

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année : 2016

Faculté des Sciences de la Terre

Département des Mines

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat LMD en Mines

Option : Valorisation et gestion des ressources minérales

Comportement du Kaolin à l'enrichissement par flottation. Cas de la mine de Tamazert - Jijel

Par : **CHOUAFA Mohamed**

Devant le Jury :

Président :	BOUNOUALA Mohamed	Professeur Université Badji Mokhtar Annaba
Rapporteur :	IDRES Abdelaziz	M.C.A Université Badji Mokhtar Annaba
Examineurs :	CHETTIBI Mohamed	Professeur Université Badji Mokhtar Annaba
	OULD HAMOU Malek	M.C.A. ENP EL- Harrach, Alger
	DERAMCHI Karima	M.C.A. ENP EL- Harrach, Alger
Membre Invité :	BOUHEDJA Ahcène	M. C.A Université Badji Mokhtar Annaba

Année : 2016

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mes parents qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenu.

Je tiens tout d'abord à manifester ma plus profonde gratitude et sincère reconnaissance envers mon directeur de thèse en l'occurrence Docteur **Abdelaziz IDRES** pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de thèse de doctorat en Mines. Je le remercie très sincèrement pour son encadrement, son soutien, son aide précieuse et sa confiance sans lesquels ce travail ne sera ce qu'il est.

Au Professeur **Mohamed BOUNOUALA** de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, j'exprime ma gratitude pour ses fructueux conseils et pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de thèse de doctorat.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres du jury : Professeur **Mohamed CHETTIBI**, Docteur **Karima DERAMCHI**, Docteur **Malek OULD HAMOU**, d'avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse de doctorat.

Mes remerciements s'adressent également au **Docteur Ahcène BOUHEDJA** pour m'avoir aidé et permis de découvrir et apprécier un champ d'investigation nouveau pour moi, pour sa confiance, sa disponibilité, sa rigueur scientifique, ses critiques avisées et ses précieux conseils qui m'ont aidé et motivé dans la réalisation de cette thèse.

Mes vifs remerciements à Monsieur **Aissa BENSELHOUB**, doctorant à State Agrarian and Economic University, Dnipropetrovsk, Ukraine pour son aide sa disponibilité et ses conseils.

Je dédie cette thèse de doctorat

A la mémoire de mon père et de mon beau père.

A la santé de ma mère et celle de ma belle mère.

A tous ceux qui œuvrent et combattent pour un
avenir meilleur, pacifique et prospère.

RESUME

Le gisement de kaolin de Tamazert- Jijel est situé à l'Est Algérien, il est formé lors d'un processus d'altération hydrothermale de feldspaths riches en potassium.

Le kaolin, exploité au niveau de la mine, contient principalement des quantités variables d'impuretés telles que l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'anatase (TiO_2). Ces dernières influent négativement sur la qualité du produit marchand. Dans le but d'améliorer la qualité du kaolin, en vue d'être utilisé dans l'industrie du papier, une recherche est réalisée. Son objectif consiste à réduire les impuretés des oxydes de fer et de titane.

Différentes fractions granulométriques de l'échantillon initial sont analysées par DRX. Les résultats obtenus montrent que la composition minéralogique comporte : le quartz, la muscovite, la kaolinite, la dolomite, l'albite et l'orthoclase.

Le kaolin, comme toutes les argiles, possède une dissémination fine des minéraux. La fraction granulométrique inférieure à 45 μm , correspondant à la maille de libération, est retenue pour une purification, d'une part, par attaque chimique avec différents acides de différentes concentrations (acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide acétique), portés à des températures d'ébullition, et d'autre part, par des essais de flottation avec différentes concentrations de collecteur (acide oléique).

Les échantillons de kaolin, traités par les différents acides susmentionnés, sont analysés par la fluorescence des rayons X et par DRX. Les résultats obtenus de l'échantillon traité par acide chlorhydrique montrent que la teneur en oxyde de fer est réduite de 1.65% à 0.85%.

La luminosité de l'échantillon a atteint 90 % sous l'effet de l'attaque par l'acide chlorhydrique de concentration à 2 mol/l et 85 % lors du traitement par flottation.

Mots clés : Tamazert, kaolin, acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide acétique, DRX, FX, flottation.

ABSTRACT

The Tamazert-Jijel kaolin deposit is located in eastern Algeria, It was formed during a process of hydrothermal alteration of feldspars rich in potassium. Kaolin, obtained at the mine, mainly contains varying amounts of impurities such as iron oxide (Fe_2O_3) and anatase (TiO_2). These components negatively affect the quality of the commercial product. This research was performed to improve the quality of kaolin to be used in the paper industry with the goal of reducing the impurities of iron and titanium oxides.

Different sized fractions of the original sample were analyzed by XRD. The results obtained showed that the mineralogical composition is: quartz, muscovite, kaolinite, dolomite, albite and orthoclase.

Kaolin, like all clays, has a thin dissemination of minerals throughout it. After processing kaolin, the particle size fraction of less than $45\mu\text{m}$, corresponding to the liberation mesh size, was retained for purification, in first parts by chemical treatment with different acids of different concentrations (hydrochloric acid, sulfuric acid, acetic acid), and heated to boiling point temperatures, and secondly, by flotation tests with different concentrations of collector (oleic acid)..

The kaolin samples treated with the various acids above were analyzed by X-ray fluorescence and by XRD. The results obtained from the sample treated with hydrochloric acid show that the iron oxide content of acid is reduced by 1.65% to 0.85%. Meanwhile, the brightness of the sample reached 90% under the effect of the treatment with hydrochloric acid at concentration of 2 mole/dm^3 , and 85% by treatment by flotation.

Keywords: kaolin, hydrochloric acid, sulfuric acid, acetic acid, flotation.

الملخص

يتموقع منجم الصلصال الأبيض (الصلصال الصيني) المتواجد بجبل تمازرت بضواحي الميلية تمازرت ناتج عن تحلل الفلدسبات تحت تأثير العوامل الجوية (إماهة و غسل) . الكاولين المستغل على مستوى هذا المنجم يحتوي على كميات مختلفة من الشوائب كأكسيد الحديد و أكسيد التيتان التي تؤثر سلبا على نوعية المنتج في السوق.

في إطار تحسين نوعية هذا الأخير قمنا بإجراء بحث لأجل تقليص نسبة هذه الشوائب.

التحاليل التي أجريت بـRDX على مختلف العينات الخامة بمختلف أحجام جزيئاتها أثبتت أن التركيبة المعدنية لكاولين تامازرت هي: الكوارتز، المسكوفيت، الكاولينيت، دولوميت، الالبيت و الاورتوكلاز. بما أن الكاولين يتكون من جزيئات دقيقة جدا قمنا بأخذ العينة التي هي اقل من 45 ميكرو متر لمعالجتها بمختلف الأحماض بمختلف نسب التركيز في درجة حرارة الغليان.

كما قمنا بعملية معالجة أخرى وهي عملية الطفو باستعمال حمض الاوليك بتركيز مختلف.

التحاليل الكيميائية التي أجريت على العينات المعالجة أثبتت أن نسبة أكسيد الحديد تناقصت من 1.65 % إلى 0.85 % مع نضاعة تقارب 90 % بأثر حمض الكلور بتركيز 2 مول/ل و 85% بسبب عملية الطفو.

الظلمات المفتاحية:

DRX, FX, حمض الاسيتيك, حمض الكلور, حمض الكبريتيك, الصلصال الأبيض, تمازرت, الطفو

SOMMAIRE

Remerciements.....	i
Dédicaces.....	ii
Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
ملخص.....	v
Sommaire	vi
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	ix
Introduction générale	1
.....	
Chapitre I : Propriétés et usages des argiles kaoliniques	
I.1. Introduction	3
I.2. Argiles	3
I.3. Aperçu sur les silicates	5
I.3.1. Classification cristallographique des silicates	6
I.3.1.1. Nésosilicates	6
I.3.1.2. Sorosilicates	6
I.3.1.3. Cyclosilicates	6
I.3.1.5. Tectosilicates	7
I.3.1.6. Phyllosilicates	7
❖ phyllosilicates T.O ou 1.1	7
❖ phyllosilicates T.O.T ou 2.1	7
❖ phyllosilicates T.O.T.O ou 2.1.....	7
I.4. Classification des kaolins.....	8
I.4.1. Groupe des Talcs – Micas – Montmorillonites	9
I.4.2. Groupe des Chlorites	9
I.4.3. Groupe de kaolinites	10
I.4.3.1. kaolinite	10
I.4.3.2. Dickite et nacrite	10
I.4.3.3. Halloysite	10
I.4.3.4. Kaolinites désordonnées (ferclay minéraux)	11
I.4.3.5. Serpentes et homotypes de la kaolinite	11

SOMMAIRE

I.5. famille des minéraux interstratifiés	11
I.6. Minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux	11
I.7. Kaolins	12
I.7-1- Formation	13
I.7.1.1- Kaolins primaires ou kaolins résiduels	13
I.7.1.2. Kaolins secondaires ou sédimentaires	13
❖ en eau douce.....	14
❖ en eau de mer.....	14
I.7.2. Structure de la Kaolinite	14
I.7.3. Propriétés physico - chimiques de la kaolinite	15
❖ Capacité d'échange cationique.....	17
I.7.4. Cristallinité des kaolins	17
7.5. Propriétés thermiques	18
I.7.6.Couleur	20
I.7.7. Forme et taille	21
I.7.8. Dureté	21
I.8- Principaux usages industriels du kaolin	22
I.8.1. Céramiques	22
I.8.2. Dans les émaux	23
I.8.3. Réfractaires	24
I.8.4. Matériaux de construction	24
I.8.5. Papier	25
I.8.6. Applications médicales et cosmétiques	26
I.8.6.1. Utilisations modernes pharmaceutiques	26
I.8.6.2. Produits de beauté	27
I.8.9. Peintures	27
I.8.10. Caoutchoucs	28
I.8.11. Polymères	28
I.9. Kaolin dans le monde	28
I.10. Kaolin en Algérie	30
I.11 Conclusion	32

Chapitre II : Géologie du gisement de kaolin de Tamazert

II.1. Introduction	33
II.2. Historique du gisement	34
II.3. Minéralogie des kaolins	34
II.4 . Géologie locale	63
II.4.1. Situation géographique	37
II.4.2. Relief et végétation	37
II.4.3. Climat	37
II.4.4. Morphologie du gisement	39
❖ Corps Central.....	39
❖ Corps Nord et Oriental.....	39
❖ Corps Nord	39
❖ Corps Oriental	39
❖ Corps de Sidi Kader	39
II.4.5. Formations géologiques	41
II.4.5.1. Les gneiss feldspathiques	41
II.4.5.2. Schistes micacés	41
II.4.6. Tectonique	42
II.5. Conclusion	44

Chapitre III : Traitement du kaolin et préparation industrielle

II.1. Traitement du kaolin	45
II.2. Traitement par voie sèche	45
II.3. Traitement par voie humide	46
II.3.1. Enrichissement du kaolin par lixiviation	46
II.3.2. Enrichissement du kaolin par séparation gravimétrique	47
II.3.4. Enrichissement du kaolin par flottation	47
II.3.5. Flocculation sélective	49
II.4. Influence de pH sur la récupération et la luminosité de kaolin (flocculation sélective)	50
II.4.8. Séparation magnétique à gradient élevé	52
II.4.9. Enrichissement du kaolin par procédé biologique	53
II.4.10. Broyage ultrafin	53

SOMMAIRE

II.4.11. Calcination	53
II.5. Description du processus de fabrication de l'entreprise SOALKA	54
II.6. Conclusion	56

Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique du kaolin de Tamazert

IV.1. Introduction	57
IV.2. Méthodologie de travail	57
IV.2.1. Prélèvement et préparation d'échantillons	57
IV.2.2. Prélèvement des échantillons	57
❖ Prélèvement sur tas normaux	58
IV.2.3. Préparation des échantillons	58
IV.2.4. Homogénéisation et quartage	59
IV.2.5. Tamisage	59
IV.2.6. Broyage	61
IV.3. Caractérisation du kaolin de Tamazert	62
IV.3.5. Analyse granulométrique	62
IV 3.1. Caractérisation du minerai de kaolin de Tamazert par fluorescence X (FX).....	63
IV.3.2. Caractérisation minéralogique	67
IV. 3. 3. Analyses par MEB	71
IV.3.4. Analyses par EDX	72
IV.5.6. Analyse granulométrique par laser	74
IV.6. Conclusion	77

Chapitre V : Essais de lixiviation et de flottation du kaolin

V.1. Enrichissement du kaolin par lixiviation	78
V.1.1 Lixiviation	78
V.1.2. Matériels et Méthodes	78
V.1.3. Résultats et Discussion	79
a) cas des échantillons traités par HCl	84
b) cas des échantillons traités par	86
V.2. Traitement du kaolin par flottation	88
V. 2.1. Réactifs de flottation	88
V. 2.3. Machine de flottation	89

SOMMAIRE

V.2.3.1. Principe d'une cellule de flottation de laboratoire de type Denver	90
V.2.4. Méthodologie de travail	90
V.2.5. Matérielles et méthodes	91
V.3. Résultats et discussions	93
V.4. Conclusion	95
Conclusion	96
générale.....	98
Références	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 Synthèse des différentes familles de phyllosilicates	8
Tableau I.2 Minéraux interstratifiés naturels les plus courants	12
Tableau I.3 Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses	17
Tableau I.4 Utilisations industrielles du kaolin	22
Tableau I.5 Spécification pour les kaolins de qualité "charge" pour l'industrie du papier	25
Tableau I.6 Production du kaolin 2001-2005	29
Tableau I.6. Production du kaolin 2001- 2005 (suite en fin)	30
Tableau I.7. Principaux utilisateurs de kaolin en Algérie	31
Tableau IV.1 Résultats d'analyse chimique du kaolin de Tamazert par FX	62
Tableau IV. 2 Résultats des analyses granulochimique de kaolin de Tamazert	63
Tableau IV. 3 Résultats d'analyse statistique de la teneur en Fe_2O_3	65
Tableau IV.4 Résultats quantitatifs de l'analyse par EDX	71
Tableau IV. 5 Valeurs numériques de la distribution de la taille des particules	73
Tableau V.1 Résultats d'analyses chimiques des principales impuretés Fe_2O_3 et TiO_2 (pendant 4 heures)	78
Tableau V.2 Résultats d'analyses chimiques des principales impuretés Fe_2O_3 et TiO_2 (pendant 6 heures)	79
Tableau V. 3 Résultats d'analyses chimiques des principales impuretés Fe_2O_3 et TiO_2 (pendant 8 heures)	80
Tableau V. 4 Résultats d'analyses chimiques des principales impuretés Fe_2O_3 et TiO_2 (pendant 480 heures)	81
Tableau. V.5.Résultats d'essais de flottation du kaolin en utilisant différentes quantités de collecteur (acide oléique).	92

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Abondance des silicates dans l'écorce terrestre	5
Figure I.2 Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches	6
Figure I.3 Structure générale des phyllosilicates	8
Figure I.4 Coupe schématique d'un gisement de kaolin primaire	14
Figure I.5 Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire	15
Figure I.6 Disposition des feuillets dans des grains argileux	15
Figure I.7 Structure cristallographique de la kaolinite	16
Figure I.8 Influence du désordre dû à la présence de défauts cristallins sur la forme ... des raies de diffraction des rayons X de la kaolinite	18
Figure I.9 Méthode de détermination des indices de la cristallinité de la Kaolinite	19
Figure I.10 Schéma des transformations des trois composants principaux des argiles kaoliniques	20
Figure I.11 Schéma des particules de kaolin (les lignes pointillées représentent l'eau absorbée).....	21
Figure I.12 Limites des courbes de granulométrie pour les deux utilisations du kaolin dans le papier	26
Figure II. 1 Effet des facteurs controlant la formation des produits d'altération	32
Figure. II.2 Distribution des minéraux dans les apports des différentes révieres	34
Figure II. 3 Schéma de situation de la Kabylie de Collo dans le cadre géologique de la Petite Kabylie	35
Figure II. 4 Situation géographique de la kabylie de Collo. (extrait de la carte géographique de Constantine au 1/500.000)	36
Figure II.5 Carte géographique et géologique simplifiée de la région de Béni Ferguène et Oued Zhour	38
Figure II.6 Profil d'altération dans le gisement Tamazert	39
Figure II. 7 Carte géologique du gisement de kaolin. Tamazert	42
Figure III.1 Organigramme du procédé de production du kaolin en Cornouaille	48
Figure III.2 Influence du pH sur la récupération de masse de Kaolin	49
Figure III.3 Influence du pH sur la luminosité de Kaolin	50
Figure III.4 Influence de charge ionique polymère et le pH sur la suppression de TiO ₂	50
Figure III.5 Schéma du procédé de production du kaolin de Géorgie	51

LISTE DES FIGURES

Figure III. 6 Traitement du kaolin de Tamazert, El Milia	54
Figure IV.1 Matériau en stocks	57
Figure IV. 2 Etapes de préparation d'échantillon de kaolin	58
Figure IV. 3 Opération de quartage	58
Figure IV.4.a Tamiseuse RETSCH	59
Figure IV.4.b Procédure simplifiée de tamisage à sec	59
Figure IV.5 Broyeur à boulets (coupe longitudinale)	60
Figure IV.6 Analyse granulométrique	62
Figure IV.7 Distribution minéralogique des différentes tranches granulométriques	63
Figure IV. 8 Appareil de diffraction des rayons X associé à la fluorescence X	67
Figure IV. 9 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon initial du kaolin de Tamazet	67
Figure IV. 10 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (-0.125+0.063mm)	68
Figure IV.11 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (-0.063+0.045mm)	68
Figure IV.12 Observation par microscope électronique à balayage par différents grossissements	70
Figure IV.13 Observation par MEB de 10 μm	71
Figure IV.14 Analyse quantitative par EDX	72
Figure IV.15 Mastersizer 2000	73
Figure IV.16 Courbe de la distribution de la taille des particules	74
Figure V.1 Schéma de traitement de kaolin par lixiviation.....	78
Figure V.2 Teneurs en Fe_2O_3 en fonction de la concentration des acides (4 heures).....	79
Figure V. 3 Teneurs du Fe_2O_3 en fonction de la concentration des acides (6 heures).....	80
Figure V.4 Teneurs en Fe_2O_3 en fonction de la concentration des acides (8 heures).....	81
Figure V.5 Teneurs en Fe_2O_3 en fonction de la concentration des acides (480 heures)	82
Figure V.6 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (2 mol/l).	83
Figure V.7 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (4 mol/l).	84
Figure V.8 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (6 mol/l).	84
Figure V.9 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (2 mol/l).	85
Figure V.10 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (4 mol/l).	86
Figure V.11 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (6mol/l).	86
Figure V.12 Section transversale d'une cellule de flottation	89
Figure V.13 Schéma de traitement du kaolin par flottation	91

LISTE DES FIGURES

Figure V.14a Opération de conditionnement	91
Figure V.14b Opération de la flottation	91
Figure. V.15 Influence de concentration d'acide oléique sur la luminosité de kaolin	93

Introduction générale

Le kaolin est une argile blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules sous forme de plaquettes (Asmatulu, 2002).

Le kaolin fait partie de notre environnement, ses utilisations sont multiples sa blancheur et sa plasticité le rendent particulièrement approprié pour un usage extensif comme charge, agent d'allongement, matière première pour la céramique et comme pigment. C'est également une matière première importante pour les réfractaires, et un catalyseur dans les industries du ciment et des fibres de verre.

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications, c'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique.

Ses deux plus importantes applications sont le couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels (Abdel-Khalek. 1996).

La formation des argiles est inscrite dans le cycle géologique de l'écorce terrestre qui est composée essentiellement de roches silicatées. Quand ces granites, gneiss, schistes et laves océaniques ou continentaux divers sont soumis aux intempéries, ils s'altèrent pour donner des argiles qui sont transportées dans les bassins sédimentaires où elles se déposent, avec ou sans transformations. Enfin, si les sédiments s'enfouissent vers les zones profondes où la pression et la température augmentent, les argiles recristallisent en illites et chlorites par diagenèse, et ensuite en micas, feldspaths et silicates de profondeur. C'est la complexité de l'histoire géologique des phyllosilicates qui en fait la grande diversité de composition chimique, minéralogique, de morphologie et de caractéristiques physico-chimiques. Cette diversité est aussi la source de leurs multiples applications (Koneshloo, 2007).

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de l'amélioration de la blancheur du kaolin par réduction ou élimination des impuretés, telles que l'oxyde de fer et de titane. afin d'être utilisé dans l'industrie des papiers.

Les résultats obtenus sont très encourageants et sont conformes aux exigences des kaolins destinés à l'industrie des papiers.

Introduction générale

La présente thèse de doctorat LMD en mines est structurée comme suit :

Le premier chapitre contient une description de la genèse des argiles, des rappels sur leur structure et une synthèse de l'état des connaissances relatives aux domaines d'application de la kaolinite.

Le deuxième chapitre de la thèse est consacré à la géologie, la minéralisation, la morphologie et l'altération du gisement de kaolin de Tamazert.

Les kaolins utilisés comme matériaux de référence ainsi que les techniques d'enrichissement sont décrits dans le troisième chapitre. Sont aussi présentés les résultats obtenus par plusieurs chercheurs relatifs à l'enrichissement des kaolins.

Les différentes étapes de la caractérisation du gisement sont présentées dans le quatrième chapitre. Pour la fiabilité des résultats d'analyse, un prélèvement des échantillons est réalisé sur le site avec un traitement statistique. Différentes analyses ont été réalisées telles que l'analyse granulo-chimique, l'analyse minéralogique, l'observation par microscope électronique à balayage, EDX et analyse granulométrique par laser.

Les essais expérimentaux du kaolin de Tamazert sont présentés dans le chapitre cinq. Lequel chapitre comporte deux types de traitement : la lixiviation avec différents acides de différentes concentrations et la flottation.

L'interprétation des résultats obtenus à la suite des essais expérimentaux nous a permis de recommander une méthode d'enrichissement du kaolin de Tamazert.

Il s'agit de la méthode de lixiviation utilisant l'acide chlorhydrique de concentration

2 mol/l pendant une durée de 8 heures.

CHAPITRE I

PROPRIETES ET USAGES DES ARGILES KAOLINIQUES

I.1 Introduction

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables (Belamri, 2008).

La définition de l'argile est double ; une roche sédimentaire meuble, imperméable, grasse au toucher, imbibée d'eau et qui peut être façonnée. Du point de vue géologique, l'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, aluminosilicates plus ou moins hydratés, eux-mêmes nommés argiles.

Les « ball clays » sont des argiles plastiques constituées principalement de kaolinite avec une contribution mineure d'illite. Ces argiles assurent la plasticité nécessaire à la mise en forme et la cohésion avant cuisson. Elles jouent également un rôle de ciment des composés réfractaires lors du chauffage (Koneshloo, 2007).

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications, c'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique. Ses deux plus importantes applications sont le couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels (Murray H. 1963).

Une usine d'enrichissement (SOALCA-ENOF) en kaolinite est actuellement en activité sur le site qui utilise le procédé de lévigation sur le minerai brut dans des cyclones, puis filtré et décanté pour porter la concentration de la kaolinite à des taux > 65 % en poids pour le kaolin KT2. Des résidus de quartz et des micas y persistent donc en proportions appréciables (entre 10 et 20 % en poids), ainsi que les impuretés difficiles à éliminer, en particulier l'oxyde de fer qui provoquent, lors de la cuisson, des effets de couleur (coloration grisâtre) indésirable pour certaines applications, mais qui peut dégrader aussi la réfractarité des matériaux élaborés avec ce kaolin.

I.2 Argiles

Le terme "Argile" trouve son origine dans le mot grec "Argilo" dont la racine "Argos" signifie blanc. L'argile est une matière première depuis la plus haute antiquité. Elle est utilisée par toutes les civilisations ; c'est ainsi que les plus anciennes céramiques du monde ont été découvertes sur les berges du fleuve Amour en Russie orientale. Trois sites sont à noter :

CHAPITRE I : PROPRIETES ET USAGES DES ARGILES KAOLINIQUES

Gasya, Gromatukha et Chemigovka. Les datations radiocarbone sont de 10.875-12.960 BP pour Gasya, 10.400-13.300 BP pour Gromatukha et 8.000- 11.000 BP pour Chemigovka (Hyland et al. 2002).

En Extrême-Orient, on a trouvé des figurines datées de - 10000 ans. On a signalé des découvertes d'objets en argile, au Proche Orient, au bord du Niger, dans le Hoggar vers - 9300 ans et un peu plus tard, au Sud-Ouest du Fezzan (Caillère et al. 1989)

Les constituants des argiles sont des minéraux, qui sont extrêmement petits (Meunier, 2006). Pour en connaître la nature, la structure et la classification, il a fallu attendre les techniques raffinées qui se sont offertes aux minéralogistes au XX^{ème} siècle. Les minéraux argileux sont en forme de feuilles ou de lattes microniques, d'où leur nom de phyllites. Ils appartiennent, comme les micas au groupe des phyllosilicates. Chaque cristal est composé de quelques centaines de feuillets empilés, de taille nanométrique. C'est la structure du feuillet élémentaire qui caractérise l'espèce minérale. Chaque feuillet est composé de deux, trois ou quatre couches planes associées (Millot, 2002).

Il existe deux sortes de couche, selon que les oxygènes ou hydroxyles sont associés en tétraèdres ou en octaèdres. Dans la couche tétraédrique, la cavité des tétraèdres est occupée par le cation silicium, qui peut être substitué par de l'aluminium. Dans la couche octaédrique la cavité octaédrique est occupée par des petits cations de (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}). Au cas où les charges positives et négatives ne s'équilibrent pas, il en résulte une charge du feuillet et d'autres cations viennent se loger entre les feuillets pour équilibrer l'édifice. Ici résident les capacités d'échange des argiles et leur pouvoir adsorbant.

Les minéraux de la famille de la kaolinite : kaolinite, halloysite, dickite et nacrite sont des minéraux à deux couches. Une couche tétraédrique à cœur de silicium et une couche octaédrique à cœur d'aluminium. La formule chimique structurale est $Si_2Al_2O_5(OH)_4$. L'équidistance interfoliaire est de 7 Å.

Les illites sont des argiles à trois couches, une couche octaédrique associée avec deux couches tétraédriques dans lesquelles une partie des siliciums est remplacée par des aluminiums. Les ions aluminium de la couche octaédrique peuvent être remplacés par les ions Mg et Fe et les ions K assurent la neutralité de l'ensemble, en positions interfoliaires. L'équidistance interfoliaire est de 10 Å.

Les smectites ou la famille de montmorillonites sont bâties sur le même modèle que les illites. La variation de composition du groupe des smectites est liée à la présence de différents cations échangeables, faiblement retenus étant donné la faible charge cationique. Les smectites comprenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent 2 couches d'eau dans

l'interfoliaire. L'équidistance interfoliaire est de 14-15 Å. Par contre, les smectites avec des cations monovalents comme le Na ne contiennent qu'une seule couche d'eau ($d = 12 \text{ \AA}$).

Les minéraux argileux sont parmi les plus importants, sinon les plus importants, de nos minéraux industriels. Des millions de tonnes sont annuellement utilisés dans une grande variété d'applications.

Les progrès de la technique, tant en ce qui concerne le traitement des matières premières que l'élaboration de produits nouveaux, élargissent sans cesse le domaine de leurs applications (Javy, 1971).

Ces minéraux ne se rencontrent pas isolément, mais dans des roches composées d'un mélange de minéraux typiques des argiles et d'autres minéraux ou matériaux associés (quartz, oxydes de fer, calcite, débris végétaux).

Les argiles comme la plupart des minéraux industriels sont utilisées sans subir de processus très compliqué de traitement. Ceux-ci se limitent souvent à des opérations de broyage et sélection, à sec ou par voie humide, et à un contrôle de la granulométrie. (Koneshloo, 2007)

I.3 Aperçu sur les silicates

Les silicates sont les premiers minéraux terrestres de par leur abondance et d'autre part par leurs nombres d'espèces trop élevés (près de 600 espèces). 92 % des roches terrestres sont des silicates. Ils sont formés d'un ou plusieurs éléments associés avec un radical (SiO_4) qui constitue le tétraèdre de base. Chaque tétraèdre est formé par un atome de (Si) situé au centre qui peut être substitué par un atome de (Al) et quatre atomes d'oxygène (O) à ses sommets. L'association des tétraèdres entre eux se fait soit par des cations, soit par des atomes d'oxygène en commun entre deux tétraèdres.

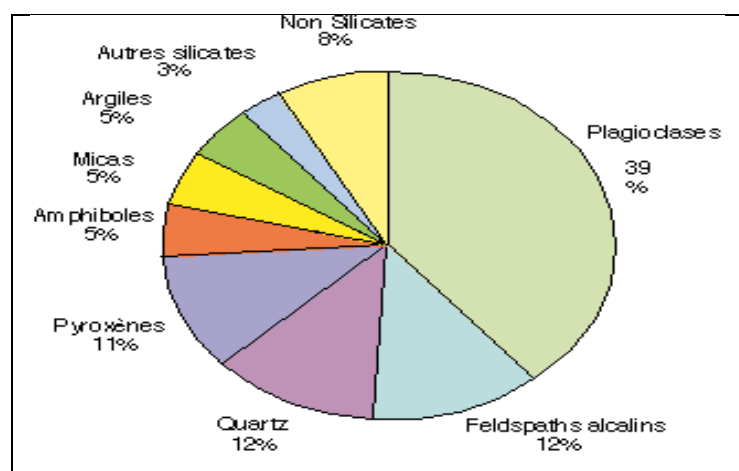


Figure I.1 Abondance des silicates dans l'écorce terrestre

❖ Motifs

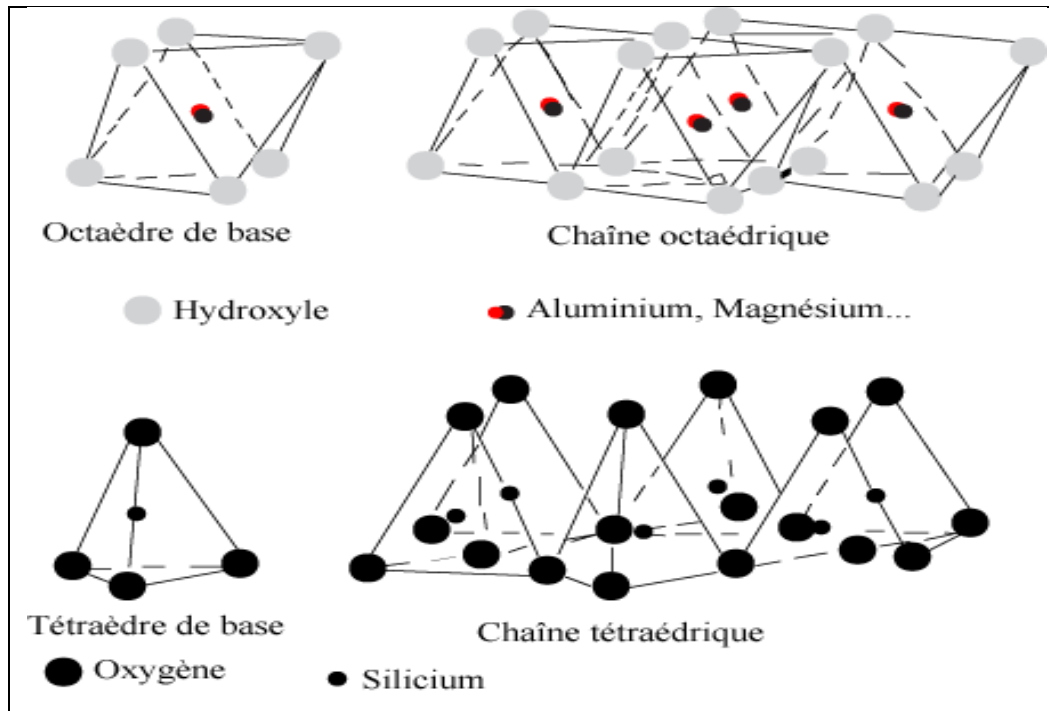


Figure I.2 Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

I.3.1 Classification cristallochimique des silicates

I.3.1.1 Nésosilicates

Le radical de base est $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Dans cette famille, les tétraèdres sont isolés sous forme de monomères. Ils sont disposés dans un plan, tête-bêche, avec des cations qui s'intercalent entre eux. Parmi les nésosilicates, on trouve la famille des péridotites.

I.3.1.2 Sorosilicates

Le radical de base est $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Les tétraèdres de cette famille mettent un atome d'oxygène en commun pour former un dimère constitué de deux tétraèdres. Les dimères se disposent ensuite en réseau sans liaisons entre eux avec intercalation des cations.

I.3.1.3 Cyclosilicates

Le radical de base $(\text{Si}_x\text{O}_{3x})$: x, étant le nombre des tétraèdres. Les minéraux de la famille des cyclosilicates sont assez rares, ils sont constitués de cycles de trois, quatre ou six tétraèdres.

Dans chaque cycle, chaque tétraèdre met en commun deux atomes d'oxygène avec deux autres.

I.3.1.4 Inosilicates

Les tétraèdres sont associés en chaîne (assemblage de groupements de un, deux ou trois tétraèdres). Elles peuvent être simples (cas des pyroxènes), le tétraèdre de base est $(\text{SiO}_3)_x$, deux chaînes (cas des amphiboles), le tétraèdre de base est $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$, ou chaînes multiples.

I.3.1.5 Tectosilicates

Les tétraèdres de silice sont reliés à chacun par leur sommet par un atome d'oxygène en commun. On aura donc la constitution d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres de silice. Le réseau peut se présenter de manière simple avec des alignements de tétraèdres ou les cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) peuvent s'y intercaler. C'est dans ce type de minéraux que la substitution de Si par Al est fréquente. Le radical de base est $(\text{SiO}_2)_x$

I.3.1.6 Phyllosilicates

Appelés aussi silicates lamellaires, ce sont des minéraux de la famille des silicates construits par l'empilement de feuillets tétraédriques (T) où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre (les oxygène basaux), le quatrième sommet (l'oxygène apical) étant relié à un feuillet octaédrique (O) occupé par des cations différents (Al, Mg, Fe, Ti). L'union des feuillets (T) et des feuillets (O) forme des couches, qui représentent l'unité de clivage des phyllosilicates. Dans les feuillets T, l'aluminium peut substituer le silicium, cas des micas. Le feuillet (O) forme aussi des minéraux, et notamment des hydroxydes, la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trioctaédrique, et la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ dioctaédrique. Selon le type de couche, les phyllosilicates sont classés dans les groupes suivants :

❖ phyllosilicates T.O ou 1.1

La couche est formée d'une feuille T et d'un feuillet O, l'épaisseur de la couche est environ 7Å .

❖ phyllosilicates T.O.T ou 2.1

La couche est formée d'un des deux feuillets (T) dans les deux côtés d'un feuillet (O), l'épaisseur de la couche est environ 10Å , groupe talc-mica-montmorillonite dont de nombreux minéraux sont des constituants d'argiles.

❖ phyllosilicates T.O.T.O ou 2.1.1

La couche est formée de trois feuillets T.O.T et un autre feuillet isolé, l'épaisseur est environ 14 Å°.

