djemi-Djema) et beige (Kef Es Sennoun) - Djebel Onk, Algérie, Techniques de l'Industrie Minérale, N°19 – 1296-2981, 2003.
- [42] **Brahim .HAMANI et Lyes .ARROUDJ**, Etude et analyse physico-chimique du minerai de phosphate produit marchand du complexe phosphaté de djebel-Onk.

ANNEXE 01

I. Description de la technique d'analyse

I.1. Diffraction des rayons X

Un diffractogramme est l'ensemble des réflexions de rayons qu'il est possible d'obtenir à partir d'un cristal en exposant successivement tous ses plans réticulaires à un faisceau incident de rayons X.

La position des maxima de diffraction (pics) ainsi que leur intensité permet d'identifier la structure cristalline de l'échantillon analysé. Dans un mélange de composants, chaque substance produit son diffractogramme indépendamment des autres (Clerc, 1992 et Manné, 1992).

L'appareil utilisé est un diffractomètre X automatique de marque PHILIPS 1400. Il comprend un générateur de rayons X, un goniomètre et un détecteur. Le détecteur porté sur un goniomètre de grande précision est positionné suivant un angle de 2θ , par rapport au rayon incident. Il enregistre les diffractions suivant la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$

Avec :

λ : longueur d'onde du tube émetteur ($\lambda=1.54$)

d : distance inter réticulaire

θ : angle de diffraction

II. Présentation du collecteur de flottation utilisés

II.1. Collecteur acide oléique

L'acide oléique, présent dans certaines huiles, est un acide gras insaturé de formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ et de densité 0,89. Les acides gras insaturés sont des acides carboxyliques contenant plus de 10 atomes de carbone et une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Leur formule brute est de la forme $\text{C}_n\text{H}_{2n+1-2d}\text{COOH}$ où d est le nombre de doubles liaisons.

ANNEXE 02

Position 2 θ et l'intensité des pics (1-42) du phosphate brut

N ^o de pic	Distance [Å]	Position 2 θ	Intensité (counts)	Intensité (%)
01	8.1087	10.959	66	8,21
02	4.0416	21.975	85	10,58
03	3.8473	23.099	87	10,83
04	3.4415	25.868	358	44,58
05	3.3427	26.646	85	10,58
06	3.1711	28.117	143	17,80
07	3.0429	29.328	172	21,41
08	2.9009	30.798	423	52,67
09	2.8850	30.971	377	46,94
10	2.7865	32.096	803	100
11	2.6811	33.394	481	59,90
12	2.6218	34.172	289	35,99
13	2.4993	35.902	100	12,45
14	2.2824	39.449	131	16,31
15	2.2354	40.314	266	33,12
16	2.1904	41.179	154	19,17
17	2.1182	42.650	122	15,19
18	2.0625	43.861	138	17,18
19	2.0135	44.985	127	15,81
20	1.9917	45.504	112	13,94
21	1.9261	47.148	319	39,72
22	1.8743	48.532	193	24,03
23	1.8345	49.656	392	48,81
24	1.7851	51.127	305	37,98
25	1.7574	51.992	195	24,28
26	1.7386	52.598	218	27,14
27	1.7177	53.290	244	30,38
28	1.6300	56.404	110	13,69

29	1.6030	57.442	89	11,08
30	1.5685	58.826	70	8,71
31	1.5180	60.989	94	11,70
32	1.9488	61.854	81	10,08
33	1.4603	63.670	172	21,41
34	1.4360	64.881	87	10,83
35	1.4142	66.006	131	16,31
36	1.3916	67.217	100	12,45
37	1.3346	70.504	83	10,33
38	1.3041	72.407	100	12,45
39	1.2703	74.656	106	13,20
40	1.2555	75.694	120	14,94
41	1.2317	77.425	167	20,79
42	1.2101	79.068	120	14,94

ANNEXE 03

**Liste des éléments phosphates et de la gangue carbonates pour le brut
(< 2mm)**

Tableaux 1. Liste des éléments phosphatés.

