

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA-BEJAIA
FACULTE DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire

Présenté par

AIT MERZEG FARID

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

THEME

Valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse

Soutenu le 25 novembre 2010

Devant le jury composé de :

BOUKERROUI HAMID , Maître de Conférences, Université de Béjaia	Président
BEZZI A/NACER , Maître de Conférences, Université de Béjaia	Rapporteur
BELHAMEL KAMEL , Maître de Conférences, Université de Béjaia	Examineur
IDRES A/AZIZ , Maître de Conférences, Université de Annaba	Examineur

Promotion 2009/2010

REMERCIEMENTS

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 Abederrahman MIRA-Béjaia, sous la direction de Monsieur BEZZI A/Nacer.

Je tiens tout d'abord à remercier mon Directeur de mémoire, Monsieur BEZZI A/Nacer, Maître de Conférences à l'Université de Béjaia, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et dans son équipe de recherche. Ses conseils et son intérêt pour mes travaux m'ont encouragé et ont été pour moi d'une aide inestimable.

Nous remercions les membres du jury qui nous font honneur de juger ce modeste travail (M^r H.BOUKERROUI, M^r K.BELHAMEL et M^r A.IDRES).

Je remercie Monsieur IDRES A/Aziz, Maître de Conférences à l'Université de BADJI Mokhtar-Annaba, qui a accepté de m'accueillir dans son laboratoire et de réaliser les essais de flottation inverse. Je remercie également les enseignants du département des Mines de l'Université de Annaba.

Je désire aussi remercier Madame MALEK avec qui j'ai eu des discussions très profitables, qui m'ont donné de nombreuses idées pour la poursuite et l'amélioration de mes travaux.

Je remercie, mes collègues du laboratoire (les étudiants de Post-Graduation de département de Génie des Procédés et de Chimie), sans oublier également mes collègues du travail à CEVITAL. Que tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider lors de la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense particulièrement aux membres de l'équipe de Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) avec lesquels j'ai passé des moments agréables. Que les techniciens de labo d'analyses trouvent ici ma profonde gratitude.

Enfin, à tous ceux et celles qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail, nous disons merci.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

*À La mémoire de mon grand père (Rezki) et a la
mémoire de mes grandes mères « Kaltoum & Taous ».*

À mon grand père paternel (Omar)

*À ma mère, mon père, ma sœur Lynda, mes frères
Amirouche, Hocine et mon petit frère Fares, qui m'ont
soutenu pendant la réalisation de ce mémoire et aussi
durant toutes mes études.*

À toute ma famille.

À mes cousins et cousines, en particulier Cherif.

Et aussi à mes enseignants, mes collègues et mes amis

Glossaire

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.

Classification : Séparation d'un ensemble de particules en fonction de leur taille sur le principe des vitesses terminales de chute différentes dans un fluide.

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

Degré de libération : Pourcentage d'un minéral donné présent en tant que particule libre dans un mélange.

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).

Effet synergique : La synergie est un effet positif de complémentarité dans une organisation. La synergie est communément de nos jours un phénomène par lequel plusieurs facteurs créent un effet plus grand que la somme des effets attendus s'ils avaient opéré indépendamment, ou créent un effet que chacun d'entre eux n'aurait pas créé isolément.

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

Flottabilité : La flottabilité est la poussée verticale, dirigée de bas en haut, qu'un fluide exerce sur un objet immergé. Le fluide peut aussi bien être un gaz qu'un liquide. La flottabilité agit toujours dans la direction opposée à la gravité.

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.

Floculation : La floculation est le phénomène physico-chimique au cours duquel les micelles et les matières en suspension forment des flocons par ajout d'un flocculant, s'agrègent en un floc, ce qui détruit la stabilité de la solution et entraîne leur sédimentation.

Friction : La friction est la force qui résiste au mouvement relatif de surfaces solides, couches fluides, ou éléments matériels qui glissent l'un contre l'autre

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.

Granulat : Le granulat est un fragment de roche, d'une taille inférieure à 125 mm, destiné à entrer dans la composition des matériaux destinés à la fabrication d'ouvrages de travaux publics, de génie civil et de bâtiment.

Granularité : Distribution dimensionnelle des grains (état).

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 contaminantes.

Minerai : Élément de terrain contenant des minéraux utiles en proportion appréciable, et qui demandent un traitement pour être utilisés 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 formés 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 : État particulier d'un système où l'on peut distinguer deux pôles (électriques ou magnétiques).

Poussée d'Archimède : La poussée d'Archimède est la force particulière que subit un corps plongé en tout ou en partie dans un fluide (liquide ou gaz) soumis à un champ de gravité. Cette force provient de l'augmentation de la pression du fluide avec la profondeur (effet de la gravité sur le fluide, voir l'article hydrostatique) : la pression étant plus forte sur la partie inférieure d'un objet immergé que sur sa partie supérieure, il en résulte une poussée globalement verticale orientée vers le haut. C'est à partir de cette poussée qu'on définit la flottabilité d'un corps.

Propriété hydrophile : Propriété d'une surface à se laisser mouiller par l'eau sans dissolution.

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.

Relargage : Le relargage est une technique qui consiste à séparer une substance en solution de son solvant en introduisant une autre substance plus soluble qui prend sa place

Séparation électrostatique : Procédé minéralurgique qui exploite la différence de conductivité électrique entre les matériaux afin d'effectuer une séparation.

Séparation magnétique : Procédé minéralurgique qui exploite les propriétés paramagnétiques et ferromagnétiques des matériaux afin d'effectuer une séparation (la séparation des matériaux paramagnétiques nécessite un champ magnétique fort tandis que la séparation des matériaux ferromagnétiques nécessite un champ magnétique faible).

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

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

BPL	Bône Phosphate of Lime
CB	Couche basale
CMC	Concentration micellaire critique
CP	Couche principale
CS	Couche sommitale
FMP	Fused Magnesium Phosphore
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
LTMGP	Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés
PBB	Phosphate beige de la couche basale de gisement de Bled El Hedba
PBP	Phosphate beige de la couche principale de gisement de Bled El Hedba
PBS	Phosphate beige de la couche sommitale de gisement de Bled El Hedba
PN	Phosphate naturel
PNB	Phosphate noir brut du gisement de Djemi Djema
PND	Phosphate noir débourbé du gisement de Djemi Djema
PNAPM	Phosphate d'alimentation de la chaîne de préparation mécanique (Alimentation, Flottation)
R	Réactif de flottation
TPL	Tri basic Phosphate of Lime

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU	TITRE	Page
Tableau I.1	Les minéraux principaux du type sels	25
Tableau I.2	Équilibres chimiques entre les espèces dérivant de la dissolution de la calcite et de la fluoroapatite en solutions aqueuses	26
Tableau I.3	Valeurs de pK_{S12} et de B pour la détermination des produits de solubilité des sels d'acides gras (à 25 °C)	28
Tableau I.4	Principaux moussants de flottation	28
Tableau II.1	Diverses valeurs de produits de solubilité de quelques phosphates de calcium à 25 °C	43
Tableau II.2	Evolution de la production de la mine de Djebel Onk	53
Tableau II.3	Réserve en phosphates de Djebel Onk	60
Tableau II.4	Répartition en pourcentage de phases minérales dans les différentes fractions granulométriques	60
Tableau II.5	Compositions chimiques moyennes comparatives de toute la couche productive du phosphate et des deux sous couches	61
Tableau III.1	Les dosages des réactifs utilisés	67
Tableau III.2	Produits de flottation de l'échantillon issu de la couche sommitale avec les trois réactifs R _I , R _{II} et R _{III}	68
Tableau III.3	Produits de flottation de l'échantillon issu de la couche principale avec les trois réactifs R _I , R _{II} et R _{III}	69
Tableau III.4	Produits de flottation de l'échantillon issu de la couche basale avec les trois réactifs R _I , R _{II} et R _{III}	70
Tableau III.5	Variation de la sélectivité (MgO/P ₂ O ₅) dans les concentrés de flottation par couche et par type de réactif	70
Tableau III.6	Teneurs en P ₂ O ₅ et en MgO des produits de flottation du minerai de phosphate noir brut	71
Tableau III.7	Teneurs en P ₂ O ₅ et en MgO des produits de flottation (dans l'eau de robinet) de phosphate noir débourbé (PND)	72
Tableau III.8	Proportions pondérales des produits de flottation	72
Tableau III.9	Composition chimique du minerai brut	73

Tableau III.10	Réactifs de flottation et leur dosage	74
Tableau III.11	Résultats de flottation inverse du minerai à trois étages	74
Tableau III.12	Les dosages des réactifs de flottation	75
Tableau III.13	Flottation en deux étages des gangues carbonatées ; rebroyage du rejet et flottation de troisième étage	75
Tableau III.14	Composition granulométrique et chimique des concentrés après flottation en deux étages des gangues carbonatées	76
Tableau III.15	Bilan typique pour cette séparation carbonate-phosphate en pilote	78
Tableau III.16	Dosages de réactifs de flottation pour les deux essais (g/t)	79
Tableau III.17	Résultats de flottation des deux essais	80
Tableau III.18	Résultats de flottation inversée de l'apatite	81
Tableau III.19	Réactifs de flottation utilisés (R1, R2, R3 et R4) et leur dosage	82
Tableau III.20	Résultats de flottation inverse du minerai Kalaa Djerba (Tunisie)	83
Tableau IV.1	Les modules des tamis (ouverture des tamis en mm)	89
Tableau IV.2	Les pourcentages des passants (tamisât) cumulés et des refus cumulés	90
Tableau IV.3	Les coefficients d'aplatissement partiel, des tranches granulométriques	95
Tableau IV.4	Analyses chimiques du phosphate beige de Kef Es Sennoun	96
Tableau IV.5	Composition minéralogique par DRX du minerai de phosphate brut	97
Tableau IV.6	La liste des éléments phosphatés	98
Tableau IV.7	La liste des éléments de gangue	99
Tableau IV.8	Position et identification des bandes observées dans le spectre IR	110
Tableau V.1	Répartition granulométrique par tamisage sec des minerais de phosphate brut	117
Tableau V.2	Essais d'attrition des deux classes fine et grossière	118
Tableau V.3	Dosages des différents types de réactifs de flottation utilisés	119
Tableau V.4	Produits de flottation des deux échantillons pour les 04 réactifs	121

Liste des figures

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-gaz	07
Figure I.3	Réservoir de conditionnement Denver	09
Figure I.4	Cellule d'attrition	10
Figure I.5	Mode d'action d'un collecteur	11
Figure I.6	Classification des collecteurs	11
Figure I.7	Modèle de deux couches (I et II) d'ions alkylamines, condensées sur la surface de la biotite	12
Figure I.8	Modèle d'une micelle d'alkylamine (les couches A et B se trouvent en position de pas répétable)	13
Figure I.9	Isothermes à marches correspondant aux recouvrements des surfaces minérales hétérogènes par des surfactants ioniques	13
Figure I.10	Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamines sur la biotite ; cas de l'isotherme continu	14
Figure I.11	Mode d'action d'un moussant	16
Figure I.12	Section transversale d'une cellule de flottation	21
Figure I.13	Colonne de flottation	22
Figure I.14	Isotherme d'adsorption d'un acide carboxylique sur du carbonate de calcium à 25 °C et à pH 10	27
Figure II.1	Gisements économiques et potentiellement économiques de phosphates du monde	36
Figure II.2	Projection de la maille hexagonale sur le plan 001 de l'hydroxyapatite	38
Figure II.3	Projection sur le plan de base 001 de la structure de l'apatite	39
Figure II.4	Isothermes de solubilité du système CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O pour différentes températures	43
Figure II.5	Les gisements de phosphate en Algérie (Djebel Onk)	53
Figure II.6	Situation géographique des gisements de Djebel Onk	56

Figure II.7	Situation paléogéographique des gisements de phosphate de la région de Djebel Onk à l'intérieur du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui-Onk	58
Figure II.8	Stratigraphie de la série phosphatée du Djebel Onk	59
Figure III.1	Les étapes du procédé de flottation inversée	81
Figure IV.1	Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut	91
Figure IV.2	Granulométrie par tamisage du phosphate brut	92
Figure IV.3	Diffractogramme des rayons X du phosphate brut	97
Figure IV.4	Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et la classe fine	100
Figure IV.5	Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et la classe grossière	101
Figure IV.6	Diffractogrammes des rayons X des deux classes fine et grossière	101
Figure IV.7	Diffractogrammes des rayons X de la classe fine et le rejet inférieur à 40µm	102
Figure IV.8	Diffractogrammes des rayons X de la classe grossière et le rejet supérieur à 500µm	102
Figure IV.9	Superposition des diffractogrammes des cinq échantillons	103
Figure IV.10	Micrographies au MEB du phosphate brut	104
Figure IV.11	Spectre EDX-01 des particules phosphatées de la micrographie figure IV.10, image 2 (point A)	105
Figure IV.12	Spectre EDX-02 des grains de gypses de la micrographie figure IV.10, image 2 (point B)	106
Figure IV.13	Spectre EDX-03 de la gangue dolomitique de la micrographie de la figure IV.10, image 2 (point C)	106
Figure IV.14	Spectre EDX-04 de la gangue silicatée de la micrographie de la figure IV.10, image 4 (point D)	107
Figure IV.15	Spectre EDX-05 de la gangue silicatée et dolomitique de la micrographie de la figure IV.10, image 4 (point E)	107
Figure IV.16	Spectre EDX-06 des particules phosphatées de la micrographie figure IV.10, image 4 (point F)	108
Figure IV.17	Spectre EDX-07 des particules phosphatées et hématite de la micrographie figure IV.10, image 6 (point G)	108
Figure IV.18	Spectre EDX-08 des particules phosphatées et de la gangue (calcite) de la micrographie de la figure IV.10, image 6 (point H)	109

Figure IV.19	Spectre EDX-09 des particules phosphatées et de la gangue (microcline et argiles) de la micrographie de la figure IV.10, image 6 (point I)	109
Figure IV.20	Spectre infrarouge du phosphate brut	111
Figure IV.21	Spectre infrarouge de phosphate de la classe fine	111
Figure IV.22	Spectre infrarouge de phosphate de la classe grossière	112
Figure IV.23	Spectre infrarouge du rejet de phosphate (inférieur à 40µm)	112
Figure IV.24	Spectre infrarouge du rejet de phosphate (supérieur à 500µm)	113
Figure IV.25	Thermogrammes ATG – DTG du phosphate brut	114
Figure V.01	Schéma de flottation inverse du minerai de Kef Es Sennoun	120
Figure V.02	Diffractionogrammes des rayons X de l'alimentation de flottation et le brut de la classe fine	123
Figure V.03	Diffractionogrammes des rayons X de l'alimentation de flottation et le brut de la classe grossière	124
Figure V.04	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R1 de la classe fine	124
Figure V.05	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R1 de la classe grossière	125
Figure V.06	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R2 de la classe fine	125
Figure V.07	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R2 de la classe grossière	126
Figure V.08	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R3 de la classe fine	126
Figure V.09	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R3 de la classe grossière	127
Figure V.10	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R4 de la classe fine	127
Figure V.11	Diffractionogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R4 de la classe grossière	128
Figure V.12	Micrographies au MEB des produits de flottation de phosphate des deux classes obtenu avec les réactifs du type R1	130
Figure V.13	Micrographies au MEB des produits de flottation de phosphate des deux classes obtenu avec les réactifs du type R2	131
Figure V.14	Micrographies au MEB des produits de flottation de phosphate obtenu avec les réactifs du type R3 et R4	132

Figure V.15	Spectre EDX-01 des grains de gypses de la micrographie de la figure V.12, image 1 (grain A)	133
Figure V.16	Spectre EDX-02 de la gangue silicatée (quartz) de la micrographie de la figure V.12, image 3 (grain B)	133
Figure V.17	Spectre EDX-03 des grains de calcite de la micrographie de la figure V.13, image 5 (grain C)	134
Figure V.18	Spectre EDX-04 de la gangue dolomitique de la micrographie de la figure V.13, image 7 (grain D)	134
Figure V.19	Spectre EDX-05 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 9 (grain E)	135
Figure V.20	Spectre EDX-06 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 10 (grain F)	135
Figure V.21	Spectre EDX-07 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 11 (grain G)	136
Figure V.22	Spectre EDX-08 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 12 (grain H)	136
Figure V.23	Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe fine	138
Figure V.24	Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe grossière	138
Figure V.25	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R1 (classe fine)	139
Figure V.26	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R1 (classe grossière)	139
Figure V.27	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R2 (classe fine)	140
Figure V.28	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R2 (classe grossière)	140
Figure V.29	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R3 (classe fine)	141
Figure V.30	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R3 (classe grossière)	141
Figure V.31	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R4 (classe fine)	142
Figure V.32	Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R4 (classe grossière)	142
Figure V.33	Thermogrammes ATG des produits de flottation, obtenus avec le réactif R4 (classe fine)	143
Figure V.34	Thermogrammes ATG des produits de flottation, obtenus avec le réactif R4 (classe grossière)	144

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ASPECT THEORIQUE SUR LA FLOTTATION DES ESPECES MINERALES	
I.1. INTRODUCTION	3
I.2. PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE DE FLOTTATION	4
I.3. PRINCIPES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA FLOTTATION	4
I.3.1. Thermodynamique de l'interface liquide-air	5
I.3.2. Thermodynamique du mouillage	6
I.4. LES DIFFERENTS TYPES DE FLOTTATION	8
I.4.1. Flottation naturelle.....	8
I.4.2. Flottation assistée	8
I.4.3. Flottation provoquée.....	9
I.5. PREPARATION DE LA PULPE ET CONDITIONNEMENT.....	9
I.6. LES DIFFERENTS TYPES D'ADJUVANTS CHIMIQUES	10
I.6.1. Les collecteurs (surfactants, tensioactifs).....	11
I.6.1.1. Adsorption des collecteurs sur les oxydes et silicates	12
I.6.1.2. Adsorption des collecteurs sur les minéraux de type sels.....	14
I.6.1.3. Adsorption de mélanges de collecteurs	16
I.6.2. Les moussants.....	16
I.6.2.1. Role du moussant	17
I.6.2.2. Nature et adsorption des moussants a l'interface air-eau	18
I.6.3. Modulateurs (régulateurs).....	19
I.6.3.1. Les activants	19
I.6.3.2. Les déprimants	19
I.6.4. Le régulateur pH.....	19
I.6.5. Le potentiel redox	20
I.7. LES PRINCIPAUX EQUIPEMENTS DE FLOTTATION	20
I.7.1. Les cellules de flottation.....	20
I.7.2. Les colonnes de flottation.....	21
I.8. FLOTTATION DES OXYDES ET DES SILICATES.....	22

I.8.1. Propriétés de l'interface mineral/solution aqueuse.....	23
I.8.2. Principaux collecteurs.....	23
I.8.3. Hydrolyse et solubilité.....	24
I.8.4. Déprimants et activateurs	24
I.8.4.1. Cations multivalents	24
I.8.4.2. Attaque chimique.....	25
I.9. FLOTTATION DES MINÉRAUX DU TYPE SEL PEU SOLUBLES	25
I.9.1. Solubilité des sels	26
I.9.2. Principaux collecteurs.....	27
I.9.3. Principaux moussants	28
I.9.4. Déprimants et activateurs	29
I.9.4.1. Activation par les métaux lourds	29
I.9.4.2. Activation par les sulfures	29
I.9.4.3. Dépression par le silicate de sodium.....	30
I.10. PARAMÈTRES AFFECTANT LA FLOTTATION.....	30
I.10.1. Longueur de la chaîne des surfactants.....	30
I.10.2. La concentration des surfactants.....	31
I.10.2.1. Moussants	31
I.10.2.2. Collecteurs	31
I.10.3. Le temps de résidence de la pulpe	31
I.10.4. Le pH.....	31
I.10.5. La vitesse du gaz.....	32
I.10.6. La taille des particules	32
I.10.7. Taille des bulles	32

CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES MINÉRAIS DE PHOSPHATE

-PHOSPHATES DE DJEBEL ONK

II.1. INTRODUCTION	33
II.2. ORIGINE DES GISEMENTS DE PHOSPHATES	34
II.2.1. Origine ignée	34
II.2.2. Origine sédimentaire	34
II.2.3. Origines diverses	34
II.3. RÉPARTITION DES GISEMENTS DE PHOSPHATE DANS LE MONDE.....	35

II.3.1. Les gisements d'Afrique	35
II.3.2. Les gisements d'Asie	36
II.3.3. Les gisements d'Amerique.....	36
II.3.4. Les gisements d'Europe	36
II.4. CARACTERISTIQUES GENERALES DES PHOSPHATES.....	37
II.4.1. Caracteristiques mineralogiques	37
II.4.1.1. Les mineraux des gangues.....	37
II.4.1.2. Les apatites	38
II.4.2. Pétrographie des phosphates naturels.....	39
II.4.2.1. Les phosphorites	39
II.4.2.2. Les phosphatites	39
II.4.3. Morphologie des phosphates	40
II.4.3.1. L'endogangue	40
II.4.3.2. L'exogangue	41
II.4.4. Nature et composition des phosphates naturels.....	41
II.4.4.1. Phosphates macro-cristallins	41
II.4.4.2. Phosphates micro-cristallins	41
II.4.4.3. Phosphates crypto-cristallins	41
II.4.5. Chimie des phosphatites.....	41
II.4.6. Proprietes physico-chimiques des phosphates	42
II.4.6.1. Décomposition thermique	42
II.4.6.2. La solubilité	42
II.4.6.3. Réactivite chimique	44
II.4.6.4. Biomineralisation	44
II.4.6.5. Adsorption et propriétés de surface.....	44
II.4.6.6. Propriétés mécaniques	45
II.5. LES UTILISATIONS DES PHOSPHATES	45
II.5.1. Fabrication de l'acide phosphorique	45
II.5.2. Les engrais a base de phosphore	45
II.5.3. Production des catalyseurs phosphates.....	46
II.5.4. Valorisation du phosphate dans le domaine des materiaux de construction .	46
II.5.5. Biomateriaux	47
II.5.6. Élimination des colorants par les phosphates naturels	48

II.5.7. Utilisation des phosphates en alimentation animale.....	48
II.5.8. Production de tubes de lumiere fluorescents	48
II.6. TECHNIQUES D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES.....	49
II.6.1. Technique de débouillage.....	49
II.6.2. Technique de séchage.....	49
II.6.3. Techniques de fragmentation	49
II.6.3.1. Le concassage	49
II.6.3.2. Le broyage	49
II.6.3.3. Le criblage	50
II.6.4. Séparation électrostatique	50
II.6.5. Séparation magnétique	50
II.6.6. Techniques de séparation granulométriques	50
II.6.7. Traitement chimique	51
II.6.8. La calcination	51
II.6.9. Enrichissement par flottation	52
II.7. PRESENTATION DES GISEMENTS DE PHOSPHATE ALGERIEN	52
II.7.1. Aperçu sur la production du phosphate Algerien.....	52
II.7.1.1. Les capacites de production.....	52
II.7.1.2. Evolution de la production	53
II.7.1.3. Les moyens de production.....	54
II.7.2. Aperçu sur le gisement de Djebel Onk.....	54
II.7.2.1. Aperçu géologique.....	54
II.7.2.2. Situation géographique de Djebel Onk.....	54
II.7.2.3. Origine et formation du phosphate de Djebel Onk.....	55
II.7.2.4. Litho stratigraphie regionale.....	57
II.7.2.5. Réserves en phosphate.....	60
II.7.2.6. Caractéristiques du minerai de phosphate de Djebel Onk.....	60
II.7.2.7. Caracteristiques du phosphate de gisement de Djemi Djema	62

CHAPITRE III : APERCU SUR LA FLOTTATION INVERSE DU SYSTEME PHOSPHATE-CARBONATES

III.1. INTRODUCTION	63
III.2. LES CARACTERISTIQUES DES MINERAIS DE PHOSPHATE	64
III.3. TECHNIQUES DE FLOTTATION INVERSE DES MINERAIS DE PHOSPHATE CARBONATES	64
III.4. LES ESSAIS DE FLOTTATION INVERSE DES MINERAIS DE PHOSPHATE CARBONATES	67
III.4.1. Flottation inverse du minerai de phosphate carbonatés	67
III.4.1.1. Cas du minerai beige de Bled El Hadba.....	67
III.4.1.2. Cas du minerai noir de Djemi Djema.....	71
III.4.2. Flottation inverse des rejets de phosphate de la mine de Djebel Onk	73
III.4.2.1. Préparations de l'alimentation.....	73
III.4.2.2. Essai de flottation à plusieurs étapes.....	73
III.4.2.3. Rebroyage et finissage des concentrés	75
III.4.3. Essais de flottation inverse des minerais sédimentaires	76
III.4.3.1. Traitement au stade industriel des minerais sédimentaires	76
III.4.3.2. Enrichissement en pilote du minerai de Jhamar Kotra (Inde).....	77
III.4.4. Flottation inverse des phosphates sédimentaires de l'ère tertiaire.....	78
III.4.4.1. Essais en pilote de flottation des minerais de phosphate du cretace ou de l'ère tertiaire	78
III.4.4.2. Essais de flottation en pilote d'un minerai dolomitique Egyptien	79
III.4.5. Flottation inversee du minerai de phosphate de Quebec	80
III.4.6. Essais de flottation inverse du minerai de phosphate de Kalaa Djerba	82
III.4.6.1. Préparation du minerai de phosphate et les réactifs de flottation.....	82
III.4.6.2. Intérpretation des résultats	83
III.5. LES DIFFICULTES D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES CARBONATES	84

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

IV.1. INTRODUCTION	86
IV.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	87
IV.3. CARACTERISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE BRUT	88
IV.3.1. Classement dimensionnel par tamisage	89
IV.3.1.1. Matériel utilisé	89
IV.3.1.2. Calcul des modules des tamis	89
IV.3.1.3. Analyse granulométrique	90
IV.3.1.4. Variation du rendement pondéral en fonction des classes	91
IV.3.1.5. Courbe granulométrique	92
IV.3.1.6. Interprétation	92
IV.3.2. La composition chimique	96
IV.3.3. Analyses minéralogiques	96
IV.3.3.1. Composition minéralogique du phosphate brut	97
IV.3.3.2. Composition minéralogique des fractions granulométriques	100
IV.3.3.3. Composition minéralogique des rejets	100
IV.3.4. Observations au microscope électronique à balayage	103
IV.3.5. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)	110
IV.3.6. Analyse thermique	113
IV.3.7. Mésure de surface spécifique	115

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

V.1. INTRODUCTION	116
V.2. ESSAIS D'ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE PAR FLOTTATION INVERSE	116
V.2.1. Préparation des échantillons	116
V.2.2. Le protocole expérimental	117
V.2.2.1. Préparation de la pulpe	117
V.2.2.2. Essais d'attrition	117
V.2.2.3. Réactifs de flottation	118

V.2.2.4. Le procédé de flottation inverse	119
V.2.2.5. Résultats de la flottation.....	121
V.3. CARACTERISATION DES PRODUITS DE FLOTTATION	121
V.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	122
V.3.1.1. Alimentation flottation (classe fine et grossière)	122
V.3.1.2. Produits de flottation (coulant et flottant)	122
V.3.2. Observations microscopiques au MEB	128
V.3.2.1. Le coulant	128
V.3.2.2. Le flottant	129
V.3.2.3. Interprétation des résultats	129
V.3.3. Analyse spectrométrie infrarouge (IR)	137
V.3.4. Analyse thermique (ATG)	143
CONCLUSION GENERALE.....	145
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
MANIFESTATIONS SCIENTIFIQUES	
ANNEXES	

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La flottation est l'une des technologies ayant le plus marqué le 20^{ème} siècle dans le domaine minier [01], sans aucun doute, la technique la plus importante parmi les différentes techniques employées pour la récupération et la concentration des minerais. Elle constitue un procédé de choix, en particulier lorsqu'un minerai est pauvre. L'application de la flottation à des fins environnementales est très intéressante car elle permet de traiter une large gamme de contaminants, notamment de nature inorganique. Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'application de cette technique pour le minerai de phosphate naturel de Djebel Onk.

Les phosphates sont en général des dépôts sédimentaires sous forme d'apatite du fluor ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$), de l'hydroxyle ou du carbone. Ils présentent une large gamme d'utilisation dans divers domaines, notamment, l'industrie des engrais et la fabrication de l'acide phosphorique, qui constituent 80 à 90% de la consommation mondiale des phosphates. D'autres secteurs, tels que : l'industrie des peintures, les céramiques, le traitement des eaux, les produits cosmétiques et pharmaceutiques et autres.

La caractérisation conventionnelle des minerais de phosphate repose généralement sur l'analyse de plusieurs paramètres chimiques et physiques. Pour sa part, la caractérisation par l'approche minéralurgique repose principalement sur la distribution des contaminants dans les différentes fractions granulométriques, sur l'identification de leur composition minéralogique et l'évaluation de leur degré de libération.

Le principal objectif de notre étude est d'élaborer un procédé de séparation du système éléments phosphatés – carbonates de façon à enrichir ce type de minerai et valoriser mieux les différents rejets. La technologie de séparation de ce système par flottation inverse est techniquement et économiquement la mieux indiquée pour ce type de minerai.

Les travaux de recherche qui ont été menés dans le cadre de ce travail sont répartis en cinq chapitres :

➤ Dans le premier chapitre, nous présenterons une recherche bibliographique traitant la théorie du procédé de flottation, le principe général et l'aspect thermodynamique de la flottation ainsi que les différents types d'adjuvants chimiques utilisés.

➤ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude et l'analyse critique de la bibliographie sur les notions générales des phosphates naturels : domaines d'applications industrielles, réserves et productions ainsi que leurs propriétés physico-chimiques : minéralogique, pétrographique,...etc. L'appréciation géologique et minière des différents gisements de phosphate de Djebel Onk : données structurales et stratigraphiques, différentes minéralisations et réserves exploitables, la présentation de l'unité industrielle de valorisation de la mine de Djebel Onk, sont également présentés dans ce chapitre.

➤ Le troisième chapitre, portera sur une recherche bibliographique des procédés de flottation inverse du minerai de phosphate et quelques essais effectués sur la flottation inverse des minerais de phosphate dans le monde.

➤ Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique et minéralogique du minerai de phosphate du gisement de Kef Es Sennoun de Djebel Onk. En premier lieu, l'étude englobe les analyses granulométriques, minéralogiques, chimiques et thermiques des minerais bruts. Les matériels et méthodes d'analyses utilisées (DRX, ATG-ATD, IR, MEB) sont également présentés dans ce chapitre.

➤ Le cinquième chapitre traitera le procédé de traitement et de valorisation des minerais de phosphate de Kef Es Sennoun. Ce chapitre est consacré à l'enrichissement par flottation inverse, en vue d'étudier l'influence du type de réactifs sur le rendement de séparation des carbonates et les éléments phosphatés.

Chapitre I : Aspect théorique sur la flottation des espèces minérales

CHAPITRE I : ASPECT THEORIQUE SUR LA FLOTTATION DES ESPECES MINERALES

I.1. INTRODUCTION

La flottation est l'une des technologies ayant le plus marqué le 20^{ème} siècle dans le domaine minier [01]. Elle est considérée comme la plus importante technique employée pour la récupération et la concentration des minerais. Elle constitue un procédé de choix, en particulier lorsqu'un minerai est pauvre. L'application de la flottation à des fins environnementales est très intéressante car elle permet de traiter une large gamme de contaminants, à la fois inorganiques de nature métallique/non-métallique et organiques le plus souvent hydrophobes (Huiles et Graisses, HAP, BPC) [02].

Cette technique polyvalente permet le traitement de plusieurs minerais complexes (plomb-zinc, cuivre-zinc, ...). Bien qu'initialement destinée au traitement des sulfures (Cuivre, Plomb, Zinc, ...), d'oxydes (Hématite, Cassitérite, ...), cette technique s'est par la suite développée et permet maintenant le traitement des oxydés (Malachite, Cérusite, ...) et même de minerais non-métalliques (Fluorite, **Phosphates**, Charbon, ...) [02].

Grâce à la flottation, il est possible de concentrer de façon économique des minerais pauvres dont le traitement ne serait pas rentable en utilisant les techniques de concentration gravimétrique.

D'un point de vue environnemental, mentionnons que la flottation peut être utilisée pour décontaminer des matériaux solides de contaminants organiques et/ou inorganiques. Dans les deux cas, l'ajout de différents produits chimiques est le plus souvent nécessaire, leurs propriétés hydrophobes doivent être stimulées par l'ajout de ces produits chimiques.

La théorie de la flottation fait essentiellement appel aux différences entre les propriétés physico-chimiques des surfaces des substances [03] qui sont mises en contact. Mentionnons que celle-ci est complexe et encore mal comprise aujourd'hui par plusieurs auteurs.

I.2. PRINCIPE GENERAL DE LA FLOTTATION

Les particules solides que l'on désire séparer, et qui doivent être idéalement constituées d'une seule phase, sont mises en suspension dans l'eau [04]. Le principe de la flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Ces propriétés peuvent être naturelles ou stimulées à l'aide des réactifs appropriés qui sont ajoutés dans l'eau où baignent les particules solides [02].

Parmi les réactifs qui sont utilisés, il y a les collecteurs (surfactants) qui ont pour fonction de donner l'hydrophobicité à la surface des particules. Les autres réactifs sont connus sous le nom de modificateurs, et sont utilisés afin de rendre sélective l'action des collecteurs par activation ou par dépression [04]. Lorsque de l'air est introduit sous forme de petites bulles dans un tel milieu, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes. Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles (figure I.1). Ce phénomène est dû à la grande affinité des surfaces hydrophobes pour l'air dont la nature est non-polaire. La présence d'un agent surfactant à l'interface liquide/gaz (le moussant) permet de se fixer sur les particules dont la surface est hydrophobe. Sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particule-bulle flotte à la surface de la pulpe, est formé une écume dynamiquement stable à la partie supérieure de la pulpe [02].

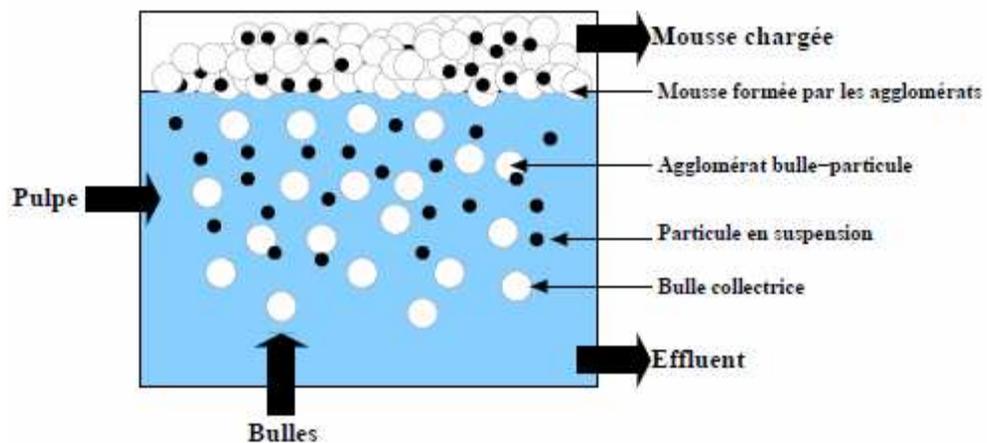


Figure I.1 : Principe du procédé de flottation [5]

I.3. 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 [06]. Aussi, cette démarche ne doit-elle être considérée que comme une approche simplificatrice pour décrire un phénomène très complexe.

I.3.1. THERMODYNAMIQUE DE L'INTERFACE LIQUIDE-AIR

La tension superficielle γ est définie comme le travail nécessaire pour accroître l'interface entre deux fluides d'une unité de surface. Si l'on considère l'accroissement infinitésimal dA , le travail nécessaire dW_r s'écrit, pour une transformation réversible :

$$dW_r = \gamma dA \dots\dots\dots(1)$$

L'expression générale de la variation de l'enthalpie libre G du système s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \dots\dots\dots(2)$$

avec T : température,

S : entropie,

μ_i : potentiel chimique du constituant i ,

n_i : nombre de moles du constituant i

A pression, température et composition constantes on aura:

$$dG = \gamma dA \dots\dots\dots(3)$$

Soit, pour un accroissement infinitésimal, l'expression générale :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial A} \right)_{P,T,n} \dots\dots\dots(4)$$

G_s : étant l'enthalpie libre de surface.

A pression et composition constantes, on a par unité d'aire :

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_{P,n} = -S_s \dots\dots\dots(5)$$

Ou encore :

$$\frac{d\gamma}{dT} = -S_s \dots\dots\dots(6)$$

L'énergie superficielle totale E_s est donnée par la relation :

$$E_s = G_s + TS_s \dots\dots\dots(7)$$

Il vient :

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \dots\dots\dots(8)$$

Dans un système à composants multiples, l'accumulation d'un ou plusieurs composants à l'interface constitue le phénomène d'adsorption [07]. Dans le cas de substances dissoutes dans un solvant, l'équation de Gibbs donne la relation entre la tension superficielle γ entre deux phases et l'entropie superficielle S_s , la température T , le potentiel chimique μ_i de l'espèce i en solution et sa concentration molaire par unité d'aire à l'interface liquide-air (Γ_i , en mol/m²).

$$d\gamma = -S_s dT - \sum \Gamma_i d\mu_i \dots\dots\dots(9)$$

Comme le procédé de flottation se déroule à température constante, il vient l'équation de Young : $d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \dots\dots\dots(10)$

En exprimant $d\mu_i$ en fonction de l'activité a_i , soit :

$$d\mu_i = RT d\ln(a_i) \dots\dots\dots(11)$$

D'où la concentration superficielle :

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln(a_i)} \dots\dots\dots(12)$$

A partir de cette expression on détermine la densité d'adsorption qui peut être soit négative, soit positive selon le signe du terme $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(a_i)}$.

I.3.2. THERMODYNAMIQUE DU MOUILLAGE

Le contact bulle-particule est le facteur clé contrôlant le procédé de flottation par écume. L'équation de Young [relation 10] décrit le système solide-liquide-air à partir des tensions superficielles γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} et de l'angle de contact θ entre la bulle et le solide (figure 2). Elle s'écrit [07]:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \dots\dots\dots(13)$$

Avec:

- γ_{SG} : tension superficielle solide-gaz;
- γ_{LG} : tension superficielle liquide-gaz;
- γ_{SL} : tension superficielle solide-liquide.

La variation d'enthalpie libre, correspondant au remplacement d'une unité d'aire de l'interface solide-liquide par une unité d'aire de l'interface solide-gaz, est donnée par l'équation de Dupré :

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \dots\dots\dots(14)$$

Par combinaison des équations (13) et (14), il vient :

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos\theta - 1) \dots\dots\dots(15)$$

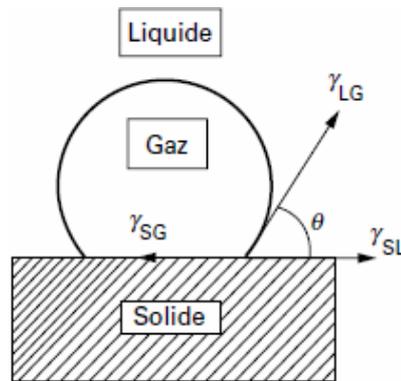


Figure I.2 : Angle de contact pour un système solide-liquide-gaz [07]

Toutefois, l'équation de Young ne s'applique qu'à un système idéal en équilibre, où tous les effets gravitaires et d'hystérésis sont absents et l'équation de Dupré implique qu'il n'y ait pas d'effets secondaires consommateurs d'énergie, tels que la déformation de la bulle. La condition du contact entre bulle et particule est donnée par la relation (16) :

$$\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} - \gamma_{SL} < 0 \dots\dots\dots(16)$$

Elle implique qu'il n'existe pas de couche liquide entre bulle et particule, ce qui est en contradiction avec les travaux menés depuis une vingtaine d'années et qui ont permis de fournir des informations sur l'état des premières couches d'eau liées au solide, en particulier sur les argiles à cause de l'importance des surfaces développées. Les acquis les plus importants sont les suivants [08] :

- Le champ de force de surface polarise les molécules d'eau : les deux premières couches ont un degré de dissociation plus élevé que celui de l'eau pure ;
- Des techniques telles que la calorimétrie d'immersion dans l'eau (le caractère hydrophile d'une surface étant révélé par une forte exothermicité) et la résonance magnétique nucléaire du proton et du deutéron, ont permis d'étudier jusqu'à quelle distance de l'interface solide-liquide le champ de surface peut influencer l'organisation et le comportement microdynamique des molécules d'eau. Les résultats montrent que le nombre de couches d'eau influencées par le champ de surface n'excède pas cinq couches et que la valeur moyenne obtenue par l'ensemble des techniques est de l'ordre de trois. Ce qui correspond à une épaisseur du film d'eau liée d'environ 9,5 Å. En conséquence, la fixation des particules sur les bulles d'air impose que l'hydratation de la surface soit la plus faible possible. L'eau fortement liée aux surfaces des oxydes et silicates crée des surfaces bien hydratées. L'enthalpie libre du

film liquide augmente lors de son amincissement quand la particule se rapproche de la bulle. Ce qui explique la mauvaise flottabilité des minéraux des gangues. La flottation des non-métalliques passe donc par une déstabilisation de l'eau liée et l'adsorption d'un collecteur, puisque leur flottabilité naturelle est nulle.

I.4. LES DIFFERENTS TYPES DE FLOTTATION

Pour distinguer les différents types de flottation, il est utile de se remémorer le principe d'Archimède. Tout corps plongé dans un fluide subit de la part de celui-ci une force verticale ascendante égale au poids du volume de fluide déplacé par ce même corps. Ainsi, un corps plus lourd que le liquide porteur dans lequel il est en suspension sédimente, alors qu'un corps plus léger est entraîné vers la surface. Cette alternative renvoie à deux procédés jumeaux : la décantation et la flottation. Dans le cas de la décantation, les différents corps sont amenés à se déposer pour être évacués en fond de cuve. Au contraire, dans le procédé de flottation, les corps sont amenés à remonter à la surface où ils sont éliminés. C'est le rapport entre les masses volumiques qui est le moteur de la force d'Archimède et qui permet de distinguer les différents types de flottation [05].

I.4.1. FLOTTATION NATURELLE

Lorsque les corps sont significativement plus légers que le fluide porteur la flottation se fait spontanément. Nous sommes en présence de ce que l'on appelle la flottation naturelle. Ce type de flottation n'entre pas, à proprement parler, dans les procédés de flottation, au sens où nous l'avons défini précédemment. En effet, dans ce cas, aucun collecteur n'entre en jeu. Dans le domaine du traitement de l'eau, la flottation naturelle est surtout utilisée pour les prédéshuilages ou en addition d'un fermenteur. La flottation naturelle était déjà utilisée par les Grecs, il y a plus de 2000 ans, dans le domaine de la minéralurgie [05].

I.4.2. FLOTTATION ASSISTEE

La flottation assistée est utilisée pour des matériaux légèrement moins denses que le milieu liquide [05]. La flottation pourrait être naturelle, mais la lenteur du processus, due à la faiblesse de la force d'Archimède, est incompatible avec les attentes d'un procédé industriel. Pour accélérer le processus, il est fait recours à des collecteurs, dont la flottation est rapide. Ce type de flottation est utilisé pour le dégraissage des eaux résiduaires.

I.4.3. FLOTTATION PROVOQUEE

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. Toute la réussite du procédé réside alors dans la formation d'agglomérats entre les collecteurs 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 de 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 [05].

I.5. PREPARATION DE LA PULPE ET CONDITIONNEMENT

La pulpe doit subir une certaine préparation avant la flottation. En minéralurgie, le minerai broyé est habituellement combiné à l'eau pour former une pulpe contenant entre 5 et 50% de solides sur une base massique. Différents agents de flottation sont préalablement ajoutés à la pulpe afin que ses propriétés correspondent aux conditions appropriées à une flottation efficace [02].

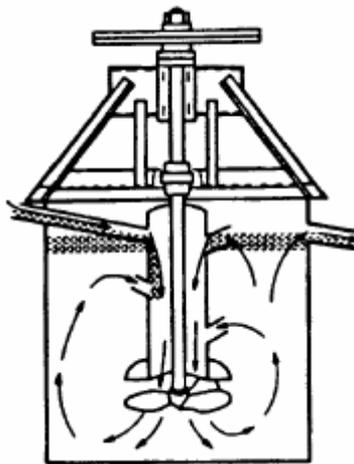


Figure I.3 : Réservoir de conditionnement Denver [02]

La pulpe doit être exempte de toute agglomération. Comme la flottation est un phénomène de surfaces, ces dernières doivent être entièrement libres. La première étape de préparation repose donc sur la dispersion des particules à l'aide d'agents dispersants lorsque nécessaire. La pulpe est introduite dans un réservoir de conditionnement agité afin d'assurer l'homogénéité du matériel. Les agents dispersants sont habituellement ajoutés dans ce réservoir ou injectés dans la conduite d'alimentation du réservoir. La figure I.3 présente un exemple de réservoir de conditionnement [02].

Le réservoir de conditionnement peut parfois être remplacé par une cellule d'attrition lorsqu'une agitation plus violente est requise. 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.

L'équipement qui accomplit cette tâche est constitué d'un réservoir muni de deux axes d'agitation sur lesquels sont fixées deux hélices (figure I.4). La vitesse de rotation des axes est très élevée afin d'assurer une agitation intense. Pour que l'attrition soit efficace, la densité de la pulpe doit être relativement élevée. Plusieurs équipements de conditionnement et d'attrition sont décrits par.

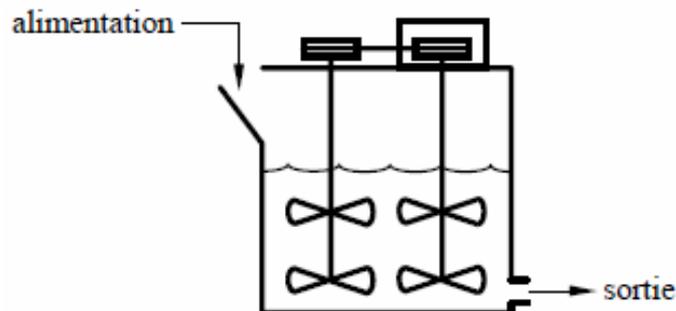


Figure I.4 : Cellule d'attrition [02]

I.6. LES DIFFERENTS TYPES D'ADJUVANTS CHIMIQUES

Les adjuvants chimiques ont pour but de favoriser l'agglomération des matériaux en suspension qui doivent être flottés, avec les collecteurs (bulles d'air), et d'augmenter la solidité des agglomérats qui ont été formés. Les actions de ces adjuvants sont de différentes sortes, d'où leur classement en trois catégories [05].

I.6.1. LES COLLECTEURS (SURFACTANTS, TENSIOACTIFS)

La plupart des substances qui peuvent être concentrées par flottation (minerais ou contaminants) sont classées comme étant polaires ou non polaires. Les substances non polaires sont généralement hydrophobes alors que les substances polaires sont plutôt hydrophiles. Bien qu'il soit possible de concentrer par flottation des substances naturellement hydrophobes sans l'aide d'agents chimiques, on a généralement recours à des tensioactifs afin d'améliorer la flottabilité d'un minerai ou d'un contaminant. Un tensioactif (ou collecteur) est une molécule organique qui s'adsorbe à la surface du minerai ou du contaminant et qui le rend hydrophobe, facilitant ainsi l'attachement à une bulle d'air (figure I.5).

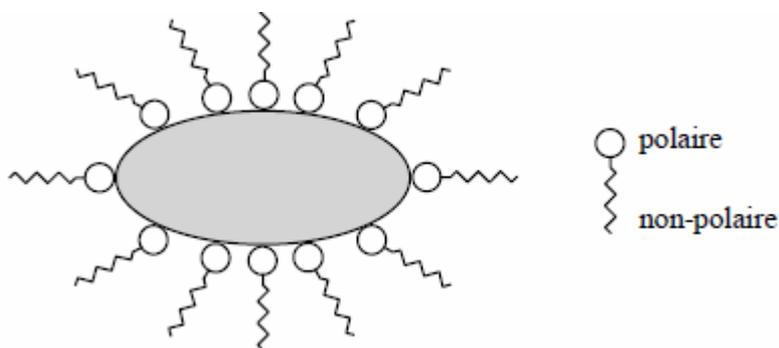


Figure I.5 : Mode d'action d'un collecteur [03]

L'ajout d'un tensioactif permet donc d'augmenter l'hydrophobicité naturelle d'une substance non polaire ou de générer une hydrophobicité artificielle pour une substance polaire. En effet, la partie polaire de la molécule s'adsorbe sur la surface de la particule et ainsi la partie non polaire forme une nouvelle surface à caractère fortement hydrophobe [03].

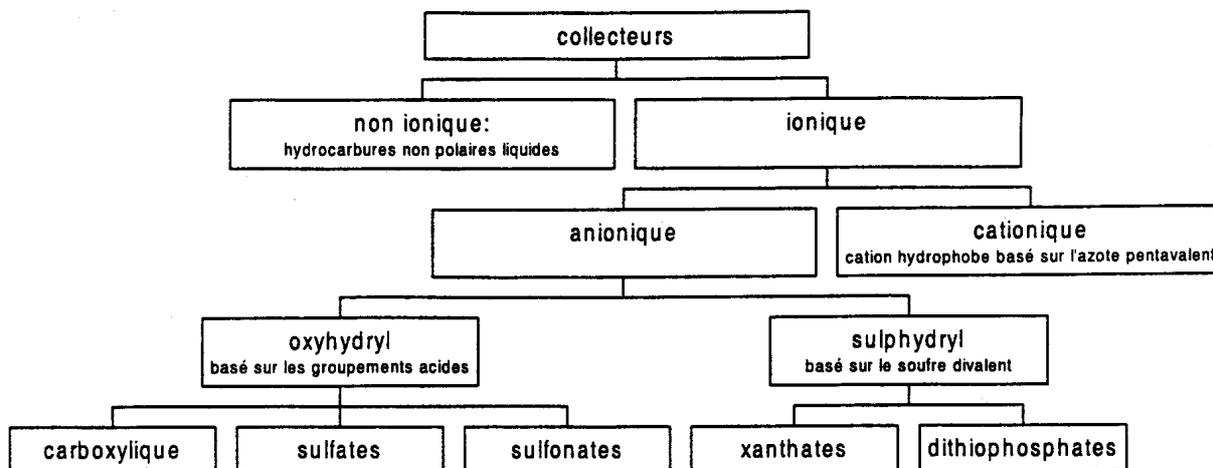


Figure I.6 : Classification des collecteurs [03]

Les tensioactifs peuvent être de nature ionique ou non. Ceux qui sont non ioniques sont très peu solubles dans l'eau et rendent le minerai ou le contaminant hydrophobe en formant un mince film à la surface de la particule solide. Les tensioactifs ioniques peuvent être qualifiés d'hétéropolaires; c'est-à-dire qu'ils comportent à la fois une partie polaire et une partie non polaire. La partie non polaire est généralement une longue chaîne de carbone, ramifiée ou non, alors que la partie polaire peut être cationique ou anionique. La figure I.6 donne une vue d'ensemble de la classification des collecteurs utilisés en flottation. Le mode d'action des collecteurs est similaire à celui des savons [03].

I.6.1.1. ADSORPTION DES COLLECTEURS SUR LES OXYDES ET SILICATES

L'adsorption de surfactants sur des surfaces minérales intéresse tout particulièrement la flottation et la récupération assistée du pétrole. Le phénomène revêt aussi une grande importance dans la lubrification, la technologie des peintures et le traitement des eaux [09]. Si, dans le cas de la récupération assistée du pétrole, on fait appel à des surfactants ioniques et non ioniques, ayant une faible affinité pour les surfaces minérales [10], dans le cas de la flottation, on fait appel à des surfactants ioniques ayant une forte affinité pour les surfaces, de sorte qu'il existe une liaison forte adsorbat-adsorbant. Celle-ci est d'origine électrostatique [11].

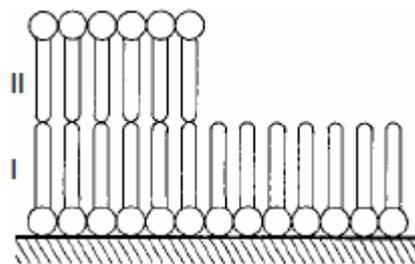


Figure I.7 : Modèle de deux couches (I et II) d'ions alkylamines, condensées sur la surface de la biotite [07]

L'adsorption conduit à la formation d'une monocouche de collecteur sur la surface minérale pour les fortes valeurs de sous-saturation, c'est-à-dire pour des concentrations très inférieures à la concentration de saturation ou concentration micellaire critique (cmc), à partir de laquelle se forment des agrégats d'ions par association entre les chaînes hydrocarbonées. Les particules sont rendues hydrophobes bien avant que l'interface air-liquide soit saturée par les molécules du collecteur. Le mécanisme d'adsorption fait appel à une forte liaison normale adsorbat-adsorbant. Deux mécanismes ont été proposés. La théorie des hémimicelles [12] suppose que l'adsorption est limitée à une seule couche formant des plaques dues à de fortes

liaisons latérales entre les chaînes hydrocarbonées. La théorie de la condensation bidimensionnelle [11] [13] prend en compte les énergies potentielles normales et latérales et les termes entropiques pour la couche adsorbée : la dimension des plaques est contrôlée par l'hétérogénéité de la surface minérale, par les conditions nécessaires à la formation d'une double couche et par l'état de la couche adsorbée (figures I.7 et I.8).

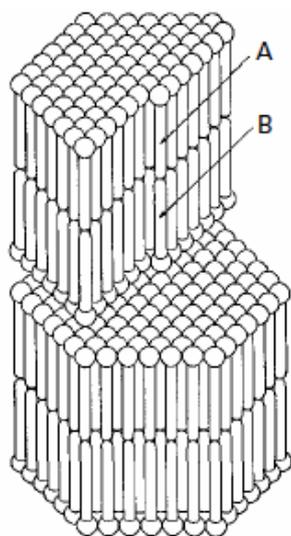


Figure I.8 : Modèle d'une micelle d'alkylamine (les couches A et B se trouvent en position de pas répétable) [07]

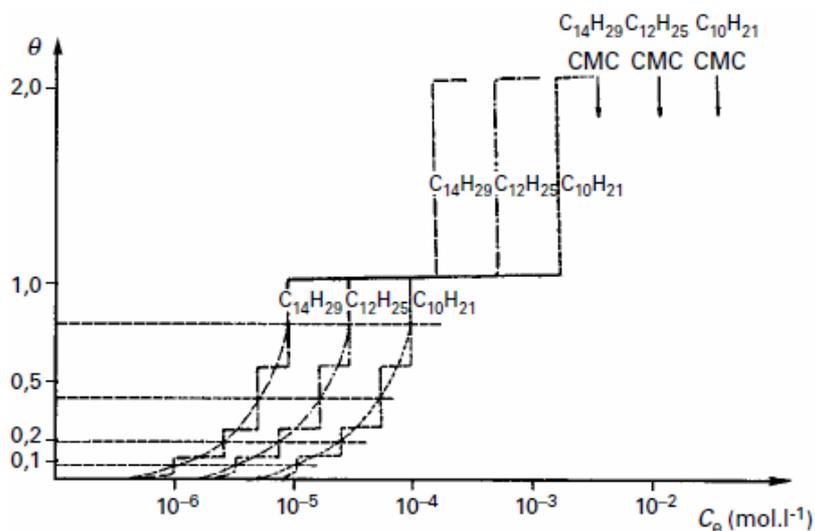


Figure I.9 : Isothermes à marches correspondant aux recouvrements des surfaces minérales hétérogènes par des surfactants ioniques [07]

En effet, les isothermes construites en portant en abscisse la concentration de collecteur à l'équilibre C_e et en ordonnée le degré de recouvrement θ de la surface minérale par le collecteur (figure I.9), montrent des discontinuités se présentant sous forme de marches.

L'adsorption se produisant en priorité dans les domaines homogènes les plus énergétiques, puis dans les domaines de moins en moins énergétiques jusqu'au moment où le degré de recouvrement est égal à 1. La hauteur des marches, correspondant au remplissage des sites homogènes, augmente avec les concentrations croissantes du collecteur. Si la surface est très hétérogène, la taille des domaines homogènes diminue et l'isotherme est continue. Dans ce cas, la pente de l'isotherme est indépendante du nombre de carbones s'il s'agit d'un surfactant ionique à chaîne aliphatique (figure I.10). Quand la première couche est complète, il apparaît une deuxième couche qui n'est pas influencée par le champ de surface. Sa formation est assurée par des liaisons entre les chaînes aliphatiques et le système devient alors hydrophile. Elle se traduit par une partie verticale dans le tracé de l'isotherme car la surface a été rendue homogène lors de la formation de la première couche (Fig I.8). Il faut noter que les surfactants ioniques peuvent être utilisés comme indicateurs de l'hétérogénéité des surfaces [13].