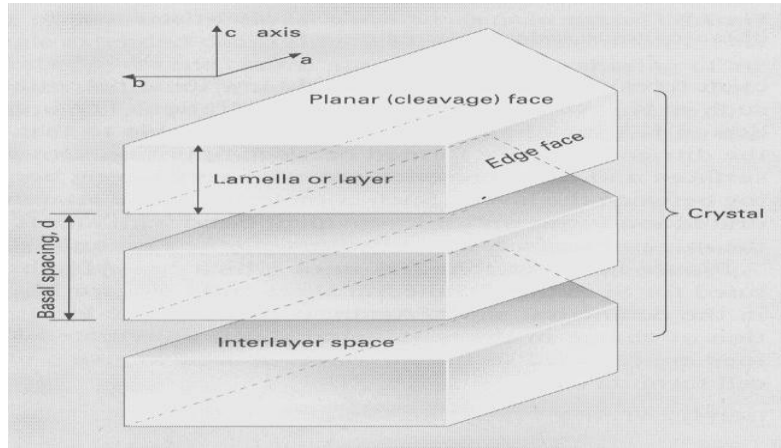


Figure I.3 Structure générale des phyllosilicates

Tableau I. 1 Synthèse des différentes familles de phyllosilicates (Nathalie, 2005).

Type de couche	Région inter-couche	Groupe trioctaédrique	Groupe dioctaédrique
O	-	Brucite $Mg(OH)_6$	Gibbsite $Al_2(OH)_6$
TO	-	Serpentine $Mg_3Si_2O_{10}(OH)_4$	Kaolinite $Al_2(OH)_4SiO_2$
TOT	-	Talc $KMg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Pyrophyllite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Cation M^+ (micas communs)	Phlogopite $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	Muscovite $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)$
	M^{2+} (micas cassants)	Clintonite $CaMg_3Al_2SiO_{10}(OH)_2$	Margarite $CaAl_2Al_2O_{10}(OH)_2$
TOTO	Feuillet O trioctaédrique	Chlorite tri-tri $Mg_4Si_4O_{10}(OH)_8$	Chlorite di-tri $Al_2Mg_3Si_4O_{10}(OH)_8$
	Feuillet O dioctaédrique	Chlorite tri-di $Mg_3Al_2O_{10}(OH)_8$	Chlorite di-di $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$

I.4 Classification

I.4.1 Groupe des Talc – Micas – Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est constitué par deux couches tétraédriques dans lesquelles se trouve la couche octaédrique. Le talc $Mg_3Si_4O_5(OH)_4$, trioctaédrique est électriquement neutre, la pyrophyllite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ est octaédrique, ce sont des constituants d'argiles.

La montmorillonite, ou smectite, sont aussi des constituants importants d'argiles. Ils sont intermédiaires entre les minéraux du groupe talc – pyrophyllite et les micas. Le feuillet de la montmorillonite possède une charge négative inférieure à celle des micas, il en résulte que des cations facilement échangeables et des molécules assurent une liaison peu solide des feuillets et l'épaisseur varie suivant l'état d'hydratation de 10 Å à 20 Å.

La montmorillonite $(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$ est dioctaédrique, dans la nontronite, l'ion Fe^{3+} remplace en partie Al^{3+} . La saponite est une smectite trioctaédrique plus riche en aluminium. Les vermiculites représentent les termes extrêmes de la série des smectites avec un remplacement important des Si par des Al.

Dans les micas, le feuillet possède une charge négative neutralisée par des ions de potassium. La formule générale des micas est : $XY_{2-3}Z_4O_{10}(OH, F)_{20}$

Avec X, Y, Z par ordre d'importance

X: K, Na, Ca, Ba, Rb, Cr

Y : Al, Fe, Mg, Li, Mn, Cr, Ti

Z : Si, Al, Fe^{3+} , Ti

Les principaux micas dioctaédriques sont :

- La muscovite, à laquelle s'apparente l'illite.
- La paragonite
- La margarite.

Les micas trioctaédriques sont :

La biotite, qui désigne l'ensemble des micas noirs, trioctaédriques, disiliciques à trisiliciques, dans le terme trisilicique on trouve la phlogopite. La glauconite est une phyllite dioctaédrique ferrifère.

- Les lépidolites
- La zinnwaldite

I.4.2 Groupe des Chlorites

Dans ce groupe, le feuillet élémentaire comprend deux couches trioctaédriques incluant une couche octaédrique comme dans la phlogopite à la quelle succède une couche complète de type Brucite $Mg(OH)_6$ dans laquelle une partie de Mg^{2+} est remplacé par Al^{3+} . L'épaisseur des feuillets est 14 \AA , la formule générale est la suivante : $(Mg, Al, Fe)_4 (Al, Si)_4 O_{10}$.

I.4.3 Groupe de la kaolinite

I.4.3.1 kaolinite

La kaolinite est composée de l'empilement de deux feuillets. Chaque feuillet est composé de deux couches différentes (couche tétraédrique et couche octaédrique).

Le cœur de la couche tétraédrique est siliceux, par contre, celui de la couche octaédrique est alumineux. La kaolinite est électriquement neutre puisqu'il y a un équilibre entre 14 charges négatives et 14 charges positives. Les charges négatives appartenant aux ions d'oxygène et d'hydroxyles et les charges positives appartenant aux ions d'aluminium et de silicium. La périodicité régulière de l'empilement des feuillets est de 7 \AA environ. Au microscope électronique, la kaolinite se présente sous forme de plaquettes hexagonales généralement bien délimitées. Parfois, les cristaux sont petits et mal formés ce qui donne un empilement désordonné.

Dans les diagrammes de la diffraction des rayons X, la kaolinite est caractérisée par les raies de forte intensité 7.1 \AA (001) et 3.58 \AA (002) qui disparaissent au chauffage de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, (Belamri, 2008).

I.4.3.2 Dickite et nacrite

Le nom de dickite a été proposé et confirmé par (Ross, 1931). Ces minéraux de composition identique à celle de la kaolinite sont rares et généralement liés aux gîtes hydrothermaux. Ils n'en diffèrent que par la structure de leur réseau. Dickite (monoclinique), alors que la nacrite est presque orthorhombique.

I.4.3.3 Halloysite

L'alloysite est formée par des feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau (Ross, 1934).

La distance de grand espacement réticulaire devient 10 \AA , par chauffage, l'eau peut être chassée, et on retrouvera la structure de la kaolinite 7.2 \AA . Cette halloysite déshydratée s'appelle métahalloysite. Au microscope électronique elle présente souvent un aspect en tubes qui sont dus à l'enroulement des feuillets. Son origine est hydrothermale et par fois sédimentaire.

I.4.3.4 Kaolinites désordonnées (ferclay minéraux)

De nombreuses kaolinites naturelles se révèlent être composées de feuillets de type kaolinite, mais l'empilement de ces feuillets est désordonné. Cet empilement irrégulier modifie le diagramme de diffraction aux rayons X et permet de caractériser ces édifices.

Certains auteurs sont encore favorables à un nom de minéral, pour la livesite. D'autres, ils pensent que le degré de désordre varie trop et aucun nom d'ensemble n'est préférable. Pour l'usage et le parler de " minéraux de fireclays " ou " fireclays ", ils proposent de dire tout simplement "kaolinites désordonnées".

I.4.3.5 Serpentes et homéotypes de la kaolinite

Le minéral des serpentes est un hydrosilicate magnésien, dont la structure est voisine de celle de la kaolinite. Sa formule chimique se déduit de celle de la kaolinite, par remplacement de 2 Al par 3 Mg dans la couche octaédrique. C'est l'homéotype trioctaédrique magnésien de la kaolinite. L'autre homéotype ferreux de la kaolinite est la gréenalite.

I.5 Famille des minéraux interstratifiés

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillets de minéraux argileux simples différents. Dans ce cas, l'empilement des différents types de feuillets se fait selon des séquences répétitives (par exemple A-B- A-B- A-B).

Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire (aucune séquence répétitive ne se présente).

Tableau I.2 les minéraux interstratifiés naturels les plus courants

Type d'interstratification	
	Muscovite-montmorillonite
	Illite-smectite
	Glaucosite-smectite
Alternance régulière	Chlorite-smectite
Système à deux composés	Chlorite-vermiculite
	Mica-vermiculite
	Serpentine-chlorite
	Kaolinite-smectite
Alternance de type ABAA	Illite-smectite
Système à deux composés	Glaucosite-smectite
	Illite-smectite
	Glaucosite-smectite
Alternance aléatoire	Mica-vermiculite
Système à deux composés	Mica-chlorite
	Smectite-chlorite
	Kaolinite-smectite
Système à trois composés	Illite-chlorite-smectite
	Illite-vermiculite-smectite

I.6 Minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Ces minéraux appartiennent à la famille de la sépiolite ou de la palygorskite. Leurs structures ont des caractères communs avec celles des phyllosilicates, car leurs faciès fibreux résultent d'une discontinuité du feuillet dans le sens de la largeur. Les couches tétraédriques (T) sont continues est constituées de tétraèdres qui n'ont pas tous la même disposition. Les couches octaédriques, elles, sont discontinues. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille (Boukoffa, 2008).

I.7 Kaolins

Selon le livre de minéralogie de (Dana, 1977), le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin qui est une corruption du mot chinois "kauling" qui signifie haute crête. Ce type d'argile a été exploité à l'origine dans un terrain granitique altéré à proximité d'un village appelé Kauling (Chen et al. 1997).

Les kaolins sont des roches composées en grande partie de minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. Les autres membres du groupe du kaolin sont relativement rares, bien que quelques occurrences à Halloysite (Murray et al. 1977), à Dickite (Choo, 2004), et à Nacrite (Hanson et al. 1981) soient, ou aient été, exploités.

Le terme « China Clay » est utilisé comme synonyme de kaolin (Murray, 1999). Selon la dimension des particules de kaolin et la présence de la matière organique, certaines argiles kaoliniques peuvent être très plastiques et prennent le nom de Ball Clay. Fire Clay est un terme général utilisé pour les argiles réfractaires, mais il désigne plus précisément les argiles réfractaires et plastiques. Flint clay désigne une argile réfractaire dure, non plastique, et ressemble au silex. Les argiles réfractaires qui se forment sous les couches de charbon sont connues sous le nom de « under-clay » (Loughnan, 1978).

I.7.1 Formation

I.7.1.1 Kaolins primaires ou kaolins résiduels

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre. Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. (Helgeson et al. 1969) ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et engendre la formation de la kaolinite.

Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite (Konta, 1979).

Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein (Kuzvart, 1968).

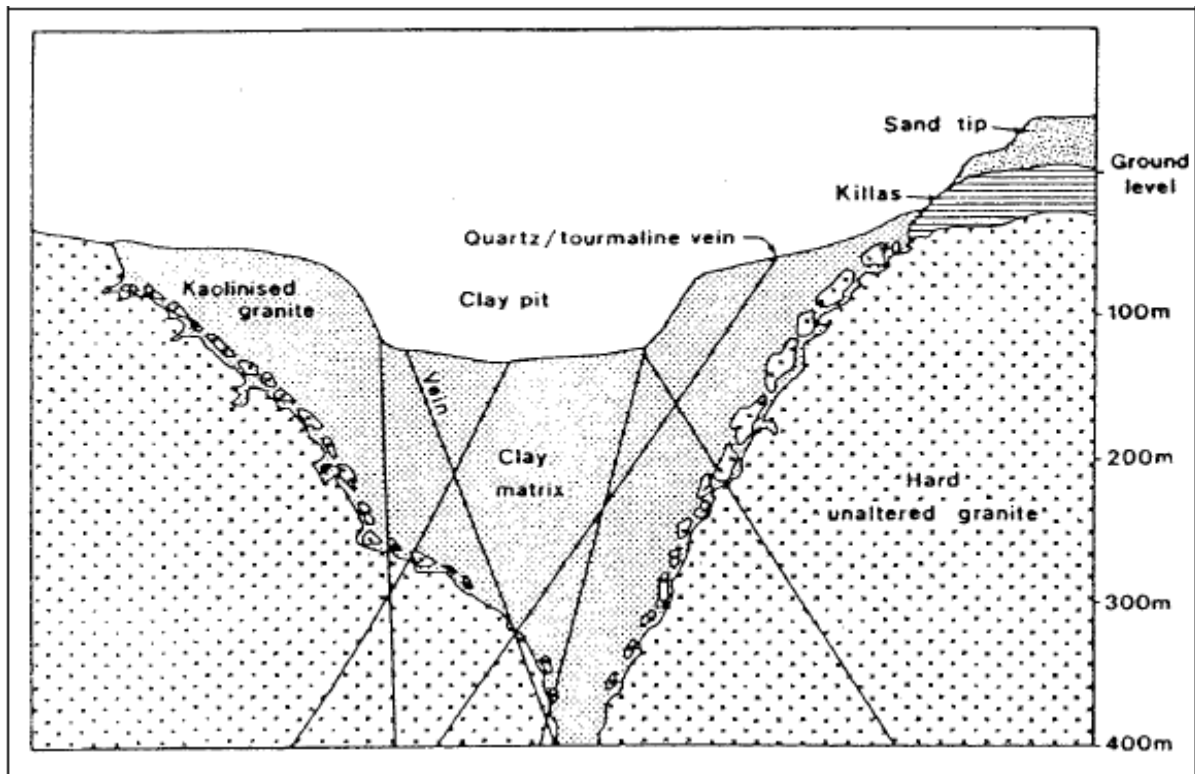


Figure I.4 Coupe schématique d'un gisement de kaolin primaire (Bish, 1989).

I.7.1.2 Kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.

Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

- **en eau douce**

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau, ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuilletés qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

- **en eau de mer**

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90 % des argiles chargées négativement floculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que le mica, le quartz, la pyrite, etc.)

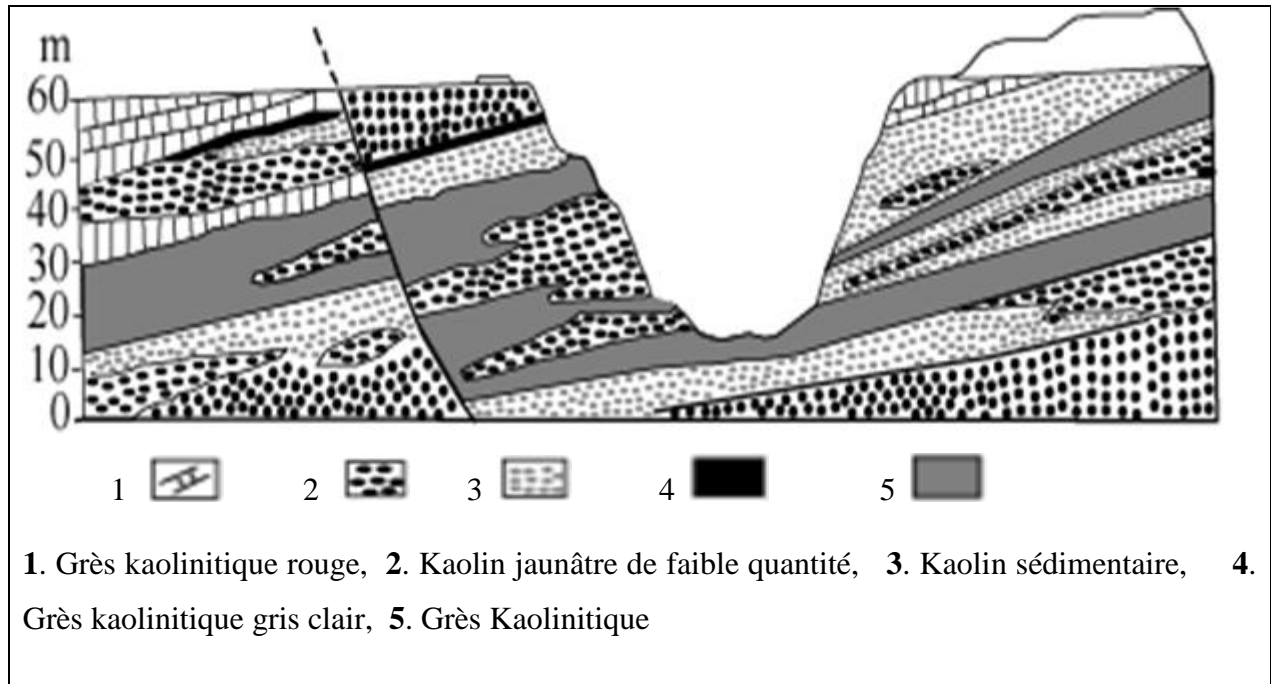


Figure I.5 Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire (Boukoffa, 2008).

I.7.2 Structure de la Kaolinite

La kaolinite possède une structure assez particulière de type feuillet dans une poudre sèche, c'est le grain qui constitue la particule élémentaire de matière solide ; il peut être caractérisé par un procédé quelconque de séparation granulométrique.

Le grain de kaolinite possède la particularité d'être constitué par un groupement ordonné de feuillets ou agrégats, plus ou moins régulièrement empilés dans des agrégats.

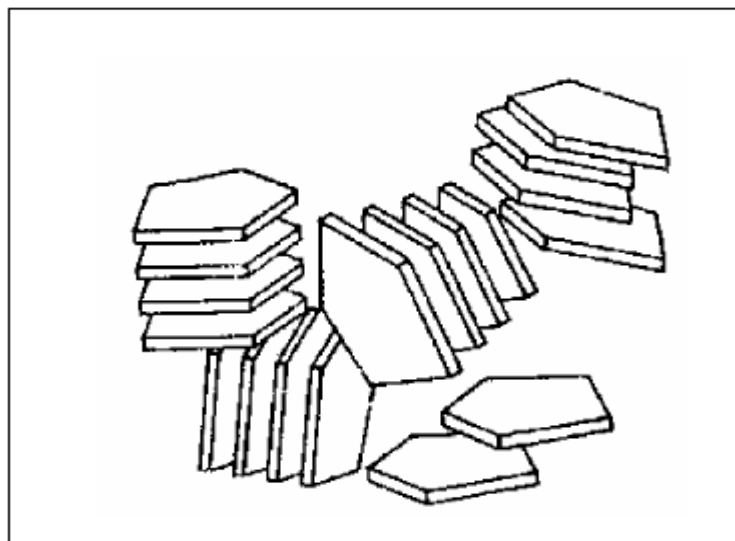


Figure I.6 Disposition des feuillets dans des grains argileux (Bouyoucef, 2003).

CHAPITRE I : PROPRIETES ET USAGES DES ARGILES KAOLINIQUES

Le feuillet est la partie élémentaire de l'hydrosilicate d'alumine ou de kaolinite d'où également l'appellation de phyllosilicate ou silicate lamellaire. Les groupements de feuillets dans des agrégats peuvent être isolés ou orientés dans le cas d'une dispersion idéale en milieu liquide.

La kaolinite à agrégats orientés possède des propriétés intéressantes, elle a en particulier une influence sur la cristallisation des phases principales pendant l'élaboration des matériaux. La kaolinite est constituée d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres est approximativement coplanaire, et leurs sommets pointent dans la même direction.

Les oxygènes apicaux sont liés à des ions (OH^-) localisé par-dessus le centre des hexagones pour former la couche octaédrique. La couche octaédrique est formée par des octaèdres de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$.

L'aluminium est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite.

En l'absence de défauts, la famille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système tricliniques, ses paramètres cristallographiques sont (Bish, 1989) :

$$a = 0.5155 \text{ nm} \quad b = 104.86 \text{ nm} \quad c = 0.7105 \text{ nm}$$

$$\alpha = 91.7 \quad \beta = 104.86 \quad \gamma = 89.82$$

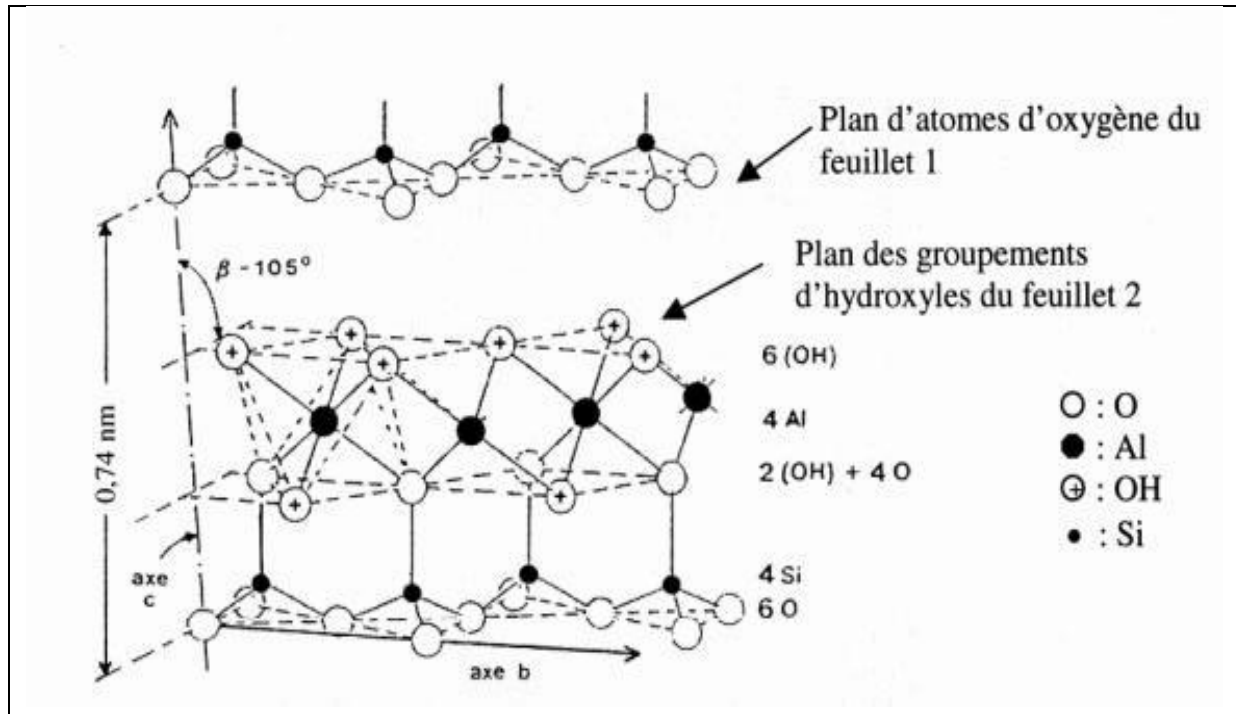


Figure I.7 Structure cristallographique de la kaolinite (Belamri, 2008).

I.7.3 Propriétés physico-chimiques de la kaolinite

Ces propriétés ont été largement étudiées par (Cases et al. 1982 et Murray, 1991). La kaolinite est considérée comme :

- un minéral non gonflant.
- faiblement biréfringente, l'indice de réfraction moyen est de 1.56 (Bundy, 1993).
- les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- pH neutres ou basiques.
- chimiquement inerte dans un domaine relativement large de pH (4 à 9).
- blancheur élevée.
- bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- doux et non abrasif.
- plastique, réfractaire.
- faiblement conducteur à la fois de chaleur et d'électricité.

➤ Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}).

En général, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple le Na^+ de la montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le Tableau (I.3) donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses (Hezil, 2009).

Tableau I.3 Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses (Hezil, 2009)

Capacité d'échange cationique de minéraux argileux (Meq/100g)	
Smectites	80 – 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinites	1 - 10
Chlorites	< 10

I.7.4 Cristallinité des kaolins

a) Indice de Hinckley (HI)

Les minéraux argileux comportent généralement des défauts cristallins. Par exemple dans la nature, les kaolinites existent sous des formes allant de très bien cristallisées (keokuk) à des très désordonnées (argiles des charentes). Les diffractogrammes de la Figure I.8. montrent l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristiques de la kaolinite : des raies intenses et fines deviennent diffuses et mal résolues avec une augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de la kaolinite.

Les propriétés physico-chimiques des kaolinites sont fortement dépendantes de la nature et des quantités de défauts. De nombreuses relations empiriques ont été établies afin d'estimer ce désordre cristallin. Elles sont basées sur l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffractions des bandes (hk0). Lorsque le désordre cristallin augmente dans le plan (a, b), les raies correspondantes deviennent plus larges et leur intensité diminue. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts.

La détermination des défauts de la structure et la cristallinité de la kaolinite a fait l'objet de nombreuses recherches depuis 1946. La référence la plus intéressante est publiée par (Plançon et Zacharie. 1990)

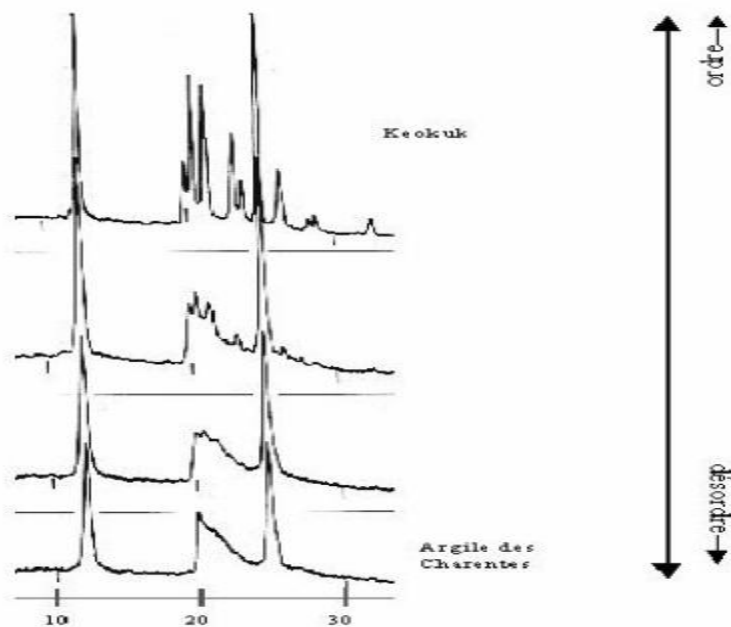


Figure I.8 : Influence du désordre dû à la présence de défauts cristallins sur la forme des raies de diffraction des rayons X de la kaolinite (Brindley, 1980)

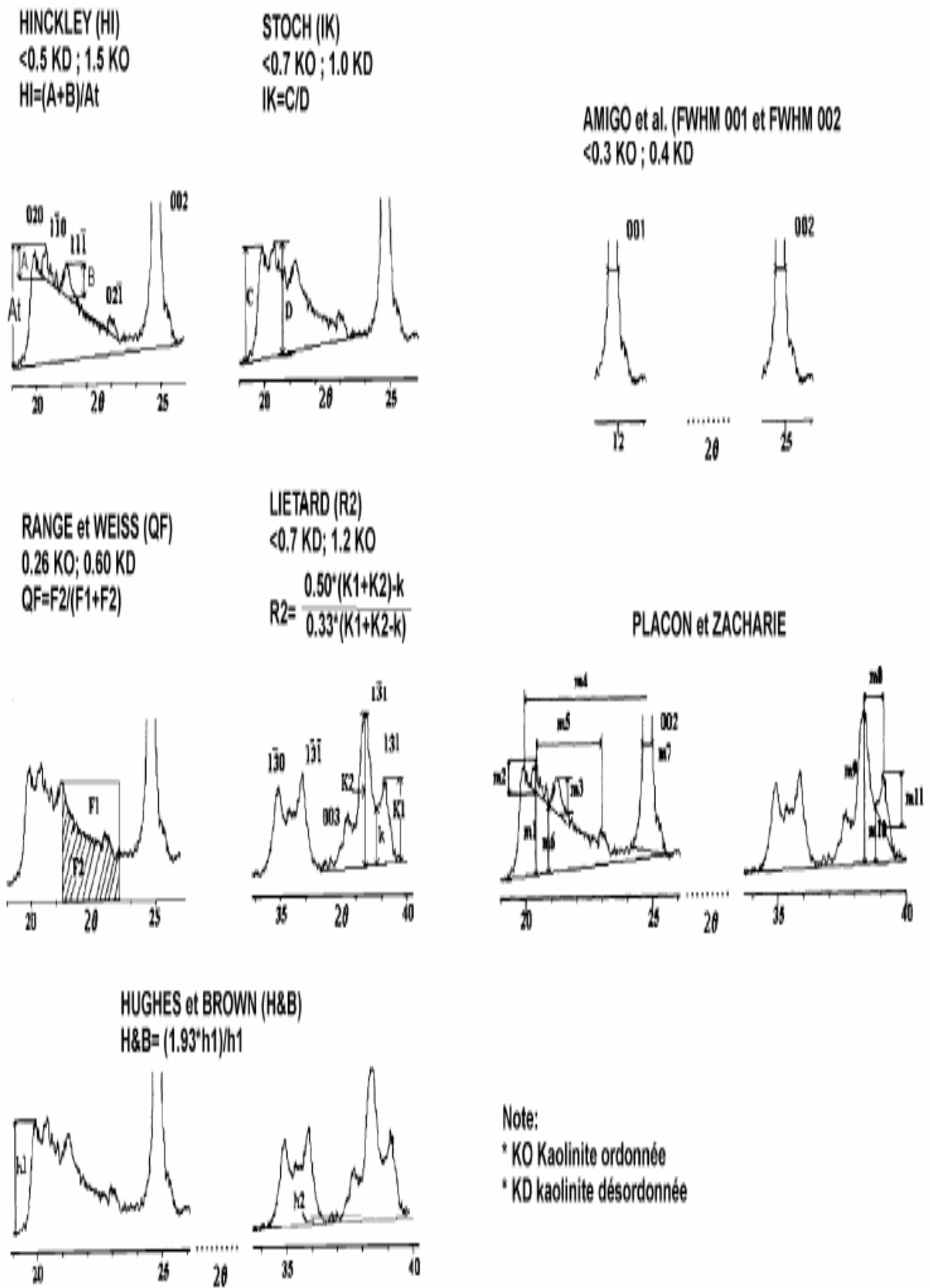


Figure I.9 Méthode de détermination des indices de la cristallinité de la Kaolinite

I.7.5 Propriétés thermiques

La kaolinite est un minéral réfractaire (température de liquidus d'environ 1800 °C), mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve abaissée (Holm, 2001).

On peut noter quatre réactions lorsqu'on chauffe une argile kaolinique. Les deux premières sont endothermiques, et les deux dernières sont exothermiques (Figure I.10).

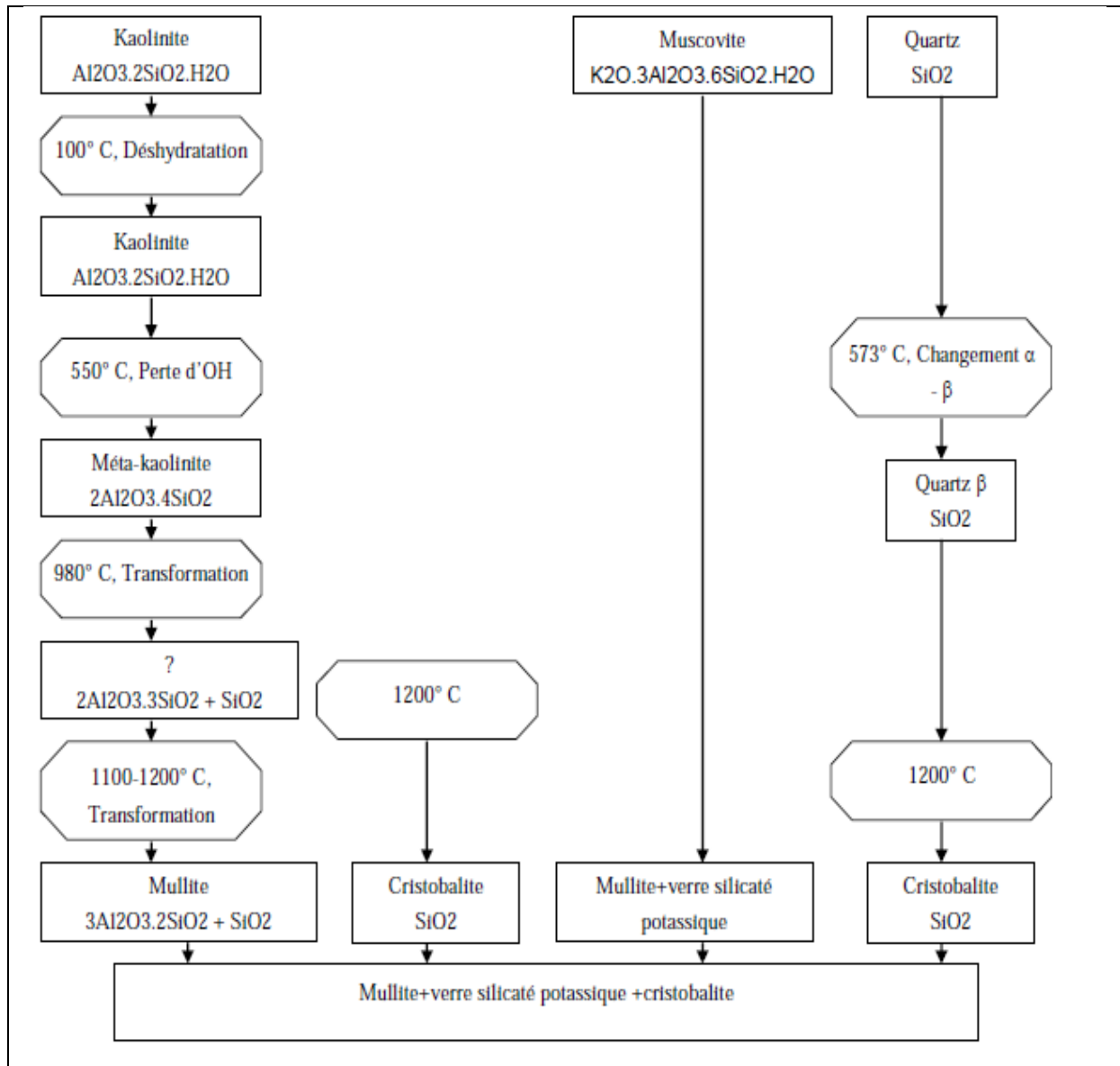


Figure I.10 Schéma de transformations des trois principaux composants d'argiles kaoliniques

La Figure I.10 montre schématiquement les transformations de trois principaux composants d'argiles (Aliprandi, 1979).

I.7.6 Couleur

Lima de Sousa (2005) et Delineau (1994) ont constaté que la couleur de kaolin est blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, les éléments de transition sont des impuretés qui influent négativement sur les propriétés du kaolin telles que les minéraux auxiliaires contenant des oxydes, des hydroxydes, des oxydes-hydroxydes, des sulfures et des carbonates, on parle alors de fer libre. Le fer peut être présent dans le réseau de la kaolinite, on parle alors de fer structural.

Pour choisir la méthode de traitement du kaolin en vue d'obtenir une haute qualité, connaissance de l'état du fer et du titane est très importante (Chandrasekhar et al. 2006).

Le broyage peut changer les propriétés optiques du kaolin (Kalmeneau et al.1999).

I.7.7 Forme et taille

Les cristaux de la kaolinite sont plats en forme de minces feuillets d'environ 2μ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés.

Différentes mesures peuvent être utilisées. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin a varié au fil du temps: en 1980, il s'agissait de l'épaisseur des cristaux, mais dès 1990, l'aspect ratio (rapport diamètre et l'épaisseur) est devenu plus important. La distribution granulométrique des particules joue un rôle important sur la viscosité des kaolins en suspension voir (Figure I.11). Aujourd'hui, le rapport d_{75}/d_{25} est utilisé comme caractère industriel de la morphologie des kaolins traités (Koneshloo, 2007).

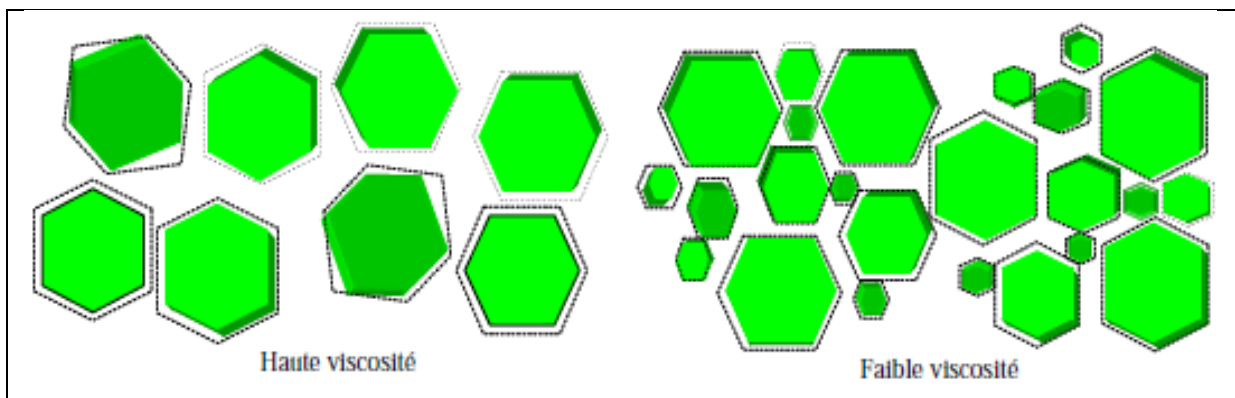


Figure I.11 Schéma des particules de kaolin (les lignes pointillées représentent l'eau absorbée).