Référence (STM)	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-003 -0727	Apatite	$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})\text{P}_3\text{O}_{12}$	32,33
00-012-0529	Carbonate- Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	4, 27
00-021-0141	Carbonate- Fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	1.2, 3, 7, 10, 11, 12,15, 21.
00-019-0272	Carbonate- Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	6, 12, 17,21
00-021-0145	Carbonate- Hydroxylapatite Fluorine	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$	12
00-012-0263 00-002-0851 00-024-0214 00-027-0074 00-033-0271	Chlorapatite	$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	10, 23
00-001-1011	Chloroapatite	$\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	32
00-018-0303	Phosphate hydrate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	4,21,25
00-035-0496	Fluorapatite	$(\text{Ca,Fe})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl})$	12

00-012-0261	Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	10,27
00-015-0876 00-034-0011	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	6, 20,41
00-002-0845	Fluorapatite	$\text{CaF}_{23}\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$	2,4,7,11,15,21,25,32
00-035-0357	Graftonite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	6,10,17,18,21,22,25
00-024-0033 00-009-0432	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	4,6,18
00-003-0747	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	10,25,32,41
00-001-0941	Oxyde de phosphate de calcium	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	9, 12,41

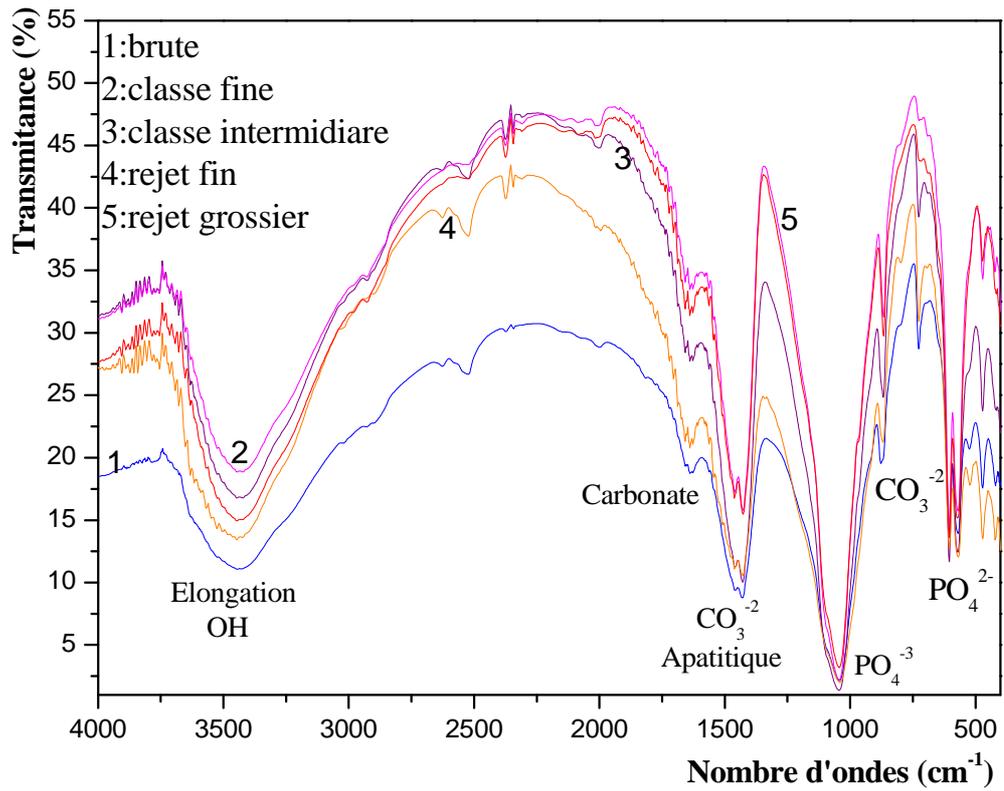
Tableaux 2: Liste des éléments de la gangue.