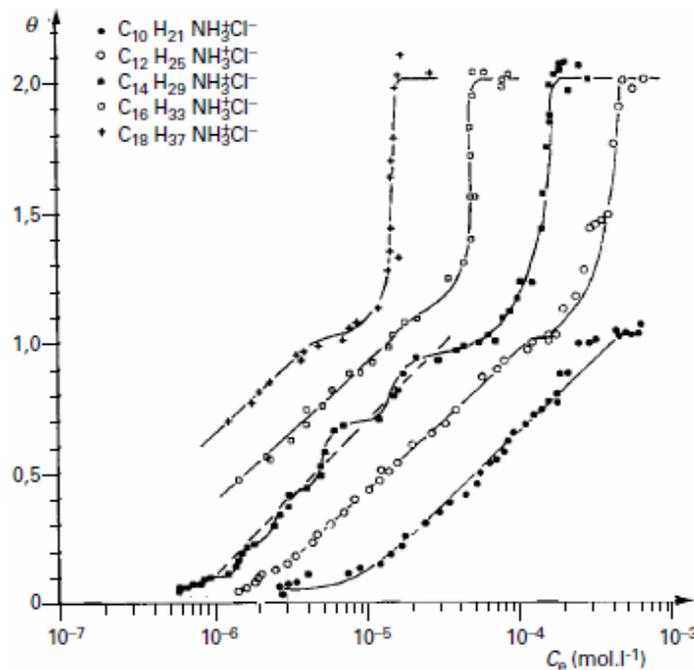


Figure I.10 : Isothermes d'adsorption des chlorures d'alkylamines sur la biotite ; cas de l'isotherme continu [07]

I.6.1.2. ADSORPTION DES COLLECTEURS SUR LES MINÉRAUX DE TYPE SELS

La flottation des sels faiblement solubles tels que l'apatite, la calcite, la magnésite, la barytine et la fluorine, est contrôlée à la fois par des critères de solubilité et de réactions chimiques entre le collecteur anionique (acides gras, sulfates, sulfonates) et le cation métallique. Les modèles thermodynamiques impliquent des phases tridimensionnelles infinies, car les mesures d'adsorption du collecteur montrent que l'on peut largement dépasser la capacité de la surface pour fixer une seule monocouche.

Dans le cas de la fluorine CaF_2 , la dissolution du minéral provoque la mise en solution d'ions fluor et calcium. Si l'on utilise un surfactant ionique, l'ion F^- peut entrer en concurrence pour s'adsorber sur les sites positifs de la surface minérale et les ions Ca^{2+} peuvent précipiter le surfactant pour donner un savon d'acide gras. Toutefois, les impuretés et les conditions de pH entraînent de grandes variations dans les valeurs du produit de solubilité du complexe surfactant-calcium [14-15]. De ce fait, il est difficile de déterminer les mécanismes d'adsorption pour de faibles concentrations. La charge de surface de la fluorine paraît être le facteur contrôlant l'adsorption. Certains auteurs trouvent une valeur de -35 mV [16], tandis que d'autres donnent une valeur de -15 mV [14]. En utilisant de l'oléate de sodium comme surfactant, le champ électrique de surface fortement négatif dans le premier cas (-35 mV) s'oppose à la chimisorption. Les cations Na^+ et Ca^{2+} peuvent être adsorbés comme contre-ions. Dans le deuxième cas (-15 mV), l'adsorption du collecteur devient difficile et les ions Na^+ sont peu adsorbés.

Dans le cas de la calcite CaCO_3 , des phénomènes d'adsorption semblables sont interprétés par certains auteurs [17] comme la chimisorption d'un sel résultant de l'interaction de l'adsorbant anionique et des ions calcium de la surface pour former une première couche. Sur celle-ci, il y aurait formation d'une deuxième couche physisorbée, dont la cohésion est assurée par liaisons entre chaînes hydrocarbonées. L'adsorption des alkylsulfates et alkylsulfonates par formation d'un sel sur la surface de la calcite est mise en évidence par spectroscopie infrarouge [18]. On obtient d'ailleurs une corrélation directe entre les récupérations de calcite flottée et la solubilité des alkylsulfates ou alkylsulfonates de calcium, en faisant appel à des collecteurs à longueur de chaîne différente.

Des résultats similaires sont obtenus avec l'adsorption de dodécylsulfates sur la fluorine et la barytine. D'autres auteurs attribuent cependant l'adsorption du collecteur sur la surface de la barytine, et également de la scheelite ou de l'apatite, à une interaction électrostatique [19].

Les minéraux de type sels peuvent aussi adsorber des amines. L'adsorption de ces collecteurs sur la calcite, l'apatite, la barytine, a été considérée d'abord comme le résultat d'un échange d'ion avec formation d'un sel insoluble composé de l'anion minéral et du collecteur cationique [20]. Un tel échange devrait être accompagné d'un relargage de l'ion calcium dans la solution, mais on ne constate pas d'augmentation de la concentration en Ca^{2+} dans la solution [21]. Selon [22], la forte augmentation de l'adsorption avec la concentration en amine est attribuée à la formation de micelles sur des domaines dont l'activité varie, étant donné l'hétérogénéité des surfaces.

I.6.1.3. ADSORPTION DE MELANGES DE COLLECTEURS

L'utilisation de mélanges de réactifs de flottation peut produire un effet synergique dont les mécanismes ne sont pas encore bien élucidés. Ainsi, des tensioactifs non ioniques (de type alcools) associés à des collecteurs ioniques peuvent, par coadsorption, réduire la répulsion entre les têtes polaires de ces derniers, favorisant alors l'association des chaînes non polaires dans le film superficiel [23]. De même, l'utilisation de collecteurs, qui consiste à combiner des surfactants anioniques et cationiques, peut aussi produire un effet synergique. C'est le cas par exemple de la flottation de l'apatite [24], de la séparation du feldspath du quartz [25-26], de la flottation de la fluorine [27]. Dans la flottation des sulfures et des métaux précieux, l'effet synergique est obtenu par des mélanges de collecteurs thiols [28, 29-30].

I.6.2. LES MOUSSANTS

Non seulement faut-il maximiser l'hydrophobicité du minerai ou du contaminant en ajoutant un collecteur, mais en plus il faut s'assurer de la stabilité de l'agrégat particule-bulle. Celle-ci dépend essentiellement de l'agent moussant. Chimiquement les moussants sont souvent similaires aux tensioactifs ioniques et certains tensioactifs sont de très puissants moussants et sont en fait trop puissants pour être utilisés comme moussant. En effet, un moussant doit avoir un pouvoir collecteur négligeable et doit rendre la mousse juste suffisamment stable pour que celle-ci puisse être isolée de la pulpe.

Les moussants sont généralement des molécules organiques hétéropolaires qui abaissent la tension superficielle de la phase aqueuse et qui augmentent donc la stabilité et la durée de vie des bulles générées. Leur mode d'action est similaire aux collecteurs; c'est-à-dire que la partie polaire s'oriente vers l'eau alors que la partie non polaire s'oriente vers l'intérieur des bulles d'air (figure I.11).

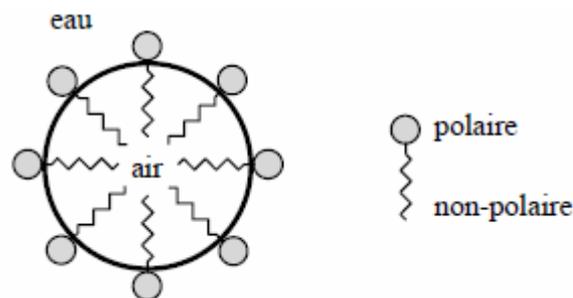


Figure I.11 : Mode d'action d'un moussant

En plus de maintenir une certaine stabilité de la mousse, les moussants ont pour fonction d'améliorer la dispersion des bulles dans la pulpe. La plupart des agents moussants qui sont utilisés aujourd'hui sont des alcools, car ils n'ont pratiquement pas de propriétés de collecteur contrairement aux agents moussants ioniques.

I.6.2.1. ROLE DU MOUSSANT

Le moussant, par définition, intervient à l'interface liquide/gaz. Il a trois fonctions essentielles [07].

- La première fonction est de créer des interfaces liquide-gaz importantes. Les bulles d'air dispersées dans les pulpes ont des distributions dimensionnelles très étendues, allant généralement du dixième de millimètre à plusieurs millimètres au départ, suivant les dispositifs utilisés. Au cours de l'ascension dans la cellule de flottation, les fines bulles diffusent dans les plus grosses comme le prévoit l'équation de Young-Laplace qui s'écrit :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \dots \dots \dots (17)$$

avec r_1 et r_2 : rayons de courbure principaux de l'interface liquide-gaz,

γ : tension superficielle,

ΔP : différence de pression de part et d'autre de l'interface.

En présence de moussant, les bulles sont beaucoup plus petites : de 0,1 à 1 mm (0,5 mm en moyenne). Elles ont une forme très voisine d'une sphère (en raison de la très grande élasticité de leur surface que leur confère le tensioactif adsorbé), alors que les bulles, en l'absence de moussant, ont des formes allongées. La forme intervient sur la vitesse d'ascension des bulles dans les pulpes, qui est d'autant plus faible que la forme se rapproche de celle d'une sphère pour un volume donné. Enfin, l'aire globale de l'interface liquide-gaz augmente avec la finesse des bulles.

- La deuxième fonction consiste à faciliter la fixation à l'interface liquide-gaz des particules collectées, par coadsorption avec le collecteur, comme le démontre l'augmentation de l'angle de contact. Le revêtement collecteur se trouverait donc plus solidement adsorbé.
- La troisième fonction est de donner une écume (mousse + particules) pseudostable au-dessus de la cellule de flottation. L'écume sert de milieu de séparation des particules solides que l'on désire récupérer de celles qui ne flottent pas. Son rôle mécanique est essentiel. Elle a également, suivant sa hauteur, un rôle de concentration secondaire. En raison de la grande turbulence existant dans la cellule de flottation et des courants parasites qui existent dans les traînées des particules et des bulles qui pénètrent dans

l'écume, une certaine quantité de particules hydrophiles est entraînée mécaniquement. Ces particules retombent dans la pulpe, drainées par le courant d'eau descendant de la partie supérieure de l'écume et provenant de la rupture des films d'eau composant les bulles d'air, dans des conditions de faible turbulence.

I.6.2.2. NATURE ET ADSORPTION DES MOUSSANTS A L'INTERFACE AIR-EAU

Les exigences techniques sont des critères de choix des moussants, en sachant toutefois qu'avec des moussants industriels, on n'atteindra que des conditions approchées [06] répondant aux critères suivants :

- un moussant industriel doit agir à de faibles concentrations et permettre une écume de volume et de stabilité suffisantes, afin de jouer le rôle d'un milieu qui sépare les particules flottées des particules non flottées ;

- les écumes doivent être facilement abattues à la sortie des cellules, afin de permettre une manutention aisée en direction des relavages, de l'épaississage et de la filtration, et permettre un drainage des fines particules entraînées mécaniquement mais non collectées. Le pouvoir collecteur du moussant doit être aussi faible que possible, le moussant doit être peu sensible aux variations du pH et aux sels dissous dans la pulpe [07].

Les propriétés moussantes sont liées à la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'agent tensioactif, dont les groupes polaires sont de type : hydroxyle (-OH) ; sulfate (-OSO₃H) ; carboxyle (-COOH) ; amine (-NH₂) ; carbonyle (=C=O). Encore faut-il que la chaîne hydrocarbonée, bien que comprenant au moins six atomes de carbone, soit suffisamment courte pour ne pas avoir de propriétés collectrices.

La quantité de moussant adsorbée à l'interface air-eau est donnée par l'équation de Gibbs à pression P , température T et concentration des espèces dissoutes C_1 à C_n constantes.

$$\Gamma_m = \frac{C_m}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_m} \right)_{P,T,C_1,C_2,\dots,C_n} \dots\dots\dots(18)$$

Avec Γ_m : quantité de moussant adsorbée à l'interface,

γ : tension superficielle,

R : constante des gaz parfaits,

C_m : concentration en moussant.

Pour créer une mousse, il faut que $\frac{\partial\gamma}{\partial C_m}$ ait une valeur fortement positive, de sorte que pour une faible variation de concentration, on obtient une forte variation de la tension superficielle [20], et que la chaîne hydrocarbonée ait au moins six à huit carbones.

I.6.3. MODULATEURS (REGULATEURS)

Ils sont utilisés pour modifier l'action d'un collecteur, soit en intensifiant, soit en réduisant son effet hydrophobe sur la surface minérale, c'est-à-dire en faisant son action plus sélective. Ils se classifient en activateurs, déprimants et régulateurs de pH.

I.6.3.1. LES ACTIVANTS

Les activateurs 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 activateurs sont utilisés lorsque les collecteurs et les moussants ne parviennent pas à accomplir la flottation adéquatement [02]. Comme dans le cas des collecteurs et des déprimants, l'activité des activateurs varie en fonction du pH du milieu.

I.6.3.2. LES DEPRIMANTS

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 [02]. 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.

I.6.4. LE REGULATEUR pH

Dans le cadre des applications minéralurgiques, le pH de la pulpe est pratiquement toujours une variable importante dont il faut tenir compte et qu'il faut contrôler. En effet, il est important de réaliser que la sélectivité et l'efficacité d'une séparation par flottation dépendent dans une large mesure du pH de la pulpe puisque les différents agents chimiques (collecteurs, etc...) ont une efficacité variable selon le pH. Il faut donc non seulement s'assurer d'utiliser les bons agents chimiques à des concentrations adéquates, mais en plus il faut s'assurer que le pH soit contrôlé et qu'il permette ainsi une performance optimale du procédé. En fait, il existe un équilibre très fragile entre les concentrations des différents agents chimiques et le pH. Le plus souvent, la flottation se fait en milieu basique, car la plupart des

collecteurs sont stables dans ces conditions et parce que cela minimise la corrosion des équipements. Les principaux produits utilisés afin de contrôler le pH sont la chaux hydratée, le carbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniac [03].

I.6.5. LE POTENTIEL REDOX

Il a été montré que sous certaines conditions d'oxydoréduction, certains minéraux peuvent être flottés sans ajout de collecteur. En effet, d'après ces travaux, la plupart des sulfures peuvent être flottés sans collecteur si les conditions redox de la pulpe sont oxydantes. Toutefois, il semble que l'importance et le rôle du potentiel redox soient encore mal compris aujourd'hui et que son application à des matrices complexes (mélange de sulfures) soit encore très limitée [03].

I.7. LES PRINCIPAUX EQUIPEMENTS DE FLOTTATION

Il existe principalement deux types d'équipements de flottation: 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.

I.7.1. LES CELLULES DE FLOTTATION

Les cellules sont essentiellement constituées d'un réservoir dans lequel il y a une turbine qui est entourée de chicanes dont un des rôles est d'assurer l'homogénéité de la pulpe (figure I.12). L'air provient de l'axe de la turbine et l'aération peut se faire de deux façons. Elle peut se faire de façon indépendante par la pression négative générée par la rotation très rapide de la turbine qui aspire l'air ou par l'injection d'air à l'aide d'une soufflante à faible pression. L'air est ainsi introduit dans le système et est dispersé sous forme de fines bulles grâce à l'action combinée de la turbine et des chicanes.

Le diamètre des bulles est une caractéristique très importante car il définit la surface disponible pour l'adhésion des particules solides. En effet, pour un volume d'air égal, deux petites bulles offrent une surface supérieure à une grosse bulle. Mentionnons que dans une cellule, la taille des bulles ne peut être inférieure à 0.1 mm et la seule façon de modifier la taille des bulles est de changer la concentration du collecteur. Le concentré, qui est constitué de mousse chargée de particules hydrophobes, est recueilli à la surface de la cellule, généralement à l'aide d'un dispositif appelé écumeur. Pour les procédés en continu, le rejet est soutiré à la base de la cellule. Généralement, dans un procédé industriel, plusieurs cellules

sont disposées en banc (en série) afin d'améliorer l'efficacité du procédé [03]. La pulpe est ainsi introduite dans le premier réservoir où une fraction donnée des particules hydrophobes est recueillie dans le concentré. Ensuite, le rejet, encore relativement riche en particules hydrophobes, est introduit dans une deuxième cellule où une autre fraction des particules hydrophobes est recueillie. Le processus se répète ainsi jusqu'à ce qu'il ne reste pratiquement plus de particules hydrophobes.

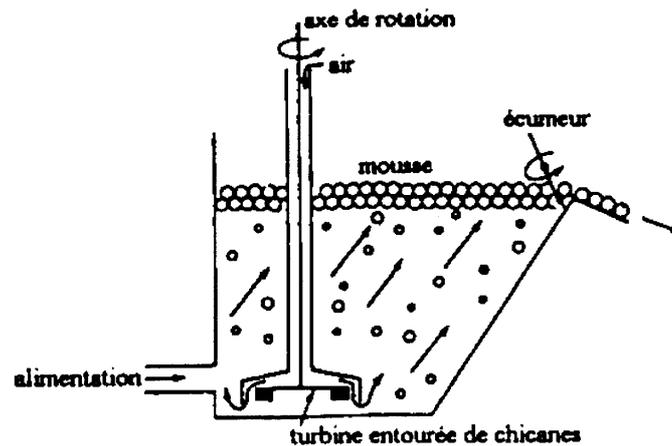


Figure I.12 : Section transversale d'une cellule de flottation

I.7.2. LES COLONNES DE FLOTTATION

Les colonnes de flottation (figure I.13) sont généralement constituées d'un tube de dimension variable placé verticalement. La pulpe est transférée à l'aide de pompes dans la colonne par un point d'alimentation situé en son tiers supérieur. L'entrée d'air est située sous la colonne et permet la production des bulles nécessaires à la flottation. L'agitation causée par la formation des bulles d'air, provoque des collisions et permet aux particules accrochées sur les bulles de monter dans la colonne [01]. Contrairement aux cellules, la pulpe dans la colonne n'est pas brassée par un agitateur mécanique. Les colonnes comportent également une zone de lavage. En fait, il s'agit d'un système d'eau externe. Celui-ci est mis en fonction dès que la mousse atteint le haut de la colonne. Ainsi, l'eau est distribuée par le haut de la colonne et s'écoule dans la mousse, entraînant plusieurs particules indésirables dans la pulpe. Ce qu'on appelle le concentré, c'est-à-dire les particules hydrophobes sont récupérées dans le haut de la colonne tandis que le rejet (partie décontaminée) est pompé par le bas. Les colonnes possèdent au moins deux avantages par rapport aux cellules. Premièrement, ces dernières ne

possèdent pas de système de lavage; ainsi, la flottation parasitaire est augmentée et la pureté du concentré est de 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, qui peut varier et atteindre une taille très appréciable de l'ordre de 10 mètres. La forme allongée de la colonne augmente significativement le temps alloué aux particules pour qu'elles puissent entrer en collision avec les bulles et ainsi, améliorer la flottation. Également, les colonnes ont 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.

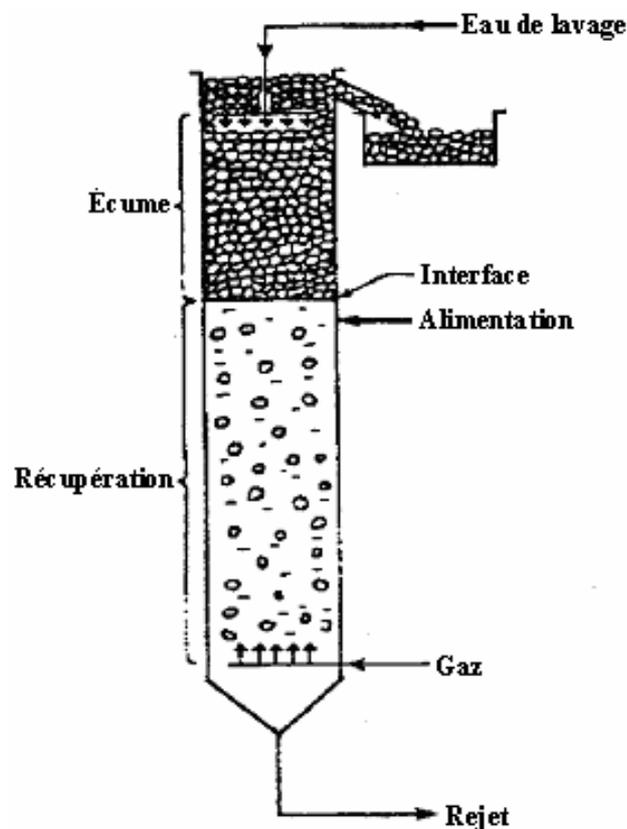


Figure I.13 : Colonne de flottation

I.8. FLOTTATION DES OXYDES ET DES SILICATES

Ces deux familles de minéraux ayant des comportements semblables en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques de l'interface minéral/solution aqueuse, répondent donc aux mêmes types de réactifs par des mécanismes voisins.

I.8.1. PROPRIETES DE L'INTERFACE MINERAL/SOLUTION AQUEUSE

Les phénomènes qui se produisent lorsque l'on met un minéral de type oxyde ou silicate en contact avec une solution aqueuse (ne contenant pas initialement de surfactant organique) sont de plusieurs types.

Les oxydes, que ce soit des oxydes simples comme Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , etc., ou des oxydes mixtes comme les spinelles [chromite (FeO , Cr_2O_3) ; ilménite (FeO , TiO_2), etc.], ne se dissolvent pas dans l'eau. Cependant, leur surface n'est pas thermodynamiquement stable : l'eau est chimisorbée à la surface des oxydes, pour donner des composés très stables du type MeOH (où Me est un métal constituant du minéral) qui couvrent la surface et ayant des propriétés différentes des composés qui existent en solution. Les silicates, et en particulier les silicoaluminates, sont instables en présence de l'eau et se décomposent à plus ou moins long terme.

I.8.2. PRINCIPAUX COLLECTEURS

Les surfactants utilisés en pratique industrielle pour la flottation des ces minéraux ont des propriétés assez homogènes. Ils appartiennent aux familles suivantes :

- Les acides alkylcarboxyliques (acides gras), RCOOH et leurs sels (alkylcarboxylates) ;
- Les alkylsulfonates RSO_3Na ;
- Les alkylsulfates ROSO_3Na ;
- Les alkylhydroxamates ;
- Les amines et les sels d'amines (chlorhydrate, par exemple), avec $R > \text{C}_{10}$ et R' une chaîne méthyl : primaires RNH_3Cl , secondaires $\text{RR}'\text{NH}_2\text{Cl}$, tertiaires $\text{R(R}')_2\text{NHCl}$, ammoniums quaternaires $\text{R(R}')_3\text{NCl}$, amines oxyéthylées, étheramines $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.
- Les aminoacides $\text{R} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Les amines sont cationiques, alors que les quatre premiers types sont anioniques. Les aminoacides ont la propriété d'être anioniques à pH basique et cationiques à pH acide [31]. Pour des raisons de coût, ces réactifs sont en général dérivés de produits naturels (acides gras saturés et insaturés), de résidu de l'industrie du bois (tall oil), de résidus de l'industrie du pétrole (sulfonates, sulfates), etc. Les produits les plus couramment utilisés ont des chaînes voisines de C_{12} (pour les produits venant de l'huile de coprah), C_{18} (pour les dérivés de l'acide oléique) et C_{16} à C_{18} (pour les dérivés du suif).

I.8.3. HYDROLYSE ET SOLUBILITE

Les réactions d'hydrolyse sont les suivantes :

- Carboxylates $\text{RCOO}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{RCOOH}$ ($\text{pK}_a = 4,7$)
- Sulfates $\text{ROSO}_3^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{RSO}_3\text{H}$ ($\text{pK}_a = 1,5$)
- Sulfonates $\text{RSO}_3^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{RSO}_3\text{H}$ ($\text{pK}_a = 1,5$)
- Amines primaires $\text{RNH}_2 + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{RNH}_3^+$ ($\text{pK}_a = 10,6$)

Les valeurs des pK_a (données à 25 °C), qui déterminent en première approximation les valeurs de pH pour lesquelles un acide ($\text{pH} < \text{pK}_a$) ou une base ($\text{pH} > \text{pK}_a$) du réactif sont non dissociés, ne dépendent que très légèrement de la longueur de la chaîne pour une série homologue. Les espèces non dissociées sont très peu solubles et leur solubilité dépend de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Pour les *n*-alkyls en $\text{R} = \text{C}_{13}$, la solubilité à 20 °C est de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour les acides carboxyliques ; de $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour les amines primaires ; de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour les sulfates. Il faut noter que les surfactants anioniques forment des sels insolubles avec les métaux divalents.

I.8.4. DEPRIMANTS ET ACTIVANTS

L'adsorption des collecteurs implique une attraction électrostatique de l'ion du collecteur par la surface de l'oxyde ou du silicate, le pH ou des ions multivalents sont en mesure d'activer ou de déprimer le minéral. À ces actions, il faut ajouter l'action de réactifs complexants sur les surfaces ou agissant par dissolution de la surface.

I.8.4.1. CATIONS MULTIVALENTS

Les cations multivalents abaissent l'électronégativité des surfaces des oxydes et des silicates pour des pH où ces surfaces sont négatives. Comme les cations tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} sont toujours présents dans l'eau utilisée en flottation, ils viennent modifier les propriétés superficielles à des pH nettement inférieurs au pH de précipitation des hydroxydes, par simple adsorption électrostatique.

Pour des pH légèrement inférieurs, ils donnent des complexes tels que CaOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, qui réagissent avec les surfaces négatives des minéraux conduisant à un accroissement de leur charge de surface.

I.8.4.2. ATTAQUE CHIMIQUE

L'acide fluorhydrique attaque les surfaces des silicates mais son action diffère selon que l'on considère le quartz ou les silicoaluminates. Dans une solution d'acide fluohydrique, à un pH voisin de 3, les espèces F^- et HF sont présentes en quantité quasi équimolaire ($pK_{HF} = 3,25$) : HF réagit avec le quartz pour donner SiF_6^{2-} et F^- réagit avec l'aluminium des silicoaluminates pour donner AlF , AlF_2^- et $Al(OH)F$.

Il en résulte une surface chargée négativement. Pour un pH inférieur à 2, la dissolution du quartz devient importante et on peut flotter par exemple les feldspaths en modulant la charge négative suivant les proportions de SiO_2 et de Al_2O_3 dans le minéral.

I.9. FLOTTATION DES MINÉRAUX DU TYPE SEL PEU SOLUBLES

Les minéraux du type sel représentent une famille extrêmement importante, dont l'homogénéité des propriétés provient de la structure chimique des cristaux. Ils sont en effet constitués de cations et d'anions entre lesquels existent des liaisons ioniques.

On ne s'intéressera, dans ce paragraphe, qu'à la flottation des minéraux peu solubles. Les minéraux considérés (tableau I.1) sont principalement des sels de métaux multivalents (principalement divalents) [04].

Ces minéraux sont des sels de métaux multivalents et, en grande majorité, divalents. Ils appartiennent aux familles des carbonates, sulfates, fluorures, tungstates, vanadates, chromites, phosphates.

Tableau I.1 : Les minéraux principaux du type sels [04]

Minéraux	Sel de métaux	Formule
Carbonates	calcite	$CaCO_3$
	dolomite	$(Mg,Ca)CO_3$
	magnésite	$MgCO_3$
	malachite	$Cu_2CO_3(OH)_2$
	cérusite	$PbCO_3$
	smithsonite	$ZnCO_3$
Sulfates	barytine	$BaSO_4$
	anglésite	$PbSO_4$
	célestine	$SrSO_4$
Fluorures	fluorine	CaF_2
Tungstates	scheelite	$CaWO_4$
Phosphates	apatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$

I.9.1. SOLUBILITE DES SELS

La solubilité est une propriété importante car, elle détermine la composition de la phase aqueuse et la charge caractéristique de l'interface minéral/solution. Quand un sel est en contact avec l'eau, les espèces constitutives passent en solution jusqu'à ce que les potentiels chimiques des espèces communes dans le solide et la solution s'équilibrent. Comme de nombreux facteurs sont susceptibles d'affecter les potentiels chimiques, la solubilité des sels varie largement. Pour la fluorine, la réaction :



ne peut être modulée que par la formation de complexes hydroxo du calcium aux pH élevés ou par l'hydrolyse des ions fluor.

En comparaison, la calcite et l'apatite produisent un certain nombre d'espèces selon des réactions plus ou moins complexes (tableau I.2).

Tableau I.2 : Équilibres chimiques entre les espèces dérivant de la dissolution de la calcite et de la fluoroapatite en solutions aqueuses

Calcite CaCO_3		Fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$	
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \Leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{aq})$	$K_1 = 10^{-5,09}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CaOH}^+$	$K_1 = 10^{1,40}$
$\text{CaCO}_3(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 = 10^{-3,25}$	$\text{CaOH}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$K_2 = 10^{1,37}$
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_3 = 10^{-3,67}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$K_3 = 10^{2,45}$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	$K_4 = 10^{-7,65}$	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	$K_4 = 10^{-1,98}$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$K_5 = 10^{1,47}$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	$K_5 = 10^{-6,81}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{CaHCO}_3^+$	$K_6 = 10^{0,82}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$	$K_6 = 10^{-11,87}$
$\text{CaHCO}_3^+ \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CaCO}_3(\text{aq})$	$K_7 = 10^{-7,90}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{CaHPO}_4$	$K_7 = 10^{-2,74}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CaOH}^+$	$K_8 = 10^{1,40}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	$K_8 = 10^{1,41}$
$\text{CaOH}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$K_9 = 10^{1,37}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{CaPO}_4^-$	$K_9 = 10^{6,46}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$K_{10} = 10^{2,45}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \Leftrightarrow \text{CaF}_2$	$K_{10} = 10^{-9,79}$
-	-	$\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HF} + \text{OH}^-$	$K_{11} = 10^{-10,75}$

On déduit de ce tableau que la dissolution de la calcite est régie par le pH, la pression partielle de CO_2 et la concentration en cations venant du minéral ou d'autres minéraux associés et que la dissolution de la fluoroapatite l'est par le pH et la concentration en cations. Des espèces superficielles comme $-\text{Ca}^+$, $-\text{F}^-$, $-\text{PO}_4^{2-}$ subissent une hydrolyse et cette hydrolyse dépend du pH.

Les mécanismes conduisant à la formation d'une charge superficielle sont tout-à-fait différents de ceux des oxydes, par suite d'une solubilité des sels comparativement beaucoup plus élevée, de l'hydrolyse des espèces et du vaste domaine de modifications dues à des substitutions ioniques dans le cristal.

L'usage veut que l'on considère le point de charge nulle (pcn) alors que le pH a une action prépondérante en raison des équilibres chimiques. En conséquence, il est plus avantageux d'utiliser, dans certains cas, le point isoélectrique (pie).

I.9.2. PRINCIPAUX COLLECTEURS

Les collecteurs des minéraux de type sels sont les mêmes que ceux des oxydes et des silicates :

- **Les réactifs cationiques** qui s'adsorbent sur les surfaces électronégatives, mais ne permettent pas d'envisager une flottation sélective. Le mode d'adsorption est électrostatique avec croissance bidimensionnelle du revêtement collecteur ;

- **Les réactifs anioniques** qui s'adsorbent aussi sur les sels, bien que leur tête polaire soit de même signe que la surface. À pH basique, l'isotherme d'adsorption d'un carboxylate sur la calcite présente une branche unique verticale.

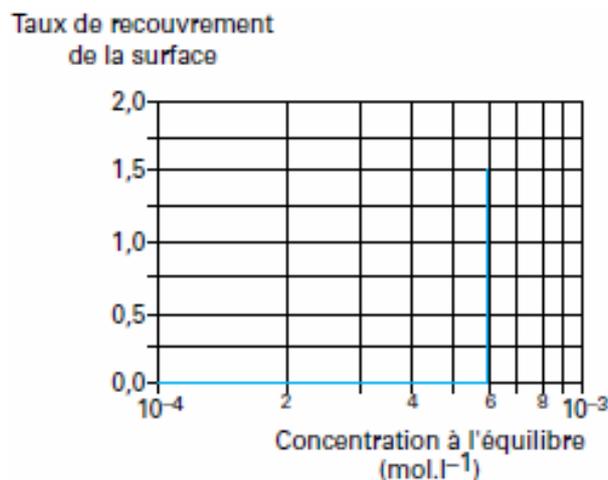


Figure I.14 : Isotherme d'adsorption d'un acide carboxylique sur du carbonate de calcium à 25 °C et à pH 10

Elle correspond à une croissance tridimensionnelle, due à la précipitation de $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ sur la surface. La partie basse de l'isotherme peut avoir une pente correspondant aux divers états énergétiques de la calcite ou être horizontale (figure I.14). Le mode d'adsorption correspond à une chimisorption. Les produits de solubilité des sels d'acides gras suivent une loi du type :

$$pK_{S_n} = pK_{S_{12}} + B(n - 12) \dots \dots \dots (19)$$

avec n : nombre de carbones,

pK_{S_n} : produit de solubilité du sel d'acide gras en C_n ,

$pK_{S_{12}}$: produit de solubilité du sel d'acide gras en C_{12} ,

B : constante, dont les valeurs sont données dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Valeurs de $pK_{S_{12}}$ et de B pour la détermination des produits de solubilité des sels d'acides gras (à 25 °C)

Sel d'acide gras	$pK_{S_{12}}$	B
n-alkylcarboxylate de Ca	12,0	1,33
n-alkylcarboxylate de Mg	10,5	1,31
n-alkylcarboxylate de Ba	11,5	1,29

I.9.3. PRINCIPAUX MOUSSANTS

Les principaux moussants sont donnés dans le tableau I.4. Ils ont tous une structure hétéropolaire et sont légèrement solubles dans l'eau.

Tableau I.4 : Principaux moussants de flottation (solubilité dans l'eau à 20°C) [06]

Moussants		Solubilité (g/l)	Quantités employées (g/t)
Alcools aliphatiques	Méthylisobutylcarbinol (MIBC) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ou 4 méthyl-2 pentanol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	17	30 pour les minerais sulfurés 125 pour le charbon
	Acide crésylique (ou crésol) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	1,66	40 pour les minerais sulfurés
	Huile de pin (mélange d'alcools terpéniques) $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$	2,5	30 pour les minerais sulfurés 130 pour le charbon
Polyéthers hydroxyles	Éther de glycol polypropylénique, $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{OH}$	-	25 pour les minerais sulfurés
Paraffines alkoxy substituées	Triéthoxy 1,1,3-butane (TEB) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	8	30 pour les minerais sulfurés

Les moussants tels que les acides gras, les alkylsulfates et les amines ne sont pas utilisés en tant que moussants, étant donné leurs propriétés collectrices et la difficulté à abattre les écumes qu'ils génèrent. Les moussants synthétiques (MIBC, dérivés du glycol, TEB) ont dans de nombreux cas remplacé l'huile de pin ou d'eucalyptus et les acides crésyliques, par suite de leur grande stabilité de composition.

I.9.4. DEPRIMANTS ET ACTIVANTS

Les phénomènes d'activation et de dépression ont été étudiés empiriquement. L'activation a lieu généralement sur des sels de métaux lourds (Pb, Cu, Zn) tandis que la dépression se produit sur des sels constitutifs des gangues tels que les carbonates.

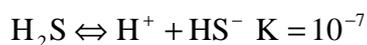
I.9.4.1. ACTIVATION PAR LES METAUX LOURDS

Les sulfates et nitrates de métaux lourds activent la calcite, vraisemblablement par adsorption du cation du métal lourd sur les sites négatifs de la calcite si l'on emploie des acides gras comme collecteur dont la chaîne contient plus de sept atomes de carbone [33]. De même, les sels d'aluminium employés à faible concentration sont des activants des carbonates.

I.9.4.2. ACTIVATION PAR LES SULFURES

Les réactions sont du type : $\text{MeCO}_3 + \text{S}^{2-} \Leftrightarrow \text{MeS} + \text{CO}_3^{2-}$

Où Me est un métal lourd (Pb, Cu, Zn...). L'activation par le sulfure de sodium Na_2S ou l'hydrogénosulfure de sodium NaHS , dépend étroitement de l'ionisation de l'hydrogène sulfuré suivant les équations :



Le pH contrôle donc la dissociation. On admet que, dans les conditions industrielles, l'ionisation est complète car le pH est basique. La réaction est semblable à celle de l'activation de la blende et conduit à la formation d'un sulfure sur un carbonate ou un sulfate, en prenant la précaution d'utiliser des quantités pas trop élevées de Na_2S , pour éviter d'empêcher la fixation du xanthate [32]. Cette action est certainement due à une compétition entre les ions S^{2-} et HS^- et les thiols [06].

À température ambiante, seule la cérusite (PbCO_3) est aisément activée puis flottée à l'amylxanthate. Les carbonates de zinc (smithsonite), de cuivre (malachite) nécessitent un

conditionnement à une température de l'ordre de 80 °C et flottent mal aux xanthates. Par contre, après sulfuration, la malachite est flottée aux acides gras et la smithsonite aux amines. Dans tous les cas, la flottation est sensible aux très fines particules et nécessite un déschlammage vigoureux éliminant les fines inférieures à 10-15 μm .

I.9.4.3. DEPRESSION PAR LE SILICATE DE SODIUM

Le silicate de sodium, de formule générale Na_2SiO_3 , se présente en fait sous forme d'une famille de réactifs pour lesquels on peut faire varier la composition molaire. En solution aqueuse, on obtient des agrégats colloïdaux de polysilicates, dont le degré de polymérisation est fonction d'un assez grand nombre de paramètres : pH, présence de divers cations pouvant réagir avec les ions silicates, composition molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

L'action du silicate de sodium sur des minéraux de type sels n'est pas bien élucidée à l'heure actuelle. On sait seulement qu'il s'adsorbe sur certains minéraux de manière plus intense que sur d'autres (par exemple sur la calcite beaucoup plus que sur la fluorine). Il a également pour fonction, en raison de son caractère d'ion déterminant le potentiel sur les silicates, de conférer une charge négative très élevée à ces minéraux et donc d'empêcher l'adsorption physique de surfactants anioniques.

I.10. PARAMETRES AFFECTANT LA FLOTTATION

Bien que les deux réactifs abordés dans la section précédente soient importants au bon fonctionnement de la flottation, plusieurs autres paramètres ne sont pas à négliger, 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 [01].

I.10.1. LONGUEUR DE LA CHAINE 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 ce, uniquement lorsqu'elles sont attachées à un groupement très polaire [01].

I.10.2. LA CONCENTRATION DES SURFACTANTS

I.10.2.1. 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 [01].

I.10.2.2. 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 [01].

I.10.3. LE TEMPS DE RESIDENCE DE LA PULPE

Selon Huang et Jameson, 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 [01].

I.10.4. 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. 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 hydroxyle 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 (-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 [01].

I.10.5. LA VITESSE DU GAZ

L'efficacité de la flottation dépend de la stabilité de la mousse. Celle-ci se doit d'être stable et relativement sèche (bulles bien formées) pour espérer une belle 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.

I.10.6. 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 [01].

I.10.7. 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.

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. 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 de matériel à traiter [01].

Chapitre II : Généralités sur les minerais de phosphate-phosphate de Djebel Onk

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES MINERAIS DE PHOSPHATE - PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

II.1. INTRODUCTION

L'industrie minière qui se base sur l'extraction et le traitement des différents minerais influe beaucoup sur le rythme et l'efficacité du développement de l'économie nationale. Parmi ces minerais, les phosphates qui sont en général des dépôts sédimentaires sous forme d'apatite du fluor ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$), de l'hydroxyle ou du carbone occupent une place prépondérante. Ils se trouvent une large utilisation dans divers domaines, notamment dans l'industrie des engrais et la fabrication de l'acide phosphorique, qui constitue 80 à 90% de la consommation mondiale des phosphates. D'autres secteurs, tels que : l'industrie des peintures, les céramiques, le traitement des eaux, les produits cosmétiques et pharmaceutiques [36].

La détermination des caractéristiques chimiques et minéralogiques de ces éléments doit être la première phase de l'étude de l'enrichissement. L'industrie phosphatière exige une teneur en P_2O_5 dans le phosphate pour ces différentes utilisations et transformations. Le traitement du minerai a pour objectif principal l'augmentation de la concentration en minerai utile (P_2O_5) et l'élimination des minéraux de la gangue considérés comme impuretés (silice, argile, quartz et autres). Ce traitement s'effectue par des méthodes physiques (réduction granulométrique, attrition, classification granulométriques, flottation, etc...) et par voie thermique (calcination) et/ou chimique afin d'arriver aux teneurs admissibles et de devenir un produit commercialisable et utilisable dans des secteurs appropriés [36].

L'Algérie, dispose de réserves importantes en phosphate, grâce aux différents gisements de Djebel Onk. En effet, elle produit annuellement 2.3 à 2.5 millions de tonnes de produits marchands titrant 28 à 35% P_2O_5 . L'horizon productif est constitué par les phosphates de couleur claire, brune-beige, et par des phosphates sombres, gris-noir, ou bien par la superposition d'une couche de phosphate noir à matière organique responsable de sa pigmentation, et qui constitue le minerai originel, non oxydé. Cette relation d'oxydation entre les deux types de phosphate est confortée par le fait que l'on retrouve dans les deux couches, les mêmes types de microfaciès, différenciables par la granulométrie des éléments phosphatés, leur pourcentage, la nature et le pourcentage du ciment et/ou de la matrice [36].

II.2. ORIGINE DES GISEMENTS DE PHOSPHATES

Selon l'origine géologique, les gisements du phosphate se répartissent en deux groupes principaux : sédimentaire et ignée. Les minerais d'origine ignée se distinguent des minerais d'origine sédimentaire par leur dureté tandis que les minerais sédimentaires montrent des aspects variés [37].

II.2.1. ORIGINE IGNEE

Les gisements d'origine ignée sont les moins nombreux actuellement, ils fournissent 12% de la production mondiale de phosphate. Ces gisements contiennent jusqu'à 35% et 37% de phosphore exprimé en P_2O_5 . On les rencontre dans des terrains très anciens où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Dans ce genre de gisement, le phosphate est sous forme d'apatite bien cristallisée [37].

Les apatites d'origine ignée se caractérisent en usine par une attaque acide qui comporte quelques difficultés. Si leur richesse élevée en P_2O_5 permet d'obtenir aisément du super phosphate (20% P_2O_5) soluble dans l'eau; leur inconvénient c'est qu'ils exigent des précautions et des traitements en cours de fabrications et de mûrissement que les phosphates sédimentaires ne réclament pas [37].

II.2.2. ORIGINE SEDIMENTAIRE

Cette catégorie de phosphates fournit plus de 85% de la production mondiale. Elle est très répandue et se rencontre dans des étages géologiques très variés, mais tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables ; leur situation géographique, leur richesse en phosphate tricalcique, leur dimension. Les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand limitent l'exploitation actuelle des phosphates sédimentaires à un nombre restreint de gisement [38].

II.2.3. ORIGINES DIVERSES

Certains gisements peuvent être d'une autre nature et avoir des origines diverses qu'il convient de signaler :

a) Les déjections d'oiseaux qui ont donné naissance à des dépôts de guano sous climat humide, ont vu leur acide phosphorique être lessivé puis combiné avec le calcium de la roche sous-jacente. De tels gisements se rencontrent en Océanie (Océan, Nauru, Maka-tea, etc.), et sur la côte de certains pays tropicaux (Vietnam, Madagascar).

b) Les phosphorites du Quercy se sont constituées à l'intérieur des poches formées dans le calcaire du Jurassique moyen. Elles ont une origine identique à celle des gisements (a), elles en diffèrent par leur âge géologique beaucoup plus ancien.

c) Certaines roches ferrugineuses se révèlent d'une telle richesse en phosphore qu'elles doivent être spécialement traitées, donnant ainsi lieu à la production d'un engrais phosphaté : les scories de déphosphoration. Des minerais, ceux de Lorraine en particulier, ont des teneurs en fer métallique comprises entre 30 et 40% et contiennent jusqu'à 1% de phosphore. L'élimination de ce phosphore est indispensable à la préparation de fontes et d'aciers de qualité ; malgré la faible teneur du minerai en phosphore, l'importance des tonnages traités permet de livrer plusieurs millions de tonnes de scories à l'agriculture européenne.

II.3. REPARTITION DES GISEMENTS DE PHOSPHATE DANS LE MONDE

II.3.1. LES GISEMENTS D'AFRIQUE

- **L'Égypte** : Produit du phosphate tricalcique dont la teneur en P_2O_5 varie de 22 à 25% ;
- **L'Afrique de Sud** : Principalement le dépôt phosphaté de la baie de Saldanha ;
- **La Tunisie** : phosphates moins riches (25 à 27% P_2O_5) que ceux de Maroc ; par contre leur solubilité critique est meilleure, d'où une utilisation directe en agriculture ;
- **Le Sénégal** : Avec le gisement de Taïga et de Thiès (100 km de Dakar) les réserves en minerai de phosphate sont estimées à plus de 500000 T ;
- **Le Maroc** : Avec les gisements de YOUSOUFIA et de KHOUROUBGA, fournit des produits d'environ 75% TPL.
- **L'Algérie** : Les gisements de phosphate en Algérie sont exploités depuis la fin du 19^{ème} siècle. C'est la mine de M'ZAITA près de Sétif qui fut la première ouverte en 1889, son exploitation durant de nombreuses années avec une production de 400 à 800 mille tonne/an, a conduit à son équipement. A Djebel Onk, situé à environ 100 km de Tébessa près de la frontière Algéro-Tunisienne, la production annuelle est estimée à 900 mille tonnes. Il présente une capacité de réserves d'environ un demi-milliard de tonnes titrant 53 à 61% en phosphate tricalcique (TPL). Le phosphate de ce gisement fera l'objet de cette étude [36].

II.3.2. LES GISEMENTS D'ASIE

Les principaux producteurs sont : Israël, Jordanie, Japon (jusqu'à 1939) à raison de 200000 T par an, le Vietnam et la Chine disposent de quelques ressources de phosphate réparties en nombreux petits gisements.

II.3.3. LES GISEMENTS D'AMERIQUE

Le Mexique et le Chili disposent de ressources assez limitées. Le premier fabricant de superphosphate est le Canada avec un gisement à la limite des provinces du Québec et de l'Ontario. Ce dernier produit environ 150000 tonnes annuellement.

II.3.4. LES GISEMENTS D'EUROPE

Le gisement le plus important est celui de la péninsule de Kola (ex URSS), ou la production de ce gisement est estimée à plus de 20000 t/j. Il faut cependant signaler que dans les autres pays d'Europe, l'exploitation des gisements a été progressivement abandonnée, c'est le cas de l'Allemagne, la Suède et la Norvège. La figure II.1 présente les principaux gisements de phosphate dans le monde.



Figure II.1 : Gisements potentiellement économiques de phosphates dans monde

II.4. CARACTERISTIQUES GENERALES DES PHOSPHATES

Principales caractéristiques des phosphates naturels: la nature et la taille dominantes de leur fraction phosphatée principale et de leur fraction phosphatée subordonnée éventuelle, la qualité du classement des clastoïdes, la nature et les proportions relatives de l'exogangue et de l'endogangue [39].

D'autre part, les caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques de ces minerais, ainsi que la compréhension des règles de répartition des différents constituants à travers les gisements, sont des appuis très précieux dans ce domaine.

II.4.1. CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluorapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal $P6_{3/m}$. Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue [40].

II.4.1.1. LES MINERAUX DE LA GANGUE

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (exogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). La taille, la nature, et la quantité de la gangue influent fortement les propriétés de l'apatite phosphatée. Les minéraux les plus répandus sont:

- Les carbonates sous deux formes principales: la calcite CaCO_3 et la dolomite $(\text{Ca},\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$;
- Les minéraux siliceux sous différentes formes: quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium ;
- Les sulfates représentés par le gypse $\text{CaSO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 ;
- Le fer sous forme oxyde (Fe_2O_3) ou hydroxyde ;
- La matière organique généralement en faible abondance 0.1% à 0.6% résultant de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques divers enfuis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit de bitumes, d'acides humiques, fulviques, aminés....

II.4.1.2. LES APATITES

Les apatites sont des composés qui appartiennent au système hexagonal et sont caractérisées par la formule générale $Me_5(XO_4)_3Y_2$, dans laquelle Me (métal bivalent) représente un ou plusieurs cations (Ca, Ba, Ln,...) ; XO_4 : PO_4 et/ou d'autres groupements anioniques (AsO_4 , MnO_4 ,...) ; Y (anion monovalent) : un ou plusieurs anions (OH, Cl, F,...).

Les apatites naturelles sont les produits d'un nombre considérable de substitutions. L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxyapatite et la chlorapatite. Toutefois, la substitution la plus marquée dans les apatites est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . L'introduction d'ions F^- supplémentaires contribue à préserver la neutralité électrique du cristal. D'autre part, une substitution fréquente dans les apatites concerne également les ions Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} . Lehr ont montré que cette substitution a une relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} .

Ces matériaux constituent une famille cristallographique de composés solides isomorphes qui cristallisent dans le système hexagonal. Les figures II.2 et II.3 représentent la projection respectivement de la maille de l'hydroxyapatite et de l'apatite [40].

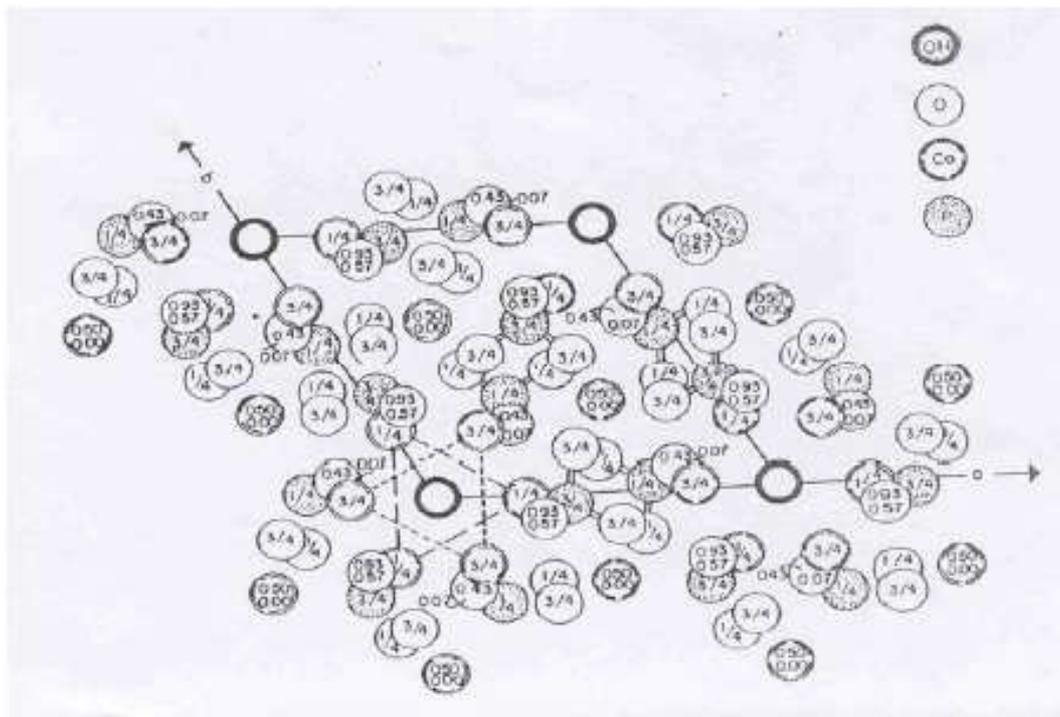


Figure II.2 : Projection de la maille hexagonale sur le plan 001 de l'hydroxyapatite [41]

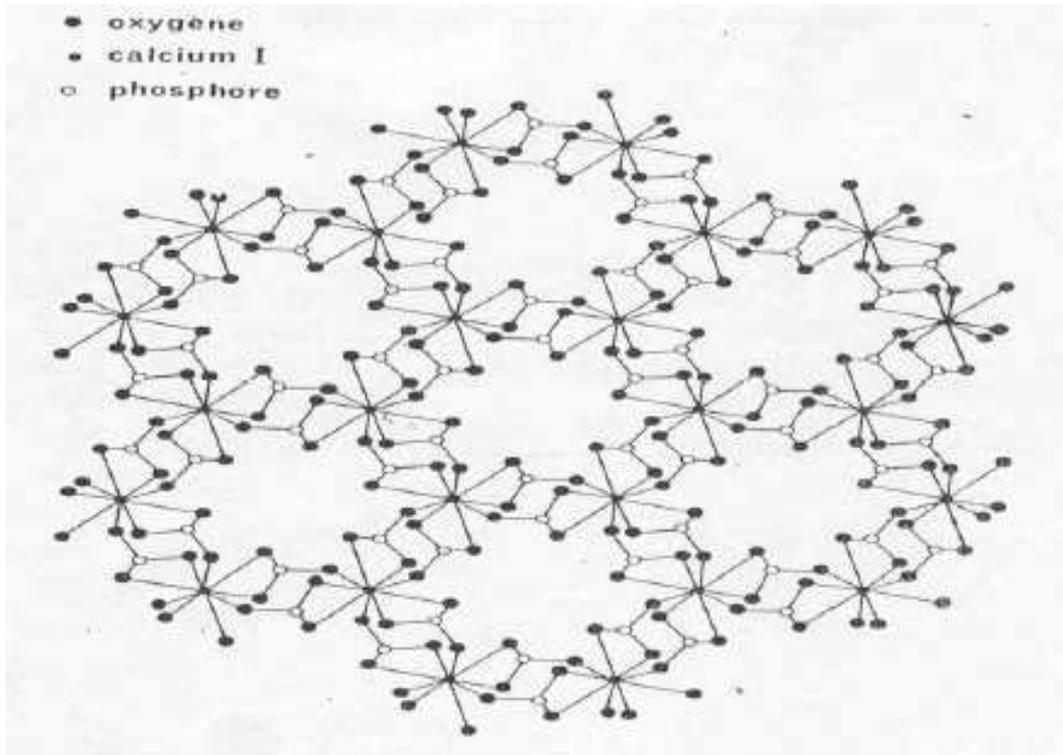


Figure II.3 : Projection sur le plan de base 001 de la structure de l'apatite (on a retiré les ions OH^- ainsi que les ions calcium qui entourent l'axe sénaire hélicoïdal afin de mettre en évidence les tunnels) [41]

II.4.2. PETROGRAPHIE DES PHOSPHATES NATURELS

Les phosphates sédimentaires présentent des aspects très variés qui les rendent souvent difficiles à reconnaître macroscopiquement. Ils peuvent être formés des grains de différentes tailles, de nodules, de coprolithes, de débris d'os, de dents ou de fossiles divers plus ou moins complètement épigénisés en phosphates. Cette variété de caractéristiques pétrographiques conduit à une nomenclature spécifique telle qu'elle est décrite ci-dessous [39].

II.4.2.1. LES PHOSPHORITES

Roches sédimentaires composées en majorité de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de calcium, d'aluminium et de fer.

II.4.2.2. LES PHOSPHATITES

Roches sédimentaires composées en majorité de minéraux de la série de l'apatite. Dans une phosphorite ou phosphatite, la phase non phosphatée est appelée traditionnellement « endogangue » lorsqu'elle est située à l'intérieur des grains, nodules ou éléments figurés phosphatés, et « exogangue » lorsqu'elle est à l'extérieur.

D'une façon générale, le nom de la roche dépend de la présence des éléments figurés phosphatés (grains de diamètre supérieur à 10 microns) et de leur taille dès qu'ils représentent au moins 10% de cette roche. Les nomenclatures proposées par Smani, 1973 et Slansky, 1986 permettent de distinguer deux types de phosphatites :

a) Phosphatite contenant moins de 10% d'éléments figurés phosphatés

La granulométrie de la fraction phosphatée est essentiellement inférieure à 10 microns. Le nom choisi pour cette roche formée de micro éléments est : microsphatite. La microsphatite peut être argileuse, dolomitique, siliceuse, glauconieuse, calcaire, etc.....

b) Phosphatite contenant plus de 10% d'éléments figurés phosphatés

Ce cas est de loin le plus fréquent. Le nom de la roche dépend alors d'abord de la taille des grains (ou éléments figurés) les plus nombreux. On associe un préfixe qui traduit la présence des éléments figurés (taille des grains) et qui indique leur taille dominante.

- ❖ Si la taille de ces grains est inférieure à 63 microns, c'est une phosphalutite ;
- ❖ Si elle est comprise entre 63 microns et 2 mm, c'est une phospharénite ;
- ❖ Si elle est supérieure à 2 mm, c'est une phospharudite.

II.4.3. MORPHOLOGIE DES PHOSPHATES

Les fractions évoquées ci-dessous sont les plus fréquentes dans les exoganges des phosphatites qui peuvent éventuellement contenir encore, en plus ou moins grande quantité, du fer sous forme de sulfures, de carbonates ou d'oxydes, du gypse et parfois de la barytine. En absence d'oxydation secondaire trop forte, l'exogangue est souvent riche en matière organique, surtout lorsqu'elle est argileuse [39].