I.7.8 Dureté

La dureté de la kaolinite sur l'échelle de Mohs est entre 1 et 2 ce qui signifie que le kaolin est tendre. Les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puisque le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimales (Murray, 1999). La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre.

I.8 Principaux usages industriels du kaolin

A partir de leurs propriétés physico-chimiques citées précédemment et leur faible coût, le kaolin présente plusieurs applications industrielles. Les principales utilisations des kaolins dans l'industrie sont regroupées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 Utilisations industrielles du kaolin (Murray, 1999).

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minérale du papier, caoutchouc, plastique, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière première	Catalyseur, fibre de verre, ciment, industries des bâtiments, céramique, plâtre, filtres émaux, fonderie, production des composés chimiques d'Aluminium, production des zéolites
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticides, détergents, produits pharmaceutiques, produits de beauté

I.8.1 Céramiques

Les argiles sont les matériaux les plus consommés et aussi les plus anciens dans l'industrie de la céramique. Les propriétés importantes du kaolin dans l'industrie céramique peuvent être présentées en deux classes :

1) les propriétés intrinsèques sont la composition minéralogique, la composition chimique et la distribution granulométrique (surface spécifique et CEC). Dans la composition chimique, les facteurs suivants méritent d'être mentionnés : éléments traces, soufre, carbone organique, chlore, fluor, et sels solubles. La quantification de la composition minéralogique se fait par le calcul basé sur l'analyse chimique et la connaissance minéralogique qualitative.

2) Le comportement au délitage, le refus sur tamis, la teneur en eau (l'humidité et la perte au feu), le comportement à la défloculation, la demande en flocculant et la concentration critique, la courbe de défloculation, le comportement au coulage (test de filtration), la cohésion en cru, la plasticité, le comportement au séchage et à la cuisson sont des propriétés technologiques intervenant lors de la mise en forme d'un produit céramique.

La densité, la porosité, le retrait, le module de rupture, la déformation pyroplastique, la blancheur, la coloration et le comportement dilatométrique sont les paramètres technologiques du comportement à la cuisson d'un produit céramique (Nedjima, 2012).

La mesure de tous ces paramètres, pour chaque échantillon d'un gisement de kaolin, n'est pas possible. Une bonne connaissance de la relation entre la composition de l'argile (composition minéralogique) et ces propriétés est indispensable.

Les spécifications techniques recherchées pour la fabrication des céramiques fines sont les suivantes (fiche technique SIM, Argiles pour céramiques fines et réfractaires).

- 1) Teneur en kaolinite prédominante ;
- 2) Eléments colorants non souhaités (argiles cuisant blanc) : $Fe_2O_3 < 2 \%$, $TiO_2 < 2 \%$;
- 3) Présence de quartz peut être souhaitable, sauf pour le réfractaire ;
- 4) Présence de feldspaths, micas/illites et calcite à des teneurs $< 25 \%$, souhaitée pour les produits grésés (argiles grésantes);
- 5) Présence de smectites (teneur $< 5 \%$), d'halloysite et de matière organique souhaitée (amélioration de la plasticité);
- 6) Présence de gypse et de sels solubles prohibée.

La teneur en alumine, la pureté chimique et la couleur à la cuisson, sont les atouts principaux des produits céramiques.

Les matériaux argileux sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particules fines de phyllosilicates de taille $< 2 \mu m$ (Koneshloo, 2007).

I.8.2 Dans les émaux

Le kaolin joue un rôle prépondérant dans les émaux, il peut remplacer l'apport en alumine et en silice quand ils font défaut, il joue un grand rôle dans la suspension des barbotines d'émail du fait de la finesse et de la forme de ces grains ($< 2 \mu\text{m}$). L'utilisation du kaolin dans les émaux doit néanmoins être limitée à cause de son retrait lors de la cuisson qui risque de causer des défauts sur les glaçures.

Un traitement physique et chimique du kaolin avant son utilisation dans la barbotine d'émail est nécessaire pour éliminer une partie des impuretés telles que l'hématite, la pyrite, le mica, la muscovite et une partie du quartz. Les kaolins riches en titane, présentant le moins d'impuretés colorantes telles que le fer de structure et cuisant blanc (en général les ball clays) sont les plus demandés dans l'industrie céramique en général et plus particulièrement dans les émaux car ils augmentent l'opacité, la blancheur et l'éclat de l'émail (Belamri, 2008).

I.8.3 Réfractaires

Les matériaux réfractaires sont utilisés dans les processus de production qui impliquent un contact avec des substances corrosives à haute température. Les matériaux réfractaires doivent être inertes avec les substances avec lesquelles ils sont en contact, ils doivent être résistants mécaniquement et stables thermiquement (Température de fusion $> 1500^\circ \text{C}$).

Les principales utilisations de l'argile réfractaire concernent la fabrication de briques réfractaires, de chamottes (argile cuite utilisée comme «dégraissant» dans les produits céramiques) et de divers ustensiles accessoires, tels que les creusets, les nacelles, les cornues, et les pots de verrerie. Le quartz, la perte au feu, les composés du fer et les alcalins sont des minéraux qui jouent des rôles négatifs sur les propriétés des produits réfractaires (Kolli, 2007).

I.8.4 Matériaux de construction

Le kaolin est employé dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment (Gillott, 1987). Les kaolins calcinés à basse température, ou métakaolins, présentent des caractéristiques pouzzolaniques très élevées, qui en font d'excellents additifs pour les mortiers et bétons à base de ciment Portland. Le kaolin, en tant que source d'alumine, en remplacement des argiles communes, riches en fer, permet d'éviter la présence de fer pour la production de ciment blanc.

Les métakaolins intéressent particulièrement les utilisateurs de ciments blancs, ainsi que les fabricants de mortiers et de bétons techniques.

I.8.5 Papier

Le plus grand utilisateur du kaolin est l'industrie papetière où il est employé comme matériau de remplissage (charge) dans la feuille et comme couchage à sa surface. Les propriétés qui sont importantes pour le couchage du papier sont la dispersion, la rhéologie, l'éclat, la blancheur, l'indice de réfraction, la douceur, l'adhésivité, la résistance de la pellicule à la rupture, la réceptivité à l'encre, qui conditionnent la qualité d'impression.

L'industrie du papier est le consommateur mondial principal du kaolin, principalement pour le couchage, mais également comme charge minérale. On estime que 50 % de la consommation mondiale de kaolin porte sur les applications dans l'industrie du papier. Il y a trois centres globaux principaux de production de papier de kaolin. Ceux-ci incluent le bassin d'Amazone au Brésil et la Cornouaille au Royaume Uni, mais c'est la ceinture de kaolin de la Géorgie au Sud-Est des Etats-Unis, qui est le leader mondial de la production.

Selon les chiffres de l'USGS en 2004, le kaolin de Géorgie, vendu ou utilisé dans l'industrie du papier comme charge minérale ou couchage, est estimée à environ 4.98 millions de tonnes. Dont environ 2.04 millions de tonnes sont exportées.

Seuls quelques kaolins dans le monde peuvent être employés pour le couchage du papier en raison de conditions rigoureuses sur la viscosité et la blancheur (Asmatulu, 2002).

Tableau I.5 Spécification pour les kaolins de qualité "charge" pour l'industrie du papier
(Elzea, 2002).

	Produit	Taille des particules (% < 2μ)	Blancheur (GE)
Traitement sec	Standard	50-60	76-79
	Premium	50-60	79-83
	Fine, blancheur standard	82-95	81-83
	Fine blancheur élevée	82-95	84-86
Traitement par voie humide	Standard	60-70	82-84
	Premium	60-65	83-85

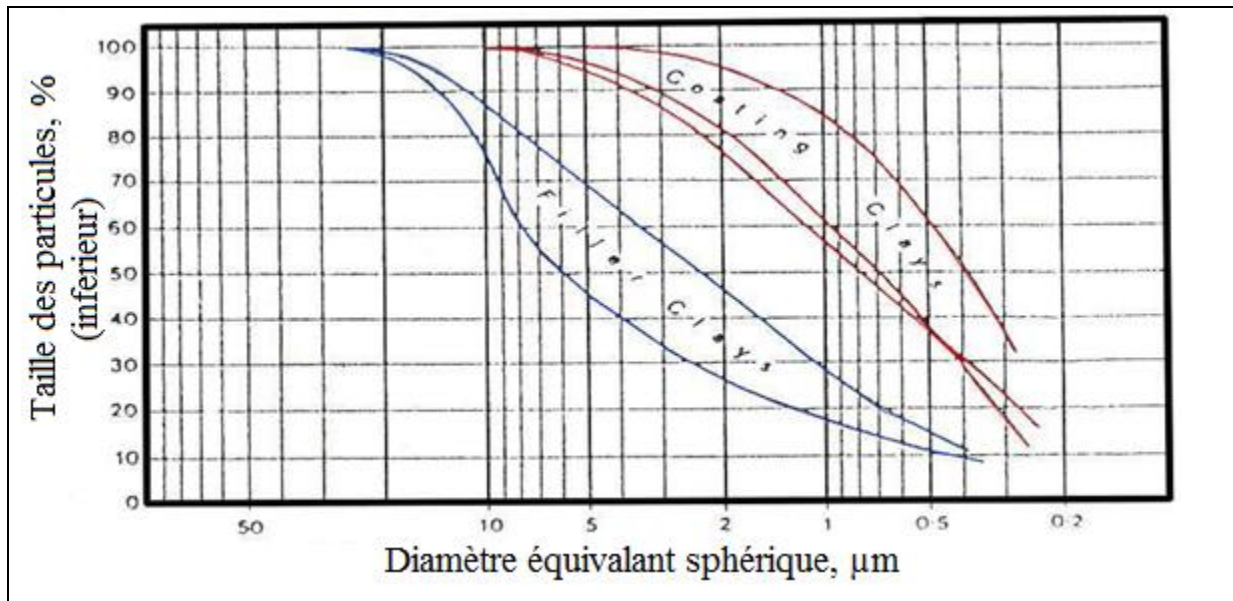


Figure I.12 Limites des courbes de granulométrie pour les deux utilisations du kaolin dans le papier (Manning, 1995).

I.8.6 Applications médicales et cosmétiques

Le kaolin a une longue tradition d'utilisation dans des applications médicales et cosmétiques. Ces marchés exigent les niveaux les plus élevés de pureté et des spécifications de produits qui, naturellement, ont un coût assez considérable.

I.8.6.1 Utilisations modernes pharmaceutiques

Dans le secteur pharmaceutique, le kaolin est employé comme diluant et complément dans des médicaments et cataplasmes, comme par exemple en mélange avec de la morphine. Les propriétés absorbantes du kaolin peuvent réduire le taux auquel un médicament est libéré dans le corps et même la quantité réelle absorbée par le corps.

La quantité de kaolin change considérablement selon les applications, entre 7.5 et 55 % de kaolin dans des applications absorbantes, autour de 25 % dans des poudres de saupoudrage, et jusqu'à 55 % dans les cataplasmes. Le kaolin peut contenir des micro-organismes ; pour cette raison, le kaolin utilisé dans ces applications est stérilisé. Par ailleurs, on doit s'assurer que les taux en métaux lourds tels que Pb, As ou Cd doivent être faibles. Le kaolin est séché et stocké dans un compartiment adapté habituellement d'environ 200 tonnes.

Une fois analysé par le laboratoire de contrôle de qualité, le kaolin est transféré à un silo équipé d'un appareil d'attrition à gaz. Ceci ramène le kaolin à l'état de poudre homogénéisée fine et ramène simultanément l'humidité à moins de 1.5 % (Thioune et al. 2012).

I.8.6.2 Produits de beauté

L'utilisation principale pour le kaolin en produits de beauté est le fond de teint. Les fonds de teint sont un mélange de la poudre teintée et parfumée employée pour améliorer l'aspect de peau. La quantité du kaolin dans un fond de teint peut varier de 3 % dans une poudre lâche, à 10 % dans un gâteau serré, ou dans la formulation lourde.

Le kaolin est concurrencé par le carbonate de calcium précipité (PCC) comme base dans les produits de beauté, mais le kaolin est encore considéré comme de loin supérieur dans cette application. Le kaolin est également utilisé dans la formulation de rouge à lèvres (Nedjima, 2012).

I.8.9 Peintures

Le kaolin est utilisé en peinture en raison de son inertie chimique, de son opacité et de son pouvoir suspensif qui permet d'améliorer les propriétés d'écoulement et de thixotropie. Il intervient souvent comme adjuvant des pigments blancs du dioxyde de titane, pour abaisser les coûts.

La granulométrie joue sur le type de peinture, le kaolin grossier est utilisé pour produire les peintures mates, et les kaolins fins sont utilisés pour les peintures brillantes. Les spécifications sont régies en France par la norme NF T31.101 (juin 1987), NF EN ISO 3262-8 (Décembre 1999) pour le kaolin naturel et NF EN ISO 3262-9 (Octobre 1998) pour le kaolin calciné utilisé comme matières de charge pour peintures.

I.8.10 Caoutchoucs

Le kaolin améliore la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion et la rigidité des produits. Les spécifications sont précisées dans la norme NFT 45008 d'octobre 1986. La qualité cristalochimique de la charge influence fortement la qualité des caoutchoucs chargés. Ils mentionnent de très bonnes corrélations entre le pH et tous les paramètres d'utilisation : plus le pH est élevé, meilleures sont les propriétés mécaniques des caoutchoucs chargés. Dans cette industrie, on parle de kaolin dur (75 à 80 % < 2 µm) qui tend à augmenter la résistance à la traction au déchirement et à l'abrasion. Le kaolin mou (20 à 45 % < 2 µm) diminue l'élasticité, mais accroît sa stabilité dimensionnelle et améliore l'état de surfaces des extrudés. La consommation de kaolin dans le caoutchouc voisine les 1.3 million par an.

En 1976, on a utilisé en moyenne 129 kg de kaolin pour produire chaque tonne de caoutchouc. Ce taux d'utilisation a diminué à 76 Kg/tonne en 1993, mais l'augmentation de la production du caoutchouc maintient le marché du kaolin dans ce secteur (Yvon et al. 1980).

I.8.11 Polymères

L'utilisation du kaolin dans les polymères permet d'obtenir des surfaces plus lisses, une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure résistance aux agents chimiques. Dans la fabrication de PVC, le kaolin agit comme agent de renforcement car il augmente la durabilité du plastique. (Liu et al. 1994) ont travaillé sur l'utilisation du kaolin organo-modifié dans le polypropylène. Les résultats indiquent que le kaolin organo-modifié peut être exfolié dans le polypropylène. L'utilisation du kaolin organo-modifié dans les polymères permet d'obtenir des propriétés renforcées, pour des taux de charge beaucoup plus faibles. Le remplacement d'une partie de la charge des polymères par des nano-kaolins peut entre autres améliorer la propriété des retardateurs de flamme.

I.9 Le kaolin dans le monde

Les réserves mondiales du kaolin sont de 12 milliards de tonnes et les plus grandes réserves sont situées aux USA et en Grande Bretagne.

Les principaux pays producteurs des kaolins dans le monde, pour la période 2001 – 2005, sont représentés dans le Tableau I. 6.

CHAPITRE I : PROPRIETES ET USAGES DES ARGILES KAOLINIQUES

Tableau I.6 Production du kaolin 2001-2005 (Hetherington et al 2007).

Continent	Pays	2001	2002	2003	2004	2005
Europe	Albanie				300 000	310 000
	Autriche	20 047	21 212	15 034	16 345	55 508
	Belgique	*300 000	*300 000	*300 000	*300 000	*300 000
	Bosnie et la Herzégovine	13 000	6 500			
	Bulgarie	*140 000	*150 000	*120 000	*190 000	*200 000
	République Tchèque (h)	561 600	562 300	582 100	639 100	639 300
	France	377 000	339 000	335 000	316 000	293 000
	Allemagne (G)	696 832	740 821	738 123	*740 000	*750 000
	Grèce	60 075	57 885	59 680	53 438	49 912
	Hongrie				3 300	1 300
	Italie	295 263	174 990	224 755	246 608 ...	
	Pologne (k)	103 220	89 372	106 761	130 596	159 207
	Portugal	148 706	147 448	169 669	*170 000	
	Roumanie	21 867	22 517	25 741	22 338	26 772
	Russie	*45 000	*45 000	*45 000	*45 000	*45 000
	Serbie et le Montenegro	60 900	95 622	99 460	14 122	
	Slovaquie	34 730	24 600	24 800	89 424	34 830
	Espagne (k)	*400 000	419 483	427 193	437 990	450 000
	Turquie	505 773	372 344	370 455	536 008	615 271
Ukraine (h)	*170 000	*170 000	169 900	202 300	216 600	
Royaume-Uni (a) (l)	2 204 156	2 162 815	2 097 137	1 944 955	1 908 000	
Afrique	Algérie	13 356	9 505	19 258	27 700	34 386
	Egypte	260 000	260 000	*260 000	249 761	*250 000
	Ethiopie (b)	1 790	3 534	3 088	4 251	3 726
	Kenya	700	*700	*700	*700	*700
	Nigeria	32 090	52 352	57 587		
	Afrique du Sud	83 500	91 456	86 365	81 901	60 072
Amérique	Mexique	681 709	745 498	798 407	654 711	877 147
	Etats-Unis (e)	8 110 000	8 010 000	7 680 000	7 760 000	*7 720 000
	Argentine	13 584	13 865	19 219	39 072	54 705
	Brésil (h)	1 817 419	1 757 488	2 081 000	2 381 000	2 410 000
	Chili	5 300	6 164	9 000	7 133	15 183
	Equateur	8 818	8 483	11 884	5 646	5 928
	Paraguay	*66 500	*66 700			
	Pérou	5 478	1 934	2 653	2 720	2 567
	Venezuela	*10 000	*10 000	*10 000	*10 000	*10 000

CHAPITRE I : PROPRIETES ET USAGES DES ARGILES KAOLINIQUES

Tableau I. 6 Production du kaolin 2001-2005 (Hetherington et al 2007)/ suite.

Continent	Pays	2001	2002	2003	2004	2005
Asie	Bangladesh (d)	*8 000	*8 000	9 630	13 113	13 738
	Chine	*1 500 000	*1 500 000	*1 600 000	*1 800 000	*1 800 000
	Inde (c) (i)	187 232	204 694	209 920	220 262	238 759
	Indonésie	*15 000	*15 000	*15 000	*15 000	*15 000
	Iran (j)	760 615	592 803	556 003	596 886	*600 000
	Japon	17 240	11 602	12 223	11 553	*12 000
	Jordanie	24 124	39 745	36 528	51 836	62 947
	Kazakhstan	*20 000	*20 000	*20 000		
	République de la Corée	850 360	1 054 543	1 042 018	936 537	702 295
	Malaisie	364 458	323 916	425 942	326 928	494 511
	Pakistan (d)	12 980	55 584	39 575	25 204	37 732
	Philippines	5 111	*5 000	1 860	3 240	6 927
	Arabie Saoudite	7 740	7 920	8 100	*8 000	*8 000
	Sri Lanka	9 403	8 613	9 073	16 233	9 914
	Taiwan	28 921	18 403	22 448	35 001	9 423
	Thaïlande (h)	181 583	130 282	185 512	200 671	165 884
	Ouzbékistan (i)	*150 000	*150 000	*150 000	*150 000	*150 000
	Vietnam	*600 000	*600 000	*650 000	*650 000	*650 000
	Océanique	Australie (d) (f)	232 000	228 000	280 000	285 543
Nouvelle Zélande		15 620	17 250	14 770	15 250	15 750
Total du monde		22 600 000	22 200 000	22 600 000	23 100 000	23 300 000

Les pays importateurs du kaolin sont : Japon, Allemagne, Italie, France, Finlande, Pays-Bas, Suède, Norvège. La consommation du kaolin est variable d'un domaine industriel à l'autre. Citons les données de consommation pour les Etats-Unis.

- papeterie : 50 % du kaolin.
- industrie des réfracteurs : 13 %.
- fabrication du caoutchouc : 8 %.
- fabrication des plastiques, des peintures et des céramiques : 29 %.

I.10 Le kaolin en Algérie

En Algérie, il existe quelques gisements de kaolin mais jusqu'à présent le pays en importe une partie. La consommation de kaolin en Algérie intéresse les branches industrielles suivantes

CHAPITRE I : PROPRIETES ET USAGES DES ARGILES KAOLINIQUES

(voir Tableau I.7). L'évolution de la production et de la consommation du kaolin en Algérie (données de 1979) sont présentées dans le Tableau I. 7.

Parmi les gisements de kaolin on peut citer le gisement de Djebel Debagh et de Tamazert. Toute fois des recherches sont engagées par l'ENOF en vue d'explorer et de prospector de nouveaux gisement de kaolin.

Tableau I.7 : Principaux utilisateurs de kaolin en Algérie

Consommateurs	1980	1990
Porcelaine de Guelma céramique sanitaire (El-Milia, Cherchell et Maghnia) carreaux de faïence (Alger et Tlemcen)	25000 t/an	+
Unité de Skikda	16000 t/an	+
Papeterie et caoutchouc	15000 t/an	+

I.11 Conclusion

Si les travaux d'exploration et de prospection conduisent à la localisation d'un gisement de kaolin, son exploitabilité n'est pas évidente. Une étude de faisabilité est donc nécessaire.

Une fois, cette dernière est concluante, il est primordial de procéder au prélèvement d'échantillons dans le but de réaliser les analyses chimiques, granulo-chimiques, minéralogiques et des propriétés physico-mécaniques du kaolin à l'étude. Et de comprendre les impuretés existantes dans le kaolin, et enfin choisir la méthode de traitement appropriée.

Car l'usage d'un kaolin donné doit satisfaire aux normes industrielles et aux exigences des consommateurs.

CHAPITR II

GEOLOGIE DU GISEMENT DE KAOLIN DE TAMAZERT

II.1 Introduction

Les minéraux argileux résultent soit de la désagrégation (altération physique) d'une roche argileuse préexistante appelée roche primaire (minéraux hérités), soit de l'altération chimique par transformation d'un minéral (minéraux secondaires), soit de la précipitation à partir d'une solution (minéraux néoformés).

Chacun de ces modes de formation donne des informations sur :

- les conditions d'altération au niveau de la région source ;
- les conditions de transport ;
- les conditions géochimiques environnementales.

Le degré d'altération (physique et chimique) dépend de la combinaison de plusieurs facteurs qui vont déterminer la nature et la quantité des minéraux secondaires formés. (Figure II.1).

Les facteurs principaux sont :

- le climat (température, humidité, alternance saisonnière) qui contrôle le degré d'hydrolyse mais également le type de végétation, la densité de la végétation, l'intensité de l'activité biologique ;
- le relief qui détermine le degré de drainage ou de confinement ;
- la nature de la roche-mère qui conditionne la séquence des minéraux formés.

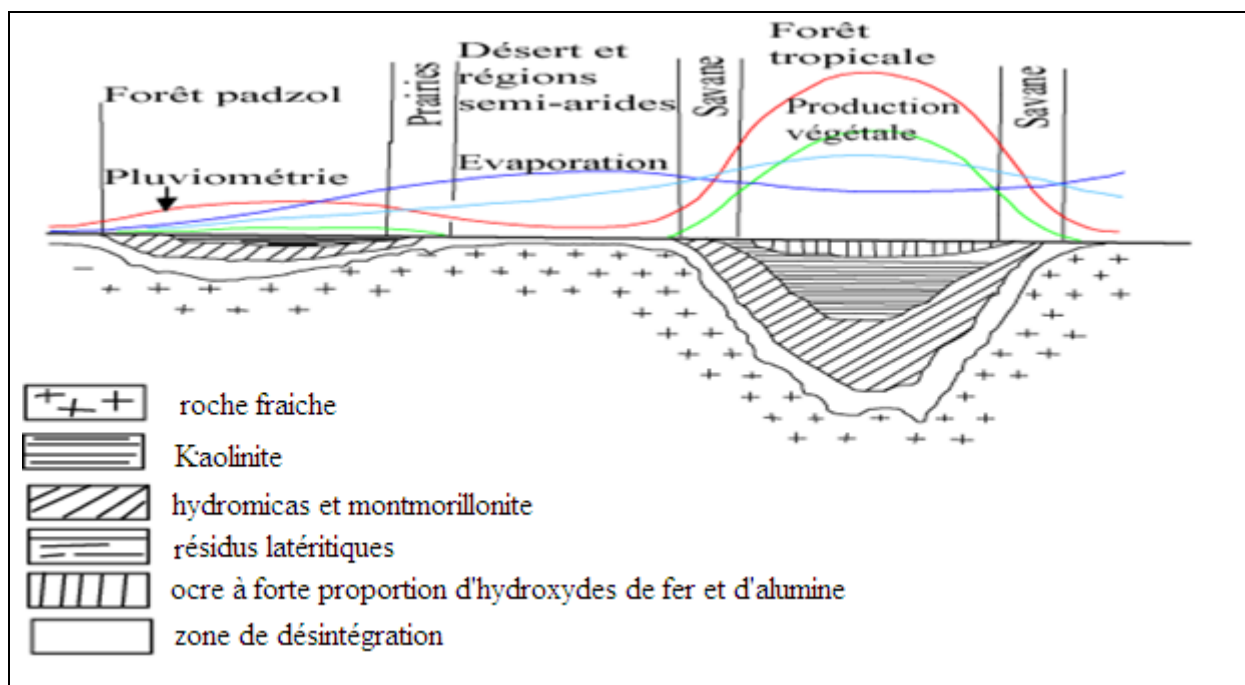


Figure II. 1 Effet des facteurs contrôlant la formation des produits d'altération (Allen, 1997).

II.2 Historique du gisement

Le gisement de Tamazert a été exploité par une compagnie Franco-Africaine pendant une période de cinq ans (1927-1932). Cette société a équipé la mine d'une usine de traitement, d'un téléphérique de 10 km et d'une station d'embarquement sur la côte à l'embouchure de Oued Zhour.

En 1933, l'exploitation a été abandonnée à cause de l'apparition sur le marché international de Kaolin de meilleure qualité.

En 1967, une mission Chinoise a été chargée de prospector le gisement dans le but d'alimenter l'usine céramique de Guelma, une étude a été faite sur un seul gisement « El Biad », actuellement en exploitation.

En 1969, et pour les mêmes objectifs, le BRGM a été chargé d'une étude complémentaire.

En 1972, et suite à l'ouverture de l'usine céramique de Guelma, une décision de l'ouverture du gisement à l'exploitation a été prise.

En 1976, la division recherche de « SONAREM » a fait une étude sur cinq gisements pour l'estimation des réserves.

En 1983, la KHD (Humbold Wadag AG) a été chargée par une mission de calculs des réserves par la méthode géostatistique, mais sans publication des résultats.

Actuellement, l'unité approvisionne les unités céramiques de Guelma, Mila, Moghnia et les unités pesticides d'Alger et d'Oran, ainsi que les artisans privés. C'est la plus importante unité de Kaolin du point de vue réserves (8 ÷ 10Mt).

II.3 Minéralogie des kaolins

Les kaolinites ont des formes variées, les tailles observées varient de 0,1 à 0,8 μm . En général, leurs formes sont hexagonales typiques à presque losangiques. Les kaolinites observées contiennent presque toujours du fer ; sur les particules claires. Certaines kaolinites semblent recouvertes d'une pellicule sombre, la teneur en fer est nettement supérieure à celle de "kaolinites plus claires", de formes plus géométriques régulières. La plus grande opacité pourrait résulter de la présence de fer recouvrant les particules (Keller, 1978).

L'oxyde de titane se présente généralement sous forme d'anatase, très fréquent en cubes ou en hexagones allongés, opaques, de taille variable en général faible ($< 0,2 \mu\text{m}$), mais pouvant atteindre plusieurs microns).

La gibbsite est observée sous forme globulaire, de section carrée à rectangulaire. Sa taille dépasse nettement celle des kaolinites. Dans le plan observé, sa taille avoisine celle des

CHAPITRE II : GEOLOGIE DU GISEMENT DE KAOLIN DE TAMAZERT

kaolinites. La gibbsite ne contient pas de fer détectable par microanalyse X (sensibilité : environ 0,1 %).

Il existe des muscovites de toute taille, depuis la plaquette millimétrique jusqu'à la paillette micronique (illite). L'illite est en général beaucoup plus grossière que la kaolinite, et se présente sous forme de plaquettes allongées plus ou moins rectangulaires. L'estimation quantitative du fer est délicate car il est très rare d'observer des illites bien libérées des kaolinites (Delineau 1994).

Les oxydes et hydroxydes de fer se présentent en amas composés de petits grains accolés de très petite taille, on les trouve également sous forme de petites aiguilles. La taille des éléments de base est en général bien inférieure à celle des particules de kaolinite.

(Banos et al., 1983), dans une étude de microscopie électronique de transmission à haute résolution de biotites tectoniquement déformées, ont observé des couches intercalaires partielles de brucite, qui forment, avec les couches de talc et les couches de chlorite, interstratifiées dans la structure du mica et parallèle à la surface de clivage. La présence de brucite est interprétée par la brucitiation d'un niveau de couche intercalaire du mica. C'est un exemple d'un processus chimique à la balance atomique favorisé par des microstructures de déformation.

Le quartz, dont l'analyse morphologique peut témoigner de l'histoire des sédiments, est en général plus grossier que la kaolinite, de forme variable, parfois bipyramidée ou triangulaire.

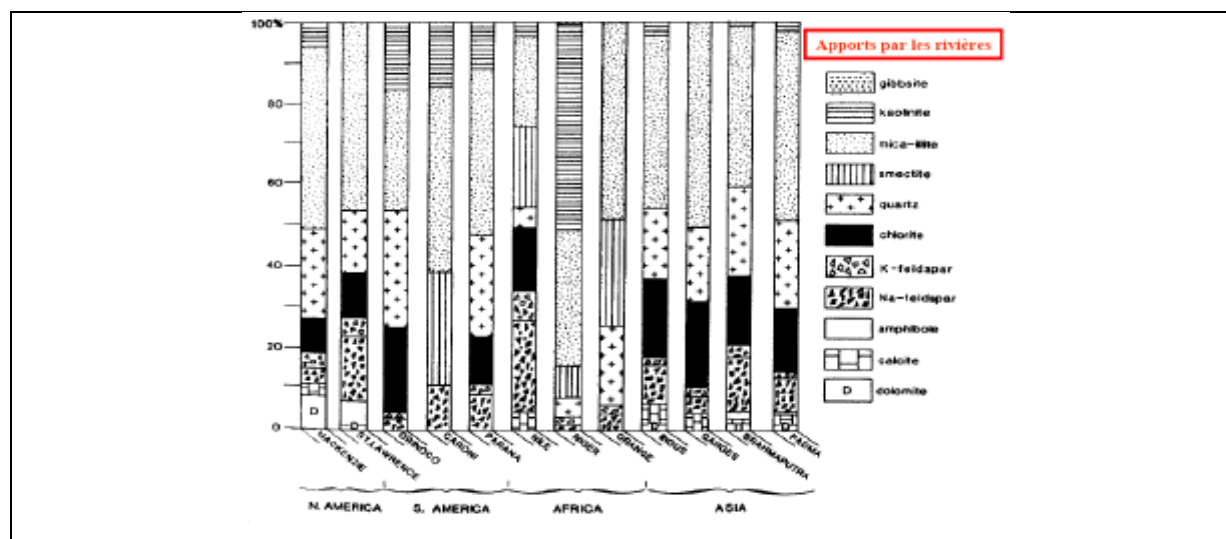


Figure. II.2 Distribution des minéraux dans les apports des différentes rivières (Weaver, 1989).

II.4 Geologie locale

La géologie de la région étudiée est marquée par une prédominance de formations cristallophylliennes du socle kabyle, représentées dans la partie Nord par des paragneiss granulitiques, auxquels sont associées des roches basiques et ultrabasiqes et dans la partie Sud par des schistes, micaschistes et gneiss, ainsi que par un important magmatisme miocène qui a engendré d'importantes masses de granite (Beni-Toufout et Cap-Bougaroun), de granodiorites-microgranites (région de Collo et d'El-Milia) et des injections de laves acides (région de Collo).

Le gisement de Tamazert se présente en lentilles affleurantes, leurs épaisseurs varient en fonction de l'intensité de l'altération des gneiss .

Les réserves globales du gisement en kaolins sableux sont de l'ordre de 7,4 millions de tonnes il s'agit de gisement dit primaire, associé a des paillettes de mica et du sable quartzitique.

En effet, c'est un gisement qui provient de l'altération sur place des roches granitiques, le kaolin lui-même résultant de l'altération du feldspath.

Le kaolin est le résultat donc de l'altération des aluminosilicates anhydres que l'on retrouve dans les roches riches en feldspaths, comme le granite, sous l'action de la météorisation et de processus hydrothermaux. Le processus de conversion du granite dur en une matrice tendre que l'on trouve dans les gisements de kaolin s'appelle la "kaolinisation". Le quartz et le mica du granite ne changent pratiquement pas tandis que le feldspath se transforme en kaolinite. De la smectite peut également se former en petites quantités dans certains gisements. Le raffinage et le traitement de la fraction fine du granite kaolinisé fournit de la kaolinite avec une faible quantité de mica, du feldspath, des traces de quartz et, en fonction de l'origine, des substances organiques et/ou des minéraux lourds.

Les kaolins se présentent sous différents aspects qui influencent leur utilisation finale. Le degré de cristallinité influence leur luminosité, leur blancheur, leur opacité, leur éclat, leur résistance en lame mince et leur viscosité, ce qui détermine leur intérêt commercial.

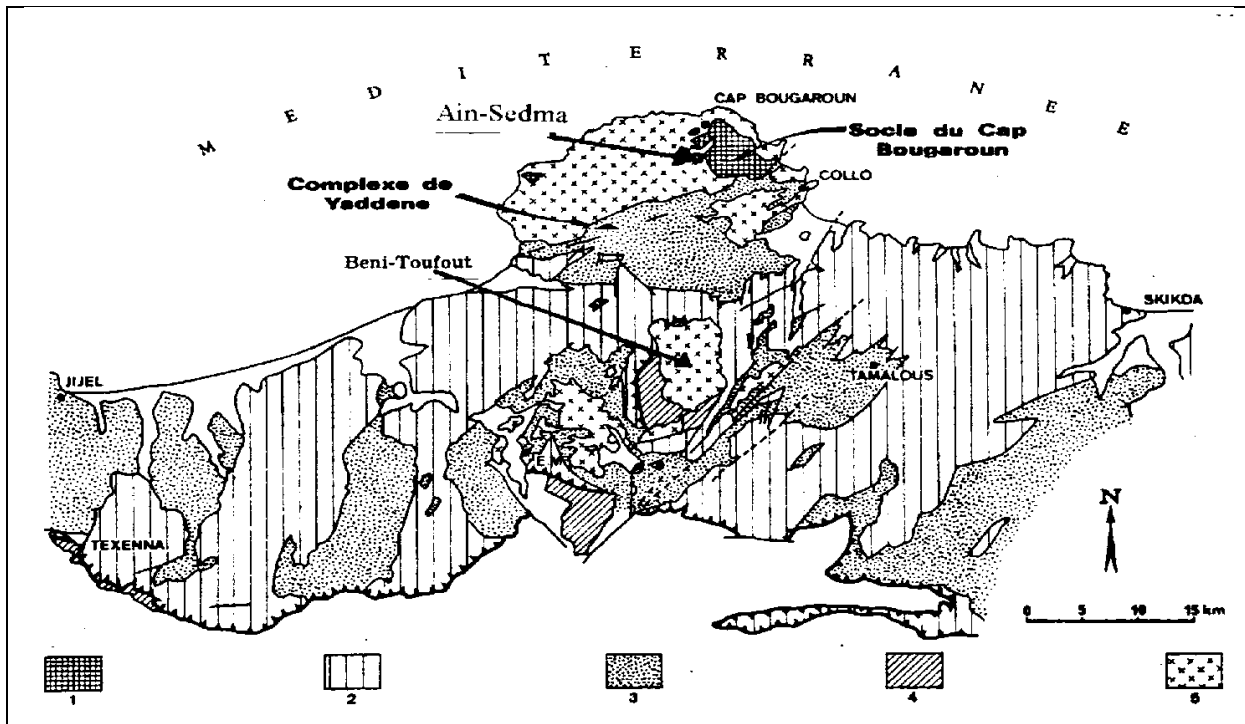


Figure II. 3 Schéma de situation de la Kabylie de Collo dans le cadre géologique de la Petite Kabylie (Bouillin, 1974).