Référence(STM)	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-033-0282	Ankérite	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	8,11,34,36,38
00-036-0399	Bredigite	$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	10, 18,24,26,27,29
00-005-0586 00-024-0027 00-047-1743	Calcite	CaCO_3	3,22,29,35,37
00-019-0421	Deerite	$\text{Fe}_6(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_5$	15,22,37

00-011-0078 00-036-0426	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2, 9,16,18, 19,24,39,41
00-001-0942	Dolomite	$\text{CaO MgO}_2\text{CO}_2$	9,30,32
00-034-0517	Dolomite,ferroan	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$	9,30,32
00-004-0864 00-035-0816	Fluorite	CaF_2	21
00-016-0406	Hatrurite	Ca_3SiO_5	10,24
00-012-0219	Montmorillonite	$\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})_{2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1
00-005-0490 00-033-1161 00-046-1045	Quartz	SiO_2	5,14,40
00-009-0351 00-033-0302	Larnite	Ca_2SiO_4	7,12,14,16,31,34,35
00-035-0591	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	6
00-019-0926	Microcline	KAlSi_3O_8	3,9,12,13,24,26
00-011-0686	Norbergite	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4\text{F}_2$	27
00-033-0664	Hematite	Fe_2O_3	29,42
00-043-0685	Argiles (illite)	$(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	5,28,30,32
00-021-0816 00-033-0311	Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,10,41
00-005-0099	Palygorskite	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{2.8}\text{H}_2\text{O}$	15,32

00-020-0688			
--------------------	--	--	--

ANNEXE 04

Spectre infrarouge du phosphate brut, classe fine, classe intermédiaire, ainsi que les rejets fins et grossiers

ANNEXE 05

I. Caractérisations des produits de flottation

I.1. Analyse de P_2O_5 par spectrophotométrie UV

a) Etalonnage :

- Préparation des étalons

Les solutions étalons sont préparées à l'aide de phosphate monopotassique (KH_2PO_4) préalablement séché dans l'étuve à la température de $105^\circ C$ pendant 2 heures.

On a constitué une solution mère en introduisant 38,348 grammes de phosphate mono potassique dans une fiole jaugée de 1000 ml. Après dissolution, compléter au volume.

1 ml de la solution mère contient 20 mg d'anhydride phosphorique [43].

On a préparé dix solutions étalons à l'aide de la solution mère conformément au tableau ci-dessous.

Tableau 1: Préparation des solutions étalons.

Solution étalon d'indice	Volume de la solution étalon en ml.	Eau distillée
T ₀	0	Compléter jusqu'à 100 ml
T ₁	2	
T ₂	3	
T ₃	4	
T ₄	5	
T ₅	6	
T ₆	7	
T ₇	9	
T ₈	10	

b) Mode opératoire :

On a prélevé 2,5 ml de chacune des solutions étalon et introduire ces prélèvements dans des fioles jaugées contenant déjà 12,5 ml de réactif vanado-molybdique et compléter au volume avec de l'eau distillée.

L'analyse au spectrophotomètre UV a été effectuée à une longueur d'onde de 430 nm puisque c'est la longueur maximale d'absorption du P_2O_5 .

Les résultats des absorbances des solutions étalons sont exprimés sur le tableau suivant:

Tableau 2 : Résultat des absorbances des solutions.