II.4.3.1. L'ENDOGANGUE

L'endogangue est constituée par l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés. Les minéraux les plus fréquents sont :

a) Le quartz

Peut être fréquent dans l'endogangue des pellets phosphatés. Un pellet peut contenir plusieurs grains de quartz mais le plus souvent, il n'en contient qu'un seul autour duquel l'apatite est répartie en une ou plusieurs couches.

b) La matière organique

C'est une endogangue constante des pellets qui n'ont pas subi une oxydation secondaire trop vive. Elle est répartie de manière quelconque, au centre, à la périphérie ou en couches concentriques.

II.4.3.2. L'EXOANGUE

Présente dans la nomenclature des phosphatites une importance comparable à celle de la taille des grains phosphatés. Elle est caractérisée par sa composition minérale, la taille de ses grains ou cristaux et son abondance relative dans la roche.

II.4.4. NATURE ET COMPOSITION DES PHOSPHATES NATURELS

Divers constituants très variés tels que : argile, sable, silex, quartz ou calcaire sont associés au phosphate dans le gisement et lui confèrent son caractère physique de dureté ou de tendreté. Le phosphate de chaux est toujours présent sous forme cristallisée.

II.4.4.1. PHOSPHATES MACRO-CRISTALLINS

Dans les roches ignées les cristaux sont visibles à l'œil nu, ce sont ces cristaux qui sont souvent appelés apatites.

II.4.4.2. PHOSPHATES MICRO-CRISTALLINS

Dans quelques gisements sédimentaires l'examen microscopique permet de déceler des cristaux compris entre 20 et 100 microns.

II.4.4.3. PHOSPHATES CRYPTO-CRISTALLINS

Les cristaux ne sont pas visibles à l'oeil nu ou avec un microscope ordinaire dans la plupart des gisements sédimentaires. Pour pouvoir les détecter on doit faire appel à un microscope électronique.

II.4.5. CHIMIE DES PHOSPHATITES

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en P_2O_5 ou en terme de pourcentage de phosphate tricalcique (TPL ou BPL) qui est vraiment le produit phosphaté de base ($1 \text{ TPL} = 2,185 P_2O_5$) [39].

Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate par différents auteurs ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites et la silice. Les différents dosages des éléments constituant ces phases minéralogiques (P_2O_5 , MgO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , etc....) et de la perte au feu ont permis de déterminer la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales.

- Les éléments majeurs sont associés aux principales phases minéralogiques en présence (apatite, argiles, carbonates, silice). Les pertes au feu sont liées principalement aux argiles et aux carbonates ;
- Les éléments mineurs et traces sont associés aux seules phases argileuse et phosphatée.

1) Une série d'éléments caractérisant les argiles sont : Ba, Cr, Cs, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sc, Sr, V, Zn et Zr.

2) Une série d'éléments caractérisant l'apatite : Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb et Sr.

II.4.6. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PHOSPHATES

Les phosphates de calcium et apatites présentent des propriétés très variables dépendant beaucoup de leur composition. Ils ont pour caractéristiques communes d'être tous des solides blancs (sauf s'ils sont dopés d'ions colorés), la plupart peu solubles et certains très insolubles. Ils sont stables thermiquement mais changent facilement de formule par substitution des éléments les constituant [42].

II.4.6.1. DECOMPOSITION THERMIQUE

Les apatites sont très stables thermiquement. La fluoroapatite fond à 1 644 °C, mais des décompositions peuvent apparaître à des températures inférieures sous certaines atmosphères. Ainsi, la fluoroapatite peut être transformée en hydroxyapatite par chauffage dans un courant de vapeur à 1 360 °C pendant 48 h. En chauffant de la fluoroapatite sous vide au-delà de 1 600 °C, il y a perte de CaF₂ ou POF₃. La chloroapatite est un peu moins stable. Les apatites carbonatées perdent rapidement du CO₂ et beaucoup conduisent, par chauffage, à des pyrophosphates. Les mécanismes correspondant à ces transformations sont très compliqués et restent sujets à controverse [42].

II.4.6.2. LA SOLUBILITE

Les valeurs des produits de solubilité trouvés dans la littérature scientifique (tableau II.1) varient sur de très grands domaines, et les controverses à ce sujet restent également nombreuses. La raison principale est que les valeurs publiées se réfèrent à des produits souvent très difficiles à synthétiser. Bien que supposés purs, ils sont contaminés par des ions de divers éléments qui, même en faible concentration, modifient profondément la stabilité du cristal en créant des contraintes non négligeables dans la structure [42].

Tableau II.1 : Diverses valeurs de produits de solubilité de quelques phosphates de calcium à 25 °C [42]

Solide	Composition chimique	Produit de solubilité
Brushite	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$
Phosphate tricalcique	α ou β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,83 \cdot 10^{-30}$
Phosphate d'octacalcium	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	$2 \cdot 10^{-49}$ à $1,01 \cdot 10^{-94}$
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$2,34 \cdot 10^{-59}$ à $6,62 \cdot 10^{-126}$
Fluoroapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$3,16 \cdot 10^{-60}$ à $6,30 \cdot 10^{-137}$

D'autre part, la solubilité peut varier fortement en fonction de la composition de la solution environnante. Enfin, les phénomènes de surface, qui sont très mal connus, ont une influence importante sur les mécanismes de dissolution. La solubilité d'un composé en milieu naturel (biologique ou géologique) n'est donc en aucun cas prédictible à partir de celle d'un cristal supposé idéal. L'incertitude sur la valeur de solubilité est particulièrement élevée dans le cas des apatites naturelles dont la composition, nous l'avons vu, dépend largement du vécu de l'apatite et varie dans une large gamme. Il n'en reste pas moins que les solubilités de ces composés sont extrêmement faibles.

La solubilité des apatites présente de plus la particularité d'être rétrograde, c'est-à-dire qu'au-delà d'une certaine température (16 °C dans le cas de l'hydroxyapatite), elle diminue lorsque la température augmente (figure II.4).

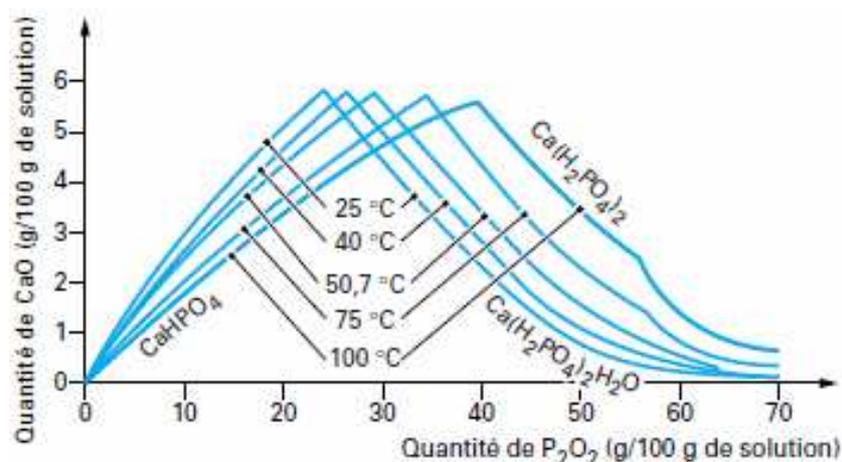
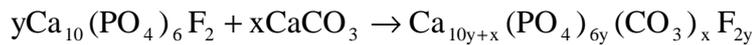


Figure II.4 : Isothermes de solubilité du système $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ pour différentes températures [42]

II.4.6.3. REACTIVITE CHIMIQUE

Elle est en général limitée et résulte principalement de la faible solubilité et des propriétés de substitution. Ainsi, les apatites carbonatées sont un peu plus réactives car plus solubles en milieu acide et de stabilité thermique moindre [42].

La présence de carbonates est aussi source de réactivité. Ainsi la fluoroapatite réagit par action du carbonate de calcium pour se transformer en une solution solide :



avec $y = (6-x)/6$; dans ce cas, une partie des ions F^- occupent des positions adjacentes de celles des ions PO_4^{3-} et CO_3^{2-} .

II.4.6.4. BIOMINERALISATION

C'est un processus complexe impliquant de nombreuses interactions entre des ions minéraux, des cristaux et des molécules organiques. Il semble établi qu'une croissance cristalline d'hydroxyapatite a lieu par l'intermédiaire de phosphate d'octacalcium ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$) en milieu aqueux. Cette interprétation découle de simulations expérimentales de laboratoire en temps accéléré et de similitudes de structures entre le phosphate d'octacalcium et les apatites obtenues.

En effet, dès les premières étapes de la nucléation, les cristaux d'apatite formés ne sont pas de structure hexagonale mais se présentent sous forme de lamelles (morphologie découlant de celle du phosphate) [42].

II.4.6.5. ADSORPTION ET PROPRIETES DE SURFACE

Les solides ioniques au contact de solutions chimiques peuvent se charger en surface du fait d'une dissolution préférentielle, de l'adsorption d'ions ou par la formation de complexes entre les ions du réseau et les espèces en solution [42].

Dans le cas de l'hydroxyapatite, par exemple, il a été montré que la perte d'ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} se passe en trois étapes. Après un rapide échange avec la couche d'hydratation (1 à 2 min), des échanges moyennement lents (de l'ordre de 30 min) d'espèces ioniques ont lieu à la surface puis un processus très lent d'incorporation des ions dans le cristal se produit.

Les mécanismes d'adsorption de mélanges de protéines, peptides et acides organiques provenant de la salive sur l'hydroxyapatite ont aussi été étudiés mais ne sont pas encore maîtrisés.

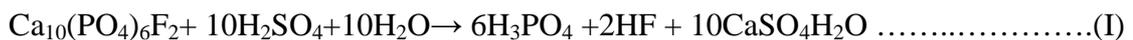
II.4.6.6. PROPRIETES MECANIQUES

Les apatites ne présentent pas de propriétés mécaniques exceptionnelles. Elles sont fragiles (dureté égale à 5), se clivent imparfaitement mais toujours dans une direction basale. Elles se cassent de façon inégale et donnent des fractures conchoïdales. Ce sont les raisons pour lesquelles elles ne peuvent pas être largement utilisées en bijouterie. Elles ont une densité de 3.16 à 3.22, valeurs plutôt faibles pour le monde minéral [42].

II.5. DOMAINES D'UTILISATIONS DES PHOSPHATES

II.5.1. FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

L'acide phosphorique H_3PO_4 , est la source de base d'importants composés industriels (ciment dentaire, détergents, ...). Le procédé industriel le plus ancien pour la fabrication est l'attaque par l'acide sulfurique du phosphate de calcium selon la réaction (I). La réaction donne le phosphogypse comme un sous-produit de la production de l'acide phosphorique [37]



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 les traitements des eaux de chaudières.
- Il est utilisé comme matière première dans la fabrication d'une série de produits chimiques comprenant le pyrophosphate acide de sodium (NaH_2PO_4), tripolyphosphate de sodium (Na_2PO_3) et le metaphosphate de sodium ($NaPO_3$).
- Il est aussi considéré comme un produit de base du phosphate rouge utilisé dans les allumettes.

II.5.2. LES ENGRAIS A BASE DE PHOSPHORE

Il existe une variété très importante de matériel fertilisant à base de phosphore. La roche phosphatée naturelle d'une teneur moyenne de 30% en P_2O_5 , constitue généralement la matière première pour la fabrication d'engrais phosphores. Celle-ci doit tout d'abord subir un traitement à l'acide pour solubiliser le minéral de phosphore présent. L'acide phosphorique impur découlant de ce procédé est combiné à de l'ammoniaque pour former une gamme de fertilisants de type complexe. Le superphosphate peut également faire partie d'un mélange d'ammoniaque et de potasse pour donner naissance aux amendements complets de type

N-P-K². D'autres engrais phosphores sont utilisés à plus ou moins grande échelle à travers le monde. A partir de roches phosphatées et de roches magnésiennes, le Japon produit, par traitement au four électrique, un composé connu sous le nom de F.M.P. Aux Etats-Unis, certaines régions emploient un amendement phosphaté sous forme de chaux. Ce matériel, contenant entre 18 et 30% de P₂O₅, est finement broyé et épandu comme tel, sans subir de transformation chimique [43].

II.5.3. PRODUCTION DES CATALYSEURS PHOSPHATES

Une nouvelle famille de catalyseurs phosphatés a été développée. Elle est basée sur le phosphate naturel et des phosphates synthétiques tels que la fluorapatite et l'hydroxyapatite. Le dopage ou la modification de ces phosphates a permis de trouver un grand nombre de nouveaux catalyseurs possédant des activités orientées selon le besoin. Ainsi, nous pouvons jouer sur le caractère acide ou basique de ces phosphates. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques, quelques exemples d'analyse ont été donnés. Une comparaison de l'activité de ces nouveaux catalyseurs a été réalisée dans différentes synthèses organiques, conduisant souvent à des produits possédant des activités biologiques intéressantes. Ceci, montre clairement que ces phosphates peuvent être appliqués à une large gamme de réactions. L'activité de ces catalyseurs est souvent comparable ou supérieure à celle des autres catalyseurs de même type. Pour cela, ces phosphates peuvent concurrencer et remplacer avantageusement des catalyseurs tels que la silice, l'alumine ou les argiles [44].

II.5.4. VALORISATION DU PHOSPHATE DANS LE DOMAINE DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION

La production mondiale du phosphogypse (produit de l'attaque des phosphates marchand par l'acide sulfurique) est importante, de l'ordre de 100 à 200 millions de tonnes par an. Cette production trouve trois destinations, le rejet en cours d'eau, la mise en terril ou la valorisation [45, 46]. La valorisation des phosphogypses peut se faire dans beaucoup de domaines, dans le génie civil les applications les plus importantes sont :

- En construction routière, où l'utilisation du phosphogypse a été envisagée seul en terrassement comme remblai routier, ou en assises de chaussées. Dans quelques pays cette utilisation a donné des résultats satisfaisants ;
- La production d'agglomérés, avec des mélanges de phosphoplâtre et de sable ou des mélanges compactés de phosphogypse stabilisé à la chaux, la production de plâtre imitation marbre, la production de ciments d'anhydrite ;

➤ La production de plâtre (ou phosphoplâtre), obtenu par conversion thermique du sulfate de calcium dihydraté du phosphogypse en semihydrate. Cette production fut la première application intéressante qui est passée à l'échelle industrielle grâce à la teneur élevée du phosphogypse en gypse et l'aspect technique relativement simple de cette application. Les produits et dérivés issus de cette technique sont :

- Les enduits de plafonnage manuel ou à la machine ;
- Les plaques de plâtre cartonnées avec ou sans isolant ;
- Les plâtres de collage ;
- Les carreaux de plâtre ;
- Les enduits de jointoyage ;
- Et les chapes.

➤ L'industrie du ciment n'admet que des phosphogypses exempts au maximum d'impuretés. Les applications les plus importantes sont : la régulation de la prise du ciment, la fabrication combinée d'acide sulfurique et de clinker, la minéralisation de la cuisson du clinker.

II.5.5. BIOMATERIAUX

L'utilisation de matériaux artificiels pour la réparation des tissus durs fait partie des plus anciennes tentatives de développement de biomatériaux. Le domaine des biomatériaux est aujourd'hui en plein essor. Les phosphates de calcium se sont imposés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique. Ils ont montré des propriétés intéressantes de bio-activité et d'ostéo-conduction. Les différents phosphates de calcium participent à la constitution de nombreux biomatériaux soit sous forme massive (céramiques, ciments), soit sous forme de dépôts ou dans des matériaux composites.

Les céramiques phosphocalciques ont des similitudes avec le tissu osseux (composition chimique, structure de la phase minérale) mais elles n'ont pas de bonnes propriétés mécaniques en compression. Ces dernières sont remplacées par des ciments phosphocalciques qui sont très intéressants d'une part leurs propriétés d'injectabilité et mouillabilité qui facilitent leur utilisation dans les opérations chirurgicales et d'autre part par leur bio-activité favorisant la reconstitution osseuse.

Les ciments phosphocalciques sont capables de faire prise rapidement pour conduire à des matériaux relativement durs, biocompatibles et qui une fois implantés dans le corps humain sont remplacés graduellement par un tissu néoformé [47].

II.5.6. ÉLIMINATION DES COLORANTS PAR LES PHOSPHATES NATURELS

Les effluents industriels issus des activités de textile de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace.

L'utilisation du phosphate naturel montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants cationiques (bleu de méthylène, jaune basique 28 et le jaune réactif 125), puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance naturelle de ce matériau (phosphate) qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées. Le but de traitement des eaux usées pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement [40].

II.5.7. UTILISATION DES PHOSPHATES EN ALIMENTATION ANIMALE

Les phosphates contiennent du calcium et de phosphore nécessaires en alimentation animale. Ces minéraux utilisés en nutrition sont des éléments indispensables à la constitution du corps et au fonctionnement de l'organisme. Ils sont apportés à l'animal, essentiellement par les fourrages dans lesquels ils constituent avec la matière organique, les deux composantes de la matière sèche. Ils sont classés en macro-éléments et en oligo-éléments. Deux essais d'utilisation de phosphates naturels pour l'alimentation bovine [48].

1) SERRES et BERTAUDIÈRE [49] envisagent l'utilisation des phosphates naturels du Togo (3% de fluor) pour la complémentation phospho-calcique des bovins au Tchad. Les résultats issus de leurs travaux ont permis aux chercheurs du Laboratoire National d'Élevage et de Recherches Vétérinaires de Dakar, d'élaborer un programme proposant l'utilisation discontinue des phosphates de TaYba pour une complémentation des bovins du Ferla [50].

2) DIAILO et coll. [51] ont élaboré un protocole expérimental dans lequel les trois types de phosphates produits au Sénégal seront utilisés dans la fabrication de blocs urée-mélasses, pour la complémentation minérale et azotée des génisses GOBRA.

II.5.8. PRODUCTION DE TUBES DE LUMIÈRE FLUORESCENTS

Un autre domaine de l'industrie chimique des phosphates est constitué par la production de tubes de lumière fluorescents. Des tonnes d'apatites fluorées et chlorées dopées en magnésium et antimoine sont produites annuellement à cette fin. Des apatites dopées aux terres rares sont aussi en cours de développement pour les lasers [42].

II.6. TECHNIQUES D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES

II.6.1. TECHNIQUE DE DEBOURBAGE

Ces techniques correspondent à un lavage énergique en log-washers et trommels débourbeurs pourvus de rampes inférieures d'adduction d'eau sous pression et permettent de se débarrasser des fines argileuses et d'avoir des éléments phosphatés bien nettoyés [39].

II.6.2. TECHNIQUE DE SECHAGE

Ces techniques peuvent amener un enrichissement. On peut citer le séchage en four à lit fluidisé provoquant une attrition des grains et des mixtes minéralogiques, ou le séchage par transport pneumatique dans un fluide caloporteur [39].

II.6.3. TECHNIQUES DE FRAGMENTATION

Elle consiste à réduire les dimensions des fragments de la roche exploitée afin de libérer les constituants minéralogiques. Elle est liée à des étapes successives utilisant différents appareils jusqu'à l'obtention de la dimension recherchée du produit [39].

II.6.3.1. LE CONCASSAGE

Il consiste à réduire les dimensions des blocs de minerai jusqu'à une granulométrie de l'ordre de quelques centimètres ; c'est un processus sec, il se produit par écrasement et trituration des morceaux du minerai. On distingue trois stades de concassage :

- Concassage grossier de 400 à 150 mm.
- Concassage intermédiaire de 150 à 20 mm.
- Concassage fin de 20 à 10 mm.

II.6.3.2. LE BROUYAGE

C'est une opération de réduction des morceaux concassés à une dimension plus fine (< 1 mm) afin de passer à des opérations d'enrichissement ultérieurs. Le broyeur est constitué d'une chambre de résolution qui contient le produit à fragmenter et des corps broyant, la rotation provoque la fragmentation des particules par choc et cisaillement.

Les broyeurs à impacts, les broyeurs attriteurs suivis d'une séparation granulométrique permettent d'enrichir en P_2O_5 les fractions granulométriques moyennes les plus courantes (100 μm – 1000 μm).

II.6.3.3. LE CRIBLAGE

C'est une opération de classement dimensionnel des grains, qui s'effectue par leur présentation sur des surfaces perforées qui laissent passer les grains de dimensions inférieures aux dimensions de la perforation, tandis que les grains de dimension supérieures sont retenus et évacués séparément.

II.6.4. SEPARATION ELECTROSTATIQUE

L'application d'un champ électrique n'a pas eu de développement industriel jusqu'à présent dans le domaine de minerai de phosphate, car cette technique exige un séchage très poussé de la surface des grains. Les phénomènes complexes intervenant dans la séparation électrostatique sont mal connus, et cette séparation est rendue difficile par le fait que les constituants minéraux sont presque tous des non conducteurs. Les résultats sont en fonction, entre autres, de l'état de propreté des surfaces minérales, de l'humidité du minerai et de l'air. A ce jour il ne semble pas qu'il y ait d'installations opérationnelles de grand débit car les bons résultats obtenus au laboratoire n'ont pas donné lieu à suffisamment d'essais au stade pilote pour savoir si ce procédé peut être valablement extrapolé au stade industriel [52].

II.6.5. SEPARATION MAGNETIQUE

Cette technique de séparation est utilisée pour éliminer la magnétite par séparation magnétique à basse intensité et des oxydes de fer tel que l'hématite, à haute intensité. Donc l'enrichissement par voie physique, ne permet d'éliminer que l'exogangue. Il se peut donc, que les caractéristiques du concentré obtenu soient encore insuffisantes pour aller au-delà, il est nécessaire de s'attaquer à l'endogangue avec d'autres méthodes. En effet, les moyens physiques connus sont relativement impuissants pour éliminer l'endogangue, même si les techniques de traitement de particules fines et très fines s'améliorent rapidement.

II.6.6. TECHNIQUES DE SEPARATION GRANULOMETRIQUES

- Soit à sec avec des sélecteurs à lames permettant des coupures entre 80 et 120 microns.
- Soit en humide avec des appareils spécifiques tels le lavoflux permettant des coupures plus basses entre 30 et 100 microns, ou le séparateur Bathmos pour des coupures jusqu'à 250 microns.

II.6.7. TRAITEMENT 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 affluents. Aujourd'hui, on examine de plus en plus des procédés d'attaque chimique de minerais de phosphate non enrichis, comme l'acidulation partielle. Leur intérêt dépend des caractéristiques minérales, chimiques du minerai brut considéré. D'autres procédés, par voie thermique (thermophosphates), hydrométallurgique, existe pour des phosphates non ou difficilement enrichissables par les procédés habituels.

II.6.8. LA CALCINATION

On réalisant un chauffage du minerai à plus de 850°C, la calcination permet d'éliminer l'eau de constitution, de détruire la matière organique et de décomposer les carbonates. Cela se traduit par une augmentation substantielle de la teneur en phosphate, mais le but essentiel de l'opération est de réaliser les modifications chimiques qui permettront d'éliminer la chaux et l'oxyde de magnésium, qui proviennent de la décarbonatation, sous une forme facilement éliminable au post - traitement. Les phénomènes thermique et chimique qui se produisent au cours de la phase de calcination, sont complexes et influencés par plusieurs paramètres dont la température, la durée de l'opération, la composition des phases gazeuses et solides [37] :

- ❖ Si le minerai séjourne plusieurs dizaines de minutes à haute température dans le four calcinateur, il y a des risques que les oxydes d'alcalino- terreux libérés subissent des modifications qui compliquent leur élimination au post – traitement. Ces modifications peuvent provenir de surchauffes, rendant la chaux et la magnésie plus difficile à hydrater, ou de la formation de silicate de la chaux s'il reste de la silice dans le minerai alimenté dans le calcinateur.
- ❖ D'autre part l'augmentation du temps et de la température de calcination favorise le départ du CO₂ apatitique, ce qui entraîne des modifications de la structure cristallographique des éléments phosphatés. Ces modifications correspondent à une diminution de la réactivité du phosphate lors de son acidulation à l'usine d'acide phosphorique. D'où l'intérêt accordé à la calcination flash, où le minerai est porté à haute température pendant seulement quelques secondes, temps suffisant pour permettre la décomposition des exo-carbonates tout en limitant la décarbonatation des éléments phosphatés.

II.6.9. ENRICHISSEMENT PAR FLOTTATION

La flottation est l'une des techniques la plus importante dans le domaine de traitement des minerais. Le principe de la flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Ces propriétés peuvent être naturelles ou stimulées à l'aide d'un réactif approprié. Lorsque de l'air est introduit dans un tel milieu, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes. Ces particules sont entraînées par les bulles d'air jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse chargée. Le concentré composé de la mousse chargée de particules hydrophobes est récupéré par débordement dans le haut de la cellule. Par contre, les particules à surface hydrophile restent en suspension dans la pulpe [37] et [39].

II.7. PRESENTATION DES GISEMENTS DE PHOSPHATE ALGERIEN

II.7.1. APERÇU SUR LA PRODUCTION DU PHOSPHATE ALGERIEN

Les ressources de la production de phosphates en Algérie sont localisées dans le gisement de Djebel Onk, située dans la wilaya de Tébessa (figure II.5). D'autres gisements de faible intérêt économique aux ressources limitées ou épuisées, ont été exploités, puis abandonnés au cours de la première moitié de ce siècle.

Il s'agit du gisement du Kouif dont la production a atteint plus de 500.10^3 t/an au cours des années 50 et qui est devenue insignifiante après l'indépendance. La consommation nationale de phosphate naturel a stagné depuis une vingtaine d'années à un niveau fluctuant entre 200 000 et 400 000 tonnes/an [68].

II.7.1.1. LES CAPACITES DE PRODUCTION

Les capacités de production théorique installées dans la région du Djebel Onk, déterminées par les installations de traitement sont :

- L'extraction en carrière de 4,5 mt/an, une unité de calcination de phosphate de 900 000 t/an et une unité de dépoussiérage de 1,8 mt/an.
- Les capacités opérationnelles sont bien plus basses du fait du manque de fiabilité des procédés utilisés (calcination en lit fluidisé, dépoussiérage à sec) et les chiffres cités précédemment deviennent, respectivement, 500 000 t et 1.2 mt/an.
- Le manque de saturation des capacités de production provient de temps en temps des difficultés d'écoulement du phosphate dépoussiéré destiné initialement au complexe

d'engrais d'Annaba et que l'entreprise FERPHOS est obligée de placer sur le marché mondial alors qu'il n'est pas compétitif, vu son bas titre en P_2O_5 (28 à 30% en TPL) avec % TPL ou BPL = % $P_2O_5 \cdot 2,1853$ [68], [69].

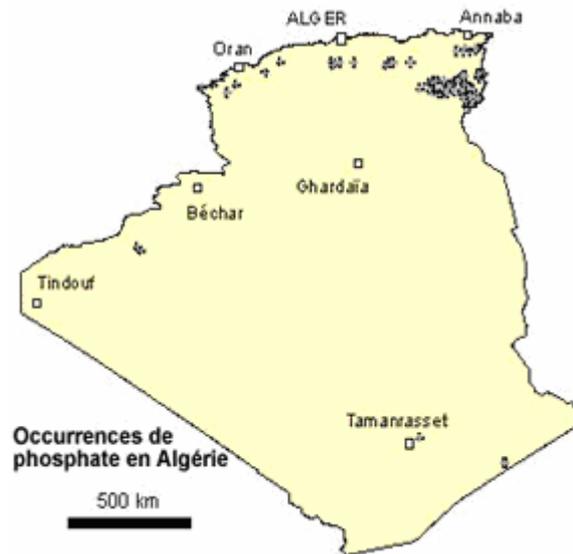


Figure II.5 : Les gisements de phosphate en Algérie (Djebel Onk)

II.7.1.2. EVOLUTION DE LA PRODUCTION

Entre 1980 et 1998, la production de la mine de Djebel Onk a évolué essentiellement comme l'indique le tableau II.2. Les capacités d'extraction en carrière sont utilisées à 60% et les capacités de traitement à près de 70% [68]. Pour tous les produits, il y a eu des augmentations substantielles en dinars après 1990 qui sont dues à la dévaluation du dinar.

Tableau II.2 : Evolution de la production de la mine de Djebel Onk [68], [70]

Année	Minerai (Tout Venant) (10 ³ tonnes)	Total concentré (calciné+dépoussiéré) (10 ³ tonnes)
1980	1974	1025
1982	1816	966
1984	2027	1000
1986	2531	1203
1988	2576	1332
1990	2161	1129
1992	2277	1143
1994	-	699
1996	-	1051
1998	-	1156

II.7.1.2. LES MOYENS DE PRODUCTION

Les équipements de la carrière ont bénéficié au cours des 20 dernières années de programmes de renforcement et de renouvellement, ce qui a permis le maintien d'une capacité de production surdimensionnée [68], [69].

Les installations de traitement de phosphate comprennent : une station de concassage criblage primaire de 1200 t/h, une station de broyage-criblage à sec 350 t/h, deux ateliers de dépoussiérage pour la concentration du phosphate de 2000 t/j ; et une chaîne de débouage, calcination, lavage et séchage de phosphate de 2000 t/j.

Ajoutons qu'en plus des structures d'appui à la production, il existe dans la région un puits de pétrole qui alimente la mine en huile brute pour les besoins de l'usine de calcination.

II.7.2. APERÇU SUR LE GISEMENT DE DJEBEL ONK

II.7.2.1. APERÇU GEOLOGIQUE

Les phosphates Algériens ont été découverts à Boughari par P. Thomas, 1873, un peu avant les phosphates de Gafsa, 1885. Ce n'est que la fin 1906 début 1907 que L. Jouleau découvre le gisement de Djebel Onk dans le sud est constantinois et souligne les analogies lithologiques, stratigraphiques et structurales avec les phosphates du bassin de Gafsa, fournit des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone de Djebel Onk et publie les premières analyses chimiques de minerai.

II.7.2.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DE DJEBEL ONK

La région de Djebel Onk est située au sud de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne (figure II.6). Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux de Constantine et le domaine Saharien. Elle présente une série de sept gisements qui sont soumis à l'expertise ; trois sont attenants à l'exploitation (Djemi Djeme Est et Ouest et Kef Es Sennoun) et trois en sont éloignés de 6 à 35 km (Djebel Onk nord, Bled el Hedba, Oued Betita).

✓ Djemi Djema Ouest

Carrière exploitant un niveau de phosphate de 25 à 28 m d'épaisseur sur 600 m de longueur : couche inférieure de 15 à 18 m d'épaisseur (25.50 à 26.60% P_2O_5 – 55.7 à 58.1% TPL), couche supérieure de 10 m d'épaisseur (22.58% P_2O_5 , 49.35% TPL).

- Réserves en phosphate du gisement : 83 millions de tonnes à 24.64% P_2O_5 (52 Mt prouvées et 31 Mt probables) ;

- Ressources possibles du flanc sud de l'anticlinal de Djemi Djema : 109 Mt à 24-25% P₂O₅, (couche de phosphate vertical sous un taux de découverte de 4 à 6,5) ;

✓ **Djemi Djema Est**

Couche anciennement exploitée : épaisseur de 25 à 29 m, potentiel total probable de 62 Mt de minerai à teneur en P₂O₅ variant entre 24.3 et 26.2%.

✓ **Le gisement potentiel de Kef Es Sennoun**

Il est situé à 2 km à l'ouest de carrière de Djemi Djema à 1 km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi Djema Ouest ;

✓ **Le gisement potentiel de Djebel Onk Nord**

Ce gisement est situé à 15 km à l'Est de la carrière de Djemi Djema et à seulement 5 km de la frontière Algérien-Tunisien, et à 9 km de gisement de phosphate de Djebel M'Rarta en Tunisie ;

✓ **Le gisement potentiel de l'oued Betita**

Situé à 35 km au sud de centre minier du gisement Djemi Djema et distant de 1 km de la série phosphatée de la Mide en Tunisie.

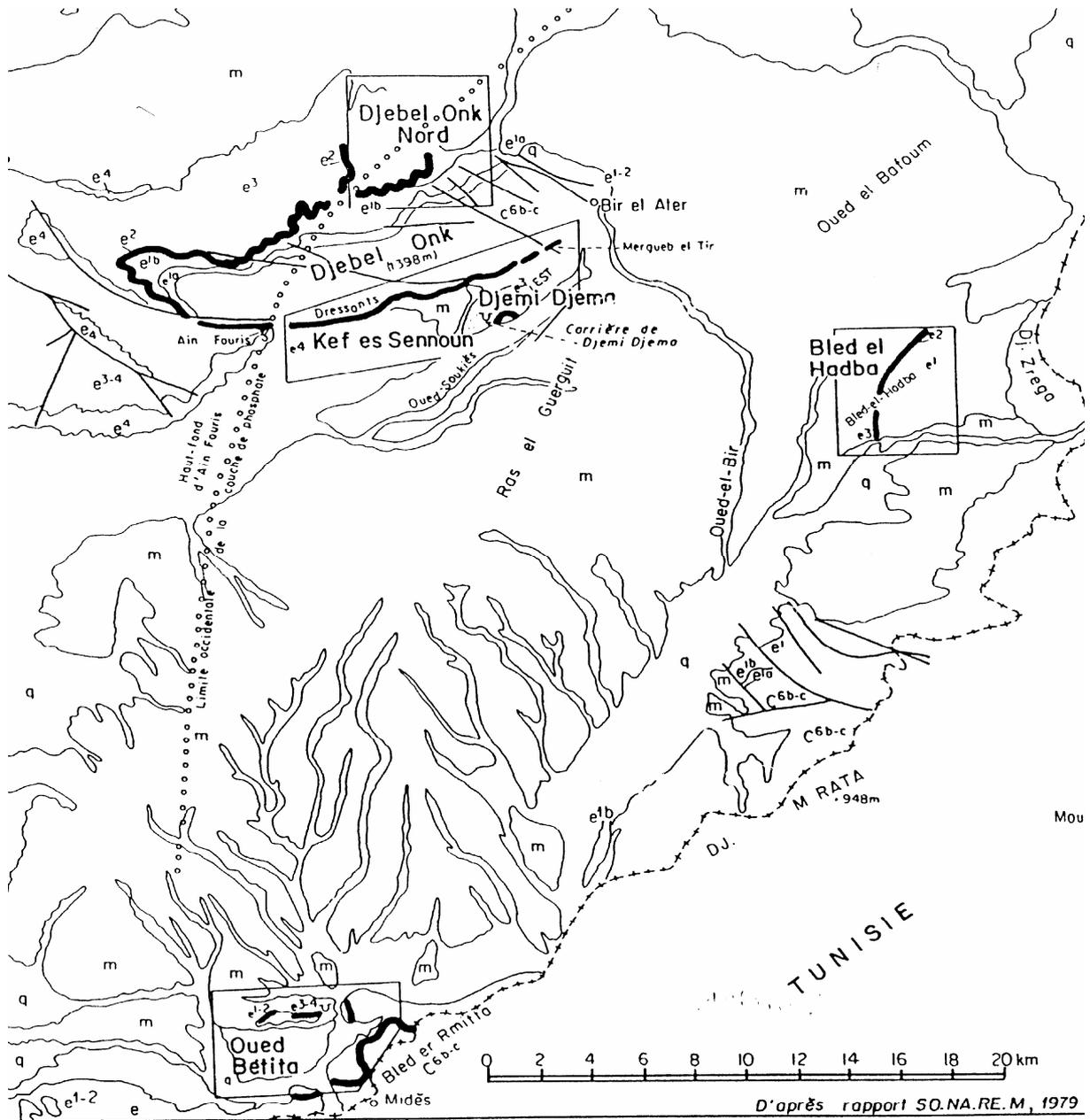
✓ **Bled el Hadba**

Gîte situé à 14 km au Sud-Est du Djebel Onk : couche principale de 6 à 25 m d'épaisseur, teneurs de 24 à 27,5% P₂O₅.

- Réserves prouvées : 100 Mt sur une superficie de 2,8 km² reconnue par sondages ;
- Réserves probables: supérieures à 200 Mt.

II.7.2.3. ORIGINE ET FORMATION DU PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

Au paléocène supérieur-eocène inférieur, la région du Djebel Onk appartenait à la partie occidentale du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui-Onk. Ce bassin, ou sillon, occupé par une mer épicontinentale peu profonde, était situé entre l'île, ou dôme de Kasserine, au nord, le môle de la Djefara au sud, et le haut d'Ain Fouris à l'ouest (figure II.7). L'île de Kasserine formait une zone émergée bordée par trois petits bassins phosphatés périphériques renfermant d'énormes quantités de phosphate. Par cette mer venaient de l'atlantique des circulations d'eau riches en phosphore, issues des courants remontants, qui se dirigeaient vers la mer intérieure saharienne. Ce domaine phosphatogène, de la province méditerranéenne, était isolé paléographiquement du domaine phosphatogène atlantique représenté par les phosphates marocains.



D'après rapport SO.NA.RE.M, 1979

LÉGENDE

q	Quaternaire: sables, limons, alluvions	+	Stratification horizontale	□	Délimitation du chantier de reconnaissance et gisement
m	Miocène: sables, argiles	-	Stratification à pendage faible à fort	○	Contours géologiques
ÉOCÈNE					
e ⁴	Lutétien: argiles bariolées, formation de gypse (formation Souar)			e ^b	Montien: calcaires, lumachelles, marnes (formation Tselja)
e ³⁻⁴	Lutétien à Yprésien: calcaires, marnes, calcaires à nodules de silice			e ¹⁰	Danien: marnes (formation El Haria)
e ³	Yprésien: marnes, calcaires à silice, quelques niveaux phosphatés (formation Mellaoui s.s.)			CRÉTACÉ SUPÉRIEUR	
e ²	Thanétien: marnes, calcaires, couche principale de phosphate (formation Chouabine)			C ^{6b-c}	Maestrichien: calcaires compacts (formation Abiod)
e ¹⁻²	Thanétien à Montien: calcaires, marnes, couches de phosphate inférieures				

Figure II.6 : Situation géographique des gisements de Djebel Onk [37]

Tout au tour de l'île de Kasserine, ces courants nutritifs ont provoqué une forte productivité organique et le pullulement d'organismes néritiques.

Dans le détail la paléographie de la plate forme interne de Gafsa-Métlaoui-Onk est complexe, caractérisée par des sillons révélés par les rapides variations d'épaisseur de la série phosphatée, les condensations de série et les lacunes de sédimentation.

Cette sédimentation marneuse, préséquence phosphatée principale, indique une fermeture progressive du domaine de sédimentation et une tendance régressive du régime marin. A la fin de la sédimentation phosphatée principale, une phase régressive se produit à nouveau, matérialisée par des remaniements de phosphate, puis, localement, par un horizon conglomératique à galets de dolomie, formé en milieu marin, sans indice d'émersion.

Les variations d'épaisseur, ainsi que l'homogénéité ou l'hétérogénéité (intercalaires stériles) de la couche de phosphate elle-même, traduisent cette paléographie diversifiée. Ainsi la couche de phosphate, calée entre les marnes noires du mur et les dolomies du toit, est la plus épaisse au niveau des gisements de Djemi Djema (30 m) et de Kef Es Sennoun (proche de 50 m).

II.7.2.4. LITHOSTRATIGRAPHIE REGIONALE

La coupe stratigraphique type de Djebel Onk est reproduite sur la figure II.8. La série de Djebel Onk est subdivisée en cinq unités notées A, B, C, D et E.

- ❖ **L'unité A**, de 75 à 80 m d'épaisseur, à dominante argileuse, comprend des argiles et des alternances d'argile et de calcaire ;
- ❖ **L'unité B**, de 73 à 78 m d'épaisseur, à dominante carbonatée, est une alternance de marnes lumachelles et calcaires coquilliers ;
- ❖ **L'unité C**, de 68 m d'épaisseur maximale, à dominante phosphatée, comprend les marnes noires à la partie inférieure (30 à 40 m), s'enrichissant en minces niveaux de calcaires argileux à la partie supérieures, puis passant à la couche de phosphate d'intérêt économique de 7 à 30 m d'épaisseur ;
- ❖ **L'unité D**, de 50 à 55 m d'épaisseur, à dominante carbonatée et siliceuse, est constituée par un ensemble massif de calcaires dolomitiques à silex, avec quelques intercalations de phosphate coprolithiques ;
- ❖ **L'unité E**, présente uniquement à l'ouest de Djebel Onk, est formation gypseuse.

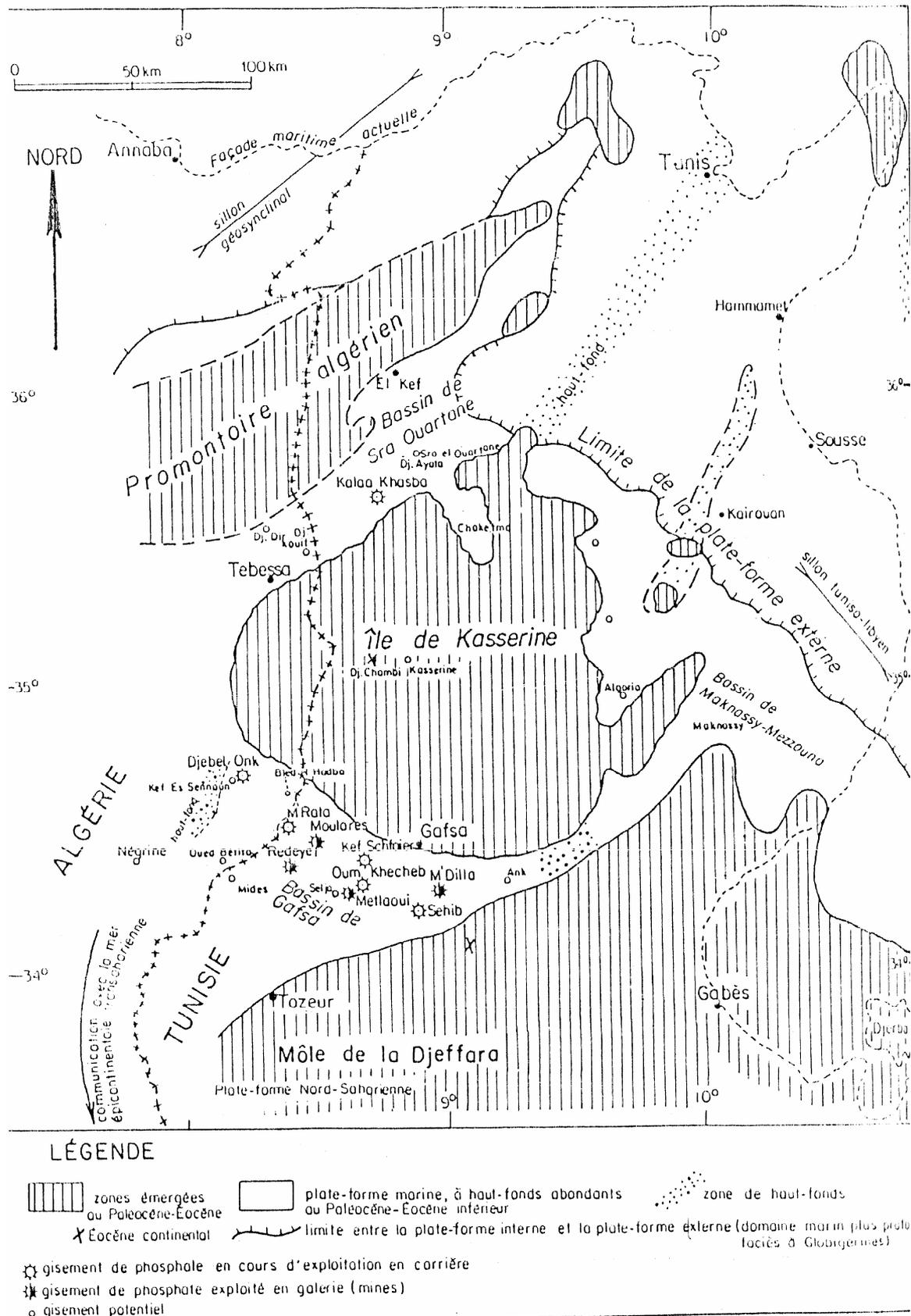


Figure II.7 : Situation paléogéographique des gisements de phosphate de la région de Djebel Onk à l'intérieur du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui-Onk [37]

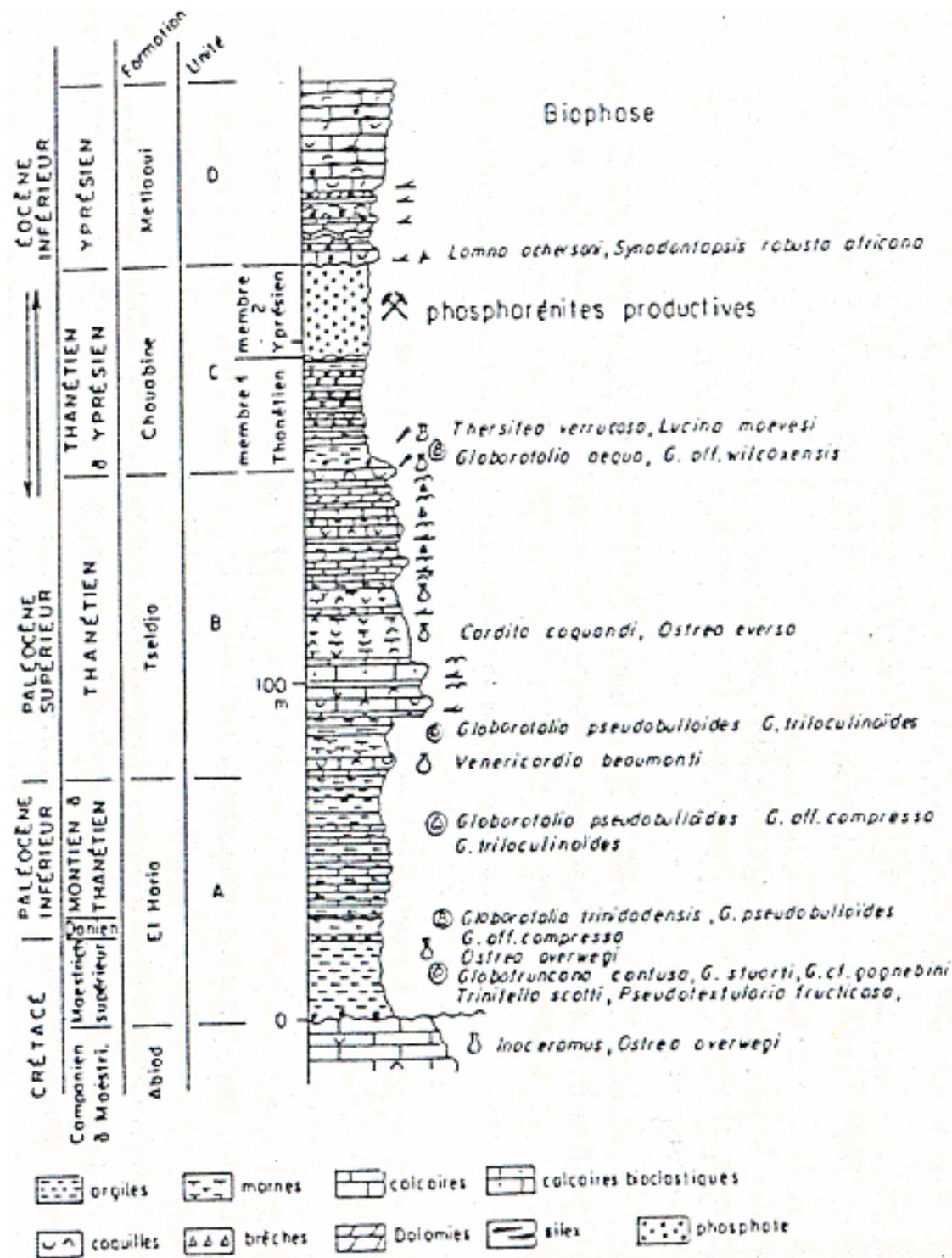


Figure II.8 : Stratigraphie de la série phosphatée du Djebel Onk

II.7.2.5. RESERVES EN PHOSPHATE

Les réserves en phosphates de Djebel Onk sont représentées dans le tableau II.3, des quatre zones : Djebel Onk, Bled El Hedba, Djebel Onk Nord et Oued Betita.

Tableau II.3 : Réserve en phosphates de Djebel Onk

Zone ou site	Réserve en Tonnes	Teneurs moyennes		Observation
		P ₂ O ₅ %	MgO %	
Djebel Onk	482.000.000	24,57	3-4	En exploitation
Bled El Hedba	319.689.850	21,65	5,27	Non exploité En partenariat
Djebel Onk Nord	92.000.000	20-26	/	Non exploité
Oued Betita	125.000.000	25-27	< 1	Non exploité Possibilité de partenariat
Totale	1.029.689.850 T			

II.7.2.6. CARACTERISTIQUES DU MINERAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

a) Les 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 PO₄³⁻ par des ions CO₃²⁻ et SO₄²⁻ de l'ordre de 26%. En outre une surface spécifique et une porosité importante (20 m²/g et 15% environ) caractérisent les particules phosphatées (tableau II.4).

Tableau II.4 : Répartition en pourcentage de phases minérales dans les différentes fractions granulométriques [71]

Granulométrie (μm)	Proportion de grains phosphatés (%)	Proportion de grains de la gangue (%)
> 800	70	15 à 30
-800+400	85-90	5 à 12
-400+50	85-95	5 à 12
<50	<50	> 50

b) Les caractéristiques chimiques

La composition chimique des minerais de phosphates (tableau II.5) diffère d'un gisement à l'autre. Le gisement 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, et une supérieure riche en P_2O_5 avec des teneurs élevées en MgO.

Tableau II.5 : Compositions chimiques moyennes comparatives de toute la couche productive du phosphate et des deux sous couches [71]

Couches	Epaisseur (m)	P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	CO_2	CaO/ P_2O_5
Supérieur	10	22,58	46,58	4,38	1,34	0,55	12,28	2,06
Inférieur	15	25,60	46,90	2,72	1,86	0,56	8,69	1,83
Productive	25	24,47	46,78	3,34	1,66	0,56	9,74	1,91

c) Caractéristiques pétrographiques

D'après des études antérieures, les minerais du Djebel Onk-Djemi Djema sont des phosphates en grains, sableux (pseudoolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées radiolaires principalement), dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classes des arénites (grains inférieurs à 2 mm), plus rarement à celle des rudites (proportions de grains supérieurs à 2 mm). Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 μm), ou bien hétérogènes, à grains fins et grossiers (jusqu'à 2 à 3 mm). Ils sont pulvérulents à bien lithifiés, et le ciment peut être argileux, calcitique ou dolomitique. Mis à part les grains de phosphates, les autres éléments figurés sont rares (grains de quartz et de glauconie).

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, ils peuvent être gris à noir à la base de la couche. Ces teintes sombres, et l'existence de composés organiques, attestent que la couche n'a pas subi d'altération météorique importante et qu'elle a été protégée des phénomènes d'oxydation, ce qui serait responsable de la pigmentation des grains de phosphate. Ainsi, le phénomène de minéralisation s'exprime de différentes manières :

- Par épigénie de particules organiques (diatomées, radiolaires, coprolithes, micro pellets, particules algaires) ;
- Par phosphatisation de particules non organiques (pellets, lithoclastres, grains de quartz et de glauconie), et par phosphatisation locale de la gangue carbonatée ;
- Par précipitation directe d'apatite dans le réseau inter cristallin.

II.7.2.7. CARACTERISTIQUES DU PHOSPHATE DE GISEMENT DE DJEMI DJEMA

Les deux fronts d'extraction Est-Ouest de gisement de Djemi Djema sont distants de 1600 m, et sont situés aux extrémités de la zone centrale [71] :

a) Le front d'exploitation ouest (zone 2)

Cette zone présente les conditions géologiques les plus favorables pour la poursuite de l'exploitation. L'ensemble du front d'exploitation fournit environ 260000 tonnes de minerai à 25,80% de teneur moyenne en P_2O_5 (56,37% TPL) et 3% MgO, avec un rapport $CaO/P_2O_5 = 1,76$ à 1,80. La couche de minerai clair, brun beige, bien qu'exploitée globalement, est constituée de deux sous couches nettement différenciables chimiquement posant ainsi le problème de leur éventuelle exploitation sélective.

- ✓ La couche inférieure de phospharénites claires, sur 15 à 18 m d'épaisseur, possède les meilleures caractéristiques chimiques : 25.50 à 26.60% P_2O_5 (55.7-58.1% TPL), 2.7 à 3% MgO, $CaO/P_2O_5 = 1,70$ à 1,83.
- ✓ Les phospharénites claires de la couche supérieure, sur 10 m d'épaisseur, ont une teneur moyenne en P_2O_5 plus basse (22.58%) soit 49.35% TPL, et se caractérisent par un ciment carbonaté très développé (4 à 5.5% MgO, $CaO/P_2O_5 = 2$)

b) Le front d'exploitation Est (zone3)

D'environ 360 m de longueur, il présente des conditions géologiques différentes, moins favorables dues principalement à la structure du gisement et à la variabilité de l'épaisseur de la couche de phosphate. Cette dernière est plus faible que dans le gisement de Djemi Djema Ouest. Elle varie entre 25 et 29 m dans la majeure partie de gisement. La couche minéralisée est, soit constituée de deux sous couches de phosphate clair (en position supérieure) ou sombre (en position inférieure). La répartition des deux sous couches est irrégulière et leur épaisseur est très variable. Par contre, quelle que soit la couleur, elles renferment les mêmes types de microfaciès phosphatés, différenciables par le pourcentage de grains de phosphate, leur granulométrie, et le pourcentage, différenciables par le pourcentage de grains de phosphate, leur granulométrie, et le pourcentage de ciment dolomitique. Des études détaillées sont nécessaires pour mieux appréhender les caractéristiques pétrominéralogiques et chimiques des différents faciès phosphatés, notamment dans le minerai noir. En effet, les teneurs moyennes en P_2O_5 varient entre 24.3 et 26.2%, en MgO 2.3 à 4.2 %, le rapport moyen CaO/P_2O_5 varie de 1.74 à 1.86.

Chapitre III : Aperçu sur la flottation inverse du système phosphate-carbonates

CHAPITRE III : APERCU SUR LA FLOTTATION INVERSE DU SYSTEME PHOSPHATE-CARBONATES

III.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 séparation carbonates-phosphates par flottation occupe une place privilégiée. La mise en oeuvre de ces méthodes dans la valorisation des minerais à gangue carbonatée, contrairement à ceux qui présentent une gangue siliceuse, n'a pas encore dépassé l'échelle laboratoire et semi industriel, à quelques exceptions près. De plus le minerai à gangue carbonatée a tendance à générer des ultrafines tout au long des opérations d'enrichissement.

Ainsi, la séparation carbonates-phosphate par flottation constitue la base d'un enrichissement techniquement et économiquement acceptable, est concrétisée par le dynamisme de la recherche mondiale dans ce domaine, qui a conduit ces dernières années à de nombreux procédés. Les méthodes de flottation sont basées soit sur la flottation directe du phosphate avec dépression de la gangue carbonatée, soit sur la flottation inverse qui consiste à flotter les carbonates par un collecteur conventionnel (acide gras et dérivés), et à déprimer les particules phosphatées.

La plupart des procédés utilisés pour le traitement des minerais de phosphate sédimentaires à gangue carbonatée sont basés sur la flottation inverse de pulpes soigneusement deschlammées. Cette technique consiste en une flottation des carbonates par un collecteur conventionnel : acide gras et dérivés, associée à la dépression sélective des particules phosphatées, généralement par un électrolyte.

De nombreux procédés de séparation phosphate/carbonate par flottation à partir de minerai sédimentaire ont vu le jour depuis des dizaines d'années. Ces procédés dépendent des caractéristiques minéralogiques et texturales des minerais sédimentaires qui sont très variables et défavorables pour une bonne sélectivité et une basse consommation des réactifs de flottation, notamment les déprimants acides de l'apatite et les collecteurs.