II.4.1 Situation géographique

La ville d'El-Milia est située au Nord-Est de l'Algérie. Elle se trouve au croisement de deux routes, N° 43, entre Skikda-Jijel et N° 27, entre Constantine-Jijel. Elle est limitée au Nord par la Mer Méditerranée et Oued Zhour, au Sud par Settara, à l'Ouest par El Ancer et à l'Est par Ain Kechera (Figure II.3 et Figure II.4).

II.4.2 Relief et végétation

La région d'El-Milia est caractérisée par un relief montagneux très accidenté, les montagnes occupent 84 % de la superficie totale, la végétation de la région est assez dense, le réseau hydrographique est très développé.

II.4.3 Climat

Le climat de la région est méditerranéen, caractérisé par un hiver doux et pluvieux (plus de 1200 mm / an) et un été chaud 25°C en moyenne.

CHAPITRE II : GEOLOGIE DU GISEMENT DE KAOLIN DE TAMAZERT

Le secteur d'étude (gisement de Tamazert) se situe à 17 km au Nord d'El Milia (W./ de JIJEL). Les coordonnées de son centre sont les suivantes : X = 399070 et Y = 817050.

La région du gisement se trouve dans l'édifice des Beni-Ferguene (Oued Zhou) qui constitue une partie du massif de la petite kabylie. Cette région est constituée de petites montagnes fortement ravinées, drainées par un réseau dense de cours d'eaux dont la majeure partie rejoint l'Oued El Kebir et Oued Zhou. Le gisement est relié à la route N° 39 (El Milia) par un chemin de wilaya de 12 km.

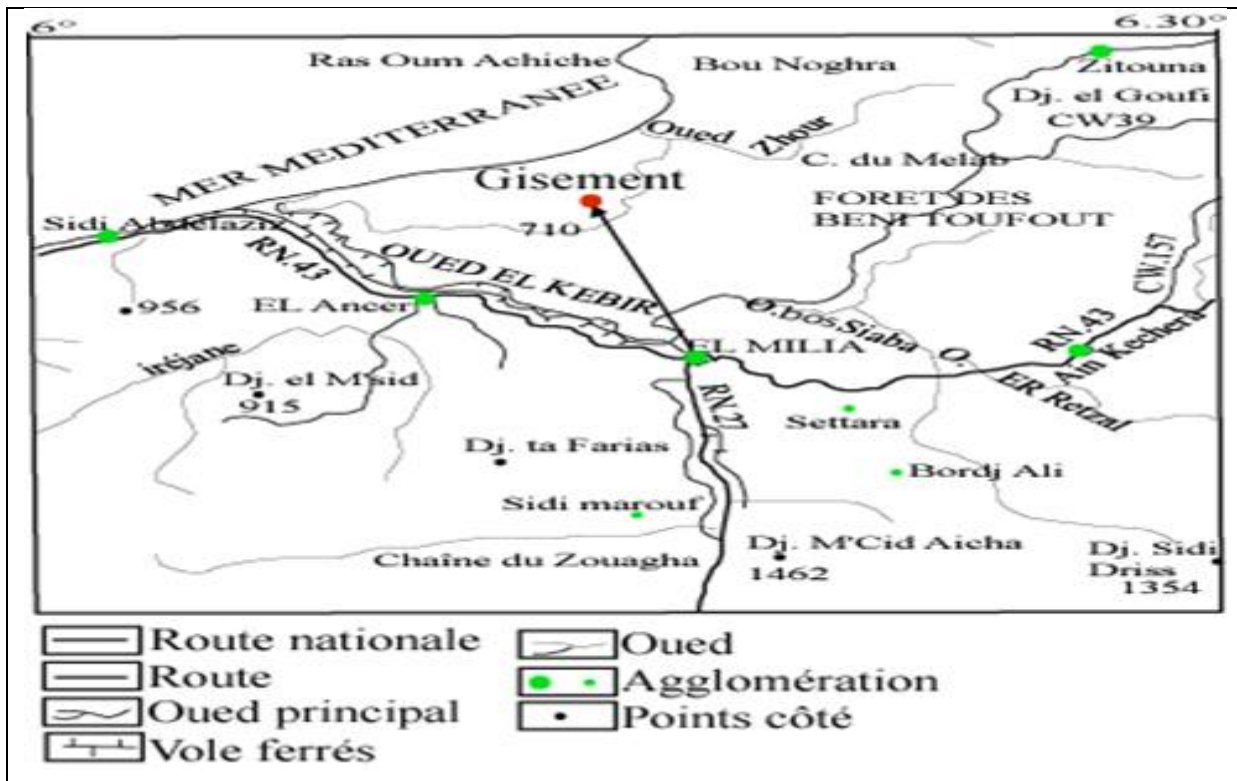


Figure II. 4 Situation géographique de la kabylie de Collo. (extrait de la carte géographique de Constantine au 1/500.000)

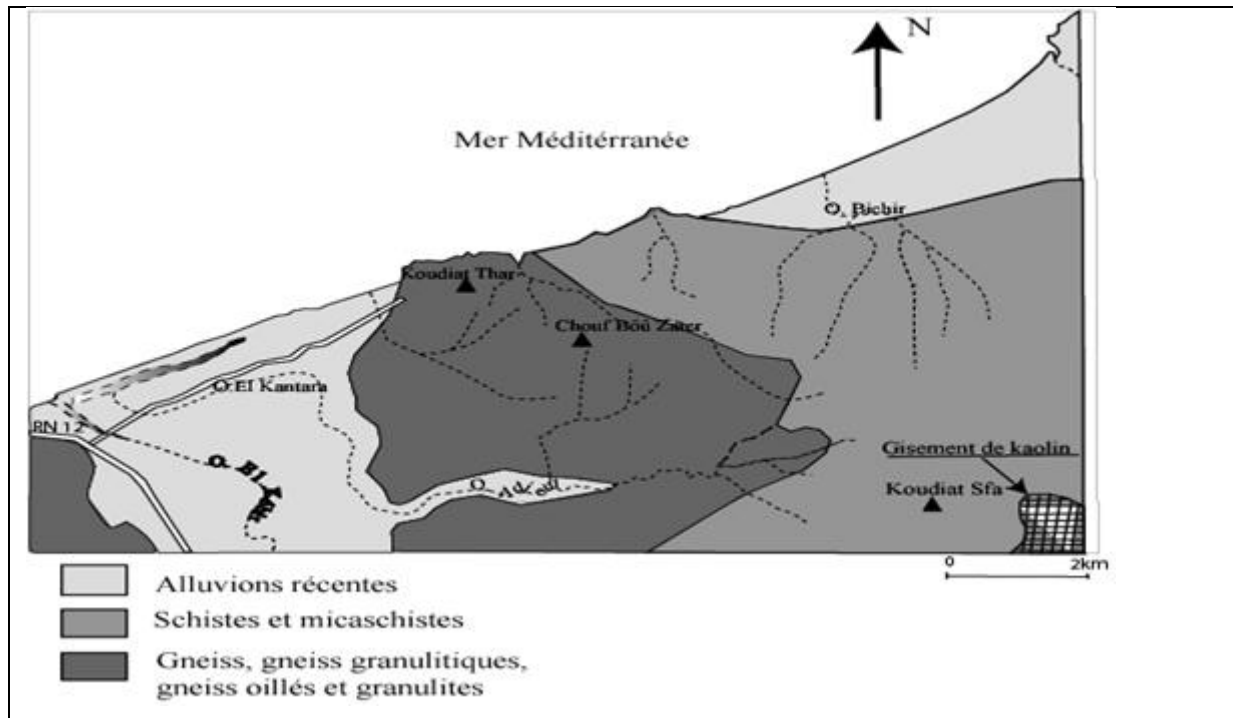


Figure II.5 Carte géographique et géologique simplifiée de la région de Béni Ferguène et Oued Zhour

II.4.4 Morphologie du gisement

Le gisement de Kaolin de Tamazert a la forme d'un anticlinal à flancs doux. Il est subdivisé en quatre corps (Central, Nord, Oriental et Sidi Kader). Le Kaolin est lié à une zone d'altération, où il forme une couche arénisée et kaolinisée (Figure II.7).

Les formations non affectés par l'érosion ont une forme irrégulière et forment des bandes allongées avec des côtes à pentes douces vers le NE. Elles affleurent presque partout ou bien sont recouvertes par des graviers et des sables argileux puissants de 0.2 m à 8.6 m.

- ❖ **Corps Central** : c'est le plus important et le mieux affleurant. Il est étudié sur une longueur de 600 m du SW au NE et sur une largeur de 130 à 480 m.
- ❖ **Corps Nord et Oriental** : Ils font suite au corps central, et se caractérisent par une même orientation de leur axe.
- ❖ **Corps Nord** : 420 m x 240 m.
- ❖ **Corps Oriental** : 440 m x (10 à 50 m).
- ❖ **Corps de Sidi Kader** : Il a une position spécifique, et est encaissé dans les schistes dans un bloc tectonique. Il est de forme ovale (100 m x 80 m). Ses limites à l'Ouest sont presque linéaires.

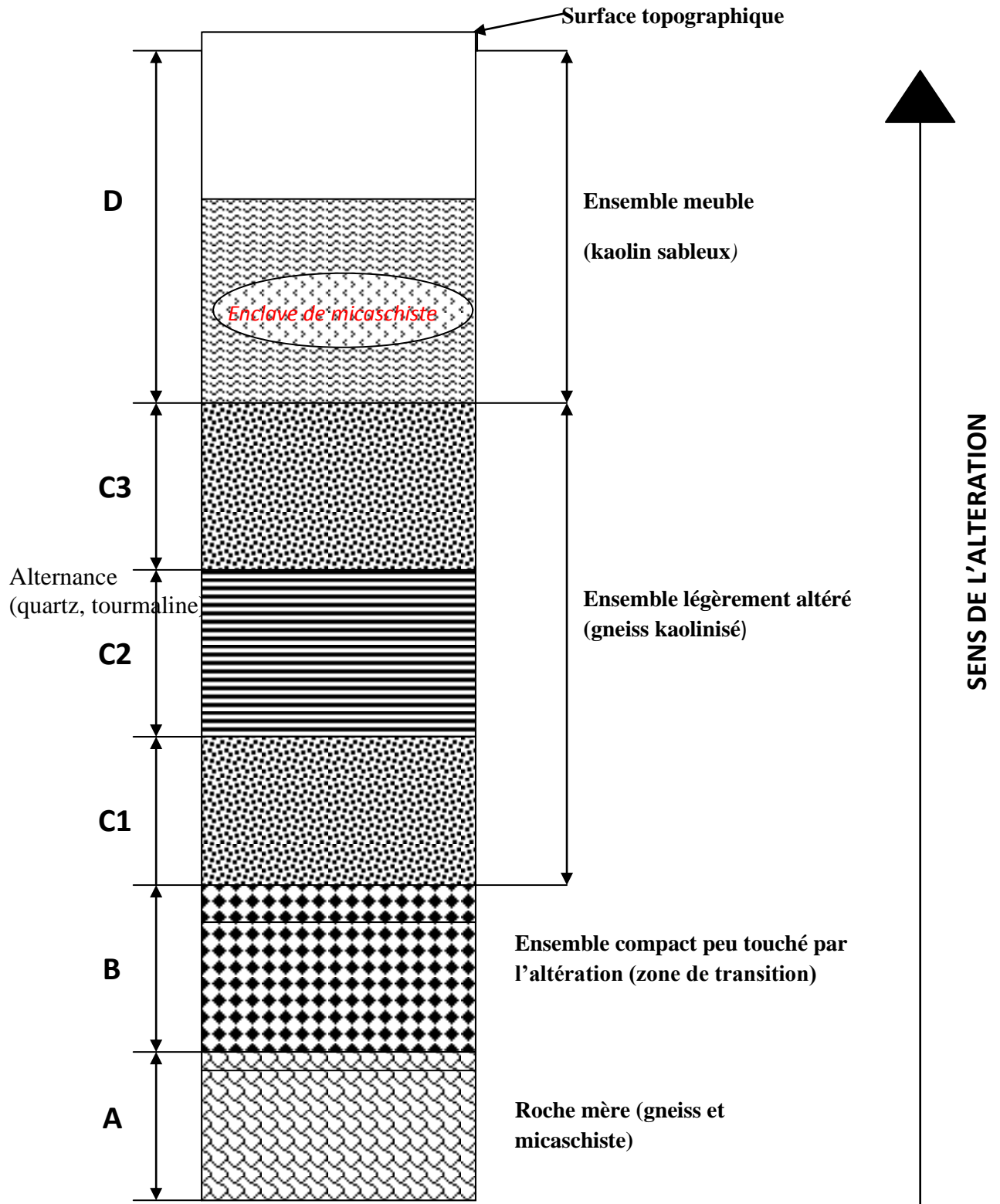


Figure II.6 Profil d'altération dans le gisement Tamazert (Boukoffa, 2007).

II.4.5 Formations géologiques

Deux faciès lithologiques principaux ont été identifiés dans le gisement :

II.4.5.1- Les gneiss feldspathiques

Ils recouvrent la majeure partie du gisement, et se présentent sous forme de roches grises et gris-claires. Ils sont moyennement grenues massifs très compacts représentant une structure œillée. Les yeux feldspathiques (porphyroblastes) peuvent atteindre des dimensions variant entre 0.5 cm à 5 cm.

A la base, on rencontre des filons d'amphibolites. Les structures les plus communes sont les structures porphyroblastiques, herterolépidogranoblastiques et mylonitiques. Les porphyroblastes sont représentés par l'orthoclase, le microcline, l'oligoclase est moins répandu et est localement substitué par l'albite. Les minéraux les plus dominants dans le gneiss sont : le quartz, le feldspath et le mica formant des agrégats. Le quartz forme parfois de petits lits et lentilles disposés le long des plans de schistosité. Les feldspaths sont représentés par l'orthoclase, le microcline et secondairement par l'oligoclase. Les micas sont représentés par la biotite, la muscovite et la chlorite (pennine). Se basant sur la nature du mica, les gneiss peuvent être subdivisés en trois types :

- gneiss à biotite (mélanocratique),
- gneiss à muscovite,
- gneiss à deux micas.

Les minéraux accessoires dans les gneiss feldspathiques sont : l'apatite, le zircon, le monazite, le xénotime, la pyrite, la barytine, la tourmaline et le grenat.

II.4.5.2 Schistes micacés

Ils sont répandus dans la partie Sud du gisement, et reposent sur des gneiss avec lesquels ils ont parfois un contact tectonique. On distingue plusieurs types de schistes, dont les principaux sont les suivants :

- schistes à grenat, muscovite et quartz,
- schistes à biotite, muscovite et quartz,
- schiste à graphite, quartz et muscovite,
- schistes à muscovite, quartz.

La base de cette assise est généralement représentée par des schistes à biotites à intercalations de gneiss. Plus haut, l'assise des schistes devient plus stratifiée et contient les

deux micas (biotite + muscovite) et de la séricite dans des proportions à peu près égales. Encore plus haut, les schistes deviennent quartzeux et graphiteux. Les roches sont grises ou gris-foncées bien litées à structure fibreuse et schisteuse. La texture est cristalloblastique, écaillée et tachetée.

Une telle roche renferme une succession de biotite et de séricite; parfois, on peut observer du graphite, du quartz et du grenat, transformé très souvent en oxyde de fer. On rencontre encore des filons de quartz et des filonnets formés essentiellement de tourmaline et d'oligoclase.

II.4.6 Tectonique

Du point de vue tectonique, le gisement de Tamazert se présente sous forme d'un anticlinal accidenté dont l'axe est allongé NE - SW, suivant la faille F6 (Figure. II.7).

Les flancs de l'anticlinal sont assez doux : celui du Nord est incliné de 15 à 35° suivant la direction 280° à 330° ; celui du Sud a un angle de 20° à 35° selon la direction 130° à 160°. On remarque que la région est très accidentée où on signale une présence de quatre groupes de failles qui se distinguent par leurs orientations et par leurs âges.

- Groupe 1 : failles orientées Est-Ouest, et inclinées vers le Sud avec des angles de 62° à 76°. Elles sont les plus anciennes.
- Groupe 2 : failles orientées NE-SW (F2, F3, F4, F5 et F6), et recoupent celles du premier groupe. Leurs plans ont des angles d'inclinaisons qui dépassent 70°.
- Groupe 3 : failles de direction méridienne (F7, F8), elles recoupent celles du deuxième groupe.
- Groupe 4 : failles de direction NW-SE (F9, F21), elles recoupent les failles du groupe (1 et 3). Elles sont les plus récentes.

Les failles plus anciennes ont des grands rejets (quelques dizaines de mètres à 300m), mais ne sont pas nombreuses. Par contre, les accidents les plus récents sont nombreux mais avec des rejets plus faibles (quelques dizaines de mètres au plus).

En plus des failles, il existe plusieurs catégories de fissures.

- fissures disposées sous un angle de 64° suivant la direction subméridienne.
- fissures ayant un angle de 69° suivant la direction 115°.
- fissures de 75° suivant la direction 86°.
- fissures ayant un angle de 71° suivant la direction 63°.

CHAPITRE II : GEOLOGIE DU GISEMENT DE KAOLIN DE TAMAZERT

Chaque groupe de fissures est étroitement relié à une faille correspondante. Notons également que la densité des fissures est plus importante au voisinage des failles.

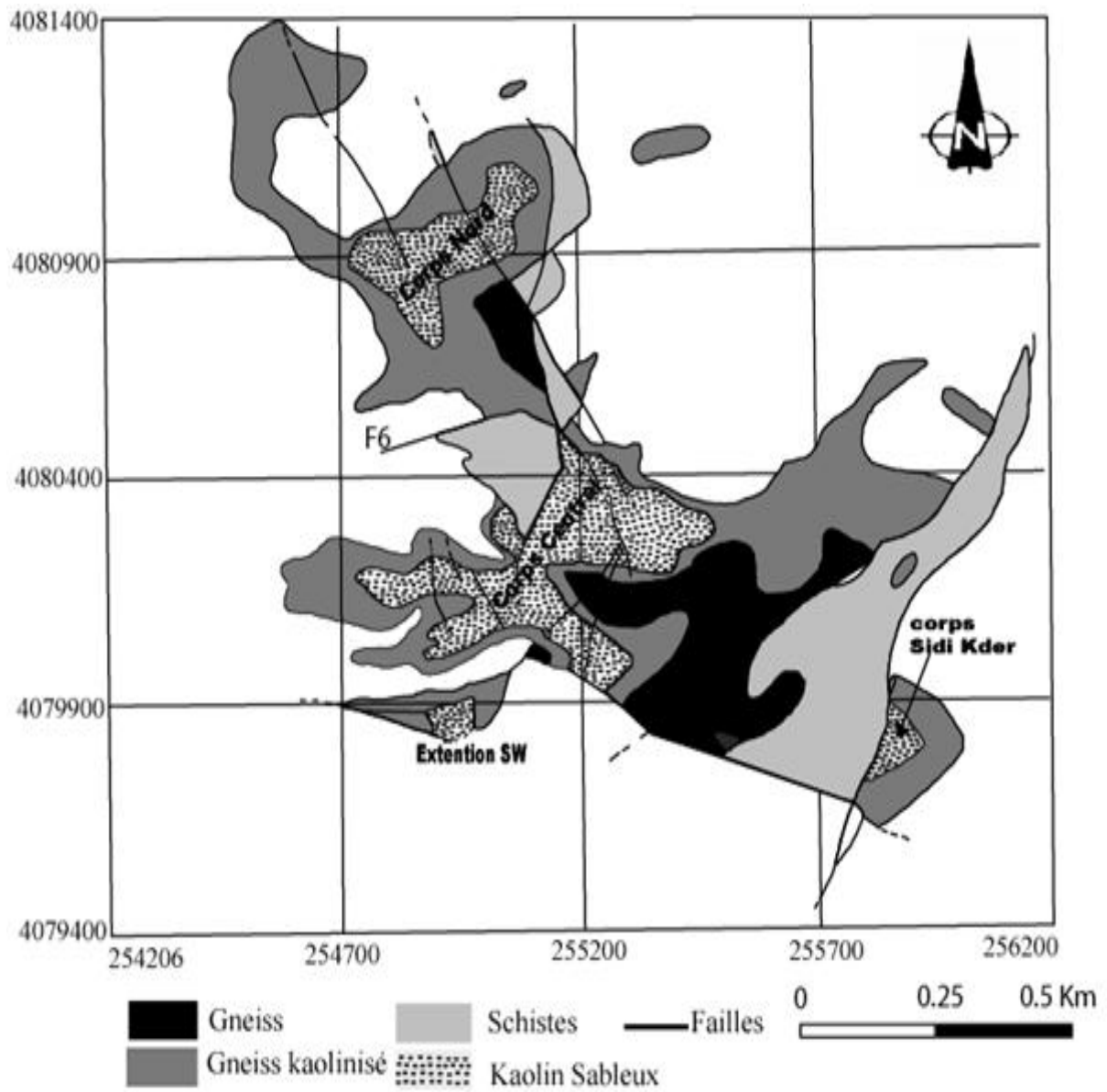


Figure II. 7 : Carte géologique du gisement de kaolin de Tamazert (Karroum,2001).

II.5 Conclusion

Le gisement de kaolin de Tamazert trouve sa place dans les formations de l'édifice des Beni-Ferguène (Oued Zhour). Il est formé par l'altération (in situ) des différentes formations géologiques constituant cet édifice. Dans l'ensemble, le gisement est constitué par cinq corps qui se présentent sous forme de lentilles stratiformes et affleurant à la surface. Le gîte le plus important est allongé sur 600 m avec une longueur de 130 à 480 m.

Le gisement de Kaolin de Tamazert a la forme d'un anticlinal à flancs doux. Il est subdivisé en quatre corps (Central, Nord, Oriental et Sidi Kader). Le Kaolin est lié à une zone d'altération, où il forme une couche arénisée et kaolinisée.

CHAPITRE III

**TRAITEMENT DU
KAOLIN ET
PREPARATION
INDUSTRIELLE**

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU KAOLIN ET PREPARATION INDUSTRIELLE

III.1 Traitement du kaolin

L'industrie du papier est un premier consommateur de kaolin, 50 % de la production dans le monde est utilisé comme revêtement et comme charge à cause des avantages suivants :

- La Finesse de la taille des particules micronique;
- Inerte chimiquement ;
- Abrasivité très faible avec une dureté entre 1 et 2 selon l'échelle de Mohs;
- Éclat et blancheur relativement bons et réflectivité élevée ;
- Particules de forme plates à haut rapport entre le diamètre des particules et l'épaisseur (aspect ration).
- Capacité de faire une pâte à haute concentration de solide pour le traitement par voie humide et peu coûteux ;

Le kaolin est aussi utilisé comme une charge et pigment dans divers matériaux, tels que les peintures, les plastiques, le caoutchouc, etc. Certains kaolins bruts extraits dans le monde, contiennent des impuretés colorées telles que l'oxyde de fer et de rutile / anatase, mais pour répondre aux spécifications requises par l'industrie, elles doivent être traitées.

La méthode classique de classification et de blanchiment au dithionite de sodium, améliore nettement la luminosité du kaolin, mais a peu d'effet sur l'extraction de l'anatase. De ce fait, les fractions fines résultant de la centrifugation, dans de nombreux cas, contiennent plus de dioxyde de titane.

La possibilité de traitement des kaolins peut s'effectuer par voie sèche ou par voie humide.

III.2 Traitement par voie sèche

Les méthodes de traitement par voie sèche du kaolin sont limitées par leur capacité d'améliorer l'éclat ou la viscosité de l'argile. Le traitement se compose seulement du déchiquetage, du séchage, du broyage et de la séparation des impuretés (de gros grain) de l'argile brute, que traversent les particules dans les colonnes d'air. Le kaolin traité par voie sèche représente environ 2 % seulement de la valeur de la production de kaolin des Etats Unis.

(Garin, 1982) a réalisé une étude sur la possibilité de traitement des argiles kaoliniques des Charentes. Les essais de traitement ont été effectués dans des circuits pneumatiques à l'aide de sélecteurs dynamiques qui ont une fonction de cyclonage améliorée pour assurer une coupure efficace dans le domaine de 8 à 30 μm , utilisant ainsi des broyeurs-sélecteurs

(jusqu'à 12÷15 µm). Les broyeurs-sélecteurs sont performants, mais leur consommation énergétique est plus élevée.

III.3 Traitement par voie humide

Le traitement de l'argile brute est beaucoup plus complexe par voie humide. Mais il permet d'obtenir un produit d'une valeur considérablement plus élevée et correspond à la majeure partie du kaolin produit dans l'état de Géorgie. Un des objectifs principaux du processus de traitement est la séparation totale ou d'une portion sensiblement importante de toutes les impuretés colorantes dans le but de décolorer l'argile (Gillott, 1987).

III.3.1 Enrichissement du kaolin par lixiviation

Les auteurs (Cambier et Picot, 1988 ; et Shi, 1986) ont réalisé une recherche sur une méthode de traitement par la lixiviation réductrice et le blanchiment aux acides; la luminosité du kaolin a été améliorée jusqu'à 93%.

Selon (Eze et al., 2012), une étude scientifique sur les effets physico-chimiques de traitement du Kaolin par acide chlorhydrique a été réalisée, les résultats obtenus montrent que HCl est un bon solvant pour l'élimination des impuretés dans de kaolin.

Dorothy et Harry (1971) ont réalisé un travail de recherche sur une variété des types d'argiles (montmorillonite, métabentonite, illite, kaolinite et halloysite). Un ensemble de solvants sont utilisés pour le traitement des argiles, l'objectif des auteurs suscités est de sélectionner le solvant le plus approprié pour le traitement de telle argile. Les résultats obtenus prouvent que le traitement par les acides dilués n'a pas d'effet nuisible dans la préparation des argiles pour la diffraction X. Cependant, l'acide acétique est préféré par rapport à l'acide chlorhydrique du point de vue environnemental. L'acide chlorhydrique nettoie les minéraux argileux en faisant disparaître de la surface, l'oxyde de fer libre; l'acide acétique est moins efficace, alors que l'acide chlorhydrique est mieux adapté au traitement du kaolin.

D'après (Luz et al., 2000), les contaminants de fer peuvent être enlevé par lessivage, en utilisant la réduction des réactifs tels que l'hydrosulfate de sodium, mais il n'ya pas de processus de lixiviation chimique économique capable de la décoloration et de l'élimination des impuretés, telles que le rutilé et l'anatase. Dans ce cas, les méthodes physique et chimiques ont été utilisées telles que la séparation magnétique à haute intensité, la flottation ou la floculation sélective.

III.3.2 Enrichissement du kaolin par la séparation gravimétrique

Maynard et al. (1969), ont déduit que pendant le fractionnement du kaolin, du fait des forces centrifuges, les particules minérales de granulométrie supérieure à 2 μm , passent à la fraction grossière. Par conséquent, cette méthode n'est pas efficace pour les particules microscopiques et rend le processus industriel moins efficace.

III.3.4 Enrichissement du kaolin par flottation et floculation

Fondamentalement, il y a deux façons d'éliminer les impuretés de titane par floculation sélective:

- i) disperser une suspension de kaolin dans l'eau, floculer le TiO_2 qui est l'impureté principale et de la séparer par sédimentation;
- ii) disperser une suspension de kaolin dans l'eau, floculer la kaolinite, garder les impuretés en suspension et les séparer par sédimentation.

Selon les auteurs (Young et Morris, 1985), la flottation est une méthode utilisée pour l'élimination de la rutilite / anatase, surtout lorsque ces minéraux sont colorés par le fer. Ce processus de traitement consiste à augmenter le pH de la suspension alcaline par addition d'hydroxyde d'ammonium, en ajoutant l'acide oléique, l'huile de pin et lorsque les divalents activateurs cationiques (Ca^{++} et Pb^{++}) sont ajoutés dans la solution, le kaolin flotte à la surface. Les travaux réalisés par ces deux chercheurs montrent que la purification de kaolin par hydroxamate alkyle est plus efficace que l'acide oléique pour l'élimination de TiO_2 .

Abdel-Khalek et al. (1969), ont déduit que les meilleurs paramètres de la flottation de kaolin sont : régulateur du milieu 83,3 kg de chaux par tonne de kaolin avec une granulométrie de $-25 +10 \mu\text{m}$, la vitesse de rotor de conditionnement 2500 tours par minute, la vitesse de flottation de la turbine 2000 tours par minute, le temps de conditionnement de la pâte avec de l'acide oléique et du silicate de sodium est 25 et 20 min respectivement, le pH égal à 10.5, et la concentration de l'acide oléique et du silicate de sodium est respectivement 1 kg / tonne. L'application de ces conditions pour le traitement de kaolin génère un concentré de TiO_2 de teneur égale à 0,61 % seulement avec un degré de blancheur de 90 % environ. Cette qualité de concentré est meilleure que celle obtenue auparavant avec la flottation conventionnelle (0,68 % TiO_2 et une blancheur de 78 %).

D'après (Bacon, 1984), une autre méthode de flottation a été réalisée avec d'autres paramètres qui sont : un conditionnement d'une proportion de 50 à 65 % de particules de moins de 2 μm

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU KAOLIN ET PREPARATION INDUSTRIELLE

avec 1 à 3 ppt d'agent de dispersant de silicate de sodium. La matière conditionnée est tamisée sur un tamis de maille de 0.061 mm, dont l'objet est d'éliminer les micas et les grosses particules, ensuite combinée à 1 ppt de l'oxone et ajusté son pH de 6.5 à 7 à l'aide d'hydroxyde de sodium aqueuse. Il est ajouté de 0.25 à 1 ppt de chlorure de calcium avec 1.5 à 2.5 ppt de l'acide oléique, la suspension résultante est mélangée avec 2.5 à 4 ppt de polyacrylate de sodium à PH de 6.5 a 7 à une température de 71 a 82°C pendant 3 à 5 heures avec un pH alcalin, le kaolin flottait.

D'après les auteurs (Yoon et Shi, 1986), lors de l'opération de flottation, le kaolin est dispersé en utilisant 3,5 kg / tonne de silicate de sodium, 3,5 kg / tonne d'hydroxyde d'ammonium du et 1,5 kg / tonne de sulfonâtes de pétrole pour saponification du collecteur et régulateur de pH. Les minéraux d'anatase ont été éliminés à l'aide de tallöl ou d'acides gras comme collecteur avec un pH de 9 - 10 de concentration 3 à 4 kg / tonne. Après activation par des cations divalents (par exemple, Ca^{2+} et Pb^{2+}), Il a été déterminé qu'environ 100-150 g / tonne de support calcite (soude caustique) pourrait activer les minéraux anatase dans l'argile kaolinique.

Yoon et al, (1992) ont constaté que les hydroxamates (C.-à-S6973, Aero 6493 et Aero 6973) étaient d'excellents collecteurs à des pH alcalins (par exemple, au mieux, 9,5) pour l'élimination des minéraux "anatase" de l'argile kaolinique. Il a été rapporté que 0,5 à 1,5 kg / tonne de l'hydroxamate est efficace pour l'élimination des titanifères en matière sèche d'environ 20% à teneur élevée. Ils ont également indiqué que les échantillons de l'argile de kaolin pourraient être mieux dispersés à des pH alcalins par rapport au pH acide. En outre, aucune activation par les cations à l'hydroxamate n'est nécessaire avant les essais de flottation. Les rendements et la luminosité du produit de flottation par hydroxamate sont plus élevés que le produit de flottation par acide gras. Cela peut être attribué par le faite que les réactifs hydroxamates peuvent rendre les minéraux anatase plus hydrophobe et améliorer la sélectivité et la récupération de l'échantillon de l'argile (Yordan et al, 1994).

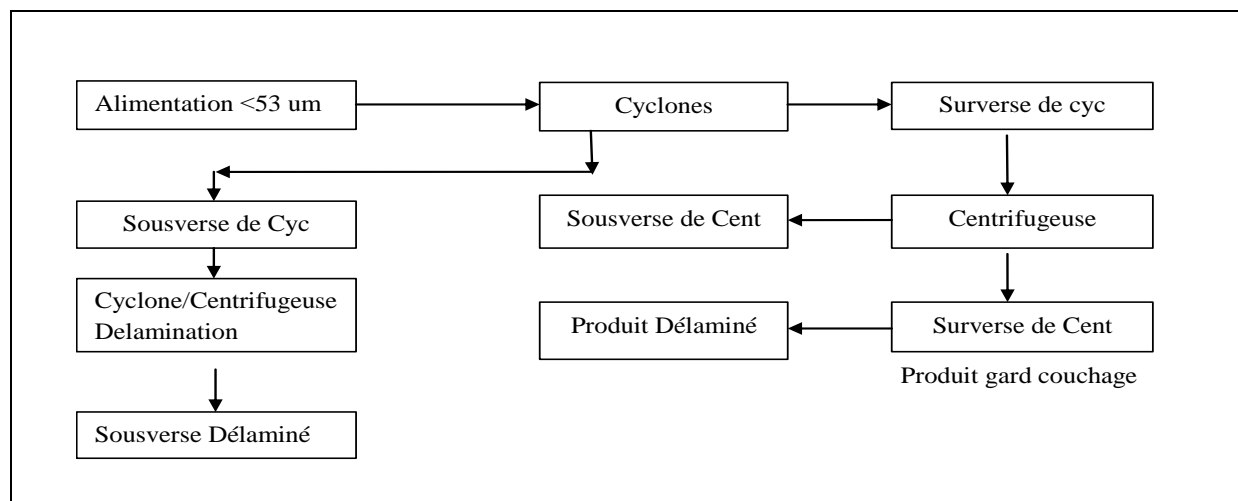


Figure III.1 Organigramme du procédé de production du kaolin en Cornouaille (Wilson, 2006).

L'organigramme du processus de production du kaolin en Cornouaille est illustré dans la Figure III.1. Le gisement de kaolin de Goonvean traite son minerai en utilisant des hydrocyclones traditionnels. Les hydrocyclones sont utilisés pour récupérer les grands cristaux de kaolin dans le rejet de la première étape de séparation d'un mélange de sable et d'argile. Une nouvelle étude révèle la possibilité de récupération du kaolin des rejets stockés, qui est estimé à 60 Mt (Wilson, 2006).

III.3.5 Floculation sélective

La floculation est le processus physico-chimique au cours duquel des matières en suspension dans un liquide s'agglomèrent pour former des particules plus grosses, généralement très poreuses, nommées floes. Les floes sédimentent généralement beaucoup plus rapidement que les particules primaires dont ils sont formés. La floculation peut avoir lieu naturellement ou peut être accélérée par l'ajout d'un flocculant.