N° d'étalon	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0	0,148	0,233	0,34	0,417	0,527	0,591	0,799	0,853
Concentration en mg de P_2O_5	0	2	3	4	5	6	7	9	10

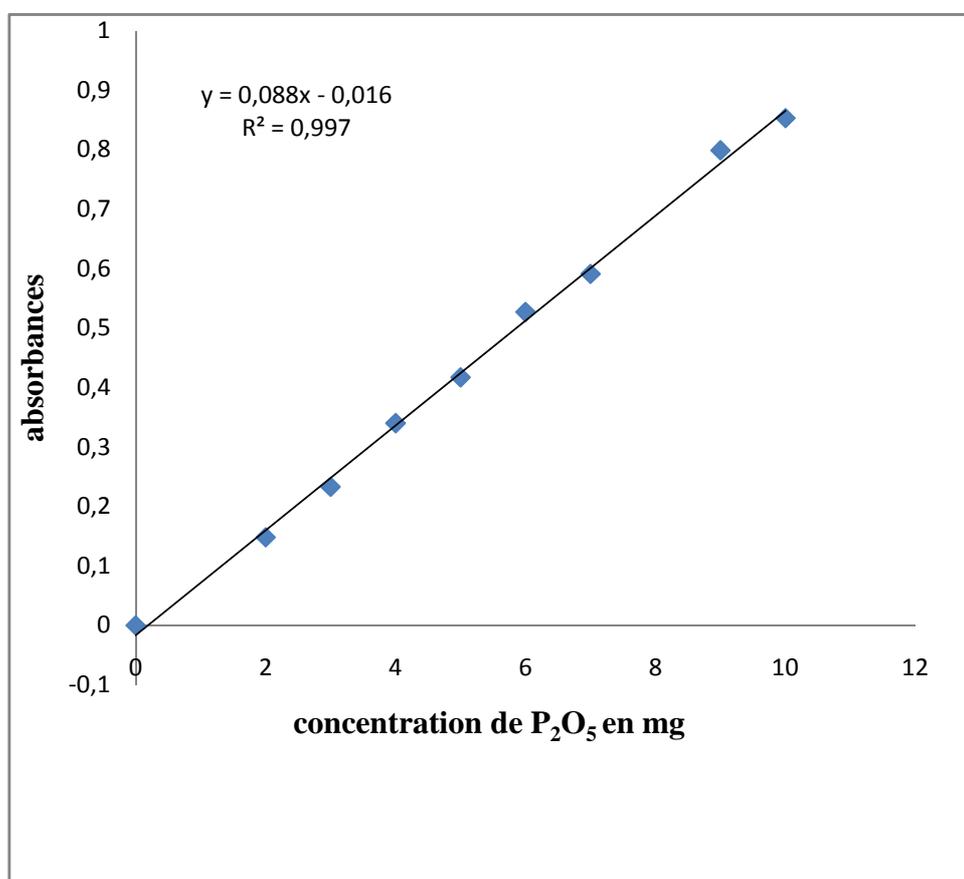


Figure I. Courbe d'étalonnage

c) Dosage de P_2O_5 .

Le phosphore se trouve dans le phosphate naturel sous forme d'ions PO_4^{-2} il est dosé par différentes méthodes, et les résultats par l'analyse spectrophotométrie UV sont exprimés en pourcentage d'anhydride phosphorique P_2O_5 . [44]

• Principe

Les ions ortho-phosphoriques forment avec les vanadiques et molybdiques, un complexe phospho-vanado-molybdique jaune qui fera l'objet du dosage spectrophotométrique.

1. Réactifs utilisés :

- réactif vanado-molybdique (vanado-molybdate d'ammonium) ;
- acide nitrique ($\rho = 1.38\text{g/ml}$) ;
- solution étalons d'anhydride phosphorique.

2. Matériels utilisés :

- fioles jaugées à 2000 ml ;
- fioles jaugées à 1000ml ;
- fioles jaugées à 100 ml ;
- fiole jaugée à 50 ml ;
- une pipette de 10 ml ;
- une pipette de 25 ml ;
- une éprouvette de 50 ml ;
- un bêcher de 100 ml ;
- un verre de montre ;
- une balance ;
- une plaque chauffante ;
- un spectrophotomètre UV ;
- étuve réglée à 110° .