III.2. CARACTERISTIQUES DES MINERAIS DE PHOSPHATE

- ✓ Présence fréquente d'endogangue carbonatée, associée aux particules phosphatées ;
- ✓ Présence occasionnelle de particules phosphatées (pellets) recouvertes de pigments organiques ou d'une pellicule postgénétique de carbonate ou de silice [53], [54] ;
- ✓ Présence de phosphate en remplissage de bioclastes à test calcitique non épigénisé en phosphate, ou son contraire : bioclaste calcitique partiellement épigénisé en phosphate au niveau de sa surface [53];
- ✓ Degré de substitution en général élevé des groupements PO_4^{3-} par les groupements CO_3^{2-} (associés à F⁻), présence de Mg en substitution de Ca;
- ✓ Surface spécifiques faibles des particules phosphatées sédimentaires (5 à 20 m²/g) des matrices carbonatées cryptocristallines pouvant être également associées à des argiles ;
- ✓ Présence occasionnelle d'un ciment phosphaté diffus dans la matrice carbonatée [53];
- ✓ Tendance pour certaines particules phosphatées et certaines matrices argilo-carbonatées à former de grandes quantités de schlamms lors d'un conditionnement à forte concentration en solides [53];
- ✓ Les apatites fortement substituées présentent des cristallites de petite dimension et corrélativement une microporosité et une surface interne élevées ;

III.3. TECHNIQUES DE FLOTTATION INVERSE DES MINERAIS DE PHOSPHATE CARBONATE

La plupart des procédés utilisés pour le traitement des minerais de phosphate à gangue carbonatée font appel à la flottation inverse de pulpes soigneusement déschlamées. Elle consiste en une flottation des carbonates par un collecteur conventionnel : acides gras et dérivés, associée à la dispersion sélective des particules phosphatées, généralement par un électrolyte. Les méthodes les plus utilisées sont :

- Dépression de l'apatite par H_3PO_4 à pH : 4.8-5, flottation des carbonates par des acides gras synthétiques en C₁₀-C₁₆. Ce procédé mis en œuvre à Kara-Tau (URSS) a été le seul évalué à l'échelle industrielle [55].
- Dépression de l'apatite par H_2SiF_6 à pH 6 à 7, flottation des carbonates par une émulsion aqueuse d'acides gras de synthèse et d'un moussant, stabilisée par la soude. La silice présente dans le minerai est flottée dans une seconde étape à l'aide d'un collecteur cationique ou séparée par flottation conventionnelle du phosphate avec du

tall-oil et du fuel-oil comme collecteur. Ce procédé mis au point par l'USBM (USA) a été évalué en atelier pilote continu sur plusieurs types de minerai, puis en pilote industriel par la compagnie Simplot à Conda (Idaho) [56].

- Flottation de la dolomite par un acide gras sulfoné (sel de sodium de l'acide oléique sulfoné par exemple) après conditionnement en présence d'un déprimant conventionnel du phosphate en pulpe de pH 5.6 à 6. Cette étape de flottation est suivie de l'élimination de la silice par un collecteur cationique (procédé IMCC).
- Dépression de l'apatite par un sel alcalin de l'acide phosphorique et flottation des carbonates par un acide gras ou un savon d'acide gras [57];
- Dépression de l'apatite par un fluorure soluble, à pH 5.8-6 et flottation des carbonates par un acide gras ou un tall-oil [58] ;
- Flottation globale de l'apatite et des carbonates par des acides gras, conditionnant du concentré à forte concentration en solide par un déprimant de l'apatite (H_3PO_4 , H_2PO_4 , HPO_4^{2-} , H_2SiF_6 , Mg_2SiF_6), et flottation des carbonates avec ou sans nouvelle addition d'acide gras [59];
- Dépression de l'apatite par une combinaison d'un sel métallique tel que le sulfate d'aluminium et d'un agent complexant tel que les tartrates alcalins, et flottation des carbonates par un acide gras ou une amine [60];
- Dépression de l'apatite par un fluorure soluble à pH 5.8 – 6 et flottation des carbonates par un acide gras ou du tall-oil ;
- Dépression de l'apatite en pulpe alcaline pH supérieur à 10 et flottation de la calcite par un acide gras ou un sel d'acide gras [61];
- Dépression de l'apatite par des ions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , associés avec Na_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à pH 6, si le minerai contient du gypse, flottation des carbonates par un acide gras avec addition d'une petite quantité d'alkyl sulfate [62].
- Flottation globale du phosphate et des carbonates par un acide gras, suivie d'une désorption du collecteur par conditionnement du concentré en milieu sulfurique. Le concentré est ensuite conditionné en présence d'un acide alkylphosphonique comme déprimant des particules phosphatées, les carbonates sont flottées par un acide gras (procédé TVA) ;
- Procédé Moudjil de double conditionnement, en pulpe alcaline de pH 10 puis en pulpe acide de pH 4.5, en utilisant l'oléate de sodium comme collecteur des carbonates. Ce procédé est particulièrement efficace pour la séparation de la dolomite;

- Flottation sélective des carbonates (calcite et dolomite) par un collecteur anionique : acide gras, sel d'acide gras, acide gras sulfoné, tall-oil, après dépression du phosphate par injection de CO₂ jusqu'à saturation de la suspension lors d'un conditionnement en pulpe épaisse (procédé IMCC) ;
- Flottation des carbonates en pulpe acide de pH 3.5 à 5.5, par un acide gras éventuellement un moussant, introduit sans conditionnement préalable (procédé MRI) ;
- Flottation des carbonates en pulpe acide par un mélange de collecteur anionique (ester phosphorique) et cationique (procédé CPG).
- Flottation des carbonates en pulpe acide par des acides gras synthétique (C₁₀-C₁₆), flottation de la dolomite par un acide gras sulfoné (sel de sodium de l'acide oléique par exemple), une amine, tall oil, etc...
- Dépression de l'apatite par H₃PO₄ à pH 4.8 à 5 (méthode proposée par L.D. Ratobylskaya, 1975) et appliquée au minerai de phosphate de Kara Tau, au Kazakhstan, H₂SiF₆ à pH 6 à 7 (procédé de l'U.S Bureau of Mines), sel alcalin, sulfate d'ammonium et d'un agent complexant tel que les tartrates alcalins.
- Utilisation du sulfate d'aluminium et du tartrate de Na-K pour déprimer les éléments phosphatés, et un mélange acide oléique, alcool dénaturé, en pH basique. Ce procédé a permis de réaliser, sur des minerais à gangue carbonatée de bonnes séparations du MgO dans de nombreux cas.
- Flottation globale phosphate-carbonate par un ester phosphorique en pulpe à pH naturel, conditionnement par un acide minéral Na₂SiF₆ ou H₂SO₄ à pH 4.5 à 6 pour désorber le collecteur de la surface des particules phosphatées dans le but de déprimer les particules phosphatées, et avec l'ester phosphorique pour flotter les carbonates [procédé BRGM]
- Dans le cas de la gangue mixte, carbonatée et siliceuse, les réactifs amphotères permettent des flottations successives des carbonates et de la silice. Les collecteurs amphotères présentent la particularité de se comporter comme des cationiques en pH acide et comme des collecteurs anioniques en pH alcalin. Cette propriété a été appliquée à différents phosphates sédimentaires avec dépôts de brevet.
- D'autres réactifs de flottation des carbonates tels que l'acide oléique, l'huile de pin et l'aéro-promoteur 710 ont été également testés. Ce dernier, testé au laboratoire de chimie physique de l'université de Boumerdès a donné des résultats très satisfaisants.

- Flottation sélective des carbonates par un collecteur amphotère (acide alkylamino-propioniques), associé au fuel émulsionné, en pulpe de pH alcalin (procédé CECA-ENSGAN) [63].
- Traitement par double flottation inverse, aux esters phosphoriques et aux amines. Le déprimant de la phase phosphatée est le fluosilicate de sodium. Le collecteur de la phase carbonatée est un mélange de mono et de diester phosphoriques. Le réactif aminé, à base d'étheramines, est introduit après la flottation des carbonates [64].

III.4. FLOTTATION INVERSE DES MINERAIS DE PHOSPHATE CARBONATES

Dans ce chapitre nous présentons certaines études sur la séparation carbonate-phosphate par flottation inverse ainsi que les principales usines d'enrichissement pour ces minerais en considérant successivement les minerais d'origine ignée à apatite et carbonate, les minerais sédimentaires de phosphates carbonatés anciens, et ceux d'âge tertiaire.

III.4.1. INFLUENCE DU TYPE DE REACTIFS SUR LA FLOTTATION INVERSE

III.4.1.1. CAS DU MINERAI BEIGE DE BLED EL HADBA

Le schéma de traitement par flottation inverse réalisé au laboratoire LTMGP [39] a été appliqué sur le minerai de Bled El hadba (couches : sommitale, principale et basale) à l'aide de trois types de réactifs R_I, R_{II} et R_{III} (tableau III.1).

Tableau III.1 : Les dosages des réactifs utilisés

Type de réactifs	Réactifs	Quantité (g/l)
R _I	Aéro-promoteur 710	1000
	Gazole routier (d = 0,82)	500
R _{II}	Acide oléique	1000
	Tartrate de sodium-potassium	1200
	Ethanol	800
	Soude	50
R _{III}	Acide oléique	2500
	Huile de pin	1000
	Ethanol	800

Ces ont été réalisés sur la fraction attritionnée (-500+40 μ m), par une cellule de flottation type Laboratory LF 6797 AC, série №20898 BMAE D12. Le conditionnement de la flottation se

fait en pulpe épaisse à 30% de solide pendant 5 minutes. Le pH est ajusté à 8-9 avec de la chaux avant l'ajout du collecteur. La température de la pulpe en flottation est maintenue généralement à 25°C et le temps de flottation est de 5 minutes. Ainsi, les éléments phosphatés sont déprimés (tartrate Na-K...) en opérant à pH basique, tandis que la gangue carbonatée est flottée par un collecteur à base d'acide gras et dérivés (Aéro-promoteur710, acide oléique...).

Les résultats des essais de flottation inverse, obtenus pour les échantillons des couches, sommitale, principale et basale, avec différents types de réactifs (R_I, R_{II}, R_{III}) ainsi que les taux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés, sont regroupés dans les tableaux III.2, III.3 et III.4.

a) Le phosphate de la couche sommitale (CS)

Les essais de flottation sur le minerai de phosphate de la couche sommitale ont été conduits sur la fraction (-500+40µm), titrant en moyenne : 24.35% P₂O₅ et 3.14% MgO et avec un rapport CaO/P₂O₅ = 1,84. La distribution minéralogique moyenne est estimée à : 68% de particules phosphatées, 25% de dolomite et 7% d'autres minéraux. Les résultats des essais de flottation obtenus sont représentés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Produits de flottation de l'échantillon issu de la couche sommitale avec les trois réactifs R_I, R_{II} et R_{III}

Echantillon		Réactifs	Alimentation	Flottant	Coulant
Poids (%)		R _I	100	23,00	77,00
		R _{II}	100	27,00	73,00
		R _{III}	100	30,00	70,00
Teneur (%)	P ₂ O ₅	R _I	24,35	06,55	29,77
		R _{II}	24,35	11,06	29,33
		R _{III}	24,35	20,35	25,96
	MgO	R _I	03,14	11,12	00,77
		R _{II}	03,14	08,26	01,24
		R _{III}	03,14	04,15	02,71
Récupération (%)	P ₂ O ₅	R _I	100	06,00	94,00
		R _{II}	100	12,00	88,00
		R _{III}	100	25,00	75,00
	MgO	R _I	100	81,00	19,00
		R _{II}	100	71,00	29,00
		R _{III}	100	60,00	40,00

b) Le phosphate de la couche principale (CP)

Les essais sur le minerai de phosphate de la couche principale ont été conduits sur la fraction (-500,+40 μ m), titrant en moyenne : 27.25% P₂O₅ et 0.96% MgO et avec un rapport CaO/P₂O₅ = 1,68. La distribution minéralogique moyenne est estimée à : 85% de particules phosphatées, 10% de dolomite et 5% de minéraux divers (silice, quartz, calcite, feldspath, argile...). Les résultats des essais de flottation obtenus sont rapportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Produits de flottation de l'échantillon issu de la couche principale avec les trois réactifs R_I, R_{II} et R_{III}

Echantillon		Réactifs	Alimentation	Flottant	Coulant
Poids (%)		R _I	100	20,00	80,00
		R _{II}	100	22,00	78,00
		R _{III}	100	29,00	71,00
Teneur (%)	P ₂ O ₅	R _I	27,25	10,36	31,29
		R _{II}	27,25	20,03	29,46
		R _{III}	27,25	24,31	28,55
	MgO	R _I	00,96	03,26	00,38
		R _{II}	00,96	02,66	00,49
		R _{III}	00,96	01,34	00,83
Récupération (%)	P ₂ O ₅	R _I	100	08,00	92,00
		R _{II}	100	16,00	84,00
		R _{III}	100	26,00	74,00
	MgO	R _I	100	68,00	32,00
		R _{II}	100	61,00	39,00
		R _{III}	100	40,00	60,00

c) Le phosphate de la couche basale (CB)

Les essais de flottation sur le minerai de phosphate de la couche basale ont été appliqués sur la fraction (-500,+40 μ m), titrant en moyenne : 25.75% P₂O₅ et 2.75% MgO et avec un rapport CaO/P₂O₅ = 1,78. La distribution minéralogique moyenne est estimée à : 74% de particules phosphatées, 20% de dolomite et 6% de minéraux divers (silice, quartz, calcite, feldspath, argile,...). Les résultats de ces essais sont représentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Produits de flottation de l'échantillon issu de la couche basale avec les trois réactifs R_I, R_{II} et R_{III}

Echantillon		Réactifs	Alimentation	Flottant	Coulant
Poids (%)		R _I	100	24,00	76,00
		R _{II}	100	18,00	82,00
		R _{III}	100	28,00	72,00
Teneur (%)	P ₂ O ₅	R _I	25,75	06,33	31,01
		R _{II}	25,75	19,43	27,02
		R _{III}	25,75	24,43	25,81
	MgO	R _I	02,75	08,83	00,83
		R _{II}	02,75	10,06	01,13
		R _{III}	02,75	04,44	02,15
Récupération (%)	P ₂ O ₅	R _I	100	06,00	94,00
		R _{II}	100	14,00	86,00
		R _{III}	100	27,00	73,00
	MgO	R _I	100	77,00	23,00
		R _{II}	100	66,00	34,00
		R _{III}	100	42,00	58,00

d) La sélectivité

La sélectivité des concentrés de phosphates obtenus, définie par le rapport MgO/P₂O₅, varie de la même manière que les taux de récupération en P₂O₅ en fonction des types de réactifs utilisés (tableau III.5).

Tableau III.5 : Variation de la sélectivité (MgO/P₂O₅) dans les concentrés de flottation par couche et par type de réactif

Echantillon/ Couches	MgO/P ₂ O ₅ dans le concentré		
	R _I	R _{II}	R _{III}
CS	0,026	0,042	0,104
CP	0,012	0,016	0,029
CB	0,026	0,042	0,083

II.4.1.2. CAS DU MINERAI NOIR DE DJEMI DJEMA

Les examens microscopiques du minerai de phosphate noir de Djemi Djema, ont montré que la phase phosphatée est constituée par des grains à structure sphéroïdale compacte, de dimensions comprises entre 0.5 et 0.05mm, cimentés par des agrégats carbonatés (calcite et/ou dolomite) en présence d'argiles (silicates) et du quartz. Les échantillons de phosphate noir brut (PNB) et de phosphate noir débourbé (PND) destinés aux essais de flottation sont prélevés au niveau de la chaîne de traitement et concassés à sec, au dessous de 2mm dans un concasseur à mâchoire, ensuite tamisés à moins de 500 μ m et plus de 40 μ m, cette gamme granulométrique (-500+40 μ m) est soumise pour un temps de 5 minutes et à la concentration de solide de 30% en poids, à une opération d'attrition avec une vitesse d'agitation de 1100 tr/mn. Un lavage humide a été mené afin d'éliminer les particules micro fines (<40 μ m) pour éviter la consommation élevée de collecteur requis pour la flottation.

Les résultats d'analyse chimique par ICP et des rendements de récupération (%R) des produits de flottation de minerai de phosphate noir brut sont rapportés dans le tableau III.7.

Tableau III.6 : Teneurs en P₂O₅ et en MgO des produits de flottation du minerai de phosphate noir brut

Collecteur	Milieu	Alimentation			Flottant			Coulant		
		R %	MgO %	P ₂ O ₅ %	R %	MgO %	P ₂ O ₅ %	R %	MgO %	P ₂ O ₅ %
Aéro 710	Eau de robinet	97,5	2,82	24,73	25	3,15	26,11	72,5	2,98	27,71
Acide oléique	Eau de robinet	99,5	2,82	24,73	73	1,99	27,37	26,5	1,65	29,63
	Eau de mer	-	2,82	24,73	-	5,31	22,22	-	1,16	29,10

Il ressort de ces résultats que la flottation par le collecteur acide oléique (2500 g/t) opérée dans de l'eau de mer permet une séparation beaucoup plus efficace des carbonates ou la teneur en MgO passe de 2.82% à 1.16% et que celle de P₂O₅ de 24.73% à 29.10%. Par contre avec le collecteur Aéro-promoteur710 la flottation est moins efficace, la variation des teneurs en MgO et P₂O₅ n'est pas appréciable aussi bien par l'eau de mer que pour l'eau de robinet. Ces conditions opératoires utilisées ne garantissent pas une sélectivité suffisante avec le phosphate brut. Ceci suggère la nécessité d'élimination et de traitement de minerais par d'autres étapes avant son enrichissement par flottation d'une part et d'optimiser les quantités en réactifs d'autre part. A cet effet, on a procédé à des essais sur le minerai de phosphate noir

débourbé (PND). Les résultats des analyses chimiques obtenues sont montrés dans le tableau III.8.

Tableau III.7 : Teneurs en P₂O₅ et en MgO des produits de flottation (dans l'eau de robinet) de phosphate noir débourbé (PND)

Collecteurs	Alimentation		Flottant		Coulant	
	MgO %	P ₂ O ₅ %	MgO %	P ₂ O ₅ %	MgO %	P ₂ O ₅ %
Aéro 710	03,00	28,00	03,14	24,00	00,49	31,00
Acide oléique	03,00	28,00	01,82	27,00	00,83	29,00

On constate que la flottation inverse du minerai de phosphate noir produit d'excellents résultats par rapport au tout-venant. En effet, la teneur en P₂O₅ est passée de 28% à 31% et celle du MgO a diminué de 3 à 0.49% dans le concentré. Ceci n'a pas empêché la tendance des particules phosphatées fines à flotter avec les carbonates (24% en P₂O₅ dans le flottant).

Les résultats des essais de flottation représentés dans le tableau III.10 sont obtenus à partir des conditions suivantes:

- **Collecteurs :** acide oléique (2500g/t), Aéro-promoteur710 (1000g/t).
- **pH :** 8-9 (régulariser avec la chaux).
- **Temps de conditionnement (t_c) :** 5 à 10mn
- **Temps de flottation (t_f) :** 5 à 10mn

Tableau III.8 : Proportion pondérales des produits de flottation

Minerais	Réactifs	Alimentation		Flottant		Coulant		t _c	t _f
		m(g)	R%	m(g)	R%	m(g)	R%		
PNAPM	Réactifs1	200	99,50	146	73,00	53	26,50	5	10
	Réactifs2	200	97,50	50	25,00	145	72,50	10	10
PND	Réactifs1	192	88,54	118	61,14	52	27,08	5	5
PBP	Réactifs1	183	96,72	159	86,88	18	09,83	5	5
PBS	Réactifs1	182	99,45	118	64,83	63	34,46	5	5
PBB	Réactifs1	161	98,75	143	88,81	16	09,93	5	5

Réactifs.1 : Acide oléique + 1 goutte éthanol + 1 à 2 gouttes de l'huile de pin.

Réactifs.2 : Aéro-promoteur710.

III.4.2. FLOTTATION INVERSE DES REJETS DE PHOSPHATE DE LA MINE DE DJEBEL ONK

L'installation industrielle de valorisation de la mine de Djebel Onk (Algérie) traite 10.000 t/j du minerai de phosphate à 25% P_2O_5 . Le tout-venant, après concassage en deux étages, est criblé à la dimension de 8 mm : le refus forme le matériel à rejeter, tandis que le passant ultérieurement valorisé dans deux lignes parallèles l'une plus humide, l'autre à sec. L'ensemble des fractions +8mm et +2mm des deux lignes, ainsi que le refus +0.8mm de la ligne sèche, constituant à peu près de 20% en poids du tout-venant, forme le rejet final titrant à peu près 21% de P_2O_5 , la gangue étant principalement carbonatée avec peu de silice libre et de faibles proportions de fractions argileuses [65]. La composition chimique du minerai brut est représentée dans le tableau III.11.

Tableau III.9 : Composition chimique du minerai brut

Eléments	P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	S	F	CO_2
Teneur (%)	20,70	42,70	05,30	01,95	00,46	00,41	00,88	02,22	20,90

III.4.2.1. PREPARATIONS DE L'ALIMENTATION

Le minerai brut a été broyé à sec, au dessous de 0.5 mm dans un broyeur à barres en circuit fermé, ensuit privé des granulométries fines (schlamms primaires) moyennant un tamisage humide à $37\mu m$.

Pour les essais de flottation la fraction (-0.5+0.037mm) a été soumise, pour un temps de 5 min et à la concentration de solide de 65% en poids, à une opération d'attrition énergétique et après de nouveau déschlamée à $37\mu m$ (schlamms secondaires).

III.4.2.2. ESSAI DE FLOTTATION A PLUSIEURS ETAPES

Ce procédé a été essayé dans le but de diminuer l'influence négative, sur l'activité de collection et sur la sélectivité de la flottation, due à la présence, inévitable de précipités fins de phosphogypse.

Quelques essais d'orientation ont suggéré, en partant des alimentations déschlamées, la succession optimale suivante d'opération, dont chacune a été d'autre part, précédemment décrite en détail :

- Préconditionnement de la pulpe avec 0.5 kg.t^{-1} de H_2SO_4 ;
- Epaissement et rétablissement successifs de la densité avec de l'eau fraîche ;
- Modulation avec 1.0 kg.t^{-1} de H_2SO_4 et première étape de flottation à un pH compris entre 4.5 et 5 ;

- Epaissement et rétablissement de la densité avec de l'eau fraîche ;
- Conditionnement avec le collecteur ;
- Modulation avec 1.0 kg.t^{-1} de H_2SO_4 et deuxième étape de flottation à un pH compris entre 4.5 et 5, etc...

Les résultats complets et les consommations correspondantes des réactifs obtenus dans la flottation en trois étapes des fractions granulométriques (-0.5 + 0.21 mm) : (Classe1 ; C1), (-0.21 + 0.037 mm) : (Classe2 ; C2) et (-0.5 + 0,037mm) : (Classe3 ; C3), sont rapportés dans le tableau III.12.

Tableau III.10 : Réactifs de flottation et leur dosage

Réactifs	Collecteur ($\text{Kg} \cdot \text{t}^{-1}$)			Modulateur H_2SO_4 ($\text{Kg} \cdot \text{t}^{-1}$)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
1^{ère} étage	1,00	1,00	1,00	1,10	1,62	1,30
2^{ème} étage	1,00	1,00	1,00	1,00	1,06	1,00
3^{ème} étage	0,50	0,50	0,50	0,50	1,00	1,00

Les résultats de flottation inverse du rejet de phosphate de la mine de Djebel Onk sont rapportés dans le tableau III.13, préconditionnement par : $\text{H}_2\text{SO}_4=1.0 \text{ kg.t}^{-1}$.

Tableau III.11 : Résultats de flottation inverse du minerai à trois étages

Echantillons	Poids (%)			Teneur P_2O_5 (%)			Distribution P_2O_5 (%)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
1^{er} flotté carbonaté	14,39	18,04	17,39	03,20	02,10	03,30	02,00	01,80	02,50
2^{ème} flotté carbonaté	15,48	13,38	10,48	07,00	06,10	07,80	04,70	03,80	03,60
3^{ème} flotté carbonaté	02,59	03,44	04,95	19,40	12,60	15,00	02,20	02,00	03,30
Concentré	67,54	65,13	67,18	31,00	30,80	30,40	91,1	92,40	90,60

Les résultats obtenus dans l'application de schémas comportant l'utilisation d'étapes additionnels de flottation de gangues carbonatées au delà du troisième, montrent que la qualité des concentrés ne s'améliore pas beaucoup, tandis que la récupération décline d'une façon sensible. D'autre part, l'analyse granulométrique du produit résultant de l'ensemble concentré et du troisième flotté du tableau III.13 (C3), montre que les fractions les plus polluées par la gangue sont les fractions les plus grossières.

III.4.2.3. REBROYAGE ET FINISSAGE DES CONCENTRES

Il s'ensuit que, en accord avec les observations minéropétrographiques, des teneurs plus élevées du concentré sont possibles seulement en rebroyant le minerai au dessous de dimensions correspondant à des degrés de libération entre phase carbonatée et phase phosphatée aussi plus élevés. La contre épreuve expérimentale a été effectuée en réalisant, selon la procédure déjà dite, une flottation en deux étapes des gangues carbonatées avec le dosage des réactifs (tableau III.14), en rebroyant le rejet de l'opération dans un broyeur à boules humide en circuit ouvert, en déschlammant le produit broyé et, enfin, après attaque acide des surfaces des particules, en introduisant une étape supplémentaire de flottation des gangues carbonatées. Une phase de flottation finale des minéraux phosphatés, pour le rejet des faibles proportions de silice libre fournit le concentré final. Le tableau III.15 montre un résultat typique obtenu par ce procédé, tandis que dans le tableau III.16 on a reproduit la composition granulométrique de concentré, préconditionnement par : $H_2SO_4=1.0 \text{ kg.t}^{-1}$.

Tableau III.12 : Les dosages des réactifs de flottation

Etage	Collecteur (kg.t^{-1})	Déprimant (kg.t^{-1})
1 ^{ère} étage	1.0	1.1
2 ^{ème} étage	1.0	1.0
3 ^{ème} étage	0.5	0.6
4 ^{ème} étage	0.1	-

Tableau III.13 : Flottation en deux étages des gangues carbonatées ; rebroyage du rejet et flottation de troisième étage ; granulométrie initiale : (-0.5+0.037mm)

Produits	Poids (%)	Teneur P_2O_5 (%)	Distribution P_2O_5 (%)
1 ^{er} flotté carbonaté	22,31	06,00	05,90
2 ^e flotté carbonaté	11,70	11,20	05,80
Schlamms de rebroyage	05,49	28,80	07,00
3 ^e flotté carbonaté	06,62	22,90	06,70
Concentré	52,68	31,70	74,00
Stérile	01,20	11,10	00,60
Total	100	100	100

Tableau III.14 : Composition granulométrique et chimique des concentrés après flottation en deux étages des gangues carbonatées

Fraction (mm)	Poids (%)		Teneur P ₂ O ₅ (%)		Distribution P ₂ O ₅ (%)	
-0,50 + 0,30	37,75	06,86	26,80	30,90	34,50	06,70
-0,30 + 0,21	16,56	20,05	30,00	31,20	17,00	19,70
-0,21 + 0,106	33,44	54,88	31,20	31,90	35,60	55,20
-0,106 + 0,074	06,62	09,50	31,00	32,40	07,00	09,70
-0,074	05,63	08,71	30,70	31,50	06,90	08,70

III.4.3. FLOTTATION INVERSE DES MINERAIS SEDIMENTAIRES

III.4.3.1. TRAITEMENT AU STADE INDUSTRIEL DES MINERAIS SEDIMENTAIRE

Les gisements de phosphate carbonatés les plus importants appartenant à ces époques comprennent en particulier ceux du Kazakhstan en ex URSS, ceux des montagnes rocheuses aux Etats-Unis et certains gisements en Chine [52].

Les phosphates à gangue dolomitique de Karatau au Kazakhstan en ex URSS, datant du Cambrien inférieur, ont été traités dans une usine de flottation à Chulak Tau, mais la teneur en MgO des concentrés reste toujours importante et cette usine ne serait plus utilisée actuellement pour abaisser par flottation la teneur en MgO de phosphates carbonatés.

Il est généralement indiqué que le minerai à traiter avait des teneurs voisines de 22 à 23% P₂O₅, 2.8 à 3% MgO, 8 à 12% CO₂ et 16 à 20% de silice. Le schéma du traitement était le suivant : broyage du minerai à 150µm, déschlammage à environ 15µm: première flottation avec dépression du phosphate à l'aide d'acide phosphorique et flottation des carbonates aux acide gras ; ensuit flottation du phosphate à pH basique (ajout de soude) par un mélange de tall-oil et de kérosène, le quartz étant déprimé par silicate de sodium. Un procédé de séparation en milieu dense a été étudié pour ce minerai et il serait utilisé actuellement.

Au stade pilote (débit 500 kg/h) la fraction (+20-100µm), de composition chimique 1% MgO, 23% P₂O₅ et 23% SiO₂ était traitée en deux étages de flottation : dépression des éléments phosphatés a l'acide fluosilicique et flottation des carbonates par acides gras puis flottation de la silice avec un réactif. Le produit final non flotté, qui est le concentré de phosphate titrait, d'après les résultats de trois essais, 28 à 31.5% P₂O₅, 0.6 à 0.85% MgO, 7 à 19% SiO₂, la récupération en phosphate varie de 73 à 96%.

III.4.3.2. ENRICHISSEMENT EN PILOTE DU MINERAI DE JHAMAR KOTRA (INDE)

Plusieurs milliers de tonnes de minerais bruts de diverses teneurs en P_2O_5 et MgO avaient été traités dans l'usine pilote de Jhamar Kotra [52] à un débit de 4 à 8 t/h. Les opérations successives réalisées dans le circuit pilote sont : concassage, broyage ($<100\mu m$), première flottation (pour éliminer de la silice), seconde flottation pour la séparation du phosphate et des carbonates. La composition minéralogique moyenne est voisine de : éléments phosphatés : 43% ; dolomite : 48% ; quartz et silicates : 7% et autres minéraux : 2%. Elles correspondent aux teneurs chimiques suivantes ; P_2O_5 : 17.6%, SiO_2 : 6.4%, MgO : 10.5%.

a) Elimination de la silice

Pour obtenir un concentré final avec une teneur en SiO_2 pas trop élevée (inférieure à 6%) il est indispensable d'éliminer au moins une partie du quartz du minerai broyé. Dans ce procédé, au cours de la séparation carbonate/phosphate la silice présente se retrouve presque en totalité dans le concentré de phosphate. Il doit donc y avoir une autre étape pour l'élimination de la silice qui est, dans le cas présent, effectuée avant la flottation des carbonates, sur la fraction broyée supérieure à $20\mu m$ (la fraction inférieure ne contient pratiquement pas de quartz) par une flottation avec un sel d'acide gras (flottation du phosphate et des carbonates et dépression de la silice). Au cours de cette opération d'abaissement de la teneur en silice, la récupération en P_2O_5 était supérieure à 95% (95 à 98% suivant la teneur en silice du brut).

b) Séparation phosphate-dolomite

Elle est réalisée par dépression des éléments phosphatés obtenue grâce à l'ajout d'acide phosphorique qui permet, en présence d'acide sulfurique, la désorption de l'oléate adsorbé sur les éléments phosphatés. Par contre l'oléate reste adsorbé sur les cristaux de dolomite et permet leur flottation. Le non-flotté constitue le concentré de phosphate.

c) Résultats obtenus

La granulométrie effectuée sur les produits de la seconde flottation montre que les particules phosphatées très fines (inférieures à $10\mu m$) ont tendance à flotter avec la dolomite. Ainsi la fraction $-10\mu m$ du rejet carbonaté contient plus du tiers du P_2O_5 contenu dans ce rejet. La production d'ultra-fin doit donc être minimisée de façon à limiter les pertes de

phosphate dans le rejet carbonaté. Les essais pilotes ont également montré qu'il est possible d'obtenir des concentrés à des teneurs en MgO plus faibles (tableau III.17) mais au prix d'une augmentation de la consommation d'acide phosphorique et d'oléate ainsi qu'une diminution du rendement/poids du concentré, résultant un coût de production trop élevé.

Tableau III.15 : Bilan typique pour cette séparation carbonate-phosphate en pilote

Produit	Poids (%)	Teneur (%)			Récupération (%)	
		P ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	MgO
Alimentation	100	19,1	02,9	10,5	100	100
Concentré	51,0	35,2	05,5	01,4	94,0	07,0
Rejet	49,0	02,4	00,2	20,0	06,0	93,0

III.4.4. FLOTTATION INVERSE DES PHOSPHATES SEDIMENTAIRES DE L'ERE TERTIAIRE

La majorité de la production mondiale de phosphate de chaux est constituée de minerais de l'ère tertiaire et de crétacé supérieur. Ces minerais subissent un enrichissement très simple qui se repose généralement sur des techniques bien maîtrisées comme : le lavage ou la flottation quartz-phosphate. Pour ces minerais carbonatés récents de nombreuses études ont été faites en vue d'obtenir des concentrés débarrassés le plus possible des carbonates contenus dans le minerai brut. La phase finale de l'enrichissement est généralement réalisée par flottation. Mais actuellement l'enrichissement par flottation des minerais sédimentaires phosphato-carbonatés du Crétacé ou du Tertiaire est toujours considéré comme très délicat car dans ces minerais les propriétés physico-chimiques des éléments phosphatés et des carbonates sont très voisines [52].

III.4.4.1. ESSAIS EN PILOTE DE FLOTTATION DES MINERAIS DE PHOSPHATE DU CRETACE OU DE L'ERE TERTIAIRE

Les essais pilotes conduits par Minemet, 1980 ont été réalisés avec une centaine de tonnes de minerai, provenant du Sud du comté de Hardee en Floride [66]. Le minerai brut contenait 14.5% TCP, 4.6% MgO et 55% SiO₂. Le traitement comprenait d'abord des opérations d'attrition sélective et de déschlammage ; elles permirent d'éliminer une partie importante du magnésium dans les schlamms. La phase de flottation, au stade pilote, a été réalisée sur la fraction (+100-500µm), à un débit d'environ 100 kg/h. Elle a débuté par la double flottation (anionique puis cationique) réalisée suivant le procédé habituel pour les minerais actuellement exploités en Floride centrale et qui permet l'élimination du quartz. Le

concentré de la double flottation, titrant 61% TCP et 1.25% MgO a subi une flottation des carbonates utilisant de l'acide phosphorique et du tall-oil. Le concentré final de phosphate titrait 62% BPL et 0.8% MgO (teneur voisine des éléments phosphatés). La perte en P₂O₅ était de 4% du P₂O₅ entrant à la flottation carbonate.

III.4.4.2. ESSAIS DE FLOTTATION EN PILOTE D'UN MINERAI EGYPTIEN

Une quantité de 100 tonnes de minerai brut dont les caractéristiques 27% P₂O₅ et 1.7% MgO, ont été alimentées dans un circuit pilote à un débit de 400 kg/h. Le minerai subissait les opérations suivantes avant flottation : mise en pulpe, criblage, déschlammage, attrition, nouveau déschlammage, classification pour obtenir une fraction grossière (+0.25-1.5mm) et une fraction fine. La fraction grossière était un concentré définitif titrant environ 31.5% P₂O₅ et 0.4% MgO (essentiellement contenu dans les éléments phosphatés). La fraction fine (+40-250µm), titrant environ 28% P₂O₅ et 2 à 2.2% MgO alimentait la section de flottation à un débit de 200 kg/h. Le procédé de flottation comprenait la dépression des éléments phosphatés par le sulfate d'alumine et le tartrate double de sodium et de potassium avec régulation du pH par la soude (les dosages de réactifs sont donnés dans le tableau III.18). Le collecteur étant introduit sous forme d'émulsion d'oléate de sodium. La flottation s'effectuait en deux étages, le non-flotté du dégrossissage étant retraité. Les produits flottés des deux étages constituent le rejet carbonaté. Le non-flotté de l'étage de retraitement représente le concentré de phosphate fin. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la température de la pulpe à flotter était de l'ordre de 30 °C et à pH 7,5. Les résultats de flottation (Essai 1) sont donnés dans le tableau III.19. Pour un autre essai pilote (Essai 2), correspondant à une alimentation de la flottation plus carbonatée, il a été obtenu les résultats rapportés dans le tableau III.19.

Tableau III.16 : Dosages de réactifs de flottation pour les deux essais (en gramme par tonne)

Réactif	Sulfate d'alumine	Tartrate de Na et K	Acide oléique	Ethanol	Soude
Essai 1	600	1200	3250	850	2200
Essai 2	300	600	2200	1100	1400

Dans les concentrés de flottation la magnésie se trouve à la fois dans les éléments phosphatés et dans les rhomboèdres de dolomite ferrifère encore présents dans ces concentrés. La teneur en MgO liée aux rhomboèdres non éliminés y est d'environ 0.85% pour les deux essais précédents ce qui correspond à environ 4% de carbonates libres dans ces concentrés (pour 7 à

11% de carbonates libres dans l'alimentation de la flottation). Le pourcentage de carbonates libres éliminés au cours de la flottation a été respectivement, pour les deux essais précédents, 61 et 71% des carbonates libres alimentés dans le circuit de flottation. Ces essais pilote de flottation ont cependant apporté un certain nombre d'informations intéressantes :

- La séparation carbonate-phosphate n'est devenue effective que lorsque le circuit pilote a été adapté pour permettre de réaliser une attrition poussée et un bon déschlammage du minerai à traiter en flottation. En particulier le non-flotté du dégrossissage était réattritionné et redéschlammé avant son retraitement en flottation afin de flotter davantage de carbonates ;
- Les résultats se sont améliorés avec une flottation à pulpe chauffée à environ 30 °C ;
- Les temps de flottation observés dans le circuit pilote étaient importants (30 min) ;
- Un reconditionnement avait lieu entre les deux étages de flottation.

Tableau III.17 : Résultats de flottation des deux essais

Echantillons		Alimentation		Concentré		Rejet	
Essai		Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
Teneur (%)	Poids	100	100	18,0	17,0	82,0	83,0
	P ₂ O ₅	28,1	27,7	18,4	14,7	30,2	30,4
	MgO	02,2	02,6	06,7	10,1	01,2	01,1
Récupération P ₂ O ₅ (%)		100	100	12,0	09,0	88,0	91,0
Récupération MgO (%)		100	100	55,0	65,0	45,0	35,0

III.4.5. FLOTTATION INVERSE DU MINERAI DE PHOSPHATE DE QUEBEC

Les faibles taux de récupération à partir des méthodes de concentration : séparation de l'apatite par gravité et cyclonage du concentré de carbonates, ne laissent d'autre alternative que la flottation soit directe ou indirecte [43]. Il est possible de flotter les carbonates à l'aide d'un acide gras et de déprimer l'apatite avec de l'acide phosphorique. Le concentré de carbonates s'adapte très bien à ce type de flottation inversée, avec un contenu en carbonates de l'ordre de 80%. C'est ce procédé qui fut mis au point par le Centre de Recherches Minérales du Québec.

L'acide phosphorique sert à déprimer l'apatite dans le concentré de carbonates. Une émulsion d'un mélange d'acides gras, l'Acintol FA-3, est utilisée pour flotter les carbonates. Dans une seconde étape, la finition du concentré d'apatite s'effectue en flottant la silice et les

carbonates restants avec un aminé, le Duomac C. Le chlorure d'aluminium déprime l'apatite durant cette phase du traitement. Le pH est maintenu entre 4.5 et 5 tout au long des étapes décrites à l'aide d'acide sulfurique. Des résultats très intéressants furent obtenus par l'application de ce procédé (tableau III.20).

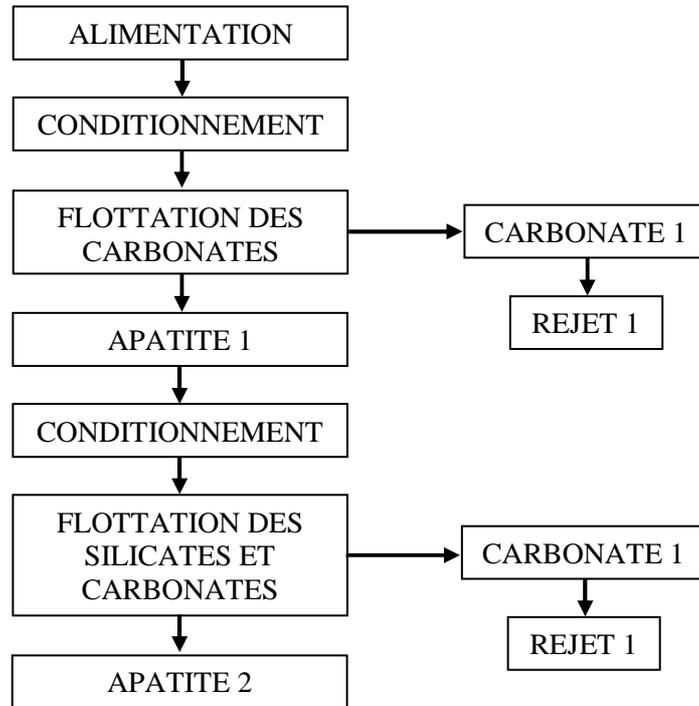


Figure III.1 : Les étapes du procédé de flottation inversée

Les concentrés produits montrent entre 32 et 40% de P_2O_5 avec des récupérations en apatite se situant entre 58 et 75%. La portion du poids de l'échantillon du concentré se situe entre 17.5 et 24%. La figure III.1 décrit les différentes étapes du traitement du concentré de carbonates par la méthode préconisée par le CRMQ.

Tableau III.18 : Résultats de flottation inversée de l'apatite

Essai	Alimentation P_2O_5 (%)	Concentré		Récupération Apatite (%)
		P_2O_5 (%)	Poids (%)	
1	10,70	35,40	17,65	58,42
2	10,60	36,20	17,42	59,67
3	10,60	40,00	17,78	66,79
4	10,90	38,80	17,36	61,88
5	10,80	38,90	16,99	61,40
6	10,20	35,50	19,41	67,64
7	10,20	37,40	17,69	64,82
8	10,20	32,00	23,97	75,02

III.4.6. ESSAIS DE FLOTTATION INVERSE DU MINERAI DE PHOSPHATE DE KALAA DJERBA

Les échantillons de phosphate étudiés proviennent du gisement Kalaa Djerba (Tunisie). Ce minerai à faciès induré par la calcite plus ou moins magnésienne et de la dolomite, la phase argileuse est largement représentée. Les teneurs en P_2O_5 varient de 32.5 à 33.5% et le MgO de 0.3 à 0.4%. Le but de cette étude est d'étudier l'influence de certains réactifs de flottation : acide gras (R1), amines (R2), amphotères (R3) et R4, ainsi que l'influence de la granulométrie fraction (-30+140 μ m) et (< 30 μ m) sur le rendement de séparation du système phosphate-gangue (carbonate+quartz) [65].

III.4.6.1. PREPARATION DU MINERAI ET DES REACTIFS DE FLOTTATION

Le tout-venant du minerai étudié ayant des dimensions (0-15mm) subi un traitement mécanique préalable : concassage, broyage à 210 μ m, classement dimensionnel par tamisage (fractions granulométriques (+30-140 μ m), et <30 μ m), attrition et deschlammage. Les réactifs utilisés sont présentés dans le tableau III.21. Les essais sur la fraction (+30-140 μ m) sont réalisés par R1, R2 et R3 ; ceux de la fraction fine <30 μ m est traitée par R4 seulement.

Tableau III.19 : Réactifs de flottation utilisés (R1, R2, R3 et R4) et leur dosage

Type du réactif	Réactif	Dosage (g/t)
Réactif (R1)	Sulfate d'aluminium	310
	Tartrate de Na et K	620
	Acide oléique	1200 + 600
	Ethanol	550 + 280
Réactif (R2)	pH = 9	-
	Amidon sodé	800
	C18	500-200
	Fuel-oil	400
Réactif (R3)	CP1 (CATAFLOT)	500
	Fuel-oil	400
	H ₂ SO ₄ avec pH = 5	-
	CP1	250
Réactif (R4)	Amidon caustique pH=9	350
	CP1	250
	Fuel-oil	300
	H ₂ SO ₄ avec pH=6	-
	CP1	210

III.4.6.2. INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble des résultats obtenus sur le minerai de Kalaa Djerba traité par flottation inverse a montré que quels que soit la préparation mécanique, le type de collecteur ou sa consommation (la qualité et la quantité du collecteur), la teneur en P_2O_5 ne dépasse pas les 30% dans le concentré (tableau III.22).

Tableau III.20 : Résultats de flottation inverse du minerai Kalaa Djerba (Tunisie)

Echantillon		Réactif	Flotté1	Flotté2	Concentré	Reconstitué
Poids		R1	12,40	06,40	81,20	100
		R2	28,60	02,50	68,90	100
		R3	22,70	07,20	70,10	100
		R4	16,50	04,70	78,80	100
Teneur (%)	P₂O₅	R1	17,80	19,40	30,20	28,00
		R2	13,35	15,99	31,27	25,76
		R3	14,52	14,76	31,83	26,67
		R4	17,70	19,39	31,15	28,38
	MgO	R1	-	-	-	-
		R2	04,35	06,67	00,42	01,70
		R3	06,11	00,55	00,22	01,58
		R4	05,16	01,29	00,48	01,29
	SiO₂	R1	-	-	-	-
		R2	17,82	04,79	00,81	06,77
		R3	06,85	34,78	02,91	06,10
		R4	04,93	21,16	03,46	04,54
Récupération (%)	P₂O₅	R1	07,50	04,40	87,70	10,00
		R2	14,80	01,60	83,60	100
		R3	12,30	04,00	83,70	100
		R4	10,28	03,22	86,50	100
	MgO	R1	-	-	-	-
		R2	73,20	09,80	17,00	100
		R3	87,80	02,50	09,70	100
		R4	65,95	04,72	29,33	100
	SiO₂	R1	-	-	-	-
		R2	90,00	02,10	07,00	100
		R3	25,50	41,00	33,50	100
		R4	17,91	22,01	60,08	100

En milieu acide, l'affinité des Amphorams vis-à-vis de quartz est inférieure à celle de Cataflot CP1. Ceci correspond à une fonction cationique atténuée. De même, un Amphorams dont la chaîne alkyl contient seulement 10 atomes de carbone, est moins sélectif et moins collecteur. En milieu acide, il n'y a pas de flottation de quartz. Les Amphorams à chaîne suif (C₁₈) sont peu collecteurs des carbonates ; par contre en excès, ils flottent les phosphates de granulométrie supérieure à 150µm sélectivement par rapport au quartz et aux carbonates.

III.5. DIFFICULTES D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES CARBONATES

Les minerais primaires d'origine ignée excluent la séparation des carbonates des particules phosphatées. L'opération s'avère une opération difficile sur les minerais sédimentaires. Ces difficultés sont induites notamment par :

- La texture micro-e ; infra-poreuse des grains phosphatés qui diminue la densité apparente, augmente l'énergie superficielle et la surface accessible aux collecteurs de flottation ;
- La présence fréquente de matières organiques et de minéraux d'impuretés, en particulier les carbonates, associés au phosphate comme endogangue ou épigangue des particules phosphatées ;
- Les faibles différences observées entre les propriétés de surface des carbonates et des apatites sédimentaires, dont la plupart incluent des groupements CO_3^{2-} associés à F^- , en substitution à PO_4^{3-} ;
- Une formation excessive de schlamms phosphatés, carbonatés et argileux lors de la préparation mécanique du minerai et des conditionnements en pulpe à forte concentration de solide.
- La présence des éléments fins phosphatés et carbonatés, générés par attrition des particules composites, contenant des ciments, pendant le conditionnement et la flottation, constitue la principale difficulté du traitement. Toutefois elle amplifie les effets nuisibles [67].
- La présence de ces particules fines peut engendrer deux phénomènes : soit une augmentation de la consommation (surfaces spécifiques élevées) de collecteur soit une flottation parasitaire (présence indésirable de particules hydrophiles fines dans la mousse).

- La présence des fragments de grains composites associant des petites particules phosphatées, liées par un ciment phosphates, très sensibles à l'attrition [67].
- La difficulté réside dans les caractéristiques électrochimiques et les propriétés de surface qui sont très voisines pour les minéraux en présences.
- Résolution insuffisante, pendant l'attrition préliminaire, des effets négatifs du phénomène de revêtement par les schlamms [54].
- Précipitation rapide des hautes concentrations de phosphogypse colloïdale au moment de l'acidification de la pulpe, ce qui détermine une réduction de la concentration des radicaux actif carboxylés et une inhibition de leur capacité de collection [54].
- Libération insuffisante de l'endogangue carbonatée [54].

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

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

IV.1. INTRODUCTION

La caractérisation conventionnelle des minerais de phosphate repose généralement sur l'analyse de plusieurs paramètres chimiques et physiques. Pour sa part, la caractérisation par l'approche minéralurgique repose principalement sur la distribution des contaminants dans les différentes fractions granulométriques, sur l'identification de leur composition minéralogique (contaminants inorganiques) et l'évaluation de leur degré de libération [37].

Toutefois, la mesure des caractéristiques d'un matériau nécessite la présence d'un échantillon, le plus représentatif possible, d'un lot de matière dont il est issu en plus de sa forme permettant d'effectuer les analyses et les contrôles requis. L'échantillonnage au laboratoire s'effectue selon des opérations de réduction granulométrique, d'homogénéisation et de réduction de volume (quartage). Les différentes méthodes employées sont des techniques permettant :

- De définir les mailles optimales de libération des éléments phosphatés et les minéraux de la gangue ;
- L'identification qualitative et quantitative des différentes phases minéralogiques présentes dans la matière première ;
- Le comportement thermique, en particulier la décomposition des carbonates de la gangue ;
- La composition chimique en éléments majeurs et en éléments traces.

Cette étude nous permettra de suivre l'évolution des caractéristiques chimiques, minéralogiques et thermiques des minerais de phosphate beige du gisement de Kef Es Sennoun (Djebel Onk) situé dans le prolongement du front d'exploitation Ouest, actuel. Il présente des caractéristiques géologiques favorables et un potentiel de réserve en phosphates considérable [39]. Avant de réaliser les analyses nécessaires sur les échantillons sélectionnés, nous avons préalablement préparé les échantillons prélevés, pour une meilleure représentativité.

IV.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La caractérisation physico-chimique des échantillons bruts, provenant du gisement de Kef Es Sennoun de Djebel Onk a été réalisée par plusieurs méthodes d'analyses qualitative et quantitative, permettant de mieux définir les caractéristiques granulométriques, pétrographiques, minéralogiques, chimiques et thermiques. Les techniques d'analyses utilisées sont :

1) Préparation mécanique

La préparation mécanique (concassage, tamisage) a été réalisée au Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université de Bejaia. Elle consiste en une série d'opérations dont le concassage, le quartage et le tamisage.

- ❖ **Le concassage (0 à 4 mm) :** Le concassage est un traitement mécanique qui sert à réduire le diamètre des grains de la matière première à un diamètre inférieur, grâce à un concasseur à mâchoire de type Pulverisette de marque FRITSCH et de série 01302. La matière première initiale est sous forme de tout-venant de diamètre supérieur à 5cm. A l'aide du concassage, le diamètre des grains subit une réduction à un diamètre d'ordre de 4 mm ;
- ❖ **Le tamisage par voie sèche (40 à 4000 µm) :** Il a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse vibrante de marque FRITSCH Industriestr.8 6580 Idar- oberstein, série 03 502/9377. Elle est équipée d'une série de tamis de norme AFNOR X-11-501. Le temps de tamisage est fixé à 15 minutes.

2) Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases minérales a été réalisée par diffraction des rayons X 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).

3) Analyse thermique ATG-ATD

La mise en évidence des phénomènes thermiques a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD). Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un microanalyseur de marque SETARAM TGA 92.

Les conditions expérimentales utilisées sont:

- Creuset : platine ;
- Référence : alumine ;
- Gaz : azote avec un débit de 50 ml/min ;
- Montée en température de l'ambiante jusqu'à 900 °C : 10°C/min.

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 200 °C.

5) Analyse par infrarouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée sur un appareil de marque IRAffinity-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%.

6) Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations microscopiques à la loupe binoculaire, au microscope polarisant et au microscope électronique à balayage ont été réalisées aux Laboratoires d'analyse de l'Université de Bejaia. Elles consistent en des analyses élémentaires par EDX (lames minces, sections polies) et de l'imagerie par un microscope de marque FTI QUANTA200.

IV.3. CARACTERISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE BRUT

En vue d'obtenir une meilleure représentativité, d'une part, et de réduire les dimensions des grains, d'autre part, le minerai tout-venant est soumis à un traitement mécanique qui consiste en des opérations d'homogénéisation, de concassage, de quartage et de tamisage. Le minerai tout-venant subit un concassage jusqu'à 4 mm, une homogénéisation et ensuite une série de quartage jusqu'à l'obtention d'un échantillon de base (0 - 4 mm). La durée de tamisage est limitée à 15 minutes pour éviter les erreurs dues à l'effet de broyage (attrition) [39].

IV.3.1. CLASSEMENT DIMENSIONNEL PAR TAMISAGE

Le classement dimensionnel sert à déterminer la distribution pondérale des particules d'un matériau suivant leurs dimensions [39], il permet également d'étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (poids, taille, etc.). Le classement dimensionnel du minerai brut obtenu après traitement mécanique a été réalisé par tamisage en voie sèche (entre 40 µm et 4 mm).

IV.3.1.1. MATERIELS UTILISES

On procède au classement des grains à l'aide d'une série de tamis emboîtés les uns dans les autres. Les dimensions des mailles des tamis sont décroissantes du haut vers le bas. Le granulat est placé sur le tamis le plus haut et par vibrations, on répartit les grains sur les différents tamis selon leur grosseur.

On utilise des tamis à mailles carrées par leur ouverture ; la dimension nominale d'un tamis correspond à la longueur du côté de la maille (en mm) (Norme AFNOR NF X 11-501). La série des tamis utilisant sont : 4.0, 2.50, 2.0, 1.4, 1.0, 0.71, 0.50, 0.35, 0.25, 0.125, 0.10, 0.063, 0.04 mm

IV.3.1.2. CALCUL DES MODULES DES TAMIS

Le module d'un tamis est un nombre caractéristique. La valeur du module est donnée par la relation : $\text{Module} = [10 \cdot \log(\text{ouverture en } \mu\text{m})] + 1$. Les résultats de calcul de ces modules sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau IV.1 : Les modules des tamis (ouvertures des tamis en mm)

Tamis (mm)	0.04	0.063	0.10	0.125	0.25	0.35	0.50
Module	17	19	21	22	25	26	28
Tamis (mm)	0.71	1.0	1.40	2.0	2.50	4.0	-
Module	30	31	32	34	35	37	-

IV.3.1.3. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage obtenus pour le minerai de phosphate brut ont montré que la majeure partie de la masse globale de l'échantillon étudié (plus de 50%) est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 125 à 500 μm . Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés. La classe granulométrique la plus pondérale est 125–250 μm . Elle représente 32.712% en poids du tout-venant.

Toutefois, les tranches granulométriques non utilisées (<40 μm) et (>500 μm) ont enregistré des proportions pondérales non négligeables. Elles représentent respectivement 01.135% et 17.370% en poids du tout-venant. Le tableau IV.2 et les figures IV.1 et IV.2 illustrent les pourcentages pondéraux en refus et en cumulés pour l'ensemble des classes granulométriques utilisées.

Tableau IV.2 : Les pourcentages des passants (tamisât) cumulés et des refus cumulés

Tranches granulométriques (mm)	Rendements Pondéraux (%)	Rendement cumulatif du tamisé (%)	Rendement cumulatif en refus (%)
<0,04	01,13	00,00	100,00
0,04-0,063	02,17	01,13	98,86
0,063-0,10	04,62	03,31	96,68
0,10-0,125	03,02	07,94	92,06
0,125-0,25	32,71	10,96	89,03
0,25-0,35	21,63	43,68	56,31
0,35-0,50	17,26	65,31	34,66
0,50-0,71	06,25	82,58	17,39
0,71-1,00	02,42	88,83	11,12
1,00-1,40	01,72	91,26	08,69
1,40-2,00	02,43	92,98	06,97
2,00-2,50	01,81	95,41	04,53
2,50-4,00	02,07	97,23	02,71
>4,00	00,64	99,30	00,64
Rendement du procédé de tamisage : 99,95%			

VI.3.1.4. VARIATION DU RENDEMENT PONDERAL EN FONCTION DE LA GRANULOMETRIE

La figure IV.1 rapporte l'évolution du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques par tamisage. En effet, des quatre modes granulométriques observés, seul M1 est le plus prononcé.

- Le mode principal (M1), concentré sur 250 μ m, représente environ 32.71% en poids pondéral;
- Le deuxième mode (M2), inférieur à 100 μ m et avec un poids pondéral inférieur à 5% (4.62%);
- Le mode (M3), de poids pondéral inférieur à 2.5%, se situe entre 1.4 et 2 mm ;

Le dernier mode (M4) qui représente 2.07% en poids est situé entre 2.5 et 4.0 mm.