Shi (1986) a rapporté que de nombreux procédés ont été proposés pour le retrait par floculation sélective du TiO_2 . Par exemple, le kaolin est dispersé dans une suspension dans l'eau avec un pourcentage massif élevé (60 %), par l'ajout d'hexaméthaphosphate de sodium, de chlorure de sodium et de métilicate d'ammonium comme dispersants. Ensuite, la suspension diluée à 20 % de teneur en solides et flocculant anioniques polymère (Nalco 8872) est ajoutée de façon sélective pour flocculer le TiO_2 . Après l'étape de sédimentation, le débordement est enlevé, coagulée et blanchi avec du dithionite de sodium.

Behl et al. (1994) ont proposé l'ajout d'acide oléique et de chlorure de calcium, comme une source d'ions de calcium, à la suspension contenant des impuretés TiO_2 . Dans ce cas,

113 g/tonne de polymères anioniques (Sharpfloc 9960) est ajouté à la suspension pré-conditionnée. Après l'arrêt d'agitation de la pulpe, commencent la sédimentation, les impuretés vont à la sousverse et le kaolin déborde.

Une autre méthode a également été proposée par (John et Sheridan, 1993), elle consiste à garder les impuretés en suspension de TiO_2 , puis flocculer sélectivement les particules de la kaolinite, avec un flocculant partiellement hydrolysé, comme Polyhall-59.

La purification des kaolins du Nord du Brésil utilise la floculation sélective pour éliminer les impuretés de titane. Ils ont montré qu'il est possible de favoriser l'élimination d'anatase à pH alcalin à haut poids moléculaire de polymères faiblement anioniques (Larroid et al., 2002).

Un autre procédé de purification est développé et appliqué à des kaolins du Nord du Brésil. Ce processus consiste à un retrait d'oxyde de titane par floculation sélective, en utilisant des polymères anioniques d'anionicité moyenne et élevée. Pour augmenter la luminosité de kaolin de 83 % à 88 % (ISO), polyacrylate de sodium (3 kg / tonne) et silicate de sodium (3 kg / tonne) ont été utilisés et ajoutés à la suspension d'argile de kaolin comme dispersants et comme agent tensioactif d'alkyle hydroxamate (6493) (1 kg / tonne) est utilisé et pour ajuster le pH on a utilisé l'hydroxyde d'ammonium, (2 kg / tonne), d'après (Luz, 2001).

III.4 Influence de pH sur la récupération et la luminosité de kaolin (floculation sélective)

Le potentiel hydrogène, plus connu sous le nom de "pH" permet de mesurer l'acidité ou la basicité d'une solution.

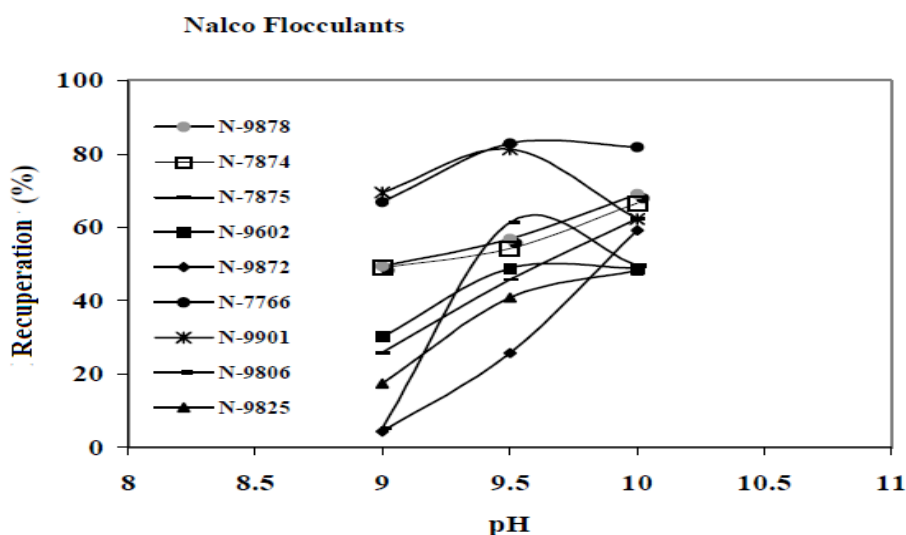


Figure III.2 Influence du pH sur la récupération de la masse de Kaolin (Luz et Middea, 2004).

D'après la Figure III.2, les auteurs ont observé que les meilleures performances en termes de récupération de la masse de kaolin à partir du produit de débordement a été obtenu

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU KAOLIN ET PREPARATION INDUSTRIELLE

pour tout flocculant appliqué avec un pH de 9.5. Les flocculants N-7766 (faible anionicité) et N-9901 (d'anionicité moyenne), donnent d'une part la meilleure récupération de la masse de kaolin près de 85 %, mais d'autre part la luminosité de kaolin n'a pas été satisfaisante (82,5 %).

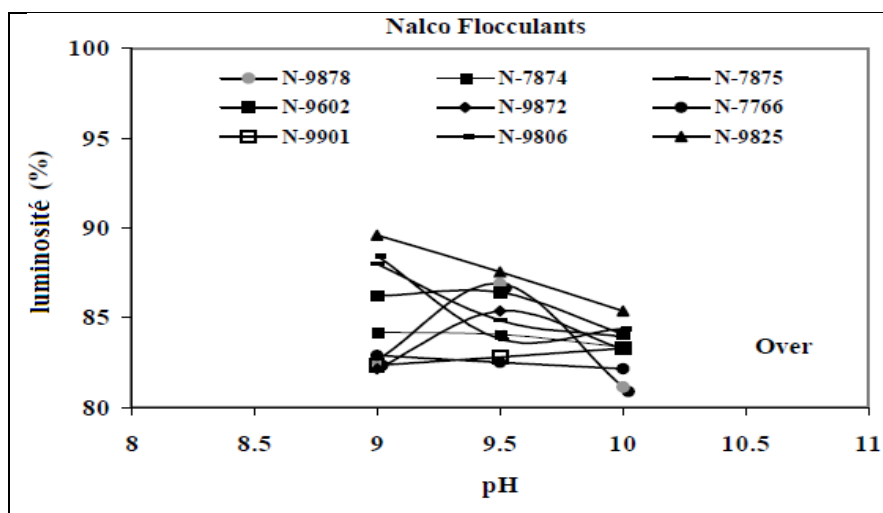


Figure III.3 Influence du pH sur la luminosité de Kaolin (Luz et Middea, 2004).

Selon la figure III. 3, Il a été observé que le flocculant N-9825 produit une plus haute luminosité près de 90 % à pH = 9, mais avec un faible taux de récupération du kaolin 17 % (Luz et Middea 2004).

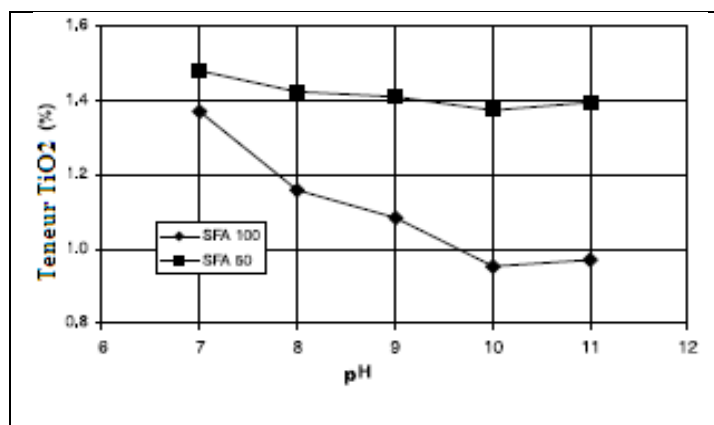


Figure III.4 Influence de charge ionique polymère et le pH sur la suppression de TiO_2 (Larroyd et al. 2002).

Larroyd et al. (2002), ont constaté que le polymère SFA-150 avec charge anionique élevée (50 %), est inefficace pour éliminer le TiO_2 présent dans le kaolin.

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU KAOLIN ET PREPARATION INDUSTRIELLE

Les impuretés de titane ont été éliminées par l'utilisation de polymères ayant des charges anioniques faibles (10 %) du milieu alcalin, c'est la condition la plus favorable.

La Figure III.5 ci-après montre le schéma industriel de la production de kaolin de haute qualité pour l'industrie du papier.

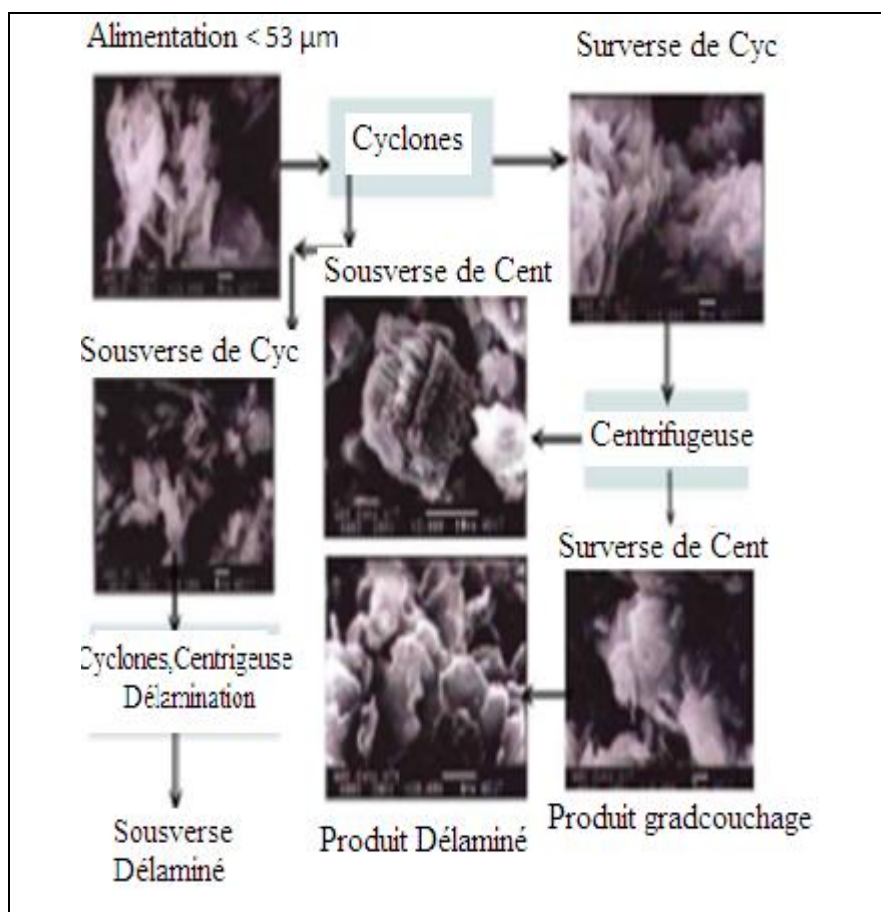


Figure III.5 Schéma du procédé de production du kaolin en Cornouaille (Wilson 2006).

III.4.8 Séparation magnétique à gradient élevé

Cette opération est basée sur la susceptibilité magnétique des surfaces minérales.

Le kaolin est constitué de plusieurs impuretés d'une susceptibilité magnétique, telles que l'anatase, l'hématite, la pyrite, le mica et le rutile d'environ $10^{-6}/\text{cm}^{-3}$ (Yoon et Shi, 1986).

L'étude bibliographique a montré que la luminosité d'argile kaolinique brésilienne a été augmentée, passant de 87 % à 90 % tout en utilisant la séparation magnétique à gradient élevé avec supraconducteur à champ magnétique de 5 Tesla (D'Assumpcao et al, 1995).

III.4.9 Enrichissement du kaolin par procédé biologique

Une récente méthode de traitement de kaolin pour l'élimination du fer par lixiviation biologique. Les bactéries isolées à partir de kaolin d'origine indienne ont été utilisées pour la biolixiviation. Le bio traitement de kaolin et de feldspath utilise des bactéries indigènes, non seulement il réduit la teneur en fer des minerais, mais aussi améliore leurs blancheurs (Anandita et al. 2010). Le métabolisme de *Bacillus cereuse* permet après 3 mois de biolixiviation de l'échantillon de kaolin une extraction de 49 % des atomes de fer en position octaédrique, tandis que le déplacement de l'alumine était seulement d'environ 5 % (Styriakova et al. 2003).

III.4.10 Broyage ultrafin

(Löhle, 2007) a observé que les charges minérales utilisées aujourd'hui sont beaucoup plus fines et la tendance se dirige vers l'échelle nanométrique.

Le broyage à sec par jets de fluide gazeux opposés, avec ou sans lit fluidisé, ou par vibration pour les minéraux industriels, est très utilisé. Le processus de délaminage de la kaolinite a donné des surfaces plus importantes.

III.4.11 Calcination

La calcination est une méthode utilisée pour éliminer l'eau structurale et transférer l'alumine et la silice dans de nouvelles phases, Elle est employée pour produire les produits à valeur ajoutée particulière à partir du kaolin. La calcination implique le chauffage à hautes températures.

Un produit de la kaolinite est chauffé à une température de 550 à 570 °C afin de perdre le OH. De ce fait, la kaolinite se transforme en métakaolinite, cette dernière est un excellent diélectrique. Ce produit est utilisé comme charge dans les gaines des fils électriques (Aliprandi, 1979). Les propriétés optiques du kaolin sont améliorées par la calcination du kaolin à 650°C (Gamiz et al. 2005).

Un deuxième type de produit calciné est chauffé à environ 1050°C, au-delà de la température où le métakaolin est réorganisé pour former la mullite, le spinelle et la cristobalite. Ces mullites et/ou les aiguilles de spinelle qui apparaissent sur la surface de l'ancienne particule de kaolinite sont excellents pour la dispersion de la lumière. Cela donne au produit, un degré de blancheur élevé et de bonne opacité.

Ce produit est employé comme substitut à TiO₂. Ce remplacement se fait dans beaucoup d'applications afin de réduire les coûts de formulation, en particulier dans l'industrie du papier, et en peintures.

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU KAOLIN ET PREPARATION INDUSTRIELLE

Un troisième produit calciné est chauffé à 1300 °C pour produire une chamotte réfractaire qui peut être ajoutée aux mélanges réfractaires pour réduire le retrait et pour augmenter le caractère réfractaire.

III.5 Description du processus de fabrication à l'entreprise SOALKA

Comme toutes les argiles, le kaolin est constitué par des particules de très faibles dimensions. Grâce aux techniques les plus modernes de la microscopie, on sait qu'elles (Kaolinite) se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales dont la taille n'excède pas quelques microns. Ces plaquettes sont des cristaux de kaolinite, et de silicate riche en aluminium.

Les impuretés présentes dans la matière brute sont principalement de deux types : des grains de quartz et des paillettes de micas. Leurs dimensions sont généralement supérieures à celles des plaquettes de kaolinite. Le schéma d'épuration adopté par l'entreprise SOALKA pour les Kaolins d'EL –Milia, est relativement complexe et comprend de nombreuses étapes de traitement.

Ces dernières étapes se déroulent toujours en présence d'eau pour éviter que l'argile ne s'agglomère. Le traitement est constitué de criblage, de cyclonage, de décantation, de centrifugation et de tamisage. Toutes ces opérations poursuivent un même objectif : concentrer les particules les plus fines (de la kaolinite) et éliminer les plus grossières (du quartz et des micas). Le traitement industriel est plus ou moins poussé suivant la qualité que l'on cherche à obtenir (les industries du papier et de la céramique sont plus exigeantes).

Le kaolin est très sensible au pH de l'eau utilisée, il a tendance à flocculer en milieu acide. Au cours du traitement industriel, il est parfois nécessaire de rajouter de la soude ou encore de l'acide sulfurique suivant les effets que l'on souhaite obtenir. Les dernières étapes conduisant au produit commercial ont pour but d'éliminer l'eau dont l'argile blanche est gorgée. Dans un premier temps, on utilise une sorte de presse qui produit un "gâteau" de kaolin. Il est acheminé ensuite vers une deuxième machine où il est transformé en "nouilles".

Le séchage final s'effectue par chauffage. La qualité du kaolin produit est testée dans le laboratoire qui analyse l'ensemble des propriétés chimiques et physiques intéressant les différents clients.

Au cours du traitement industriel, d'importantes quantités de sable quartzueux et de micas blancs sont rejetées. Ces produits annexes sont également valorisés : le sable est commercialisé comme matériau de remblai et de construction.

Les étapes du processus de traitement sont :

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU KAOLIN ET PREPARATION INDUSTRIELLE

Trémie de réception de minerai,

Homogénéisation / stockage,

Séparation par voie humide,

Décantation / Epaissement (décanteur),

Blanchiment chimique (pour la production du kaolin blanchi KT3B)

Filtration / séchage (pour la production des kaolins traités KT3 et KT3B et du kaolin KT2).

Le schéma de traitement du kaolin de Tamazert est présenté dans la Figure II. 6

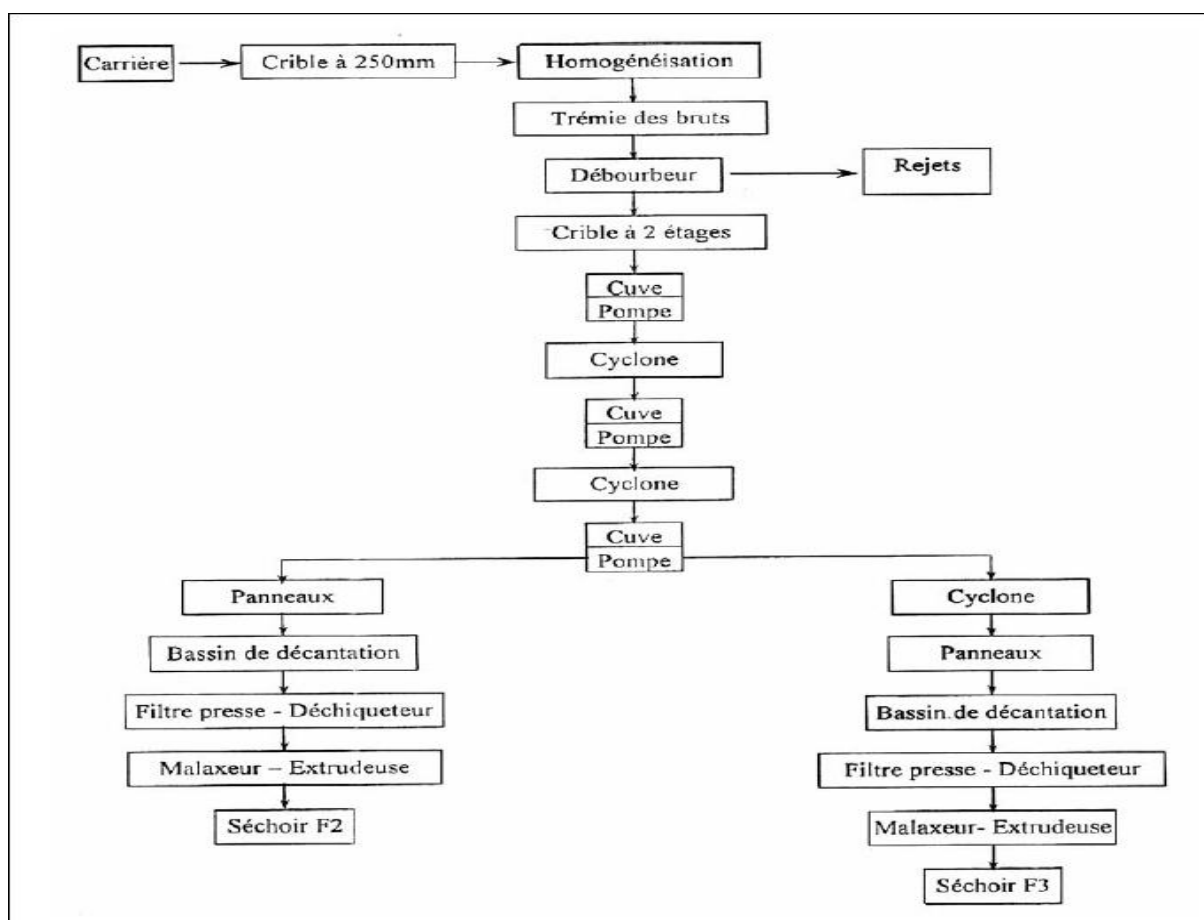


Figure III. 6 Traitement du kaolin de Tamazert, El Milia

(source ENOF, SOALKA EL Milia).

NB/ Une fois, le kaolin de Tamazert est traité, il peut être ensaché et expédié aux consommateurs.

III.6 Conclusion

D'après les travaux réalisés, concernant le traitement des kaolins, il ya lieu de souligner que la flottation d'un kaolin requière un pH alcalin.

CHAPITRE III : TRAITEMENT DU KAOLIN ET PREPARATION INDUSTRIELLE

Les méthodes de traitement des kaolins par voie sèche n'améliorent l'éclate ou la viscosité d'une argile que partiellement. Leur utilisation ne représente qu'environ 2 % de la production de kaolin aux Etats Unis. Elles sont inefficaces dans l'élimination des impuretés et des microparticules qui existe dans la structure du kaolin.

Le traitement d'une argile brut est beaucoup plus compliqué que le traitement par voie humide. Cependant il permet d'obtenir un produit fini ayant 91.6 % de luminosité.

La calcination est une méthode de traitement utilisée pour éliminer l'eau structurale et réorganise les phases de la kaolinite.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

VI.1 Introduction

Une matière première argileuse est un mélange complexe de minéraux. La détermination de la nature, de la cristallinité des phases et la connaissance de la répartition des impuretés présentes en leur sein constitue un préalable pour l'interprétation du comportement de ces produits pendant un traitement chimique.

La caractérisation physico-chimique du Kaolin de Tamazert est l'objectif de ce chapitre. Cette dernière est réalisée à l'aide de différentes techniques de caractérisation complémentaires, notamment la diffraction des rayons X, l'analyse chimique (FX), l'analyse granulométrique par laser par couche atomique et l'observation par microscope électronique à balayage.

Le kaolin de Tamazert de la région d'El Milia, après le traitement par cyclonage et chimique, donne des produits de concentré suivants:

- 1- K.T.2 : (ou F2 ou K.F., Kaolin Ferrifère): kaolin enrichi après un cyclonage normal, sa concentration en kaolinite est comprise entre 65 et 70 %.
- 2- K.T.3: kaolin enrichi après un cyclonage plus élevé, sa concentration en kaolinite est supérieure à 75 %.
- 3- K.T.3B : kaolin enrichi K.T.3 qui a subi un traitement chimique de déferritisation, c'est-à-dire réduction des oxydes et hydroxydes de fer libres.

IV.2 METHODOLOGIE DE TRAVAIL

IV.2.1 Prélèvement et préparation d'échantillons

IV.2.2 Prélèvement des échantillons

L'échantillonnage constitue une étape cruciale dans le processus de caractérisation d'un gisement. Le but visé est d'obtenir un éventail d'échantillons représentatifs qui reflète toutes les caractéristiques physiques et chimiques de l'ensemble du site étudié.

Les échantillons sur lesquels repose ce travail ont été prélevés dans des endroits différents afin de couvrir le maximum du secteur d'étude.

En général le prélèvement d'échantillons se fait en deux temps:

- a) Prélèvement sur le chantier, la carrière ou l'usine d'une quantité de matériaux nettement plus grande que celle qui sera utilisée pour les essais.
- b) Au laboratoire, le prélèvement de la quantité nécessaire pour les essais, doit être représentatif de l'échantillon de départ.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

Lorsqu'il n'est pas possible de prendre tout le tas et de le réduire, on procède à un prélèvement local.

➤ Prélèvement sur tas normaux

- a) à la main, à l'aide d'une planche ou d'une plaque métallique.
- b) à la main, sur tas d'éléments grossiers (produit concassé) par ratissage dans un récipient.
- c) au moyen d'une sonde, ouverture 4 ~ 6 cm, longueur 60 ~ 100 cm, extrémité taillée en sifflet.

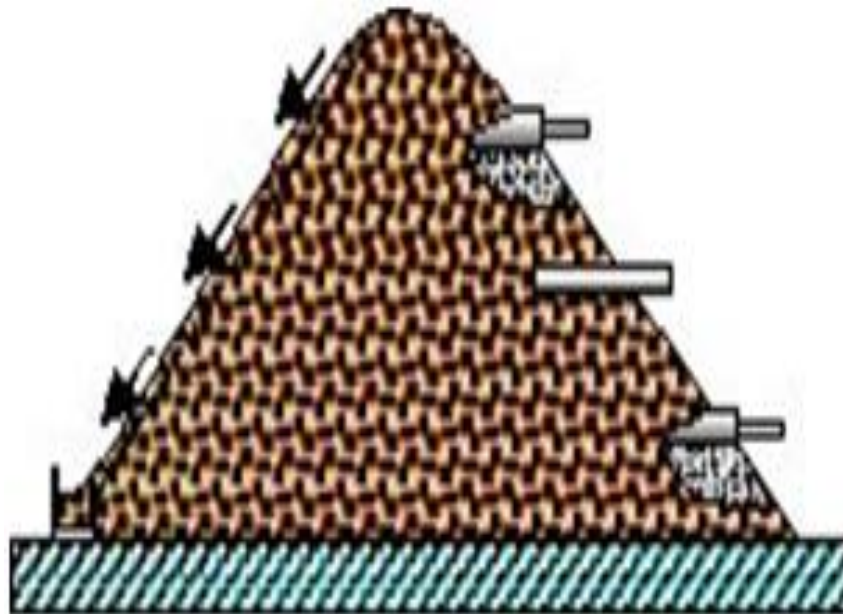


Figure IV.1 Matériau en stock

IV.2.3 Préparation des échantillons

L'ensemble des opérations de préparation sont effectuées au niveau de laboratoire du département des mines ; Université Badji-Mokhtar Annaba; suivant plusieurs étapes et selon l'objectif d'analyse et d'étude sur l'échantillon.

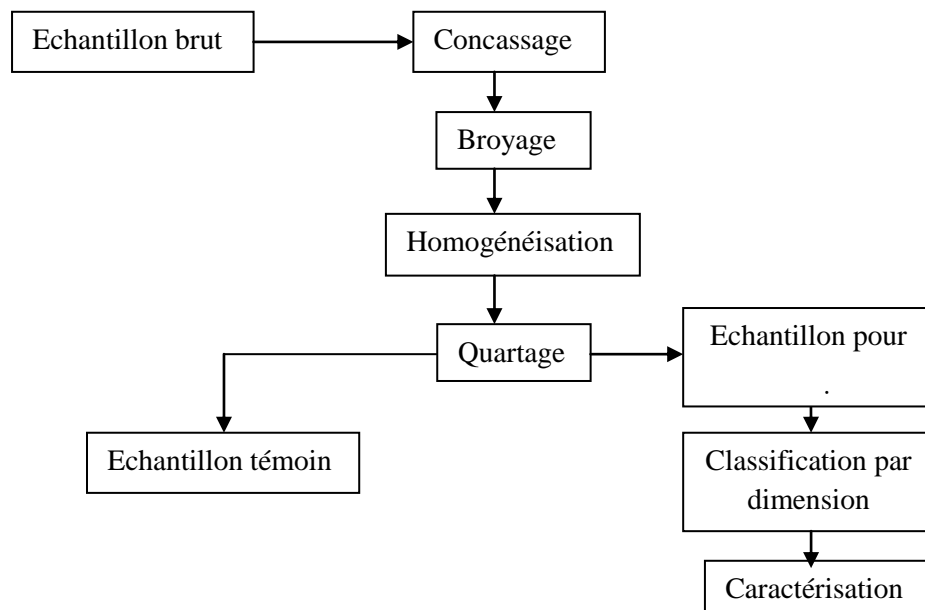


Figure IV. 2 Etapes de préparation et de caractérisation de l'échantillon de kaolin

IV.2.4 Homogénéisation et quartage

Cette opération consiste à mélanger le minerai concassé sous forme d'un tas, puis tasser ou bien platter ce dernier et le diviser en quatre parties. Après avoir mélangé la 1^{ère} portion avec la 3^{ème} portion (les deux parties opposées), on répète la même opération. voir le schéma dans la Figure IV.3.

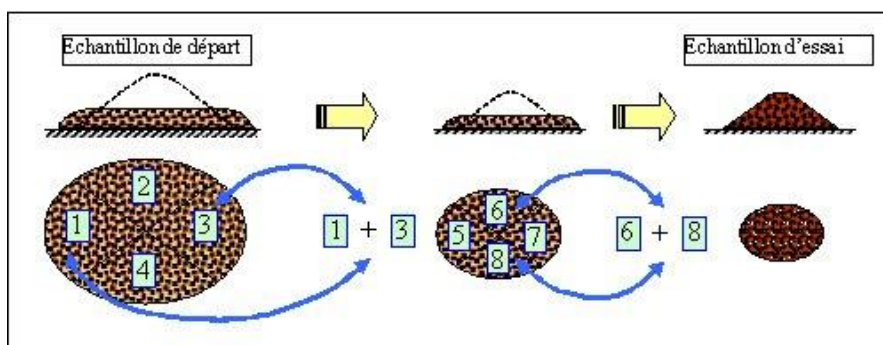


Figure IV. 3 Opération de quartage

IV.2.5 Tamisage

Les échantillons ont subi un tamisage par une série de tamis à maille différente voir la série de tamis ci-après :

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

(+ 4, - 4 + 2, - 2 + 1, - 1 + 0.5, - 0.5 + 0.25, - 0.25 + 0.125, - 0.125 + 0.063, - 0.063 + 0.045, - 0.045) mm.

Le choix de la masse de l'échantillon doit vérifier plusieurs contraintes telles que la capacité des tamiseuses, les tamis, etc. En effet, il faut que l'échantillon analysé soit en quantité suffisante pour être mesurable et ne pas être trop grande et ce, pour éviter de saturer les tamis ou de les faire déborder.

L'analyse granulométrique doit permettre de séparer les grains d'un minéral et de les classer par diamètres. Les diamètres des mailles des Tamis définissent les classes de grosseur.



Figure IV.4.a Tamiseuse RETSCH

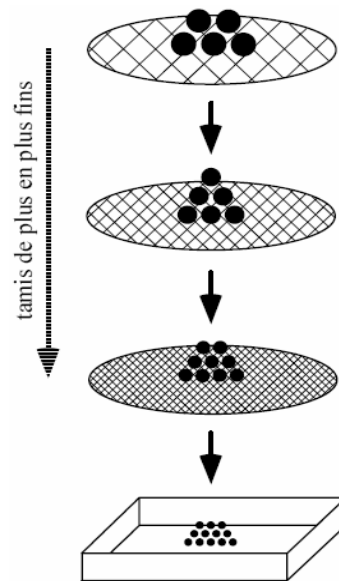


Figure IV.4.b Procédure simplifiée de tamisage à sec

La vibration fait descendre les grains au travers des tamis jusqu'à ce qu'ils soient bloqués par le tamis de la maille correspondante au diamètre du grain. En effet, chaque tamis contient les grains de diamètres correspondant et une part de fines. La pesée du refus indiquera et représentera la masse des grains du diamètre correspondant au tamis et la masse des fines collées aux autres grains. La masse mesurée sera donc liée aux essais préalablement fixés. La quantité à utiliser doit répondre aux différents impératifs répertoriés dans un registre.

La durée de l'échantillonnage doit être acceptable et les tamis ne doivent être saturés et donc inopérants.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

L'analyse granulométrique est l'ensemble des opérations permettant de déterminer la distribution des tailles des éléments composant l'échantillon. Habituellement, l'analyse granulométrique fournit les proportions de grains de différents diamètres.

IV.2.6 Broyage

Le broyage est une opération consistant à diviser un solide, pour augmenter sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse) et donc sa réactivité. Le broyage se fait jusqu'à la maille de libération.

La maille de libération d'un minéral est la taille au dessous de laquelle une particule de minerai est parfaitement libérée, c'est-à-dire constituée uniquement de l'espèce minérale à valoriser

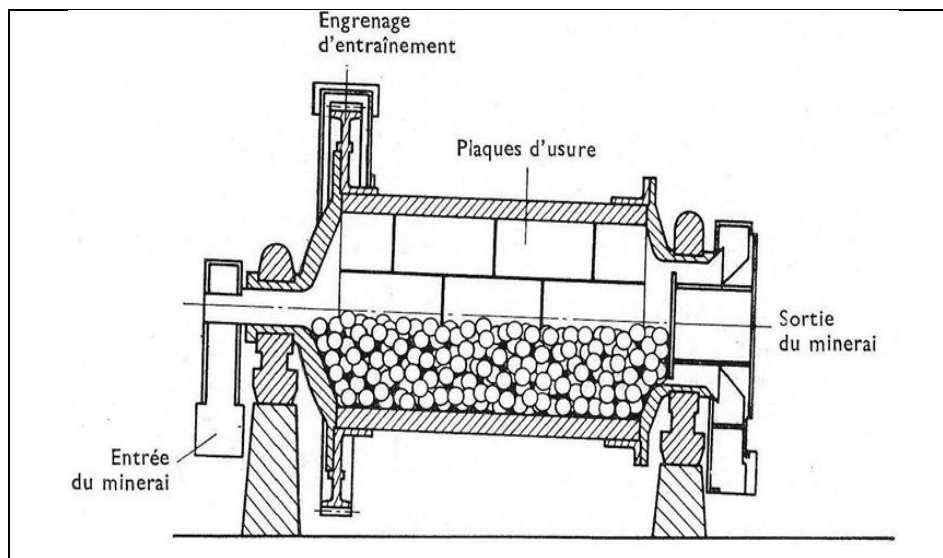


Figure IV.5 Broyeur à boulets (coupe longitudinale)

Le broyeur à boulets est un équipement clé pour le broyage après le processus d'écrasement, et il est largement utilisé dans les industries de fabrication, telles que le ciment, le silicate, le nouveau matériau de construction, le matériau réfractaire, les engrais, les minerais ferreux, les minerais non ferreux et la céramique.

IV.3 Caractérisation du kaolin de Tamazert

Un échantillon brut de Kaolin de 50 Kg est prélevé à partir du dépôt de Tamazert (située sur la côte, dans le Nord Est de l'Algérie). Le minerai de kaolin a été soumis à un

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

concassage, à l'homogénéisation et le quartage afin d'obtenir un échantillon représentatif de 500 g. Une partie des échantillons de kaolin est préparée pour l'analyse chimique, la distribution granulométrique, par l'observation SEM et pour l'analyse minéralogique.

Pour l'analyse de diffraction des rayons X, on a utilisé un diffractomètre de poudre de marque «X» Pert Prof type Panalytical MPD système / vertical θ / θ PDS passe 4 X Accelerator plates-formes (Support) (échantillon étapes) avec Cu rayonnement avec une longueur d'onde $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$ à 2 \AA et des valeurs comprises entre 10° et 90° ,

L'observation par MEB est réalisée au laboratoire CREDEG (Centre de Recherche et de Développement de l'Electricité et du Gaz), Spa (Algérie).

La distribution de la taille des particules est réalisée en utilisant un nom accessoire Scirocco, Master Size 2000 (A) au Laboratoire de génie des procédés, Université de Boumerdes.

L'analyse de la composition chimique de kaolin et de diffraction des rayons X sont déterminés dan au laboratoire CETIM (Centre d'Etude et de la Technologie des Services de l'Industrie des Matériaux de Construction) de Boumerdes.

Un échantillon représentatif de 600 g a été soumis à une analyse par tamisage en utilisant le type dispositif de tamis RETSCH d'un diamètre de 200 mm x 50 mm, la plage de mesure de la taille des particules est de 0,045 à 4 mm sur un tamis vibrant pendant 20 minutes avec une amplitude de 60.

IV.3.5 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique de l'échantillon initial du kaolin de Tamazert est présentée dans la Figure IV.6.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

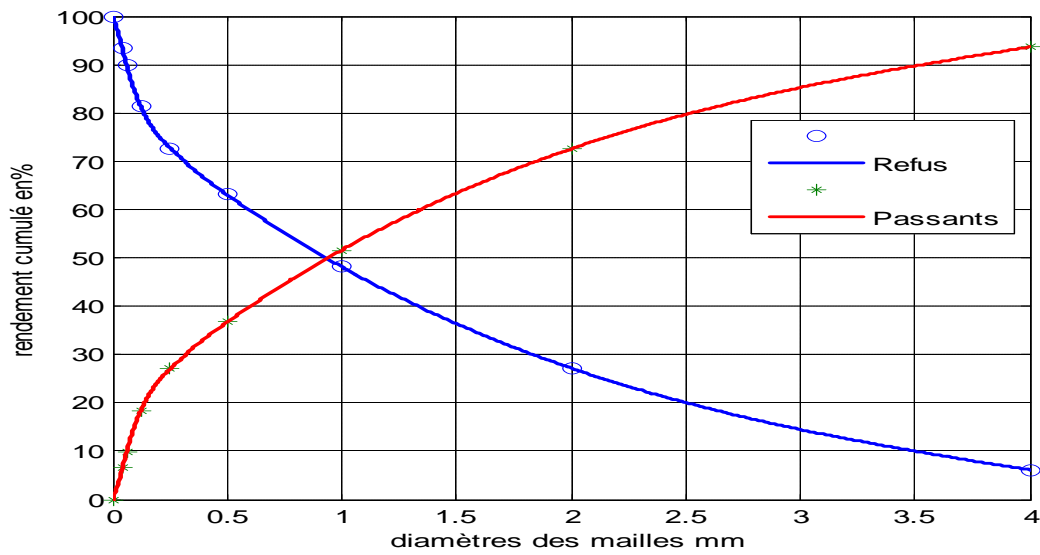


Figure IV.6 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique permet de déterminer et d'observer les différents diamètres de grains qui constituent un échantillon de minerai. Pour cela, l'analyse consiste à séparer et à classer les grains selon leur diamètre et ce, à l'aide des tamis.

La représentation graphique de l'analyse permet d'observer et d'exploiter ces informations plus facilement.

Le refus désigne la partie des grains retenue dans un tamis. Le tamisât ou le passant désigne la partie qui traverse le tamis.

IV 3.1 Caractérisation du minerai de kaolin de Tamazert par fluorescence X (FX)

Les résultats d'analyse par fluorescence X de l'échantillon initial sont présentés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 Résultats d'analyse chimique du kaolin de Tamazert par FX

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	K₂O	Na₂O	P₂O₅	TiO₂	PAF
68.13	19.72	1.65	0.14	0.38	0.01	4.34	0.43	0.08	0.35	9.29

D'après le Tableau IV.1 on remarque un pourcentage élevé de la silice (SiO₂) qui a atteint 68.13 % comme étant un élément majeur, et l'oxyde de fer (Fe₂O₃) comme étant la principale impureté qui a atteint 1.65 %.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

L'analyse chimique des échantillons du kaolin, de différentes tranches granulométriques, a été réalisée. Les résultats obtenus, sont présentés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2 Résultats des analyses granulochimiques de kaolin de Tamazert

Echa. N°	Tranches de grosseurs	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	PAF
1	+ 4	74.99	15.41	1.68	0.28	0.34	0.03	3.24	0.13	0.09	0.32	3.50
2	- 4 + 2	77.34	14.19	1.27	0.19	0.27	0.02	3.13	0.17	0.07	0.30	3.05
3	- 2 + 1	72.58	17.61	1.44	0.25	0.30	0.00	4.06	0.13	0.08	0.35	3.20
4	- 1 + 0.5	69.50	18.98	1.52	0.13	0.32	0.02	4.73	0.41	0.08	0.35	3.96
5	-0.5 + 0.25	62.56	23.45	1.97	0.26	0.47	0.03	5.38	0.27	0.10	0.41	5.10
6	-0.25+0.125	58.50	25.86	2.02	0.21	0.59	0.09	5.29	0.69	0.09	0.39	6.25
7	- 0.125+0.063	55.63	28.29	2.06	0.29	0.52	0.3	5.27	0.67	0.09	0.37	6.78
8	- 0.063+0.045	53.90	29.76	2.13	0.25	0.44	0.00	4.63	0.64	0.11	0.40	7.73
9	-0.045	49.26	31.44	3.00	0.67	1.18	1.50	2.31	0.96	0.05	0.48	9.15

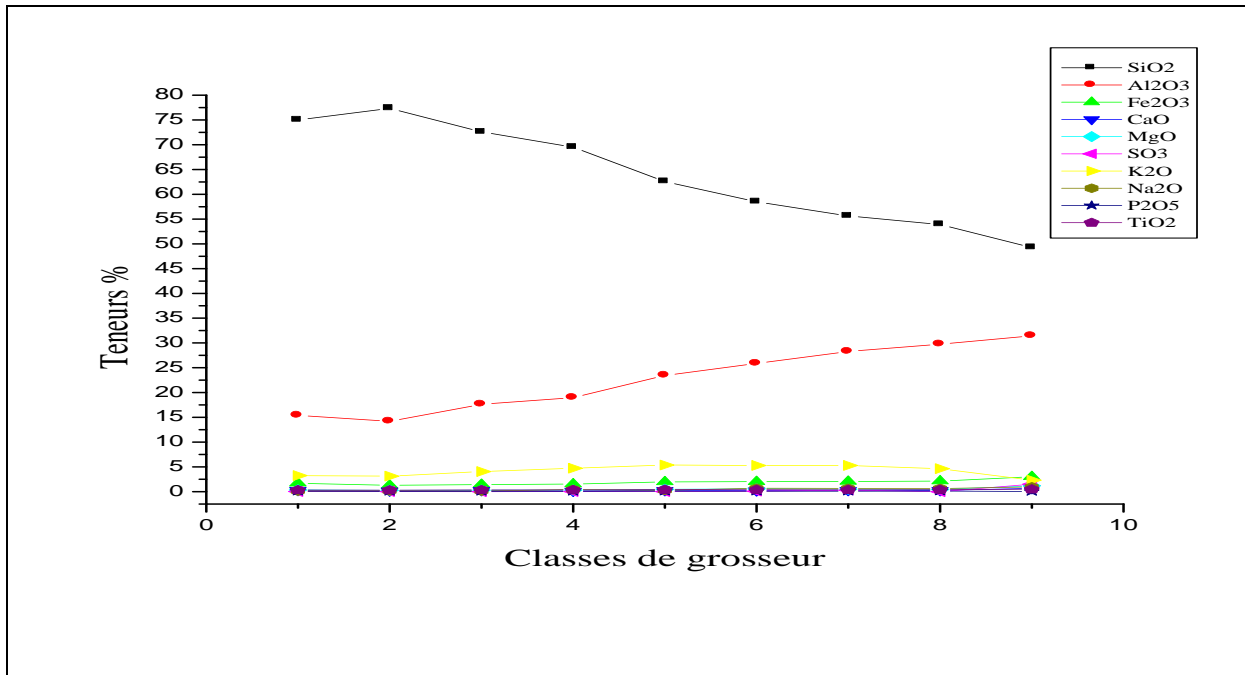


Figure IV.7 Distribution minéralogique des différentes tranches granulométriques

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DU KAOLIN DE TAMAZERT

La courbe de distribution minéralogique, des différentes tranches granulométriques (Tableau IV. 2 et Figure IV.7), montre que la silice SiO₂ augmente progressivement et atteint 77.34 % pour l'échantillon N° 2. Cela confirme que le kaolin de Tamazert est sablonneux.

Comme on constate que la teneur de TiO₂ ne dépasse pas 0.48 % pour l'échantillon N° 9. Par contre, dans la même tranche granulométrique < 0.045 mm, la teneur de Fe₂O₃ atteint 3.00 %.

Les résultats d'analyse chimique de l'échantillon initial du kaolin de Tamazert donnent une teneur en Fe₂O₃ égale à 1.65 % (voir Tableau IV.1).

D'autres analyses chimiques sont réalisées pour différentes tranches de grosseurs sur neuf (9) échantillons. Ces dernières ont donné des teneurs en Fe₂O₃ allant de 1.27 jusqu'à 3.00 %.

Dans le but de vérifier et de confirmer la fiabilité des résultats des teneurs en Fe₂O₃ présentés dans le Tableau IV.2 par rapport à la teneur en Fe₂O₃ obtenue dans l'échantillon initial (Tableau IV. 1), on a appliqué le traitement statistique.

$$\bar{T}_{Fe_2O_3} = 1.65 \% ?$$

$$\bar{T}_{Fe_2O_3} = \frac{\sum T_i}{n} = \frac{17.39}{9}$$

$$\bar{T}_{Fe_2O_3} = 1.89 \%$$

Écart – type : S

$$S = \sqrt{\frac{(0.0441)+(0.3844)+(0.2025)+(0.1369)+(0.0064)+(0.0169)+(0.0289)+(0.0576)+(1.2321)}{9}}$$

$$S = \sqrt{\frac{2.1098}{9}} = \sqrt{0.2344} = 0.4841$$

α : probabilité associée à l'intervalle de confiance

$$\alpha = 1 - 0.1 = 0.9 = 90 \%$$

E_{ic} : Ecart caractérisant l'intervalle de confiance

$$E_{ic} = \frac{S \cdot T_\alpha}{\sqrt{n-1}}$$

$T_\alpha = 1.383$ (T_α : coefficient de student).

$$E_{ic} (f_2O_3) = \frac{1.383 \cdot 0.4841}{\sqrt{9-1}} = 0.2367$$

$$\bar{T}_{Fe_2O_3} - E_{ic} < \bar{T}_{f_2O_3} < \bar{T}_{f_2O_3} + E_{ic}$$

$$\bar{T}_{f_2O_3} \pm E_{ic} \rightarrow 1.89 \% \pm 0.2367 \rightarrow 1.6533 < 1.89 \% < 2.1267$$

K_{var} : Variation moyenne qui traduit une bonne homogénéité de la distribution des analyses chimique.

**CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN DE
TAMAZERT**

$$K_{\text{var}} = \frac{s}{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot 100 = \frac{0.4841}{1.8900} \cdot 100 = 0.2561 \cdot 100$$

$$K_{\text{var}} = 25.61\%$$

Erreur relative : ζ

$$\zeta = \frac{E_{\text{ic}}}{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot 100 = \frac{0.2367}{1.89} \cdot 100 = 12,52\%$$

Représentativité des échantillons :

$$N = [T\alpha \cdot \frac{K_{\text{var}}}{\zeta}]^2 = [1.383 \cdot \frac{25.61}{12.52}]^2$$

$$N = 8.0030 = 9 \text{ échantillons}$$

Les résultats du traitement statistique sont présentés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV. 3 Résultats d'analyse statistique de la teneur en Fe_2O_3

Paramètres	Formules	Valeurs	Unités
Nombre de teneurs en Fe_2O_3	N	9.0000	Essais
Teneur moyenne en Fe_2O_3	$\bar{T}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n}$	1.8900	%
Ecart – type	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{T}_i - T_i)^2}{n}}$	0.4841	%
Seuil de l'intervalle de confiance	α	0.1000	-
Probabilité associée à l'intervalle de confiance	$P = 1 - \alpha$	0.9000	-
Ecart caractérisant l'intervalle de confiance	$E_{\text{ic}} = \frac{s \cdot t_s}{\sqrt{n-1}}$	0.2367	%
Teneur moyenne en Fe_2O_3 (majorée de E_{ic})	$\bar{T}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{maj}} = \bar{T}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + E_{\text{ic}}$	2.1267	%
Teneur moyenne en Fe_2O_3 (minorée de E_{ic})	$\bar{T}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{min}} = \bar{T}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - E_{\text{ic}}$	1.6533	%
Coefficient de variation moyenne	$K_{\text{var}} = \frac{s}{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot 100$	25.6100	%
Erreur relative	$\varepsilon = \frac{E_{\text{ic}}}{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot 100$	12.5200	%
Nombre d'essais nécessaire	$N = \left[t_\alpha \frac{K_{\text{var}}}{\varepsilon} \right]^2$	8.0030	Essais

D'après le Tableau IV.3, la teneur moyenne :

majorée par l'écart caractérisant l'intervalle de confiance :

$$\bar{T}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + E_{\text{ic}} = 1.8900 + 0.2367 = 2.1267 \%$$

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

minorée par l'écart caractérisant l'intervalle de confiance :

$$\bar{T}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - E_{ic} = 1.8900 - 0.2367 = 1.6533 \%$$

Le traitement statistique, des 9 échantillons des tranches de grosseurs, confirme la teneur moyenne de 1.65 % en Fe_2O_3 dans l'échantillon initial.

IV.3.2 Caractérisation minéralogique

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Les radiations émises par les plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Le rayonnement X est émis par un tube à rayons X constitué d'une anode métallique (Co, Cu) bombardée par un faisceau d'électrons produit par un filament chauffé. Lorsque le rayonnement X rencontre des électrons, il est dispersé dans toutes les directions selon des fronts d'onde qui se propagent. Les rayons vont interférer entre eux et le faisceau diffracté mesuré constitue la résultante des interférences constructives. Après diffraction, on enregistre un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ , on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (Angströms) en appliquant la loi de Bragg.

Les échantillons, prélevés, ont été finement broyés puis analysés par la diffraction des rayons X (DRX). Les spectres, obtenus, sont composés de plusieurs pics.

La loi de Bragg nous permet d'analyser les spectres obtenus de l'échantillon initial et les comparer à ceux de la fiche ASTM. Elle est établie par la formule ci après :

$$\eta \lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Où

η : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde de la source.

θ : angle entre le réseau incident et le réseau de plans.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

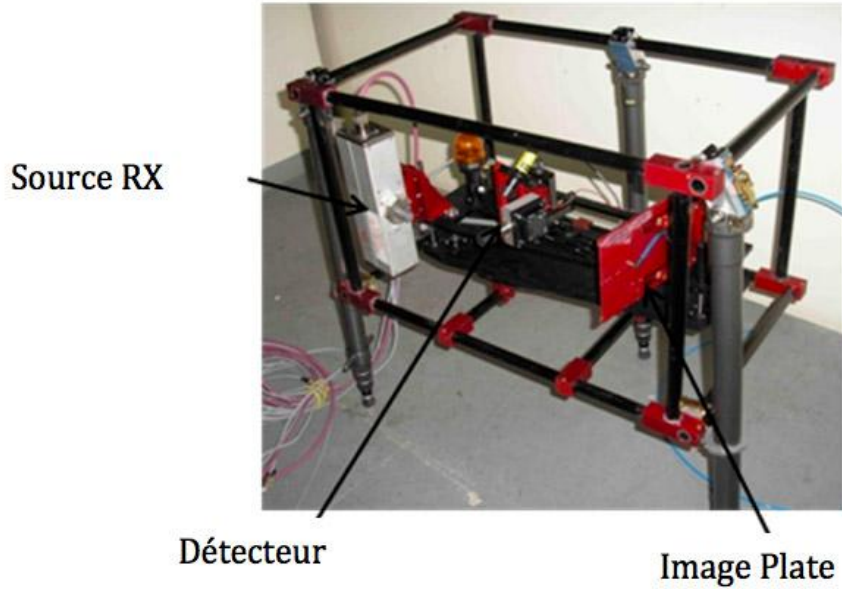


Figure IV. 8 Appareil de diffraction des rayons X associé à la fluorescence X

Les résultats, obtenus relatifs aux spectres de diffraction aux rayons X de l'échantillon initial, sont présentés dans la Figure IV.9.

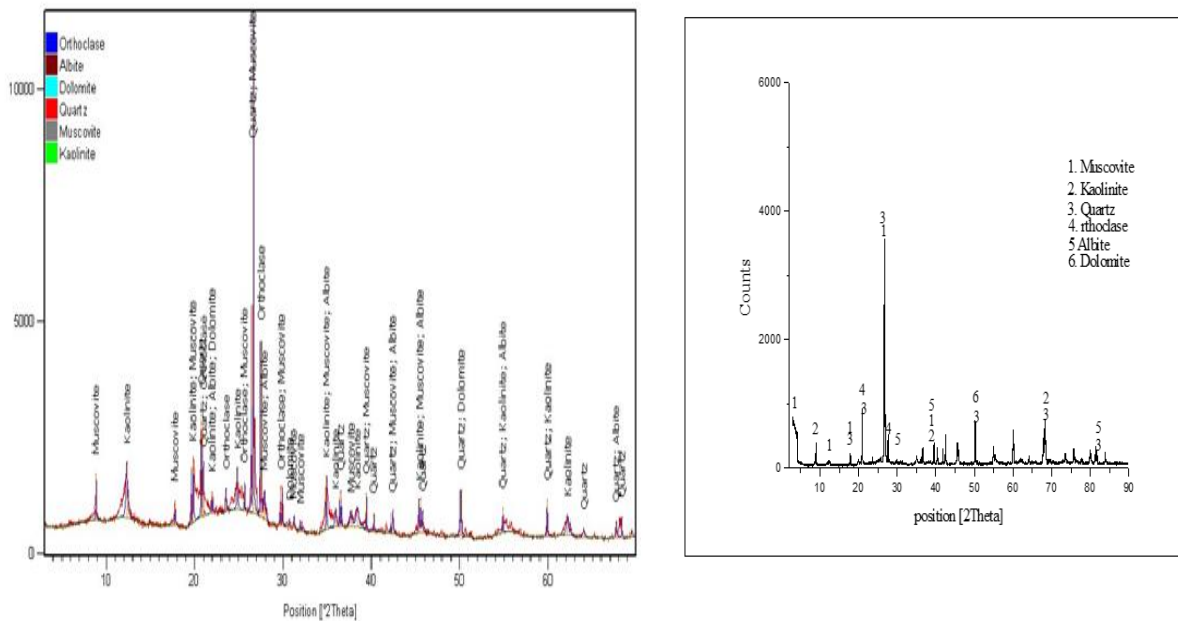


Figure IV. 9 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon initial du kaolin de Tamazert.

D'après la Figure IV.9, on constate que la composition minéralogique de l'échantillon initial comprend les minéraux suivants : la kaolinite, la muscovite, le quartz, la dolomite, l'albite et l'orthoclase. Cependant, on remarque que :

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

a) les pics de quartz et de muscovite, ayant une forte intensité sont bien exprimés, ce qui rend

leurs identifications faciles.

b) les pics de quartz et de kaolinite sont superposés avec la muscovite ou sous forme d'agrégat (quartz, muscovite et kaolinite).

D'autres analyses par DRX ont été réalisées sur différentes tranches granulométriques à savoir : (- 0.125 + 0.063 mm et - 0.063+0.045 mm).

Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures IV.10 et IV.11.

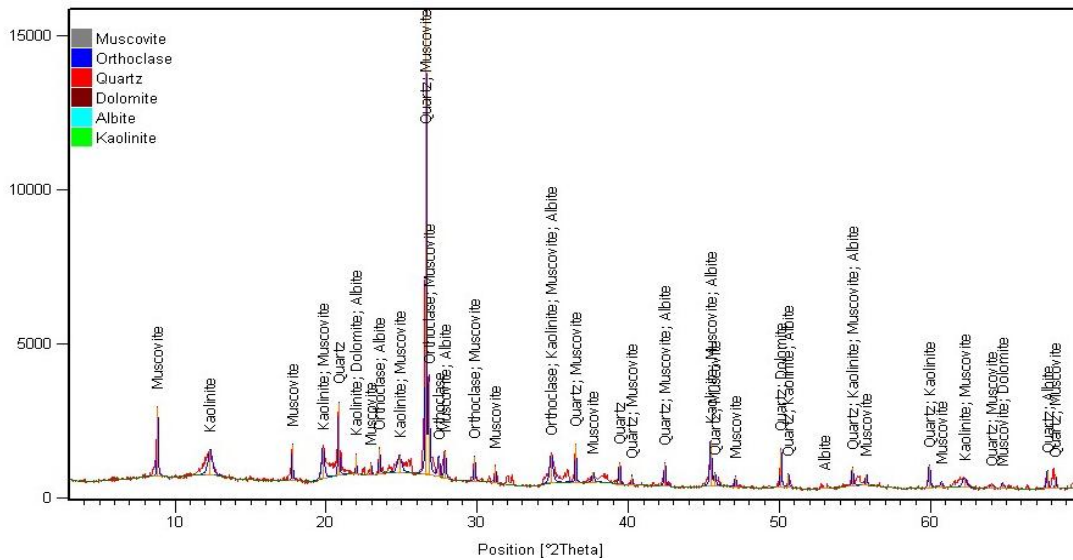


Figure IV. 10 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (-0.125+0.063 mm)

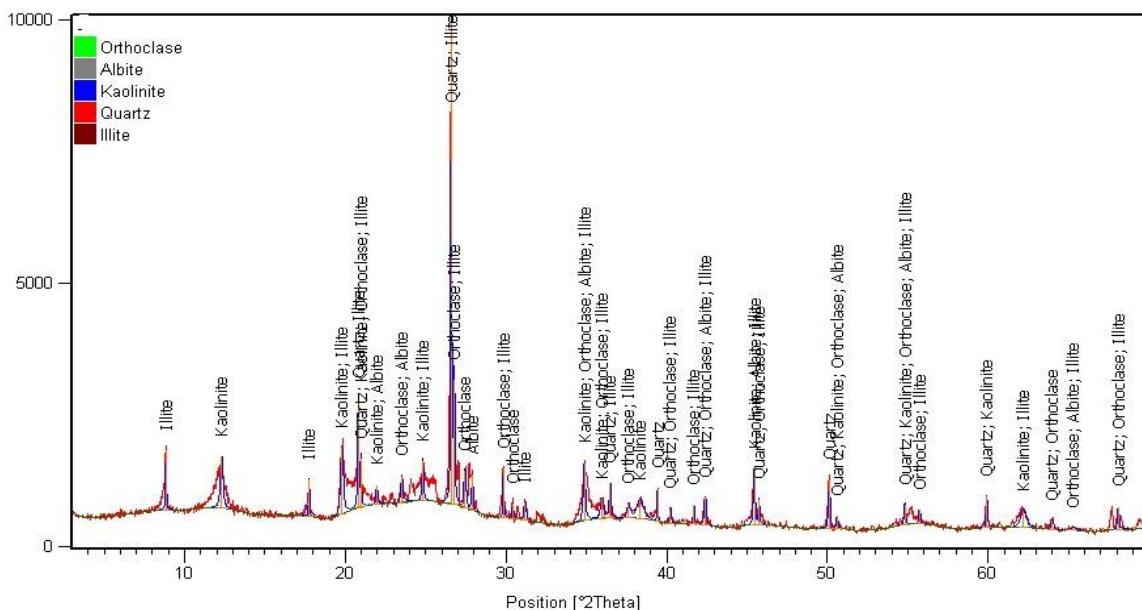


Figure IV.11 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon (-0.063+0.045 mm)

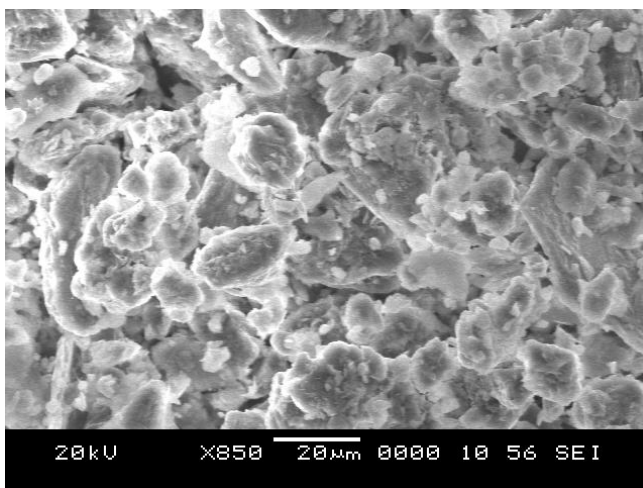
CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

D'après les Figures IV.10 et IV.11, la composition minéralogique est très proche pour les échantillons des différentes tranches granulométriques (-0.125+0.063 et -0.063+0.045 mm). De ce fait, on remarque l'absence de la dolomite et de la muscovite et la présence de l'illite (Voir Figure IV.11).

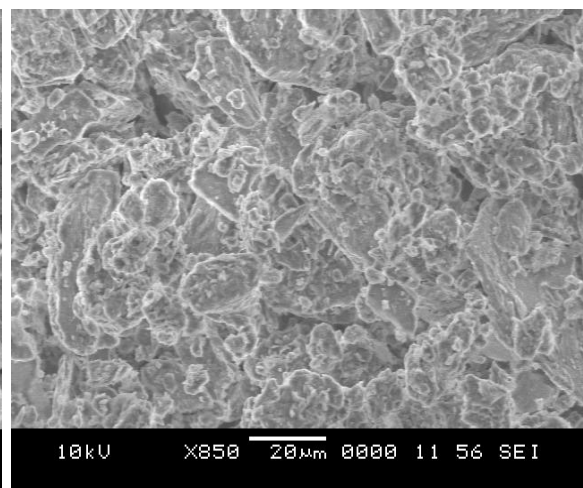
IV. 3. 3 Analyses par MEB

Le MEB est principalement utilisé pour analyser la topographie de la surface d'un matériau étudié par rapport au microscope optique, le MEB est caractérisé surtout par sa résolution élevée et sa profondeur de champ importante.

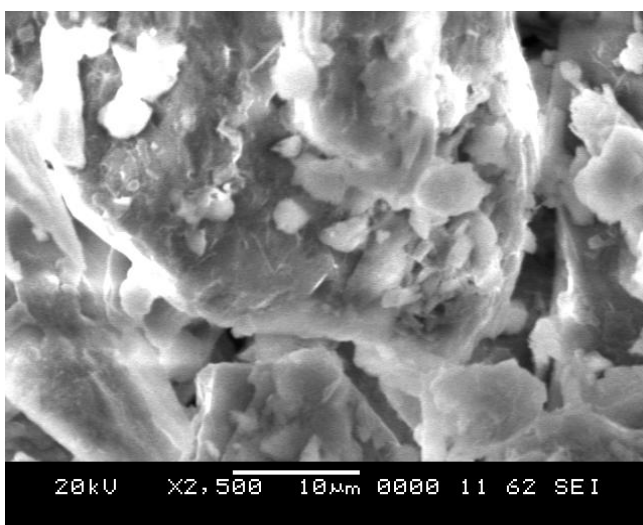
Afin de compléter la caractérisation minéralogique de l'échantillon du kaolin de Tamazert ayant une granulométrie $< 45 \mu\text{m}$, on a utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) de différents grossissements (voir Figure IV.12).



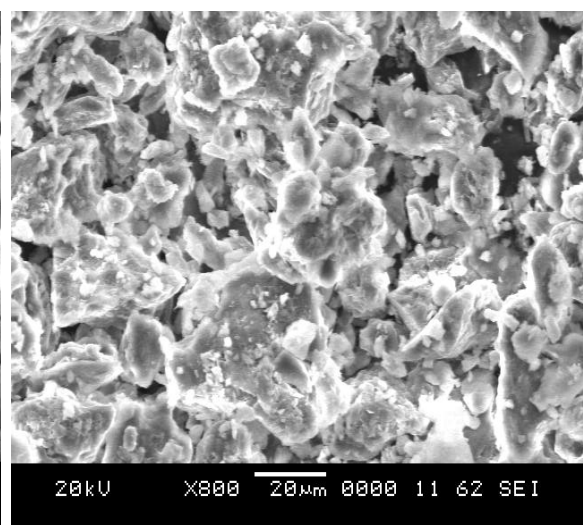
A : G= 20kv*850



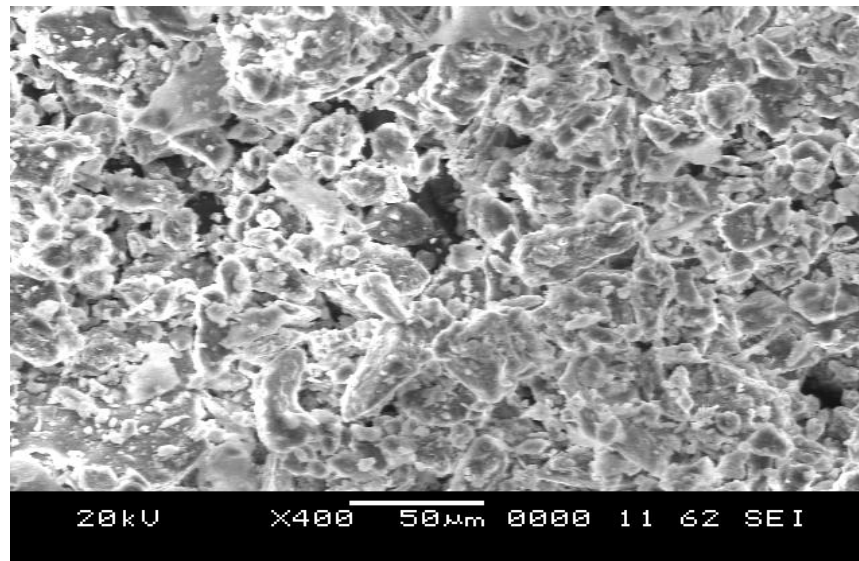
B : G=10kv*850



C : G=20kv*2500



D : G= 20kv*800



E : G= 20kv*400

Figure IV.12 Observation par microscope électronique à balayage de différents grossissements

La plupart des minéraux argileux sont monocliniques, la kaolinite est toutefois triclinique. Ces minéraux se présentent sous forme de tablettes hexagonales et de clivage basal (001) des micas. Mais ces caractères sont très rarement observables en lame mince des micas.

La kaolinite se présente parfois en empiement de paillettes en forme d'accorions ou de vert incolore en lame mince.

IV.3.4 Analyses par EDX

L'analyse qualitative des éléments chimiques par l'EDX (analyse électronique d'émission X) réalisée sur les échantillons (bombardement de la surface de la poudre rendue conductrice par du carbone grâce à un faisceau électronique d'une énergie d'environ 10 KeV, pendant 37 secondes).

L'observation par MEB de 10 µm illustrée dans la Figure IV.13.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

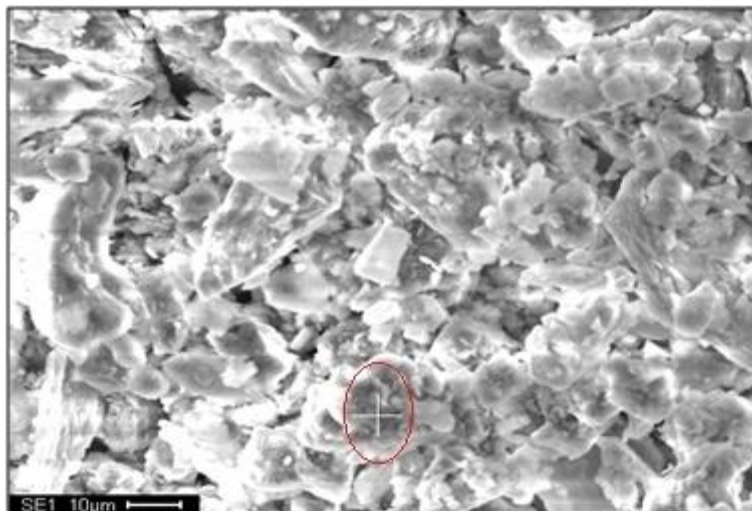


Figure IV.13 Observation par MEB de 10 µm

Les valeurs numériques des composants obtenus par EDX sont présentées dans le Tableau IV.4

Tableau IV.4 Résultats quantitatifs de l'analyse par EDX

Elément	Wt %	At %
MgK	00.75	01.26
AlK	17.66	26.66
SiK	13.32	19.32
NbL	01.08	00.47
KK	17.26	17.98
FeK	25.94	18.92
NiK	03.57	02.48
CuK	10.00	06.41
ZnK	10.43	06.50
Matrix	Correction	ZAF

D'après les résultats obtenus, le graphe des analyses quantitatives par EDX est reporté dans la Figure IV. 14

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

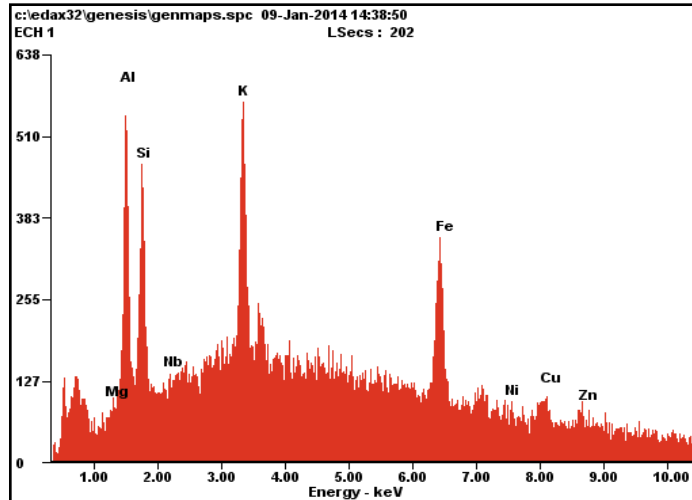


Figure IV.14 Analyse qualitative par EDX

Le point indiquant la présence du kaolin sur la Figure IV. 13 a été examiné par EDX (Energie Dispersive de rayon X) avec un faisceau électronique d'une énergie d'environ 10 KeV pendant 37 secondes.

Les résultats obtenus, sont :

- Les pics d'Al (à 1.5 KeV) et de K (à 3.5 KeV) ont une forte intensité (voir Figure. IV.14). La présence de ces deux éléments confirme les résultats de l'analyse chimique du kaolin de l'échantillon initial (voir Tableau. IV.1).
- Le pic de Fe (à 6.5 KeV) est moins intense que le pic de Si (à 1.8 KeV) (voir Figure. IV.14).
- Les pics de Mg, Nb, Ni, Cu, Zn sont de très faibles intensités.

IV.5.6 Analyse granulométrique par laser

Nous avons effectué une analyse granulométrique par laser pour déterminer le volume exact de chaque taille des particules qui existent dans l'échantillon initial en utilisant l'appareil Mastersizer 2000.

**CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN DE
TAMAZERT**



Figure IV. 15 Mastersizer 2000

L'emploi de Mastersizer 2000 est une solution pratique et fiable pour les besoins de dimensionnement des particules.

Activé par procédures normalisées d'exploitation (SOP), le système a établi des normes rigoureuses de dimensionnement des particules par diffraction.

Le Mastersizer 2000 incarne beaucoup l'expertise et l'expérience. Il réconforte avec assurance la longue histoire de Malvern en granulométrie et la société innovante axée sur le client.

Tableau IV. 5 Valeurs numériques de la distribution de la taille des particules

Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)
0.010	0.00	7.586	1.15	79.433	3.94
0.832	0.09	8.710	1.21	91.201	4.07
0.955	0.33	10.000	1.28	104.713	4.14
1.096	0.47	11.482	1.35	120.226	4.16
1.259	0.60	13.183	1.43	138.038	4.14
1.445	0.69	15.136	1.51	158.489	4.11
1.660	0.75	17.378	1.60	181.970	4.07
1.905	0.78	19.953	1.69	208.930	4.03
2.188	0.80	22.909	1.80	239.883	3.99
2.512	0.82	26.303	1.93	275.423	3.92
2.884	0.83	30.200	2.09	316.228	3.75

**CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DU KAOLIN DE
TAMAZERT**

Tableau IV. 6 (suite) Valeurs numériques de la distribution de la taille des particules

Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)
3.311	0.86	34.674	2.29	363.078	3.42
3.802	0.89	39.811	2.54	416.809	2.78
4.355	0.93	45.709	2.84	478.630	2.05
5.012	0.98	52.481	3.16	549.541	0.41
5.754	1.04	60.265	3.46	10000.00	0.00
6.607	1.09	69.183	3.73		

D'après le Tableau IV. 5, on remarque que le volume des particules commence à partir de 0.09 % avec une taille de 0.832 µm pour atteindre un seuil maximal de 4.16 % avec une taille de 120.226 µm.

La courbe de distribution de la taille des particules, issue de l'analyse granulométrique de l'échantillon initial du kaolin de Tamazert, est présentée dans la Figure IV.16.

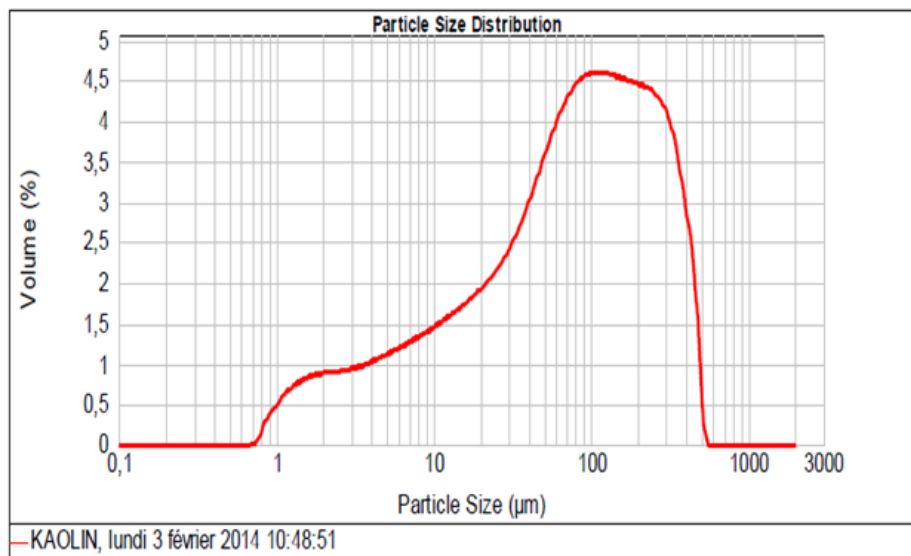


Figure IV.16 Courbe de la distribution de la taille des particules

La courbe de distribution granulométrique des particules par laser nous a donné les résultats suivants :

d (0.1): 5,130 µm

d (0.5): 76,846 µm

d (0.9): 300,727 µm

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT

Conclusion

La caractérisation physico chimique du kaolin de Tamazert – Jijel nous permet de tirer quelques conclusions :

- 1) Les résultats d'analyses chimiques ont montré que le kaolin de Tamazert est siliceux à cause de la teneur élevée en silice allant jusqu'à 68.13 % dans l'échantillon initial.
- 2) Le traitement statistique, des 9 échantillons des tranches granulométrique, confirme la teneur moyenne de 1.65 % en Fe_2O_3 dans l'échantillon initial.
- 3) D'après la distribution minéralogique des différentes tranches granulométriques, la teneur en Fe_2O_3 varie de 1.27 jusqu'à 3.00%.
- 4) La distribution granulométrique par laser nous a donné les résultats suivants : d (0.1): 5,130 μm , d (0.5): 76,846 μm , d (0.9): 300,727 μm .
- 5) La variation de la cristallinité des kaolinites est mentionnée dans de nombreux travaux.. Cette variation doit être prise en compte pour prévoir les techniques appropriées pour le traitement d'un kaolin donné.

Le chapitre V concerne justement le traitement du kaolin de Tamazert par lixiviation et par flottation.

CHAPITRE V

**ESSAIS DE LIXIVIATION ET
FLOTTATION DU KAOLIN**

V.1 Traitement de kaolin par lixiviation

V.1.1 Lixiviation

- La lixiviation est une méthode d'extraction par circulation d'un solvant sous une légère pression
- La lixiviation est un processus simple d'extraction par dissolution basé sur le fait que tous les éléments ont des coefficients de dissolution différents et peuvent donc se retrouver séparés par la circulation d'un solvant.
- La lixiviation est le processus de séparation d'une substance soluble dans une substance insoluble, par nettoyage avec un solvant tel que de l'eau. Elle est basée sur des différences de tension superficielle à l'interface particule solide-solution entre le minerai et le stérile provoquant une séparation des solides.

V.1.2 Matériels et Méthodes

Notre travail a pour objectif d'éliminer les oxydes de fer et de titane existant dans le kaolin de Tamazert.

Les particules de granulométrie supérieures à 45 μm de l'échantillon initial sont éliminées par tamisage. Car, elles représentent des impuretés de silice et de micas.

Un échantillon de granulométrie inférieure à 45 μm a été soumis à une expérimentation par une attaque acide avec des agents de lixiviation (chlorhydrique, sulfurique et acétique).

Trois échantillons de 20 g du kaolin de granulométrie inférieure à 45 μm sont soumis à des attaques avec différents acides de différentes concentrations. Les échantillons sont versés dans trois béchers de volume égal à 500 ml.

Le 1^{er} bécher contient 200 ml de HCl, le second contient 200 ml de H₂SO₄ et le troisième contient 200 ml de OH₃COOH.

Par ailleurs, pour les 3 béchers, la concentration est de 2 mol/l avec un pH très acide.

Les paramètres de lixiviation étudiés sont : le temps de lixiviation, concentration de l'acide, le rapport solide-liquide et la température de lixiviation.

On agite les suspensions de l'échantillon N°1 pendant 20 minutes, ces suspensions sont portées à une température d'ébullition pour chaque acide durant 4 heures (avec agitation intermittente de 15 secondes).

Le mode opératoire est répété pour les échantillons N° 2 et N° 3 qui sont traités par HCl, H₂SO₄ et OH₃ COOH, mais avec des concentrations et des temps de chauffage

différents, estimés respectivement de 6 et 8 heures.

La suspension est filtrée et le résidu obtenu est lavé trois fois avec de l'eau potable, suivi d'un lavage avec de l'eau distillée. Ces échantillons sont séchés à une température de 150°C pendant 5 heures.

Les échantillons N° 1, N° 2 et N° 3, traités par attaque chimique aux HCl, H₂SO₄ et OH₃-COOH, sont analysés par fluorescence à Dispersion d'énergie aux rayons X (FX).

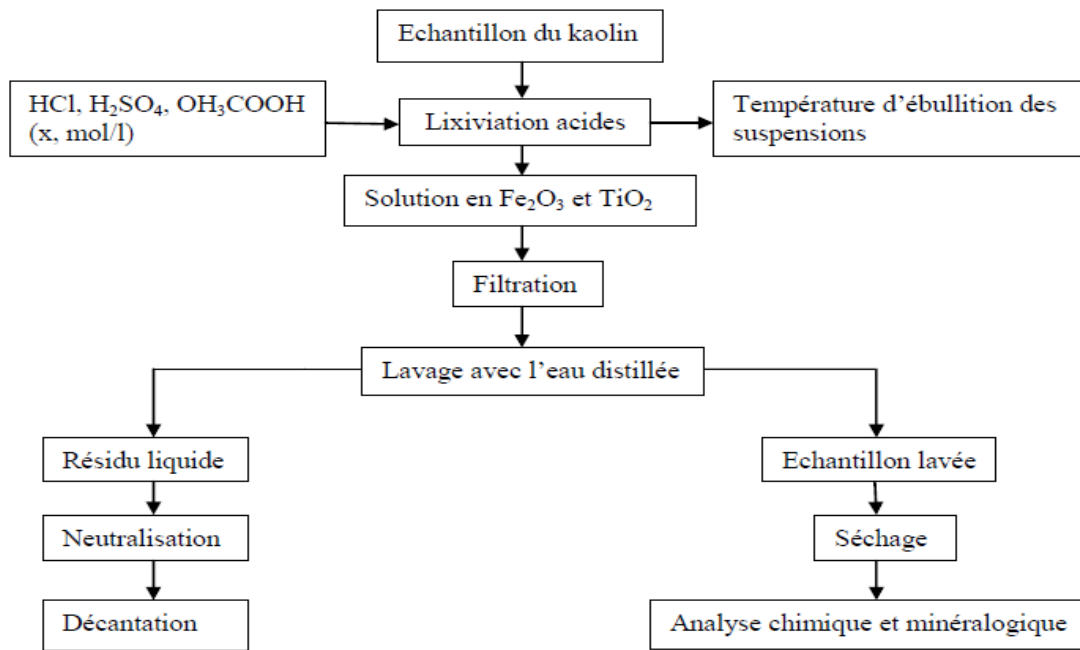


Figure V.1 Schéma de traitement de kaolin par lixiviation

V.1.3 Résultats et Discussion

L'analyse chimique, des principales impuretés du kaolin de Tamazert, est présentée dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 Résultats d'analyses chimiques des principales impuretés Fe₂O₃ et TiO₂ (pendant 4 heures)

échantillon N°	Essai	Acides	Concentration, mol/l							
			1		2		4		6	
			teneurs, %							
			Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	1	HCl	1.15	0.35	0.98	0.35	0.93	0.34	0.90	0.33
	2	H ₂ SO ₄	0.98	0.35	0.80	0.34	0.65	0.33	0.56	0.33
	3	OH ₃ COOH	1.58	0.35	1.49	0.35	1.38	0.35	1.30	0.35

L'influence de la concentration des acides (HCl, H₂SO₄, OH₃COOH) sur la teneur en Fe₂O₃ est montrée dans la figure V.2.

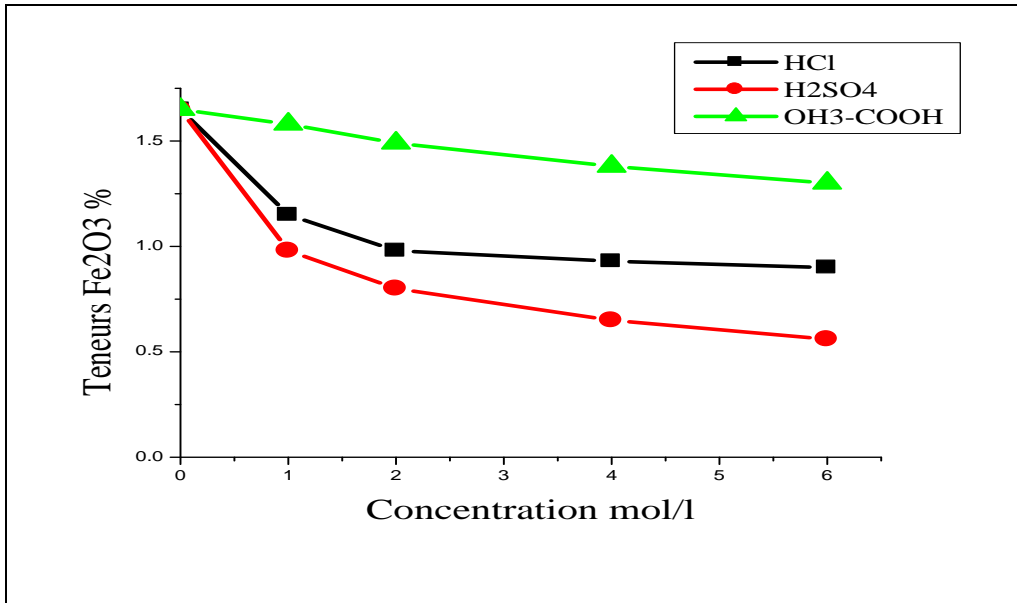


Figure V.2 Teneurs en Fe₂O₃ en fonction de la concentration des acides (pendant 4 heures).

Les résultats obtenus et reportés dans les Figures V.2, V.3, V.4 et V.5, confirment l'influence du temps de conditionnement lors du traitement des échantillons par les acides. On remarque que la teneur en Fe₂O₃ diminue de 1.65 % à 0.90 % pour le HCl et de 1.65 % à 0.56 % pour le H₂SO₄ et diminue de 1.65 % à 1.30 % pour OH₃-COOH à une temps de chauffage de 4 heures, Voir Figure V.2.

Tableau V.2 Résultats d'analyses chimiques des principales impuretés Fe₂O₃ et TiO₂ (pendant 6 heures)

échantillon N°	Essai	Acides	Concentration, mol/l							
			1		2		4		6	
			Contents, %							
			Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
2	1	HCl	1.07	0.35	0.88	0.33	0.87	0.33	0.86	0.33
	2	H ₂ SO ₄	0.9	0.35	0.54	0.33	0.51	0.33	0.49	0.33
	3	OH ₃ COOH	1.55	0.35	1.30	0.35	1.25	0.35	1.20	0.35

Les résultats de l'influence de la concentration des acides en fonction du temps de conditionnement de 6 heures à une température d'ébullition de la suspension sont représentés dans la Figure V.3.

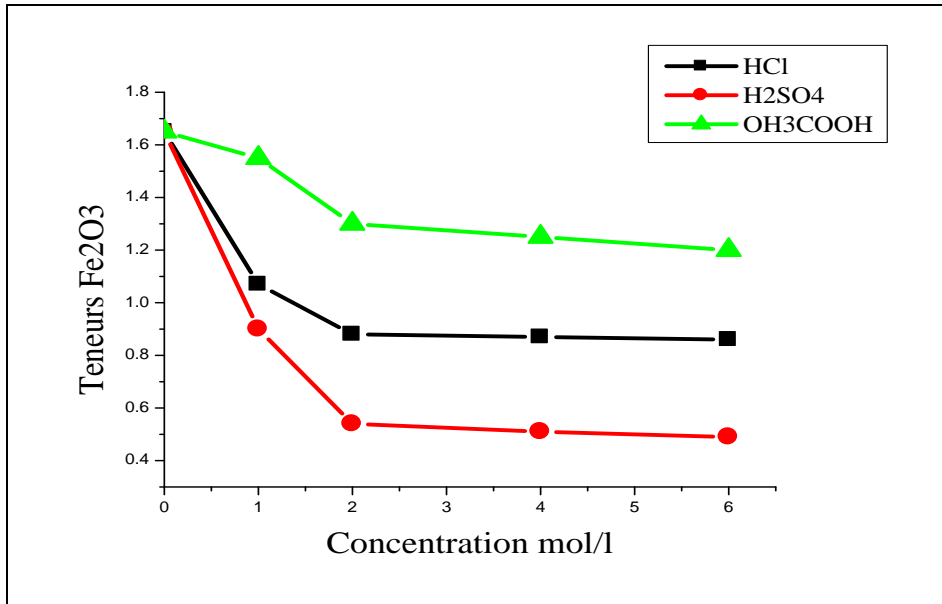


Figure V. 3 Teneurs du Fe₂O₃ en fonction de la concentration des acides (pendant 6 heures).

D'après la figure V.3, le Fe₂O₃ diminue de 1.65 % à 0.88 % pour le HCl, de 1.65 % à 0.54 % pour H₂SO₄ et de 1.65 % à 1.30 % pour OH₃ COOH avec un temps de chauffage de 6 heures

Tableau V. 3 Résultats d'analyses chimiques des principales impuretés Fe₂O₃ et TiO₂ (pendant 8 heures)

échantillon N°	Essai	Acide	Concentration, mol/l							
			1		2		4		6	
			teneurs, %							
			Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
3	1	HCl	0.99	0.35	0.85	0.33	0.85	0.34	0.85	0.34
	2	H ₂ SO ₄	0.8	0.34	0.50	0.32	0.49	0.34	0.47	0.33
	3	OH ₃ COOH	1.50	0.35	1.25	0.35	1.20	0.34	1.18	0.35

L'influence de la concentration des acides (HCl, H₂SO₄, OH₃COOH) en fonction du temps de conditionnement de 8 heures sur la teneur de Fe₂O₃ est montrée dans la Figure V.4.

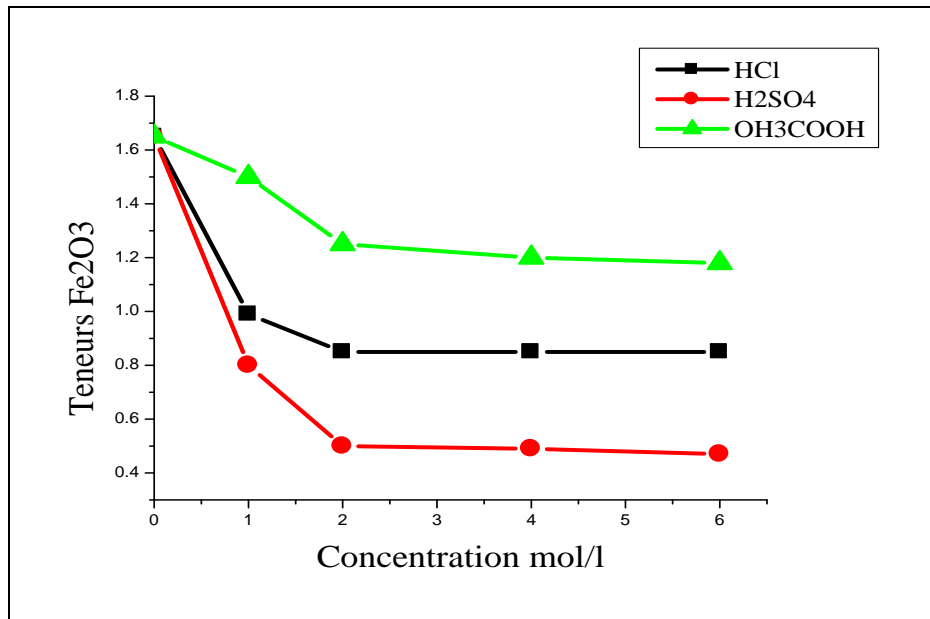


Figure V.4 Teneurs en Fe₂O₃ en fonction de la concentration des acides (pendant 8 heures)

D’après de la Figure V.4, on remarque que les meilleurs résultats sont obtenus par l’échantillon N°3, essai N° 1 lors du traitement par l’acide chlorhydrique avec les paramètres suivants :

- Concentration du HCl : 2mol/l
- Temps de conditionnement : 8 heures
- Température d’ébullition de la suspension : 85° C

De ce fait, il en résulte que la teneur en fer diminue de 1.65 % à 0.85 % avec la conservation de la structure cristalline du kaolin.

Quant à la teneur en Fe₂O₃, pour l’échantillon traité par l’acide sulfurique, elle diminue de 1.65 % à 0.50 %, mais cet acide n’est pas souhaitable car il diminue la teneur d’Al₂O₃, (Angus, 2012). Par ailleurs, l’influence de l’acide acétique sur Fe₂O₃ est faible.

Tableau V. 4 Résultats d’analyses chimiques des principales impuretés Fe₂O₃ et TiO₂ pendant 480 heures (20 jours)

échantillon N°	Essai	Acide	Concentration, mol/l							
			1		2		4		6	
			teneurs, %							
			Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
4	1	HCl	1.16	0.35	0.87	0.34	0.86	0.34	0.85	0.34
	2	H ₂ SO ₄	0.90	0.35	0.53	0.33	0.50	0.34	0.47	0.34
	3	OH ₃ COOH	1.45	0.35	1.25	0.35	1.20	0.35	1.15	0.35

L'influence de lixiviation par les différents acides : HCl, H₂SO₄, OH₃COOH, en fonction du temps de conditionnement de 480 heures à une température ambiante, est montrée dans la Figure V.5.

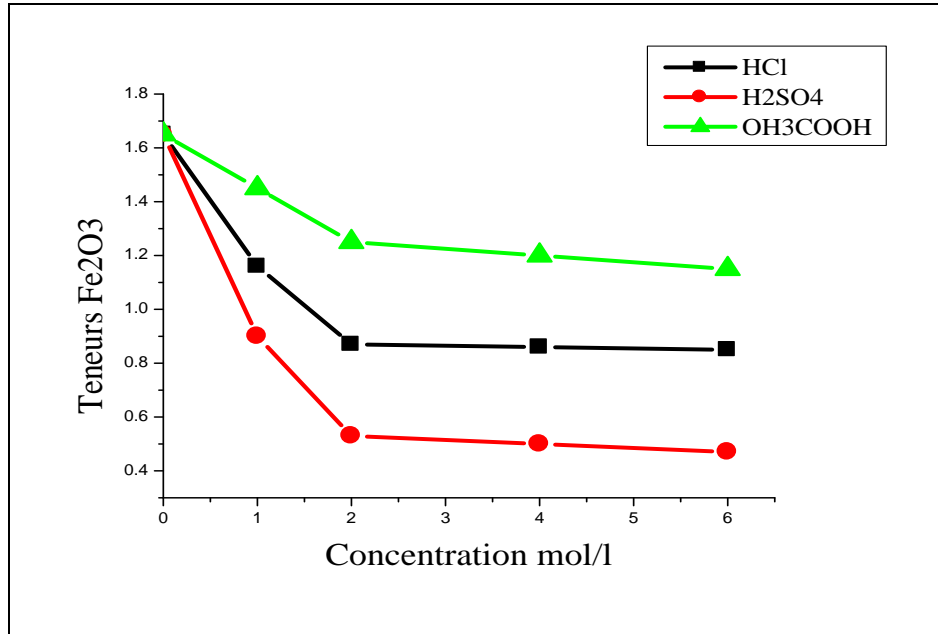


Figure V.5 Teneurs en Fe₂O₃ en fonction de la concentration des acides pendant 480 heures

La teneur de Fe₂O₃ diminue de 1.65 % à 0.87 % pour HCl, 0.53 % pour H₂SO₄ et 1.25 % pour OH₃-COOH avec un temps de chauffage de 480 heures (20 jours) et avec une concentration de 2 mol/l.

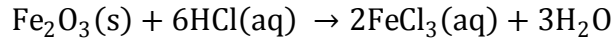
L'influence de l'attaque chimique par les trois acides sur la teneur en TiO₂ reste faible et ne diminue pas sensiblement. Une diminution de 0.35 % à 0.33 % pour l'échantillon traité par HCl, de 0.35% à 0.32% traité par le H₂SO₄, et la teneur en TiO₂ reste inchangée pour l'échantillon traité par l'OH₃-COOH.

Lors du traitement du kaolin à des concentrations différentes en HCl, on remarque que la couleur du HCl change vers le jaune et le produit de solubilité de jaune vers le blanc. Par contre, la couleur des échantillons traités par le H₂SO₄ a changé du jaune vers le blanc et ensuite vers le gris et ce, à cause de la dissolution de l'Al₂O₃ comme le montrent les analyses par FX et DRX.

Cette étude confirme que le traitement de la kaolinite par HCl est efficace par rapport aux acides H₂SO₄ et OH₃ COOH.

Sous l'effet de la dissolution des composants métalliques principalement le Fe₂O₃ dans

la solution de HCl, la réaction chimique prend la forme suivante :



Il existe deux états d'oxydation de fer : Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ceci nous conduit à distinguer deux types de fer : dichlorure (II) et trichlorure (III). Dans le cas du kaolin de Tamazert, le fer contenu dans le minerai est trichlorure.

Après la lixiviation par différents acides, chaque échantillon de concentré de kaolin, obtenu, a fait l'objet d'une analyse par DRX. Les résultats obtenus sont présentés comme suit :

a) Echantillons traités par HCl

Les spectres, obtenus de l'échantillon traité par HCl avec une concentration de 2 mol/l, sont présentés dans la Figure V.6

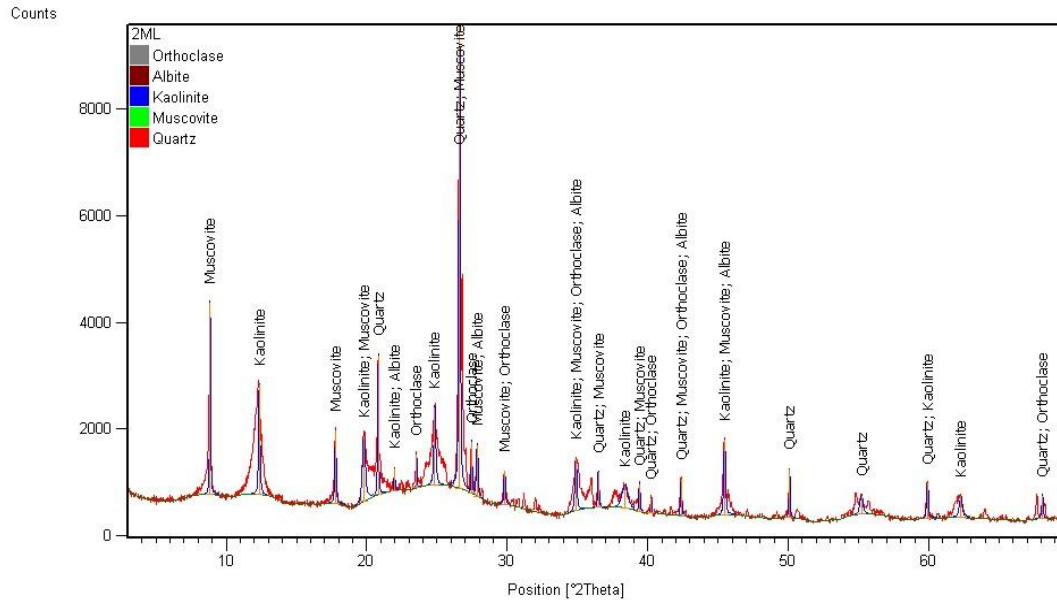


Figure V.6 Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (2 mol/l).

D'après la Figure V.6, on remarque la présence de plusieurs phases telles que, l'Orthoclase, l'Albite, la Kaolinite, la Muscovite et le Quartz (avec un taux élevé).

Les spectres obtenus de l'échantillon traité le HCl avec une concentration de 4 mol/l sont représentés dans la Figure V.7.

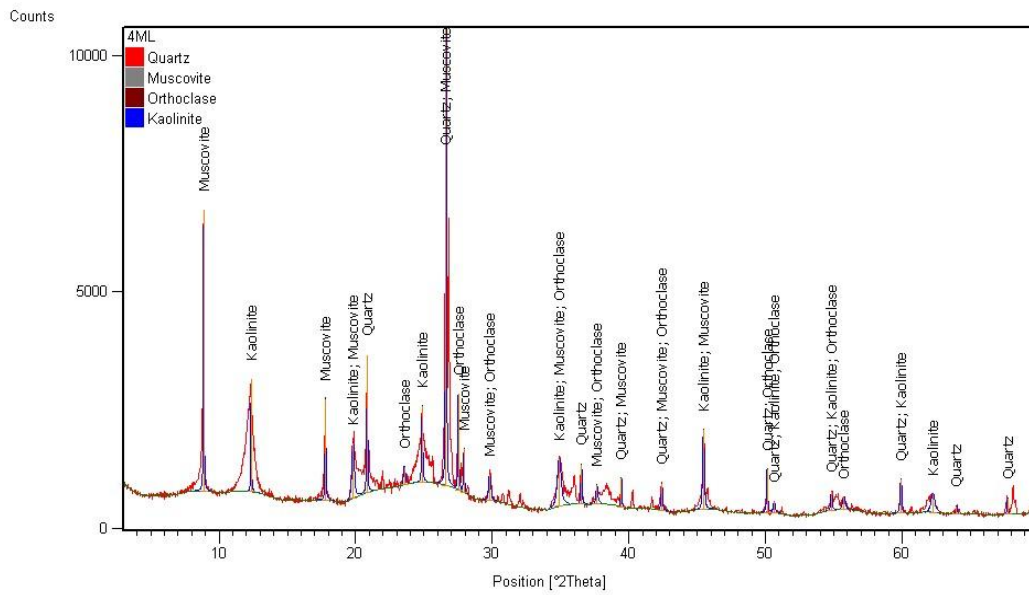


Figure V.7 Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (4 mol/l).

D'après la Figure V.7, on remarque l'absence d'Albite et un taux de Muscovite supérieur par rapport à l'échantillon traité par une concentration de (2 mol/l).

Les spectres obtenus de l'échantillon traité par le HCl avec une concentration de 6 mol/l sont représentés dans la Figure V.8.

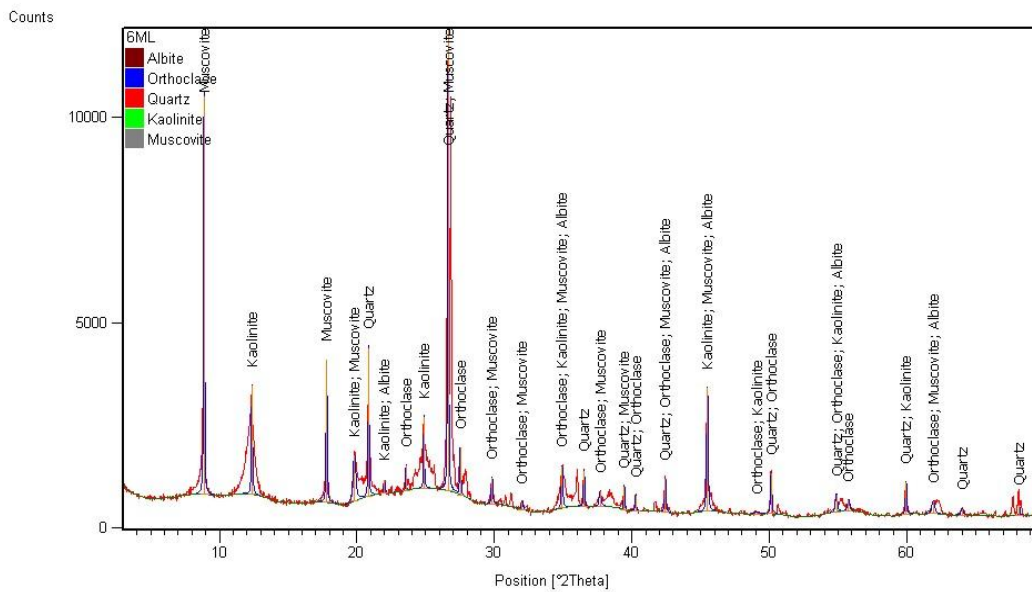


Figure V.8. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (6 mol/l).

D'après la Figure V.8, on remarque un taux élevé de Muscovite. Par ailleurs, si la concentration molaire en CHI augmente, la teneur en Muscovite augmente.

b) Les échantillons traités par OH₃ COOH

Les spectres obtenus de l'échantillon traité par OH₃ COOH à concentration de 4 mol/l de sont représentés dans la Figure V.9

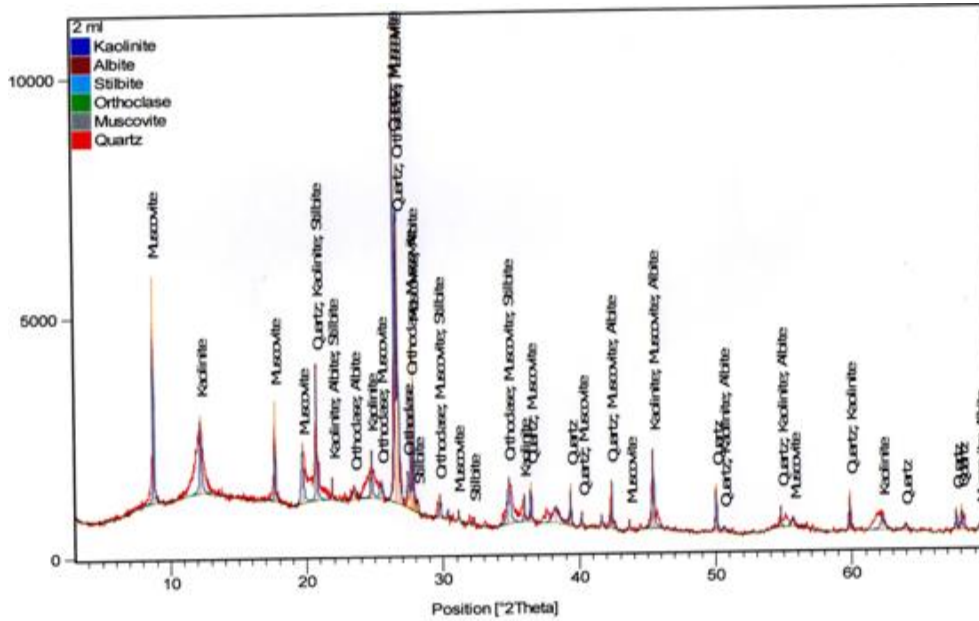


Figure V.9 Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (2 mol/l).

D'après la Figure V.9, on remarque la présence de Kaolinite, d'Albite, de Stilbite, d'Orthoclase, de Muscovite et de Quartz (avec un taux élevé)

Les spectres obtenus de l'échantillon traité par OH₃ COOH à concentration de 4 mol/l sont représentés dans la Figure V.10.

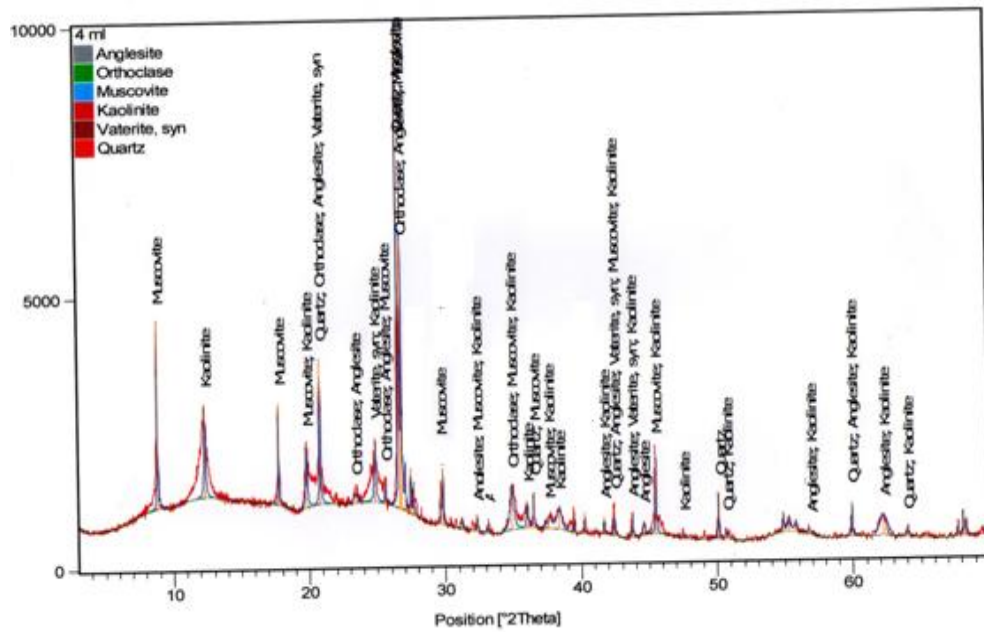


Figure V.10 Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (4 mol/l).

La Figure V.10, montre d'autres phases telles que, Anglesite et Vaterite, syn, le Quartz, l'Orthoclase, la Kaolinite et un spectre de Muscovite moins élevé par rapport à la Figure V.9.