3. Préparation des réactifs :

3.1. Réactif vanado-molybdique :

On a mélangé dans l'ordre et proportions égales les 3 solutions suivantes :

Solution A :

On a préparé 2000ml d'une solution contenant un volume d'acide nitrique et 2 volumes d'eau distillée

Solution B :

On a dissous 5g de vanadates d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{NV}_3$) dans environ 500ml d'eau distillée bouillante, ajouter 40 ml d'acide nitrique et compléter à 2000ml avec de l'eau distillée, après refroidissement.

Solution C :

On a dissous 100g de molybdate d'ammonium ($((\text{NH})_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}) 4\text{H}_2\text{O}$) dans 1500 ml environ d'eau distillée chaude, compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.

3.2. Solution d'attaque (mise en solution) :

Dans un bêcher de 100 ml préalablement rincé à l'eau distillée, on a pris 1g de l'échantillon auquel on ajoute 5ml d'eau distillée et 30ml d'acide perchlorique. On couvre le bêcher d'un verre de montre et on a porté le tout sur une résistance réglée à un chauffage doux pendant 45mn.

Après dissolution totale, on a laissé refroidir pendant environ une heure, filtrer sur papier filtre dans une fiole de 500ml et ajuster au volume.

les produit de flottation et l'alimentation des deux classe étudié (FF, FI).

Paramètres		Classe fine			Classe intermédiaire		
		Absorbance à 430nm			Absorbance à 430nm		
		alim	Coulant	Flottant	alim	Coulant	Flottant
Temps de conditionnement (tc) en min	2.5	0,202	0,215	0,21	0,229	0,23	0,18
	5		0,222	0,12		0,25	0,21
	7.5		0,238	0,08		0,247	0,21
	10		0,223	0,05		0,236	0,20
Temps de flottation (t_f) en min	4	0,202	0,215	0,20	0,229	0,237	0,19
	6		0,239	0,20		0,252	0,21
	8		0,228	0,12		0,24	0,19
	10		0,226	0,11		0,24	0,18
Ph	6		0,205	0,11	0,229	0,23	0,16
	7.5		0,219	0,16		0,239	0,19

	9	0,202	0,236	0,17		0,255	0,16
	10.5		0,227	0,13		0,24	0,18
Quantité de collecteur (acide oléique) (g/t)	1500	0,202	0,216	0,13	0,229	0,23	0,18
	2000		0,225	0,17		0,24	0,16
	2500		0,237	0,21		0,26	0,24
	3000		0,228	0,13		0,25	0,18

I.2. Dosage volumétrique du calcium et du magnésium par le complexons avec élimination préalable des hydroxydes.

a. Principe :

Le sel disodique de l'acide éthylène tétra-acétique dont le dilydrate est connu sous le nom de complexons III. E DTA ou versenate, forme des complexes avec les métaux bis et trivalents.

Après séparation des hydroxydes Al, Fe et Ti. Ca et Mg réagissent seuls avec les versenates. La fin des réactions est décelée par des indicateurs appropriés dont la coloration varie dès la complexification des ions Ca^{++} et Mg^{++} par d'EDTA.

b. Réactifs utilisés :

- Dihydrate du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra-acétique ou complexon III (0,01 M).
- Chlorure d'ammonium.
- Ammoniaque.
- Solution tampon pH=10.
- Methyl - thymol bleu complexon.
- Indicateur à base de méthyle bleu complexon.

c. Préparation des réactifs :

1. complexon III EDTA :

On a pesé à la balance au 1/10 de mg, 3,721g de complexon III puis on les a dissous dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1000ml, ajuster au volume et agiter.

2. Indicateur à base de méthyle bleu complexon :

On a broyé 0.1g d'indicateur dans 100g de solution chlorure d'ammonium.

3. Solution tampon pH=10 :

On a dissous 54g de Cl NH₄ dans 450 ml de NH₄OH, ajuster à 1000ml avec de l'eau distillée et agiter.