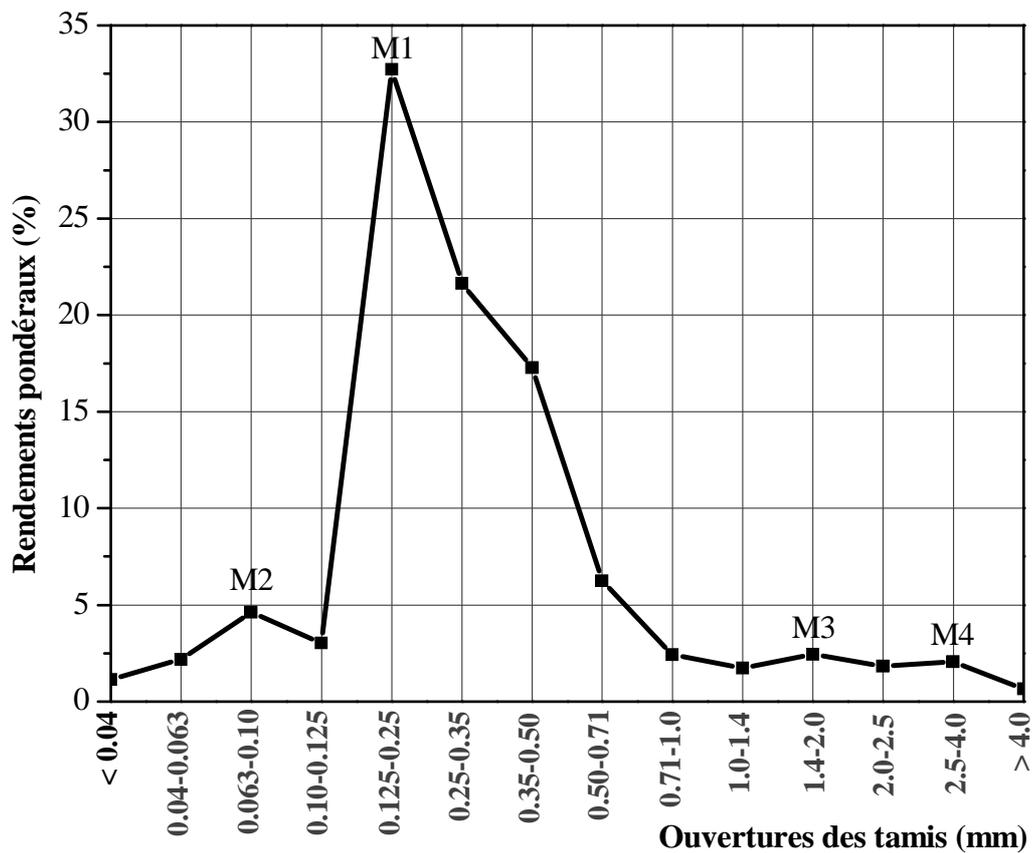


Figure IV.1 : Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut.

IV.3.1.5. COURBE GRANULOMETRIQUE

D’après les résultats obtenus, on constate que les rendements cumulatifs des tamisâts sont croissants en fonction des diamètres moyens des tamis. Par contre les rendements cumulatifs des refus sont décroissants en fonction des diamètres moyens des tamis.

De plus, ces des deux courbes (refus-tamisât) sont symétriques et elles se coupent en un point : D_{50} . C’est le diamètre de la maille du tamis qui permet le passage de 50% du matériau au départ. La figure IV.2 représente la courbe granulométrique de l’échantillon de phosphate brut.

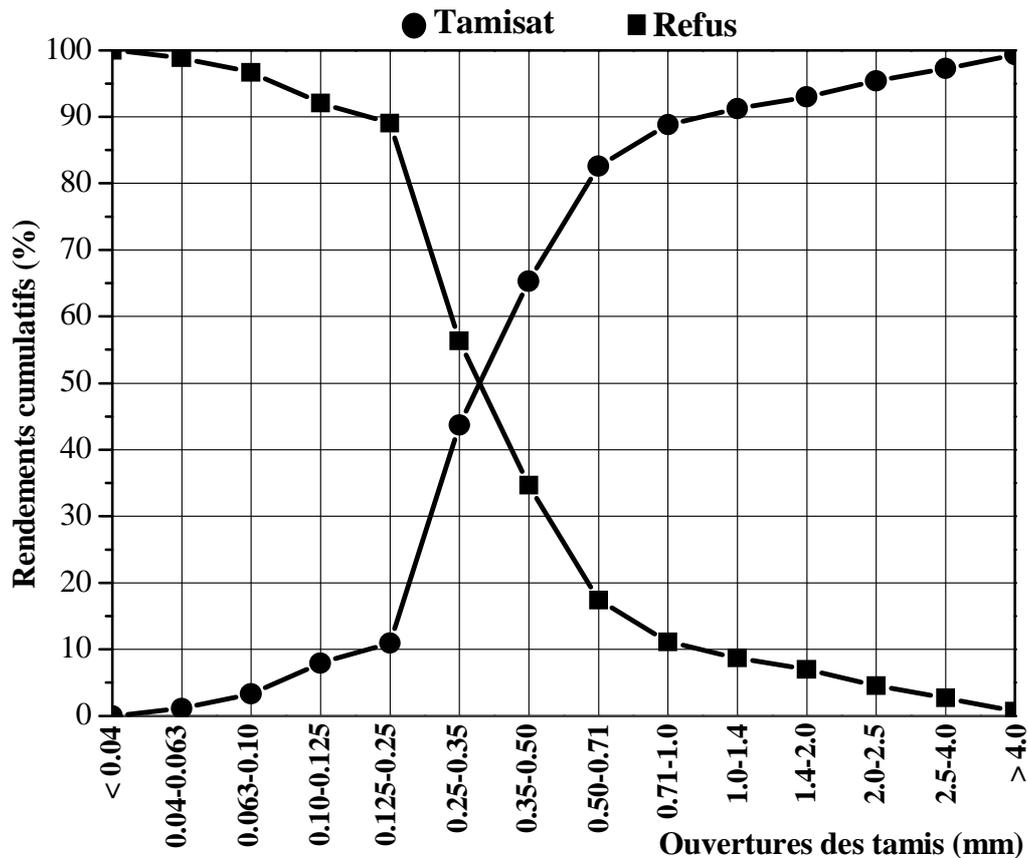


Figure IV.2 : Granulométrie par tamisage du phosphate brut

IV.3.1.6. INTERPRETATION

On définit alors les caractéristiques de la courbe granulométrique suivantes :

a) Détermination graphique des diamètres D_{10} , D_{30} , D_{50} , D_{60}

D_{10} , D_{30} , D_{50} , D_{60} représentent respectivement les diamètres des éléments correspondant à 10%, 30%, 50% et 60% de tamisât. Ils représentent respectivement les

diamètres des mailles des tamis qui permettent le passage 10%, 30%, 50% et 60% du matériau de départ. D'après la courbe tamisât-refus (figure IV.2) on obtient:

$$D_{10} = 216,9 \mu\text{m} ; D_{30} = 309 \mu\text{m} ; D_{50} = 393,7 \mu\text{m} \text{ et } D_{60} = 461,3 \mu\text{m} .$$

b) Le coefficient de HAZEN (coefficient d'uniformité)

Le coefficient de HAZEN permet de savoir si la granulométrie est étalée ou serrée (uniforme). Ce coefficient est défini par la relation suivante [72, 73] :

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} \dots\dots\dots(IV.1)$$

C_U : Le coefficient de HAZEN ; D'après CAQUOT et KERISEL

- ✓ $C_U < 2$: La granulométrie est serrée (uniforme) ;
- ✓ $C_U > 2$: La granulométrie est étalée.

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} = 2.127 , C_U > 2 \text{ donc la granulométrie est étalée.}$$

c) Le coefficient de courbure

Le coefficient de courbure vient en complément de coefficient de HAZEN dans la classification des sols LCPC. Afin de déterminer si la granulométrie est bien graduée (un sol est mal gradué si une fraction des grains prédomine). Le coefficient de courbure est donné par l'équation suivante :

$$C_C = \frac{(D_{30})^2}{D_{10} \cdot D_{60}} \dots\dots\dots(IV.2)$$

C_C : le coefficient de courbure :

- ✓ $1 < C_C < 3$: La granulométrie est bien graduée (continuité bien répartie) ;
- ✓ $C_C < 1$ et $C_C > 3$: La granulométrie est mal graduée (continuité mal répartie).

$$C_C = \frac{(D_{30})^2}{D_{10} \cdot D_{60}} = 0.954 ; C_C < 1 \text{ implique une granulométrie mal graduée (continuité mal répartie).}$$

d) Les modules de finesse

C'est une caractéristique intéressante, surtout en ce qui concerne les sables. On définit les deux modèles suivants :

1- Modèle 01 (Norme française [NFP 18-540])

Le module de finesse est un coefficient permettant de caractériser l'importance des éléments fins dans un granulat [74]. Le module de finesse est égal au 1/100 de la somme des refus cumulés exprimé en pourcentages sur les tamis de la série suivante : 0.16, 0.315, 0.63, 1.25, 2.50, 5.0 mm.

$$MF = \frac{1}{100} \sum \text{Refus cumulés en \% des tamis de module } \{23, 26, 29, 32, 35, 38\}$$

$$MF = \frac{1}{100} \sum \text{Refus cumulés en \% des tamis } \{0.16, 0.315, 0.63, 1.25, 2.50, 5.0\}$$

2- Modèle 02 (Norme Européenne [EN 12620])

Le module de finesse est un coefficient permettant de caractériser l'importance des éléments fins dans un granulat. Le module de finesse est égal au 1/100 de la somme des refus cumulés exprimé en pourcentages sur les tamis de la série suivante : 0.125, 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 4.0 mm.

$$MF = \frac{1}{100} \sum \text{Refus cumulés en \% des tamis de module } \{22, 25, 28, 31, 34, 37\}$$

$$MF = \frac{1}{100} \sum \text{Refus cumulés en \% des tamis } \{0.125, 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 4.0\}$$

Remarque : Le module de finesse est d'autant plus petit que le granulat est riche en éléments

fins. $MF = \frac{1}{100} \sum (92.060 + 89.032 + 34.668 + 11.126 + 6.974 + 2.717) = 2.36$

e) Le Coefficient d'aplatissement

La détermination du coefficient d'aplatissement est l'un des tests permettant de caractériser la forme plus ou moins massive des granulats. Pour une classe granulaire d_i/D_i

donnée, on peut définir un coefficient d'aplatissement partiel : $A_i = \frac{m_i}{R_i} . 100 \dots\dots\dots(IV.4)$

- ✓ R_i : masse de chaque classe granulaire d_i/D_i , en gramme ;
- ✓ m_i : masse des éléments de chaque classe granulaire d_i/D_i passant sur la grille correspondante, en gramme.

Le coefficient d'aplatissement global A s'exprime en intégrant les valeurs partielles

déterminées sur chaque classe granulaire : $A = \frac{M_2}{M_1} . 100 \dots\dots\dots(IV.5)$

1- Calcul des coefficients d'aplatissement partiel : Le tableau IV.3 suivant montre les résultats de calcul des coefficients d'aplatissement partiel de chaque tranche granulométrique.

Tableau IV.3 : Les coefficients d'aplatissement partiel (Ai) des tranches granulométriques

Tranches (mm)	Mi (g)	Ri (g)	Ai
<0,04	00,00	11,35	00,00
0,04-0,063	11,35	21,78	00,52
0,063-0,10	33,13	46,27	00,71
0,10-0,125	79,40	30,28	02,62
0,125-0,25	109,68	327,12	00,33
0,25-0,35	436,80	216,32	02,01
0,35-0,50	653,12	172,68	03,78
0,50-0,71	825,80	62,54	13,20
0,71-1,00	888,34	24,26	36,61
1,00-1,40	912,60	17,21	53,02
1,40-2,00	929,81	24,33	38,21
2,00-2,50	954,14	18,19	52,45
2,50-4,00	972,33	20,70	46,97
>4,00	993,03	06,47	153,48
Global	7799,53	999,5	07,80
$M_1 = \sum R_i = 999,5 ; M_2 = \sum m_i = 7799,53$			

2- Calcul de coefficient d'aplatissement global

Le coefficient d'aplatissement global est donné par la relation suivante :

$$A = \frac{M_2}{M_1} \cdot 100 = \frac{7799,53}{999,5} = 7,80\% .$$

f) Calcul du pourcentage de fines

On définit le pourcentage de fines (f), passant à travers les tamis de 40µm selon

l'équation suivante : $f = \frac{(M_1 - M_2) + P}{M_1} \cdot 100 \dots\dots\dots(IV.3)$

M₁: masse de l'échantillon soumis à l'essai (1000 g);

M₂: masse du refus au tamis 40µm (21.78 g);

P : masse du tamisât restant dans le fond (11.35 g).

D'où le pourcentage de fines : $f = \frac{(1000 - 21,78) + 11,35}{1000} \cdot 100 = 98,95\%$

IV.3.2. 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 est rapportée dans le tableau suivant [39,75].

Tableau IV.4 : Analyses chimiques du phosphate beige de Kef Es Sennoun

Classes (mm)	% massique									
	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P.F	Total
< 0,04	18,73	6,20	41,06	9,88	2,06	1,80	1,16	0,75	18,37	100
0,04-0,063	17,77	6,92	41,14	9,15	1,78	1,30	1,08	0,71	20,15	100
0,063-0,09	17,27	7,73	42,10	6,54	1,30	0,71	1,06	0,50	22,80	100
0,09-0,125	20,52	6,51	44,64	5,01	1,03	0,42	0,90	0,22	20,75	100
0,125-0,18	29,12	2,19	49,31	4,47	0,76	0,26	0,73	0,20	12,97	100
0,18-0,250	30,66	1,04	49,78	4,61	0,61	0,27	1,35	0,25	11,08	100
0,25-0,355	31,96	0,54	50,47	4,61	0,76	0,38	1,01	0,23	10,04	100
0,355-0,50	32,63	0,47	51,28	3,80	0,61	0,36	0,44	0,20	10,20	100
0,50-0,71	31,31	0,89	50,57	4,48	0,76	0,32	0,46	0,20	11,01	100
0,71-1,0	27,45	2,23	48,61	5,37	0,98	0,39	0,92	0,22	13,84	100
1,0 –1,4	25,87	2,92	47,84	5,70	0,87	0,43	0,70	0,19	15,48	100
1,4–2,0	25,50	2,79	48,29	5,09	0,79	0,38	1,00	0,24	15,93	100
2,0–2,8	25,91	2,68	48,73	4,42	0,81	0,39	0,74	0,22	16,10	100
2,8–4,0	24,79	3,51	47,84	5,31	0,84	0,42	0,45	0,20	16,64	100
> 4,0	21,60	5,17	45,14	6,56	0,95	0,42	1,00	0,21	18,94	100
Globale	29,01	1,71	48,86	4,57	0,92	0,38	2,11	0,25	12,19	100

IV.3.3. ANALYSES MINÉRALOGIQUES

L'étude minéralogique du minerai, effectuée par diffraction des rayons X (XRD), a porté sur le phosphate brut, les classes granulométriques fine (-250+40µm) et grossière (-500+250µm) ainsi que les rejets (<40µm et >500µm). Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence des minéraux principalement recherchés à savoir:

- Le carbonate hydroxylapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ comme minéral principal ;
- La dolomite, la fluorapatite, le carbonate fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ en grande quantité, bien exprimées minéralogiquement.
- Une faible quantité en calcite, quartz et argile bien exprimée minéralogiquement.

Les résultats d'analyse minéralogique des différents échantillons du phosphate sont présentés par les diffractogrammes des figures IV(3-9).

IV.3.3.1. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DU PHOSPHATE BRUT

Les caractéristiques minéralogiques du minerai de phosphate brut broyé ont montré la présence des minéraux principaux recherchés et secondaire indiqués dans le tableau IV.5.

Il ressort de résultats du minerai de phosphate brut la présence des éléments phosphatés et des éléments de la gangue (tableaux IV.6 et IV.7).

Tableau IV.5 : 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.

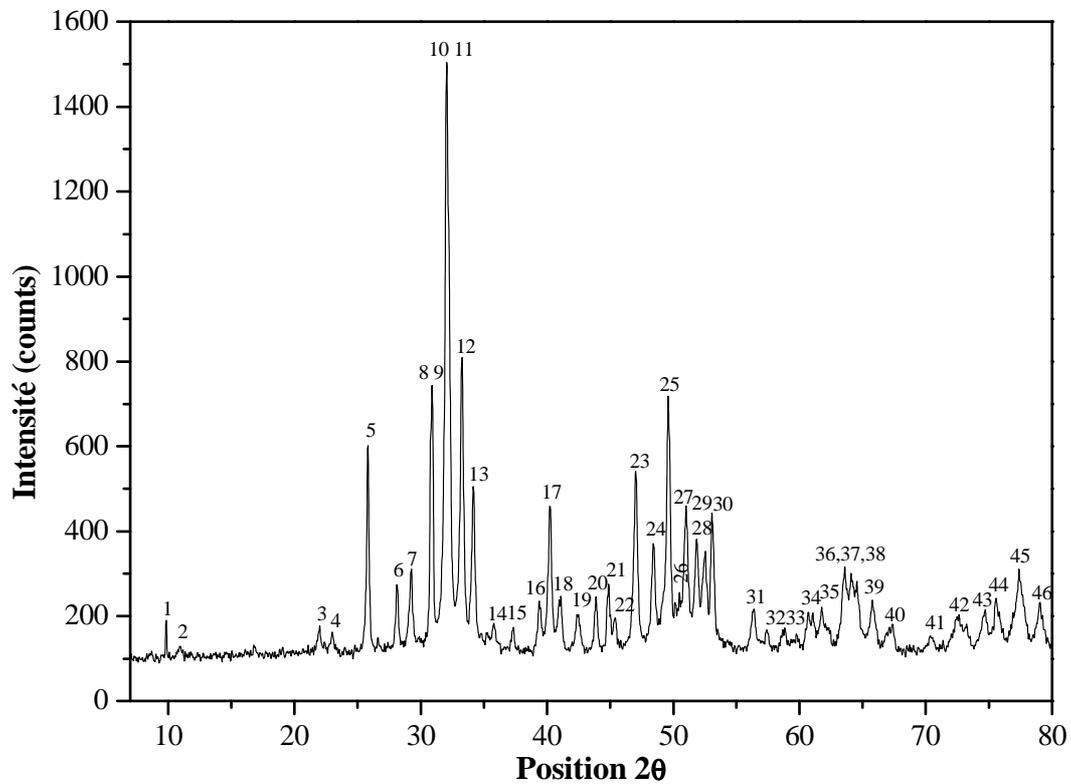


Figure IV.3 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut

Tableau IV.6 : La liste des éléments phosphatés

Référence	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-003-0727	Apatite	$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})\text{P}_3\text{O}_{12}$	5, 19, 26, 30, 34, 35, 37, 44
00-004-0697	Carbonate-Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	4, 5, 6, 13, 14, 17, 20, 22, 26
00-031-0267 00-021-0141	Carbonate-Fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 27, 30
00-019-0272	Carbonate-Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 19, 20, 23, 25, 27, 29
00-021-0145	Carbonate-Hydroxylapatite Fluorine	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$	2, 3, 5, 11, 13, 16, 25, 26, 28, 30
00-012-0263 00-002-0851 00-024-0214 00-027-0074 00-033-0271	Chlorapatite	$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	5, 6, 10, 11, 13, 18, 25, 26, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 41, 43
00-001-1011	Chloroapatite	$\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	11, 25, 34, 35, 36
00-018-0303	Phosphate hydrate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	4, 5, 6, 10, 14, 17, 20, 22, 25, 26, 28, 30, 37
00-035-0496	Fluorapatite	$(\text{Ca,Fe})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl})$	2, 4, 6, 11, 13, 16, 19, 20, 22, 24, 25, 26, 32, 35, 37
00-012-0261	Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	4, 5, 10, 11, 13, 25, 26, 30
00-015-0876 00-034-0011	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 42, 44, 45
00-002-0845	Fluorapatite	$\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$	3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 27, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 37, 39
00-035-0357	Graftonite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	6, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29
00-024-0033 00-009-0432	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	3, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 16, 17, 19, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 35, 36, 37, 42, 44, 45
00-003-0747	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	5, 6, 10, 13, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 35, 37, 43, 45
00-001-0941	Oxyde de phosphate de calcium	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5, 8, 9, 10, 11, 13, 18, 21, 27, 29, 39, 40, 44, 45

Tableau IV.7 : La liste des éléments de la gangue

Référence	Nom	Formule chimique	Nombre de pic
00-033-0282	Ankérite	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	8, 9, 12, 15, 18, 21, 27, 33, 37, 38, 39, 40
00-036-0399	Bredigite	$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	4, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33
00-005-0586 00-024-0027 00-047-1743	Calcite	CaCO_3	4, 7, 16, 23, 24, 31, 32, 34, 35, 38, 39, 41, 45
00-019-0421	Deerite	$\text{Fe}_6(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_5$	1, 6, 11, 12, 17, 18, 19, 21, 24, 28, 31, 32, 35, 40, 41
00-011-0078 00-036-0426	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	3, 8, 9, 15, 18, 20, 21, 26, 27, 29, 33, 36, 38, 40, 41, 43, 45
00-001-0942	Dolomite	$\text{CaO MgO } 2\text{CO}_2$	8, 9, 12, 15, 18, 20, 21, 26, 33, 35, 39, 40, 41, 42, 43
00-034-0517	Dolomite, ferroan	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$	8, 9, 12, 15, 18, 20, 21, 26, 27, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 43
00-004-0864 00-035-0816	Fluorite	CaF_2	6, 23
00-017-0445	Hatnurite	Ca_3SiO_5	3, 4, 5, 7, 10, 11, 12, 13
00-005-0490 00-033-1161 00-046-1045	Quartz	SiO_2	16, 17, 19, 26, 32, 37, 39, 44
00-009-0351	Larnite	Ca_2SiO_4	6, 7, 9, 10, 11, 15, 16, 18, 19, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 37, 38, 39, 40
00-035-0591	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	4, 6, 7, 11, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 24
00-019-0926	Microcline	KAlSi_3O_8	4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 17, 20, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29
00-011-0686	Norbergite	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4\text{F}_2$	7, 11, 13, 15, 16, 17, 23, 25, 29, 30, 32, 33
00-033-0664	Hematite	Fe_2O_3	12, 14, 16, 25, 32, 37, 44
00-002-0056	Argiles (illite)	$(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	4, 5, 11, 14, 18, 19, 22, 32, 34, 35, 41
00-021-0816 00-033-0311	Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 22, 24, 26, 27, 32, 34, 35, 36, 38, 39, 43, 45
00-005-0099 00-020-0688	Palygorskite	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7, 13, 17, 19, 25, 26, 35

IV.3.3.2. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES

Pour mieux suivre l'évolution de ces minéraux par taille des grains on a effectué l'analyse sur les deux principales fractions des échantillons étudiés (fine, grossière). Les résultats sont présentés dans les figures IV.(4-6). La composition minéralogique des classes fine et grossière a montré une nette différence entre les fines, les grossières ainsi que le minerai brut. En effet, les raies caractéristiques des éléments phosphatés sont moins intenses dans les tranches fines et dans le brut que dans les grossières (maille de libération des particules phosphatées). En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans les fines. Nous avons noté également la présence de la deerite avec des quantités importante dans la classe fine.

IV.3.3.3. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES REJETS

La composition minéralogique des échantillons des rejets fins et grossiers (<40 μ m et >500 μ m) sont illustrés par les diffractogrammes des figures IV.7 et IV.8. Elle a montré une nette différence entre les fines et grossières. En effet, les phases minérales apatitiques recherchées (éléments phosphatés) se concentrent dans les fractions fine et grossière (-250+40 μ m), (-500+250 μ m) et faibles dans les rejets fins <40 μ m et grossier >500 μ m). Cette dernière renferme des minéraux constituant la phase argileuse, de la dolomite et de la calcite.

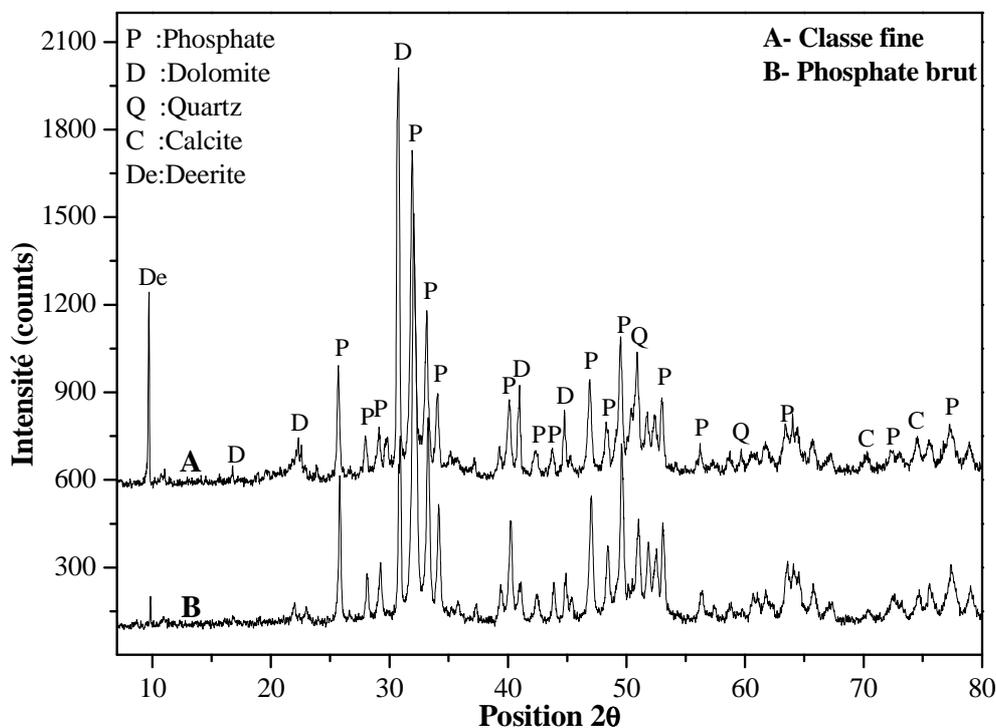


Figure IV.4 : Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et la classe fine

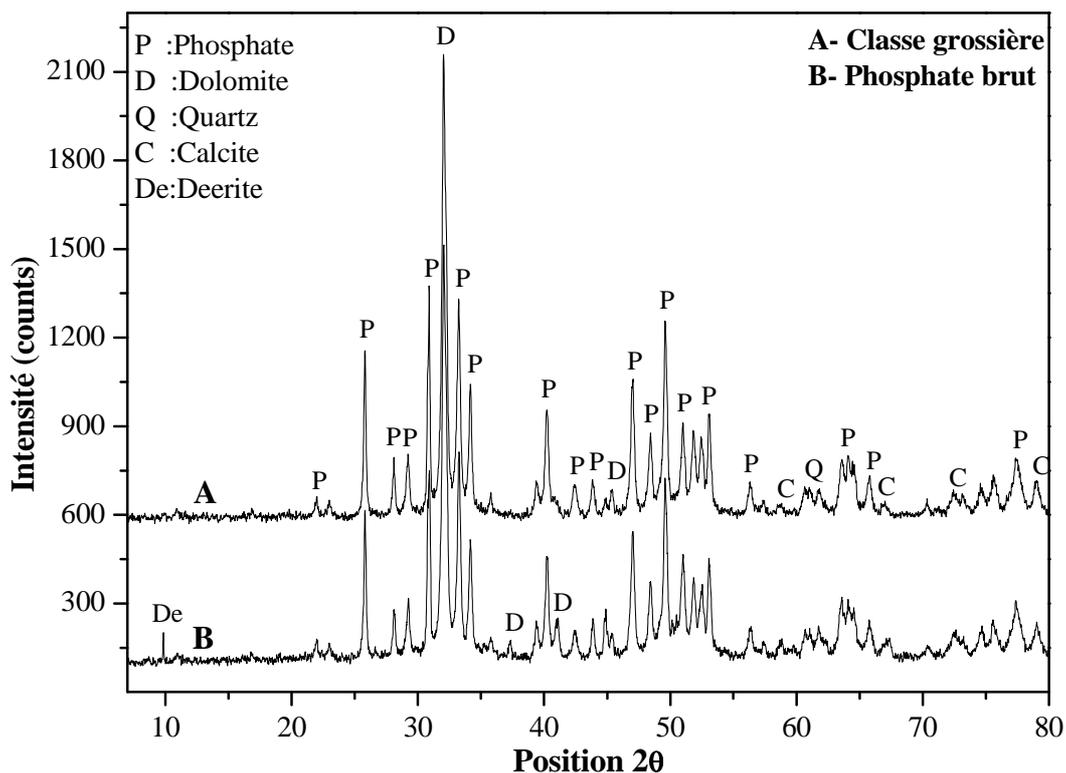


Figure IV.5 : Diffractogrammes des rayons X du phosphate brut et la classe grossière

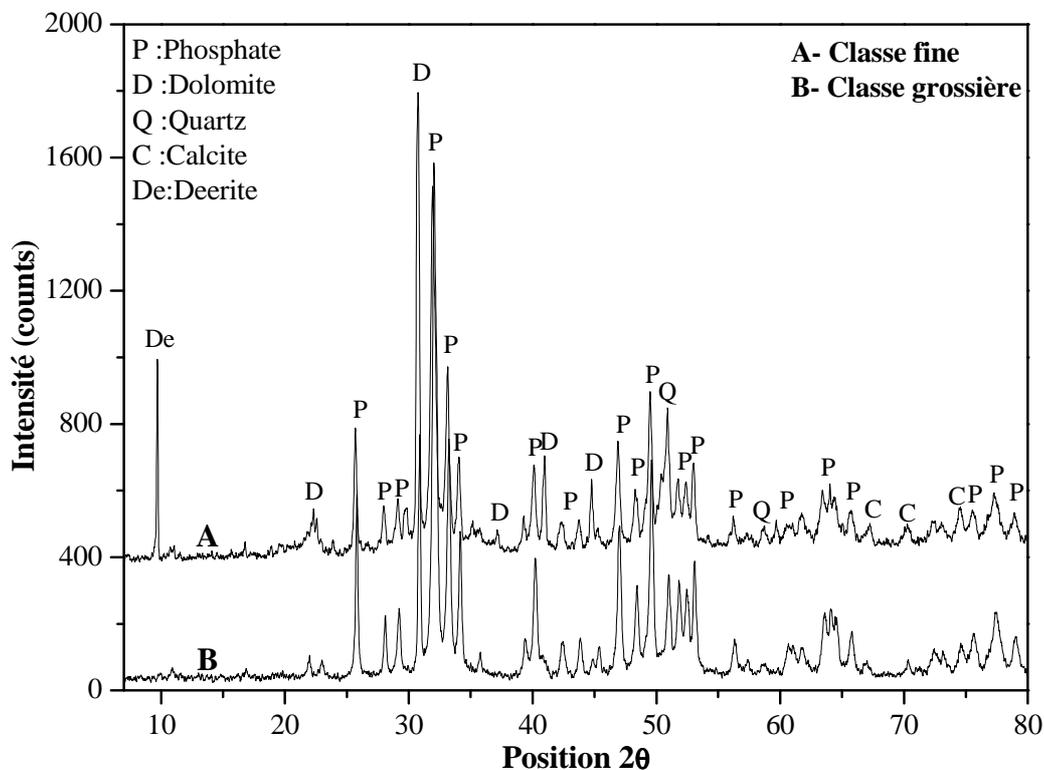


Figure IV.6 : Diffractogrammes des rayons X des deux classes fine et grossière

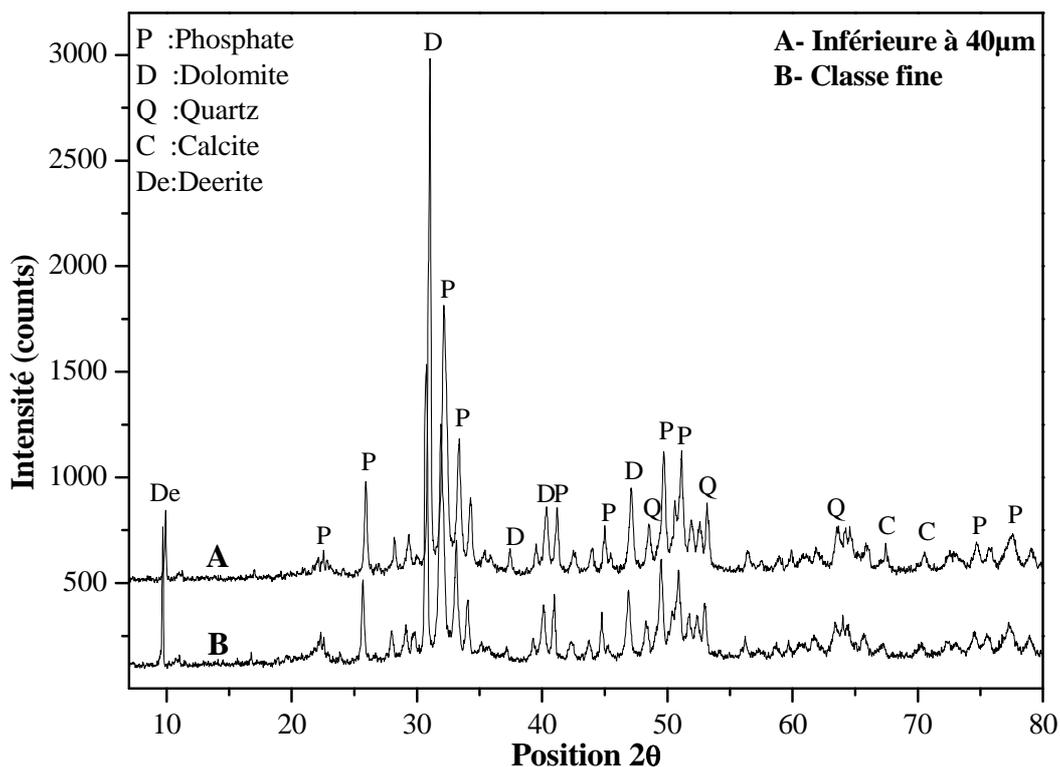


Figure IV.7 : Diffractogrammes des rayons X de la classe fine et du rejet inférieur à 40μm

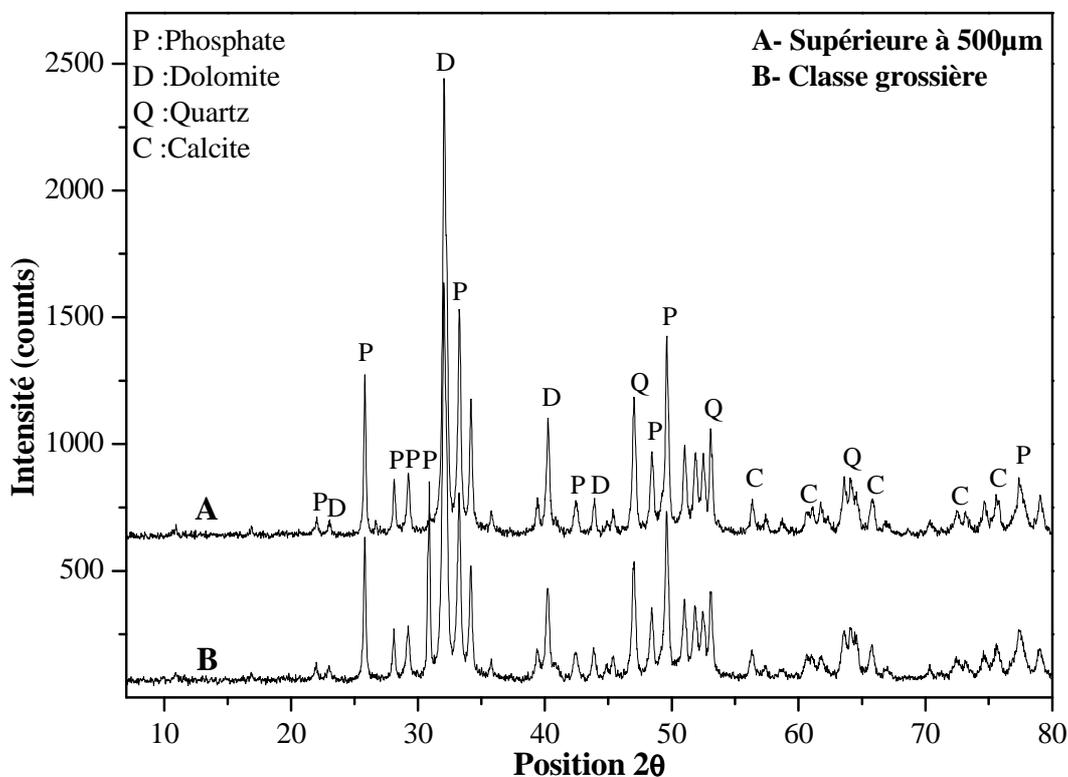


Figure IV.8 : Diffractogrammes des rayons X de la classe grossière et du rejet supérieur à 500μm

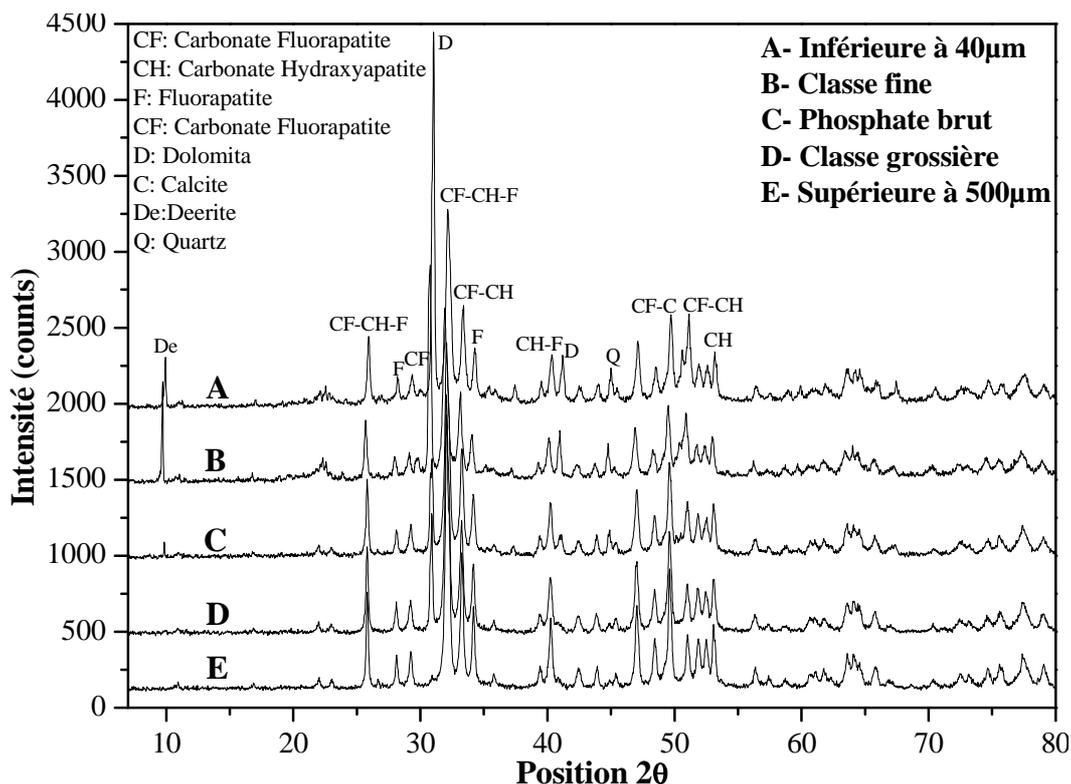


Figure IV.9 : Superposition des diffractogrammes des cinq échantillons étudiés

IV.3.4. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur l'échantillon de phosphate brut, et ce, afin d'étudier sa morphologie et sa structure (en mode électrons secondaires) ainsi que l'identification des différents éléments présents en surface.

Les résultats obtenus par MEB sont représentés sur les figures IV.(10-19). La figure IV.10 (photos 1-6) représente la morphologie du phosphate brut et les figures IV.(11-19) représentent les analyses élémentaires par EDX.

D'une façon générale, ces résultats montrent une grande similitude au niveau de la taille de la forme et de la fréquence des grains. Ces résultats confirment la prédominance des éléments phosphatés, de la dolomite, du quartz, de la calcite, du microcline et parfois des argiles et du gypse. Nous avons observé des éléments phosphatés sous un aspect très varié à dominance coprolithes et oolithes. Les grains phosphatés, de formes arrondie, cylindrique à ovoïde, sont faiblement remaniés. L'exogangue est dominée par des agrégats dolomitiques, englobant des éléments phosphatés fins, et par d'autres minéraux accessoires tels que le quartz, les gypses, la calcite, le microcline et les argiles.

Planche 1

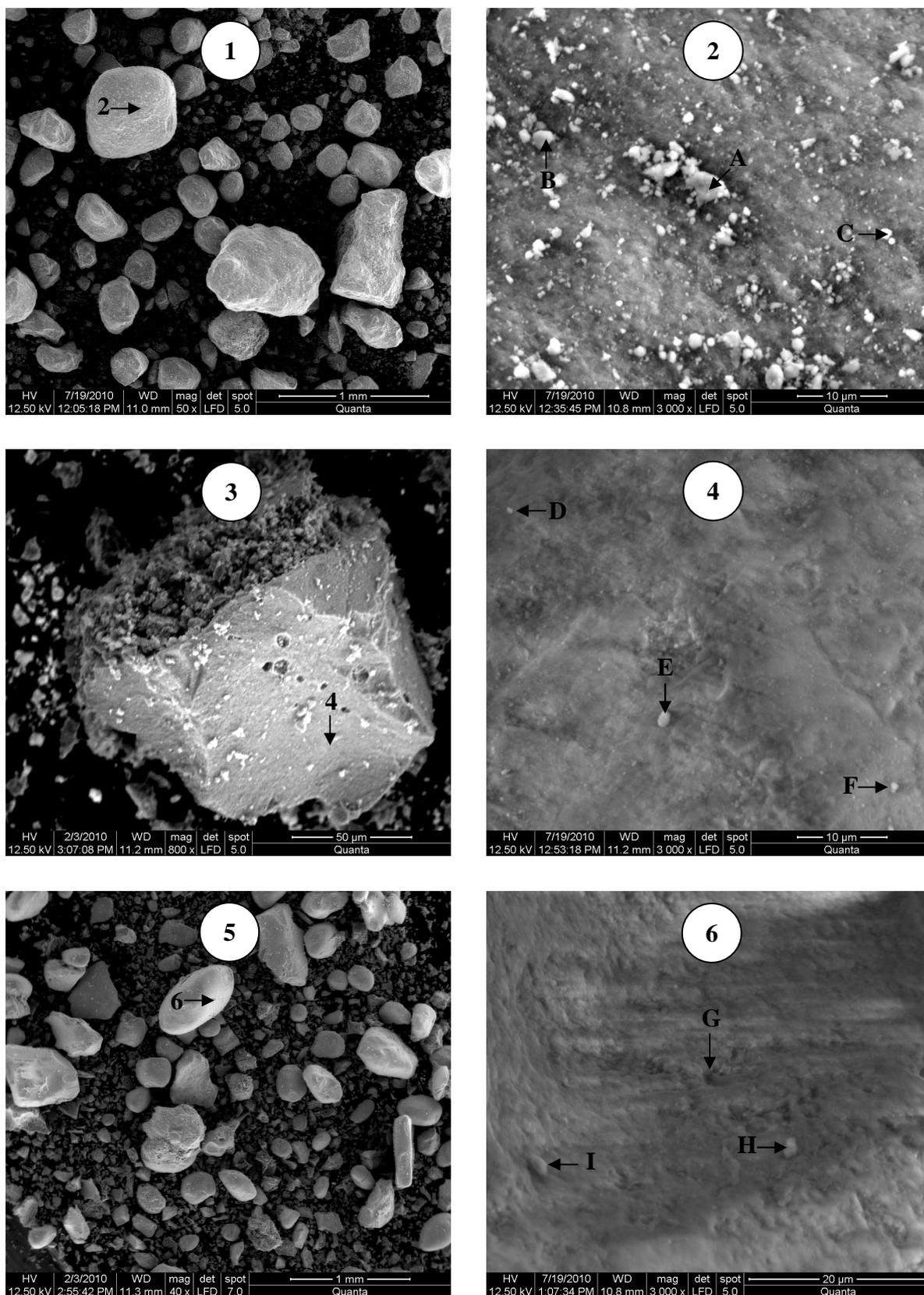


Figure IV.10 : Micrographies au MEB du phosphate brut

Planche 2 : Micrographies au MEB du phosphate brut

PHOTO	Interprétation
Photo 1	vue générale du minéral de phosphate brut, montrant des grains de phosphates et de gangue.
Photo 2	Exogangue très variée, constituée essentiellement des particules phosphatées (point A), grains de gypse (point B) et dolomite (point C).
Photo 3	Cristal de quartz associé à d'autres éléments.
Photo 4	Exogangue formée par plusieurs éléments tels que la gangue silicatée (point D), gangue silicatée et dolomitique (point E) et particules phosphatées (point F).
Photo 5	Fraction granulométrique très riche en grains phosphatés de couleur beige à marron et de forme, variée, sphérique, ovoïde, cylindrique.
Photo 6	Micrographie d'une matrice phosphatée associée avec la gangue : hématite (point G), calcite (point H) et microcline et argiles (point I).

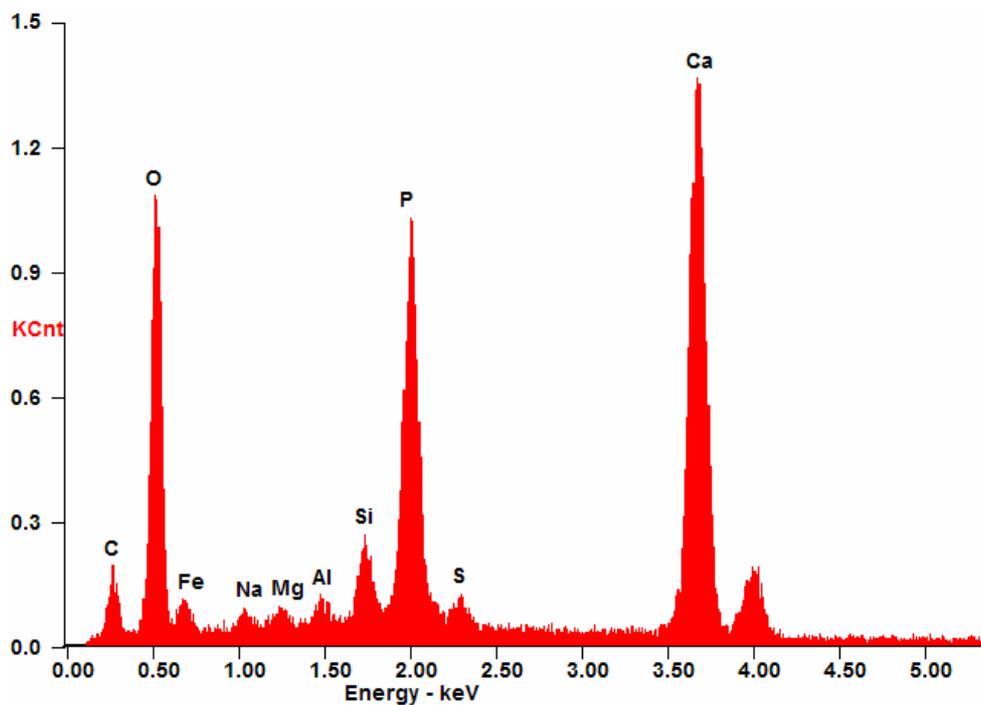


Figure IV.11 : Spectre EDX-01 des particules phosphatées de la micrographie figure IV.10, image 2 (point A)

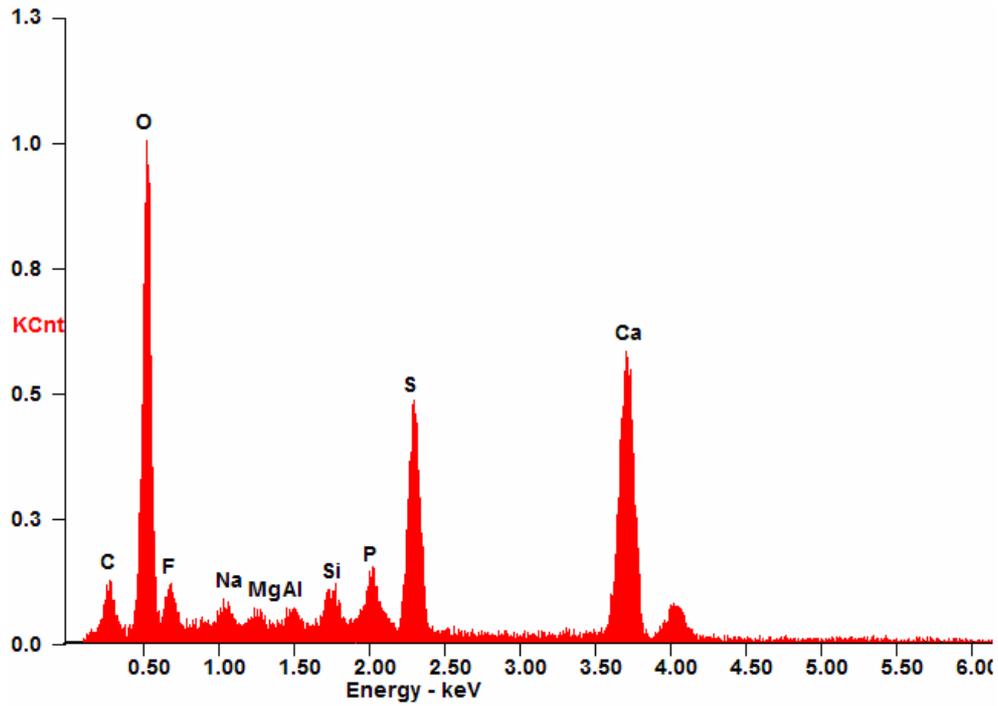


Figure IV.12 : Spectre EDX-02 des grains de gypses de la micrographie figure IV.10, image 2 (point B)

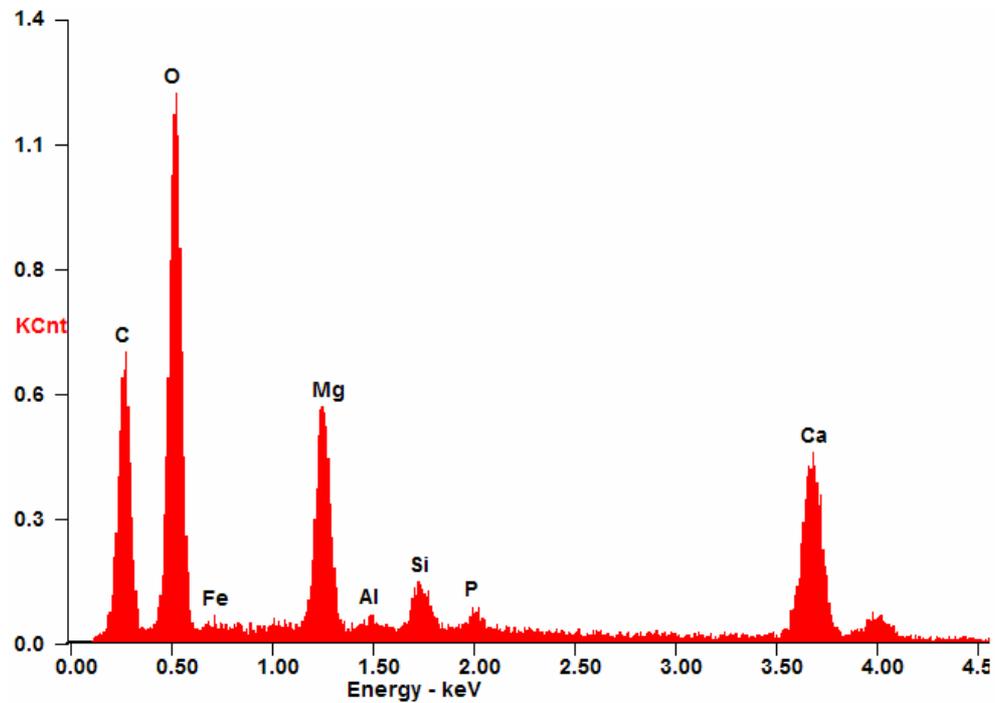


Figure IV.13 : Spectre EDX-03 de la gangue dolomitique de la micrographie de la figure IV.10, image 2 (point C)

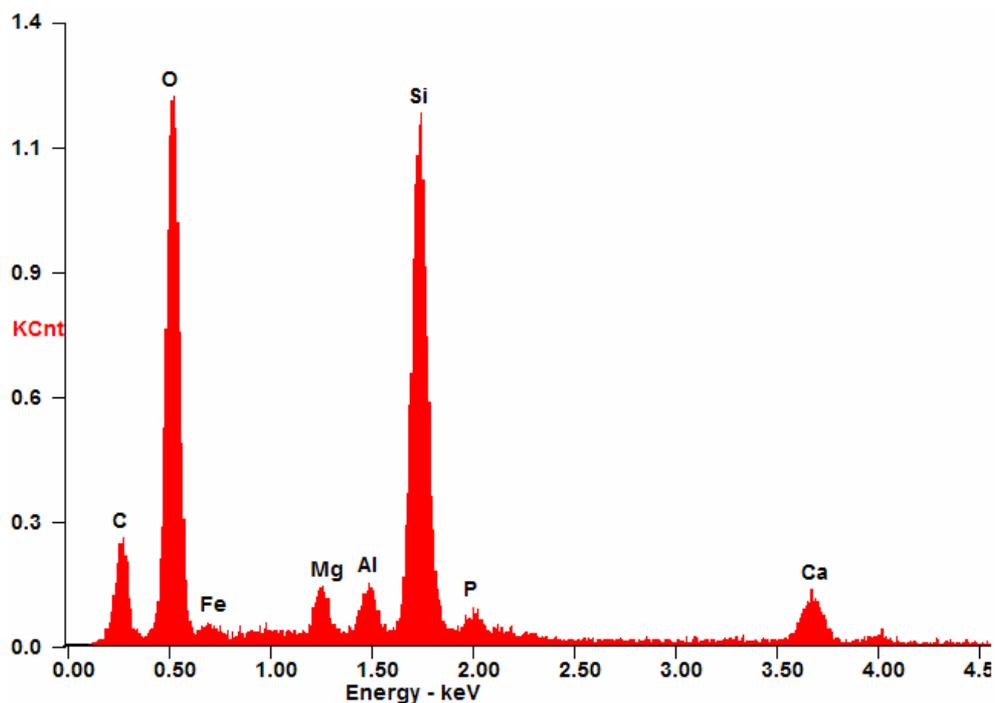


Figure IV.14 : Spectre EDX-04 de la gangue silicatée de la micrographie de la figure IV.10, image 4 (point D)

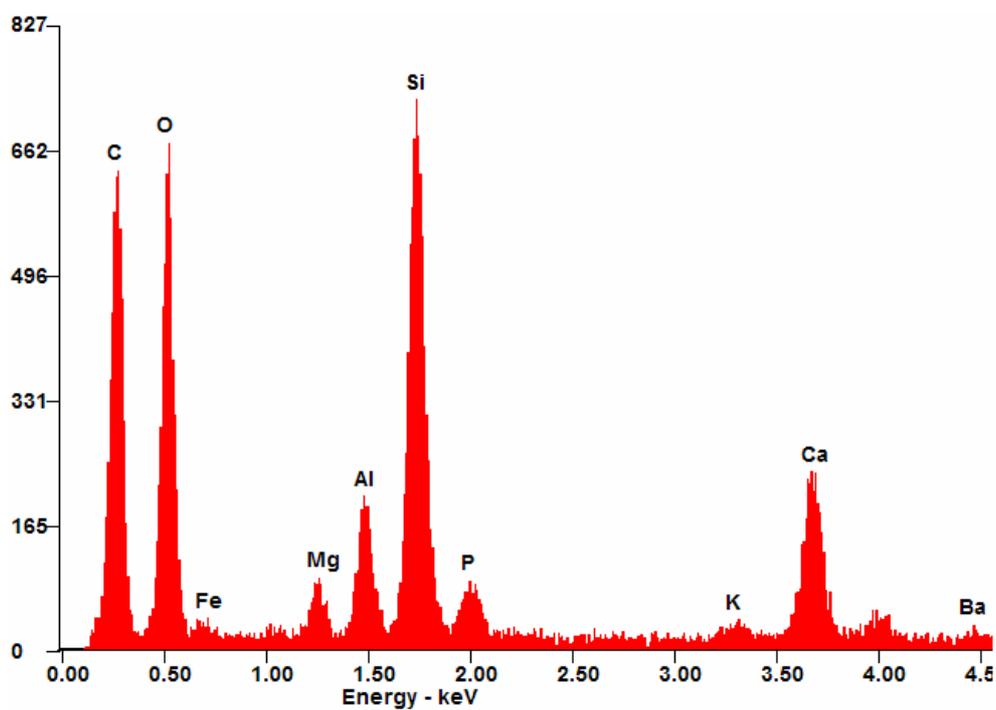


Figure IV.15 : Spectre EDX-05 de la gangue silicatée et dolomitique de la micrographie de la figure IV.10, image 4 (point E)

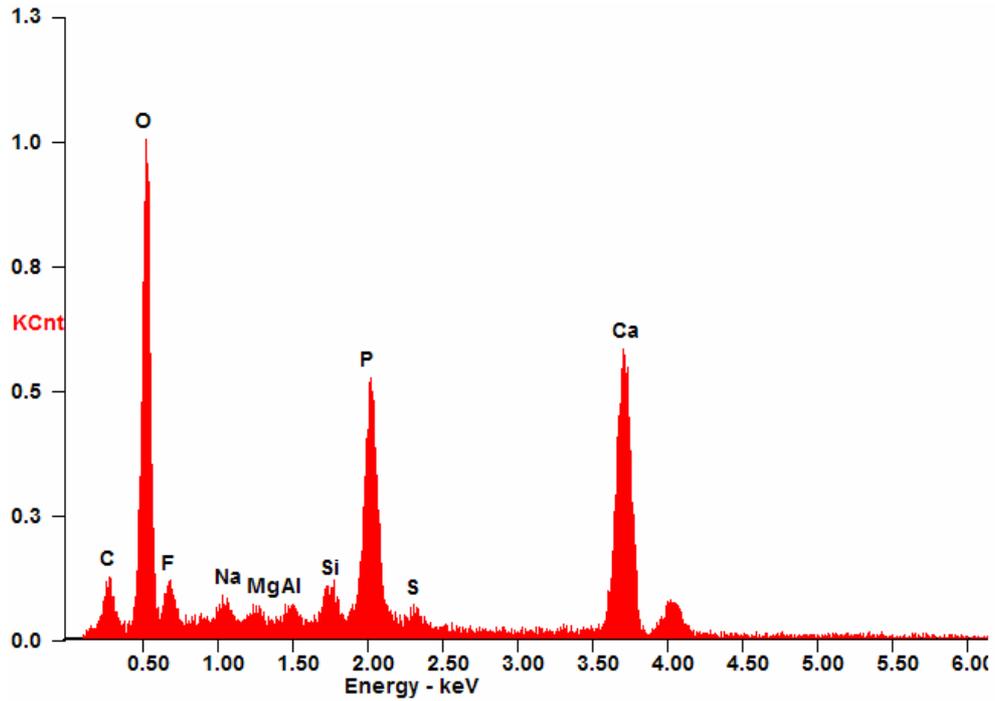


Figure IV.16 : Spectre EDX-06 des particules phosphatées de la micrographie figure IV.10, image 4 (point F)

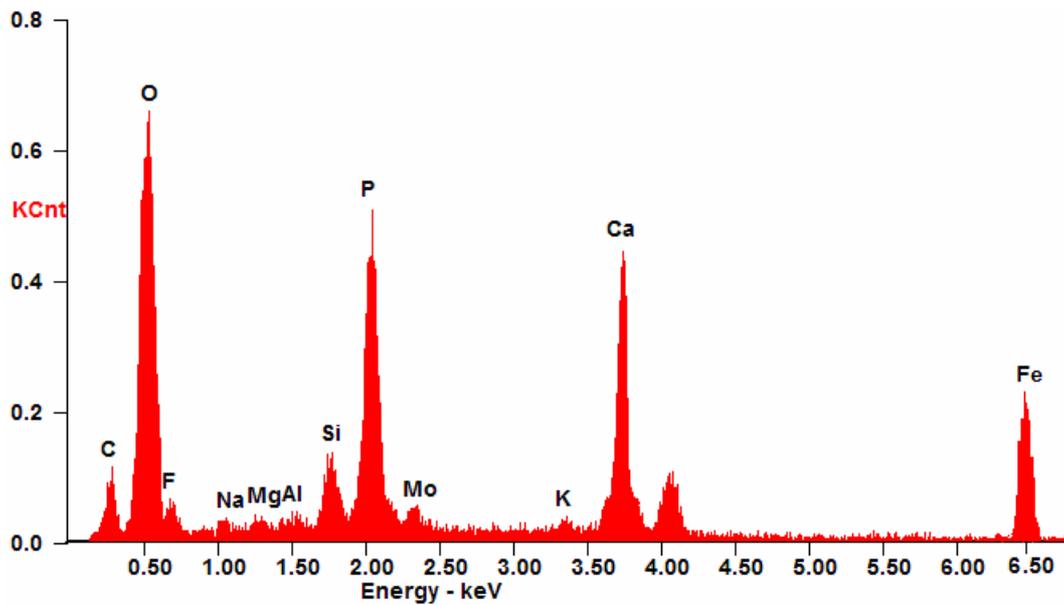


Figure IV.17 : Spectre EDX-07 des particules phosphatées et hématite de la micrographie figure IV.10, image 6 (point G)

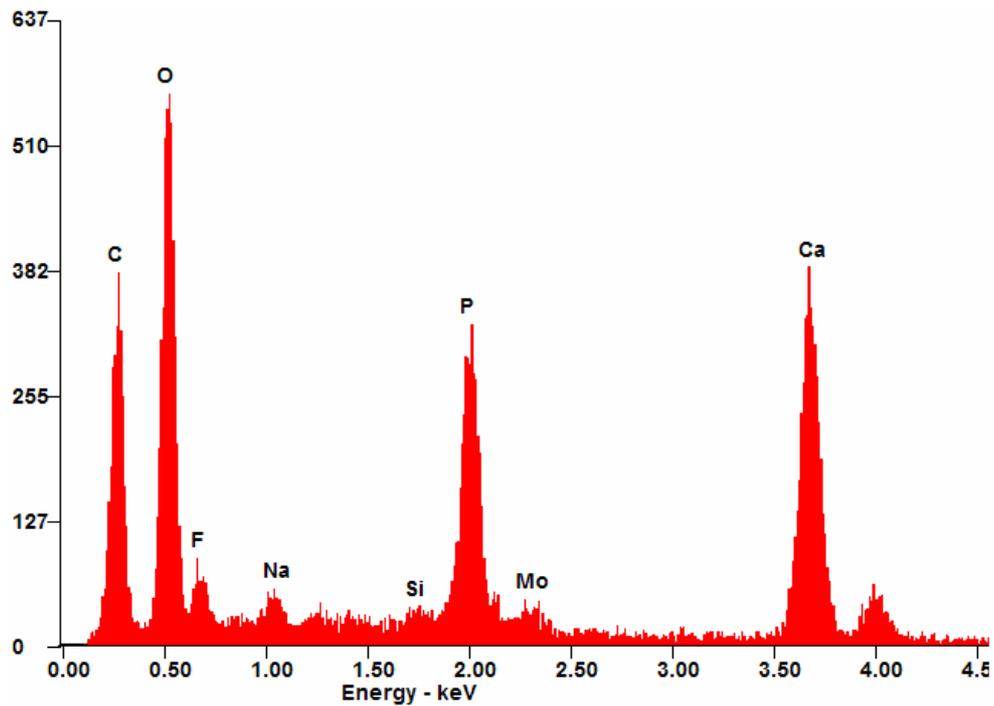


Figure IV.18 : Spectre EDX-08 des particules phosphatées et de la gangue (calcite) de la micrographie de la figure IV.10, image 6 (point H)

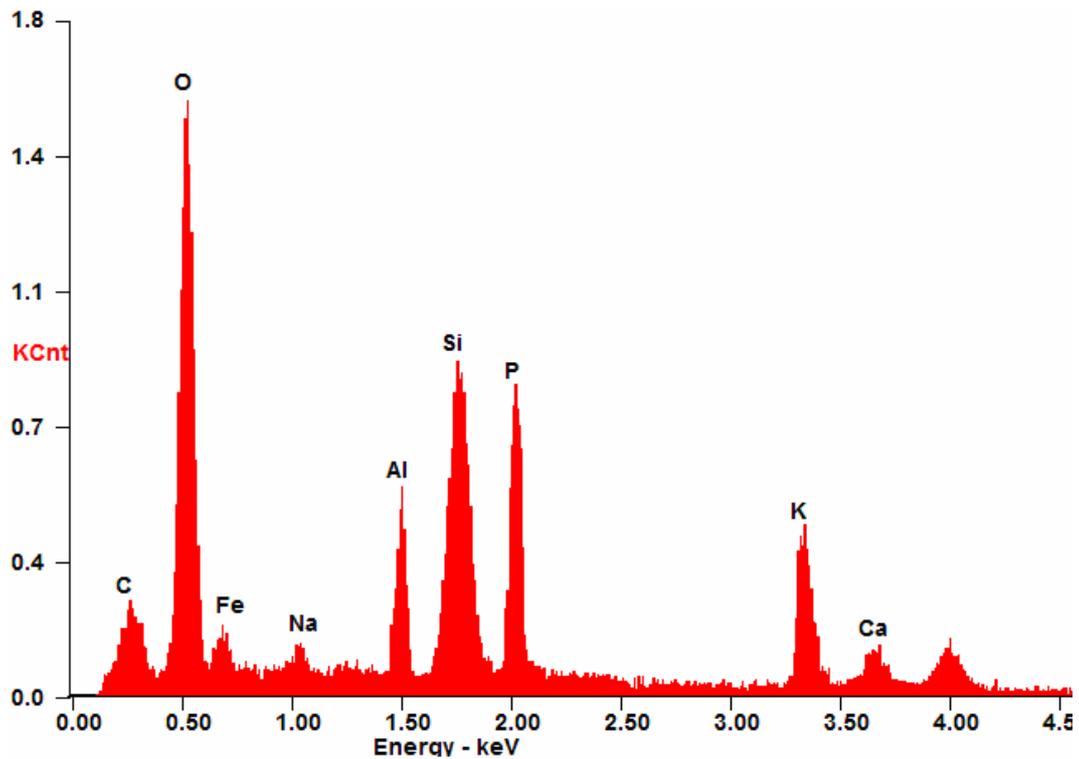


Figure IV.19 : Spectre EDX-09 des particules phosphatées et de la gangue (microcline et argiles) de la micrographie de la figure IV.10, image 6 (point I)

IV.3.5. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE (IR)

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge, effectuée sur des pastilles d'échantillons dans KBr (3 mg de l'échantillon dans 97mg de KBr). Les essais d'absorption ont été effectués sur les échantillons de : phosphate brut, classe fine, classe grossière et rejets (<40µm et >500µm) préalablement broyés (< 100µm). Les résultats représentés par les figures IV.(20-24) des cinq échantillons étudiés ont mis en évidence plusieurs bandes principales attribuées aux éléments phosphates et aux carbonates [76, 77]. Les bandes caractéristiques des espèces minéralogiques observées sont rapportées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Position et identification des bandes observées par IR

Position en cm^{-1} et intensité des bandes	Identification des bandes
473, 72 (faible) 1043,88 (très forte)	Ions PO_4^{3-}
563,98 et 600,08 (forte)	Groupement ester phosphorique PO_4^{2-}
862 (faible) et 1432 (forte)	Carbonate (ions CO_3^{2-} apatitique)
1650,16 (faible)	caractéristiques des carbonates en endogangue
3432,85 (forte)	caractéristiques du groupement OH
1632,09 (faible)	Liaison C=C
861,85 (moyenne)	Liaison P-O-C
2916, 84 (faible)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Dans la plupart des cas, l'intensité des pics caractéristiques des éléments phosphatés (pics observés à 1043.88 et 600.08 cm^{-1}) est nettement plus marquée dans les classes fine et grossière que dans les rejets (<40µm et >500µm). En revanche, les bandes de vibrations, attribuées aux ions CO_3^{2-} situées respectivement à 1650.16, 1432.01 et 861.85 cm^{-1} sont beaucoup plus intenses dans les rejets (présence de calcite, dolomite, ...). La bande large observée à 3432,85 cm^{-1} , quel que soit l'échantillon analysé, est attribuée au groupement OH. Son intensité est relativement importante dans les classes fine et grossière que dans les rejets (<40µm et >500µm). 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 l'hydroxylapatite en fortes proportions. On notera aussi que les bandes caractéristiques des carbonates sont très prononcées dans ce type de minerai confirmant ainsi les résultats obtenus par DRX et MEB.

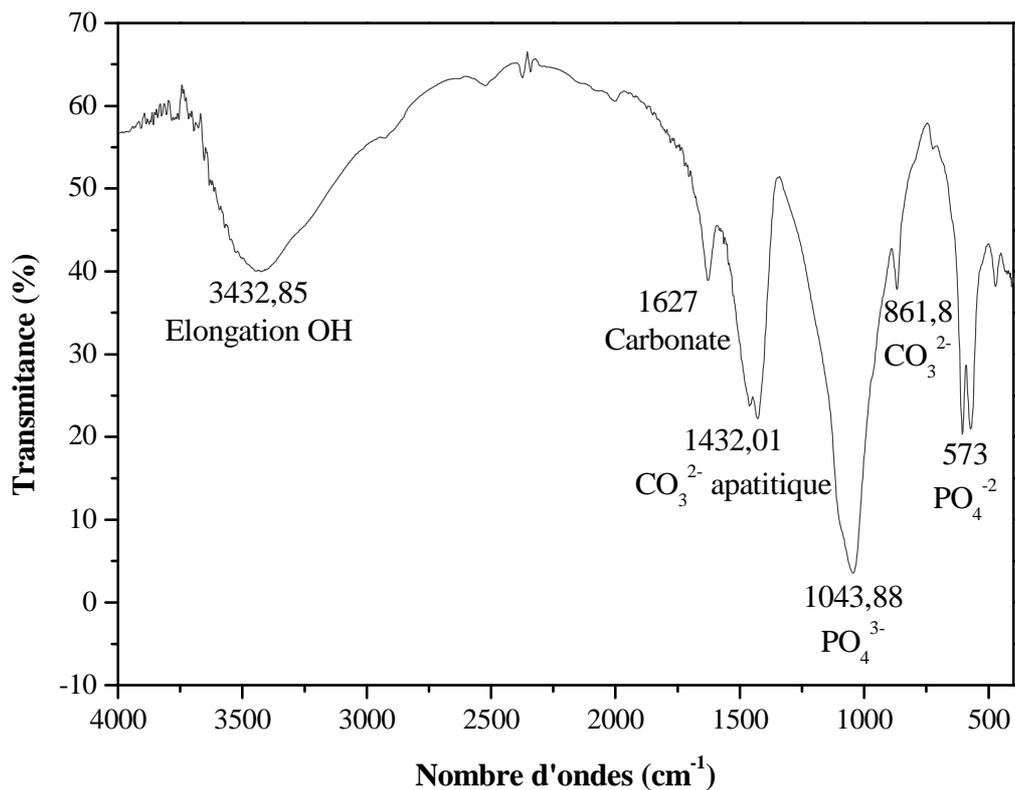


Figure IV.20 : Spectre infrarouge du phosphate brut

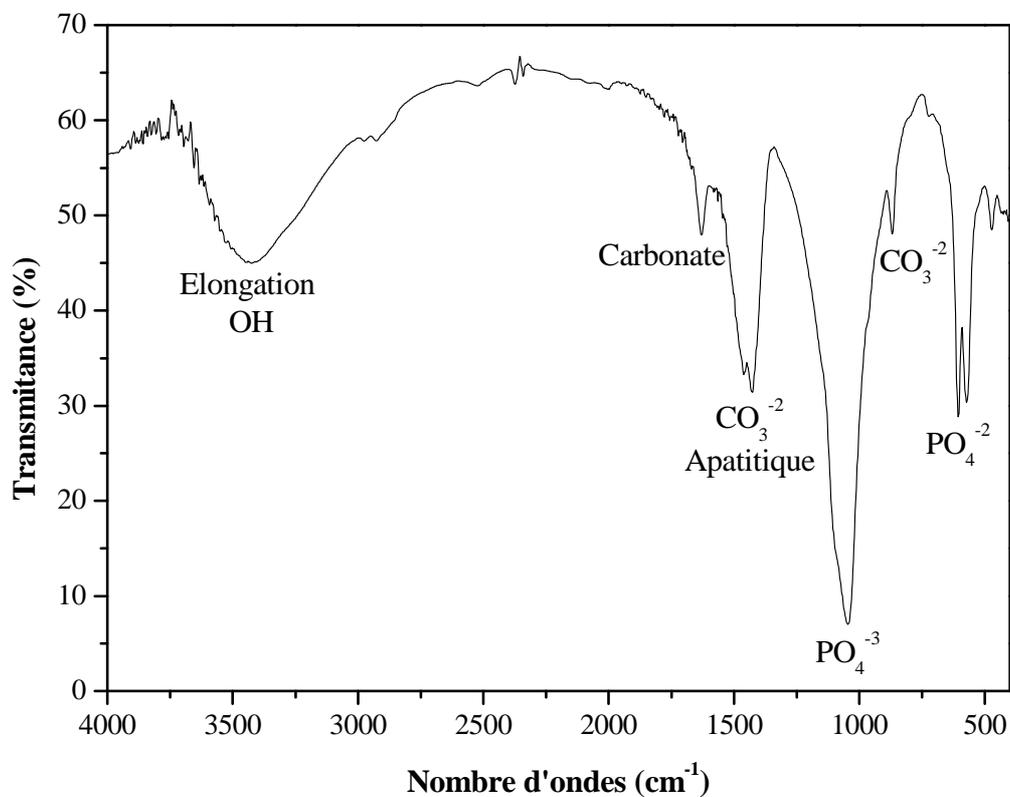


Figure IV.21 : Spectre infrarouge de phosphate de la classe fine

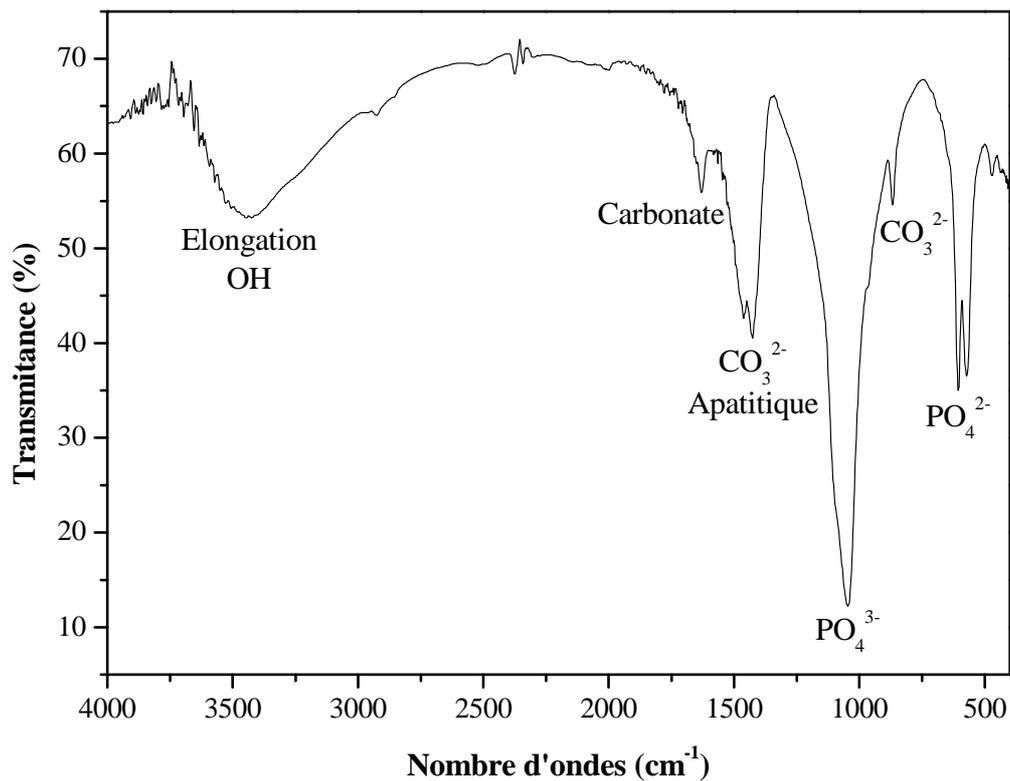


Figure IV.22 : Spectre infrarouge de phosphate de la classe grossière

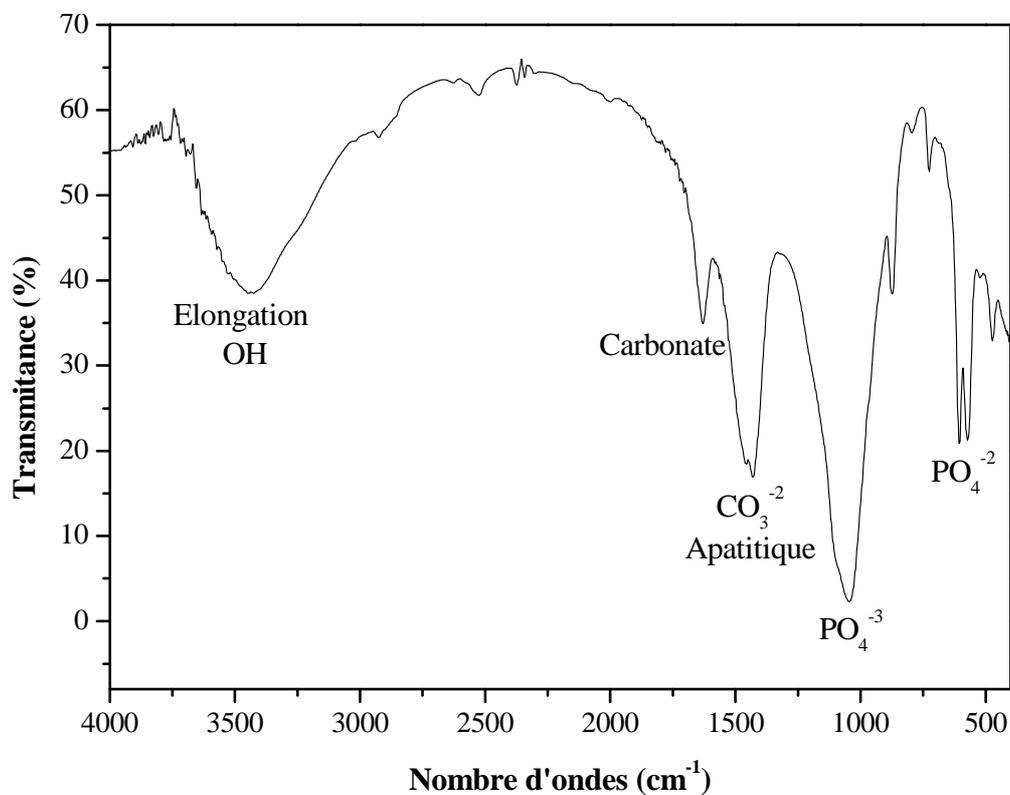


Figure IV.23 : Spectre infrarouge du rejet de phosphate (inférieur à 40µm)

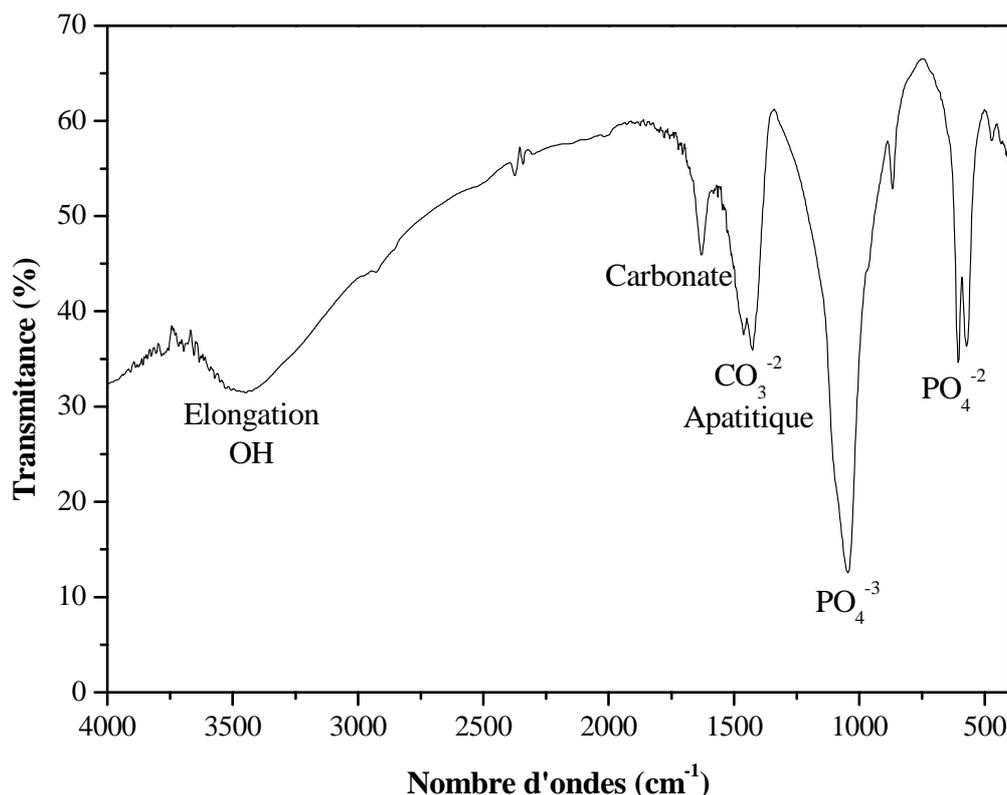


Figure IV.24 : Spectre infrarouge du rejet de phosphate (supérieur à 500µm)

IV.3.6. ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) de l'échantillon brut étudié a été réalisée à l'aide d'un microanalyseur de marque NETZCH STA 409. Les thermogrammes obtenus sont illustrés par la figure IV.25.

L'étude a été effectuée sur le phosphate brut broyé (< 100µm) entre la température ambiante et 900°C. Le thermogramme obtenu (figure IV.25) a mis en évidence trois pertes de masses successives, en relation avec trois domaines de températures. Elles sont attribuées respectivement à l'eau d'adsorption, à l'eau de constitution et matières organiques et à la décomposition des carbonates.

- La première perte de masse (9.5%) est observée entre la température ambiante et 100°C. Elle est attribuée au départ de l'eau d'adsorption (humidité).
- La deuxième perte de masse (2.6%) est observée entre 220 °C et 600 °C. Elle est attribuée simultanément au départ de l'eau structurale (contenue probablement dans les argiles, la glauconie, et l'hydroxylapatite) et à la décomposition de la matière organique. Il est à signaler que la valeur de cette perte est la moitié de celle enregistrée

par phosphate noir, et ce, en raison du faible taux de matière organique dans ce type de minerai.

- La troisième perte de masse, la plus importante (8.3%), est enregistrée entre 620°C et 900°C. Elle correspond à la décomposition des carbonates en libérant le CO₂. L'importance de cette perte est liée à l'abondance du ciment dolomitique (carbonaté).

Par ailleurs, l'analyse thermique différentielle (ATD) a mis en évidence des pics endothermiques et exothermiques dans les différents domaines de températures suivants:

- Les pics endothermiques observés à 42.06°C et à 70.04°C (figure IV.25) sont attribués aux réactions de vaporisation de l'eau d'adsorption. Par contre celui qui est enregistré à 767.59°C est attribué aux réactions de décarbonatations de l'exogangue.
- Le pic exothermique, enregistré entre 350°C et 550°C, est lié aux réactions de combustion des matières organiques. Toutefois ce pic est plus développé dans le phosphate noir, en raison de sa richesse en matière organique.

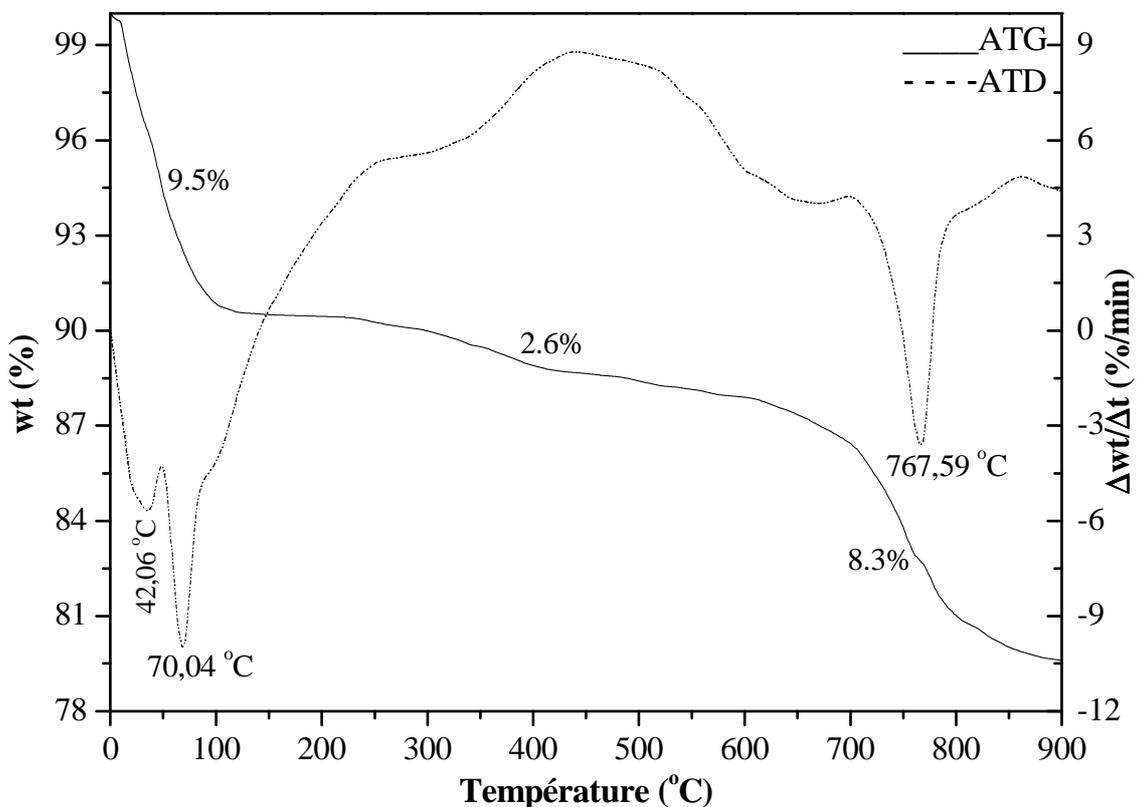


Figure IV.25 : Thermogrammes ATG – DTG du phosphate brut

IV.3.7. MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique peut être mesurée par diverses techniques. La technique la plus appropriée est la méthode B.E.T qui 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.

La mesure de surface spécifique par la technique B.E.T a été effectuée sur l'échantillon brut, préalablement séché. La température de dégazage utilisée (adsorption d'azote) est de 200 °C. Les résultats obtenus pour ce minerai de phosphate du gisement de Kef Es Sennoun est de 18 m²/g. Cette valeur est liée essentiellement à la finesse des grains (la proportion de grains fins (< à 100 µm) est d'environ 15% en poids du tout-venant).

Chapitre V : Enrichissement par flottation inverse du minerai de phosphate de Kef Es Sennoun

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

V.1. INTRODUCTION

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.

D'après les études minéralogiques effectuées, le minerai de phosphate brut fin et tendre contient des quantités importantes en carbonates et en argiles. Les procédés utilisés pour l'élimination de ces stériles sont : la voie sèche (par séchage) et la voie humide (cyclonages, lavage, épauvrissement, débouillage et calcination). Cependant le procédé de calcination revient excessivement cher en raison de la consommation élevée d'énergie et le débouillage insuffisant à la libération des particules phosphatées. Pour cela nous avons choisi de développer le procédé de flottation pour essayer d'améliorer la qualité de produit fini et par conséquent réduire le coût de production des phosphates. Ce procédé est basé sur la flottation des pulpes déschlammées comportant la dépression des particules phosphatées et la flottation des carbonates (flottation inverse).

V.2. ESSAIS D'ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE PAR FLOTTATION INVERSE

V.2.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le tout-venant est soumis à un concassage jusqu'à 2 mm, une homogénéisation et une série de quartage jusqu'à l'obtention d'un échantillon représentatif. Le produit ainsi obtenu est tamisé en voie humide à l'aide de trois tamis vibrants de dimensions de maille 500, 250 et 40 μ m. Le choix des coupures granulométriques, basse, inférieure à 40 μ m et haute, supérieure à 500 μ m est lié aux résultats des analyses chimiques obtenues par tranches granulométriques,

où les fractions grossières ($> 500\mu\text{m}$) et fines ($< 40\mu\text{m}$) étaient riches en matières siliceuses et dolomitiques. Elles sont alors considérées des rejets stériles.

Les résultats de la répartition granulométrique par tamisage en voie humide obtenu pour les minerais de phosphate brut sont rapportés dans le tableau V.1 suivant.

Tableau V.1 : Répartition granulométrique par tamisage sec des minerais de phosphate brut

	Les classes granulométriques			
Granulométrie (μm)	>500	$-500+250$	$-250+40$	<40
Teneur en masse (%)	17,370	38,900	42,545	01,135
Teneur globale	17,370	81,445		01,135

D'après ces résultats, la fraction la plus pondérale est située dans la tranche granulométrique de dimension ($-500 + 40\mu\text{m}$). Elle est représentée par un rendement de 81.44 %, en fonction des couches de phosphate. Elle constitue ainsi la fraction valorisable par le procédé de flottation inverse qui fait l'objet de ce travail.

V.2.2. LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

V.2.2.1. PREPARATION DE LA PULPE

La pulpe doit être préparée adéquatement en fonction des substances à concentrer. La préparation repose principalement sur la dispersion des particules à l'aide d'agents dispersants. La première étape de préparation consiste à combiner le minerai à l'eau pour former une pulpe à 30% en 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. Ensuite, différents agents de flottation (moussants, collecteurs, déprimants et activants) sont préalablement ajoutés à la pulpe afin que ces propriétés correspondent aux conditions appropriées à une flottation efficace. La pulpe ainsi obtenue est introduite dans un réservoir de conditionnement, bien agitée afin d'assurer une bonne homogénéité du matériau [78].

V.2.2.2. ESSAIS D'ATTRITION

Les essais d'attrition ont été réalisés, en préalable aux essais de flottation, afin d'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 réalisés sur les fractions granulométriques ($-500+250\mu\text{m}$) et ($-250+40\mu\text{m}$) dans une cellule d'attrition. Les produits attritionnés obtenus

sont soigneusement déschlämmés par voie humide, sur des tamis vibrants de 250µm pour la fraction granulométrique (-500+250µm) et 40µm pour la fraction granulométrique (-250+40µm), puis déschlämmés par voie sèche. Les meilleurs résultats d'attrition ont été obtenus avec les conditions opératoires suivantes [39]:

- Taux du solide : 30 %
- Vitesse d'agitation : 1100 tr/ mn
- Temps de conditionnement : 5 mn.

Le tableau V.2 suivant illustre les résultats d'attrition obtenus pour les deux classes granulométriques de phosphates étudiés.

Tableau V.2 : Essais d'attrition des deux classes fine et grossière

Echantillon	La masse de l'échantillon (g)		Rendement pondéral (%)
	Avant attrition	Après attrition	
Classe fine	250	184,118	73,647
Classe grossière	250	226,975	90,790

De ces résultats, il apparaît que le rendement en attrition de la classe fine (73,64 %) est nettement inférieur à celui de la classe grossière (90,79 %). Ceci est lié probablement à l'abondance du ciment dolomitique, carbonaté, dans les fractions fines.

V.2.2.3. REACTIFS DE FLOTTATION

Le schéma de traitement par flottation inverse réalisé au laboratoire (figure V.1) a été appliqué pour quatre types de réactifs (R1, R2, R3 et R4) pour lesquels les dosages mentionnés dans le tableau V.3, correspondent à de meilleurs rendements de séparation.

Le choix de ces réactifs 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. Les différents réactifs de flottation peuvent être ajoutés simultanément dans le réservoir de conditionnement.

Cependant, l'efficacité de la flottation est accrue lorsque l'addition de chaque réactif est effectuée par étapes successives. L'ordre dans lequel ces étapes doivent être effectuées dépend de la nature et de la fonction des réactifs.

Tableau V.3 : Dosages des différents types de réactifs de flottation utilisés

Types de réactifs	Réactifs	Quantité (g/t)
R1	Acide oléique	2500
	Acide phosphorique	1000
	Ethanol	800
	Soude	2000
R2	Acide oléique	2500
	Sulfate d'aluminium	500
	Tartrate de sodium potassium	1200
	Ethanol	800
	Soude	2000
R3	Acide oléique	2500
	Gazole routier (d=0,82)	500
	Ethanol	800
	Soude	2000
R4	Acide oléique	2500
	Huile de pin	1000
	Ethanol	800
	Soude	2000

V.2.2.4. LE PROCEDE 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), par une cellule de flottation type Laboratory LF 6797 AC, série N° 20898 BMAE D12. 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 épaisse à 30% de solide pendant 5 minutes. Le pH est ajusté à 8-9 avec de la chaux avant l'ajout du collecteur. La température de la pulpe en flottation est maintenue généralement à 25 °C et le temps de flottation est de 5 minutes. Ainsi, les éléments phosphatés sont déprimés en opérant à pH basique, tandis que la gangue carbonatée est flottée par un collecteur à base d'acide gras et dérivés (acide oléique...).

Après conditionnement, la pulpe est introduite dans la cellule de séparation 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.

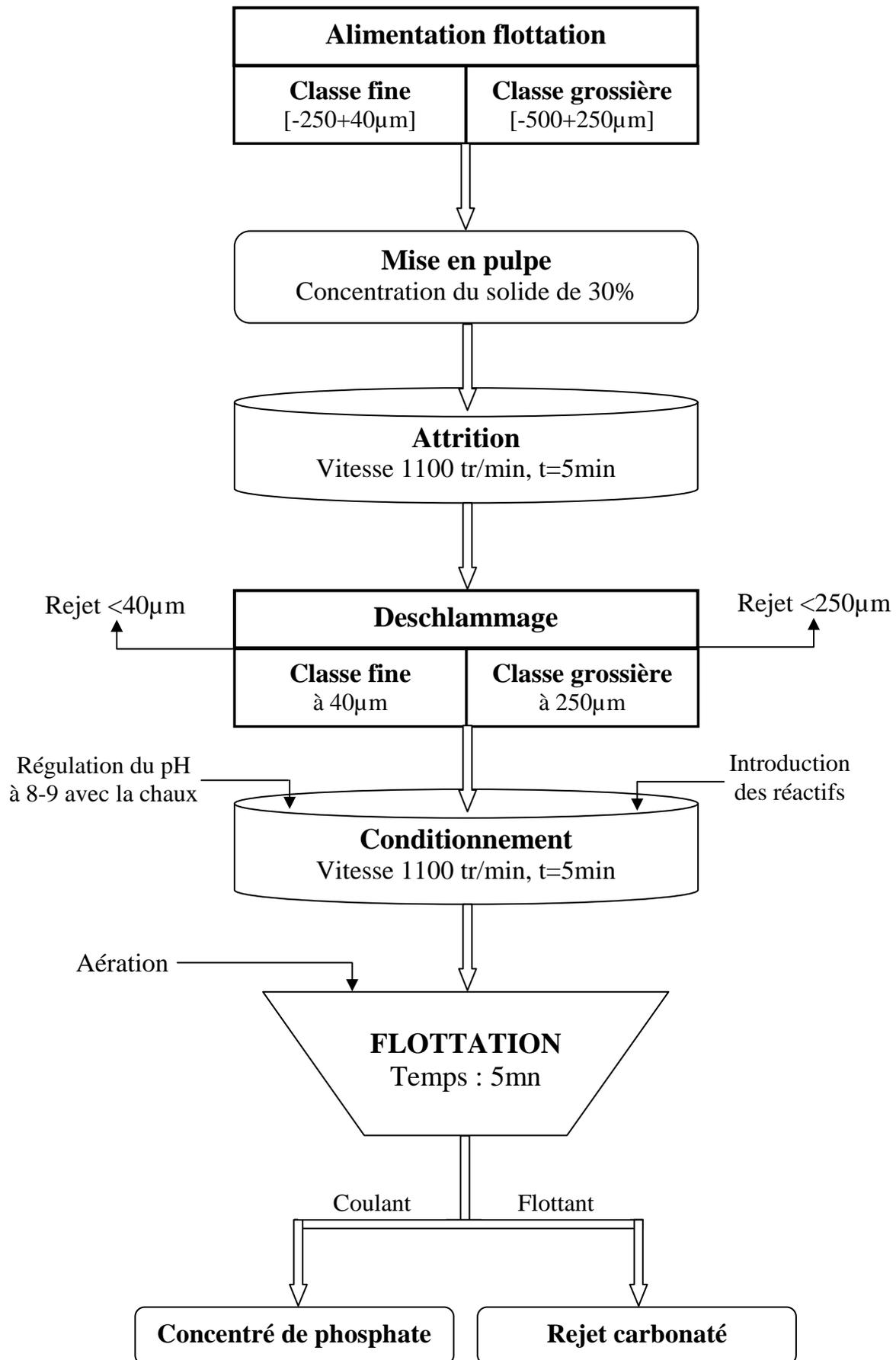


Figure V.1 : Schéma de flottation inverse du minerai de Kef Es Sennoun

V.2.2.5. RESULTATS DES ESSAIS DE LA FLOTTATION INVERSE

Les résultats des essais de flottation inverse obtenus pour les deux échantillons de phosphates étudiés représentant les classes fine et grossières ainsi que les taux pondéraux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés pour chaque réactifs, sont regroupés dans le tableau.V4.

Tableau V.4 : Produits de flottation des deux échantillons pour les 04 réactifs

Réactifs utilisés	Résultats	Classe Fine		Classe Grossière	
		Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)	Quantité (g)	Pourcentage pondéral (%)
R ₁	Flottant	067,125	26,85	079,125	31,65
	Coulant	182,875	73,15	170,875	68,35
R ₂	Flottant	055,325	22,13	068,625	27,45
	Coulant	194,675	77,87	181,375	72,55
R ₃	Flottant	061,825	24,73	075,650	30,26
	Coulant	188,175	75,27	174,350	69,74
R ₄	Flottant	044,400	17,76	056,425	22,57
	Coulant	205,600	82,24	193,575	77,43

Il ressort de ces résultats que les rendements pondéraux en éléments flottés sont relativement élevés aussi bien pour les classes fine que celle grossière. Le meilleur réactif qui correspond à un rendement élevé est R4 (79.84%). Par contre les rendements des deux réactifs R2 et R3 sont 75.21% et 72.51% respectivement. L'utilisation de réactif R1 a donné un rendement faible de 70.75%. Ceci démontre bien la richesse de ce matériau en matières dolomitiques et siliceuses de la fraction granulométrique (-250+40µm).

V.3. CARACTERISATION DES PRODUITS DE FLOTTATION

Pour mieux cerner les caractéristiques qualitatives et quantitatives des produits enrichis et suivre leurs évolutions et leurs performances sur la chaîne de traitement, des travaux de caractérisation ont été réalisés sur les différents concentrés de phosphate et de rejets carbonatés obtenus à partir des réactifs étudiés. Ces travaux ont été réalisés à partir des techniques d'analyses suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX);
- Observations microscopiques au microscope électronique à balayage (MEB);
- Spectrométrie infrarouge (IR);
- Thermogravimétrie (ATG).

V.3.1. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

L'analyse par diffraction à rayon X a été réalisée sur les échantillons de phosphate alimentation flottation (classe fine et grossière) et produits de flottation (rejets carbonatés et concentrés de phosphates), préalablement broyés (<100µm) dans le but de déterminer les phases minérales majeures et mineures que constituent la poudre minérale. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes présentés dans les figures V.(2-11).

V.3.1.1. ALIMENTATION FLOTTATION (CLASSE FINE ET GROSSIERE)

Les diffractogrammes représentés par les figures V.2 et V.3 ont mis en évidence la présence des principaux minéraux majeurs recherchés à savoir : 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 (classe fine et grossière) montrent une différence appréciable en qualité et en quantité des phases minérales recherchées.

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

V.3.1.2. PRODUITS DE FLOTTATION (COULANT ET FLOTTANT)

Les diffractogrammes des rayons X obtenus ont montré des différences appréciables 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-dolomite, suit parfaitement l'évolution du degré d'enrichissement. Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus les points suivants :

Une diminution nette de l'intensité des raies caractéristiques des carbonates (dolomite) dans les concentrés de phosphate, obtenus à partir des réactifs R1 (classe fine), R2 (classe grossière), R3 (classe fine) et R4 (classe fine), et son importance dans les rejets carbonatés, avec toutefois, une phase phosphatée relativement importante dans les concentrés.

Les résultats d'analyse minéralogique illustrés par les diffractogrammes des figures V.4, V.6, V.8 et V.10, 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.5, V.9 et V.11 montrent la disparition quasi-totale des raies caractéristiques des carbonates (dolomite et calcite) dans le concentré de phosphate (coulant) et leurs importance dans le flottant avec la présence non négligeable des minéraux phosphatés dans ce dernier.

Les diffractogrammes RX obtenus à partir du réactif R2 (figure V.6 et V.7) ont montré des différences importantes entre les rejets de flottation (flottants) et les concentrés (coulants). En effet, les raies principales, caractéristiques des carbonates issus de la calcite ($2\theta = 30.825$) et de la dolomite ($2\theta = 30.975$) sont beaucoup plus prononcées dans les flottants que dans les coulants, contrairement aux raies des éléments phosphatés ($2\theta = 32.029$ et 32.330). Cette différence est liée aux bonnes performances de séparation des carbonates et les éléments phosphatés avec ce type de réactif.

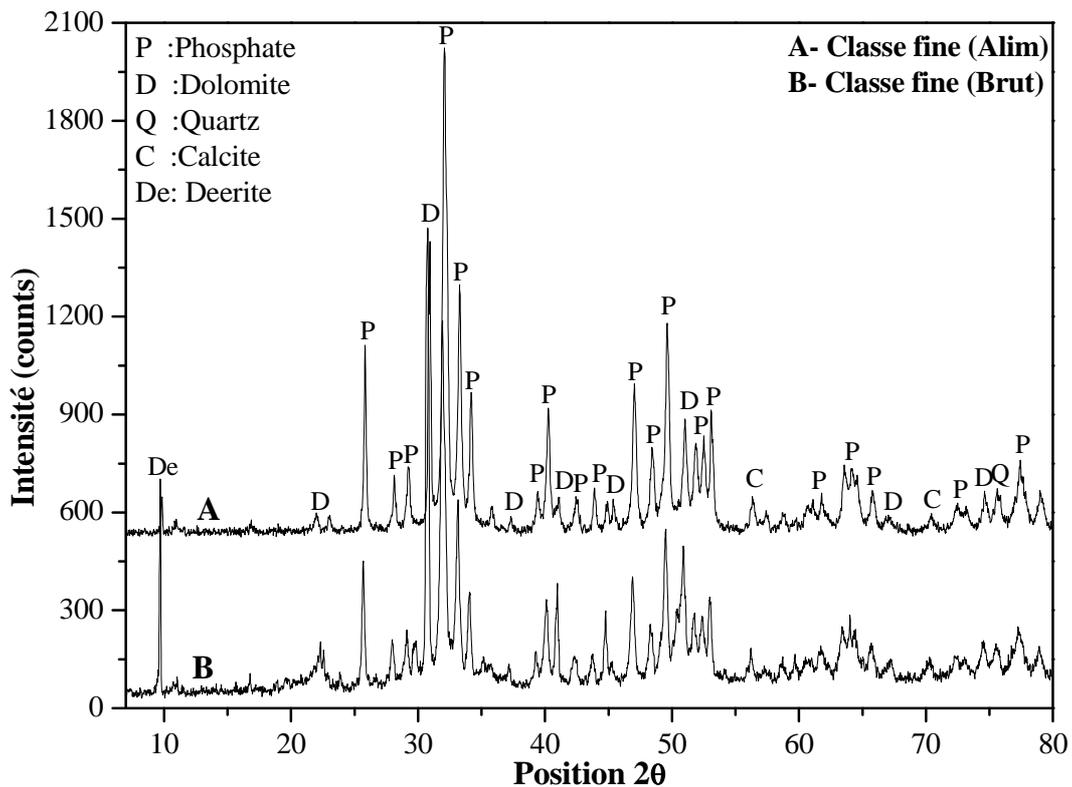


Figure V.2 : Diffractogrammes des rayons X de l'alimentation de flottation et le brut de la classe fine

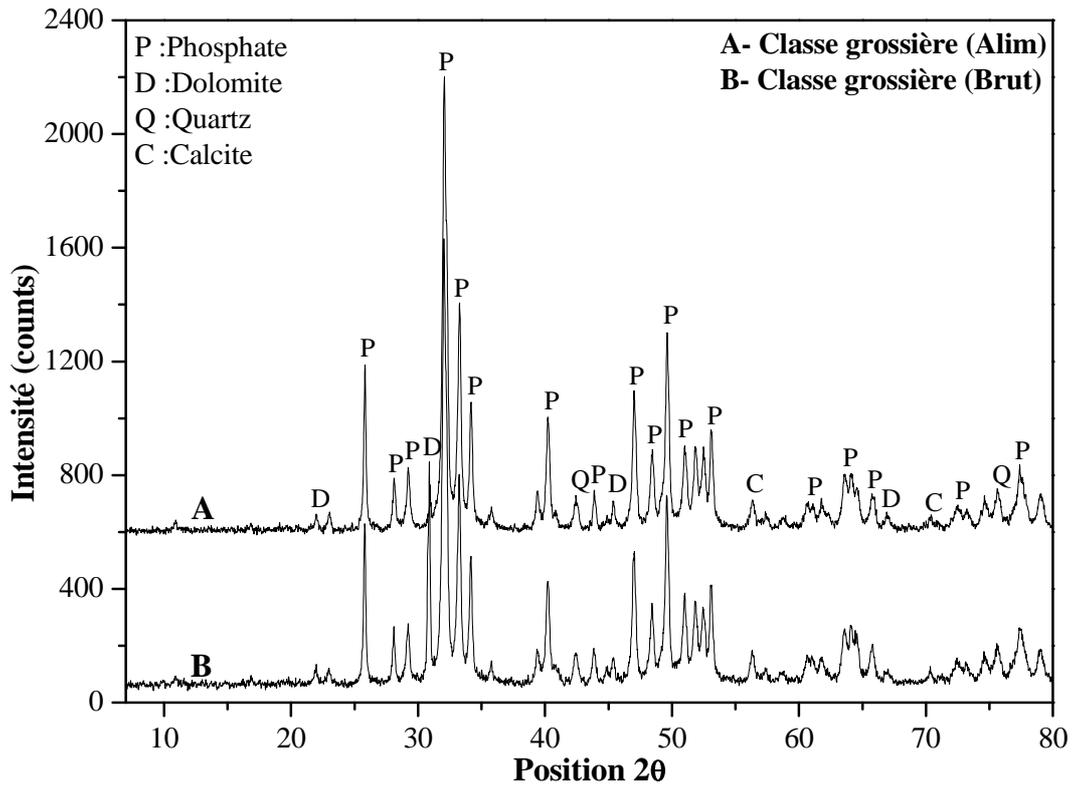


Figure V.3 : Diffractogrammes des rayons X de l'alimentation de flottation et le brut de la classe grossière

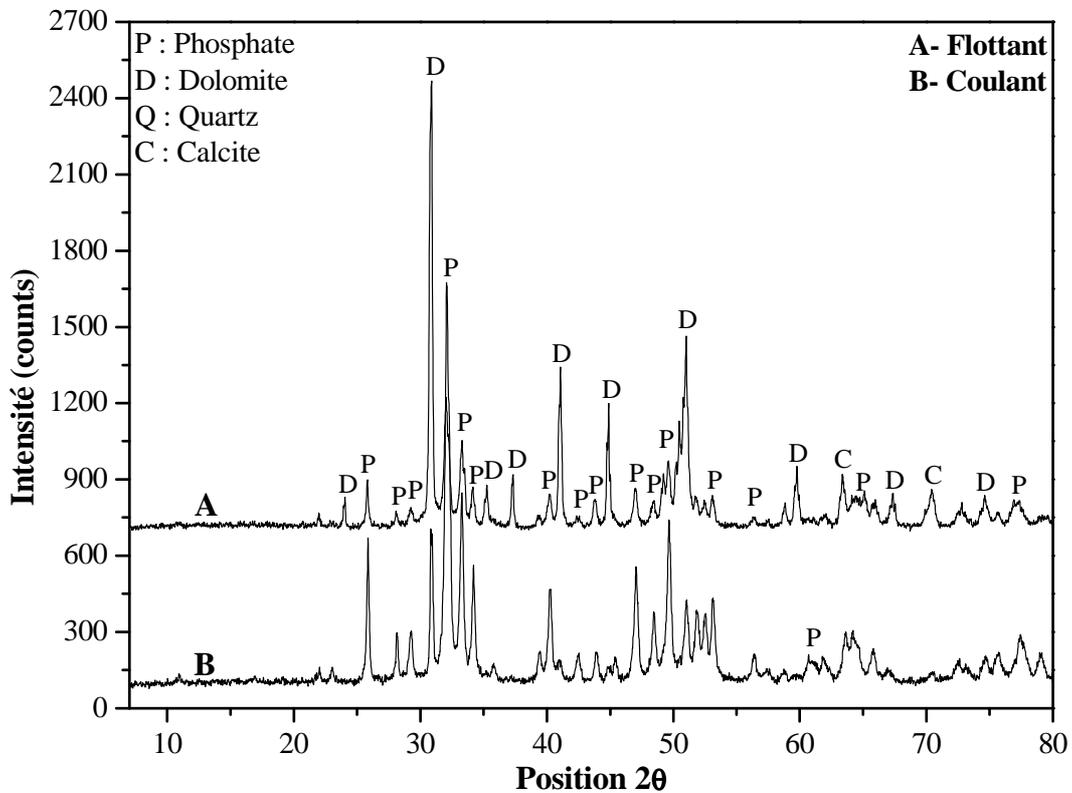


Figure V.4 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R1 de la classe fine

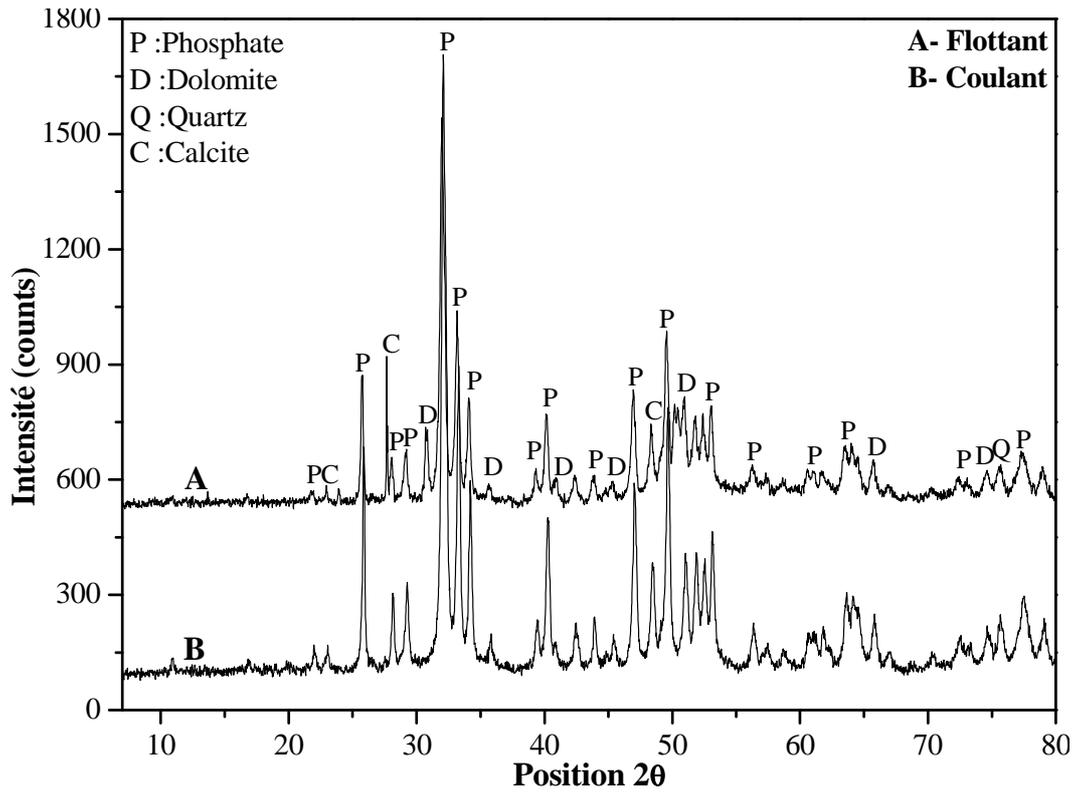


Figure V.5 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R1 de la classe grossière

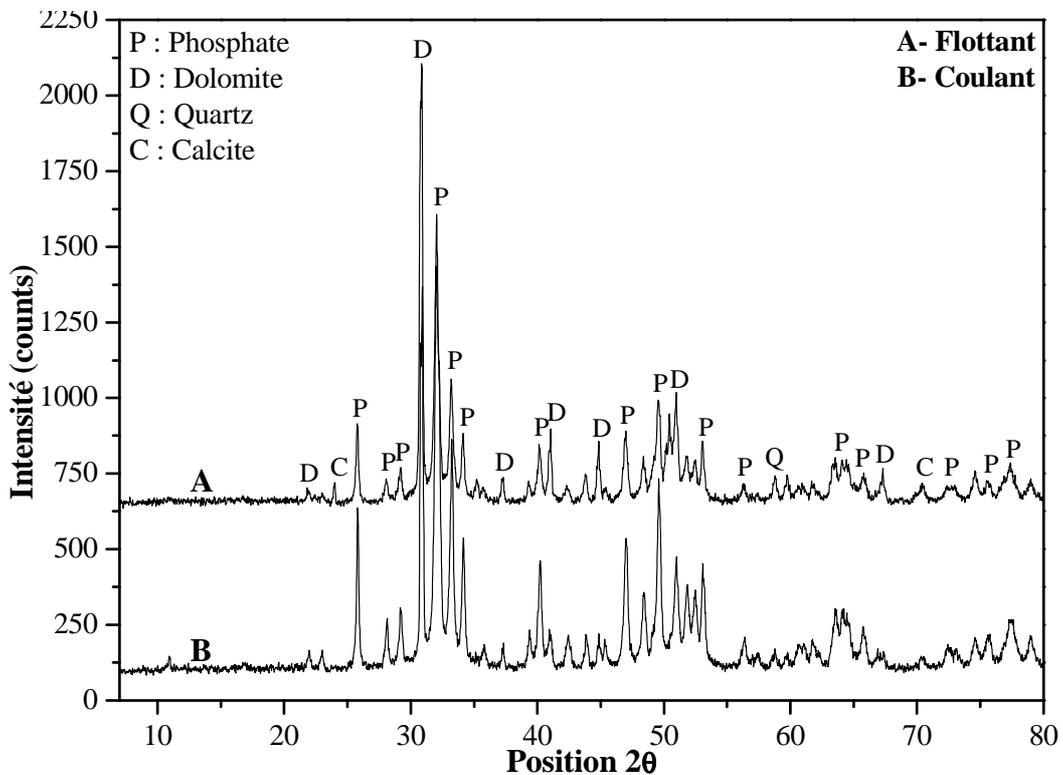


Figure V.6 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R2 de la classe fine

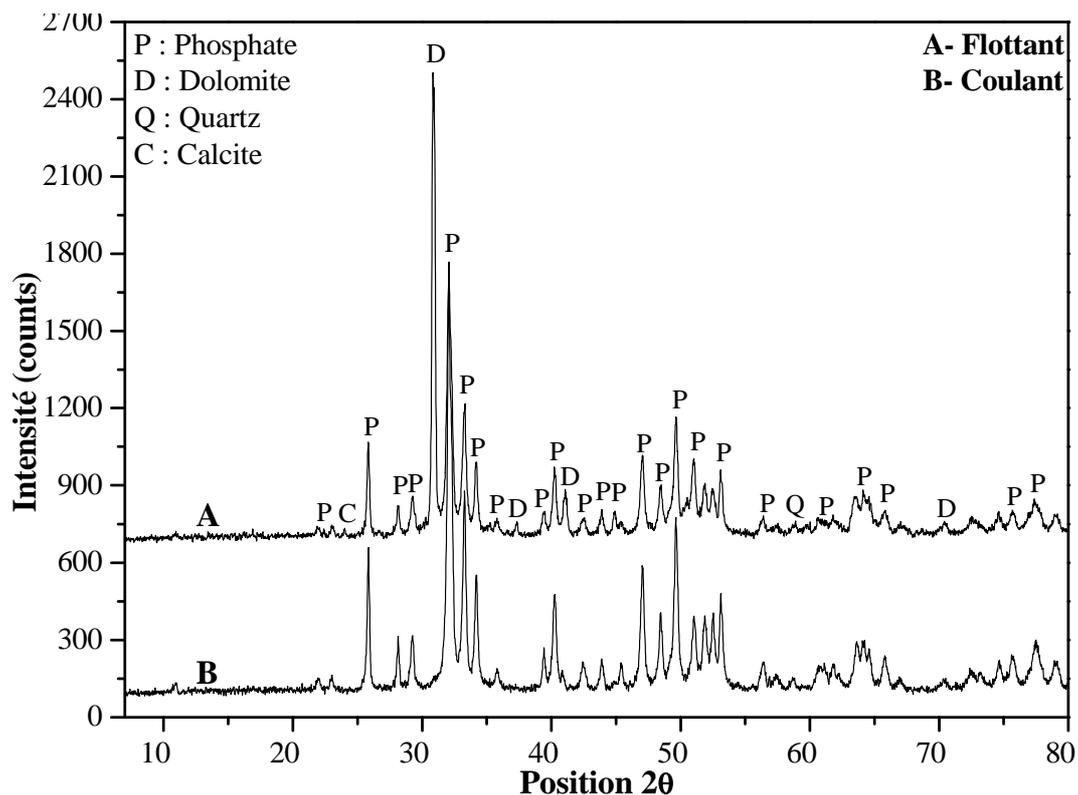


Figure V.7 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R2 de la classe grossière

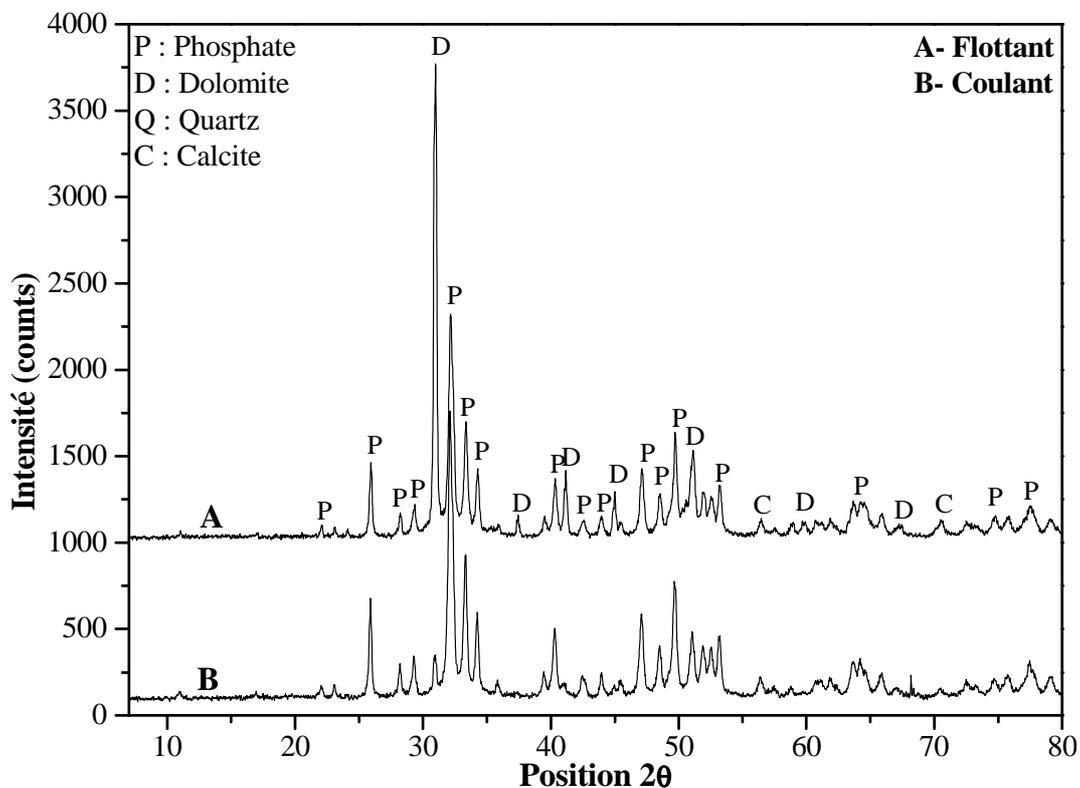


Figure V.8 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R3 de la classe fine

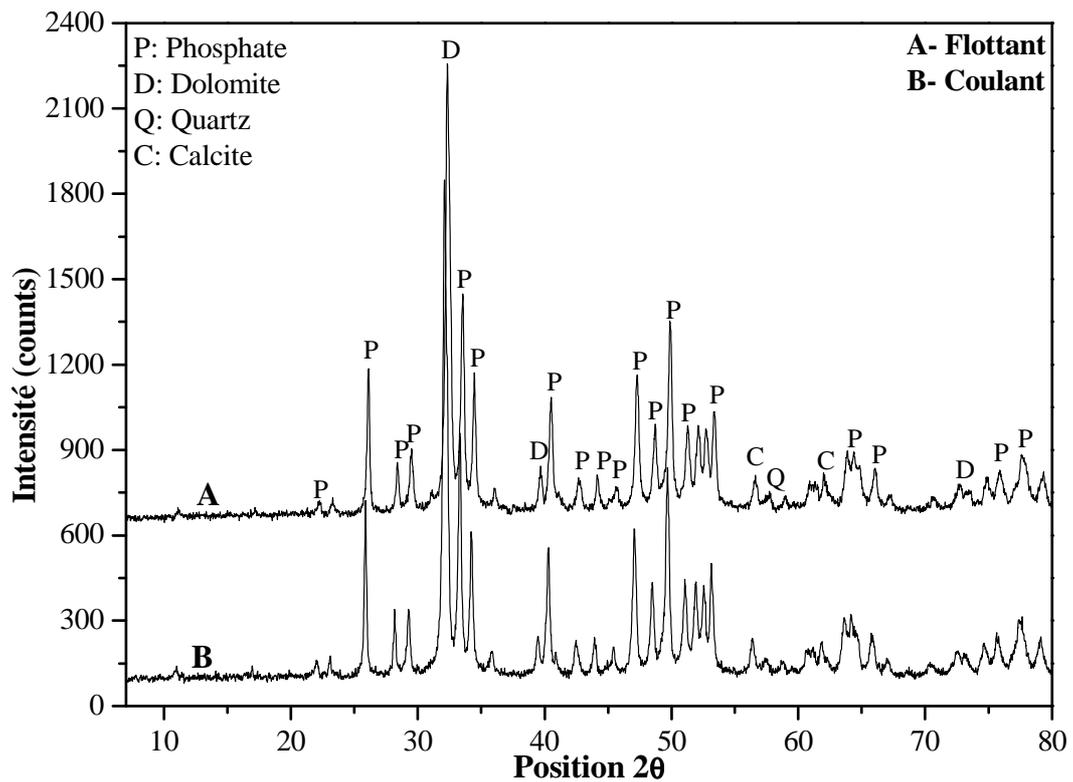


Figure V.9 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R3 de la classe grossière

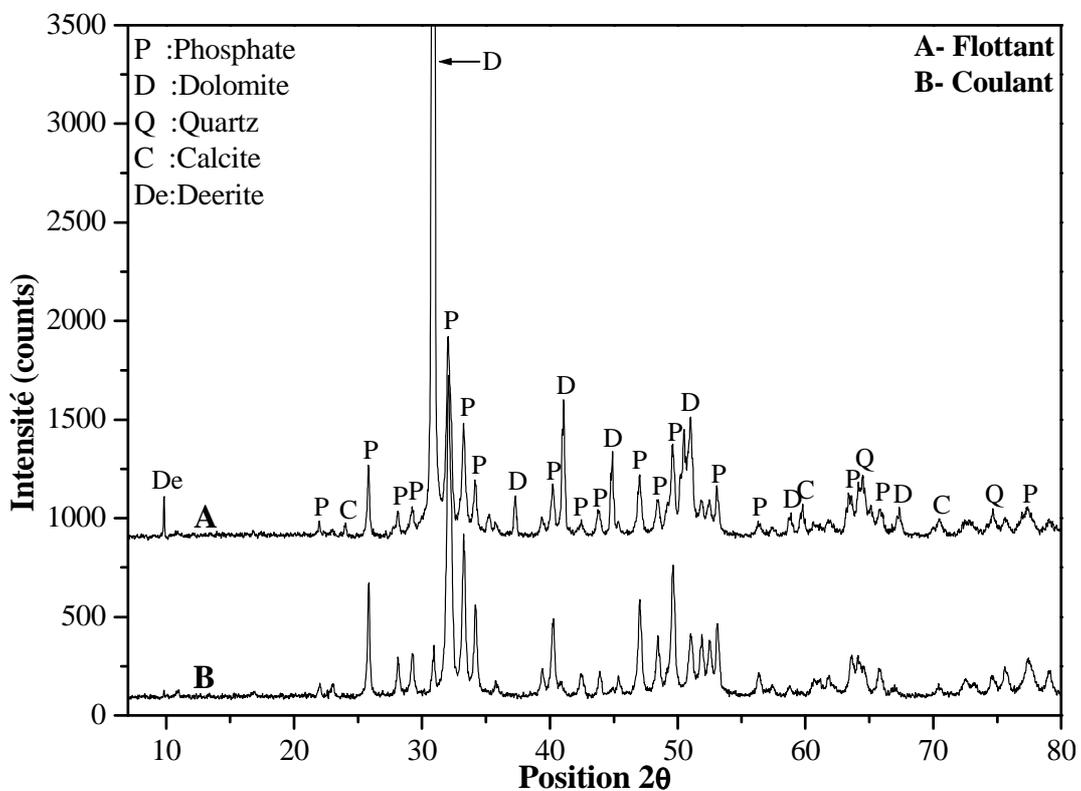


Figure V.10 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R4 de la classe fine

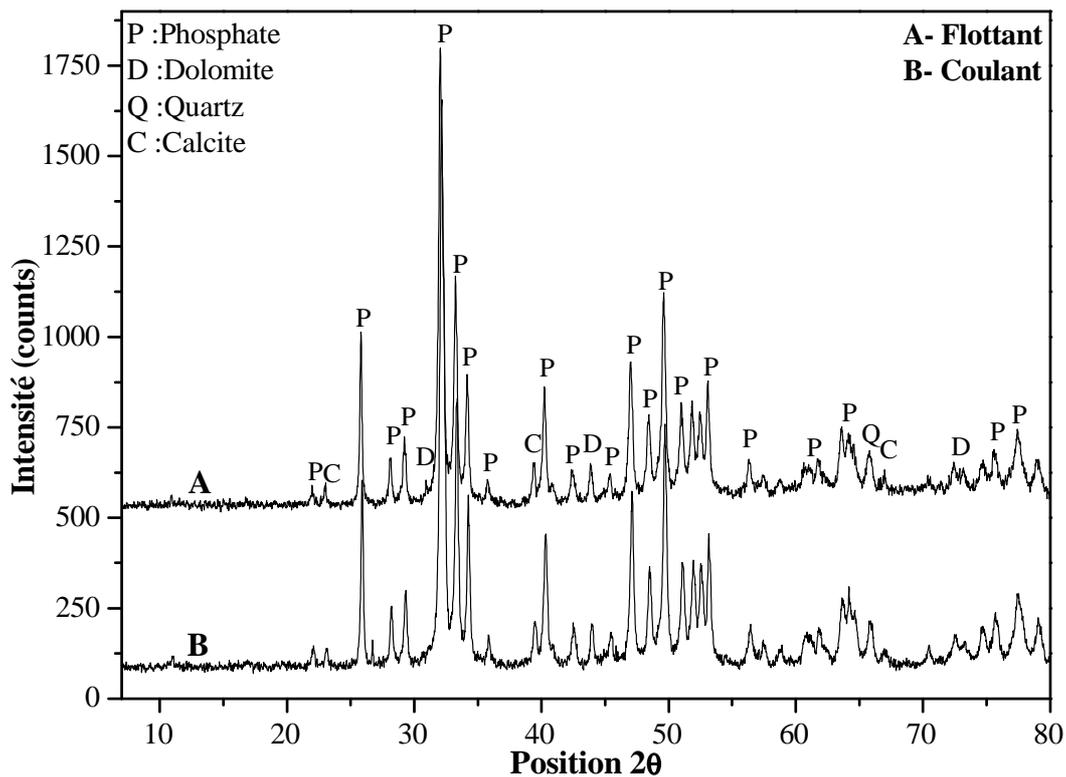


Figure V.11 : Diffractogrammes des rayons X des produits de flottation avec le réactif R4 de la classe grossière

V.3.2. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES AU MEB

Les observations microscopiques au MEB ont été effectuées au laboratoire d’analyses de l’Université de Béjaia. Elles ont consisté en des analyses élémentaires (EDX) et de l’imagerie. Elles ont été effectuées sur les produits de flottation (coulant et flottant) obtenus avec les quatre types de réactifs (R1, R2, R3 et R4), et ce, pour les deux types de minerais étudiés (classe fine et grossière). Les micrographies obtenues sont représentées dans les figures V.12, V.13 et V.14.

V.3.2.1. LE COULANT

Les micrographies obtenues pour cet échantillon sont représentées par les photos (1, 3, 5, 7, 9, 11). En mode électron secondaire, l’analyse montre des grains propres, bien dégagés de la gangue et de tailles différentes. L’analyse élémentaire par EDX montre la présence des différents grains, à majorité des particules phosphatées (EDX-05 et EDX-07) (photos 9, 11 de la figure V.14) associés à une gangue dolomitique (EDX-4), siliceuse (EDX-2), et des grains de gypses (EDX-1) de calcite (EDX-3) (photos 1, 3, 5, 7 des figures V.12 et V.13).

V.3.2.2. LE FLOTTANT

Les micrographies obtenues pour le flottant montrent une vue générale en électrons secondaires (photos 2, 4, 6, 8, 12), avec une hétérogénéité plus forte par rapport au coulant et des éléments dolomitiques irréguliers de taille différente. Ces derniers se disposent à côté des grains sphériques de phosphate. L'analyse représentée par la micrographie de la figure V.14, montre la présence de la gangue dolomitique et siliceuse (EDX-6 et EDX-8) bien prononcée.

V.3.2.3. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les concentrés de phosphate (coulants) obtenus, particulièrement à partir des réactifs de type (R1 et R2) sont marqués par une forte proportion de grains de phosphates et une exogangue bien développée [figure V.12 (photos 1 et 3) et figure V.13 (photos 5 et 7)]. Au contraire, les rejets carbonatés (flottants), où la proportion des grains phosphatés est moindre, sont constitués principalement d'agrégats dolomitiques carbonatés fortement développés. Ce qui implique que ces types des réactifs favorise bien la flottation des grains fins.

D'autre part, les concentrés de phosphate (coulants) obtenus, particulièrement à partir des réactifs de type (R3 et R4) sont marqués par une forte proportion de grains de phosphates et une exogangue beaucoup moins développée. Ceci se traduit par une surface des grains de phosphates parfaitement propre et bien dégagée de l'exogangue (photos 4 et 5 (planche16) et 4 et 6 (planche18)). Au contraire, les rejets carbonatés (flottants), où la proportion des grains phosphatés est moindre, sont constitués principalement d'agrégats dolomitiques carbonatés fortement développés (photos 3 et 6 (planche 16), 5 (planche 17)).

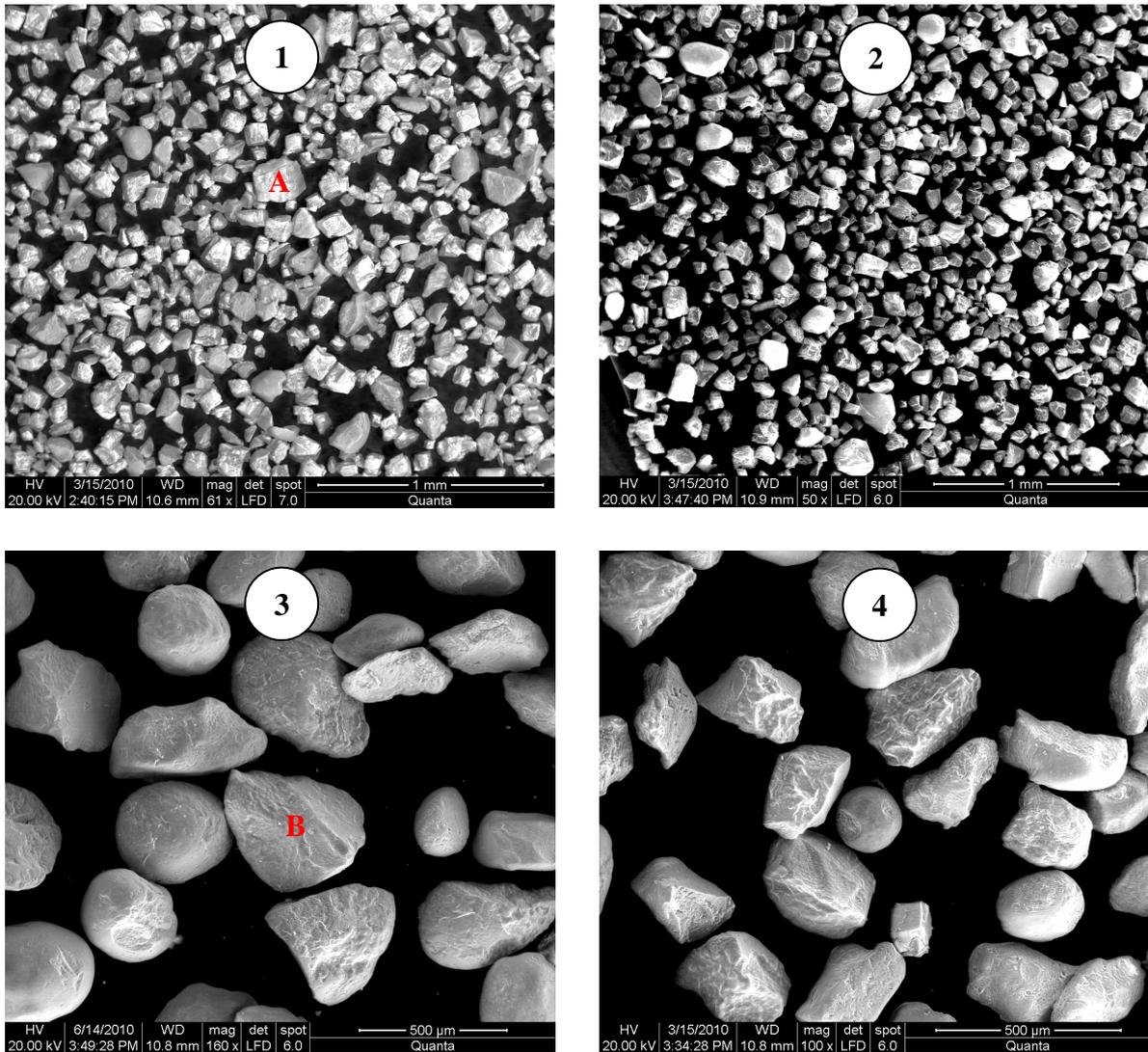


Figure V.12 : Micrographies au MEB des produits de flottation de phosphate des deux classes obtenu avec les réactifs du type R1

PHOTO	INTERPRETATION
Photo 01	Concentré de phosphate de la classe fine R1
Photo 02	Rejet carbonaté de la classe fine R1
Photo 03	Concentré de phosphate de la classe grossière R1
Photo 04	Rejet carbonaté de la classe grossière R2

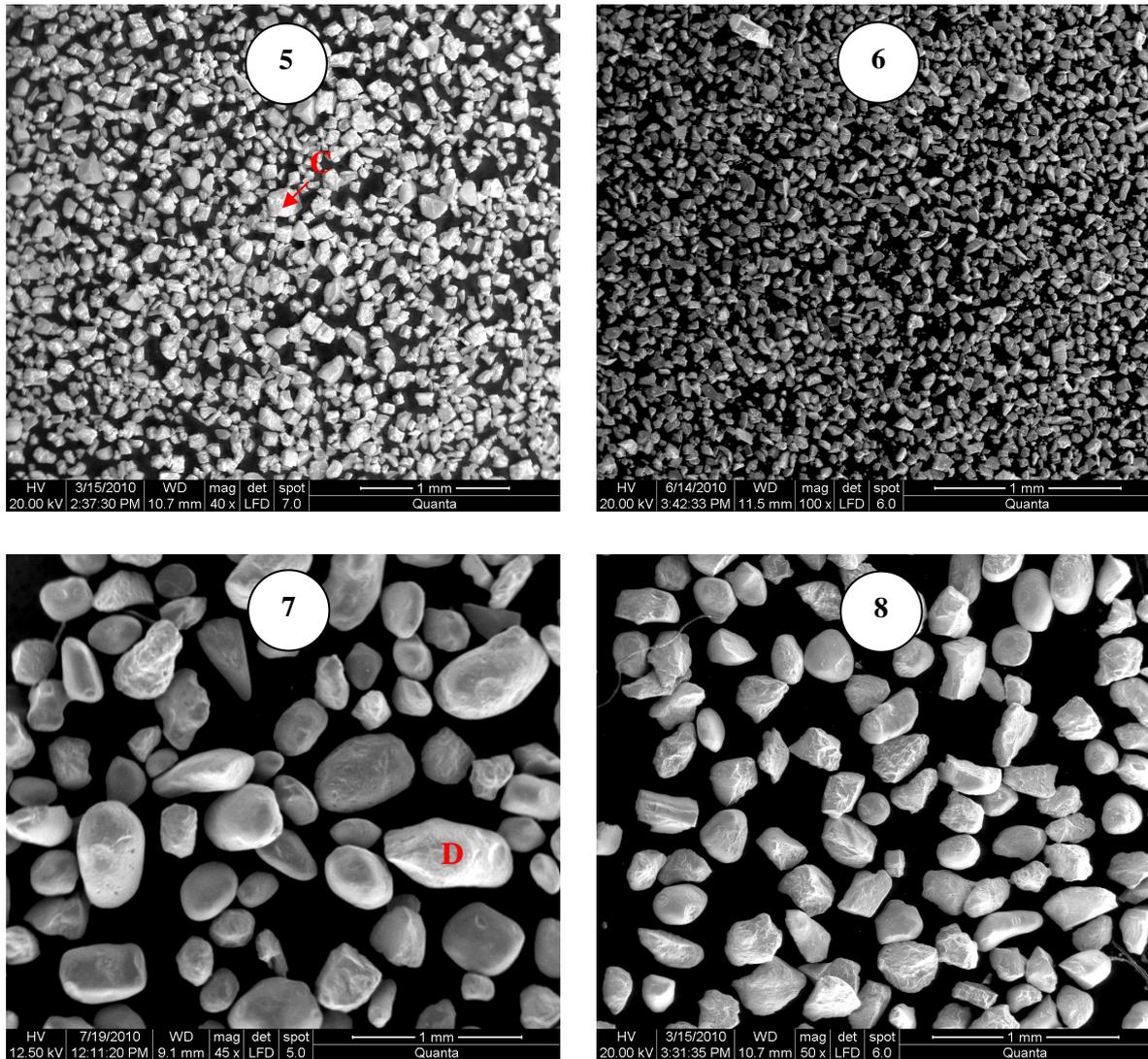


Figure V.13 : Micrographies au MEB des produits de flottation de phosphate des deux classes obtenu avec les réactifs du type R2

PHOTO	INTERPRETATION
Photo 05	Concentré de phosphate de la classe fine obtenu par R2
Photo 06	Rejet carbonaté de la classe fine obtenu par R2
Photo 07	Concentré de phosphate de la classe grossière obtenu par R2
Photo 08	Rejet carbonaté de la classe grossière obtenu par R2

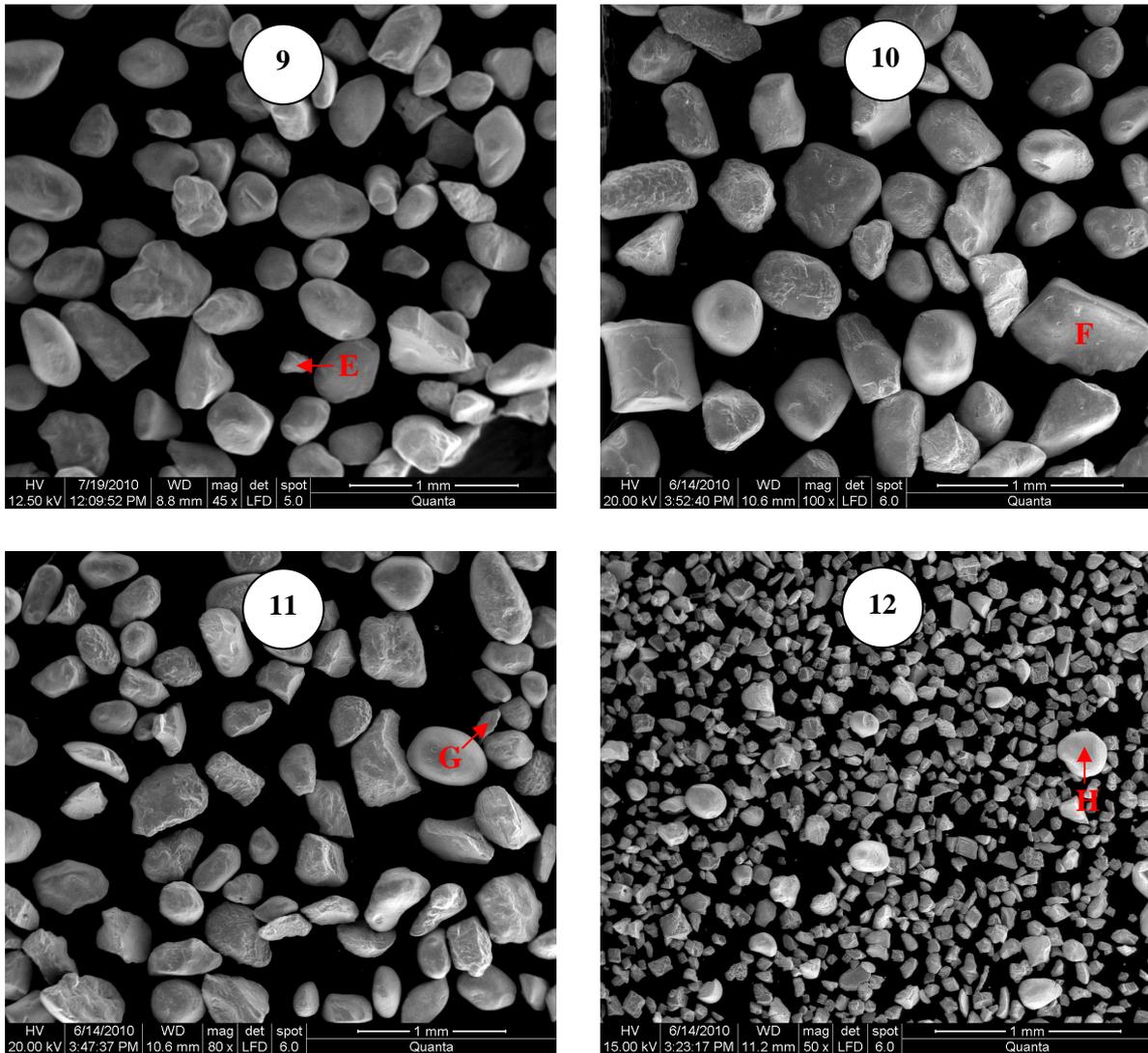


Figure V.14 : Micrographies au MEB des produits de flottation de phosphate obtenu avec les réactifs du type R3 et R4

PHOTO	INTERPRETATION
Photo 09	Rejet carbonaté de la classe grossière R3
Photo 10	Concentré de phosphate de la classe grossière R3
Photo 11	Concentré de phosphate de la classe grossière R4
Photo 12	Concentré de phosphate de la classe fine R4

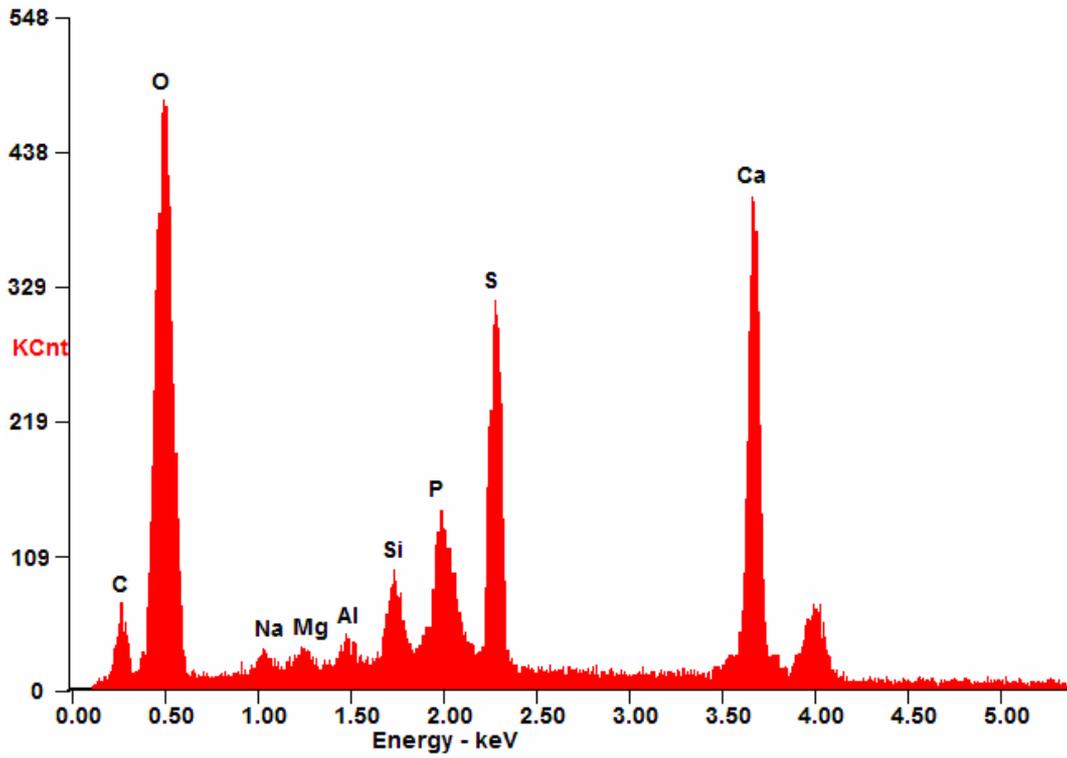


Figure IV.15 : Spectre EDX-01 des grains de gypses de la micrographie de la figure V.12, image 1 (grain A)

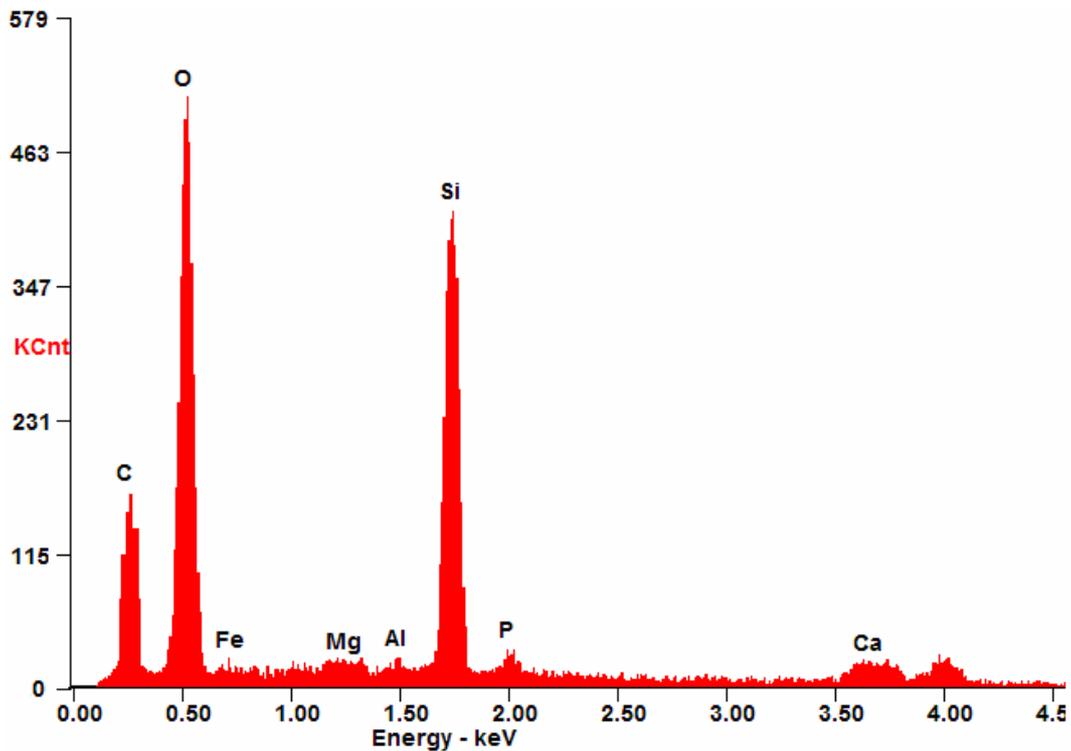


Figure IV.16 : Spectre EDX-02 de la gangue silicatée (quartz) de la micrographie de la figure V.12, image 3 (grain B)

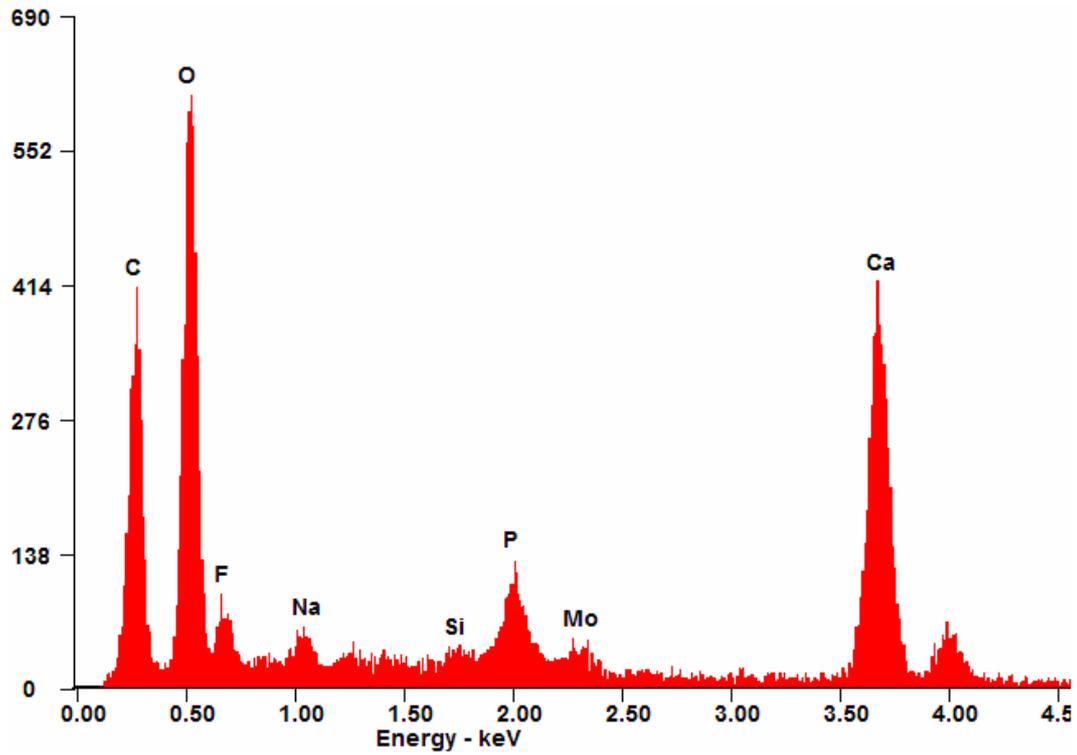


Figure IV.17 : Spectre EDX-03 des grains de calcite de la micrographie de la figure V.13, image 5 (grain C)

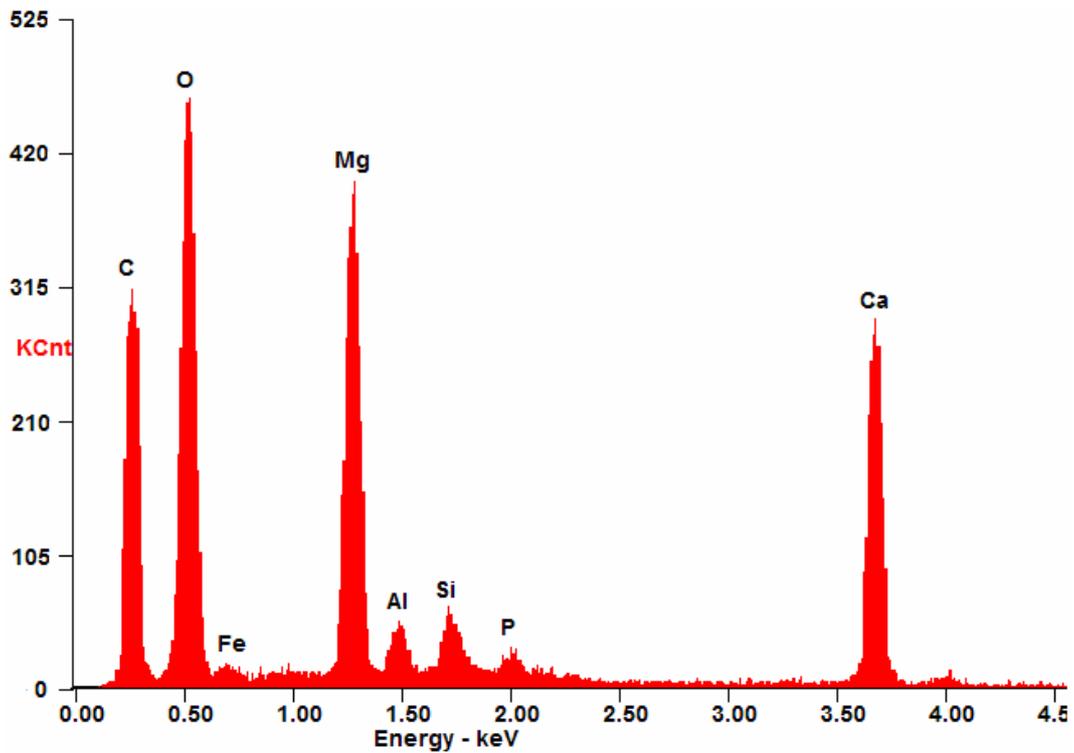


Figure IV.18 : Spectre EDX-04 de la gangue dolomitique de la micrographie de la figure V.13, image 7 (grain D)

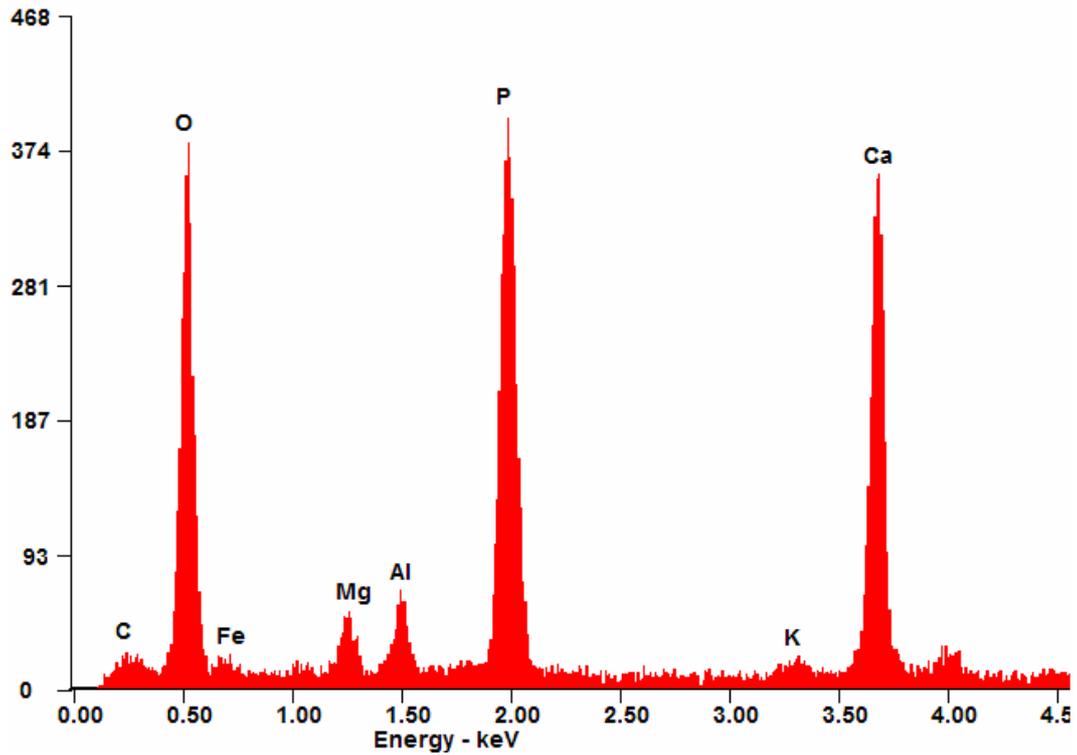


Figure IV.19 : Spectre EDX-05 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 9 (grain E)

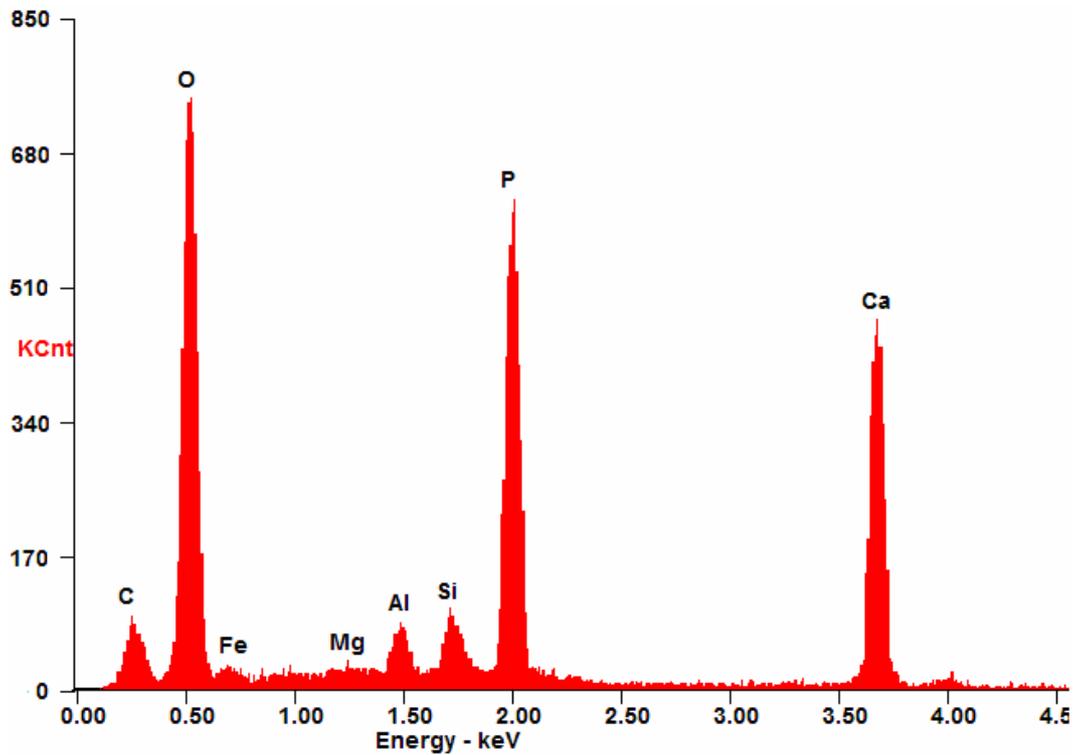


Figure IV.20 : Spectre EDX-06 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 10 (grain F)

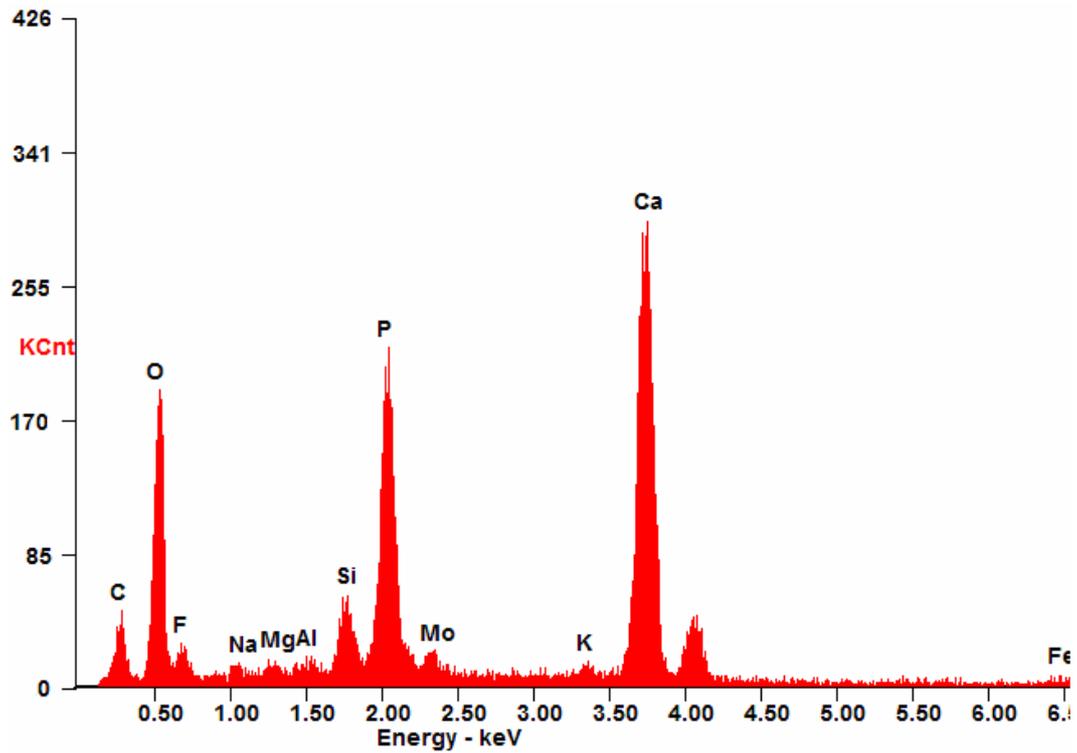


Figure IV.21 : Spectre EDX-07 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 11 (grain G)

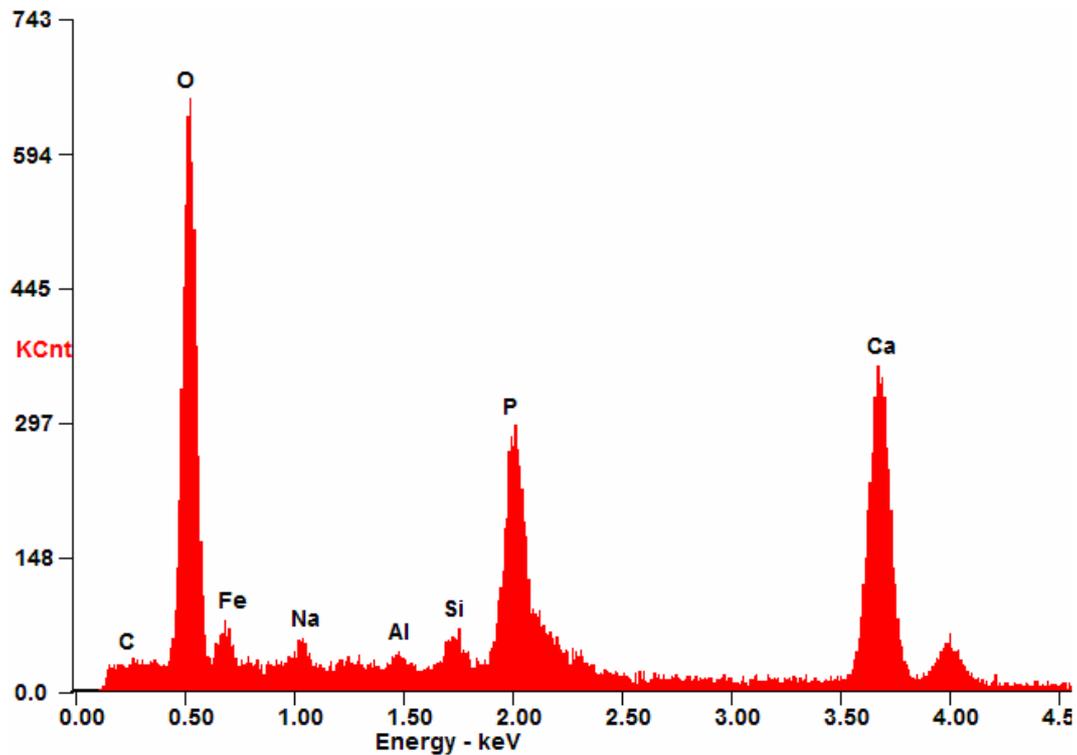


Figure IV.22 : Spectre EDX-08 des particules phosphatées de la micrographie de la figure V.14, image 12 (grain H)

V.3.3. ANALYSE SPECTROMETRIE INFRAROUGE (IR)

L'analyse par spectrométrie infrarouge a été réalisée par la technique des pastilles de KBr (97% de KBr et 3% d'échantillon), à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge de marque IRAffinity-1 SCHIMADZU 8300, cette analyse a été effectuée au laboratoire d'analyses de l'Université de Béjaia.

Les analyses infrarouge sont effectuées sur les produits de flottation (coulant et flottant), préalablement broyés (< 100 μ m), dans le but d'appréhender l'évolution des phases minérales déprimées et flottées, en relation avec les collecteurs utilisés. Les spectres infrarouges obtenus (figures V.23 à V.30) font apparaître des bandes principales attribuées aux éléments phosphatés et aux carbonates en particulier :

- Des bandes large d'une forte intensité dans le coulant que dans le flottant attribuable aux ions PO_4^{3-} , pics observés à 1043.88 cm^{-1} (très forte) et 473.72 cm^{-1} (faible);
- Des pics intenses observés à 1432 cm^{-1} (fort) et 862 cm^{-1} (faible) caractéristiques de l'ion CO_3^{2-} apatitique, sont beaucoup plus intenses dans le cas des produits coulants et faible dans le cas des flottants.
- Un pic à 1650.16 cm^{-1} (faible), caractéristiques des carbonates en endogangue, est plus intense dans les coulants que dans les flottants;
- Une large bande à 3432.85 cm^{-1} (forte) attribuée à l'élongation symétrique de la molécule d'eau (caractéristique du groupement OH), plus importante dans le coulant que dans le flottant;
- Deux épaulements bien distincts, un à 861.85 cm^{-1} (moyenne) attribué à la liaison P-O-C et l'autre à 1632.09 cm^{-1} (faible) correspond au groupement C=C ;
- Un faible pic à 2916.84 cm^{-1} correspondant à $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2$, 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 coulants que dans les flottants.

Le pic qui caractérisé le groupement OH (3432.85 cm^{-1}), son intensité est relativement importante dans les concentrés phosphatés que dans les rejets carbonatés. Ceci est lié soit à l'eau de constitution sous différentes formes minéralogiques ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ou alors à la présence l'hydroxylapatite en forte proportion.

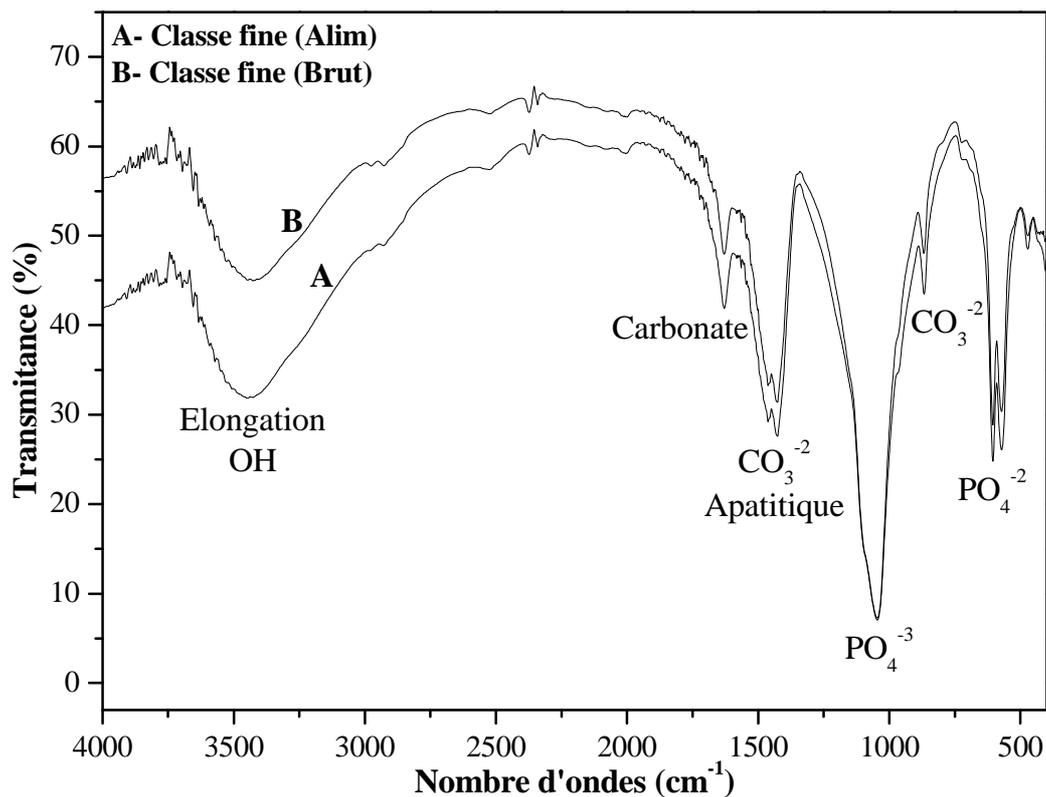


Figure V.23 : Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe fine

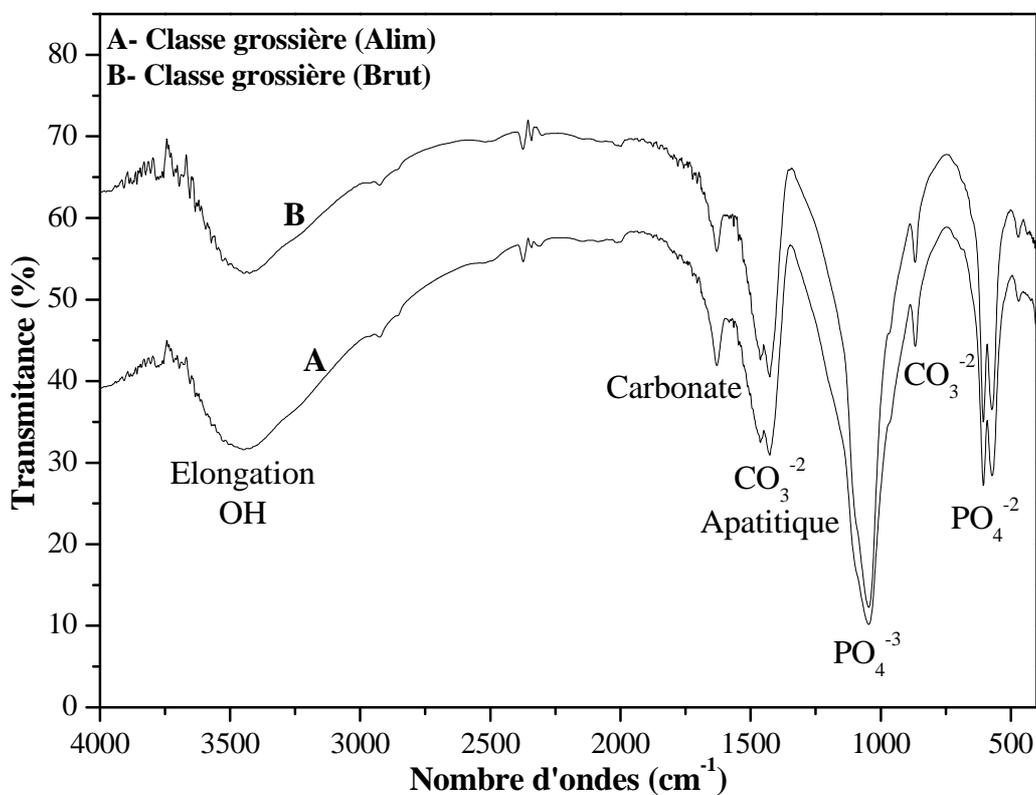


Figure V.24 : Spectre infrarouge de l'alimentation flottation et le brut de la classe grossière

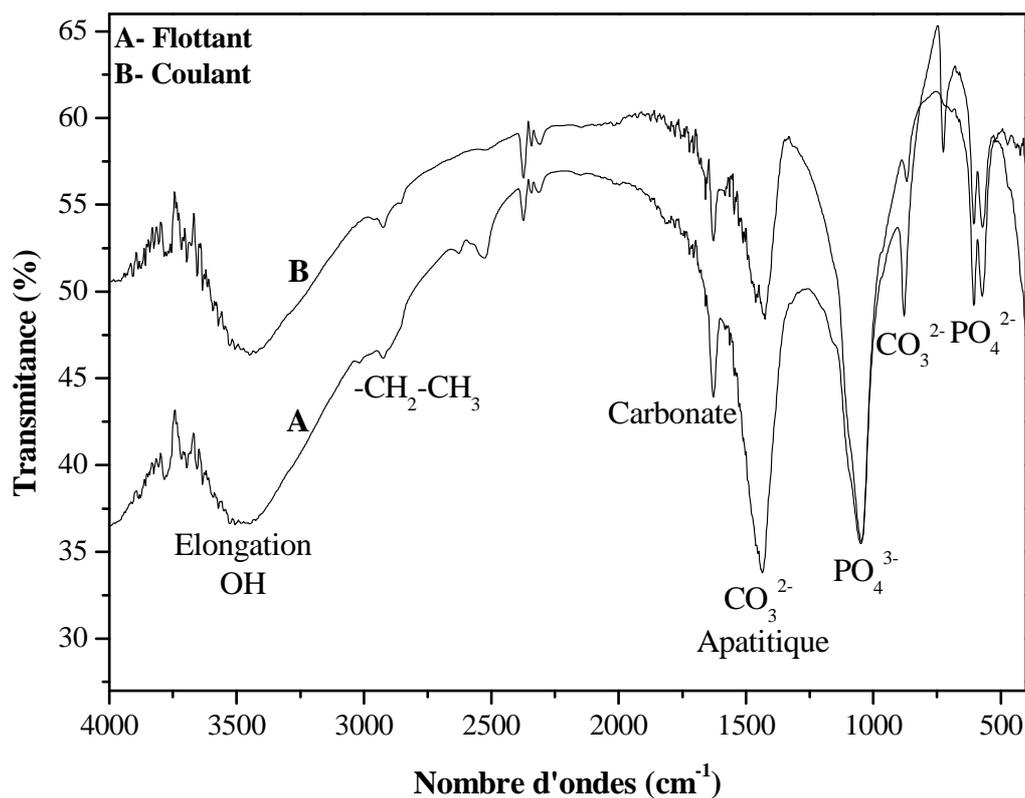


Figure V.25 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R1 (classe fine)

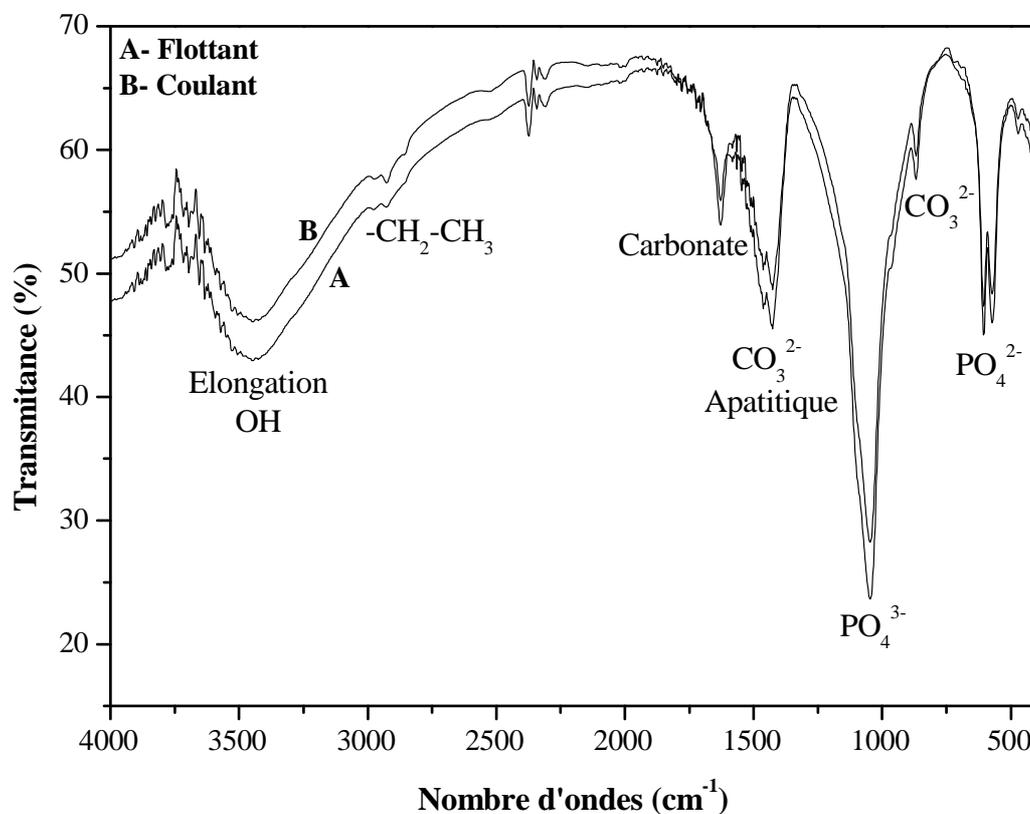


Figure V.26 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R1 (classe grossière)

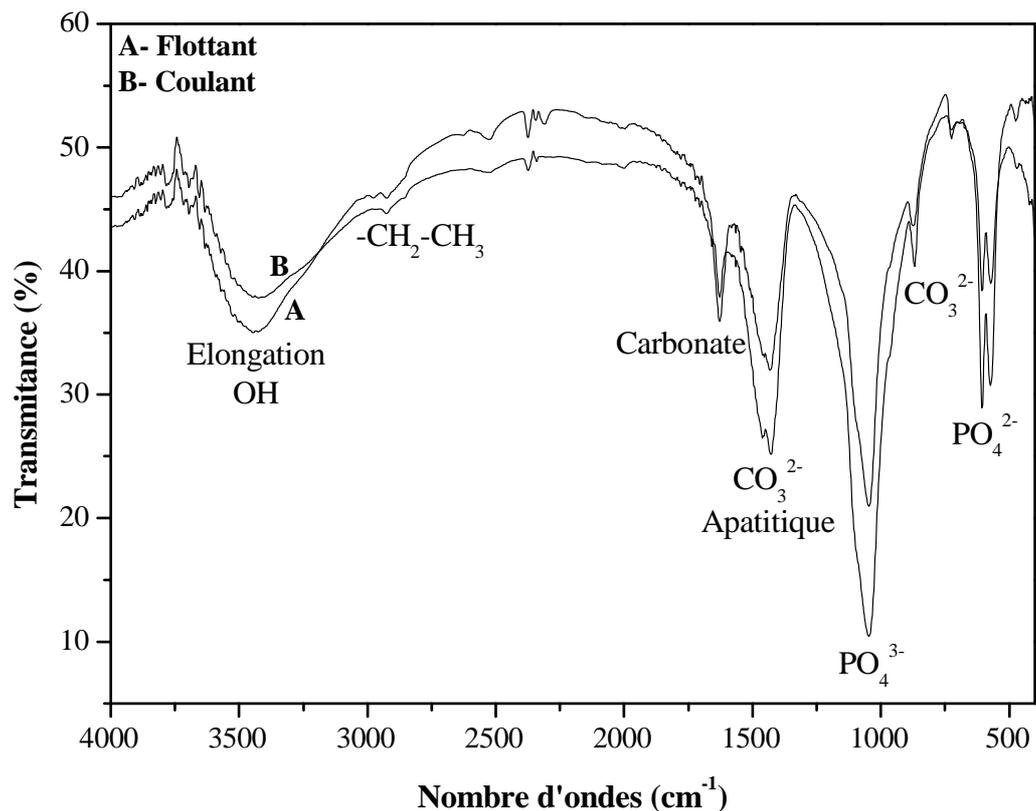


Figure V.27 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R2 (classe fine)

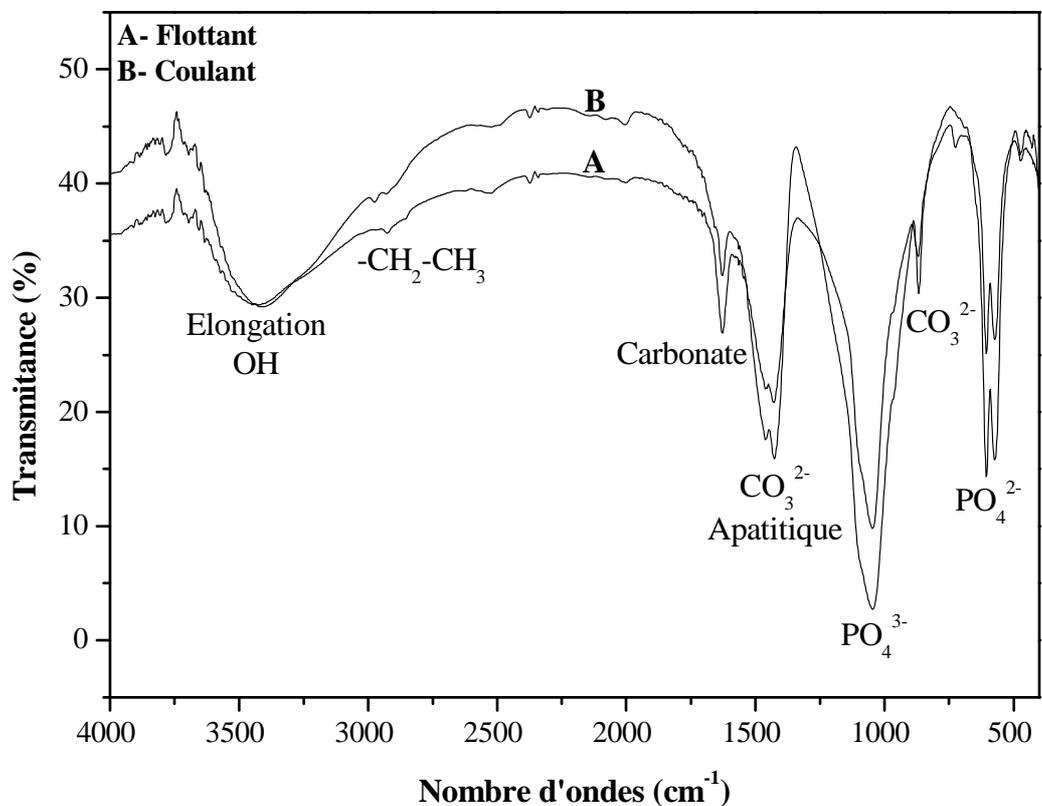


Figure V.28 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R2 (classe grossière)

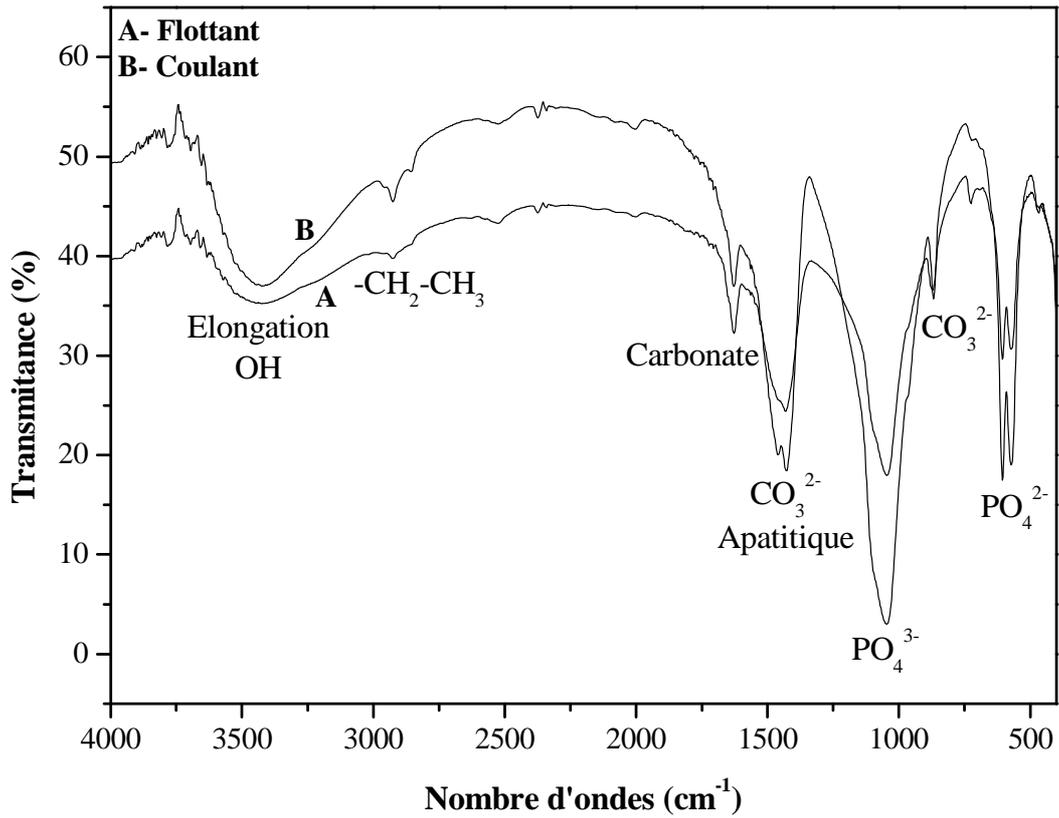


Figure V.29 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R3 (classe fine)

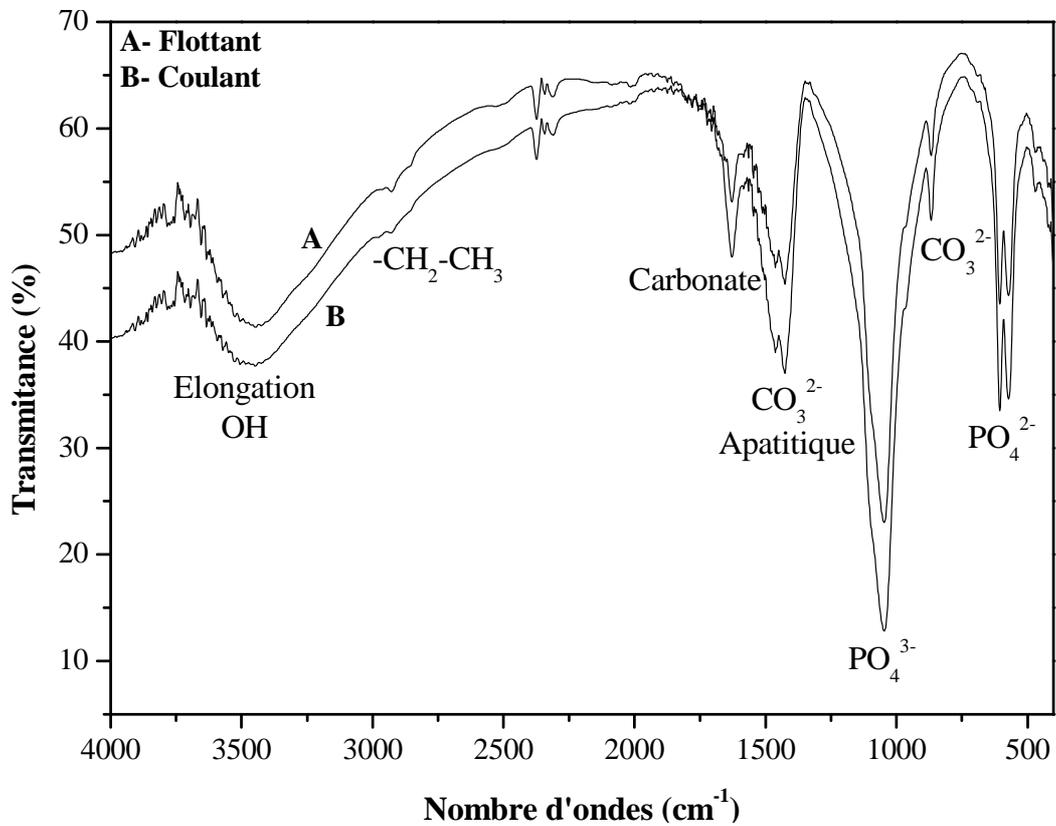


Figure V.30 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R3 (classe grossière)

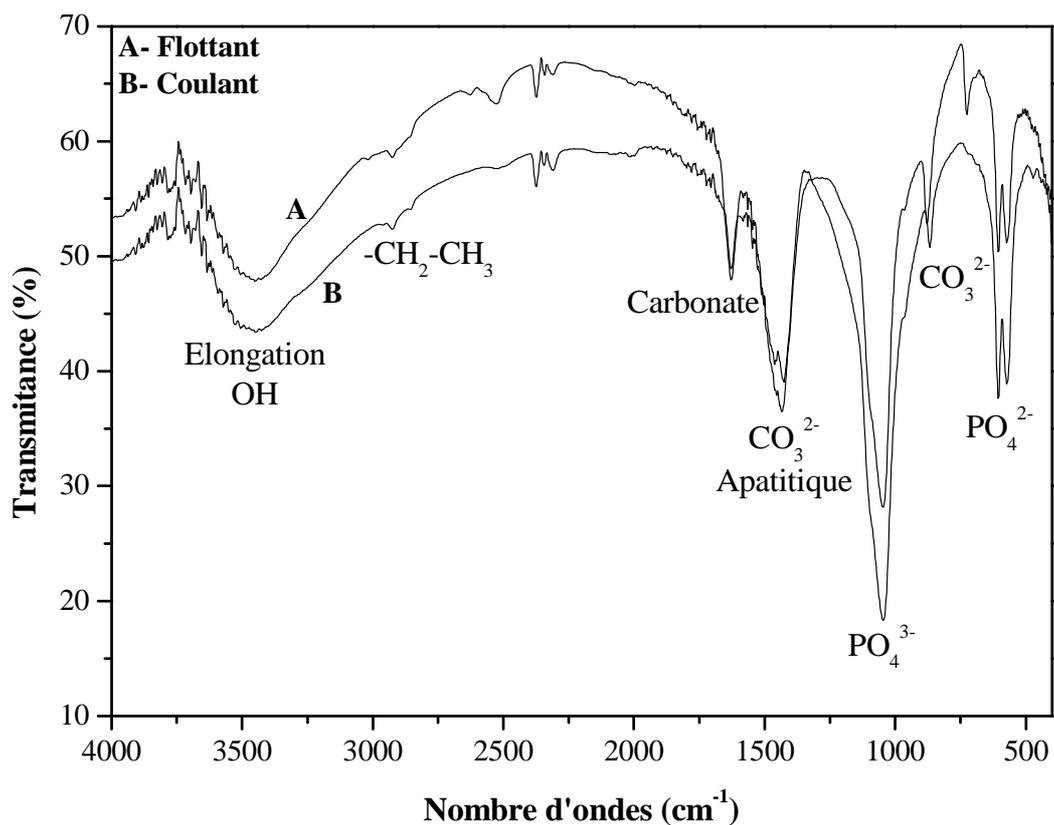


Figure V.31 : Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R4 (classe fine)

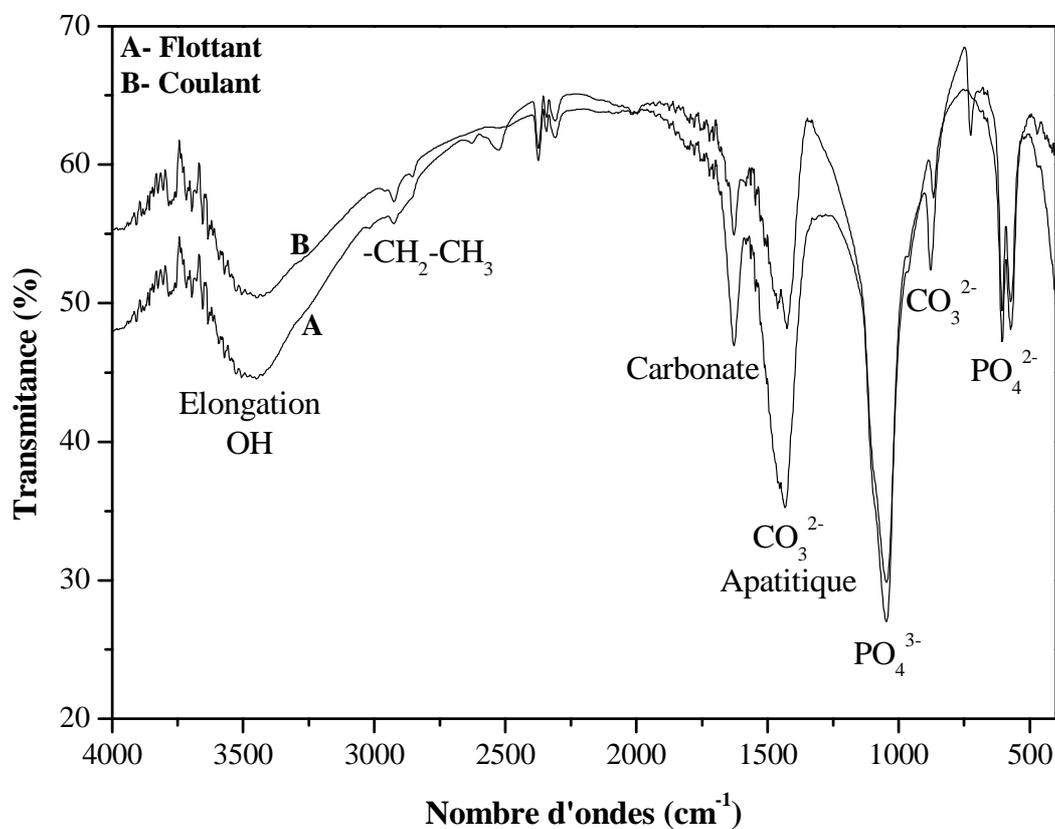


Figure V.32: Spectre infrarouge des produits de flottation (coulant et flottant) obtenus à partir du R4 (classe grossière)

V.3.4. ANALYSE THERMIQUE

Le comportement thermique des produits de flottation a été étudié par thermogravimétrie (ATG). Il permettra d'une part, de suivre l'évolution du système carbonates - phosphates en fonction du type de réactifs utilisés et d'autre part, déterminer la nature, endothermique ou exothermique, des différentes transformations lors d'un traitement thermique. L'étude a été appliquée sur des échantillons produits de flottation (flottants et coulants), finement broyés (< 100 µm).

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un thermogravimètre de marque SETARAM TGA 92, sous courant d'air permanent dont le débit était de 50 ml/mn. Les courbes thermogravimétriques obtenues entre la température ambiante et 830 °C, avec une montée de 10°C/mn, présentent toutes le même profil et permettent de déterminer trois pertes de masse successives. Si les pertes correspondant au départ de l'eau d'humidité et à la décomposition de la matière organique sont très semblables quel que soit l'échantillon étudié (< 1%), de très nettes différences apparaissent pour les phénomènes de décarbonatation. On s'est particulièrement intéressés à la perte la plus importante, observée entre 550 °C et 850 °C, correspondant à la décarbonatation de l'exogangue et de l'endogangue et à la libération de CO₂ apatitique.

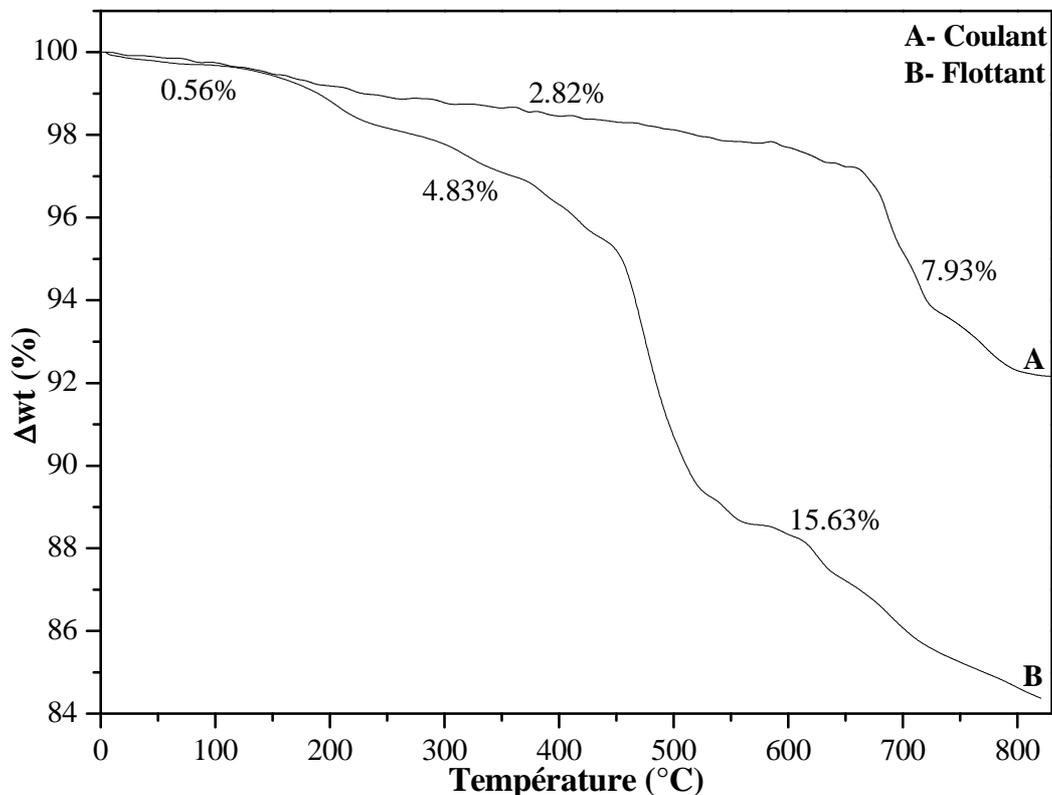


Figure V.33 : Thermogrammes ATG des produits de flottation, obtenus avec le réactif R4 (classe fine)

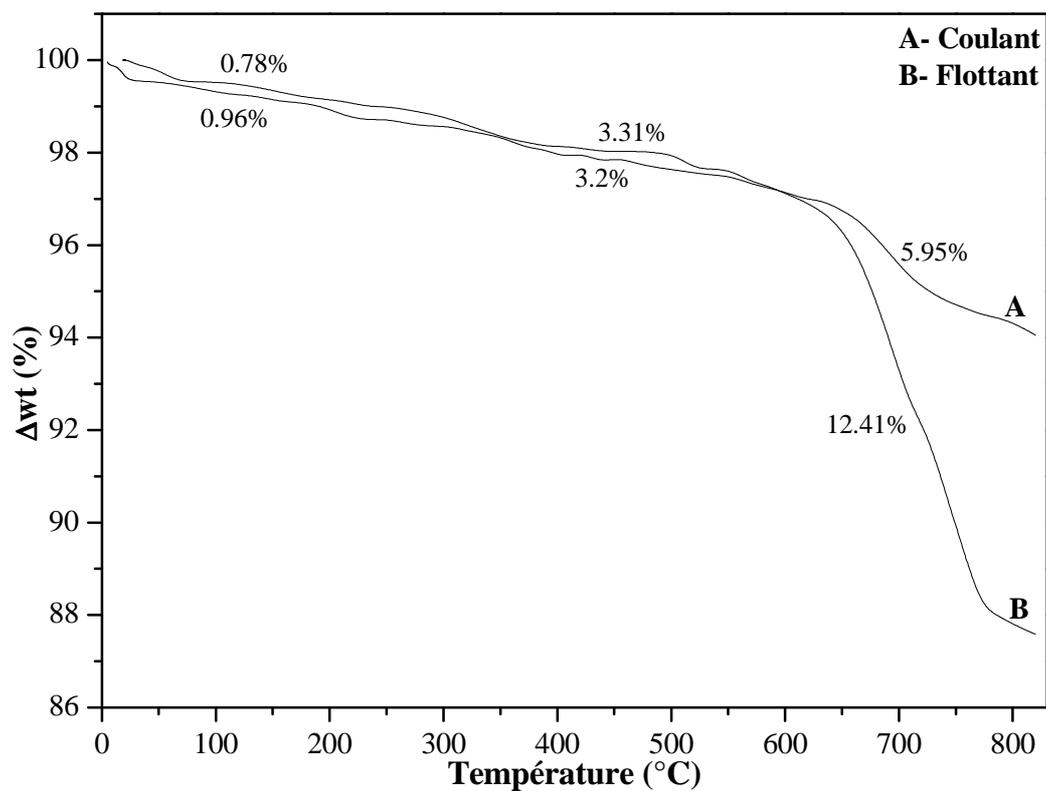


Figure V.34 : Thermogrammes ATG des produits de flottation, obtenus avec le réactif R4 (classe grossière)

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre étude a porté sur la valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse.

La caractérisation physico-chimique et thermique (DRX, IR, MEB, BET, ATG-ATD) 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 ainsi que la mise au point d'un organigramme de traitement, visant à fournir un concentré de phosphate de meilleure qualité.

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

Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage obtenus pour le minerai de phosphate brut ont montré que la majeure partie de la masse globale de l'échantillon étudié (plus de 50%) est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 125 à 500 µm. Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés. La classe granulométrique la plus pondérale est 125-250µm. Elle représente 32.7% en poids du tout-venant.

L'étude minéralogique du minerai, effectuée par diffraction des rayons X (XRD) a porté sur le phosphate brut, les classes granulométriques fine et grossière ainsi que les rejets. Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence des minéraux principalement recherchés à savoir :

- Le carbonate hydroxylapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ comme minéral principal ;
- La dolomite, la fluorapatite, le carbonate fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ en grande quantité, bien exprimée minéralogiquement.
- Une faible quantité en calcite, quartz et argile bien exprimée minéralogiquement.

Le comportement thermique des minerais étudiés a révélé des différences importantes concernant les quantités et les domaines de température liés aux carbonates. Le CO_2 apatitique est déjà affecté vers 620-900 °C. Les pertes de masses liées à ces carbonates sont beaucoup plus prononcées dans ce minerai. L'analyse thermique différentielle ATG a mis en évidence des pics endothermiques (observés entre 100-150°C), attribués respectivement aux réactions

de vaporisation de l'eau d'humidité et aux réactions de décarbonatations de l'exogangue. Le pic exothermique, enregistré entre 350°C et 550°C, est lié aux réactions de combustion des matières organiques.

Les résultats par microscopie électronique à balayage (MEB) confirment la prédominance des éléments phosphatés, de la dolomite, du quartz, de la calcite, du microcline et parfois des argiles et du gypse. Nous avons observé des éléments phosphatés sous un aspect très varié à dominance coprolithes et oolithes. Les grains phosphatés, de formes arrondie, cylindrique à ovoïde, sont faiblement remaniés. L'exogangue est dominée par des agrégats dolomitiques, englobant des éléments phosphatés fins, et par d'autres minéraux accessoires tels que le quartz, les gypses, la calcite, le microcline et les argiles.

Sur le plan granulométrique, le classement dimensionnel effectué par tamisage a révélé que la majeure partie de la masse globale des minerais bruts est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 0.125 à 0.250 mm : 32.71 %. Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés (classe des arénites).

Les phases minérales identifiées par diffraction des rayons X sont principalement : les apatites à taux variable de substitution en F, OH et CO_3^{2-} , la dolomite ainsi que d'autres minéraux en faible quantité tels que le quartz, la calcite et les silicates.

L'analyse par spectrométrie infrarouge a révélé des bandes principales attribuées aux vibrations d'allongement de groupement hydroxyle OH (3432.85 cm^{-1}), aux carbonates (862 cm^{-1} et 1432 cm^{-1}) et aux phosphates (1043.88 cm^{-1} très forte et 473.72 cm^{-1} faible), aux carbonates (1650.16 cm^{-1}), caractéristiques des carbonates de l'endogangue. L'intensité des pics caractéristiques des phosphates et des carbonates varie en fonction du développement du ciment carbonaté.

La mesure de surface spécifique par la technique B.E.T a été effectuée sur l'échantillon brut. Le résultat obtenu pour le phosphate de Kef Es Sennoun est de $18\text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur est liée essentiellement à la faible proportion des grains fins (la proportion de grains fins ($<100\text{ }\mu\text{m}$) estimée à environ 15% en poids du tout-venant).

Les résultats des essais de flottation inverse obtenus pour les deux échantillons de phosphates étudiés représentant les classes fine et grossière ainsi que les taux pondéraux de récupération en phosphates déprimés et en carbonates flottés pour chaque réactifs ont montré que les rendements en éléments flottés sont relativement élevés aussi bien pour les classes fines que pour les grossières. Le meilleur réactif qui donne un rendement élevé est R4 avec 79.84%. Par contre les rendements obtenus à partir des deux réactifs R2 et R3 sont 75.21% et

72.51% respectivement. L'utilisation du réactif R1 a donné un rendement faible de 70.75%. Ceci démontre bien le développement de la gangue dolomitique et siliceuse dans la fraction granulométrique -250+40 μ m.

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 d'analyse minéralogique représentés sur les diffractogrammes, ont montré 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 analyses infrarouges effectuées sur les produits de flottation (coulant et flottant), dans le but d'appréhender l'évolution des phases minérales déprimées et flottées, en relation avec les collecteurs utilisés. font apparaître des bandes principales attribuées aux éléments phosphatés et aux carbonates.

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 coulants que dans les flottants.

Les analyses thermogravimétriques (ATG), les courbes thermogravimétriques obtenues entre la température ambiante et 830 °C, ont montré le même profil et permettent de déterminer trois pertes de masse successives. Si les pertes correspondant au départ de l'eau d'humidité et à la décomposition de la matière organique sont très semblables quel que soit l'échantillon étudié (< 1%), de très nettes différences apparaissent pour les phénomènes de décarbonatation. On s'est particulièrement intéressés à la perte la plus importante, observée entre 550 °C et 850 °C, correspondant à la décarbonatation de l'exogangue et de l'endogangue et à la libération de CO_2 apatitique.

PERSPECTIVE

On perspective on propose :

- Optimisation des paramètres de la flottation tel que : la qualité et la quantité des réactifs, le pH, taux du solide, la taille du bulle d'air, la vitesse d'agitation ; le temps de résidence de la pulpe, la taille des particules, etc.....
- Etude de l'influence de la granulométrie sur le rendement de séparation du système carbonate-phosphate ;
- Modélisation et simulation du procédé de flottation de minerais de phosphate ;
- Essais de flottation de minerais de phosphate à plusieurs étages.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] **François TURGEON**, Optimisation d'un procédé de flottation en colonne à des fins environnementales pour la récupération de particules fines et ultrafines de chalcopirite, Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du QUEBEC (INRS Géo-Ressources), 2001.
- [02] **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.
- [03] **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.
- [04] **Gilles BARBERY**, Séparation par flottation (Mécanismes et réactifs), Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Technique de l'ingénieur A 5 350 (p. 1-16), France.
- [05] **VINCENT SARROT**, Capture de fines particules par des inclusions fluides, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Septembre 2006.
- [06] **P. BLAZY**, La valorisation des Minerais. Presses Universitaires de France 1970, 416.
- [07] **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.
- [08] **J.M. CASES, D. CANET, N. DOERLER et J.E. POIRIER**, Adsorption at the gas-solid and solid-liquid interface, Elsevier Publishers Amsterdam 1982 p. 21.
- [09] **J.M. CASES et F. VILLIERAS**, Thermodynamic Model of Ionic and Non ionic Surfactant Adsorption. Abstraction on heterogenous Surfaces. American Chemical Society 1992 pp. 1251-1264.
- [10] **P. LEVITZ, H. VAN DAMME et D. KERAVIS**, Solid-Liquid interaction in porous media. Cases J.M. Technip Publisher Paris 1985 p. 473.
- [11] **J.M. CASES, N. DOERLER et M. FRANÇOIS**, Influence of different types of fine grinding on structural and superficial properties of minerals. XVth Int. Miner. Proc. Cong. Elsevier Science Publishers B.V, pp. 1477-1487. Amsterdam CANNES, juin 1985.
- [12] **D.W. FUERSTENAU et S. RAGHAVAN**, Some aspects of the Thermodynamics in Flotation. Fuerstenau M.C. AIME Publisher New York 1976 p. 21.

- [13] **J.M. CASES, P. LEVITZ, J.E. POIRIER et H. VAN DAMME**, Adsorption of ionic and non ionic surfactants on mineral solids from aqueous solutions. In: *Advances in Mineral Processing*. Somasundaran P. SME Publisher Littleton 1986 pp. 171-188.
- [14] **K.H. RAO, J.M. CASES et K.S.E. FORSSBERG**, Mechanism of oleate interaction on salt type Minerals. Part IV. Adsorption, electrokinetic and diffuse reluctance FT-IR studies of natural fluorite in the presence of sodium oleate. *J. Colloid Interface Sci.* 145 1991 p. 314.
- [15] **Ph. JACQUIER**, Études physicochimiques d'un système phosphate-solutions aqueuses : application à la flottation d'un minerai de phosphate sédimentaire à gangue carbonatée. Thèse de Doctorat, Nancy 1982.
- [16] **R. SIVAMOCHAN**, The problem of recovering very fine particles in mineral processing. A review. *Int. J. Min. Proc.* 28 (3/4) 1990.
- [17] **H.S. HANNA**, Adsorption of Anionic Surfactants on Precipitated CaCO₃ and calcite. 4th Arab. Chem. Conference National Research Center Cairo, 1975 14 p.
- [18] **M.C. FUERSTENAU et J.D. MILLER**, The Role of the Hydrocarbon Chain in Anionic Flotation of Calcite. *Trans AIME* vol. 238 no 2 1967 pp. 153-160.
- [19] **P. SOMASUNDARAN et G.E. AGAR**, Further Streaming Potential Studies on Apatite in Inorganic Electrolytes. *Trans SME/AIME* vol. 252 1972 pp. 348-352.
- [20] **TAGGART**, Handbook of mineral dressing. New York Mc Graw-Hill 1954, 12 pp. 42-46.
- [21] **V.J. KLASSEN et V.A. MOKROUSEV**, An introduction to the Theory of Flotation. London Butterworths 1973.
- [22] **J.M. CASES, G. GOUJON et S. SMANI**, Adsorption of N. Alkylamine Chlorides on Heterogenous Surfaces. *Advances in Interfacial Phenomena of Particulate Solution/Gas Systems, Application to Flotation Research*. SOMASUNDARAN (P.) and GRIEVES (R.B.) AICHE Symposium Series vol. 71 no 150 1975 pp. 100-109.
- [23] **H. SCHUBERT et W. SCHNEIDER**, Über die wirkungsweise unpolarer und nichtionogener polar – unpolarer zusatzstoffe bei den flotation. *Proc. IX IMPC Prag* 1970 vol. 1 pp. 189-196.
- [24] **J.M. KRAUSE**, Alkenylbernsteinsäurehalbester- Flotationssammler für apatit. In : *Tagungsband Kolloquium 8 : Sortieren von Abfällen und mineralischer Rohstoffe. XL VI. Berg-und Hüttenmännischer Tag, 14-17 juin 1995 Freiberg.*
- [25] **K.H. RAO et K.S.E. FORSBERG**, Solution chemistry of mixed cationic/anionic collectors and flotation separation of feldspar from quartz. *Proc. XVIII IMPC Sydney* 1993, vol. 4 pp. 837-844.

- [26] **Z.CHENG, W.LU, J.TANG et B.SUN**, Study on the separation of silicate minerals from quartz with feldspar. Proc. XIX IPMC San Francisco 1995 vol. 3 pp. 263-266.
- [27] **C. HELBIG et H. BALDAUF**, Studies on efficiency and adsorption mechanism of mixtures of anionic and cationic reagents in flotation. Proceedings of the XX IMPC Aachen 21-26 sept. 1997 vol. 3 pp. 331-342.
- [28] **D.J. BRADSHAW et C.T. O'CONNOR**, The flotation of pyrite using mixtures of dithiocarbamates and other collectors. Miner. Eng. 7, 5-6 1994 pp. 681-690.
- [29] **T. WAKAMATSU et Y. NUMATA, P. SUMASUNDARAN**, Fundamental study on the flotation of minerals using two kinds of collectors. Fine particle processing 1979 pp. 787-801.
- [30] **R.H. YOON et C.I. BASILIO**, Adsorption of thiol collectors on sulphide minerals and precious metals – a new perspective. Proceedings of the XVIII IMPC Sydney 1993 pp. 611-617.
- [31] **P. BLAZY, R. HOUOT, R. JOUSSEMET et J. TRACEZ**, Procédé d'enrichissement par flottation de minerais à gangue carbonatée et/ou silicate par des réactifs amphotères. Pat 81/00052 (1/5/1981), French.
- [32] **D.W. FUERSTENAU, F. SOTILLO et A. VALDIESO**, Sulfidization and Flotation Behavior of Anglesite, Cerusite and Galena. Proc. XVth Int. Min. Proc. Cong. Cannes 1985, pp. 74-86.
- [33] **A.M. GAUDIN**, Flotation. Mc Graw-Hill New York 1957 Chapter 9.
- [34] **J. LEKKI et J. LASKOWSKI**, A new concept of frothing in flotation systems and general classification of flotation frothers. Proc. 11th Int. Min. Proc. Cong. Cagliari 1975 p. 427.
- [35] **W.F. RIGGS, D.MALHOTRA et W.F.RIGGS SME**, Frothers : an operator's guide. Chemical Reagents Mineral Industry Inc. Littleton 113 1986.
- [36] **N.MALEK née BENABDESLAM Nouara**, Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement, Mémoire magister, Université de Béjaïa, 2001.
- [37] **N. MALEK née N. BENABDESLAM**, Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement, Thèse doctorat, Université de Béjaïa, 2007.
- [38] **T.IKHLEF**, Production d'acide phosphorique à partir des produits marchands des phosphates de Djebel Onk, Mémoire de magister, Université de Bejaia, 2002.

- [39] **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.
- [40] **Noureddine BARKA**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, Université IBN ZOHR, Juillet 2008.
- [41] **M. SLANSKY**, Géologie des phosphates, Mémoire du BRGM (1980) p.114.
- [42] **Marjorie BERTOLUS et Mireille DEFRANCESCHI**, Les apatites : des phosphates naturels, Techniques de l'Ingénieur, AF 6 610 p.1-8.
- [43] **Jean Y. SAVARD**, Etude de mise en valeur des rejets de carbonate-apatite de la mine Niobec dans le but d'une utilisation comme engrais en agriculture, Université du Québec a CHICOUTIMI, Mémoire de grade M.Se.A (Géologie), Mars 1981.
- [44] **S. SEBTI, M. ZAHOUILY, H.B. LAZREK**, Les phosphates : nouvelle famille de catalyseurs très performants, Université de Maroc, COVAPHOS II Volume 4 (2006).
- [45] **S. SEBSADJI, K. CHOUICHA, A. BENAÏSSA**, La valorisation du phosphogypse dans le domaine des matériaux pour le bâtiment, Université d'Oran (U.S.T.O.), COVAPHOS II Volume 4 (2006).
- [46] **R. LEENAERTS**, Valorisation des phosphogypses dans les matériaux de construction, Université Catholique de Louvain, COVAPHOS II Volume 4 (2006).
- [47] **Mihai BANU**, Mise en forme d'apatite nanocristallines : céramiques et ciments, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2005.
- [48] **Vacque NDIAYE**, Utilisation des phosphates naturels dans l'alimentation des bovins tropicaux (cas de Sénégal), Thèse doctorat, Université de DAKAR (Sénégal), décembre 1985.
- [49] **H. SERRES et I. BERTAUDIÈRE**, Essais de distributions discontinues de phosphates naturels dans l'alimentation des bovins tropicaux. Rev. élev. méd. vét. pays trop. 1979,32 (4) : 391-399.
- [50] **Laboratoire national d'élevage et de recherches vétérinaires**, Protocole prévisionnel concernant « l'utilisation des phosphates naturels dans l'alimentation des bovins tropicaux », Dakar, 1984. 6 p.
- [51] **I. DIALLO, A. NGOMA et B. DIOP**, Utilisation des B.M.U. comportant trois sources de phosphates naturels (THIES, TAIBA, MATAM) dans un essai de complémentarité destiné à des génisses Gobra en élevage extensif. DAHRA : CRZ, Février 1985.
- [52] **G. POUTHIER et S.M. SMANI**, Quelques aspects de l'enrichissement des minerais de phosphate carbonatés. Rev. Ind. Min., Mines et Carrières, Les Techniques, 1-89, p. 38-47, 1989.

- [53] **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.
- [54] **G. ALPANO, M. CARTA, C. DELFA, M. GHIANI et P. SABA**, La valorisation des rejets de traitement industriel du minerai phosphaté à gangue carbonatée de la mine de Djebel Onk. Minéralurgie, Paris, sept.1983. Rev. Ind. Min., Les Techniques, P.3-84, 169-178, Université de CAGLIARI (ITALIE), 1984.
- [55] **G. DE BELINKO, B. GAUCHERAND, R. SAINT-GUILHEM**, Séminaire sur la valorisation des phosphates minéraux pauvres à gangue carbonatée. Compte rendu du séminaire de Cagliari. Revue de l'industrie minérale « Minéralurgie », pp. 107-124, septembre 1976.
- [56] **A.R. RULE, D.E. KIRBY, D.C. DAHLIN**, Recent advances in beneficiation of western phosphates. Mining Engineering, pp. 37-40, January 1978.
- [57] **Brevet U.K.** 859.155, January 18, 1961.
- [58] **Brevet U.S.** 3.482.688, December 9, 1969.
- [59] **Brevet U.S.** 3.462.016, August 19, 1969.
- [60] **Brevet français** 2.248.870, 29 Octobre 1973.
- [61] **Brevet U.S.** 3.534.854, October, 20, 1970.
- [62] **D.J. JOHNSTON, J. LEJA**, Flottation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution. Transactions of the IMM, pp. C 237-C 242, December 1978.
- [63] **R. HOUOT**, Flottation des minerais oxydés, progrès récents. Industrie minérale, Les Techniques, deuxième partie Phosphate, pp. 368-376, Août-Septembre 1982.
- [64] **J.C. BEZIAT, S.M. SMANI**, Valorisation par flottation des fractions pauvres de minerais de phosphate sédimentaires. Techniques de l'Industrie minérale, Mines et carrières, p. 74-80, 1984.
- [65] **D. MERABET**, Traitement du minerai de phosphate de Djebel Onk (Tébessa) par flottation, Rapport du projet de recherche J0601/80/06, Université de Bejaia, Octobre 2008.
- [66] **J.L. CARDINI, M. LAVE et J.J. PREDALI**, Valorisation de phosphates magnésiens de Floride centrale, Industrie minérale, Les Techniques, Janvier 1984.
- [67] **G. BAUDET, M. LAROUCI, P. MONDI et M. SAVE**, Performance des procédés de flottation par les esters phosphoriques dans le traitement des minerais de phosphate sédimentaire à gangue carbonatée, Rev. Ind. Min., Mines et Carrières, Les Techniques, p. 48-62, 1989.

- [68] **L. MOSTEFAOUI**, L'évaluation des réserves globales du phosphate de Djebel Onk Nord les méthodes géostatiques I.S.T. Université d'Annaba, 1997.
- [69] **P.W. HARBEN**, World distribution of industrial mineral deposits in industrial rocks, Edition A.I.M.M.E, New York, p. 15-31.
- [70] **P.W. HARBEN and M. KUZVART**, Phosphate rock in global geology, Ind. Minerals, Metal. Bull, London, p. 289-303, 1995.
- [71] **J.P.Prian et Ph.Cortial**, Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie), Rapport d'expertise géologique R 36064 FERPHOS-01, BRGM (Direction mines moyens département exploration, France), SOFREMINES (Montsuil-sous-Bois, France), 1993.
- [72] **Gérard DEGOUTTE, Paul ROYET**, Mécanique des sols, édition 2005, France.
- [73] **Jacques DESRUES et Anne-Laure COMBE**, Comportement du sable d'Hostun S28 au triaxial axisymétrique, comparaison avec le sable d'Hostun RF. Université JOSEPH FOURIER, UFR de Physique, 1998.
- [74] **F.GHOMARI, Melle LECHGUEUR**, Science des Matériaux de Construction, Université Abou bekr Belkaid.
- [75] **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.
- [76] **N. BEZZI et al**, Caractérisation physico-chimique du minerai de phosphate de Bled El Hadba – Tebessa. Ann. Chim. Sci. Mat., 26 (6), pp. 5-23, 2001.
- [77] **D. MERABET, N. BENABDESLAM, N. BEZZI, T. IKHLEF, H. ARKOUB**, Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir du gisement de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement, Ann. Chim. Mat., 29 (5), pp.69-85, 2004.
- [78] **N. BEZZI et al**, Valorisation et enrichissement par flottation du minerai de phosphate du gisement de Bled El Hadba (Algérie). Ann. Chim. Sci. Mat., 30 (2), pp.171- 186, 2005.

Manifestations scientifiques

MANIFESTATIONS SCIENTIFIQUES

- **Essais de traitement des minerais de phosphate de Djebel Onk par flottation inverse, 3^{ème} Forum de Béjaia (l'Université et le monde productif),** Université de Béjaia, 29 juin au 02 juillet 2009.
- **Essais de traitement des minerais de phosphate de Djebel Onk par flottation inverse,** 1^{ère} Séminaire International sur l'Industrie Minérale et l'Environnement, Université de Annaba, 3 et 4 Novembre 2009.
- **Enrichissement des minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse,** 1^{ère} Conférence Internationale sur les Mines et la Métallurgie, Université de Annaba, 10-12 Mai 2010.
- **Influence des réactifs de flottation sur le rendement de séparation du système phosphate-carbonates,** 1^{ère} Conférence Internationale sur les Mines et la Métallurgie, Université de Annaba, 10-12 Mai 2010.
- **Caractérisation physico-chimique et minéralogique du minerai de phosphate beige de Kef Es Sennoun du gisement de Djebel Onk (Tébessa),** 4^{ème} Forum de Béjaia (l'Université et le monde productif), Université de Béjaia, 27 au 30 Septembre 2010.
- **Caractérisation des produits de flottation inverse du minerais de phosphate de Djebel Onk (Tébessa) traites par des différents réactifs,** 4^{ème} Forum de Béjaia (l'Université et le monde productif), Université de Béjaia, 27 au 30 Septembre 2010.
- **Caractérisation physico-chimique de phosphate beige du gisement de Djebel Onk (Tébessa) enrichi par flottation inverse,** Les deuxièmes journées nationales du Génie des Procédés, Université Abou-Bakr-Belkaïd de Tlemcen, 03 et 04 Novembre 2010.

Annexes

ANNEXES

Annexe 01 : Position 2θ et l'intensité des pics (1-46) du phosphate brut

N ^o de pic	Distance [Å]	Position 2θ	Intensité (counts)	Intensité (%)
01	8,9222	09,906	204	13,430
02	8,0668	10,959	146	9,612
03	4,0469	21,945	176	11,587
04	3,8639	22,999	172	11,323
05	3,4427	25,858	618	40,685
06	3,1712	28,116	299	19,684
07	3,0437	29,320	323	21,264
08	2,8984	30,825	740	48,716
09	2,8847	30,975	759	49,967
10	2,7922	32,029	1519	100,00
11	2,7669	32,330	1040	68,466
12	2,6937	33,233	854	56,221
13	2,6245	34,136	545	35,879
14	2,5068	35,791	194	12,772
15	2,4090	37,296	185	12,179
16	2,2849	39,403	249	16,392
17	2,2358	40,306	477	31,402
18	2,1966	41,058	255	16,787
19	2,1295	42,413	218	14,352
20	2,0599	43,918	255	16,787
21	2,0141	44,971	288	18,960
22	1,9951	45,423	214	14,088
23	1,9288	47,078	561	36,932
24	1,8779	48,433	386	25,412
25	1,8404	49,486	704	46,346
26	1,8045	50,540	271	17,841
27	1,7896	50,991	477	31,402

Nº de pic	Distance [Å]	Position 2θ	Intensité (counts)	Intensité (%)
28	1,7605	51,894	386	25,411
29	1,7417	52,496	373	24,556
30	1,7234	53,098	484	31,863
31	1,6298	56,409	229	15,076
32	1,6024	57,463	181	11,916
33	1,5687	58,817	185	12,179
34	1,5262	60,623	223	14,681
35	1,4994	61,827	234	15,405
36	1,4611	63,633	329	21,659
37	1,4519	64,084	335	22,054
38	1,4428	64,536	294	19,355
39	1,4193	65,740	255	16,787
40	1,3884	67,395	190	12,508
41	1,3362	70,405	159	10,467
42	1,3025	72,512	204	13,430
43	1,2709	74,619	244	16,063
44	1,2579	75,522	255	16,787
45	1,2309	77,479	305	20,079
46	1,2112	78,984	244	16,063

Annexe 02 : Principes des méthodes d'analyses utilisées

1. Microscope électronique à balayage (M.E.B)

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction « faisceau-incidentmatériau » (en particulier les électrons secondaires) sont transformées en signal électrique. Ce signal module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. L'image est obtenue après le balayage complet de l'écran.

2. 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,

d : distance inter réticulaire

θ : angle de diffraction

RESUME

Les minerais de phosphate à gangue dolomitique de Kef Es Sennoun du gisement de Djebel Onk (Tébessa), datant du Cambrien inférieur, ont été traités par flottation inverse. Ce procédé a été mis au point au Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université de Bejaia dans le but de séparer les éléments phosphatés et les carbonates.

Une caractérisation du minerai de phosphate été réalisée par différentes méthodes d'analyses (DRX, IR, MEB, BET, ATG-ATD, FX), et ce, pour définir un procédé de traitement techniquement et économiquement le plus approprié.

La flottation inverse a été appliquée pour deux principales fractions granulométriques : (-250+40 μ m) et (-500+250 μ m). On s'est particulièrement intéressés à l'influence de certains réactifs de flottation, et de la granulométrie sur les rendements de séparation du système phosphate-carbonate, fondée sur la dépression des éléments phosphatés et la flottation des carbonates.

La procédure expérimentale utilisée se base sur deux volets :

- Une préparation mécanique préalable du tout-venant : concassage, homogénéisation, quartage, tamisage (-500+40 μ m), suivie des opérations d'attrition et de déschlammage.
- Une préparation des réactifs à différentes qualités, suivie d'une opération de mise en pulpe et d'un conditionnement.

Les performances du procédé de flottation inverse utilisé aussi bien en éléments phosphatés déprimés qu'en carbonates flottées sont évaluées par des analyses chimiques, physiques et thermiques par différentes techniques (DRX, IR, MEB, BET, ATG-ATD, FX).

Mots clés : phosphate naturel, flottation inverse, carbonates, impuretés, rejets, réactifs, granulométrie, composition minéralogique et chimique, caractérisation.