Les spectres obtenus de l'échantillon traité par $\text{OH}_3 \text{COOH}$ à concentration de 4 mol/l sont représentés dans la Figure V.11

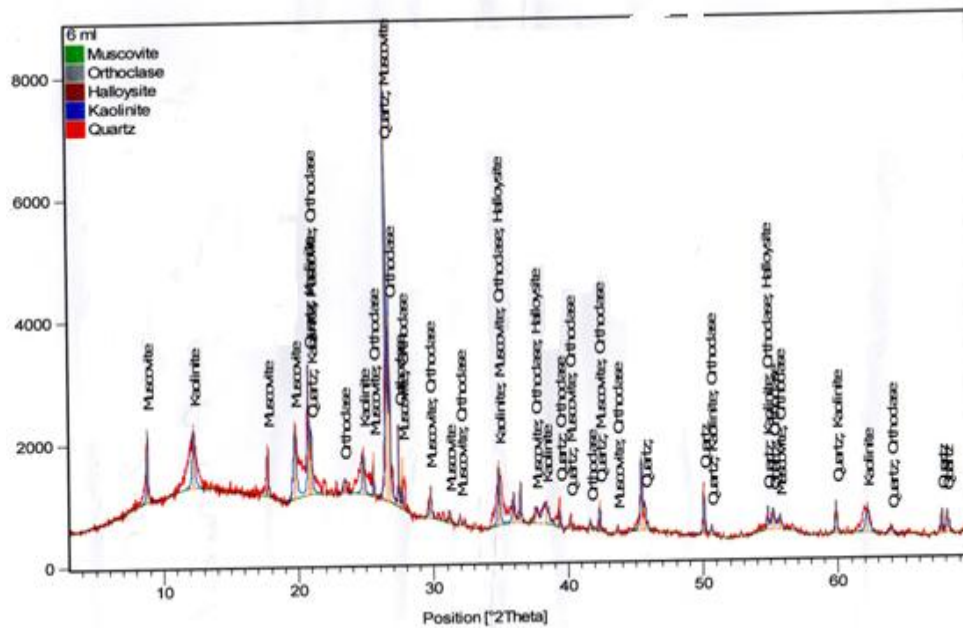


Figure V.11 Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de concentré (6 mol/l).

La Halloysite est une autre phase présentée dans la Figure V.11, et comme on remarque, aussi que le spectre de Muscovite diminue dans les Figures V.9, V.10 et V.11 d'une part. D'autre part si la concentration de l'acide acétique augmente, la teneur de Muscovite diminue.

V.2 Traitement du kaolin par flottation

La flottation est une technique de séparation fondée sur des différences d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer. Elle est utilisée en minéralurgie pour séparer des minéraux entre eux et dans le traitement des eaux usées pour éliminer les graisses.

Les minéraux aux surfaces facilement mouillables par l'eau sont appelés Hydrophiles (l'angle de contact est 0°) et les minéraux aux surfaces difficilement mouillables sont appelés Hydrophobes (l'angle de contact est 180°).

Les paramètres liés aux particules qui influent sur la cinétique de flottation sont surtout la dimension des grains, la composition minéralogique de l'alimentation et l'état de surface des minéraux (Bounouala, 1998).

$$C = C_0 \int_0^{\infty} \left[\gamma e^{(-k_s t)} + (1 + \gamma) e^{(k_f t)} \right] E(t) dt$$

C_0 - Concentration initiale ;

t – temps de flottation

K_s , K_f - Constantes cinétiques respectivement pour les classes lentement flottantes et celles rapidement flottantes.

γ – Proportion de minerai flottant ;

$E(t)$ – Fonction de distribution des temps de séjour ;

$$E(t) = \frac{1}{\theta} e^{(-t/\theta)} \quad \text{où } \theta \text{ est le temps de séjour apparent.}$$

V. 2 Réactifs de flottation

Différents réactifs chimiques sont utilisés pour ce procédé de traitement :

- Les collecteurs ont pour but de neutraliser les surfaces des minéraux à valoriser pour les rendre hydrophobes. Leur efficacité est liée au pH de la pulpe minérale et à sa concentration solide.
- Les moussants permettent de créer des mousses compactes. Souvent composés d'alcools, ils augmentent la tension de surface, ce qui permet de contrôler la taille des bulles et de prolonger la durée de vie de la mousse. Ils augmentent ainsi la probabilité de collision entre les bulles et les particules tout en offrant un meilleur support aux particules récupérées dans la mousse, ce qui diminue ainsi le relargage de particules dans la pulpe de flottation.
- Les activants modifient la surface des minéraux de valeur afin de les rendre actifs avant l'ajout de collecteur.
- Les déprimants sont utilisés pour rendre hydrophiles les phases minérales qu'on ne veut pas flotter.
- Les dispersants ont pour but de lutter contre l'agglomération des particules minérales.

V 2.2. Machine de flottation

Le processus de la flottation s'effectue dans les machines à flottation. Là il se produit l'agitation de la suspension des particules minérales avec l'eau et des réactifs, l'aspiration de l'air et la formation des petites bulles. Selon l'agitation de la pulpe et son aération, on distingue des machines à flottation mécanique, pneumatique et combinée.

Dans le domaine d'enrichissement, les machines à flottation mécaniques ont trouvé une large utilisation. Parmi les machines mécaniques, celles à hélice de type « Mekhanobre » sont largement employées.

Ci-joint, on présente une section transversale d'une cellule de flottation. Voir Figure V.12

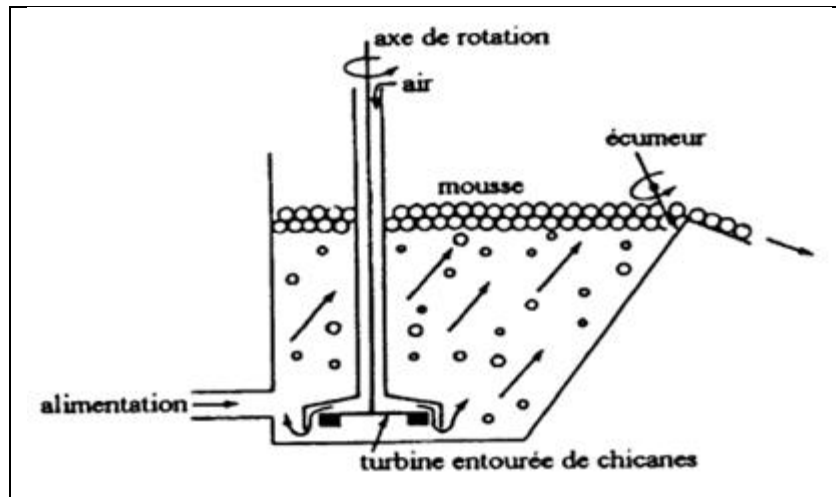


Figure V.12 Section transversale d'une cellule de flottation

V.2.2.1 Principe d'une cellule de flottation de laboratoire de type Denver

La machine mécanique de laboratoire à hélice se compose d'une chambre de flottation, d'une turbine tournant à l'intérieur d'un stator contenant huit cloisons placées radialement. La turbine est fixée sur l'extrémité de l'arbre qui tourne à l'intérieur du tube central. Lors de l'agitation, de la pulpe par turbine aspirant la pulpe et l'air, se produit l'aération de la pulpe par des bulles d'air qui montent les solides hydrophobes à la surface de cette dernière d'où ils sont éloignés dans une boîte de concentré par le dispositif racloir, tournant dans un plan vertical, la consommation de l'air est réglée par le robinet.

La rotation de la turbine s'effectue par le moteur électrique à l'aide d'une transmission trapézoïdale. La vitesse de rotation est réglée par un dispositif spécial. Le moteur électrique est mis en marche par l'interrupteur à bouton poussoir et celui du dispositif à racloir par l'interrupteur. La décharge des solides hydrophiles de la chambre de flottation est possible après la défixation du dispositif.

V.2.3. Méthodologie de travail

Dans une cellule de flottation, la pulpe minérale est mise en agitation par un arbre qui va aussi servir à injecter l'air à l'origine de la formation de bulles. Les mousses ainsi formées, qui sont chargées en particules minérales, sont récupérées par débordement ou par un système d'écumoire.

Un schéma type de flottation est divisé en trois phases

- Le conditionnement où l'on mélange les réactifs chimiques et à la pulpe.
- L'ébauchage où l'on récupère le maximum de produit. Le concentré obtenu est ensuite envoyé aux relevages.
- L'épuisement où l'on récupère le reste du produit qui parvient à flotter.

Le procédé de flottation peut être conceptualisé en termes d'un grand nombre de sous-processus, dont la plupart sont encore assez mal compris. En raison des conditions physico-chimico-mécaniques très complexes existant dans le procédé de la flottation, les problèmes liés à la présence de particules fines sont plus prononcées dans la flottation. Il y a un accord général : l'efficacité la flottation diminue avec la diminution de la taille des particules fines (Trahar et Warren, 1976; Chander, 1978).

V.2.4 Méthode et matériels

pour réaliser le traitement du kaolin de Tamazert par la méthode de flottation, on a besoin :

- ❖ D'un échantillon initial représentatif à partir de kaolin de Tamazert a été expérimenté dans cette étude.
- ❖ De l'eau de robinet (potable)
- ❖ Des réactifs chimiques qui sont utilisées comme des additifs (collecteur, régulateur du milieu, activant, dispersant, moussant). Ces réactifs sont disponibles au niveau de laboratoire du département des Mines, Université Badji Mokhtar-Annaba; il s'agit de :
 - **Collecteur** : acide oléique
 - **Régulateur du milieu** : Chaux
 - **Activant** : (Ca^{++} et Pb^{++})
 - **Dispersant** : Silicate de sodium
 - **Moussant** : Huile de pin

Les essais de flottation ont été effectués en utilisant une machine de flottation avec une cuve de 1,5 litre en plastique. (Denver D12). Le schéma de traitement du kaolin par flottation est présenté dans la figure V.13

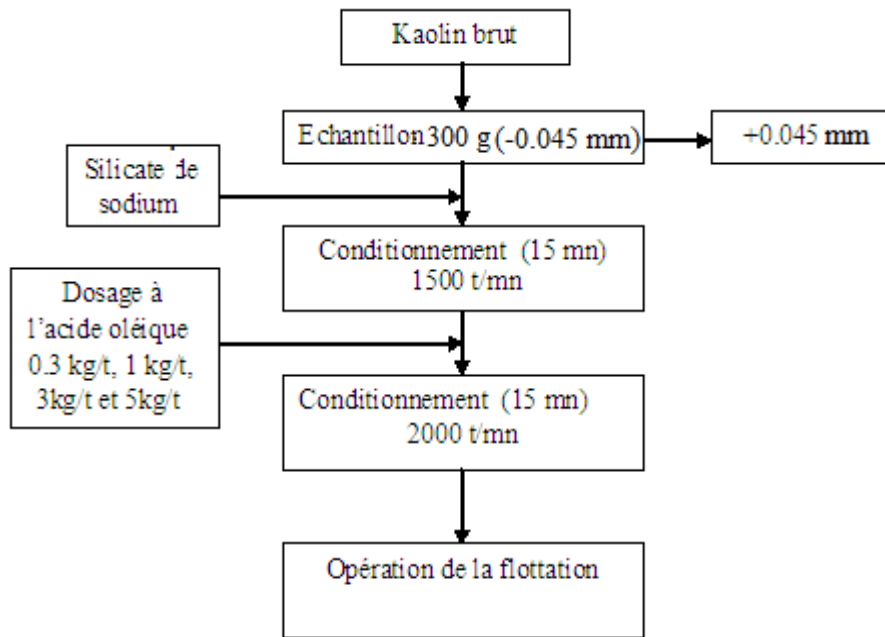


Figure V.13 Schéma de traitement du kaolin par flottation

Les opérations de conditionnement et de flottation sont respectivement présentées dans les figures V. 14a et V. 14b



Figure V.14a Opération de conditionnement



Figure V.14b Opération de la flottation

Pour chaque essai de flottation, environ 300 g de kaolin sont conditionnée, à pH alcalin.

En ce qui concerne le pH, les travaux déjà réalisés par plusieurs auteurs ont montré que le pH alcalin est le plus favorable au cours de la flottation du kaolin. Et ce, à cause de la stabilité des moussants avec ce pH.

Avec un dosage de 1 kg / tonne de silicate de sodium, une vitesse du rotor de 2500 tours par minute et un temps de conditionnement de 15 minutes, on ajoute le silicate de sodium comme un dispersant pour difloculés les microparticules qui sont superposés l'une sur l'autre pour faciliter le rôle de l'activant et du collecteur, puis on ajoute les activateurs cationiques (Ca^{++} et Pb^{++}). Le collecteur (1 kg / tonne) de l'acide oléique a été ajouté à la pâte et conditionné pendant une certaine période dans un rapport solide / liquide égal à 30%, avec une vitesse du rotor de égal à 2500 tours par minute.

Une fois les essais de flottation réalisés, la fraction flottante a été lavée avec l'eau distillée, séchée, pesée et l'analyse de leur degré de blancheur a été mesurée par testeur Dr Lange.

V.3 Résultats et discussions

Les résultats d'essais de flottation du kaolin de Tamazert sont présentés dans le Tableau V. 5.

Tableau V.5 Résultats d'essais de flottation de kaolin en utilisant différentes quantités de collecteur (acide oléique).

Test	Granulométrie	Acide Oléique (kg/t)	Agent régulateur	pH	Luminosité (%)
1	-0.045 mm	0.3	CaO	10.5	78
2		1			85
3		3			85
4		5			84

Lors des essais de flottation du kaolin, on s'est particulièrement intéressé à la variation de la quantité de collecteur : acide oléique. Selon le Tableau V. 5 on déduit que la luminosité maximale de 85 % peut être obtenue par 1 kg/t d'acide oléique.

L'influence de la concentration d'acide oléique sur la luminosité du kaolin est montrée dans la Figure V. 15

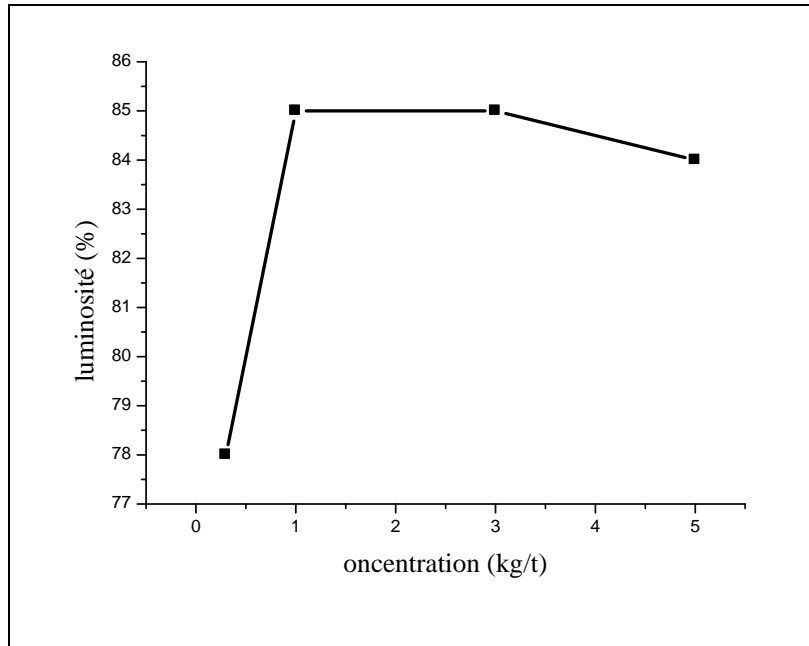


Figure. V.15 Influence de la concentration d'acide oléique sur la luminosité de kaolin

Pour l'amélioration de la flottation des particules fines, il est nécessaire d'adopter une approche efficace suivante :

1. Interactions chimiques spécifiques entre l'ion collecteur ou molécule et un des sites de cations métalliques sur la surface;
2. La concentration résiduelle de collecteur est un système faible dans la chimie-sorption, ce qui permet d'éviter la consommation excessive de collecteur.

Le procédé de flottation est basé sur l'utilisation d'un acide gras tel que l'huile de pin ou de type de capteurs, qui nécessitent l'utilisation des cations bivalents ou trivalents d'activateur. La présence d'ions activateurs rend parfois difficile le contrôle du procès.

Une utilisation excessive des activateurs peut induire la coagulation des particules de l'argile et rend la séparation difficile. C'est pourquoi, il est nécessaire de maintenir un juste équilibre entre les quantités de collecteur et d'activateur (ajouté). En outre, les activateurs peuvent également provoquer la flottation des particules de l'argile plutôt que les impuretés colorées, ce qui entraîne une mauvaise efficacité de la séparation et une perte de la récupération d'argile. Il est donc souhaitable d'utiliser un collecteur d'impuretés colorées qui ne nécessite pas d'activateurs (sharad, 2002).

V.4 Conclusion

1. La teneur de l'oxyde de fer, après l'attaque acide au HCl est réduite de 1.65 % à 0.85 % et de 1.65 % à 0.50 % lors de l'attaque par le H₂SO₄
2. Dans l'échantillon initial, la teneur de l'oxyde de titane est de 0.35 %. Après traitement aux acides, cette dernière a diminué de 0.35 % à 0.33 % d'où la faible influence des acides sur le TiO₂.
3. Sous l'effet de sa dissolution par H₂SO₄ la teneur en Al₂O₃ diminue de 30.13 % à 10.80 % lors du traitement du kaolin par H₂SO₄.
4. Les meilleurs résultats sont obtenus lors du traitement de kaolin par HCl à 2 mol/l pendant une durée de 8 heures.
5. Lors de l'analyse du concentré de kaolin par DRX, les pics de muscovite, de kaolinite et d'Albite sont clairement exprimés par rapport à l'échantillon initial.
6. l'intensité du spectre de la Muscovite augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration de HCl. Par contre, avec l'augmentation de la concentration de OH₃COOH, l'intensité du spectre de la Muscovite diminue.
7. Lors du traitement du kaolin de Tamazert :
 - par lixiviation au HCl, la luminosité atteint 90 %
 - par flottation, la luminosité atteint 85 %
8. Les caractéristiques du kaolin traité de Tamazert présentent de nombreuses similitudes structurales avec les résultats des études déjà réalisées et citées dans la bibliographie.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse présente un ensemble de méthodes et de processus qui interviennent dans la caractérisation et le traitement des kaolins.

Le gisement de Tamazert se présente sous forme de lentilles affleurantes, leurs épaisseurs varient en fonction de l'intensité de l'altération des gneiss.

Les réserves globales du gisement de kaolin sableux sont de l'ordre de 7,4 millions de tonnes, il s'agit de gisement dit primaire, associé à des paillettes de mica et du sable quartzitique, en effet c'est un gisement qui provient de l'altération sur place des roches granitiques, le kaolin lui-même résultant de l'altération du feldspath.

La caractérisation chimique par fluorescence (FX) de l'échantillon initial de différentes tranches granulométriques montrent que le kaolin de Tamazert est un kaolin siliceux. La teneur en silice dans la tranche granulométrique (-4+2) mm atteint 77.34 %.

Le traitement statistique, des 9 échantillons des tranches de grosseurs, confirme la teneur moyenne en impureté de 1.65 % en Fe_2O_3 dans l'échantillon initial.

La caractérisation minéralogique des kaolins étudiés, a permis de déterminer les phases présentes, se sont la kaolinite, la muscovite, le quartz, la dolomite, l'albite et l'orthoclase.

Les observations réalisées au microscope électronique à balayage de kaolin montrent que, la plupart des minéraux argileux sont monocliniques, la kaolinite est toutefois triclinique. Ces minéraux se présentent sous forme de tablettes hexagonales et de clivage basal (001) des micas. Mais ces caractères sont très rarement observables en lame mince des micas. La kaolinite se présente parfois en empilement de paillettes en forme d'accorions ou de vert incolore en lame mince.

La caractérisation par EDX montre que : les pics d'Al et de K ont une forte intensité. La présence de ces deux éléments confirme les résultats de l'analyse chimique du kaolin de l'échantillon initial. Le pic de fer est moins intense. Les pics de Mg, Nb, Ni, Cu, Zn, ils sont de très faibles intensités.

La distribution de la taille des particules par laser nous donne les résultats suivants :
d (0.1): 5,130 μm , d (0.5): 76,846 μm , d (0.9): 300,727 μm .

Pour le traitement de kaolin, plusieurs méthodes sont utilisées telle que, la lixiviation aux acides, la floculation sélective, la flottation, séparation magnétique, la calcination, broyage ultrafine, lixiviation biologique, leurs objectifs est d'obtenir une meilleure luminosité exigée dans l'industrie des papiers et des produits de haute qualité.

Dans la partie expérimentale nous avons utilisé deux méthodes de traitement, la lixiviation et la flottation.

CONCLUSION GENERALE

Les résultats obtenus par la lixiviation sont très encourageants, les échantillons traités par l'acide chlorhydrique, a donné une meilleur luminosité atteignant 90 %, cependant la teneur en oxyde de fer Fe_2O_3 est réduite de 1.65 % à 0.85 %, par contre, la teneur en TiO_2 influe faiblement.

D'après les échantillons traités par acide sulfurique, on remarque que le Fe_2O_3 est diminue de 1.65% à 0.54 %, mais avec une grande dissolution et une perte de Al_2O_3 , avec une diminution de 30.13% à 10.80%.

L'influence de l'acide acétique sur le Fe_2O_3 est faible d'après les résultats obtenus par les échantillons traités par ce dernier, et on remarque que l'intensité de spectre de la Muscovite est diminuée avec l'augmentation molaire de l'acide acétique.

La deuxième partie est consacré le traitement de kaolin par la flottation en utilisant différent dosage de collecteur, et a donné un résultat de luminosité atteignant 85 %. De ce fait, il est nécessaire de maintenir un juste équilibre entre les quantités de collecteur et d'activateur ajouté.

RECOMMANDATION

À l'état actuel, le kaolin de la mine de Tamazert est commercialisé pour les industries de céramique Algérienne.

Après traitement, la blancheur du kaolin de la mine de Tamazert atteint 90 % ce qui le rend recommandable non seulement pour l'industrie du papier mais aussi pour d'autres utilisations telles que :

- ✓ les produits de beauté, les produits pharmaceutiques,
- ✓ la céramique de haute qualité,
- ✓ Le produit alimentaire pour les ruminants.

- Abdel-Khalek N.A., Arafa M.A., Hassan F., (1996).** Froth Flotation of Ultrafine Egypt Kaolin clay, Proceedings of the 6th international symposium, Kusadasi, Turkey, pp. 395-400.
- Allen P., (1997),** Earth surface processes, Blackwell, 404p.
- Aliprandi G., (1979).** Matériaux réfractaires et céramiques techniques (I. Eléments de céramique et de la technologie), SEPTIMA, Paris, 612p.
- Anandita Roy., Samarendra K. Singh., Banerjee P. C., Kausik. Dana. and Swapan. Kumar Dasbio., (2010).** Beneficiation of kaolin and feldspar and its effect on fired characteristics of triaxial porcelain. Bull. Mater. Sci, Vol. 33, No. 3, pp. 333–338.
- Asmatulu R., (2002).** Removal of the Discoloring Contaminants of an East Georgia Kaolin Clay and its Dewatering, turkish journal of engineering & environmental sciences, 26 447-453.
- Banos J.O., Amouric M., De Fouquet C., Baronnet A., (1983).** Interlayering and interlayer slip in biotite as seen by HRTEM, American Mineralogist, Vol. 68, pp 754-758.
- Basilio C.I., (1997).** Progrès récents dans le traitement des Kaolin ", Kaolin Company Thiele, présentation spéciale à Virginia Tech.
- Belamri Zehira, (2008).** thèse de magister Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2, Université de Constantine.
- Behl S., Will. M.J., Younh. R.H., (1994).** Procédé de séparation de mélange de minéraux finement divisés, le brevet américain n ° 553,5890.
- Bich C, (2005).** Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Bish D. L., DREELE R.B.V., (1989).** Rietveld refinement of hon hydrogen atomoc position in kaolinite, Clays and mines, 37, 289-296.
- Boukoffa M, (2008).** thèse de Magister « Caractérisation géologique, géochimique et minéralogique du phénomène de kaolinisation du gisement de Tamazert – Jijel », Université d'annaba.
- Bouillin J.P., Kornprobst A., (1974).** Association ultrabasique de la petite Kabylie : Péridotite de type Alpine et complexes stratifiés; Comparaison avec les zones internes bético rifaines. Bull. Soc. géol. France, 167, pp 183-194.
- Bounouala M., (1998)** Tests préliminaires d'enrichissement de minerai zinc-pyrite au traitement par flottation, Complexe Chaabat-El-Hamra, Algérie, J. Sc.Tech., Univ. Annaba, vol.3, , pp 85-90.
- Bouyoucef A, (2003).** Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Mentouri,.

- Brindley G.W., Broun. G., (1980).** Crystal structure of clay minéraux and their X-Ray identification, Mineralogical society, Monograph n°5, 323.
- Bundy W.M., (1993).** The diverse industrial applications of kaolin, dans : H.H. Murray, Bundy W, Harvely C, Kaolin genesis and utilisation, Clay Minerals Society, pp. 43-74.
- Cambier. P., Picot C., (1988).** Nature des liaisons kaolinite-oxyde de fer au sein des microagregats d'un sol ferrallitique, Science du Sol 26 223-238.
- Cailleres S., Henin S., Rautureau M., (1989).** Les argiles, SEPTIMA, Paris, 126p.
- Carroll. D., Starkey H. C., (1971).** Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. Clays and Clay Minerals, 19, 321-333.
- Cases J.M., Lietard U., Yvon J., Delon J.F., (1982).** Etude des propriétés cristallographiques morphologiques et superficielles de kaolinites désordonnées, Bull. Miner., Vol. 105, 439-455.
- Chandrasekhar. S., Ramaswamy. S., (2006).** Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins, Applied Clay Science, Vol. 33, N°. 3-4, August 2006, pp. 269- 277.
- Chen P.Y., Lin. M.L., Zhi. Z., (1997).** On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China, Applied Clay Science, Volume 12, Issues 1- 2, June 1997, Pages 1-25.
- Chen C.Y., Lan. G.S., Tuan W.H., (2000).** Ceram. Int., 26 715-720.
- Choo C.O., Kim S.J., (2004).** Dickite and other kaolin polymorphs from an Al-rich kaolin deposit formed in volcanic tuff, southeastern Korea, Clays and Clay Minerals, December 2004, Vol. 52, N°. 6, pp. 749-759.
- Dana D. J., (1977).** Manual of mineralogy, C.S. Hurlbut, Jr. and C. Klein (after James D. Dana). John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., 532 pp.
- D'Assumpcao LFG., Neto J.D., Oliveira J.A., Resende A.K.L., (1995).** High Gradient Magnetic Separation of Kaolin Clay, the SME Annual Meeting, Denver-Colorado, March 6-9, 1995.
- Delineau T, (1994).** Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, Thèse de doctorat (Sous la direction de J. Cases), Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.
- Eze k. A., Nwadiogbu. J.O., Nwankwere E.T, (2012).** Effect of acid treatments on the physicochemical properties of kaolin clay, Archives of Applied Science Research, 4 792-794.

- Elzea Kogel J, (2002).** Kaolin Mineralogy, Quality, and major Markets, dans: The Georgia Kaolins: Geology and Utilization, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Berlin. 256 p.
- Franklin Camp Bacon Jr., (1984).** Procédé de la flottation par moussage, EP 0 104 099 A2
- Garin P., (1982).** Préparation industrielle des argiles kaoliniques par voie sèche, Bulletin Minéralogie , Vol. 105, pp. 527-533.
- Gillott J., (1987).** Clay in engineering geology, Elsevier, Amsterdam, 486p.
- Hanson R.F., Zamora R., Keller W.D., (1981).** Nacrite, Dickite, and Kaolinite in One Deposit in Nayarit, Mexico, Clays and Clay Minerals, Vol. 29, N° 6 December, p. 451-453.
- Hellal radia, (2006).** etude et caractérisation d'un réfractaire a base de k.t. (kaolin de tamazert) mémoire de magister université mentouri-constantine
- hezil nawel, (2009).** Caractérisation physico-chimique du kaolin et rétention de substances organiques et inorganiques thèse doctorat, universite badji mokhtar –annaba.
- Helgeson H. C., Garrels R. M., Mackenzie. F. T., (1969).** Acta, **33**, 455-481.
- Holm J.L., (2001).** Kaolinites-mullite transformation in different Al₂O₃-SiO₂ systems : Thermo-analytical studies, Phys. Chem. Chem. Phys., N° 3, pp. 362-1365.
- Hetherington L.E., Brown T.J., Benham A.J., Lusty P.A.J., Idoine N.E., (2007).** World Mineral Production 2001–05, Keyworth, Nottingham British Geological Survey.
- Hyland D.C., Zhushchikhovskaya I.S., Medvedev V.E., Derevianko A.P., Tabarev A.V.,** Pleistocene Textiles in the Russian Far East : Impressions From Some of the World's Oldest Pottery, Mercyhurst College, http://mai.mercyhurst.edu/PDFs/Hylans_Amur.pdf
- Javy C, (1971).** Les argiles : matières premières pour l'industrie, la construction et les travaux publics, BRGM département Géotechniques, rapport N° 71, SGN 381 GTC.
- Kaloumenou M., Badogiannis E., Tsivilis S., Kakali G., (1999).** Effect of the Kaolin Particle Size on the Pozzolanic Behaviour of the Metakaolinite Produced, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 56, N° 2, (September 1999), pp. 901-907.
- Keller w. d., (1978).** flint-clay facies illustrated within one deposit of refractory clay, clays and clay minerals, vol. 26, N°. 3, pp. 237-243,.
- Kolli M., (2007).** Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, Ceramics international N° 33, pp 1435–1443.
- Konta J., (1979).** Deposits of ceramic raw materials, monograph 1.1.3, Ceramic Monographs Handbook of Ceramics.
- Kuzvart M., J. Konta., (1968).** Acta Univ. Carol. Geologica, No1-2, Prague, 1-19.

Lalmi khier, etude par diffraction des RX de matériaux a base de kaolin de KT2 et dd de magister en physique, Université Mentouri – Constantine.

Larroyd F., Petter C.O., Sampaio C.H., (2002). Purification of north Brazilian kaolin by selective flocculation, Minerals Engineering, Vol.15, N° 12 December, pp. 1191-1192.

Löhle I., (2007). icv (L'industrie céramique & verrière), La SIM, N°1012, mai/juin, pp 25-27.

Larroyd F., Peter C. O., Sampaio C. H., (2002). Purification of north kaolin by selective flocculation, Minerals Engineering, 15, 1191-1192,

Lima de Sousa D, (2005). Etude pétrologique et cristalochimique du kaolin de la rivière Capim pour implications industrielles, Thèse de doctorat, RP2E, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.

Loughnan F. C., (1978). Flint clays, tonsteins and the kaolinite clayrock facies, Clay Minerals, Vol.13, pp 387-400.

Liu K. C., Thomas G., Caballero A., Moya J.S., S. De Aza., (1994). Mullite formation in kaolinite-alphaalumina. Acta Metallurgica et Materialia, vol. 42, p. 489-495.

Luz A.B, Yldirim I., Yoon R.H., (2000), Purification of Brazilian Kaolin Clay by Flotation. Paper presented at XII International Mineral Processing Congress, Rome Italy, Vol.C, c8b 79-c8b 83.

Luz A. B., (2001), Processo de Purificação de Caulim por Floculação Seletiva, Brésilienne sur les brevets, n ° 008198.

Luz A. B., Middea A., (2004). Purification of kaolin by selective flocculation, Proceedings of the fifth Ubc- McGill biennial international symposium on fundamentals of mineral , 43rd Annual Conference of Metallurgists of CIM, Hamilton, Ontario, Canada, , pp. 243-253.

Mallary MB ,(1974). Purification de kaolin par flottation», le brevet américain n ° 3,827,556.

Manning D.A.C., (1995), Introduction to industrial minerals, Chapman and Hall, Cambridge University Press.

Maynard R. N., Milman N., Lancinelli J., (1969). A method for removing titanium dioxide impurities from kaolin. Clay and Clay Minerals, Vol. 17, 59-62.

Meunier A., (2006). Why are clay minerals small, Clay Minerals, Vol. 41, N° 2, pp. 551-566.

Koneshloo M, (2007). Thèse doctorat. Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes-Ecole des Mines de Paris.

Millot G., (2002). Argiles et minéraux argileux, Dans : Encyclopédie Universalis, pp. 929-934.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- Murray HH., (1963).** Les mines et la transformation industrielle des kaolins, Lettre Géologie Nouvelles minérale, 16, 3-11.
- Murray H.H., (1999).** Applied clay mineralogy today and tomorrow, Clay Minerals, N° 34, pp. 39-49.
- Murray H. H., (1991),** Applied Clay Science.5, 379-395.
- Murray H. H., Harvey C., Smith J.M., (1977).** Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit in New Zealand, Clays and Clay Minerals, Vol. 25, N° 1, pp. 1-5.
- Nathalie Fagel, (2005).** Géologie des argiles, chapitre 3, département de géologie, unité argile et paléoclimat(URAP) ". Université de liège Belgique.
- Nedjima bouzidi, (2012).** thèse doctorat, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson entre l'université de Bejaia , Algérie et l'école nationale supérieure des mines de Saint-Étienne.
- Nott A.J., (1978).** Eclat d'argile par la mousse, le brevet américain n ° 4,098,688,.
- Plaçon A., Zacharie C., (1990).** An expert system for the structural characterization of kaolinites, Clay Minerals, Vol. 25, pp. 249-260.
- Ross, C. S., Kerr P. F., (1931).** US Geol. Surv. 165, 151-180.
- Ross C. S., Kerr P. F., (1934).** Halyosite and allophan. U . s. Geol. Surv. Prof. paper., 185 G., 135-148.
- Smith S. J., (1973).** procédé de flottation Kaolin, le brevet américain n ° 3,744,630,5 Nott, AJ méthode pour améliorer la luminosité Clay Utilisant séparation magnétique, le brevet britannique n ° 1,489,158977, 1977.
- Sharad. M., (2002).** Kaolin Flotation. Journal of Colloid and Interface Science 256 153–158.
- Roskill., (1993).** The economic of kaolin, Roskill Information Services, 440p.
- Sheridan III., John J., (1973).** Process for purifying clay by selective flocculation, US Patent, No. 3,837,482,
- Shi J.C.S, 1986.** Method of beneficiation kaolin clay utilizing ammonium salts, US Patent , No. 4,604,369,.
- Styriakova I., Styriak I., Nandakumar M.P., Mattiasson B., (2003).** Bacterial destruction of mica during bioleaching of kaolin and quartz sands by Bacillus cereus, Kluwer, world Journal of Microbiology & Biotechnology, Vol.19, pp 583-590.

- Thioune O., Ndiaye N., Ndiaye A., Fall A. B. K., Diarra M., Mbaye G., Diop M., (2012).** Contribution à l'étude des caractéristiques physico-chimiques du « kew » (kaolin du Mali) en vue de son utilisation comme excipient, V 4, N ° 121004
- Trackov. N. M., 1, Ed., AK. Nauk, (1962).** Moscow, 212.
- TRAHAR W. J., WARREN L. J., (1976).** The floatability of very fine particles. A Review, International J. Miner. Process., 3, 103–131.
- Weaver C.E., (1989).** Clay, muds, and shale. Developments in sedimentology 44, Elsevier, 820p.
- Wilson I.R., (2004).** Kaolin and halloysite deposits of China, Clay Minerals, Vol.39, pp 1-15.
- Wilson I.R., De Souza Santos H., De Souza Santos P., (2006).** Kaolin and halloysite deposits of Brazil, Clay Minerals, Vol. 41, N°3, pp 697-716.
- Wilson I., (2006).** Engineered Kaolin, IM , Industrial Mineral Oct.2006, pp.36-42.
- Yoon, R. H., Nagaraj D. R., Wang S.S., Hilderband T.M., (1992).** Beneficiation of Kaolin Clay by Froth Flotation Using Hydroxamate Collectors, Minerals Engineering, 5, 3-5, 457-467.
- Yoon R. H., Shi J., (1986).** Processing of Kaolin Clay, Advances in Mineral Processing, (Ed. P. Somasundran), Published by the Society of Mining Engineers, Inc., 366-379, March 3-5, 1986.
- Young R. H., Morris H.H., (1985).** Method of treating clay to improve its whiteness, U.S Patent, No. 4,492,628.
- Yordan J. L., Yoon R. H., Hilderbrand T., (1994).** Hydroxamate vs. Fatty Acid Flotation for the Beneficiation of Georgia Kaolin, Reagents for Better Metallurgy, 214-225.
- Yvon J., Cases J.M., Lietard O., Grain P., Lhote F., (1980).** Influence des propriétés des charges kaoliniques sur les performances des caoutchoucs naturels chargés, Clay Minerals, Vol.15, pp. 351-368.