V.2.I Dosage du CaO + MgO :

Tableau 4. Analyse chimique des Produits de flottation et de l'alimentation de la fraction fine (FF)

Paramètres		Classe fine					
		Volume titré			[MgO]+ [CaO](mol/l). 10 ⁶		
		alim	Coulant	Flottant	alim	Coulant	Flottant
Temps de conditionnement (tc) en min	2.5	0,012	0,02	0,012	12	2	12
	5		0,029	0,01		29	1
	7.5		0,017	0,0272		17	27.2
	10		0,016	0,017		16	17
Temps de flottation (t _f) en min	4	0,012	0,018	0,011	12	18	11
	6		0,011	0,017		11	17
	8		0,011	0,012		11	12
	10		0,007	0,017		7	17
pH	6	0,012	0,013	0,01	12	13	1
	7.5		0,005	0,013		0.5	13
	9		0,011	0,014		11	14
	10.5		0,006	0,015		0.6	15
Quantité de collecteur (acide oléique) (g/t)	1500	0,012	0,012	0,018	12	12	18
	2000		0,0198	0,0144		19.8	14.4
	2500		0,013	0,0172		13	17.2
	3000		0,018	0,0074		18	7.4

Tableau 5. Analyse chimique des Produits de flottation et de l'alimentation de la fraction intermédiaire FI)

Paramètres		Classe intermédiaire					
		Volume titré			[MgO]+[CaO](mol/l) .10 ⁴		
		alim	Coulant	Flottant	alim	Coulant	Flottant
Temps de conditionnement (tc) en min	2.5	0,015	0,011	0015	15	11	15
	5		0,013	0,014		13	14
	7.5		0,012	0,011		12	11
	10		0,014	0,016		14	16
Temps de flottation (t _f) en min	4	0,015	0,015	0,018	15	15	18
	6		0,013	0,017		13	17
	8		0,014	0,019		14	19
	10		0,0154	0,0114		15.4	11.4
pH	6	0,015	0,01	0,016	15	1	16
	7.5		0,01	0,016		1	16
	9		0,012	0,016		12	16
	10.5		0,011	0,016		11	16
Quantité de collecteur (acide oléique) (g/t)	1500	0,015	0,011	0,013	15	11	13
	2000		0,0102	0,012		10.2	12
	2500		0,017	0,017		17	17
	3000		0,011	0,013		11	13

RESUME

L'Algérie avec les gisements de djebel Onk dispose de réserves importantes en phosphates. Notre étude, inscrite au laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés (LTMGP : université de Bejaia) consiste à étudier l'un des principaux gisements que renferme la région de djebel Onk. Il s'agit du gisement de Kef Es Sennoun, qu'on a traité par flottation inverse dans le but de séparer les éléments phosphatés et les carbonates.

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes physico-chimiques, permettant d'évaluer les caractéristiques minéralogiques, chimique et la dimension des principaux minéraux existant dans ce minerai. La comparaison de ces caractéristiques permettra de vérifier si les opérations d'enrichissements appliqués au minerai de Kef Es Sennoun a fourni un concentré de phosphate de meilleure qualité.

La flottation inverse a été appliquée pour deux principales fractions granulométriques : FF (-250+40 μ m) et FI (-500+250 μ m). Le choix des réactifs de flottation, notamment le type de collecteur (acide oléique) et l'optimisation des paramètres (t_c , t_f , pH, $Q_{(a.o)}$) affectant la flottation ainsi que les opérations d'attrition préalable ont donné des résultats appréciables sur la séparation des carbonates et les éléments phosphatés.

Mots clés : Minerai de phosphate, Flottation inverse, Optimisation, Granulométrie, Composition minéralogique et chimique, Caractérisation.

chapitre I

chapitre II

chapitre III

chapitre IV

chapitre V

Glossaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction générale

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes