

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

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار عنابة

Faculté des Sciences de la Terre  
Département des Mines

Année: 2018

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Caractérisation et élaboration d'un nouveau  
schéma de traitement des minerais de phosphate  
beige, cas de la mine de Djebel Onk, Tébessa**

**Option: Valorisation et Gestion des Ressources Minérales**

Par: NETTOUR Djamel

Soutenue devant le jury:

BOUNOUALA Mohamed	Professeur	UBM Annaba	Président
CHETTIBI Mohammed	Professeur	UBM Annaba	Rapporteur
BOUHEDJA Ahcene	Professeur	UBM Annaba	Examineur
AMARA Mourad	Professeur	USTHB Alger	Examineur

## Remerciements

---

Au terme de ce travail, je ne saurais exprimer suffisamment toute ma gratitude au **Pr. Chettibi Mohamed** Directeur de thèse, j'ai eu le plaisir et une grande chance d'être son thésard. Je ne trouve pas les mots pour le remercier, non seulement pour la direction de cette thèse mais aussi, pour sa méthodologie de recherche et pour son éthique et surtout sa gentillesse, sa modestie et son enthousiasme. J'espère qu'il trouve ici le témoignage de ma grande reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je remercie vivement **Pr. Mohamed Bounouala** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je le remercie aussi pour ses orientations et son encouragement depuis les années de formation en ingénierat, c'est grâce à lui que j'ai pu accéder au domaine de la recherche.

Que Monsieur. **Pr. Ahcene Bouhedja**, co-directeur de thèse, trouve ici l'expression de mes respectueux remerciements pour les discussions que nous avons eues ensemble, pour sa contribution à la correction de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur, **Tarik Borjiba** Maître de conférences, à l'université 08 mai 1945 de Guelma, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie **Pr. Amara Mourad** professeur à l'Université des sciences et technologie Houari Boumedienne (USTHB), Alger, pour m'avoir fait l'honneur d'être l'un des membres de jury de cette thèse.

Un grand merci à Mme **Gulay Bulut** professeur à l'Université Technique d'Istanbul (ITU) Istanbul Turquie pour l'acceptation d'examiner ce travail et pour son intérêt porté au sujet de cette thèse, travail.

Je voudrais remercier, à travers cette thèse, **Pr. K. Tahsin Perek, Pr. Mehmet Sabri çilik, Dr. Onur Guven**, de la faculté des mines de l'université Technique d'Istanbul (ITU), Turquie, pour leur accueil chaleureux au laboratoire du département de mineral Processing et leur disponibilité toute au long de mes périodes de stage.

Je souhaite aussi remercier tout particulièrement Messieurs Boukhezar Skander, Mohamed Boulakrah et Benamira Nadir, prof. Hadj Zoubir S., Djaafar Alem, Laarit H. pour le temps qu'ils m'ont consacré.

## ملخص

يتناول موضوع الأطروحة البحث في توصيف خامات الفوسفات كيميائيا حسب حجم الحبيبات، توصيفها معدنيا، مع وضع مخطط معالجي جديد يعتمد على تقنية التعويم . قد بينت الدراسات الأولية للمنتج النهائي على مستوى مركب جبل العنق ببئر العائر أن نتائج إثراء الفوسفات لا تزال غير مرضية . وذلك لصعوبة فصل الدولومايت عن الأباتيت بسبب التشابه الكبير في الخصائص الفيزيائية.

لهذا الغرض، تم اعتماد طرق توصيف مختلفة للتعرف على خام الفوسفات نذكر منها : التحليل حسب حجم الحبيبات، التحليل المعدني باستعمال تقنية DXR والملاحظة المهجرية بالإضافة إلى التحليل المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني الذي يعمل بالمسح MEB. من حيث قياس الحبيبات، يتميز خام الفوسفات بتواجد حبيبات طينية دقيقة، دولوميت طينية غنية بـ  $P_2O_5$ . المكونات المعدنية الرئيسية هي كربونات الأباتيت ، هيدروكسيباتيت كربونات ، فلورباتيت ، كربونات فلورباتيت

اعتماد معايير فيزيائية و كيميائية مثل، وهي pH، الحد الأدنى المطلوب من تركيز Na-oleate ؛ الكمون زيتا (potentiel Zêta) في معالجة الفوسفات بلطفوي، مكننا من الحصول على مركز عال الجودة مع درجة استخلاص عالية تقدر بـ 87 % . في هذه الدراسة ، تم استخدام أوليات الصوديوم وحمض هيدروكسميك الأكيل (AERO 6493) لتحسين أداء تعويم دولوميت وفصله من خامات الفوسفات.

المحور الأول من النتائج يتعلق بتوصيف خام الفوسفات عن طريق تحليل النخل ، تم تحديد الهوية المعدنية بواسطة مشاهدات مجهرية لشرائح مختلفة ، وكذلك تحليل الأشطر الدقيقة من الخام , تم إجراء تحليل الانكسار بالأشعة السينية (XRD) لتحديد المراحل المعدنية المختلفة متبوعة بالملاحظة تحت مجهر المسح الإلكتروني.(MEB)

في نهاية هذه الدراسة ، تم اقتراح مخطط جديد لمعالجة الفوسفات يعتمد على التعويم ، حيث نصري باستخدام خلية جيمسون، مما يسمح باستعادة كميات معتبرة من الفوسفات و خفض نسبة النفايات، وبالتالي استخلاص المعادن الثقيلة مثل اليورانيوم، الكاديوم، الزنك، النحاس والزرنيخ وما إلى ذلك.

الكلمات المفتاحية: الفوسفات، منجم جبل العنق، التوصيف .تحسين المعايير، الطفو.

## ABSTRACT

---

The research work undertaken in this thesis deals with the chemical-size and mineralogical characterizations of phosphate ore and the elaboration of a new processing flowsheet based on flotation. Preliminary studies carried out on the final product of the plant pointed out that the enrichment quality results are still unsatisfactory. The separation of dolomite from apatite has been recognized as one of the major constraints and one of the most difficult subjects in minerals separation because of their similarity in physicochemical properties.

For this purpose, different characterization methods were carried out to identify phosphate ore, namely: the size, mineralogical XRD analysis, the microscopic observation as well as the morphological SEM analysis. In terms of granulometry, the phosphate ore is characterized by a fine fraction, dolomite clay and rich in  $P_2O_5$ . The different major mineral phases are carbonate apatite, carbonate hydroxyapatite, fluorapatite, and carbonate fluorapatite

The application of the flotation process, after having optimized the physicochemical parameters of phosphate, namely: the pH values; the minimum required concentration of the Na-oleate collector; the Zeta potential values, allowed to obtain a very good quality concentrate with a recovery of 87%. Finally, a new flowsheet of phosphate ore based on flotation is proposed, in which the use of the Jameson cell is recommended, allowing a considerable phosphate recovery even of the tailing, thus the capture of heavy metals such as Uranium, Cadmium, Zinc, Copper, and Arsenic etc.

**Key words:** phosphate, Jebel Onk deposit; characterization; equilibrium pH value; zêta potential; flotation.

## RÉSUMÉ

---

Les travaux de recherche, entrepris dans le cadre de cette thèse, portent sur la caractérisation granulochimique et minéralogique du minerai phosphaté ainsi que sur l'élaboration d'un nouveau schéma de traitement basé sur la flottation. Des études préliminaires, effectuées sur le produit fini au niveau du complexe minier de Djebel Onk-Tebessa, ont montré que les résultats d'enrichissement demeurent toujours insatisfaisants en termes de qualité du produit fini.

La séparation de la dolomite de l'apatite est reconnue comme étant une des contraintes majeures est un des sujets les plus difficiles dans le traitement des minéraux en raison de la similitude de leurs propriétés physico-chimiques.

À cet effet, différentes méthodes de caractérisation ont été élaborées pour bien identifier le minerai à traiter. Les méthodes de caractérisation les plus répandues sont: l'analyse granulométrique par tamisage, l'analyse minéralogique par DRX et observation microscopique, et l'analyse morphologique par MEB. Sur le plan granulométrique, le minerai phosphaté est marqué par une granulométrie fine, dolomitique et argileuse riches en  $P_2O_5$ .

Les différentes phases minérales majeures sont : le carbonate apatite, le carbonate hydroxyapatite, le fluorapatite, le carbonate fluorapatite.

L'application du procédé de flottation, après avoir optimisé les paramètres physico-chimiques (pH, concentration minimale nécessaire du collecteur Na-oléate, Zêta potentiel), nous a permis d'obtenir un concentré de bonne qualité avec un degré d'extraction de 87 %. À la fin de cette étude, un nouveau schéma de traitement du minerai phosphaté, basé sur la flottation, est proposé. Comme recommandation, on conseille l'utilisation de la cellule de Jameson permettant une récupération élevée du minerai utile ainsi que le captage des métaux lourds tels que le Cadmium, le Zinc, le Cuivre, l'Arsenic etc.

**Mots clés :** Djebel Onk-Tebessa, gisement de phosphate, caractérisation, pH d'équilibre; potentiel zêta ; flottation, concentré.

## Table des matières

REMERCIEMENTS .....	I
ملخص .....	ii
ABSTRACT .....	iii
RESUME .....	iv
LISTE DES FIGURES.....	viii
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 .....	5
Historicité, réserves, production et usage des phosphates .....	5
1.1 Introduction .....	5
1.2 Historicité et découverte des phosphates.....	7
1.3 Chimie des phosphates .....	8
1.3.1 Eléments majeurs .....	8
1.3.2 Eléments en traces .....	9
1.4 Réserves et production mondiale de phosphate.....	10
1.5 Applications industrielles des phosphates .....	13
1.5.1 Engrais .....	13
1.5.2 Applications techniques .....	15
1.5.2.1 Fabrication de l'acide phosphorique .....	15
1.5.2.2 Production des matériaux de construction .....	16
1.5.2.3 Phosphates comme matériaux diélectriques .....	16
1.5.2.3.1 Matériaux piézoélectriques .....	17
1.5.2.3.2 Matériaux hydroélectriques .....	17
1.5.2.3.3 Matériaux ferroïques .....	17
1.5.2.4 Phosphates dans la fabrication de la céramique .....	17
1.5.2.4.1 Phosphates comme céramiques à faible coefficient de dilatation .....	18
1.5.2.4.2 Phosphates comme matériaux à faible dilatation thermique .....	18
1.5.2.5 Applications alimentaires du phosphate .....	19
1.5.2.6 Applications pharmaceutiques et biomatériaux du phosphate .....	19
1.5.2.7 Phosphate pour le stockage des radioéléments .....	20

CHAPITRE 2 .....	21
2 Aperçu géographique et géologique .....	21
2.1 Situation géographique .....	21
2.2 Historique des travaux d'exploration-exploitation des phosphates de Tébessa	22
2.3 Géologie de l'Atlas saharien oriental .....	24
2.3.1 Stratigraphie .....	25
2.3.2 Tectonique régionale .....	31
2.3.3 Minéralogie et pétrographie des phosphates de Djebel Onk .....	33
2.3.3.1 Paléogéographie .....	34
2.3.3.2 Période de sédimentation marine .....	34
2.3.3.3 Période de sédimentation continentale .....	35
2.3.5 Géologie locale .....	36
2.3.5.1 Description des faciès .....	36
2.4 Conclusion .....	39
CHAPITRE 3 .....	41
3 Méthodes de traitement et synthèse des travaux de recherches sur la valorisation du minerai phosphaté .....	41
3.1 Introduction .....	41
3.2 Séparation dimensionnelle .....	41
3.3 Valorisation par la séparation gravimétrique .....	43
3.4 Valorisation par séparation électrostatique .....	45
3.5 Valorisation par séparation magnétique .....	45
3.6 Séparation chimique (lixiviation) .....	48
3.7 Valorisation par traitement thermique (calcination) .....	50
3.8 Traitement par flottation .....	51
3.8.1 Flottation des minerais de phosphates siliceux ... ..	52
3.8.2 Flottation des minerais de phosphates à exogangue carbonatée .....	54
3.9 Synthèse des travaux de recherches sur la valorisation du minerai phosphaté ....	58
3.10 Conclusion .....	70

CHAPITRE 4 .....	72
4 Caractérisation granulochimique et minéralogique du minerai de Djebel Onk.....	72
4.1 Introduction .....	72
4.2 Echantillonnage .....	72
4.3 Préparation de l'échantillon .....	73
4.3.1 Concassage .....	75
4.4 Analyse granulométrique du minerai de Djebel Onk .....	75
4.4.1 Description de l'essai .....	76
4.4.2 Variation du rendement pondéral en fonction de la granulométrie .....	78
4.4.3 Courbes granulométriques .....	80
4.5 Observation microscopique .....	81
4.5.1 Observation des tranches granulométriques .....	81
4.5.2 Observation des lames minces .....	86
4.6 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) .....	89
4.6.1 Principe de l'analyse par diffraction des RX .....	90
4.6.2 Conditions expérimentales de l'analyse par DRX .....	91
4.7 Observations au microscope électronique à balayage .....	95
4.8 Analyse chimique .....	98
4.9 Conclusion .....	99
CHAPITRE 5 .....	100
5 Elaboration d'un nouveau schéma de traitement du minerai phosphaté de Djebel Onk .....	100
5.1 Bases théorique de flottation .....	100
5.1.1 Introduction .....	100
5.1.2 Principe de la flottation .....	100
5.1.3 Différents types de flottation .....	101
5.1.3.1 Flottation à l'air induit (FAI) .....	101
5.1.3.2 Micro-flottation .....	102
5.1.3.3 Flottation à air dissous (DAF) .....	102
5.1.3.4 Flottation électrique .....	102
5.1.3.5 Flottation chimique .....	102
5.1.4 Mécanismes fondamentaux de la flottation .....	102

5.1.4.1	Modèle à trois zones .....	103
5.1.4.2	Modèle à trois étapes .....	104
5.1.4.3	Efficacité de capture .....	106
5.1.5	Caractéristiques électriques des interfaces, double couche électrique et potentiel zêta .....	107
5.1.6	Réactifs de flottation .....	109
5.1.6.1	Collecteurs .....	109
5.1.6.2	Moussants .....	111
5.1.6.3	Régulateurs .....	113
5.1.6.4	Dépresseurs .....	114
5.1.6.5	Régulateurs de pH .....	114
5.1.7	Équipement de flottation .....	115
5.1.7.1	Cellules de flottation .....	115
5.1.7.2	Colonnes de flottation .....	116
5.1.8	Conclusion .....	118
5.2	Optimisation des paramètres physico-chimiques de la flottation du phosphate de Djebel Onk .....	118
5.2.1	Introduction .....	118
5.2.2.	Matériels et méthodes .....	120
5.2.3.	Essais de micro-flottation .....	121
5.2.4	Étude électrocinétique de la surface du phosphate .....	123
5.2.5	Méthode d'analyse thermodynamique .....	124
5.2.6	Résultats et discussion .....	126
5.2.6.1	Estimation de l'état des caractéristiques électrochimiques de la surface de l'apatite .....	126
5.2.6.2	Influence des collecteurs proposés sur le taux de récupération.....	128
5.2.6.2.1	Effet de la concentration du collecteur d'oléate de sodium .....	130
5.2.6.2.2	Effet du collecteur d'acide alkyl hydroxamique .....	131
5.2.6.2.3.	Influence du pH sur la récupération de l'apatite avec l'oléate de sodium .....	131
5.2.6.2.4	Influence du de pH sur le taux récupération du phosphate avec AERO6493	132
5.2.6.2.5	Influence de la concentration des collecteurs sur les valeurs potentielles Zêta de la surface du phosphate et la calcite .....	133

5.2.7	Schéma proposé pour traitement de phosphate par flottation .....	135
5.2.7.1	Préparation mécanique .....	135
5.2.7.1.1	Concassage .....	135
5.2.7.1.2	Broyage .....	135
5.2.7.1.3	Criblage .....	135
5.2.7.1.4	Deschlammage et conditionnement de la pulpe .....	135
5.2.7.1.5	Flottation du minerai .....	136
5.2.7.1.6	Cellule de Jameson .....	136
5.2.8	Conclusion. ....	140
5.3	Conclusion. générale .....	142

## Liste des figures

---

<b>Figure 1. 1</b> Distribution mondiale des réserves de phosphate .....	11
<b>Figure 1. 2</b> Localisation des gisements phosphatés dans le monde .....	12
<b>Figure 1. 3</b> Répartition des phosphates industriels .....	20
<b>Figure 2.1</b> Situation géographique du gisement de djebel Onk .....	24
<b>Figure 2. 2</b> Colonne stratigraphique des monts de Mellègue .....	26
<b>Figure 2. 3</b> Principaux ensembles géologiques de l’atlasique oriental .....	32
<b>Figure 2. 4</b> Coupes stratigraphiques du Nord et Sud du Djebel .....	33
<b>Figure 2. 5</b> Gisement de Kef Es Sennoun .....	38
<b>Figure 2. 6</b> Log lithologique de kef Es Sennoun .....	39
<b>Figure 3. 1</b> Schéma d’un séparateur magnétique .....	46
<b>Figure 3. 2</b> Séparation magnétique entre billes en acier et billes en céramique....	47
<b>Figure 3. 3</b> Schéma de digestion de minerai carbonaté par l’acide formique .....	53
<b>Figure 3.4</b> Schéma proposé pour l’enrichissement d’un minerai argileux siliceux par flottation .....	57
<b>Figure 3. 5</b> Influence du temps et de la concentration sur la lixiviation .....	58
<b>Figure 3. 6</b> Schéma de traitement du minerai de phosphate basé sur la lixiviation par l’acide nitrique .....	60
<b>Figure 3. 7</b> Schéma d'enrichissement combiné minerai des phosphates carbonatés de Karatau –Estonie .....	62
<b>Figure 3. 8</b> Schéma de valorisation du phosphate par procédé combiné (gravimétrique- flottation).....	69
<b>Figure 4.1</b> Protocole de caractérisation du minerai de Djebel Onk .....	73
<b>Figure 4. 2</b> Quartage du minerai de phosphate de Djebel Onk .....	74
<b>Figure 4. 3</b> Concasseur à mâchoires du Département des Mines Université Badji Mokhtar Annaba.....	75
<b>Figure 4. 4</b> Tamiseuse électro-vibrante (LAVAMINE) .....	77
<b>Figure 4. 5</b> Histogramme de distribution granulométrique du minerai phosphatière.....	79

<b>Figure 4. 6</b> Variation du rendement pondérale en fonction des tranches granulométriques .....	79
<b>Figure 4. 7</b> Courbes granulométriques du minerai phosphaté de Djebel Onk concassé jusqu'à 4 mm .....	81
<b>Figure 4. 8</b> Observations à la loupe binoculaire des échantillons de minerai de phosphates du gisement de Kef Es Sennoun .....	83
<b>Figure 4. 9</b> Lames minces à la lumière naturelle du minerai phosphaté de Kef Es Sennoun .....	87
<b>Figure 4. 10</b> Principe de la loi de Bragg .....	90
<b>Figure 4. 11</b> Diffractomètre des Rayon X (DRX) .....	92
<b>Figure 4. 12</b> Fichier ASTM du carbonatefluorapatite .....	93
<b>Figure 4. 13</b> Diffractogrammes DRX des phosphates bruts .....	94
<b>Figure 4. 14</b> Superposition des Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les échantillons de phosphates de Djebel Onk .....	95
<b>Figure 4. 15</b> Microscope électronique à balayage MEB .....	96
<b>Figure 4. 16</b> Observations des phosphates au MEB .....	97
<b>Figure 5. 1</b> Fixation des particules à surfaces hydrophobes aux bulles d'air .....	101
<b>Figure 5. 2</b> Représentation schématique des trois étapes de la capture .....	105
<b>Figure 5. 3</b> Schéma de la double couche et du potentiel zêta .....	108
<b>Figure 5. 4</b> Mode d'action d'un collecteur .....	110
<b>Figure 5. 5</b> Classification des collecteurs .....	111
<b>Figure 5. 6</b> Mode d'action d'un moussant.....	113
<b>Figure 5. 7</b> Classification des régulateurs .....	115
<b>Figure 5. 8</b> Cellule de flottation .....	116
<b>Figure 5. 9</b> Colonne de flottation .....	117
<b>Figure 5. 10</b> Broyeur à mortier en céramique .....	121
<b>Figure 5. 11</b> Illustration complète de l'ensemble de micro-flottation .....	123
<b>Figure 5. 12</b> Zêta Phorémètre .....	124
<b>Figure 5. 13</b> Détermination du pH d'équilibre de la surface minérale de l'apatite .....	128

<b>Figure 5. 14</b> Détermination du pH d'équilibre de la surface minérale du carbonate .....	129
<b>Figure 5. 15</b> Influence de la concentration des Oleate de Sodium sur le rendement .....	130
<b>Figure 5. 16</b> Influence de la concentration de l' AERO 6493 sur la récupération.....	131
<b>Figure 5. 17</b> Influence du pH sur la flottation du phosphate et du calcite avec les Oléates de sodium à 30.44 mg/l .....	132
<b>Figure 5. 18</b> Influence du pH sur la flottation du phosphate et du calcite avec AERO 6493 à 75 mg/l .....	133
<b>Figure 5. 19</b> Potentiel Zêta en fonction des concentrations des Oléate de Sodium.....	134
<b>Figure 5. 20</b> Potentiel Zêta en fonction du concentration du collecteur l'acide alkylhydroxamiques .....	134
<b>Figure 5. 21</b> Schéma proposé pour la flottation du minerai de D. O .....	137
<b>Figure 5. 22</b> Diverses zones actives dans la cellule de Jemeson .....	138
<b>Figure 5. 23</b> Surface des bulles d'air pour 1 mm <sup>3</sup> .....	140

## INTRODUCTION GENERALE

---

La demande croissante d'engrais phosphatés est annuellement enregistrée dans le monde; elle est généralement occasionnée par la hausse des besoins formulés notamment par l'agriculture.

Selon " International Fertilizer Association", (IFA Annual Conference, 2017), IFA les besoins en engrais continueraient à s'intensifier continuellement au rythme de 2,4 % par an. Les prix de vente élevés des produits agricoles, notamment les céréales, incitent par ailleurs les agriculteurs à élargir les surfaces emblavées et ce, pour engranger davantage de bénéfices. L'augmentation des parcelles destinées à l'agriculture fait augmenter naturellement les besoins en fertilisants. Le sous-sol Algérien recèle de fortes potentialités phosphatées, les ressources prouvées sont actuellement évaluées 2 Milliards de tonnes. La production réalisée reste relativement faible, elle est de 1,5 million de tonnes par an.

Pour répondre à la demande accrue des engrais dans le monde, les pays producteurs sont appelés à croître leurs capacités de production et créer des stratégies de développement et de modernisation de leurs outils de production. Ces stratégies doivent être évolutives dans le temps et ce, pour satisfaire la demande en phosphaté.

À présent, la technique de traitement élaborée au niveau du complexe minier de Djebel Onk est basée sur le lavage au niveau des débourbes et la séparation dimensionnelle par des cribles. Cette technique génère une quantité importante de rejets relativement riches en  $P_2O_5$  (environ 20 %). Ces rejets ont des impacts négatifs sur l'économie du pays et sur l'environnement; sachant que ces rejets contiennent des métaux lourds menaçant la santé des êtres-humains. À cet effet, la recherche d'une nouvelle technique et l'élaboration d'un nouveau schéma de traitement du minerai phosphaté sont des tâches primordiales à résoudre. Pour cette raison, plusieurs visites sur site de la mine de Djebel Onk ont été effectuées dont le but est de prélever des échantillons. Les échantillons prélevés ont subi différents types d'analyses à savoir: l'analyse granulométrique par tamisage, l'analyse minéralogique par DRX

et observation microscopique, et l'analyse morphologique par MEB. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que la technique testée pour une extraction rationnelle du minéral d'apatite avec des rejets pauvres, est la flottation. Celle-ci a été prouvée par de nombreux travaux de recherche. L'application de ce procédé de séparation, après avoir optimisé les paramètres physico-chimiques de la flottation, nous a permis d'obtenir un concentré de bonne qualité avec un degré d'extraction égal à 87 %.

Pour atteindre les objectifs visés par cette étude, six chapitres sont réalisés:

Le 1<sup>er</sup> chapitre présente une recherche bibliographique qui résume l'historicité, les réserves en minerai phosphaté, la production ainsi que les domaines d'utilisation des phosphates à l'échelle mondiale. Ce chapitre donne une certaine identité pour le minerai phosphaté. Les situations géographique, géologique, et régionale du gisement de Djebel Onk sont mentionnées dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 est consacré pour définir et présenter les différentes techniques et technologies de traitement destinées pour l'enrichissement des minerais de phosphate à l'échelle internationale, aussi une synthèse des travaux réalisés sur la valorisation du minerai phosphaté.

Le Chapitre 4 englobe les résultats des différentes méthodes de caractérisation du minerai phosphaté de Kef Es Sennoun -Djebel Onk-, à savoir : l'analyse granulométrique par tamisage, l'observation au microscope binoculaire à la lumière naturelle des différentes fractions granulométriques, l'observation microscopique des lames minces afin de connaître les principaux minéraux et les phases associées, l'analyse minéralogique par diffractomètre à rayons X (DRX) pour identifier les composantes minérales constituant le minerai en question, l'étude morphologique des différentes tranches granulométriques à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB), et l'analyse chimique du minerai phosphaté de Kef Es Sennoun. D'après les résultats obtenus, on remarque que le minerai phosphaté est d'une granulométrie fine, riche en  $P_2O_5$ , dolomitique et argileux, il est constitué de carbonate apatite, de carbonate hydroxyapatite, de fluorapatite, de carbonate fluorapatite, etc., comme éléments phosphatés.

Le cinquième et le dernier chapitre a trait en premier axe à l'étude des bases théoriques de la flottation. Il s'agit des différents types de flottation utilisés tels que la flottation à l'air induit (FAI), la flottation électrique et la flottation chimique. On a passé en revue les mécanismes fondamentaux de la flottation et les réactifs employés (collecteurs, moussants, déprimants et régulateurs de pH). En outre, on a identifié les principaux équipements de flottation. Notons que ce chapitre va nous aider à optimiser les paramètres de flottation dans la valorisation du phosphate de Djebel Onk. Le deuxième axe concerne les essais expérimentaux de la flottation ainsi l'élaboration d'un nouveau schéma de traitement du minerai phosphaté beige de Djebel Onk. La synthèse des différentes références bibliographiques témoigne que la flottation est un procédé déterminant pour l'extraction adéquate de l'apatite. Une optimisation des paramètres physico-chimiques et technologiques est effectuée en utilisant la méthode d'analyse thermodynamique d'une part et la méthode d'électrophorèse et la micro-flottation d'autre part. Alors, la valeur du pH d'équilibre pour le système [minéral-eau] concernant le  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est de 8,7, elle correspond à la valeur du degré maximum d'extraction du minerai utile. La concentration minimale nécessaire du Na-oléate, pour une flottation maximale d'apatite, est de 30,44 mg/l. Le concentré du phosphate atteint, dans ce cas, un taux de 85 %.

Le schéma de traitement élaboré contient une opération principale de flottation, deux opérations relaveuses du concentré et une opération de contrôle destinée pour les stériles lors de laquelle, on utilise la cellule de Jameson ayant une très grande performance pour la flottation des fines particules.

La présente thèse de doctorat, relative à la valorisation du minerai de phosphate de Djebel Onk-Tébessa est une contribution aussi bien sur les plans scientifique qu'industriel et environnemental.

- Sur le plan scientifique, on a entrepris une recherche bibliographique assez conséquente sur les méthodes de valorisation des phosphates. Les échantillons prélevés, dans le cadre de nos différentes visites sur site, ont subi différentes analyses (granulochimique, granulométrique, etc.). On a également optimisé les paramètres

physico-chimiques de la flottation dans le cas du minerai de phosphate de Djebel Onk, utilisant les méthodes d'analyse thermodynamiques et d'électrophorèse. En outre, pour l'étude de cas, on a proposé un schéma de traitement dans le but d'augmenter le taux du concentré.

- Sur le plan industriel, les paramètres physico-chimiques de la flottation optimisés permettent une extraction rationnelle du minerai de phosphate et l'obtention d'un concentré de bonne qualité avec des rejets pauvres. L'étude menée contribue à améliorer les indices technico-économiques du complexe minier de Djebel Onk-Tebessa.

- Sur le plan environnemental, l'étude entreprise, dans cette recherche, participe à la protection de l'environnement et à la préservation de la nature grâce à la valorisation des rejets par la cellule de Jameson.

# CHAPITRE 1

## 1. Historicité, réserves, production et usage des phosphates

### 1.1 Introduction

Nous débutons notre manuscrit par la fameuse expression du Prof. Dr. Bart qui relate que "Le phosphore est l'étincelle de la vie et est le constructeur de la structure et l'un des principaux éléments de la nourriture des plantes (fertilisant). Sans phosphore, la vie ne peut pas exister"

Depuis l'antiquité, les humains ont utilisé leur imagination pour améliorer leur condition de vie. Pour atteindre cet objectif, ils ont fait appel à un ensemble d'objets en vue d'harmoniser leur environnement ; un environnement dans lequel ils sont non seulement parvenus à créer des techniques pour s'assurer une meilleure vie, mais également à découvrir les moyens d'augmenter leur production agricole. Ainsi, pour l'obtention d'une meilleure productivité agricole, des déchets de toutes sortes ont été utilisés pour fertiliser des terres dont les rendements n'étaient pas fameux.

Ces engrais naturels ont été, dès l'origine, des moyens importants de production et leur usage n'a cessé de participer au développement de l'espace agricole. Toutefois, si les vertus des déchets naturels remontent à la nuit des temps, il est utile de rappeler que l'origine et la spécification des éléments fertilisants n'ont été connues qu'à partir du 19<sup>ème</sup> siècle.

Depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, le phosphate est devenu un élément de première importance dans le domaine agricole puisqu'il constitue un excellent élément nutritif pour les plantes et contribue à l'accélération de leur croissance. Le phosphate est une substance qui fournit du phosphore aux plantes. Et c'est à partir du phosphate qu'on fabrique le phosphore qui est un élément blanc luisant dans l'obscurité, et brûlant en donnant une lumière éclatante. (Bourgier, 2008).

Les phosphates naturels comprennent plus de 200 espèces minéralogiques, mais les plus répandues appartiennent à la famille de l'apatite. Les minéraux apatitiques se forment facilement dans la nature et sont stables dans un large éventail d'environnements géologiques ; et ce, pour de très longues périodes. Des

concentrations importantes sont rencontrées dans des contextes intrusifs, mais le minéral d'apatite est aussi présent dans les roches éruptives et métamorphiques. Cependant, c'est dans le milieu sédimentaire que de grandes concentrations phosphatées sont connues. Des concentrations sont rencontrées presque dans les sédiments de toutes les périodes géologiques, depuis le Précambrien jusqu'au Cénozoïque. (Mc Clellan et Leher, 1969).

Les gisements sédimentaires fournissent environ 80 à 90 % de la production mondiale. Ils se trouvent dans des formations d'âges géologiques très différents et présentent une gamme très large de compositions chimiques et de formes physiques. On outre, ils se trouvent souvent en couches épaisses relativement horizontales, et parfois sous forme d'accumulations profondes. Les gisements qui représentent la majeure partie de la production mondiale du phosphate naturel sont localisés entre autres en Chine, Etats-Unis, Russie, Maroc et en Algérie. La plupart des gisements sédimentaires contiennent de la fluorapatite carbonatée appelée francolite (Mc Connell, 1938). Les francolites, ayant une importante substitution du carbonate par le phosphate, sont les plus fortement réactives et sont les plus appropriées pour l'application directe comme engrais ou amendement.

Les gisements ignés fournissent à leurs tours environ 10 à 20 % de la production mondiale. Ils sont exploités dans la Fédération de Russie, au Canada, en Afrique du Sud, au Brésil, en Finlande et au Zimbabwe mais par ailleurs ils se trouvent également en Ouganda, au Malawi, au Sri Lanka et en plusieurs autres endroits. (Abouzeid, 2008). Ces gisements contiennent généralement des variétés de fluoroapatite qui sont relativement peu réactives et donc moins appropriées pour l'application directe.

L'emploi des fertilisants, pour le développement continu des cultures ou la croissance des plantes, est connu depuis l'antiquité (utilisation notamment, de matières organiques naturelles telles que le guano par les Incas bien avant l'arrivée des Espagnols en Amérique du Sud.

## 1.2 Historicité et découverte des phosphates

En 1669, le monde découvre le phosphore par l'alchimiste allemand Brandt. Et ce, suite au constat relatif à l'évaporation de grandes quantités d'urine humaine. Plus tard, en 1769, la mise en évidence, par le chimiste suédois Gahn, de la présence de phosphore dans les os. En 1779 a eu lieu l'identification du phosphore dans le minéral pyromorphite de nouveau par Gahn. La méthodologie, développée par Scheele, a permis d'obtenir du phosphore par dissolution d'os dans l'acide nitrique. En 1840, la formulation de la base scientifique de l'industrie des engrais phosphatés, basée sur l'attaque du minerai phosphaté est mise au point par le chimiste allemand Von Liebig (Slansky1980).

En 1842, le processus d'acidification de nodules phosphatés, issus de gisements connus d'Angleterre et d'Espagne, est entrepris par l'anglais Lawes. Il donne à son produit le nom de "superphosphate", terme encore utilisé de nos jours. En 1857, la dissolution de coprolithes par  $H_2SO_4$ , Von Liebig montre l'application du produit résultant au sol et met en évidence l'efficacité de l'absorption par les plantes (OFEFP.2004).

Durant l'année 1870, les roches de faible teneur en phosphore (inappropriées pour la production de superphosphate) sont traitées par l'acide sulfurique pour produire de l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , lui-même alors réutilisé dans l'acidification de roches phosphatées. Afin d'obtenir un concentré superphosphate, plus connu aujourd'hui sous le nom de triple superphosphate.

La fin du 19<sup>ème</sup> siècle coïncide avec le début de la production industrielle des engrais phosphatés, qui, depuis, sont devenus des facteurs prépondérants du développement agricole le décalage entre la croissance rapide (vertigineuse) de la population mondiale et la production agro-alimentaire mondiale en baisse incite les agriculteurs à recourir entre autres aux engrais pour mieux randomiser leurs récoltes et par conséquent subvenir aux besoins des êtres. Sans toutefois, porter préjudice à l'environnement (utilisation excessive des engrais, pesticides, insecticides etc.).

Le minerai commercial typique de phosphore est un concentré calcio - phosphaté avec environ 35 à 38% de  $P_2O_5$  et de 3 à 4% de fluor ; les principales impuretés sont: la silice (généralement sous forme de grains de quartz). Les argiles, les phosphates d'aluminium; les oxydes et les hydroxydes de fer. Les éléments accessoires les plus communs sont les terres rares (quelquefois en teneurs significatives), U, Sr, Ba, Mg et Zn et.

Les sources naturelles de phosphore pour l'industrie des engrais sont au nombre de quatre :

- 1) Les phosphorites (85% des roches phosphatées connues): roches d'origine sédimentaire (habituellement sédiments marins stratifiés) et métasédimentaire, avec des teneurs élevées en minéraux du groupe de l'apatite
- 2) Les roches phosphatées d'origine ignée : les apatites des carbonatites sont les plus communes
- 3) Les phosphates aluminés: de grande complexité chimique et minéralogique et de basses teneurs en phosphore (d'où limitation de leur utilisation)
- 4) Les accumulations phosphatées biogéniques : guano, variété de phosphorite de composition complexe.

### **1.3 Chimie des phosphates**

Comme les autres minerais utiles, les phosphates sont associés à d'autres éléments, ces derniers sont divisés en deux groupes principaux : éléments majeurs et éléments en trace.

#### **1.3.1 Eléments majeurs**

Les phosphates contiennent les éléments majeurs (oxydes) suivants:  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_3$ , F, Cl et  $H_2O$ . Les analyses ont permis de révéler les remarques suivantes (Slansky, 1980) :

Les teneurs en  $SiO_2$  sont essentiellement dues à la présence de la silice ou des silicates et surtout les argiles comme la glauconie; Dans une fluorapatite  $Ca_{10}(PO_4)6F_2$ , le rapport  $CaO/P_2O_5$  est égal à 1,31. Il est supérieur à 1,31 dans les apatites carbonatées due à la présence de calcite et de dolomie, ou à une substitution de  $PO_4$  par  $CO_3$ . Une

valeur inférieure à 1,3 dénote la présence de minéraux phosphatés différents, alumineux ou alumineux calcique;

Le fluor peut être exprimé, indépendamment de l'apatite dans les phosphatites, sous forme de fluorine. Dans la plupart de cas, le fluor est lié à l'apatite, le rapport  $F/P_2O_5$  qui caractérise donc ce minéral, varie entre 0,08 à 0,12, atteignant parfois 0,13 voire 0,14;

Les apatites sédimentaires sont habituellement très pauvres en Cl. Lorsque la teneur en cet élément est élevée, il s'agit en général de concentrations secondaires indépendantes du réseau de l'apatite, réductibles par lavage à l'eau douce. Des analyses chimiques sur des échantillons de phosphates d'âges variés montrent une teneur en Cl variant de 0,013 à 0,67 %.

Le soufre associé aux phosphatites peut être inclus dans les sulfures ou sulfates. Les sulfures sont présentés par la pyrite qui peut être rencontrée soit dans les l'exogangue, soit dans l'endogangue. Sa présence est caractérisée par des teneurs en Fer. Les sulfates sont présentés par le gypse et de la barytine ou la Célestine. (Sassi, 1974) a indiqué que le rapport pondéral  $SO_3/PO_4$  peut atteindre 0,12 dans les francolites du bassin de Gafsa (Tunisie). Les teneurs en Al et Fe, sont assez importants lors l'utilisation des minerais de phosphates, car ils sont surtout liés à la présence d'argiles, de sulfure, d'hydroxydes.

### **1.3.2 Eléments en traces**

Le Tableau 1.2 montre des teneurs moyennes en éléments en traces dans des échantillons de phosphatites (Guibrandsen, 1966). D'après Guibrandsen, les éléments en traces sont associés soit avec la matière organique ou par l'intégration dans le réseau de l'apatite. Les concentrations de Ag, As, Mo, Ni, V, Zn, Cr, Cu, Sb, Se, et Cd sont ainsi attribuées à la matière organique, alors que celles de Sr, U, Th et des terres rares sont attribuées à l'apatite tandis que l'uranium peut aussi être piégé par la matière organique. (Kechiched, 2017)

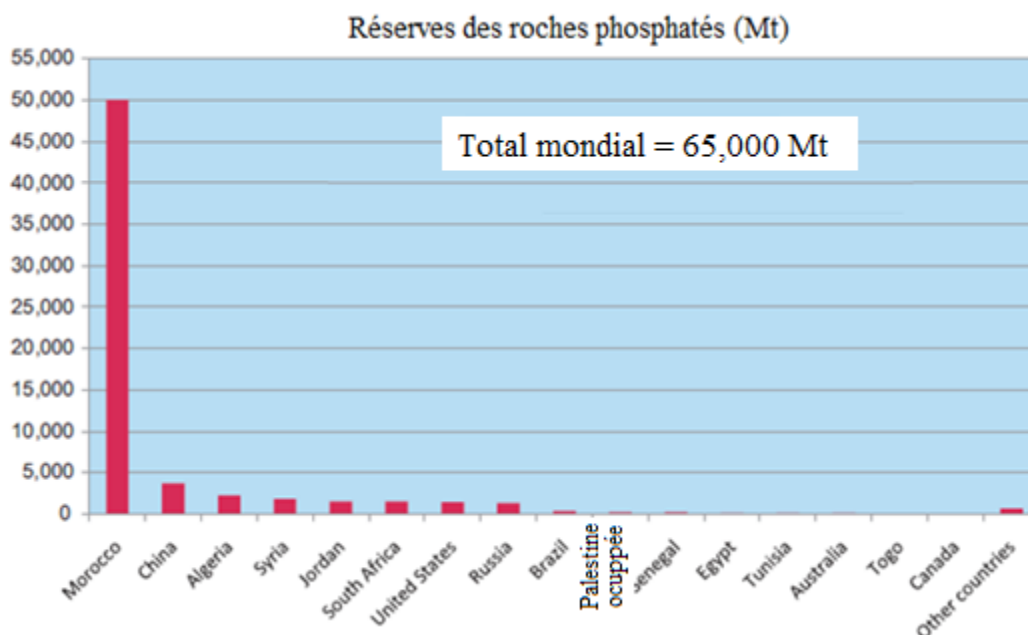
## 1.4 Réserves et production mondiale de phosphate

La Figure 1.1 présente une carte des gisements de phosphate naturel actuellement en exploitation, ceux qui ont été exploités dans un passé récent, et ceux qui se sont avérés potentiellement économiques.

**Tableau 1.1** Production et réserves mondiales des pays producteurs de phosphate naturel pour la période 2013 et 2014 (USGS, 2015)

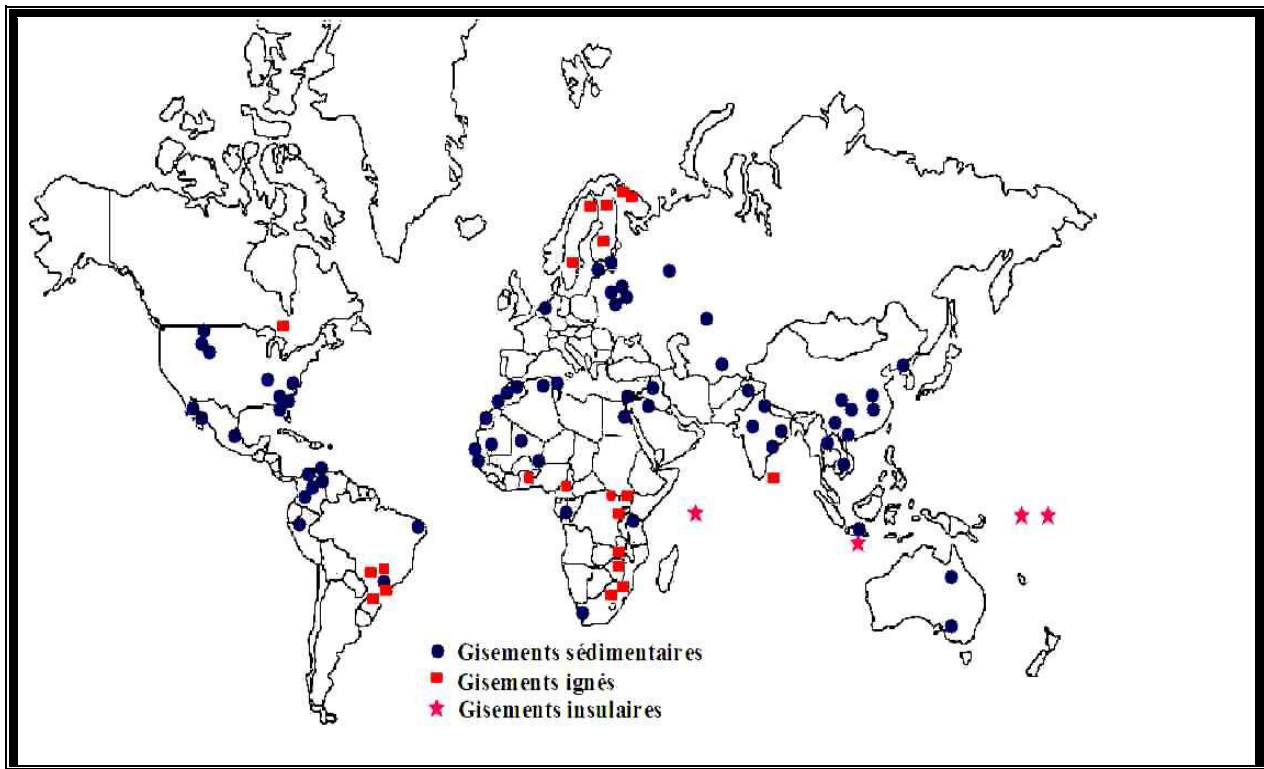
Pays	Production (10 <sup>6</sup> kg)		Part mondiale en (%)	Réserves (10 <sup>6</sup> kg)
	2013	2 014		
États Unies d'Amérique	31 200	27 100	12,32	1 100 000
Algérie	1 500	1 500	0,68	2 200 000
Australie	2 600	2 600	1,18	1 030 000
Brésil	6 000	6 750	3,08	270 000
Canada	400	--	-----	76 000
Chine	108 000	100 000	45,45	3700 000
Egypte	6 500	6 000	2,73	715 000
Inde	1 270	2 100	0,95	3 5 000
Irak	250	250	0,11	430 000
Palestine occupée	3 500	3 600	1 ,64	130 000
Jordanie	5 400	6 000	2,73	130 000
Kazakhstan	1 600	1 600	0,73	260 000
Mexique	1 760	1 700	0,77	30 000
Maroc et Sahara occidental	2 640	30 000	13,64	50 000 000
Pérou	2 580	2 600	1,18	820 000
Russie	10 000	10 000	4,55	820 000
Arabie saoudite	3 000	3 000	1,36	211 000
Sénégal	800	700	0,32	50 000
Afrique du sud	2 300	2 200	1	1500 000
Syrie	500	1 000	0,45	100 000
Togo	1 110	1 200	0,55	30 000
Tunisie	3 500	5 000	2,27	100 000
Vietnam	2 370	2 400	1,09	30 000
Autres pays	2 580	2 600	1,18	300 000
Total	225 000	220 000	100	67 000 000

Une compilation (Tableau 1. 1) des dix principaux pays producteurs et leurs réserves de base montrent que ces pays possèdent environ 90 % des réserves mondiales de phosphate. En se basant sur les taux d'extraction actuels et les conditions économiques des années 90, plus de la moitié de ces pays auraient exploité leurs réserves en moins de 20 ans.



**Figure1. 1** Distribution mondiale des réserves de phosphate (Jasinski, 2011):

Le Tableau 1. 1 donne la production mondiale de phosphate naturel durant les années 2013 et 2014, À présent les données contenues dans le Tableau 1. 1 sont considérées comme étant les plus récentes. Les quatre principaux producteurs de phosphate naturel (Etats-Unis, Chine, Maroc et Sahara occidental, et Fédération de Russie) produisent à eux seuls environ 72 % du total mondial. Les autres producteurs représentent 28% du total mondial. La répartition géographique des pays producteurs du phosphate naturel est illustrée dans la Figure 1.2.



**Figure 1.2** Localisation des gisements phosphatés dans le monde (Zapata et al, 2004).

**Tableau 1. 2** Composition chimique des concentrés phosphatés de diverses origines en (%)

(Daasamior 2012)

Pays (localité)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
Australie <sup>(1)</sup>	31.3	3.2	1.5	13.5	44	1.4	1.5	0.3	1.5
Brésil <sup>(2, 3, 4)</sup>	35.3	1.3	7.3	0.8	53.6	0.2	0.3	1.4	-
	35.7	2.6	1.1	0.6	48	0.6	2.6	0.1	0.1
	40.3	2.6	0.2	0.8	52.9	0.2	0.8	0.1	0.3
Chine <sup>(5)</sup>	33.5	3.4	1	12	46	0.8	1	0.1	0.2
Egypte <sup>(6)</sup>	30	3.1	2.8	2.1	45	1.5	1.5	1	-
Finlande <sup>(7)</sup>	36.8	2.6	4.3	2.7	51.6	0.3	0.6	1.1	0.3
Iraq <sup>(8)</sup>	31.4	3.8	2.8	2	54.2	0.4	0.3	0.6	-
Jordanie <sup>(9)</sup>	30.8	3.5	6.6	6.4	50.4	0.3	0.2	0	0.5
Maroc <sup>(10)</sup>	32	3.9	5.6	2.3	51.8	0.4	0.2	0.5	0.9
Pérou <sup>(11)</sup>	30.5	2.9	4.6	2.5	46.7	0.7	0.8	0.6	1.7
Afrique du Sud <sup>(12)</sup>	36.5	2.5	4.5	1	52	0.2	0.7	2	0.3
Sénégal <sup>(13)</sup>	36.7	3.7	1.8	5	50	1.1	0.9	0	0.3
Tunisie <sup>(14)</sup>	29.6	-	6.8	2.8	50.4	0.4	0.4	0.7	-
Russie <sup>(15)</sup>	39.1	2.9	2	2	50.5	0.9	0.5	0.1	0.6
Etats-Unis <sup>(16)</sup>	31.2	3.7	3.8	9	46.7	1.1	1.5	0.5	0.5

<sup>(1)</sup> Duchess, <sup>(2)</sup> Jacupiranga, <sup>(3)</sup> Araxá, <sup>(4)</sup> Catalão, <sup>(5)</sup> Yunan, <sup>(6)</sup> Abu Tartur, <sup>(7)</sup> Silinärvi, <sup>(8)</sup> Akashat, <sup>(9)</sup> Russeifa, <sup>(10)</sup> Khouribga, <sup>(11)</sup> Sechura, <sup>(12)</sup> Palabora, <sup>(13)</sup> Taiba, <sup>(14)</sup> Moulares Lavé, <sup>(15)</sup> Kola, <sup>(16)</sup> Floride.

## **1.5 Applications industrielles des phosphates**

Le caractère essentiel du phosphore pour toutes les formes de vie. Végétale, animale et humaine, permet de comprendre le développement actuel de l'industrie des phosphates et la diversité des produits phosphorés qu'il génère (Fitoussi et Helgorsky, 1982). Lesquels peuvent être grossièrement rangés en trois classes qui diffèrent par leurs champs d'application, ainsi que par les normes de pureté auxquelles elles sont soumises.

### **1.5.1 Engrais**

Les engrais constituent de loin la production principale (90% du phosphate mondial). Ils sont obtenus à 90% par voie humide (attaque de la roche phosphatée par un acide fort). Donc, l'engrais est une substance minérale ou organique, naturelle ou synthétique, qui apporte un ou plusieurs nutriments aux plantes. Ces nutriments, en fonction de leur importance dans le processus de développement des plantes, peuvent être classifiés en trois catégories ci-après (Kulaif, 1997).

- macronutriments primaires: N, P, K ;
- macronutriments secondaires: Ca, Mg, S ;
- micronutriments ou oligoéléments : B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn et Co.

Les engrais peuvent être produits sous forme solide ou liquide. L'ammoniac anhydre gazeux (82% d'azote) est stocké et appliqué sous forme liquide. Les engrais liquides se subdivisent en solutions.

Les engrais minéraux sont constitués de composés inorganiques et organiques synthétiques, obtenus par des procédés industriels (exemple : urée). Ces derniers se subdivisent en deux types : simples (avec un unique composé chimique, mais avec un ou plusieurs nutriments, macro et/ou micro) ou mixtes (résultant du mélange de deux ou plusieurs engrais simples). Les fertilisants mixtes se subdivisent en divers types, les plus connus sont les mélanges (mélange de deux ou plusieurs engrais simples pouvant être individuellement sous forme granulée ou en poudre les fertilisants et les granulés complexes (produits par réaction chimique à partir de deux ou plusieurs composés chimiques dans chaque unité de granulation.

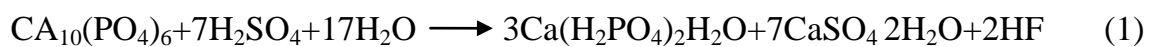
En résumé, les engrais les plus communs peuvent être classifiés selon le nombre de nutriments et leur composition chimique :

a) avec un macronutriment .

➤ **Azotés** : urée, nitrate de calcium, sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium, nitrate de sodium, nitrate de potassium.

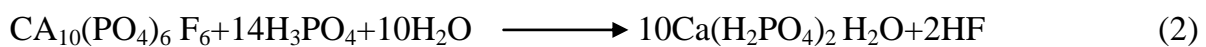
➤ **Phosphatés** :

1. Superphosphate normal (18% de  $P_2O_5$ ) : produit résultant de l'acidification de la roche phosphatée (réaction 1), principalement utilisé en Chine (57 % de la consommation mondiale, 5.9 Mt de  $P_2O_5$ ).



2. Superphosphate concentré (25% de  $P_2O_5$ ) obtenu après attaque sulfurique et phosphorique de la roche phosphatée, son principal constituant est le phosphate monocalcique  $Ca(H_2PO_4)_2$ .

3. Superphosphate triple (41 à 48% de  $P_2O_5$ ): de plus en plus utilisé, il est obtenu suite à l'attaque de phosphates naturels par de l'acide phosphorique (réaction 2).



b) avec deux macronutriments

1- Phosphate monoammonique  $NH_4H_2PO_4$  : obtenu après neutralisation de  $H_3PO_4$  par  $NH_3$  à pH 4 voir réaction (3).



2- Phosphate diammonique (DAP)  $(NH_4)_2HPO_4$  : phosphate solide le plus concentré disponible sur le marché, principale source de  $P_2O_5$  de l'agriculture mondiale, (réaction 4).



c) Formulations NPK (désignations commerciales) : un engrais NPK renferme, outre des composés phosphorés, du potassium (catalyseur de la conversion des nutriments complexes en leurs formes simples), de l'azote (agent responsable de la croissance des plantes) et divers éléments accessoires (Barr, 1971).

La fabrication des engrais est basée essentiellement sur deux types de matières premières:

- **Basiques** : ammoniac anhydre, roche phosphatée, soufre.
- **Intermédiaires**: acide sulfurique (ou chlorhydrique), acide nitrique, acide phosphorique.

## 1.5.2 Applications techniques

Les phosphates ne sont pas seulement utilisés dans le domaine de l'agriculture. Pour des applications techniques ils constituent une gamme vaste et hétérogène de produits qui diffèrent aussi bien par leur structure (phosphate, métaphosphate, polyphosphate, pyrophosphate) que par leurs usages.

### 1.5.2.1 Fabrication de l'acide phosphorique

La roche phosphatée est la source principale de l'acide phosphorique, la fabrication de ce dernier représente 80 à 90% de la consommation mondiale de phosphate. On outre, l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  est la source de base d'importants composés industriels (ciment dentaire, détergents, levures, etc.). Le procédé industriel, le plus ancien pour la fabrication de l'acide phosphorique est l'attaque de phosphate de calcium par l'acide sulfurique selon la réaction (5). La réaction donne le phosphogypse comme un sous-produit de la production de l'acide phosphorique



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

- Il est combiné au carbonate de sodium naturel et donne du phosphate de sodium monobasique ou phosphate monosodium ( $NaH_2PO_4$ ) il est utilisé dans le traitement des eaux de chaudières
- Il est aussi utilisé comme matière première dans la fabrication d'une gamme de produits chimiques comprenant le pyrophosphate acide de sodium ( $NaH_2PO_4$ ), le tripolyphosphate de sodium ( $NaPO_4$ ), et le métaphosphate de sodium ( $NaPO_3$ ),
- Il est aussi considéré comme un produit de base du phosphate rouge utilisé dans la fabrication des allumettes.

### **1.5.2.2 Production des matériaux de construction**

Le phosphogypse est le produit de l'attaque du phosphate marchand par l'acide sulfurique. La production mondiale de phosphogypse est très importante elle est estimée à environ 250 millions de tonnes par an. Cette énorme quantité trouve trois destinations : le rejet en cours d'eau, la mise en terril ou la valorisation. (Leenars, 2006).

L'emploi juste du phosphogypse peut se faire dans nombreux domaines, dont le génie civil.

1. Dans les constructions routières, où le phosphogypse est envisagé seul en terrassement comme remblai routier, ou en assises de chaussées.
2. La production d'agglomérées avec des mélanges de phosphoplâtre et de sable ou comme mélanges compactés de phosphogypse stabilisés à la chaux la production de plâtre "imitation marbre", la production de ciment d'anhydrite.
3. La production de plâtre (ou phosphoplâtre), obtenu par conversion thermique du sulfate de calcium dihydraté du phosphogypse en semihydrate. Cette production fut la première application intéressante qui est passé à l'échelle industrielle grâce à la teneur élevée du phosphogypse en gypse et l'aspect technique relativement simple de cette application. Les produits et dérivés de cette technique sont : L'enduits de plafonnage manuel ou à la machine, les plaques de plâtre cartonnées avec ou sans isolant, les plâtres de collage, les carreaux de plâtre etc. Par contre, l'industrie du ciment n'admet que des phosphogypses exempts au maximum d'impuretés. Les applications les plus importantes dans la fabrication du ciment sont la régularisation de la prise du ciment, la fabrication combinée du clinker avec l'acide sulfurique et la minéralisation de la cuisson et du clinker.

### **1.5.2.3 Phosphates comme matériaux diélectriques**

Un matériau diélectrique se distingue d'un matériau métallique par le fait que les charges ne peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électromagnétique. En revanche, sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$  les entités, qui le constituent peuvent révéler l'existence de dipôles électriques ce qui crée une polarisation locale au niveau microscopique et une susceptibilité électrique au niveau macroscopique.

### **1.5.2.3.1 Matériaux piézoélectriques**

Le terme piézoélectricité vient du mot grec piézein (presser, appuyer). Il caractérise la propriété que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier effet est appelé effet piézoélectrique direct, le second effet est piézoélectrique inverse (Thomas, 2016).

### **1.5.2.3.2 Matériaux hydroélectriques**

Parmi vingt classes de symétrie piézoélectriques, 10 d'entre elles sont compatibles avec l'existence d'un moment dipolaire permanent, en l'absence de contrainte ou de champ extérieur, par décalage des barycentres des charges positives et négatives. Ces 10 classes caractérisent les matériaux hydroélectriques où un changement de température détermine une variation de la polarisation électrique et par conséquent engendre un potentiel électrique. Cette propriété est rencontrée dans nombre de minéraux tels que le quartz, la tourmaline.

Un sous-groupe remarquable des cristaux piézoélectriques sont les cristaux ferroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. La signature de la ferroélectricité est l'existence d'un cycle d'hystérésis lorsqu'on représente la variation de la polarisation  $P$  en fonction du champ appliqué (*Hustel B T. and all 2013*).

### **1.5.2.3.3 Matériauxferroïques**

Le terme «ferroïques» est le nom générique regroupant les composés ferromagnétiques, ferroélectriques et ferroélastiques. L'origine du radical «ferro» remonte à Pierre Weiss qui établit vers 1900 que le fer et certains métaux sont composés de "domaines" minuscules, rassemblant un certain nombre d'atomes. Normalement, ces domaines sont disposés en désordre à l'intérieur du métal. Le passage d'un aimant sur un barreau de fer non aimanté aligne tous ces «domaines» dans le même sens et provoque l'aimantation du métal. De cette première expérience est resté le terme «ferro» pour tout alignement de domaines et/ ou de moments

magnétiques, électriques parallèlement à une même direction. Inversement, le radical « antiferro » décrira des alignements d'entités antiparallèles.

#### **1.5.2.4 Phosphates dans la fabrication du céramiques**

##### **1.5.2.4.1 Phosphates comme céramiques à faible coefficient de dilatation thermique**

Les relations entre la structure d'une céramique et ses propriétés dilatométriques constituant un aspect important de la science des matériaux géoscience en raison de leur implication dans nombre d'applications industrielles : métallurgie, électronique, matériaux spéciaux utilisés dans la construction des engins spatiaux etc. Dans le cas où les matériaux sont soumis à des contraintes thermiques importantes (capsules spatiales, supports de miroirs de télescopes, fours thermiques, supports de catalyseurs ou de puces électroniques, etc.), la nécessité pour ce matériau, de pouvoir supporter des chocs thermiques sans altération est à l'origine de nombreuses recherches sur les céramiques à faible dilatation thermique. L'un des aspects de ces études est de relier le comportement macroscopique de la céramique aux modifications microscopiques résultant de l'effet thermique, modifications pouvant être détectées par l'analyse structurale.

Tout solide chauffé ou refroidi subit une modification de ses dimensions. Les modifications engendrées lors du chauffage d'un matériau solide sont généralement caractérisées par le coefficient de dilatation thermique. Les phases cristallisées anisotrope sont donc des coefficients dépendant de l'orientation cristallographique et sont souvent caractérisées par des valeurs moyennes obtenues, par exemple à partir des céramiques frittées.

##### **1.5.2.4.2 Phosphates comme matériaux à faible dilatation thermique**

Le rôle des phosphates dans le développement des céramiques à faible dilatation thermique est lié à la richesse de la cristalochimie des composés du Zirconium et des phases engendrées par diverses substitutions cationiques. Leur découverte a tenait en partie au hasard. En 1976 Goodenough mettaient en évidence les propriétés de conduction ionique de la phase  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  en vue de la mise

au point de batteries fonctionnant à haute température. L'intérêt de ces silicophosphates conduisait (Boilot et al 1979) à élaborer ces électrolytes à plus basse température et à étudier leur comportement thermique. Les faibles valeurs de dilatation obtenues pour certaines compositions furent le point de départ de nombreuses études sur cette famille de composés connue sous le nom de Nasion (acronyme de Natrium Super Ionique Conducteur). Plus récemment sont observées les propriétés remarquables du diphosphate de Zirconium ( $ZrP_2O_7$ ) et de ses composés isotypes ainsi que celles de l'oxyphosphate  $Zr_2O(PO_4)_2$  et des différentes phases résultant de la substitution du Zirconium par le Hafnium.

#### **1.5.2.5 Applications alimentaires du phosphate**

Les phosphates pour des applications alimentaires recouvrent également un vaste domaine de produits : poudres de levures, charcuterie, salaisons, fromages, etc. Leur degré de pureté, notamment vis à vis de certains éléments (Arsenic, Fluor, métaux lourds), est très rigoureux. Ceci explique pourquoi la majeure partie de ces composés est préparée à partir d'acide phosphorique dit de voie thermique. La pureté de ce dernier est nettement supérieure à celle de l'acide phosphorique dit de voie humide, ultérieurement, résultant de l'attaque des apatites par un acide fort (en général, l'acide sulfurique). L'alimentation des animaux contient deux éléments indispensables à la constitution du corps et au fonctionnement de l'organisme qui sont le calcium et le phosphore ; la roche phosphatée offre ces deux derniers éléments.

#### **1.5.2.6 Application pharmaceutique et biomatériaux du phosphate**

L'industrie pharmaceutique utilise largement l'acide phosphorique et le Calcium dans la production de nombreux médicaments, et les pâtes dentifrices, En outre ils polissent, blanchissent, préviennent les dépôts de tartre et constituent un complément en Fluor.

L'acide phosphorique purifié entre dans la synthèse de produits pharmaceutiques. Les phosphates et triphosphate de calcium sont également utiles pour l'industrie pharmaceutique.

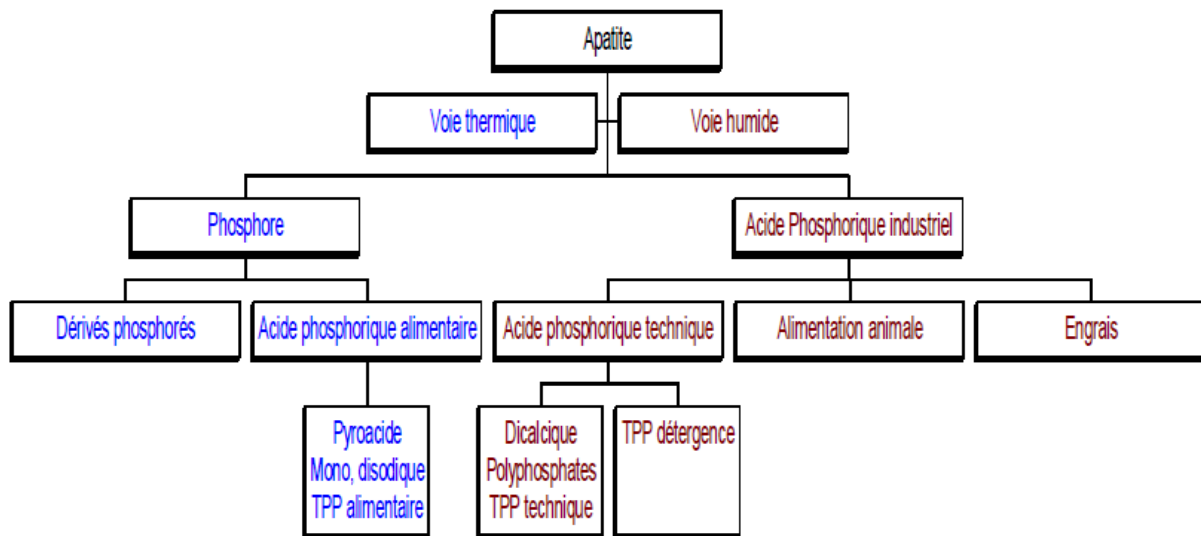
Dans le domaine du traitement du sang, les sels de phosphates freinent la coagulation et facilitent donc les analyses médicales. (Smith et Thirion, 1991).

On rencontre aussi les phosphates dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique. Les différents phosphates de calcium entrent dans la constitution de nombreux biomatériaux soit sous forme de céramique ou ciment soit sous forme de dépôts ou dans des matériaux de composite. (Mihai, 2005).

### 1.5.2.7 Phosphate pour le stockage des radioéléments

En matière de stockage des éléments radioactifs en particulier des déchets provenant des centrales nucléaires, les solutions envisagées par les opérateurs concernés doivent beaucoup à la découverte en 1972 du réacteur fossile nucléaire d'Oklo au Gabon (Carpena et Lacout, 2002). A l'origine de cette découverte, une analyse de routine de la quantité d'Uranium - 235 dans un minerai montrait des taux extrêmement variables pouvant atteindre une proportion aussi basse que 0,4 % alors que la teneur attendue était de 0,72%.

Les propriétés géologiques et cristallographiques des phosphates de Calcium les prédisposent à être des matériaux capables de stocker des éléments radioactifs. Les différentes applications industrielles du phosphate sont résumées et montées dans la Figure 1.3.



**Figure 1.3 Répartition des phosphates industriels (Fitoussi et Helgorsky, 1994)**

## CHAPITRE 2

### 2. Aperçu géographique et géologique

---

#### Introduction

La région de Tébessa contient la majorité des réserves en minerais phosphatés d'Algérie. Les minerais de phosphate sont situés dans deux zones: celle du Nord représentée, par les gisements d'ElKouif, Djebel Dyr et Tazbant et celle du Sud représentée par les gisements de Djebel Onk localisés à la circonscription Bir-El-Ater indiquons que les gisements de phosphates de Djebel Onk constituent la base de notre étude doctorale.

#### 2.1 Situation géographique

Le gisement Kef Es Sennoun fait partie du bassin phosphaté de Djebel Onk (Figure 2. 1). Ce dernier est situé à environ 100 Km au Sud de la ville de Tébessa, à 20 km de la frontière Algéro-tunisienne et à proximité de la route qui relie Tébessa à El Oued. Cette zone est limitée au Nord par la wilaya de Souk Ahras, la wilaya d'El Oued au Sud et les wilayas de Khenchela et d'Oum El Bouaghi à l'Ouest (Kechiched, 2017).

La pluviométrie est faible. Elle peut être sujette à des averses brutales qui causent parfois des inondations et des ruissellements torrentiels. Les vents de sables sont fréquents en saison sèche. La végétation spontanée est le résultat des interactions des trois facteurs essentiels; le climat, le sol et l'action anthropique, excepté sur les surfaces irriguées. Elle offre d'une part, dans les zones montagneuses, des forêts surtout de pins d'Alep. D'autre part, dans les plaines, la végétation est très réduite se développant sur les glacis quaternaires. Des cultures céréalières et arboricoles sont pratiquées partiellement dans la région de Bir El Ater.

Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le territoire saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaireux de 20 km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya.

Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts de Nememcha qui prolonge vers l'Est du massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied du Djebel Onk sont d'environ 635 m. Cinq gisements constituent le massif phosphaté de Djebel Onk.

- ❖ Gisement de Kef Es Sennoun;
- ❖ Gisement de Djemi-Djema;
- ❖ Gisement de Djebel Onk Nord ;
- ❖ Gisement de Bled El Hadba ;
- ❖ Gisement de l'Oued Betita ;

## **2.2 Historique des travaux d'exploration-exploitation des phosphates de Tébessa**

Les travaux sur les phosphates Algéro-tunisiens ont débuté au 18ème siècle par Philippe Thomas qui a découvert des couches de phosphate à Rass-El- Ajoun au Sud-ouest de la Tunisie en 1873.

L'ouverture de la carrière de Djebel. Dyr se fait en 1893. Durant cette période, l'exploitation commença aussi au niveau du Kouif. Cependant, les conditions d'exploitation et les teneurs faibles en phosphore entraînent l'abandon de Djebel. Dyr(en 1908) et ce n'est que la mine d'El Kouif qui continua à fournir l'essentiel de la production.

Durant la période 1906-1907, M. Joleau a découvert le gisement de Djebel Onk avec la mise en évidence de deux couches phosphatées à Djemi-Djema au Sud de Djebel Onk. Le gisement de Kouif a été exploité par la Société des Phosphates de Constantine, où la production a atteint 157000 tonnes en 1918 (publications de la Société des phosphates).

Visse (1951) a étudié ce gisement de phosphate avec beaucoup de détails relatifs à la stratigraphie. La Société Nationale de la Recherche Minière (SONAREM) a repris l'exploitation du gisement d'El Kouif dès l'indépendance (1963) et ce jusqu'à la fermeture de la mine en 1979.

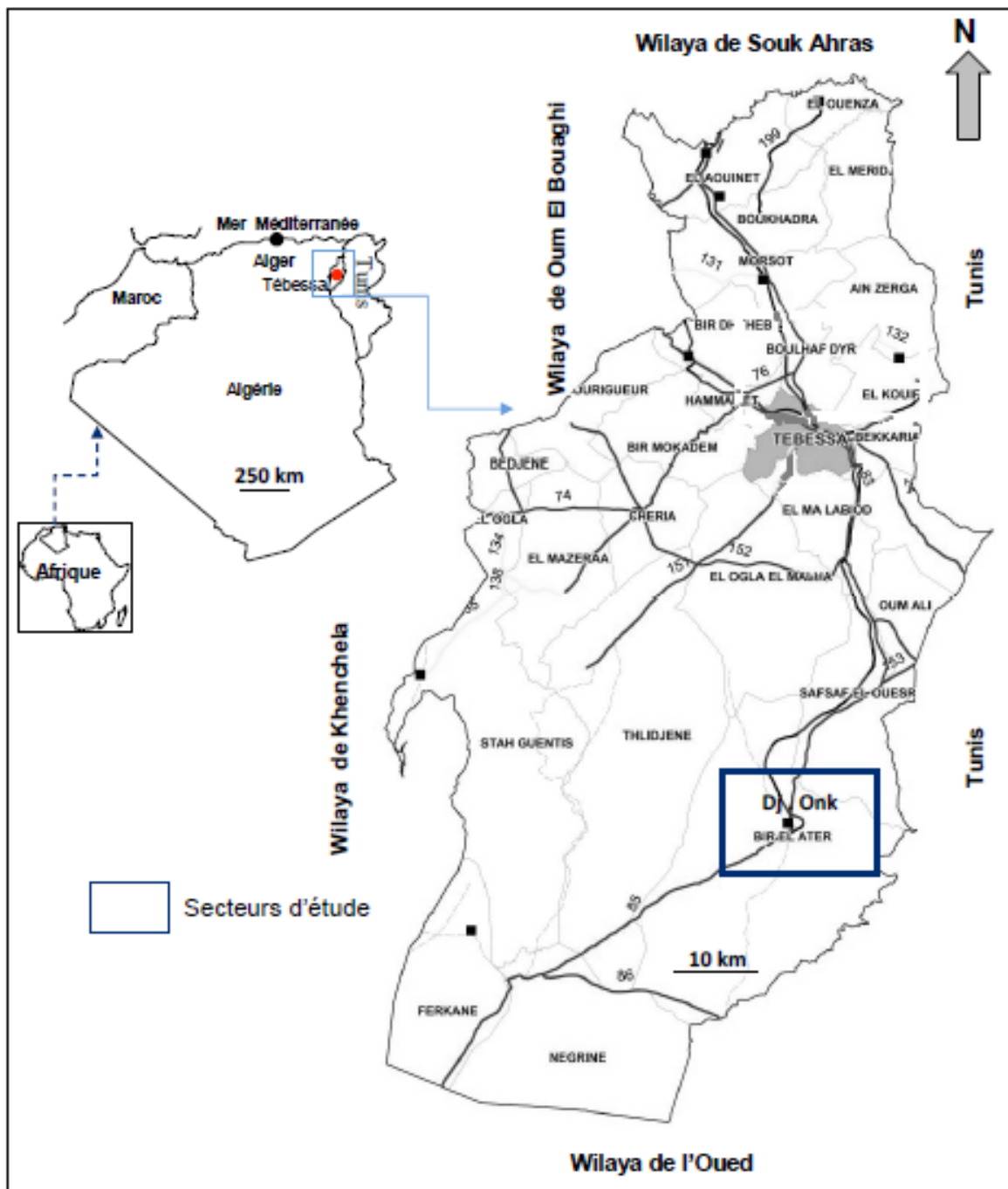
La fermeture de la mine d'El Kouif est accompagnée par une exploration intensive dans la région de Tébessa Sud. Des levés radiométriques aéroportés ont été effectués sur le bassin du Djebel Onk durant la période allant de 1961 à 1963. Ces levés interviennent après le succès de cette méthode dans l'Atlas Tellien le long des affleurements de l'Eocène. Par ailleurs, les études ont été reprises par Ranchin (1963) qui avait établi les cartes géologiques à l'échelle 1/5000.

Alors, l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels on peut citer de Chabou-Mostafai (1987) et Mezghache (1991).

De 1971 à 1974, les travaux de recherches et de prospection sur les phosphates de l'Est Algérien ont été relancés par la Société Nationale de la Recherche Minière (SONAREM) en s'appuyant davantage sur des levés aéro-radiométriques (Rudowicz, 1975).

L'exploitation du gisement de Djebel Onk a commencé en Février 1965 au niveau de Djemi-Djema par la Société de Djebel Onk. Suite à l'aménagement de la mine, l'intérêt porté à la géologie de Djebel Onk s'accroît. Cette région devenait,

De 1985 à 1987, la Société Nationale du Fer et des Phosphates (FERPHOS) qui exploite les phosphates de Djebel Onk a confié à l'Entreprise de Recherche Minière (EREM), des travaux de recherche et d'évaluation des ressources en phosphates, de la région de Tebessa. Des travaux de sondages carottés ont été réalisés, totalisant plus de 10732 m (97 sondages) et avec un programme de creusement de tranchées (64 tranchées). Ceci est suivi par un contrat avec le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM) pour la collecte des éléments techniques et économiques relatifs au projet de développement de l'exploitation des gisements de phosphate de Djebel Onk (Prian et Cortiel, 1993).



**Figure 2.1** Situation géographique du gisement de djebel Onk

### 2.3 Géologie de l'Atlas saharien oriental

La zone de Tebessa appartient à l'Atlas saharien oriental, précisément aux monts de Mellègue. Il s'agit d'une chaîne montagneuse qui se prolonge jusqu'à l'Atlas Tunisien vers l'Est.

### **2.3.1 Stratigraphie**

À Tébessa, les formations sédimentaires reconnues à l’affleurement, sont essentiellement carbonatées, dont l’âge va du Trias au Miocène avec un Jurassique absent. Ces dernières sont recouvertes par des formations superficielles d’âge Quaternaire (Blès et Fleury, 1971).

Le détail de la lithologie et de son découpage stratigraphique sont basés sur la synthèse des travaux de plusieurs auteurs (Dubourdiou 1956 ; David, 1956; Fleury, 1969; Thiéberoz et Madre, 1976; Rouvier, 1977 ; Perthuisot, 1978 ; Chikhi, 1980; Otmanine, 1987; Perthuisot, 1992 ; Bouzenoune, 1993 ; etc.)

La colonne lithostratigraphique ci-après résume l’essentiel de ces résultats (Sami, 2004) voir Figure 2. 2.

#### **Trias**

Les formations du Trias sont les plus anciennes dans la zone d’étude. Les travaux de Flandrin (1948), considèrent le Trias comme diaprique, qui est généralement rencontré, dans la partie centrale des cœurs des anticlinaux. Les affleurements les plus documentés sont ceux de l’Ouenza, Boukhadra, Mesloula et Hameimat Sud et Nord. Les formations triasiques se manifestent par des faciès marneux bariolés à gypse, des dolomies, des calcaires dolomitiques, des grès qui sont remobilisées lors de la remontée des matériaux triasiques, de dolomies noires, des grès micacés et de calcaires et parfois de roches vertes. Avec des dimensions variables, les corps triasiques montrent généralement une forme elliptique parfois très étirée, sur une bande orientée NE-SW à environ 80 km.

#### **Jurassique**

Les dépôts jurassiques sont absents (Dubourdiou, 1956; Chevenine et *al.*, 1989). Cependant, ils ont été recoupés par des sondages pétroliers en dehors des zones des diapirs (Beghoul, 1974). Le seul lambeau de dolomie daté du Jurassique a été rencontré dans le diapir triasique de Hamimat Meskhouta, sur la carte à 1/50.000 d’Ain Télijdène au Sud de Tébessa.

Etages/sous etages géologiques		Lithologie	Epaisseur (m)	Description lithologique			
CENOZOIQUE	Quaternaire		⑥ 10-30	Dépôts clastiques d'origine continentale.			
	Paléogène	Miocène		⑤ 10-150	Conglomérats à grains variés avec un ciment carbonaté, grès quartzeux et calcaire sableux avec intercalations d'argilites.		
		Eocène		200	Calcaires marneux à silex et intercalations de phosphates par endroits dans le mur.		
	E	E	Maest.		250-300	Calcaires gris clairs, calcaires crayeux et marnes argileuses avec intercalation d'argiles dans la partie supérieure.	
			Campan.		500-600	Marnes argileuses gris-foncées et des calcaires blancs dans la partie moyenne et supérieure.	
		O	Con-Sant.		④ 500-600	Marnes argileuses grises et grises bleuâtres.	
			Turo.		180-250	Calcaires en bancs, partiellement marneux à teinte noire et gris-foncée.	
		C	Cénom.		③ 900-1000	Marnes gris-verdâtres et grises dans la partie supérieure, avec intercalations de calcaires marneux.	
			Vracon.		② 500-600	Marnes et marnes-argileuses avec intercalations de calcaires argileux et argilites.	
		S	Albien		480-600	Marnes grises et gris-foncées, noires dans la partie supérieure avec de minces intercalations de calcaires argileux.	
			Clans		100-200	Marnes grises, gris-jaunes partiellement avec des intercalations de calcaires.	
			I	Aptien		① 300-600	1- Faciès clastique, marnes argileuses avec intercalations de marnes sableuses et grès calcaires. 2- Faciès carbonaté, calcaires organo-détritiques, bioclastes, ooclastes et interclastes.
				Barrém.		< 250	Calcaires et dolomies, argilites et argiles dans la partie supérieure (Grès à Mesloul). ?
	Jurassique		?	?			
Trias		< 700	Formations marno-gypsifères bariolées avec peu d'intercalations de grès à grains fins, dolomies et calcaires marno-dolomitique.				

① Pointements triasiques

Figure 2. 2 Colonne stratigraphique des monts de Mellègue  
(Bouzenoune, 1993).

## **Crétacé**

Le crétacé affleure largement dans les monts de Mellègue. Les formations du Crétacé inférieur, représentées par le Barrémien, l'Aptien, l'Albien et le Vraconien, sont localisées dans les parties centrales des structures anticlinales, généralement percées par les diapirs triasiques.

## **Barrémien**

Les formations du Barrémien sont très réduites. Elles affleurent en petit anticlinal à Sidi Embarka au Nord-Est du Djebel. Ouenza, sur le flanc Sud-Ouest de l'anticlinal de Mesloulou et le long de l'Oued Batma ainsi qu'au Nord-Sud de Dehar Mesloulou (Dubourdiou, 1956). Elles sont représentées à la base par des marnes grises ou jaunes assez argileuses, refermant des ammonites pyriteuses. Au sommet, ce sont des intercalations marno-calcaires avec de minces couches de calcaires noduleux gris clairs. Dubourdiou (1956) et Durozoy (1956) ont signalé la présence probable d'une partie du Barrémien dans les calcaires et les dolomies des grands escarpements du flanc Est du Djebel Bouroumane. Les formations du Barrémien se sont déposées sur un haut fond, assez proche de la surface témoignant de conditions de sédimentation de mer peu profonde. Ces conditions de sédimentation se poursuivent jusqu'au début de l'Aptien.

## **Aptien**

L'Aptien affleure d'une manière remarquable dans la région de Mesloulou, M'Khiriga, Kef Rekhma et Boudjaber. Ces formations sont rencontrées dans le noyau des structures anticlinales et à la proximité des formations triasiques. La puissance de la série aptienne est liée au développement des faciès récifaux. Cette série joue un rôle important de métallotecte lithologique, car il encaisse les minéralisations ferrifères et polymétalliques. Ces formations à caractère essentiellement carbonaté néritique, se sont déposées dans une mer chaude peu profonde. L'Aptien inférieur est essentiellement marneux, caractérisé par une alternance de marne, d'argile, de grès et de calcaire à gastéropodes, mollusques et échinoïdes. Il est surmonté par l'Aptien supérieur formé par des calcaires massifs avec des intercalations de marnes et de

marno-calcaires à Orbitolines. La formation aptienne est généralement surmontée, par le Clansayésien. Il est marneux à ammonites à l'Ouenza et argileux avec intercalations des calcaires et grès lumachelliques à Mesloula. Le Clansayésien est formé d'alternances de marnes, de grès, de calcaires et de marno-calcaires. Son épaisseur varie entre 40 à 90 m à M'Zeita et de 250 à 300 mètre au Sud-Est de ce massif (Dubourdiou, 1956).

### **Albien**

L'Albien des monts de Mellègue est généralement carbonaté, marqué par une faune benthique dans des zones peu profondes (Bouzenoune, 1993). La puissance des dépôts albiens est de l'ordre 450 m, dépassant les 1300 m à Djebel Hameima (Dubourdiou, 1956). C'est une formation constituée de calcaire gris bioconstruit, surmontée par des marnes grises à ammonites. Dans sa partie moyenne à supérieure, l'Albien est représenté par des marnes grises foncée bitumineuses à foraminifères benthiques. Ces marnes s'intercalent au sommet par des bancs de calcaires et de grès. Le passage entre l'Albien inférieur calcaire et l'Albien moyen marneux et marno-calcaire est marqué par une inconformité stratigraphique antévraconienne.

### **Albo-aptien**

La couverture albo-aptienne est percée par le Trias. Ce dernier redresse les couches et provoque une complexité des structures, généralement scellées par le Vraconien comme à l'Ouenza, M'zouzia et Boukhadra (Bouzenoune, 1993 ; Nedjari-Belahcène et Nedjari, 1984 ; Othmanine, 1987).

### **Vraconien**

Le Vraconien est caractérisé par une formation marneuse à intercalation de calcaire argileux dont la puissance est de 500 à 600 m (Dubourdiou, 1956). Il s'agit des dépôts pélagiques marquant ainsi une transgression. Les faciès vraconiens ont été datés grâce à des ammonites (Fleury, 1969 ; Othmanine, 1987). La lithologie permet de former un écran imperméable qui contrôle les minéralisations polymétalliques. Au Sud de Boujaber, la barre albienne est surmontée par un niveau marneux à

foraminifères planctoniques rapportée au Vraconien - Cénomaniens (Salmi-Laouar, 1998). Cette formation affleure aussi, sur le versant Nord-Est de Hameimat Nord sous forme de marnes noires à foraminifères pélagiques avec de minces intercalations de calcaire très argileux dont l'épaisseur moyenne de 100 m (Fleury, 1969).

### **Crétacé Supérieur**

Le Crétacé Supérieur est représenté dans la région par les dépôts du Cénomaniens, Turonien, Coniacien, Santonien, Campanien et Maastrichtien.

**Le Cénomaniens** est caractérisé par une série monotone de marnes grises qui renferment des filons calcitiques fibreux. Sa puissance varie entre 600 et 900 m. La partie inférieure est caractérisée par des marnes argileuses verdâtres surmontées par une série marneuse avec des couches de calcaires du Cénomaniens moyen. Les parties supérieures de cette formation deviennent essentiellement carbonatées.

**Turonien** Le Turonien est très bien développé dans la région. Sa puissance peut atteindre 1000 m. Il montre un faciès carbonaté, généralement constitué par des marno-calcaires. Les calcaires sont compacts et très durs ils s'alternent avec des couches de marnes à Inocérames à la base. Cet ensemble est suivi par des marnes argileuses, riches en ammonites, huîtres et divers de lamellibranches (Dubourdieu, 1956 et 1959). Le Turonien représente un métallotecte pour la minéralisation polymétallique.

### **Coniacien - Santonien**

Le Coniacien - Santonien n'a pas été subdivisé à cause de manque d'éléments de datation. Il est représenté par des marnes argileuses grises verdâtres et jaunes grises à plaquettes de calcite fibreuse, en intercalation de marnes à lumachelles. L'épaisseur varie de 200 à 300 m à l'Ouenza et de 490 à 600 m à Boukhadra (Dubourdieu, 1956).

### **Campanien inférieur**

Le Campanien inférieur est représenté par une formation homogène constituée de marnes argileuses. Les parties supérieures sont dominées par des calcaires blancs, crayeux à minces avec des intercalations de marnes et de calcaires marneux. La puissance de cette formation varie entre 300 m et 600 m (Dubourdieu, 1956). Le régime sédimentaire du Campanien supérieur - Maastrichtien indique toujours la

continuité des mêmes conditions de dépôts dans un milieu peu profond et de mer chaude avec une prédominance de calcaires crayeux rarement récifaux (Chevenine et *al.* 1989).

### **Paléocène**

La base du Paléocène est caractérisée par la présence de marnes analogues à celles du Maestrichtien supérieur qui s'intercalent à des couches phosphatées vers les niveaux supérieurs. Ces phosphates renferment aussi des rognons de silex qui sont bien développés dans sa partie sommitale.

### **Eocène**

Les formations de l'Eocène sont caractérisées par des calcaires à silex et d'autres à nummulites. À la proximité des périmètres des Monts de Mellègue, leur puissance est de 200 m. Ils renferment aussi des niveaux phosphatés qui sont parfois silicifiés au sommet. Le Néogène dans la région est essentiellement représenté par les formations du Miocène et du Pliocène.

### **Miocène**

Les formations du Miocène affleurent largement au Nord de l'Oued Mellègue avec une puissance qui peut atteindre 1000 m (Dubourdiou, 1956). Ces dépôts reposent en discordance sur les formations les plus anciennes (Albien-Sénonien et même sur le Trias) où ils forment leur couverture. Il s'agit d'une accumulation puissante de marnes et de grès dont l'épaisseur peut atteindre dans le bassin d'El Oled Soukiès au Nord-Ouest de l'Ouenza 1000 m (Dubourdiou, 1956; Kowalski et Hamimed, 2000). Les formations miocènes comportent aussi des conglomérats contenant des éléments de calcaires variés, de silex gris, des galets ferrugineux et des éléments empruntés au Trias, témoignant d'une activité diapirique (Bouzenoune, 1993).

### **Pliocène**

Les dépôts du Pliocène renferment des sables quartzeux et des argiles rougeâtres ainsi que des conglomérats polygéniques bien cimentés. La formation recouvre largement les calcaires éocènes de la bordure Nord du fossé d'effondrement de Tébessa et les calcaires maastrichtiens de la bordure Nord-Est. Les travaux de

Degaichia (2014) ont fournis des précisions sur l'agencement séquentiel des sédiments du Pliocène du fossé d'effondrement de Tébessa et ses abords.

### **Quaternaire**

Les dépôts quaternaires d'origine continentale sont fréquents dans les parties basses des reliefs ils couvrent des surfaces importantes (plaines et vallées actuelles). La puissance de ces dépôts varie de 10 à 30 m. Ils sont formés de croûtes calcaires, limons éboulis, cailloutis et de poudingues (Dubourdiou, 1956).

### **2.3.2 Tectonique régionale**

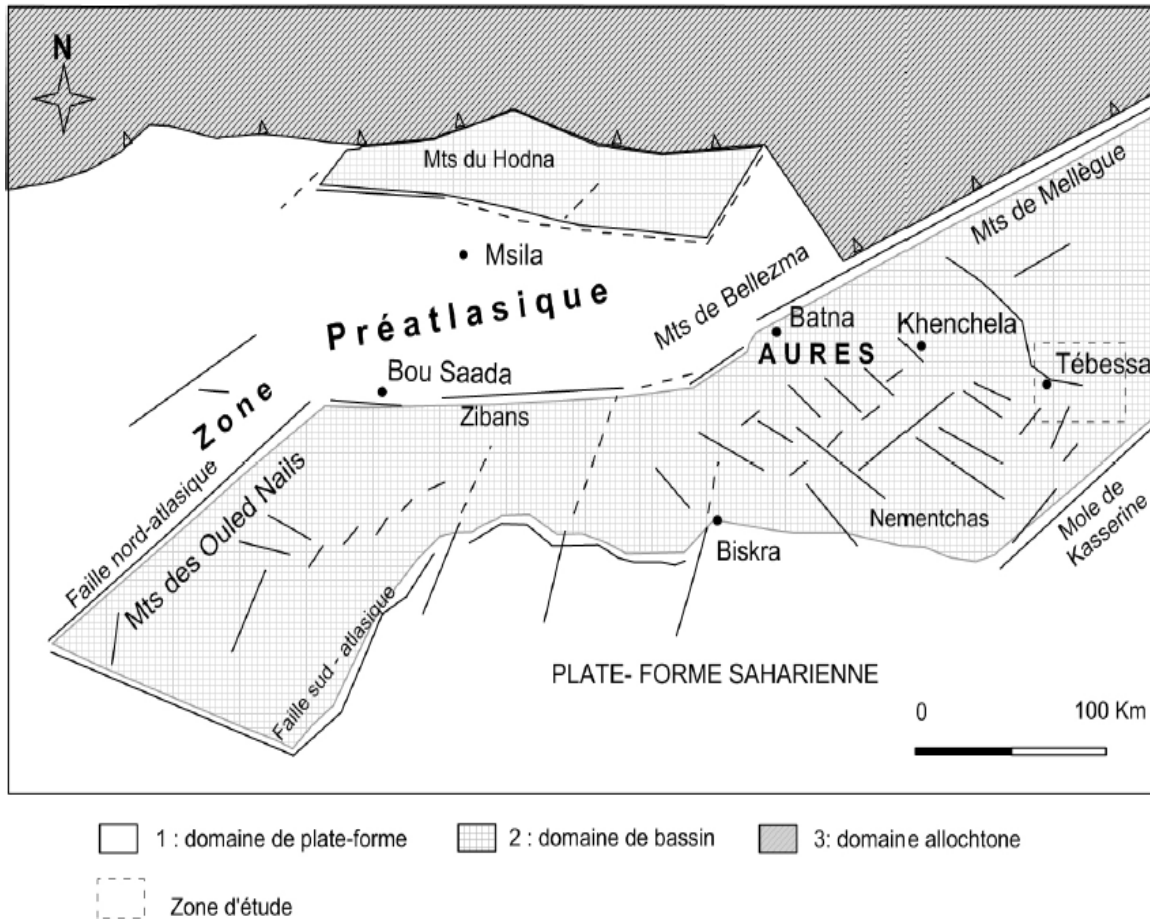
La région de Djebel Onk appartient à l'extrémité orientale de l'Atlas Saharien (Ranchin, 1963-a et 1963-b). La série supérieure de l'Eocène du bassin de Djebel Onk-Gafsa-Métloui est structurée en une suite d'anticlinaux et de synclinaux dissymétriques, généralement faillés dans leurs flancs, d'axe le plus souvent SW-NE et décrochés par des accidents transverses N120° à N140° E.

Les anticlinaux de Djebel Onk, Djemi-Djema et Oued Betita sont localisés à la bordure de la flexure Sud Atlasique qui correspond à une zone d'affrontement entre le territoire atlasique mobile et la plateforme saharienne stable. Plus particulièrement, ils appartiennent à la branche Nord de la flexure, de direction Est-Ouest (Figure 2. 3).

Trois phases tectoniques d'ampleurs très inégales ont marqué de leur empreinte la région considérée. Voir la Figure 2.3.

### **Tectonique synsédimentaire**

Une phase compressive NW-SE, contemporaine à la sédimentation paléogène, s'exprime par des ondulations et des failles synsédimentaires. Cette tectonique précoce induit des lacunes de sédimentation dans la série paléocène-éocène et a conduit à l'édification des dispositifs paléogéographiques en hauts fonds et sillons qui vont contrôler la sédimentation des phosphates. Ces déformations précoces peuvent être liées à la montée diapirique des évaporites triasiques, notamment au Paléocène-Eocène.



**Figure 2. 3** Principaux ensembles géologiques du domaine atlasique oriental (Burollet et Desforges, 1982)

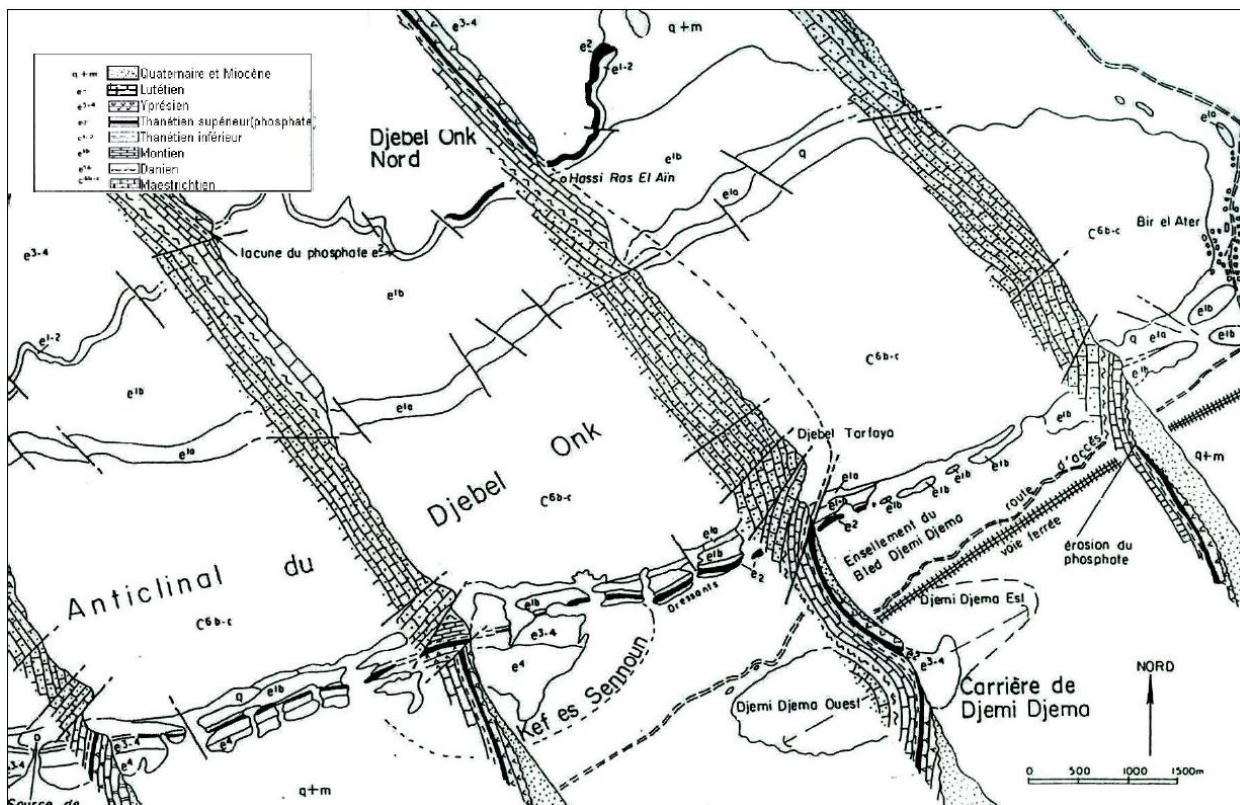
➤ **Tectonique post-éocène moyen et anté-miocène**

Contemporaine à l'émersion de la série au Lutétien supérieur, phase majeure du plissement des Aurès et des déformations distensives transverses (N120° à N150°) induisant un début de déstructuration de la série crétacé supérieur à éocène en petits horsts et grabens allongés suivant la direction N170°E qui vont être affectés par la pénéplatement et l'érosion différentielle anté-miocène. Ces plissements sont, en majorité, antérieurs aux dépôts des sables miocènes. C'est à la faveur de cette phase tectonique qu'apparût l'anticlinal de Djebel Onk (Mezghache et al, 2000).

➤ **Tectonique tardi-miocène, post-burdigalienne, à pliocène-pléistocène**

C'est la phase majeure de plissement de l'Atlas Tunisien. Les plissements de la série crétacée supérieure-paléocène-éocène et miocène, en grandes structures

antiformes et synformes, jouent en horst et grabens dans les structures antérieures; ils forment vers le Sud et sur le flanc inverse des méga-plis de Djebel Onk et Djemi Djema. Cette tectogenèse est responsable de la structure actuelle de la région du Djebel Onk (Figure 2. 4).



**Figure 2. 4** Coupes stratigraphiques et structurales des flancs Nord et Sud du Djebel Onk (Cielensky et al, 1988).

### 2.3.3 Minéralogie et pétrographie des phosphates de Djebel Onk

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux (pseudoolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires, principalement). La granulométrie de ces phosphates appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2 mm) formant les "biophospharénites", plus rarement à celle des rudites (grains supérieurs à 2 mm) formant les "biophospharénorudites". Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 µm) ou bien hétérogènes avec des grains fins et grossiers (allant de 2 à 3 mm); ils sont

lithifiés et cimentés par un ciment argileux, calcitique ou dolomitique, les autres éléments figurés sont rares (grains de quartz et de glauconie essentiellement).

Les diatomées et les radiolaires ont une importance primordiale dans l'élaboration des pseudoolithes phosphatées (Champetier et Joussement, 1979).

Le minerai de phosphate est constitué d'une matière phosphatée et d'une exogangue (Duchatelle, 1975). Les minerais du gisement de Djemi Djema ont montré que :

➤ La matière phosphatée en plus de l'endogangue qui représente 5,3% de la matière phosphatée), est constituée d'une fluorapatite carbonatée et d'un sulfocarbonate fluoré alcalino-terreux parfois hydraté  $[(S,C,O_4)_6 (K, Na, Ca, Mg)F_2 nH_2O]$  ;

➤ L'endogangue est formée d'opale, quartz, illite, eau, matière organique et d'éléments accessoires. Elle contient  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  et  $SiO_2$  en très faible quantité (0.3 % du minerai en moyenne pour chaque élément) ;

L'exogangue est formée de trois types de constituants :

✚ carbonatés : il y a une prédominance de dolomie,

✚ sulfatée : on trouve des traces d'epsomite  $[MgSO_4 \cdot 7H_2O]$

✚ silicatés : représentés par la silice libre telle que le quartz, l'opale ou la silice amorphe ; le feldspath ; l'heulandite, la glauconie et l'illite.

### 2.3.4 Paléogéographie

Au Paléocène supérieur-Eocène inférieur, la région de Djebel Onk appartenait à la partie occidentale du bassin de Gafsa-Metloui-Djebel Onk. Il se différencierait cependant par une subsidence plus marquée, ce qui explique le tonnage énorme de phosphate accumulé, mais aussi les teneurs moyennes en phosphate tricalcique plus faibles que celles enregistrées dans le gisement de Metloui (Ranchin, 1963). L'évolution géologique de la région est comme suit :

#### 2.3.4.1 Période de sédimentation marine

Cette période de sédimentation qui débute à la fin du développement du bassin géosynclinal couvrant l'Afrique du Nord et allant du Maestrichtien à l'Eocène

supérieur. Le Maestrichtien se caractérise par une subsidence lente et une sédimentation calme. A la limite entre le Maestrichtien et le Danien, li est remarqué un changement de faciès, précurseur de mouvements orogéniques mettant fin au cycle de sédimentation géosynclinal. La profondeur du bassin diminue alors d'une manière brusque (Daasamior, 2012).

Au Thanétien inférieur, la profondeur du bassin a de nouveau diminué. Ce qui résulte un apport important de substance argileuse et des sédiments argilo-marneux qui indique une fermeture progressive du domaine de sédimentation et une tendance régressive de régime marin. Par contre, le Thanétien supérieur se caractérise par un apport considérable de sédimentation phosphatée qui témoigne d'une réouverture du domaine sédimentaire et du retour des influences transgressives. A la fin de sédimentation phosphatée principale, une phase régressive se produit à nouveau, elle est matérialisée par des remaniements de phosphate, puis localement par un horizon conglomératique à galets de dolomie formé en milieu marin sans indice d'émersion.

La présence de dolomie est l'indice d'une saturation de l'eau de mer proche des conditions qui permettent le dépôt des faciès à évaporites. Elle souligne le caractère régressif de ces faciès phosphatés (Ranchin, 1963-a).

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

#### **2.3.4.2 Période de sédimentation continentale**

A partir du Lutétien supérieur, les terrains s'émergent. L'Oligocène n'a pas laissé de traces du fait de l'érosion anté-miocène. Alors que le Miocène-Pliocène fut une période d'intense sédimentation continentale marquée par les sables, les argiles et les conglomérats.

Tandis que le Quaternaire se caractérise par les produits d'érosion qui se déposent sur les flancs et les vallées. Ce sont les colluvions, les alluvions et les éboulis de pente.

Des traces d'une glaciation au Pléistocène de courte durée très nette sont bien conservées au Djebel Onk.

### **2.3.5 Géologie locale**

Le gisement de Kef Es Sennoun qui fait partie du bassin minier de Djebel Onk (Tébessa), se présente sous forme d'un massif calcaireux d'une longueur de 20 Km avec une largeur de 3 Km où il culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Il est caractérisé par des ailles dans leurs flancs orientés N80°E (Parian et Cortiel, 1993).

Le secteur de Kef Es Sennoun est situé sur le flanc méridional de l'anticlinal de Djebel. Onk, à environ 9 Km vers le Sud-Sud de la ville de Bir El Ater (Tébessa Sud). Nous présentons ci-dessous brièvement la géologie du gisement ainsi que la description des faciès des minerais de phosphates.

#### **2.3.5.1 Description des faciès**

Toute la succession lithologique de Djebel Onk est rencontrée à Kef Es Sennoun, mais elle se différencie, cependant, par une épaisseur verticale plus importante du faisceau phosphaté. Le Thanétien qui est l'horizon porteur de la minéralisation est bien développé à Kef Es Sennoun, il est subdivisé en deux étages: le Thanétien inférieur et le Thanétien supérieur.

✓ Le Thanétien inférieur est représenté par une série de marnes schistifiées de couleur grise foncé à intercalations irrégulières de calcaire. Un niveau conglomératique à gastéropodes et de minces passées phosphatées sont rencontrés dans la partie inférieure. Dans la partie sommitale, les phosphates sont surmontés par des calcaires et des marnes à gros gastéropodes.

✓ Le Thanétien supérieur est représenté par la couche en cours d'exploitation, il a fait l'objet d'une étude poussée.

Le Thanétien supérieur est représenté par une couche de phosphate de couleur grise, grise foncé ou brune ; souvent rattachée à formation Chouabine (Chabou-Mostfai, 1987). Le gîte de Kef Es Sennoun constitue une table monoclinale à pendage régulier et faible vers le Sud (5 à 10°). Les bressants de Kef Es Sennoun correspondent à

la zone de flexure-faille du flanc inverse de la mégastucture antiforme, ou du flanc Nord de la structure synforme. Les dressant sont allongés N75°E où la couche phosphatée qui affleure est sub-verticale ou fortement inclinée vers le Sud-Est ou le Nord-Sud (Cilensky et Benchernine, 1987). Le faisceau phosphaté du Thanétien supérieur du gisement de Kef Es Sennoun est comme tout le faisceau du phosphate de Djebel Onk, constitué de la superposition de 3 sous-couches (Prian et Cortiel, 1993) voir (Figure 2. 5 et 2. 6).

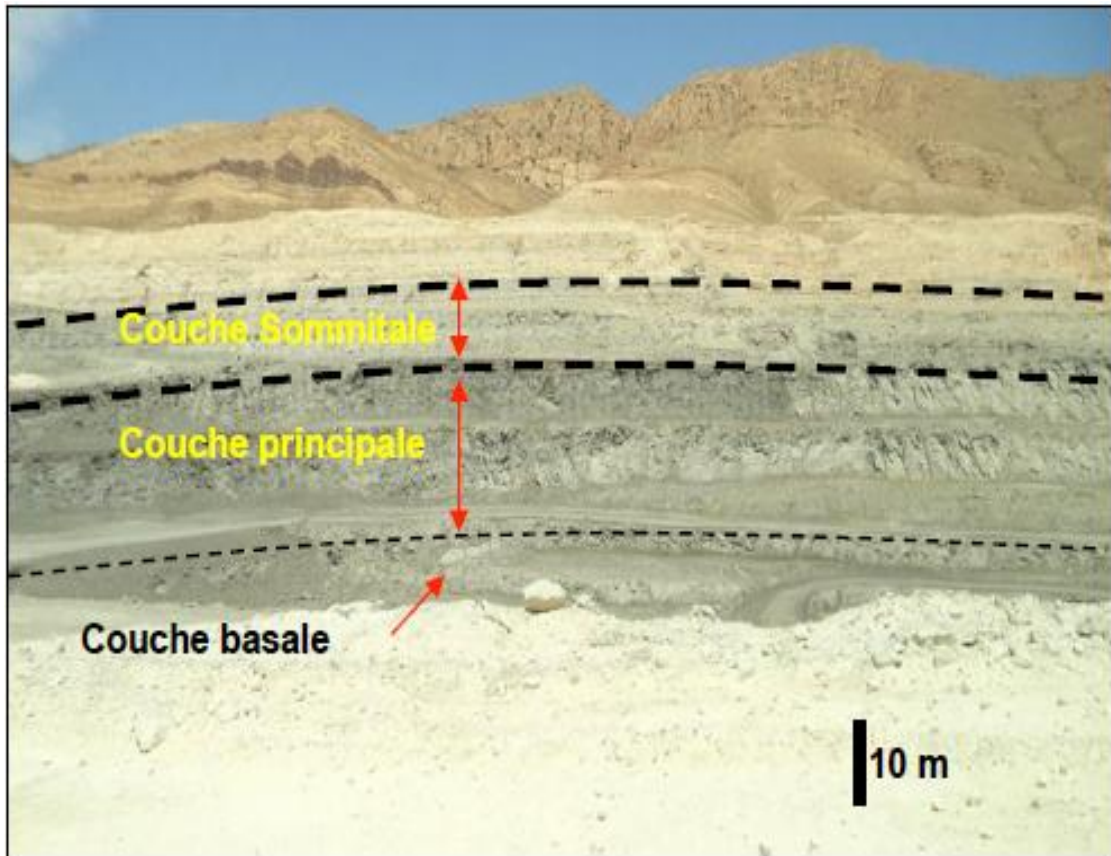
Du bas en haut, les couches sont :

➤ La couche basale :

Cette couche est constituée par deux minces niveaux de minerais phosphatés qui s'intercalent de marnes. Le passage à la couche principale, sus-jacente, peut être marqué par un banc de dolomie grise de 40 cm.

➤ La couche principale :

Cette couche a une épaisseur d'environ 25 à 30 m, elle est constituée par des minerais de phosphates à faibles intercalations des niveaux marno-calcaires et dolomitiques. Cette couche est caractérisée par des teneurs élevées en  $P_2O_5$  qui peuvent dépasser 30 % et par de faibles teneurs en MgO (<5 %). Elle représente l'horizon exploitable dans tous les gîtes de Djebel Onk.

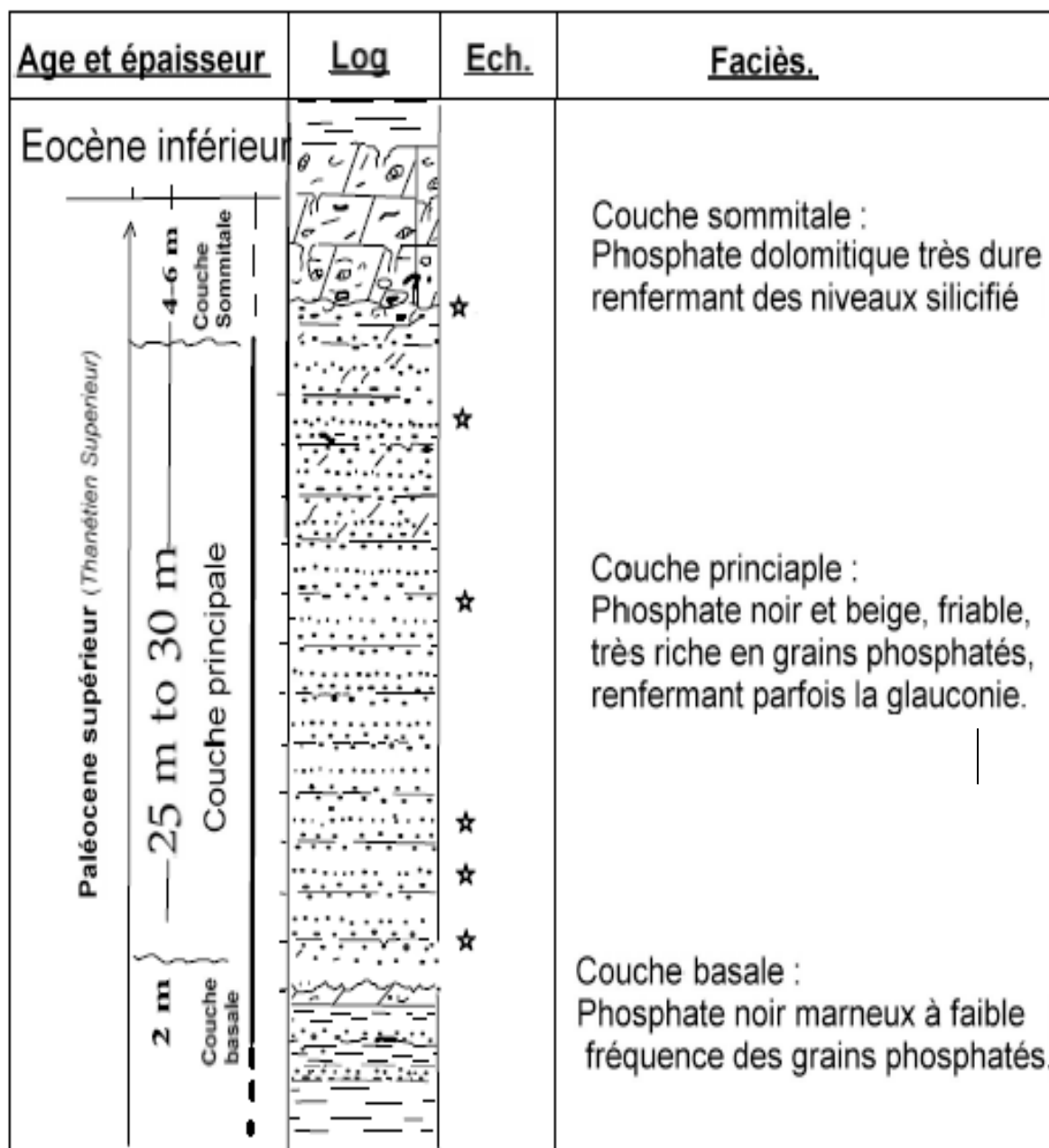


**Figure 2. 5** Gisement de Kef Es Sennoun (Kechiched, 217)

La couche sommitale :

Cette couche de dolomie phosphatée a une épaisseur qui varie de 1 à 10 m, (l'épaisseur moyenne est de 3 m). Elle est caractérisée par une faible teneur en  $P_2O_5$  (< 18 %) et par de fortes teneurs en MgO (6 à 11 %). Les teneurs de  $SiO_2$  peuvent atteindre 6 %.

Les phosphates de cette couche sont très durs, bien cimentés, de couleur grise noire, et à granulométrie hétérogène où les grains sont généralement coprolithiques. Cette couche renferme des niveaux silicifiés au sommet.



**Figure 2. 6** Log lithologique du gisement de kef Es Sennoun (Kechiched, 2017)

## Conclusion

Les minerais de phosphates de Tébessa Sud, représentés par le gisement de Kef Es Sennoun, au niveau du bassin minier de Djebel Onk, sont d'âge Thanétien. Ils se présentent sous forme d'une couche de 30 m d'épaisseur en moyenne, subdivisée en trois sous couches : (1) basale; (2) principale et (3) sommitale. Ce gisement constitue une table monoclinale à pendage régulier vers le Sud (5 à 10°). Les faciès de minerais rencontrés montrent des (1) phosphates noirs à ciment argileux et à glauconie, (2)

beiges à ciment carbonaté, (3) dolomitique et (4) phosphates silicifiés. (Kechiched, 2017)

Généralement, le phosphate se présente sous forme de pellets sur toute la région de Djebel Onk, Le ciment le plus fréquemment rencontré dans les phosphates de l'Atlas Saharien Oriental est carbonaté, Le ciment siliceux, dont l'origine est probablement la présence des radiolaires, est parfois rencontré au niveau du massif de Djebel Onk donnant naissance aux minerais de phosphates silicifiés.

## CHAPITRE 3

### Méthodes de traitement et synthèse des travaux de recherche sur la valorisation du minerai phosphaté

---

#### 3.1 Introduction

Augmenter la teneur de  $P_2O_5$  dans le minerai extrait est l'objectif de la concentration et par conséquent, éliminer les substances nuisibles comme la substance organique et les métaux lourds.

La préparation mécanique, qui commence par le concassage à un ou à plusieurs étages suivi par le broyage et le criblage, représente la première étape du traitement du minerai. Le but des opérations de comminution est de libérer le minéral utile de la gangue. La deuxième étape du traitement du minerai est la séparation des grains du minéral utile de l'exogangue. Les méthodes et les techniques de séparation varient d'un minerai à un autre, en dépendent des paramètres suivants :

- Les propriétés physico-mécaniques du minéral utile et de la gangue.
- Les densités des substances à séparer.
- Les structures et textures des minéraux constituant les minerais à traiter.
- La réactivité des éléments à séparer vis-à-vis de l'eau.

Donc, pour adopter un schéma de concentration du minerai, il faut bien caractériser les composants de ce dernier. Les méthodes de valorisation des minerais phosphatés sont :

- a) La classification granulométrique qui repose sur les grosseurs des grains;
- b) La concentration par gravité;
- c) La concentration physico-chimique (la flottation);
- d) La concentration chimique (par lixiviation);
- e) La concentration (par calcination).

#### 3.2 Séparation dimensionnelle

Le criblage est la séparation d'un ensemble de particules en fonction de leur grosseur et ce, afin d'obtenir des ensemble de particule appelée tranches

granulométriques (fractions granulométriques). Les particules, constituant ces tranches, couvrent un intervalle de grosseur restreint et diminue d'une tranche à une autres. Donc cette technique utilise les différences de friabilité entre les minéraux de phosphate et la gangue associée à la cimentation et la matrice (silice, carbonates et silicates). Dans la plupart des cas, les minéraux phosphatés sont friables tandis que les minéraux de la gangue sont durs et résistants. Lors du concassage, broyage et criblage, la tranche fine contient du phosphate mais un fort pourcentage assez élevé de  $P_2O_5$  est perdu dans la fraction grossière. Le deschlammage peut être pratiqué pour se débarrasser de la fraction très fine qui est riche en argiles. Cette technique de valorisation est utilisée à l'usine de phosphate de Djebel Onk, Algérie. Les équipements de tamisage sont nombreux et variés. Dans cette thèse de doctorat, on présente les équipements les plus fréquemment utilisés : les grizzlys, les trommels, les tamis vibrants et les tamis giratoires.

Lorsqu'une particule solide se meut dans le vide absolu, sa vitesse augmente continuellement en fonction de l'accélération. Par contre, sa vitesse augmente moins vite lorsqu'elle meut dans un fluide visqueux quelconque comme l'air ou l'eau. En effet, la force due à la gravité est opposée par la force due à la friction occasionnée par le mouvement de la particule dans le fluide visqueux. La force due à la friction est proportionnelle à la vitesse de la particule dans le fluide. Quand la force due à la friction a atteint une valeur égale à la force due à la gravité, la vitesse de la particule atteint une valeur constante, appelée vitesse terminale de chute. Cette dernière varie en fonction de la taille de la particule solide, de sa masse volumique et de sa forme, de la viscosité et de la masse volumique du fluide. Le fluide dans lequel baignent les particules est généralement de l'eau; mais, il peut parfois s'agir de l'air.

La classification est employée lorsque qu'il n'est pas rentable, du point de vue économique, d'utiliser le tamisage. Généralement, la classification a pour but de restreindre l'alimentation d'un procédé de concentration à la gamme de tailles des particules qui est appropriée

La technique de valorisation par attrition est utilisée lorsque les principaux minéraux de la gangue sont des argiles. Les argiles sont caractérisées par la grosseur fine de ces grains et leur faible liaison avec les pellets phosphatés, elles pourraient être

facilement éliminées par attrition dans l'eau et le déschlammage dans les hydrocyclones ou au niveau des ateliers de dépolvoisiéragé. (Kelly et Spottishwood, 1982).

Les hydrocyclones ont pour but l'élimination des argiles et des particules fines. L'hydrocyclone est alimenté tangentiellément. Les particules les plus denses et plus lourdes suivent, dans leur mouvement en spirale, la paroi du cyclone elles seront déchargées par la base de sous-verse dont l'ouverture est réglable. Les particules fines se déplacent sur les spirales de rayons plus petits qui sont entraînées par le courant du liquide en haut vers l'orifice de sur-verse: débordement. La sur-verse des hydrocyclones se dirige vers les épaisseurs où se fait la récupération de l'eau et la décantation de la boue. La sous-verse (phosphate) se dirige vers les essoreuses où se fait l'égouttage du produit (diminution de l'humidité).

Le principe d'un atelier de dépolvoisiéragé, pour l'enrichissement du produit issu de la préparation mécanique, est le traitement par voie physico-mécanique notamment

- Séchage : dans des fours à lits fluidisés pour ramener l'humidité de 9% à 1%;
- Broyage à impact : pour libérer la matière apatitique;
- Sélection pneumatique : pour éliminer les fines pauvres en TPL;
- Criblage par cribles à résonance : pour éliminer la fraction grossière pauvre en TPL.

Cette technique d'attrition est également utilisée lorsque les minéraux de la gangue associée sont principalement de la silice grossière ou copeaux de silex. Dans ce cas, les phosphorites sont collectées par voie humide et souvent par criblage humide comme dans le cas du complexe de traitement en Floride (*Richard and Farlin 1992*).

### **3.3 Valorisation par la séparation gravimétrique**

Les équipements de concentration gravimétrique utilisent la différence de masse volumique entre les matériaux pour accomplir la séparation grâce à l'action combinée de la gravité et les différentes forces. En réalité, la séparation est aussi affectée par le volume et la forme des particules comme dans le cas de la classification. Les effets de ces deux facteurs limitent la gamme de tailles de particules qui composent l'alimentation de ces équipements par tamisage ou classification.

Le principe de cette méthode de valorisation est défini comme la séparation d'un ensemble de particules en fonction de leur taille sur le principe des vitesses terminales de chute différentes. La concentration gravimétrique sépare alors les particules en fonction de la masse volumique et s'applique en fonction de la différence des masses volumiques des matériaux. En effet, il est possible d'estimer l'applicabilité d'une telle approche à l'aide de la formule suivante:

$$\text{Critère de Taggart} = \frac{\rho_H - \rho_M}{\rho_L - \rho_M}$$

où

- $\rho_H$  la masse volumique de la phase solide lourde,
- $\rho_M$  la masse volumique de la phase solide légère;
- $\rho_L$  la masse volumique du liquide;

L'eau constitue habituellement le liquide dans lequel baignent les particules. La valeur du critère de concentration indique l'applicabilité de la concentration gravimétrique en fonction de la taille des particules. Voir Tableau 3. 1

Tableau 3. 1 Critère de concentration gravimétrique en fonction de la taille des particules (Weiss, 1985)

Critère	Applicabilité
> 2,5	Séparation facile pour les particules de 200 mailles et plus
2,5-1,75	Séparation efficace jusqu'à 100 mailles
1,75-1,50	Séparation possible mais difficile jusqu'à 10 mailles
1,50 à 1,25	Séparation possible mais difficile jusqu'à ¼ de pouce
< 1,25	Séparation presque impossible

La valorisation du minerai phosphaté par cette méthode est utilisée pour des minerais riches et friables où le taux de l'exogangue sableux est généralement faible, avec des grains grossiers. L'étape de lavage et de déschlammage doit être réalisée avant d'effectuer la séparation gravimétrique. Dans le cas général, cette méthode d'enrichissement est effectuée conjointement avec la valorisation par flottation (Negm, et al 2002).

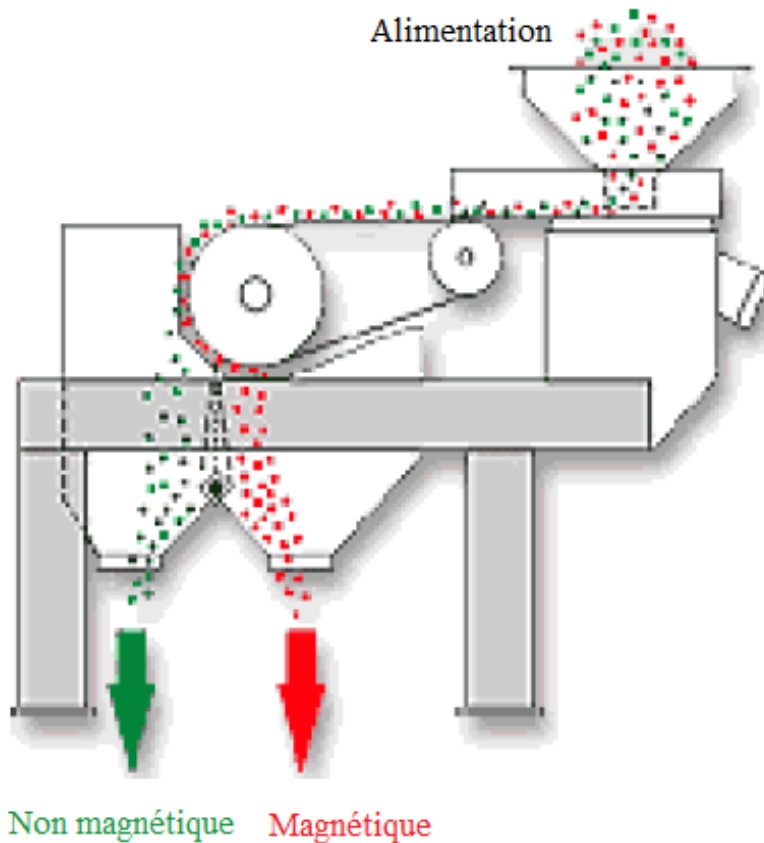
### **3.4 Valorisation par séparation électrostatique**

La séparation électrostatique tire profit de la différence de conductivité électrique qui existe entre les matériaux afin d'accomplir leur séparation. Cette technique s'applique à un nombre relativement restreint de minéraux tels que le rutile, l'ilménite, le zircon, l'étain, les phosphates et certains sels. Elle peut aussi s'appliquer pour la séparation de particules métalliques dans le sable.

En combinaison avec l'attrition, le deschlammage et la séparation par gravité, la technique de séparation électrostatique est pratiquée avec succès dans la valorisation des minerais de phosphaté par l'élimination de la silice et / ou les carbonates. Cette technique est pratiquement utilisée dans la plupart du temps à l'échelle de laboratoire. Cependant, la faible productivité des séparateurs électrostatiques limite leur utilisation pour la production à grande échelle. La séparation électrostatique est utilisée pour concentrer les minerais de phosphate de types différents. Les exemples ci-après sont des minerais traités par la technique de la séparation électrostatique:

### **3.5 Valorisation par séparation magnétique**

Cette méthode de concentration est utilisée lorsque l'un des principaux constituants de la gangue possède une forte susceptibilité magnétique. Le choix d'un séparateur est guidé par des critères communs aux différents types de traitement, mais également par les propriétés magnétiques des minéraux (Figure 3. 1). Le principe de cette méthode repose sur les propriétés magnétiques du minerai. La Figure 3. 2 montre que quand un aimant est placé à proximité d'un groupe mixte de billes en fer et de billes en céramique, la plupart des boules de fer s'attirent par elle, mais la plupart des billes en céramique ne s'attirent pas. Par ce principe, les différentes particules minérales peuvent être séparées par des séparateurs magnétiques. Ici, la force magnétique et la gravité sont les deux forces concurrentes. Si la force magnétique agissant sur une particule est plus forte que la force de gravité, la particule se déplace vers l'aimant.



**Figure 3. 1** Schéma d'un séparateur magnétique

La force magnétique agissant sur une particule peut être calculée en utilisant la formule suivante:

$$f_m = m \cdot \chi_0 \cdot \mu_0 \cdot H \cdot \text{grad}(H) \quad (1)$$

Où

$f_m$ : force magnétique agissant sur une particule (Newton)

$m$ : masse de la particule (kg),

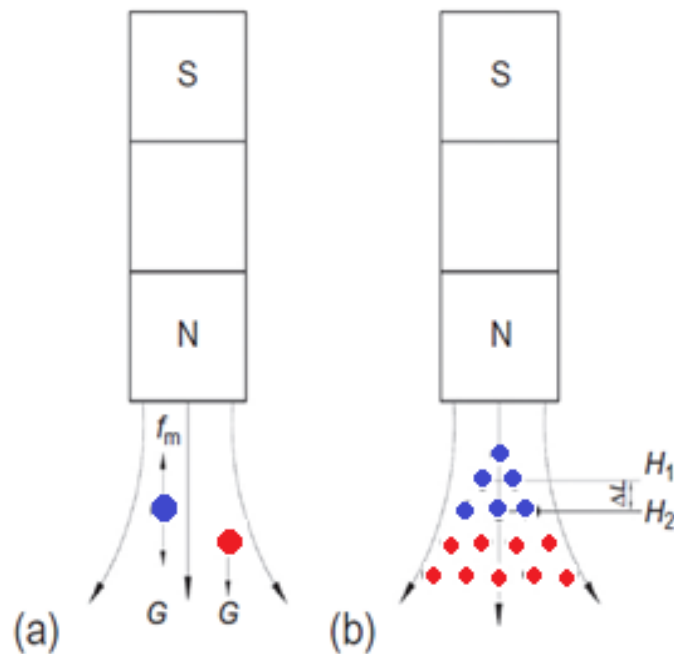
$\chi_0$ : susceptibilité magnétique de la particule ( $\text{m}^3 / \text{kg}$ ),

$\mu_0$ : perméabilité du vide,

$H$ : intensité de champ magnétique (A/m)

La formule (1), montre que la force magnétique est proportionnelle à quatre facteurs principaux, à savoir la masse de la particule, la susceptibilité magnétique de la particule, l'intensité de gradient et le champ magnétique.

Dans une séparation magnétique, la masse et la susceptibilité magnétique de la particule sont fixées, seule l'intensité de champ magnétique ou le gradient peuvent être modifiés pour modifier la force magnétique.



**Figure 3.2** Séparation magnétique entre billes en acier et billes en céramique

● billes en acier ; ● billes en céramique ; S pôle Sud de l'aimant N, pôle Nord de l'aimant;  $F_m$  : force magnétique, G : gravité ; H : intensité du champ magnétique.

C'est pourquoi, il est extrêmement important de créer un champ magnétique de haute intensité et un gradient très élevé pour concentrer avec profit les minerais de fer oxydé.

### **Susceptibilités magnétiques des minéraux ferromagnétiques :**

Les différents minéraux de la croûtes terrestre possèdent des propriétés magnétiques différentes allant de fortement magnétique, faiblement magnétique, zéro magnétique, à antimagnétique. Les propriétés magnétiques peuvent être exprimées par la notion de susceptibilités magnétiques. Donc la susceptibilité magnétique d'un minéral peut être mesurée en comparant le gain de poids dans un champ magnétique de n'importe qu'el minéral avec un minéral standard de susceptibilité magnétique connue. Le tableau ci-dessous présente les valeurs de susceptibilité magnétique de certains minéraux voir tableau 3. 2.

Les séparateurs magnétiques sont utilisés comme l'une des étapes du schéma de traitement pour éliminer les composants magnétiques. Cela est principalement utilisé dans l'enrichissement des phosphates ignés. Néanmoins, cette technique de séparation a été utilisée pour la concentration des minerais de phosphaté sédimentaires

**Tableau 3. 2** Susceptibilité magnétique du minerais de fer et des minéraux associés (Gill, 1991).

Mineral	Magnetic susceptibility ( $10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	Molecule
Magnetite	625–1156	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Martite	6.2–13.5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Hematite	0.6–2.16	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Specularite	3.7	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Limonite	0.31–1.0	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$
Siderite	0.7–1.5	$\text{FeCO}_2$
Ilmenite	0.34–5	$\text{FeTiO}_3$
Quartz	0.0025–0.126	$\text{SiO}_2$
Feldspar	0.063	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8, \text{Na AlSi}_3\text{O}_8$
Calcite	0.0038	$\text{CaCO}_3$
Spodumene	0.82	$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Chlorite	0.38–1.13	$(\text{Mg, Fe})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Garnet	0.79–2	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Biotite	0.5–6.5	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH, Fe})_2$
Olivine	0.17	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SO}_4$
Pyrite	0.34	$\text{FeS}_2$
Apatite	0.007–0.142	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Les séparateurs magnétiques sont variés ils sont présentés comme suit :

- Séparateurs magnétiques à faible intensité :
- Séparateurs magnétiques permanent Tambour.
- Séparateurs magnétiques à colonne.
- Epaisseur magnétiques.
- Disques magnétiques scavenger.
- Séparateurs magnétiques à haute intensité et haut gradient :
- Séparateurs magnétiques par voie humide à haute intensité de Jones
- Séparateurs magnétiques de Slon avec Anneau à vertical.

### 3.6 Séparation chimique (lixiviation)

Les minerais phosphatés sont des ressources vitales non renouvelables ils entrent comme composants essentiels dans la production des engrais et des produits

chimiques à base de phosphore. Ils sont ni substituables ni recyclables, par conséquent, la demande totale en phosphate peut être satisfaite fournie par l'exploitation minière, la valorisation et le traitement chimique des ressources. Les gisements de phosphate peuvent être divisés en trois grands groupes, en fonction de leur origine:

- 1 - dépôts sédiments marins
- 2 - dépôts ignées et métamorphiques
- 3 - dépôts biogénétiques

Il convient de noter que la majeure partie du phosphate mondiale sont des gisements d'origines sédimentaires. (Becker, 1989).

Pour satisfaire les exigences de l'industrie, le minerai phosphaté nécessite un traitement pour réduire la teneur en minéraux de gangue tels que les carbonates, les silicates, le feldspath, le mica, la calcite, la dolomite et les argiles.

Le minerai de phosphate sédimentaire ou igné marchands ont généralement des teneurs de 28-36 % et 35-39 % de  $P_2O_5$  respectivement. Le minerai ne devrait pas contenir plus de 8% de carbonates pour être économiquement rentable (Abouzeid, 2008).

Une valorisation efficace peut être conduite par divers procédés, en fonction de la maille de libération de phosphate et les minéraux composant la gangue et d'autres propriétés du minerai. Les différents procédés de valorisation sont le criblage, lavage, la séparation par les moyens lourds (la torréfaction, la calcination, le lessivage et la flottation). Par exemple, le broyage et le dépistage sont utilisés pour éliminer la matière siliceuse dure grossière, l'attrition suivie par le lavage et le déschlammage sont utilisés pour extraire la fraction fine argileuse. Si la silice est la principale gangue, la flottation est le traitement adéquat pour le minerai de phosphate.

La présence des carbonates libres dans les minerais phosphatés exige souvent l'ajout d'un acide (acide sulfurique) lors de la fabrication de l'acide phosphorique et des superphosphates par la voie humide. En outre, il s'y produit le dioxyde de carbone lors de l'ajout et une mousse composée des fines de gypse se cristallisent et ferme les mailles des filtres.

Cette méthode de valorisation présente les avantages et les inconvénients suivants (Gharabaghi et *al*, 2010):

#### **Les avantages**

- 1) La sélectivité est très élevée.
- 2) Les installations de traitement avec emploi des acides organiques ont des coûts d'investissement bas ;
- 3) La méthode a peu d'impact sur l'environnement ;
- 4) Le lessivage n'affecte pas les minéraux d'apatite ;
- 5) L'élimination complète des carbonates de la gangue ;
- 6) Les acides organiques peuvent être recyclés ;
- 7) La consommation de l'eau est la même que celle lors du traitement conventionnel ;
- 8) Le produit final présente une bonne qualité et une pureté élevée ;
- 9) Les sels des acides organiques sont solubles dans l'eau et facilement filtrés.

#### **Les inconvénients:**

- 1) L'aspect économique n'est pas bien étudié;
- 2) Le prix des acides organiques est très élevé.

### **3.7 Valorisation par traitement thermique (calcination):**

Plus de 10% du marché mondial du phosphate commercialisable est valorisé par calcination. D'habitude, le traitement thermique des minerais phosphatés consiste à chauffer le minerai à une certaine température afin de décomposer le  $\text{CaCO}_3$ , et  $\text{MgCO}_3$  à  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CO}_2$  gazeux et ce, pour obtenir un produit avec des propriétés spécifiques. Les principaux objectifs du traitement thermique du minerai sont:

- a)** Préchauffage jusqu'à 120-150 ° C pour l'élimination de l'eau (Séchage) ;
- b)** Chauffage jusqu'à 650-750 ° C pour se débarrasser de la matière organique (calcination) ;
- c)** chauffer jusqu'à 850-1000 °C pour la dissociation des carbonates (calcination) ;
- d)** chauffage jusqu'à 1350°C pour la défluorisation ;

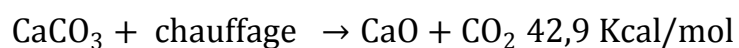
Le séchage est une étape commune au traitement par voie humide des phosphates et à la calcination. Presque tous les processus de traitement thermique sont précédés par la

préparation mécanique du minerai (tels que: le concassage, le broyage et le criblage pour libérer le minéral utile), la classification et éventuellement la flottation, pour éliminer une partie des impuretés.

La calcination d'un minerai phosphaté est nécessaire pour obtenir un produit de phosphate approprié pour la production d'acide phosphorique vert clair, qui est à son tour adapté pour la fabrication de comestible d'acide phosphorique ultra pur etc. l'acide phosphorique ultra pur obtenu est utilisé dans la préparation de réactifs chimiques purs des aliments du bétail, des boissons gazeuses et d'autres préparations pharmaceutiques.

Il existe deux types de procédés de calcination : le premier procédé est utilisé pour la valorisation des minerais organiques. Dans ce cas, le minerai est chauffé jusqu'à à 650-750° C pour brûler la matière organique et en même temps pour oxyder le carbone résiduel. Dans ce cas, des réactions exothermiques (à la suite de la combustion de la matière organique et du carbone résiduel oxydant) ont lieu à ce niveau de température, et le deuxième type de calcination des minerais phosphatés est effectué lors de la décomposition thermique des carbonates. La température de calcination dans ce cas varie entre 850 et 1000 ° C (Bandy, 2006).

La décomposition des carbonates est une réaction fortement endothermique qui exige une grande consommation d'énergie. La réaction générale de cette décomposition est :



Pour illustrer cette technique de valorisation on peut décrire la chaîne de calcination qui se trouve au niveau du complexe de Djebel Onk.

### **3.8 Traitement par flottation**

Le procédé de flottation est très ancien puisqu'il a été appliqué dans l'industrie minière depuis le XIXème siècle. L'huile est utilisée au début du XXème siècle comme collecteur pour séparer certains minéraux (ex. sulfite) de la gangue. Plus tard la flottation a été utilisée dans le traitement des eaux pour récupérer des substances de densité inférieure à celle de l'eau (ex. huile, fibres de papier). À partir des années 1960, la flottation a été employée comme un procédé alternatif à la sédimentation dans

le traitement d'eaux potables et usées et pour traiter des eaux peu turbides, colorées et concentrées en algues ou acides fulviques. Actuellement, la flottation est également utilisée de manière intensive pour l'épaississement des boues et le traitement des minerais carbonatés, kaoliniques etc.

### 3.8.1 Flottation des minerais de phosphates siliceux

Le traitement des minerais de phosphate silicatés par flottation est très recommandé, parce que c'est la méthode la plus rentable pour séparer le sable et d'autres impuretés contenues dans le minerai (Al-Fariss et al, 1992). D'après (Abouzeid et al 2008.) deux types de flottation peuvent être employés: la flottation ionique et la flottation de précipité.

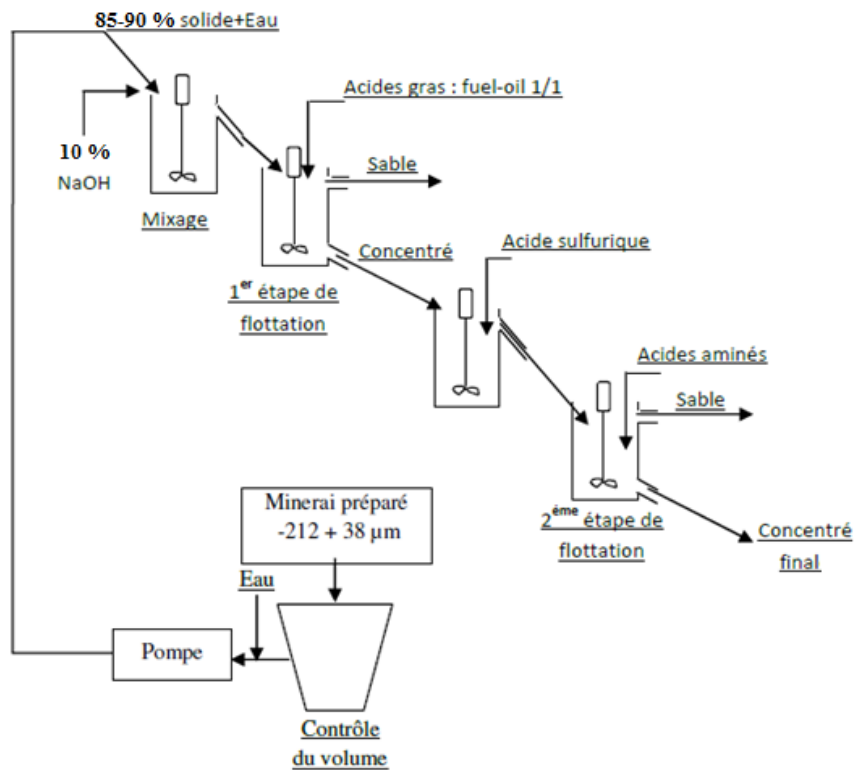
➤ -La flottation ionique : dans ce type de flottation un agent tensioactif est ajouté à la pulpe pour créer un composé soluble ou sous forme de précipité. L'aération de la pulpe est assurée par l'injection de l'air comprimé, ce dernier traverse la cellule de flottation de bas en haut. La substance hydrophobe sous l'effet du collecteur, s'adsorbe aux bulles d'air, ces dernières entraînent le minéral à séparer à la surface et forme une mousse minéralisée (concentré).

➤ Dans la flottation de précipité, l'ion à séparer est d'abord précipité par un agent de précipitation inorganique ou organique non tensioactif. Le précipité obtenu est hydrophile.

Généralement, avant la flottation, le minerai doit être préparé ; cette étape est appelée étape de conditionnement qui précède la chaîne de flottation. Le minerai doit être lavé et deschlammé (au moins à 38 µm). La fraction deschlammée doit être criblée et répartie en deux fractions : une fraction fine (-212 +38) µm et une fraction grossière (+212°µm). La fraction fine du minerai déjà lavée, est habituellement traitée dans des circuits séparés (Figure 3. 3). Deux étapes de flottation sont utilisées dans ces circuits où l'alimentation est généralement soumise à une flottation acide (les acides gras et le fuel-oil sont utilisés comme des collecteurs) pour séparer les phosphates du sable. Le concentré est "brossé" par l'acide sulfurique pour enlever les acides gras et le fuel.

Le produit brossé est soumis à une flottation de nettoyage où les acides aminés sont utilisés comme des collecteurs pour flotter le sable. Cette étape de flottation est sensible aux impuretés contenues dans l'eau, l'eau fraîche doit être utilisée au lieu d'eau recyclée; le circuit des acides gras utilise l'eau recyclée des bassins de décantation des argiles.

La flottation de la fraction fine des phosphates présente très peu de difficultés et la récupération dépasse 90%. Elle est généralement atteinte en utilisant des cellules mécaniques conventionnelles. D'autre part, la récupération de la fraction grossière du phosphate est difficile et la flottation elle-même donne seulement une récupération égale ou inférieure à 60 %. Dans le passé, les broyeurs à marteaux ont été utilisés pour la réduction de la dimension de la fraction grossière. Cependant, à cause du coût élevé de l'entretien et la perte du phosphate sous forme de fines, l'usage de ces broyeurs a été abandonné. En outre, l'industrie emploie d'autres approches pour éviter le problème de basse flottabilité des particules grossières. Par exemple, l'usage d'appareils gravitationnels tels que les spirales, les tables, les laveurs à haute pression d'eau et les convoyeurs à bande été modifié pour exécuter une "flottation de précipité" de la pulpe obtenue. Bien qu'un succès mitigé soit obtenu avec cette approche qui doit être amélioré par flottation de purification. De plus, quelques-unes de ces chaînes exigent un entretien excessif; avec une capacité basse ou avec des coûts élevés de fonctionnement. Donc, la performance est moins satisfaisante, et dans certains cas d'usage, elle est irrégulière. Les basses flottabilités des particules grossières pourraient être due au poids supplémentaire par unité de surface (habituellement sous les conditions de forte turbulence) et alors à transférer dans la couche de la mousse. Les facteurs tels que la densité du matériau, la turbulence, la stabilité et la hauteur de la couche de la mousse, la ténacité de l'attachement de la particule-bulle, la profondeur de la colonne d'eau, la viscosité de la couche de l'écume, et d'autres variables peuvent influencer la qualité du résultat de la flottabilité de particules grossières. La baisse de la consommation des réactifs peut être attribuée à la fraction fine dans l'alimentation de la chaîne de flottation quand le déschlammage est fait à 38  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3. 3** Schéma proposé pour l'enrichissement d'un minerai argileux siliceux par flottation (Abouzeit, A. D. 2008)

### 3.8.2 Flottation des minerais de phosphates à exogangue carbonatée

L'enrichissement des minerais phosphatés à exogangue carbonatée, contenant la calcite et la dolomite, par le processus de flottation, est délicat à cause des ressemblances entre les propriétés physiques de l'apatite et des carbonates comme la densité, la taille et la forme des particules ainsi que la ressemblance des propriétés physico-chimiques des surfaces (Elgillani et Abouzeid, 1993). Cette méthode de flottation implique une flottation inverse, qui emporte les minéraux carbonatés dans l'écume, en utilisant des collecteurs savonniers, pendant que les minéraux de l'apatite sont déprimés par un dépresseur dont le minerai concentré du phosphate soit récupéré en sous-verse.

Plusieurs réactifs sont utilisés dans la flottation des minerais carbonatés (Zhang et al, 2016, Elgillani et Abouzeid, 1993 ; Abdel-Khalek, 2000). Il s'agit de l'acide fluosilicique, les borates de sodium, l'acide lactique, biphosphate de sodium, l'acide phosphorique, l'acide oxalique ( $H_2C_2O_4$ ), le dihydrogène de phosphate de

potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), l'acide sulfurique et l'acide ascorbique pour déprimer les minéraux phosphatés.

Dans un système de flottation constitué de l'apatite/carbonates/eau, les ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{HPO}_4^{-2}$  seront formés. Les ions libres  $\text{Ca}^{2+}$  favorisent la formation de  $\text{CaHPO}_4$  (Sumasundaran et Zhang, 1999). La flottation sélective des carbonates à partir des phosphates dans un milieu (environnement) acide, peut être augmentée par la minimisation des ions libres de  $\text{Ca}^{2+}$  et l'augmentation des ions de  $\text{HPO}_4^{-2}$  dans le système (Abdel-Khalek, 2000). Quand le pH de la pulpe est conservé constant, l'ajout des sels (ou des acides) phosphatés augmente la concentration de  $\text{CaHPO}_4$ . Les ions de calcium libre provenant des minéraux carbonatés font précipiter une partie des ions phosphatés ajoutés dans le système, ce qui va diminuer la concentration de  $\text{CaHPO}_4$  (Elgillani et Abouzeid, 1993 ; Elgillani, 1992 ; Abouzeid et *al.* 2009) ont montré que l'ajout de l'acide oxalique ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) fait précipiter la plus grande partie du calcium dissout à partir des minéraux carbonatés. Le taux de précipitation dépend de la concentration des ions d'oxalate et de calcium en même temps. La précipitation du calcium dissout par les ions d'oxalate, laisse la plus grande partie de phosphate ajouté ( $\text{HPO}_4^{-2}$ ) disponible pour réagir avec l'apatite, ce qui donne une meilleure dépression de phosphate.

L'efficacité de flottation est influencée aussi par la taille des grains. (Wilson et Ellis 1984) ont montré que la flottation d'un minerai carbonaté peut être efficace seulement si les grains phosphatés peuvent être largement libérés de la gangue dans une dimension relativement grossière. Dans le cas des minerais compacts, la libération est seulement complète si elle est accomplie avec un broyage extrêmement fin. Cependant, le produit partiellement libéré doit être utilisé en flottation pour éviter une perte due à la sélectivité résultant de broyage fin. Sous de telles conditions, les hautes concentrations ne seront pas atteintes. Ce type de minerai, broyé et criblé peut être enrichi seulement s'il y a une friabilité différentielle entre phosphates et carbonates. Cependant, la récupération dans ce cas peut être basse. (Hignett et al. 1977) ont signalé "pour que la flottation soit avantageuse, il faut l'appliquer pour des minerais qui contiennent des minéraux carbonatés bien cristallisés". Quand le minerai contient des carbonates tendres, les résultats de la flottation seront moins satisfaisants. C'est le cas

pour les minerais de Djebel. Onk où les cristaux des carbonates sont assez petits. Dans un tel cas, les phosphates ne seront libérés par broyage qu'à une réduction trop fine pour la flottation.

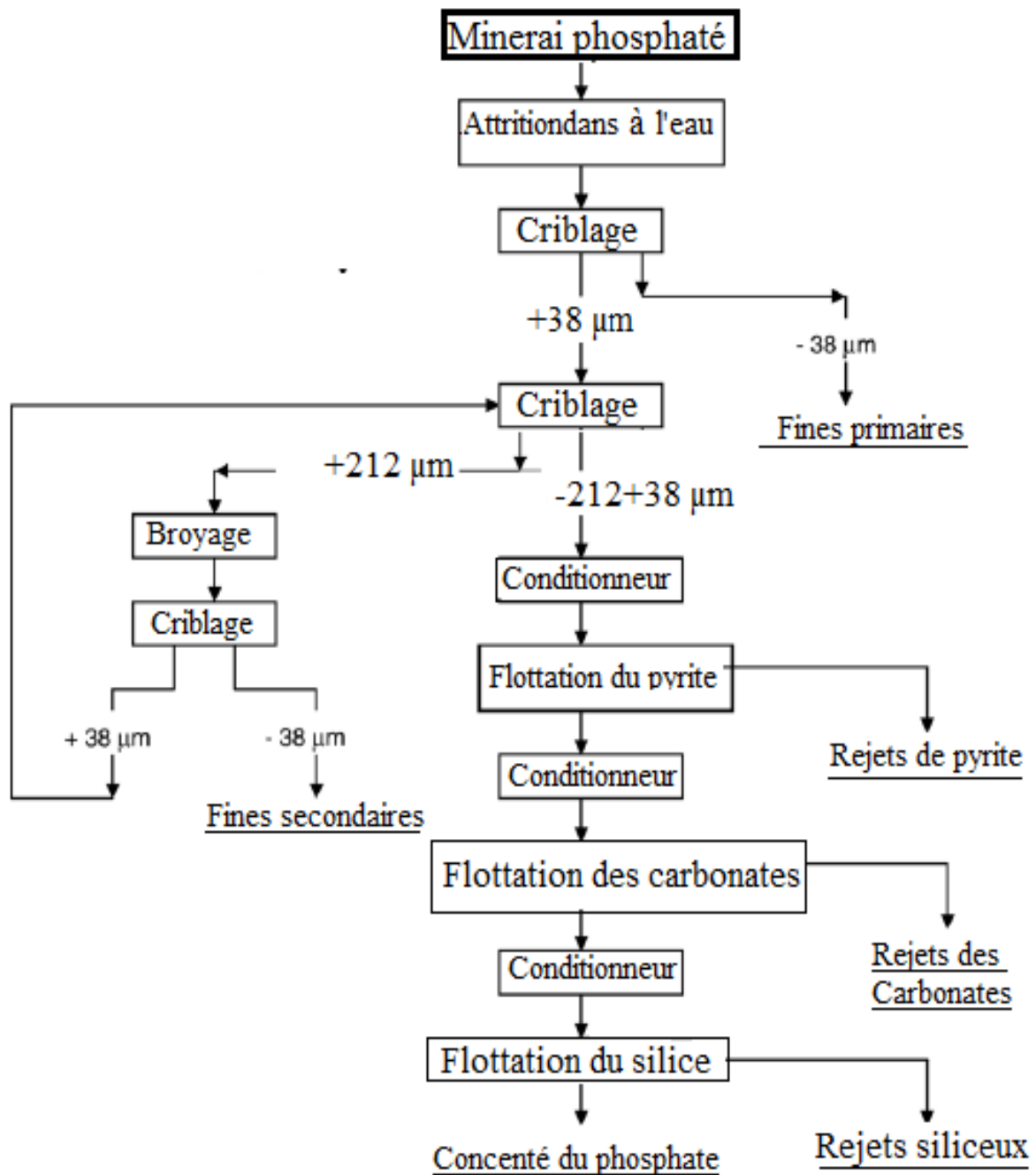
Des recherches étudiant les détails du mécanisme d'interaction entre les ions dans la phase liquide et les surfaces solides indiquent des difficultés dues à la présence d'impuretés.

Un faible taux d'impuretés dans le minerai a un effet marquant sur les propriétés de la surface de la calcite et de l'apatite et aussi sur les réactions ioniques dans la phase liquide.

Le modèle thermodynamique, pour la flottation d'un minerai carbonaté dans un milieu acide mis au point par (Elgillani et Abouzeid, 1993) montre que :

- 1) La dépression de l'apatite est probablement en rapport avec son instabilité dans le milieu acide;
- 2) La concentration du complexe calcium/phosphate augmente avec la diminution du pH ;
- 3) L'effet nuisible de  $\text{Ca}^{2+}$ , dérivé des carbonates, sur la flottation de minéraux de l'apatite est principalement dû à son effet sur la stabilisation d'apatites ;
- 4) L'addition de sulfate ou ions de l'oxalate peut aider à diminuer le  $\text{Ca}^{2+}$  dans le système carbonate/apatite en se précipitant sous forme de sels du calcium ;
- 5) L'addition des sels solubles de phosphate diminue la stabilité de l'apatite, et le maintenu déprimé ;
- 6) Dans le cas de l'utilisation des solutions de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , la priorité des minéraux du phosphate déprimants a suivi l'ordre:  $\text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Un minerai carbonaté peut être traité par un schéma comprenant les étapes de broyage et de déschlammage avec deux circuits de flottation, un circuit pour la fraction fine (+30-150  $\mu\text{m}$ ) et un autre circuit pour la fraction grossière (+0,15 mm -2 mm).



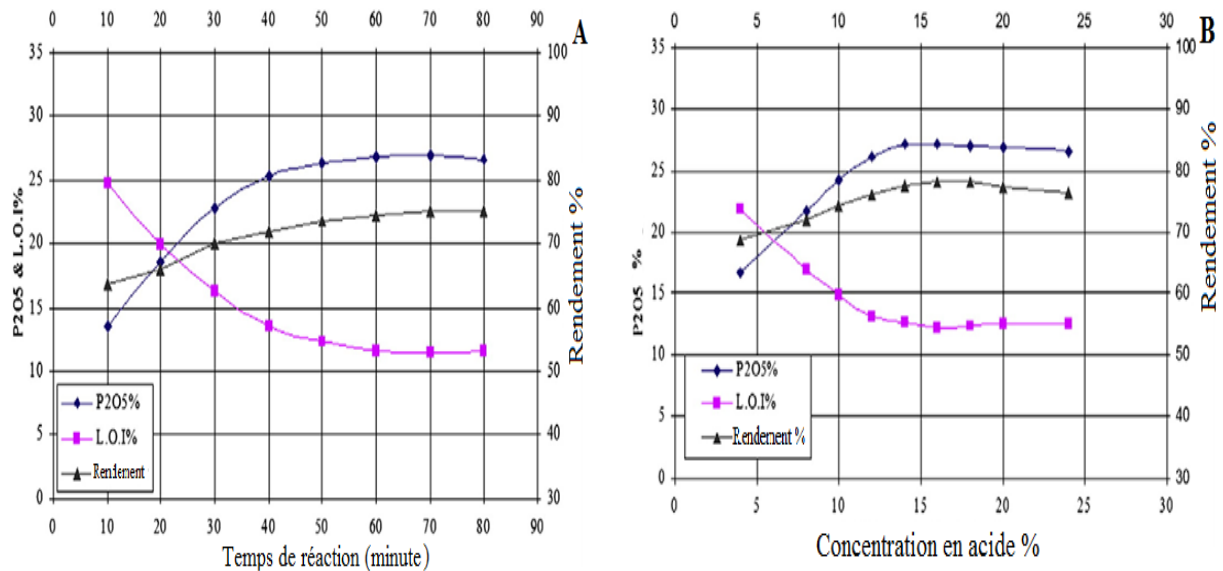
**Figure 3. 4** Schéma proposé pour l'enrichissement d'un minerai carbonaté siliceux par flottation.

### 3.9 Synthèse des travaux de recherche sur la valorisation de minerai phosphaté

Depuis les années quarante, la séparation des phosphates de sa gangue suscite un engouement important dans le domaine de l'industrie minérale. Différentes techniques et procédés ont été adoptés pour aboutir à des taux de récupérations maximums et avoir des concentrés phosphatés de bonne qualité.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la valorisation des minerais phosphatés par les différentes méthodes à savoir: la séparation dimensionnelle; la concentration par gravité; la concentration chimique; la concentration thermique; la concentration physico-chimique;

(Gharabaghi et al, 2010) ont présenté un travail complet sur la valorisation du phosphate du gisement sédimentaire de "Montagne Lar" dans le Sud-Ouest de l'Iran. Le procédé de valorisation utilisé est la lixiviation sélective par l'acide acétique. Le minerai traité est une roche phosphatée à faible teneur en calcaire. Ces chercheurs ont constaté que la vitesse de lixiviation du carbonate augmentait avec l'augmentation de la concentration en acide, de la température et du temps de réaction et avec la diminution de la densité de la pulpe



**Figure 3. 5** Influence du temps et de la concentration sur la lixiviation (Gharabaghi, 2010)

**A-** Effet du temps de la réaction **B-** Effet de la concentration de l'acide

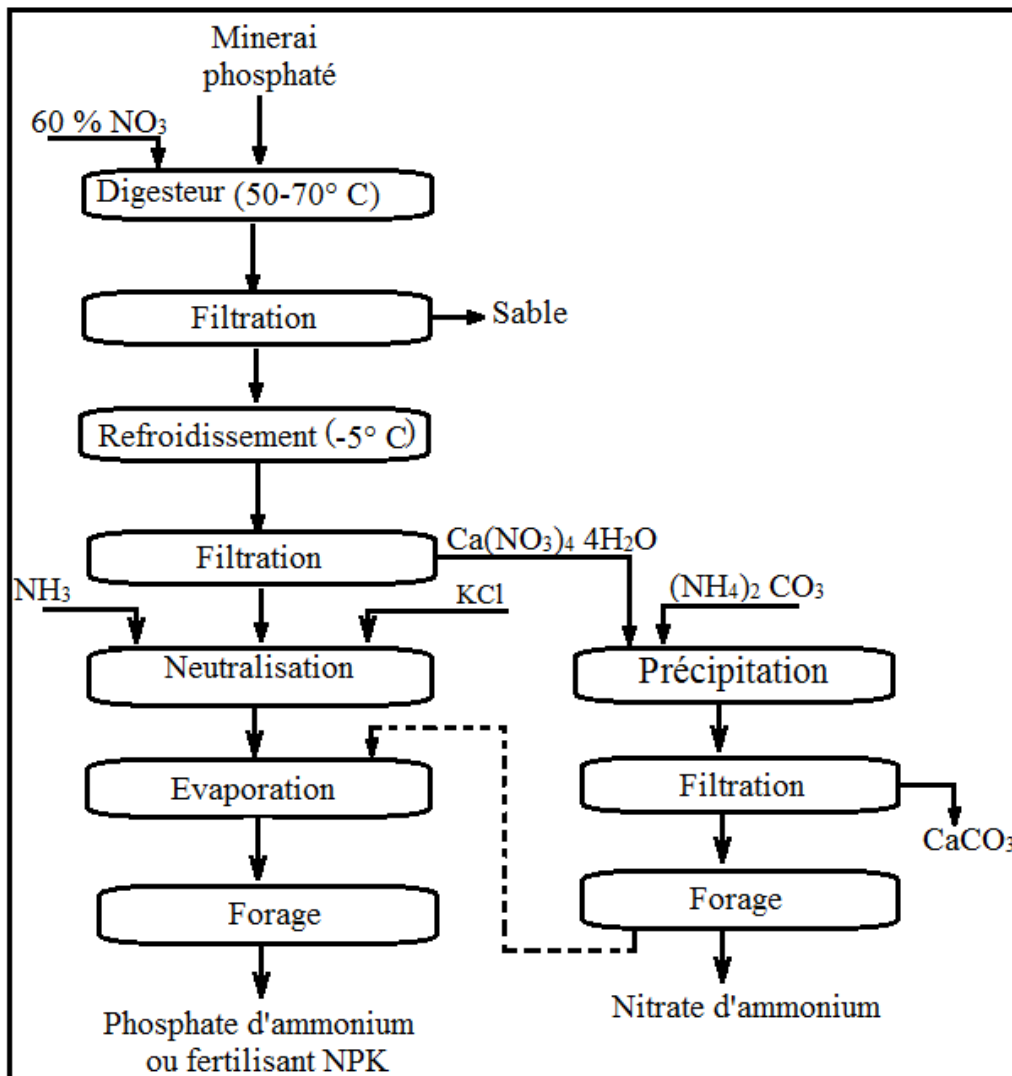
L'énergie d'activation, pour la lixiviation, a été déterminée, elle est de l'ordre 41,0 kJ / mol. Selon les conditions de lixiviation, il a été constaté que la teneur en  $P_2O_5$  pouvait être améliorée à 32,1 %, avec une récupération d'environ 81%. Par conséquent, il est possible de produire un concentré de phosphate à partir de phosphate carbonaté de qualité inférieure, en utilisant cette approche de lixiviation, voir figure 3. 5

Au Royaume de Jordanie, une nouvelle technique proposée par (Sadeddin et Abu-Eishah, 1990, Abu-Eishah et al. 1991), est basée sur l'utilisation d'une solution diluée d'acide acétique comme agent de lixiviation pour l'élimination de la calcite des phosphorites en Jordanie. En utilisant cette technique, la quantité de carbonate de calcium est réduite à un minimum admissible sans affecter le phosphate et il est possible d'obtenir une concentration en phosphate d'une teneur moyenne en phosphate tricalcique de 70 à 75%.

Fathi Habashi dans ses travaux de recherche basés sur l'industrie des engrais phosphatés dans les quels il a principalement utilisé l'acide sulfurique (Fathi Habashi and all 1983, 1985, 1986; 1989. 1994, 1995, 1998, 2011 ; 2017). Cette technologie génère des quantités énormes de gypse radioactif qui représentent des problèmes de stockage et des risques environnementaux. En outre, il implique l'utilisation de réacteur coûteux pour l'acidification qui nécessite le remplacement fréquent des agitateurs endommagés. L'application de techniques hydrométallurgiques telles que la lixiviation in situ, en tas ou en cuve pour la transformation du phosphate pourrait résoudre ces problèmes

Cependant, l'acide nitrique doit être utilisé pour l'obtention du phosphate dicalcique, dont la teneur de 40 % en  $P_2O_5$  comme produit final voir Figure 3. 6 Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide citrique ce qui constitue un excellent engrais. Cette technologie n'interfère pas avec la récupération d'uranium si désiré. En outre, il permet la récupération de terres rares qui sont autrement perdues dans le gypse. L'acide nitrique dilué à [20 %] peut être utilisé avec beaucoup d'avantages pour la lixiviation du minerai phosphaté. Ceci permet l'utilisation de procédés hydrométallurgiques standards tels que la lixiviation in situ, en cuve et en tas. Il n'y

aura pas de problème de stockage et le produit final est du phosphate dicalcique contenant 40 % de  $P_2O_5$ .



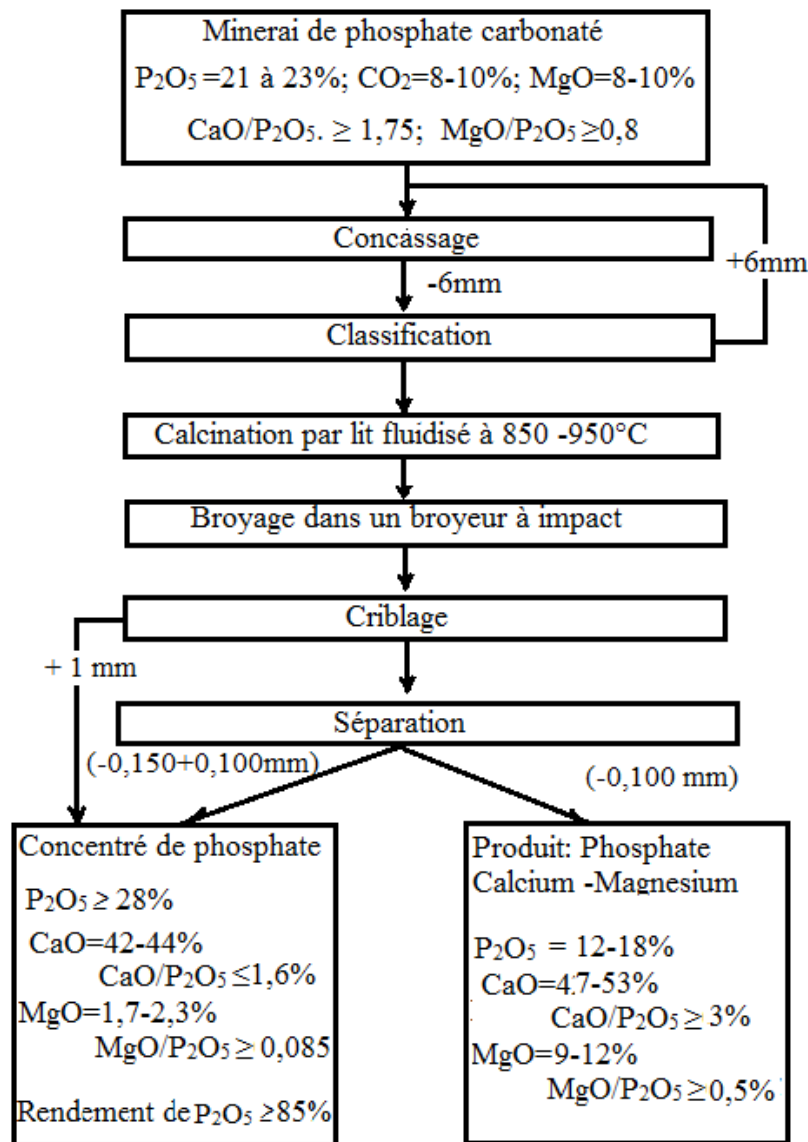
**Figure 3. 6** Schéma de traitement du minerai de phosphate basé sur la lixiviation par l'acide nitrique (Habashi, 2011)

L'enrichissement des minerais phosphatés de basse teneur en  $P_2O_5$  de la région de l'Epirus (Grèce), par la dissolution sélective de la calcite à l'aide d'acide acétique dilué et l'optimisation des paramètres de séparation, a été détaillé dans les travaux d'Evangelos, les conditions de dissolution utilisées étaient le temps de réaction, la vitesse d'agitation, la concentration en acide acétique, la température, la fraction granulométrique, les essais ont montré que les conditions expérimentales plus efficaces ont conduit à une concentration d'environ 31% de  $P_2O_5$  ou 95% de la

francolite [Evangelos, et al. 2010]. D'après les essais préliminaires, il est clair que les conditions les plus efficaces de dissolution des minerais phosphatés naturels à faible teneur d'Épirus, en utilisant de l'acide acétique dilué, étaient : 60 min le temps de dissolution ; la vitesse d'agitation de 200 tr / min ; la concentration de l'acide acétique ; à une température de 25° C ; la fraction granulométrique 250-500 µm et stœchiométrie 1,25 ; le processus de dissolution a eu lieu principalement en dissolvant les espèces de calcite, tandis que presque toute la francolite est restée dans la phase solide.

La séparation du minerai phosphaté par lixiviation a donné des résultats prometteurs, l'échantillon de minerai phosphaté a été prélevé d'une mine de Pakistan. L'acide formique a été utilisé dans le procédé de lixiviation. Ils ont rapporté que dans des conditions opératoires optimales, le  $P_2O_5$  était augmenté de 30 à 35% avec une réduction correspondante de  $CO_2$  allant jusqu'à 67-72% et une récupération de 70% en poids. Ils ont confirmé que l'augmentation de la température conduit à une diminution de la solubilité du formiate de calcium produit [Zafar et al. 2006].

La possibilité d'une valorisation par calcination des minerais de phosphate carbonaté de la région de Karatau (Estonie) a été étudiée selon le schéma de traitement illustré dans la Figure 3. 7. (Kaljuvee et al, 1995). La calcination des phosphates a été recommandée dans le four à lit fluidisé, les phosphates calcinés ont été broyés dans un broyeur centrifuge à impact, la classification du minerai broyé est effectuée à l'aide d'un séparateur d'air non rotatif. Le concentré de phosphate avec une teneur  $P_2O_5$  supérieure à 28% et le rendement en poids du concentré pas moins de 85% ont été obtenus en utilisant des minerais de phosphate carbonaté contenant 21 à 23% de  $P_2O_5$  et 8-10% de  $CO_2$  [Kaljuvee et al, 1995; Blazy P et El-Aïd jdid, 1997]



**Figure 3. 7** Schéma d'enrichissement combiné minéral des phosphates carbonatés de Karatau –Estonie (Kaljuvee et al.1995)

L'utilisation d'un procédé combiné de valorisation (calcination et séparation par table à secousse) pour traiter le minerai de phosphate à faible teneur en  $P_2O_5$  (9% -10 %) du Sud-Ouest de l'Iran a été réalisée par Shahram Shariati, Aisan Ramadi et Armin Salsani, ils montrent qu'il est possible de produire du concentré avec une teneur en  $P_2O_5$  de 30,77% et une récupération de 60,7%. (Shahram Shariati, Aisan Ramadi and Armin Salsani, 2015). Des courts fours rotatifs et secs ont été utilisés pour calciner le minerai après préchauffage à des températures de 130-200 ° C. Dans cette méthode, la

durée et la température optimales ont été déterminées à 120 min et 950° C, respectivement. La fraction de taille idéale pour effectuer la calcination est de 150 µm à 2,4 mm. En ce qui concerne la séparation minérale sur les tables à secousses, on a trouvé que l'angle d'inclinaison optimal de la table était de 10°, un débit d'eau d'alimentation de 8 litres par minute. De plus, cette méthode n'entraîne pas de coût opérationnel élevé par rapport à d'autres méthodes, et il est donc possible d'acquérir un produit commercial de qualité appropriée pour un traitement ultérieur en engrais ou pour produire de l'acide phosphorique de qualité technique ou alimentaire.

### Méthode électrostatique

La concentration des minerais de phosphate par des procédés électrostatiques secs a été tentée par divers chercheurs depuis les années 1940, il y a eu une utilisation très limitée de tels procédés à l'échelle commerciale. Le succès limité a été dû à la complexité des minerais et à la conception des systèmes séparateurs.

Les raisons sous-jacentes au développement de procédé électrostatique à secs pour la récupération du phosphate sont nombreuses à savoir : la quantité limitée d'eau dans certaines régions arides, les coûts des produits chimiques de flottation et les coûts de traitement des eaux issues des complexes de traitement par d'autres méthodes (Bittner and all. 2015). Bien que les procédés électrostatiques ne constituent pas une alternative complète à la flottation, ils peuvent être utilisés comme procédé complémentaire pour certains procédés, comme la réduction du contenu de minerai avant la flottation, le traitement des rejets de flottation pour la récupération du produit perdu avec les fines. Alors que plusieurs travaux ont été effectués en utilisant à la fois des séparateurs à rouleaux à haute intensité et des séparateurs à chute libre à l'échelle de laboratoire, la seule installation commerciale est le procédé «Johnson» Circa 1940 à Pierce Mine à Florida. Les procédés à sec continue à être utilisé dans les régions arides. Les différents projets de recherche rapportés soulignent que la préparation des alimentations (température, classement par taille, agents de conditionnement) a un impact majeur sur les performances. Alors que de bonnes séparations ont été obtenues en éliminant la silice des phosphates, de calcite et de dolomite provenant du phosphate, les résultats ne sont pas vraiment encourageants lorsque avec la présence

des différentes substances comme gangues. Les travaux de recherche se poursuivent pour affiner ces méthodes, mais les limitations fondamentales des systèmes électrostatiques conventionnels comprennent une faible capacité, le besoin de plusieurs étapes pour une mise à valorisation du minerai et des problèmes opérationnels causés par les fines. Certaines de ces limitations peuvent être surmontées par des procédés électrostatiques plus récents comprenant un séparateur à courroie turboélectrique.

L'étude d'Abouzeid concernant la valorisation du minerai égyptien avec gangue principalement siliceuse a été réalisée en utilisant un séparateur électrostatique à rouleau de laboratoire. Les chercheurs ont spécifiquement cherché à identifier les procédés de séparation par voie sèches pour concentrer et / ou deschlammer les minerais de phosphate dans les régions avec des pénuries d'eau. Cette étude a obtenu un produit contenant 30% de  $P_2O_5$  à partir d'une matière première contenant 18,2% de  $P_2O_5$  avec une récupération de 76,3% après une séparation dimensionnelle du minerai pour une tranche granulométrique étroite entre 0,20 et 0,09 mm.

La séparation électrostatique: en combinaison avec l'attrition, le déschlammage et la séparation par gravité, a réussi à valoriser les minerais de phosphate en éliminant la silice et / ou les carbonates, principalement à l'échelle du laboratoire. Cependant, la faible capacité des séparateurs électrostatiques limite leur utilisation pour une production à grande échelle (Abouzeid and all 1996).

Ciccu et son équipe ont réalisé des essais de séparation électrostatique à l'échelle de laboratoire sur une variété de minerais de phosphate, y compris des sources de l'Inde, de l'Algérie, de la Tunisie et de l'Angola (Ciccu et al., 1972, 1993). La séparation électrostatique présentait un intérêt en tant qu'alternative à la flottabilité d'un point de vue économique en raison du fait que de grands gisements de phosphates se trouvent dans les régions arides. En utilisant des séparateurs à chute libre en laboratoire avec un "turbocompresseur", ces chercheurs ont pu obtenir des résultats de séparation similaires aux processus de flottation à partir de minerais avec des compositions de gangues relativement simples. Spécifiquement, ils ont trouvé que le phosphate était

positif en présence de silice, mais négatif en présence de la calcite. Cependant, si le minerai contenait des quantités significatives de silice et de carbonate, la séparation électrostatique était médiocre et les procédés de flottation s'avéraient plus flexibles pour obtenir des séparations pratiques. De plus, la présence de matériaux fins causait des problèmes dans le séparateur et de bons résultats dépendaient d'un dimensionnement soigneux des particules dans jusqu'à trois gammes de tailles avant la séparation. Un résumé des résultats de ce groupe est présenté dans le tableau 3..... Aucune application à grande échelle ne semble avoir été mise en œuvre sur la base de ce travail.

**Tableau 3. 3** Résultats de séparation électrostatique à l'échelle de laboratoire

(Ciccu, 1993)

Source et type de minerai	% de $P_2O_5$ dans l'alimentation	% de $P_2O_5$ dans le concentré	Récupération (%)	Référence
Algérie, phosphate / carbonate	24.1	32.9	80	Ciccu, 1972
Inde, phosphate / carbonate à gangue complexe comprenant du quartz	18.2	29	52.6	Ciccu, 1993
Angola, phosphate / quartz	23.1	32.3	84.4	Ciccu, 1993
Algérie, phosphate / carbonate	25.1	29.5	86.1	Ciccu, 1993

Le minerai d'Abou-Tartour, désert oriental, a été traité par la méthode électrostatique. Le minerai en question contient du quartz, de l'ankérite, du gypse et de la pyrite. Le concentré obtenu est d'une teneur de 33% de  $P_2O_5$  avec une récupération de 71,5% sachant que le minerai brut de l'alimentation est d'une teneur de 27,5%  $P_2O_5$ . (Hammoud et al., 1977).

Une étude complète concernant la valorisation du minerai siliceux (provenant de la mine Hamadat, côte de la mer Rouge, Egypte) par le procédé de séparation électrostatique a produit un concentré avec une teneur de 30% en  $P_2O_5$  et avec une récupération de 76,3%. Le minerai brut de l'alimentation contient 18,2% de  $P_2O_5$  (Abouzeid et al., 1996),

(Taggart, 1964). L'une des rares usines qui utilisaient des séparateurs électrostatiques à l'échelle industrielle était l'usine de Pierce en Floride, aux États-Unis. L'usine utilisée

pour valoriser le concentré de flottation de phosphate dont la teneur est de 32,9 % en  $P_2O_5$ , en utilisant des séparateurs électrostatiques. Cette procédure a permis d'obtenir un concentré avec une teneur de 35,3% en  $P_2O_5$ .

Parmi les usines de traitement, qui utilisent la technique de séparation magnétique pour valoriser le minerai de phosphate, Le gisement de phosphate complexe igné de Phalaborwa (Afrique du Sud) est traité en trois étapes flottation du cuivre, séparation magnétique, fraction non-magnétique est concentrée par flottation pour récupérer l'apatite. (Lovell, 1976.)

La valorisation du minerai phosphaté igné au Brésil en utilisant la séparation magnétique suivie par le déschlammage et en fin la flottation pour la concentration du phosphate. La teneur de l'alimentation en  $P_2O_5$  est de l'ordre 15 %, le concentré contient 38 % de  $P_2O_5$ . (Straaten, 2002)

Une étude détaillée réalisée par Richard et son équipe (1992) "*The Florida Institute of Phosphate Research*", cette étude décrit le procédé de séparation du minerai sédimentaire à exogangue carbonatée par flottation (Richard et al, 1992). La flottation de fractions grossières à été effectuée dans des cellules de flottation conventionnelle, la récupération n'était pas satisfaisante (60 %). Pour améliorer le taux de récupération, ils ont fait appel à la colonne de flottation, ce dernier offre un taux de récupération de l'ordre de 99 % pour une tranche granulométrique inférieure 1,4 mm, les réactifs utilisés pour flotter le phosphate sont les acides gras et le fiol. La cellule de Jameson a été recommandée pour la valorisation des fines, le réactif recommandé comme collecteur est l'AERO 6493.

Les rejets produits par l'industrie des phosphates présentent de nombreux défis en raison des impacts économiques et environnementaux importants associés à leur élimination. Cependant, la rareté relative des minerais de phosphate de haute qualité a conduit les chercheurs à récupérer et recycler ces rejets (sources secondaires). Dans

leurs travaux (Ashraf Alsafasfeh and Lana Alagha, 2010, 2015, 2017) et dans le but d'étudier la possibilité d'améliorer la teneur en  $P_2O_5$  dans les rejets phosphatés, en utilisant la flottation directe par moussant. Des expériences de flottation ont été réalisées à l'aide de la cellule Denver D-12 en présence de silicate de sodium (dispersant) et d'oléate de Sodium (collecteur). Dans les conditions d'une teneur en solides (60 %), la valeur du pH est portée à 9. La teneur en  $P_2O_5$  a atteint 23,3% dans le concentré.

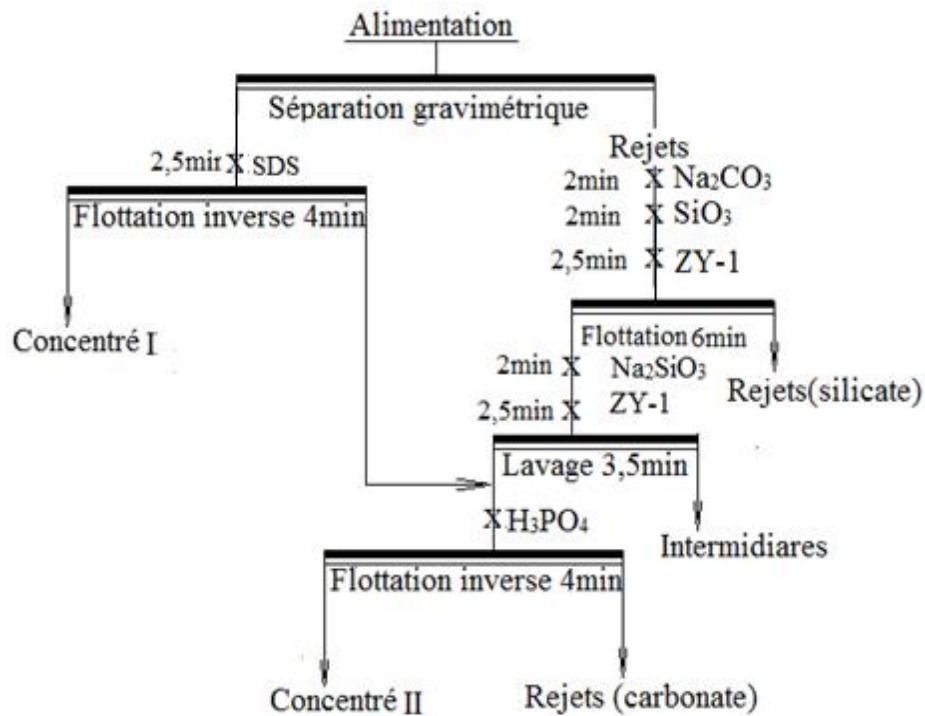
(Abelkhalek, 2010) et (Elgillani et al, 2008) ont étudié de différentes stratégies de flottation pour séparer à la fois la calcite et la silice d'un minerai de phosphate sédimentaire. Les résultats obtenus révèlent une meilleure sélectivité lorsque l'acide phosphorique est utilisé comme dépresseur pour le phosphate. Des concentrés avec des  $P_2O_5$  supérieurs à 30% sont obtenus en utilisant une telle stratégie de flottation à partir d'une alimentation broyée jusqu'à -0,15 mm. Un circuit de flottation en deux étapes (une pour le carbonate et l'autre pour le phosphate ou la silice) présente la meilleure stratégie pour améliorer la récupération les phosphates siliceux calciques. Le rôle bénéfique du broyage fin de la charge à flotter à -0,15 mm est illustré par une récupération supérieur à 30% en  $P_2O_5$  sont obtenus en utilisant une telle stratégie de flottation.

La valorisation des ultrafines phosphatées a été étudié par (Teague and all, 2012), (Graeme Jameson, 2010), (Salah Al-Thyabet, 2010), (Çinar and al 2007) et (Ansari 1997). La récupération de particules de phosphate de taille inférieure à 20  $\mu\text{m}$  a été considérées pour longtemps comme tranche non récupérable dans l'industrie minérale. Dans le traitement des phosphates, il est courant depuis de nombreuses années de séparer et d'éliminer les particules ultrafines en raison de la difficulté de traitement inacceptables telles qu'une viscosité trop élevée et/ou une faible récupération par flottation. Contrairement aux méthodes établies d'enrichissement du phosphate où la classification par hydrocyclone est principalement

utilisée pour éliminer les ultrafines en tant que rejets. Un certain nombre de paramètres et leurs effets sur la récupération des ultrafines de phosphate par flottation sont étudiés, y compris la densité de la pulpe, la qualité de l'eau pendant le conditionnement et la flottation, le type de machine de flottation et les réactifs utilisés pour déprimer le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Des excellents résultats ont été obtenus en utilisant des échantillons contenant jusqu'à 75% en poids de particules de 20  $\mu\text{m}$ , contenant par exemple 91,2% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  jusqu'à un concentré de 34,7% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à partir d'une alimentation à une faible teneur de 6,46% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et de 92,4% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 30,2% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  provenant de 10,6% d'alimentation  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La résine de guar s'est avérée être l'agent déprimeur le plus efficace pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tandis que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été jugée hydrophile, ce qui a permis de récupérer de faibles quantités dans le concentré, peu importe si un déprimeur était utilisé ou non. Les résultats de ce travail ont conduit au développement de la méthode décrite ici qui est conçue pour récupérer le phosphate des minerais contenant des particules jusqu'à 80% en poids passant 20  $\mu\text{m}$ , par flottation en utilisant une cellule de Jameson.

La plupart des minerais de phosphate en Chine sont des colophanes. L'utilisation de colophane de qualité médiocre est nécessaire pour maintenir le développement social durable (Kun Sun 2017). Le procédé de séparation combinée par gravité-flottation peut être utilisé pour séparer la colophane de la dolomie, mais le procédé consomme des grandes quantités d'acide dans la flottation inverse. Le dodécylsulfate de sodium (SDS) a été utilisé comme collecteur dans cette étude pour réduire la consommation d'acide dans la flottation de la colophane. Le SDS a effectivement éliminé la dolomite du concentré issue de la séparation gravimétrique sans l'ajout d'aucun autre réactif. Les résultats des essais de flottation ont montré que, par rapport au procédé de séparation combinée (flottation-gravité) classique, le procédé basé sur le SDS proposé réduisait le dosage en acide phosphorique de 6,1 à 3,9 kg / t avec des résultats de séparation similaires. Les mécanismes d'action du SDS sur la dolomite ont été étudiés plus avant par l'analyse du potentiel zêta, les résultats montrent que le concentré obtenu par séparation gravimétrique contenant 28,95% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 2,08% de MgO initialement a été séparé par SDS, donnant finalement un concentré avec  $\text{P}_2\text{O}_5$  :30,36% ; MgO :

0,84% et 75,36% de récupération de  $P_2O_5$ . Le schéma de traitement est présenté dans la Figure 3. 8



**Figure 3. 8** Schéma de valorisation du phosphate par procédé combiné (gravimétrique-flottation) (Kun Sun 2017)

La consultation de différentes références bibliographiques concernant les différents méthodes et schémas utilisés pour la valorisation du minerai phosphaté, ainsi l'analyse des résultats obtenus par de nombreux procédés de séparation nous ont permis de conclure les points suivants:

La lixiviation permet d'obtenir un concentré avec une teneur de en  $P_2O_5$  qui peut atteindre jusqu'à 35 % avec une réduction correspondante de  $CO_2$  allant jusqu'à 67-72% et une récupération de 70% en poids. Malgré de très bon résultats obtenus par lixiviation reste toujours l'inconvénient de l'utilisation de ce procédé qui résidu dans l'impact environnemental à cause de la quantité importante des acides et d'autres produits chimiques.

La concentration des minerais de phosphate par des procédés électrostatiques secs a été tentée par divers chercheurs depuis les années 1940, il y a eu une utilisation très

limitée de tels procédés à l'échelle commerciale. Le succès limité a été dû à la complexité des minerais et à la conception des systèmes séparateurs.

Malgré les résultats encourageants obtenus par la calcination, son application est toujours combinée avec d'autres procédés à savoir la séparation dimensionnelle, les tables à secousse etc.

La flottation a trouvé une large utilisation pour le traitement du minerai phosphaté à l'échelle industrielle, ce procédé a permis d'obtenir des concentrés de 32 % en  $P_2O_5$  et atteindre une récupération de 98 %, l'avantage majeur de cette méthode est la possibilité de traiter des tranches fines allant jusqu'à 6 à 7  $\mu m$  en utilisant la cellule de Jameson.

### **3.10 Conclusion**

Choisir une méthode de la valorisation des phosphates est essentiellement lié au type du minerai phosphaté et des minéraux non phosphatés associés (gangue). Pour les minerais de phosphate associés des gangues telles que les silices dures, les silicates et le matériau argileux, la valorisation par les méthodes de fragmentation physique telles que le concassage, le broyage, le criblage, le lavage et le deschlammage est très recommandée.

La séparation gravimétrique est applicable dans le cas des minerais contenant du quartz, de la calcédoine ou des différentes formes de silice. Ces types de minerais peuvent être valorisés par la technique de séparation électrostatique. Cependant, l'utilisation de ces techniques pour une production à grande échelle, est très limitée à cause de leurs faibles productivités. La méthode principale, pour la concentration de ces minerais, est la flottation. Dans ce cas, la flottation est effectuée soit en une seule ou en deux étapes. Les minerais phosphatés ignées sont principalement concentrés par flottation anionique du phosphate. Le schéma de valorisation pour ces types de minerai peut comprendre des étapes intermédiaires en fonction du type de minéraux de la gangue associée aux minéraux de phosphate (Abouzeid, 2008).

Les minéraux magnétiques sont éliminés par séparation magnétique, et les argiles et les impuretés fines sont éliminées par attrition, lavage ou déschlammage. Le concentré de ces types de minerai est généralement de haute qualité (de 40 à 42% de  $P_2O_5$ ). Quand la gangue est une matière organique, elle représente le grand pourcentage dans le minerai phosphaté. Dans ce cas, la technique recommandée est la calcination à environ 500 à 750° C pour brûler la matière organique. Parfois, la température de calcination est supérieure à la plage susmentionnée, elle peut atteindre 800 °C pour brûler le carbone résiduel. À une basse température, les propriétés, physiques et chimiques des minéraux phosphatés ne sont pas affectées d'une manière significative et par conséquent, l'indice de réactivité du phosphate n'est pas notablement affecté. Les réactions qui ont lieu à la suite d'augmentation de la température sont des réactions exothermiques qui n'ont pas besoin d'une grande quantité d'énergie supplémentaire. Le produit calciné, dans ce cas est adapté pour la fabrication de l'acide phosphorique vert clair qui est utilisé comme une source de production d'acide super-phosphorique et d'autres réactifs chimiques de haute qualité.

Les minerais de phosphate sédimentaires, composés des calcaires comme gangue représente le problème principal et le plus difficile lors du traitement son. Les techniques de séparation électrostatique et gravimétrique ne peuvent pas fournir une production à grande échelle. La flottation est la technique la plus largement utilisée dans le traitement de la plupart des minerais sédimentaires phosphatés composés des calcaires.

La flottation a trouvé une large utilisation pour le traitement du minerai phosphaté à l'échelle industrielle, ce procédé a permis d'obtenir des concentrés de 32 % en  $P_2O_5$  et atteindre une récupération de 98 %, l'avantage majeur de cette méthode est la possibilité de traiter des tranches fines allant jusqu'à 6 à 7  $\mu m$  en utilisant la cellule de Jameson.

## CHAPITRE 4

### Caractérisation granulochimique et minéralogique du minerai de Djebel

#### Onk

---

#### 4.1 Introduction

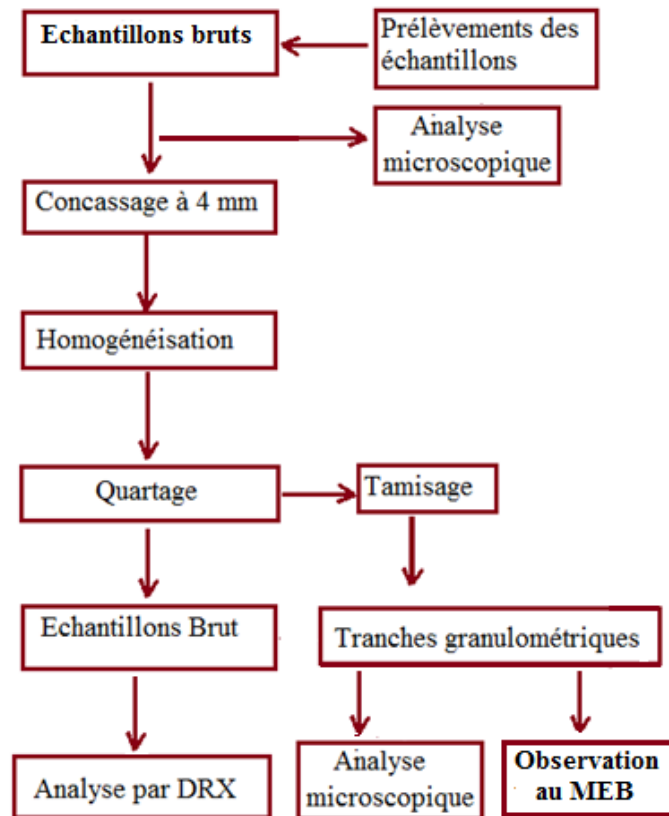
Pour sa part, la caractérisation par l'approche minéralurgique est basée essentiellement sur la répartition des minéraux utiles dans les différentes tranches granulométriques, et sur la détermination de leur composition minéralogiques et l'évaluation de leur degré de libération (Benabdeslam, 2007).

A cet effet, ce chapitre consiste les différentes méthodes destinées pour la caractérisation du minerai de phosphate à savoir: l'analyse granulométrique pour définir la distribution des grains dans ce dernier, analyse minéralogique de différentes fractions par DRX, afin d'obtenir la composition minéralogique de notre produit, et l'observation microscopique des tranches granulométriques, obtenus par tamisage, dont le but est de décrire la libération des substances utiles de la gangue et définir les différents minéraux constituant chaque classe granulométrique du minerai de Djebel Onk.

#### 4.2 Echantillonnage.

L'échantillonnage est la première et l'une des plus importantes étapes de la caractérisation. Alors, c'est l'ensemble des pratiques qui permettent d'obtenir une quantité de masse réduite et ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que la masse totale du lot. Alors, le but d'avoir un échantillon qu'on appelle aussi échantillon représentatif, c'est de retrouver en lui toutes les particularités de l'ensemble du lot sans avoir inspecter sa totalité. (Claude, 1994).

Après une étude minutieuse et consultation de la documentation afférente aux études géologiques de la région de djebel Onk, il a été conclu que le minerai de phosphate beige avec des teneurs en  $P_2O_5$  variant de 21 à 27 % sera le plus approprié pour notre étude.



**Figure 4.1** Protocole de caractérisation du minerai de Djebel Onk.

Le poids et le nombre des échantillons ainsi les endroits de l'échantillonnage jouent un rôle déterminant dans la stratégie de prélèvement. Dans notre travail, les prélèvements des échantillons étaient effectués dans des différents endroits du front de taille lors de l'exploitation. La quantité de minerai récupérée pour l'étude est de 20 kg.

### 4.3 Préparation de l'échantillon

Afin d'y avoir un échantillon représentatif, d'une part, et de réduire les dimensions des grains d'autre part, le minerai de tout-venant est soumis à une préparation mécanique qui consiste en opérations de concassage, d'homogénéisation, de quartage et de tamisage. Le minerai de tout-venant subit un concassage jusqu'à 4 mm, une homogénéisation, ensuite une série de quartage jusqu'à l'obtention d'un échantillon représentatif dont la classe granulométrique est + 0 - 4 mm est d'un poids de 500 g, ce dernier à été calculé selon la loi de Richards étant définie comme suit (Alain, 1994):

$$M = Kd_{max}^2 \quad (1)$$

$$M < \frac{M_i}{Kd_{max}^2} \quad (2)$$

Or ;  $M = 2^n$

$$n = \frac{\ln(M)}{\ln 2}$$

Où:

D: diamètre maximal du grain (mm);

N: nombre de quartage ;

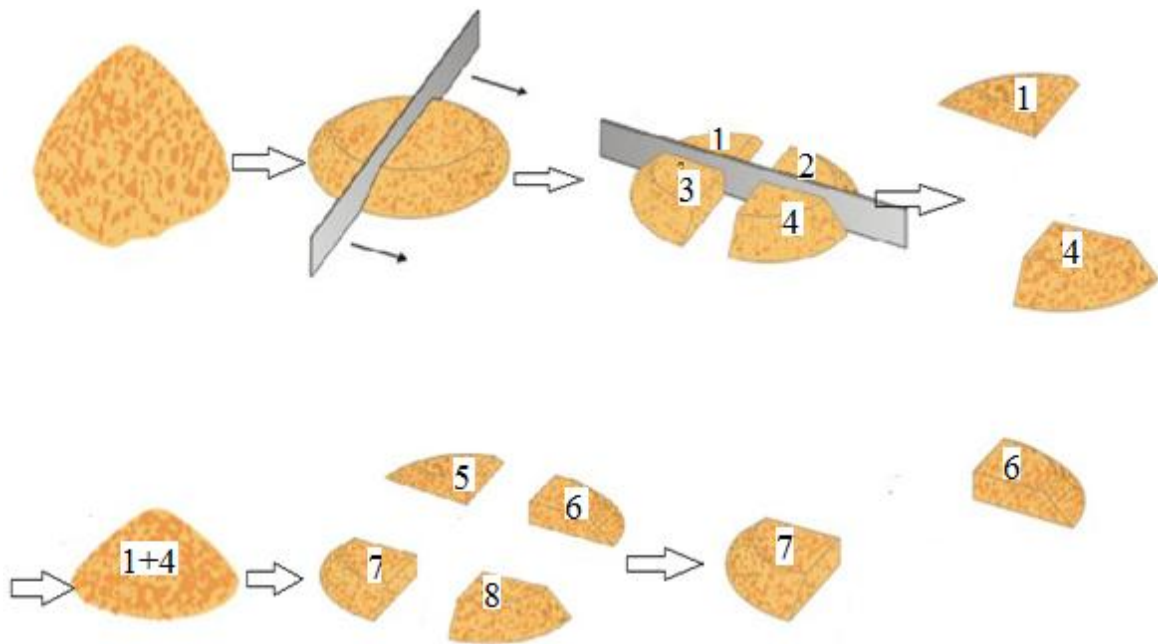
K: coefficient de répartition de la minéralisation;

M<sub>i</sub> : masse à quarter (kg) ;

M: masse recherchée pour analyses (kg)

Le choix de la valeur de K est basé sur des calculs statistiques relatifs au gisement. Dans ce cas, il est évalué à 0,1 (minéralisation irrégulière).

La réalisation du quartage consiste à former un cône régulier avec une pelle, qu'on transforme sous forme de galette plate de contour plus au moins circulaire, cette galette est ensuite divisée en quatre (04) quarts égaux. On prend les deux quarts opposés, alors que les deux autres restants sont gardés comme témoin. Cette procédure est représentée dans la Figure 4. 2.



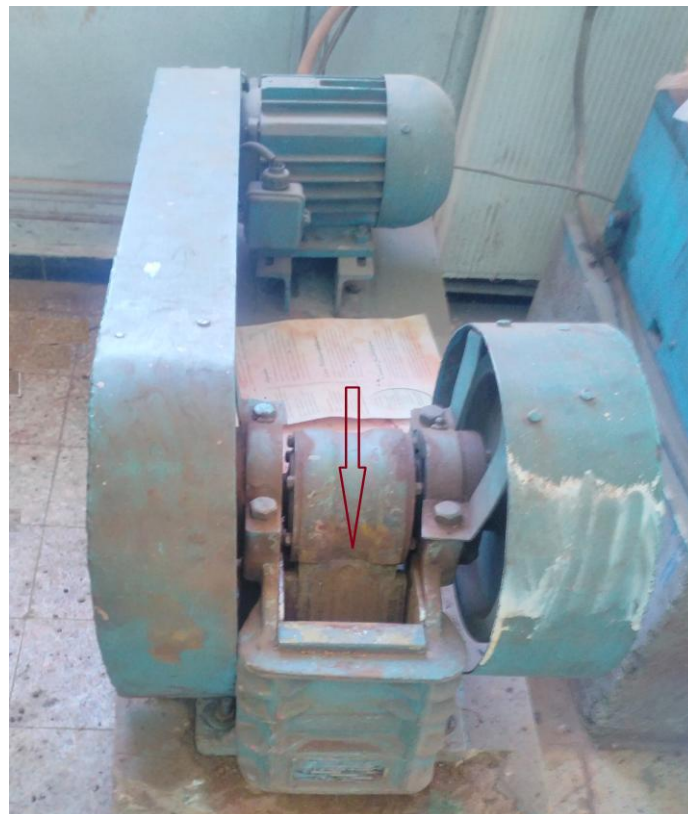
**Figure 4. 2** Quartage du minerai de phosphate de Djebel Onk

### 4.3.1 Concassage

Le concassage est la première étape de la préparation mécanique des minerais, il consiste en la réduction des morceaux de roches par leur fragmentation sous l'effet des forces extérieurs venant à vaincre les forces internes de cohésion liant les particules solides.

L'objectif de cette opération est la libération des substances utiles de gangue et la préparation du produit concassé pour la deuxième étape de fragmentation qui est le broyage ou bien le passage directement aux étapes de classification et/ou de concentration.

Le concassage de notre échantillon est assuré par un concasseur à mâchoire au sein du Département des Mines faculté sciences de la terre Université Badji Mokhtar Annaba. Permettant d'avoir une granulométrie inférieure ou égale à 4 mm, voir Figure 4. 3.



**Figure 4. 3** Concasseur à mâchoires du Département des Mines Université Badji Mokhtar Annaba

#### **4.4 Analyse granulométrique du minerai de Djebel Onk**

Pour la composition granulométrique du minerai, après les différents stades de fragmentation, on procède à l'analyse de tamisage l'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et le pourcentage pondéraux respectifs des différentes familles de grains appelées fraction granulométriques constituant les échantillons. Ces fractions sont constituées des particules dont la grosseur couvre un intervalle relativement restreint et diminue d'une fraction à l'autre. Il existe plusieurs méthodes d'analyse granulométrique. Parmi ces méthodes, la méthode de tamisage éventuellement utilisée dans notre étude doctorale, couvre presque la totalité des gammes des grosseurs de particules visées. De plus, elles permettent la récupération d'échantillons séparés en fonction de la taille des particules (Alain,. 1994).

Le principe de la méthode consiste à classer les différentes constituants l'échantillon on utilisant une série de tamis, emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes de haut vers le bas. Le minerai étudié est placé en partie supérieure des tamis et les classements des grains s'obtiennent par le mouvement vibratoire horizontal, ainsi que des secousses verticales, de la colonne des tamis à l'aide d'une tamiseuse voir Figure 4. 4.

Pour le minerai phosphaté on a utilisera en général les tamis de dimension : 4 mm, 2 mm, 1 mm, 500  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$

##### **4.4.1 Description de l'essai**

On emboite les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante de bas vers le haut. En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fines, un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte de matériau pendant le tamisage.

On appellera tamisât le poids de matériau passant à travers un tamis donné refus le poids de matériau retenu par ce même tamis.



**Figure 4. 4** Tamiseuse électro-vibrante (LAVAMINE) Département des Mines  
Université Badji Mokhtar Annaba

L'échantillon étudié est versé en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique. Le temps de tamisage varie avec le type de machine utilisé, mais dépend également de la charge de matériau présente sur le tamis et son ouverture, dans notre essai il est fixé à 20 minutes. Le refus du tamis ayant la plus grande maille est pesé. Soit ce refus  $R_1$  la masse de ce refus.

Le refus du tamis immédiatement inférieur est pesé avec le refus précédent, soit  $R_2$  la masse du deuxième refus. Cette opération est poursuivie pour tous les tamis dans l'ordre des ouvertures décroissantes. Ceci permet de connaître la masse des refus cumulés aux différents niveaux de la colonne des tamis. Le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé de la même manière.

Les résultats de tamisage sont présentés dans le Tableau 4. 1. Et les figures (4. 5; 4. 6 et 4. 7).

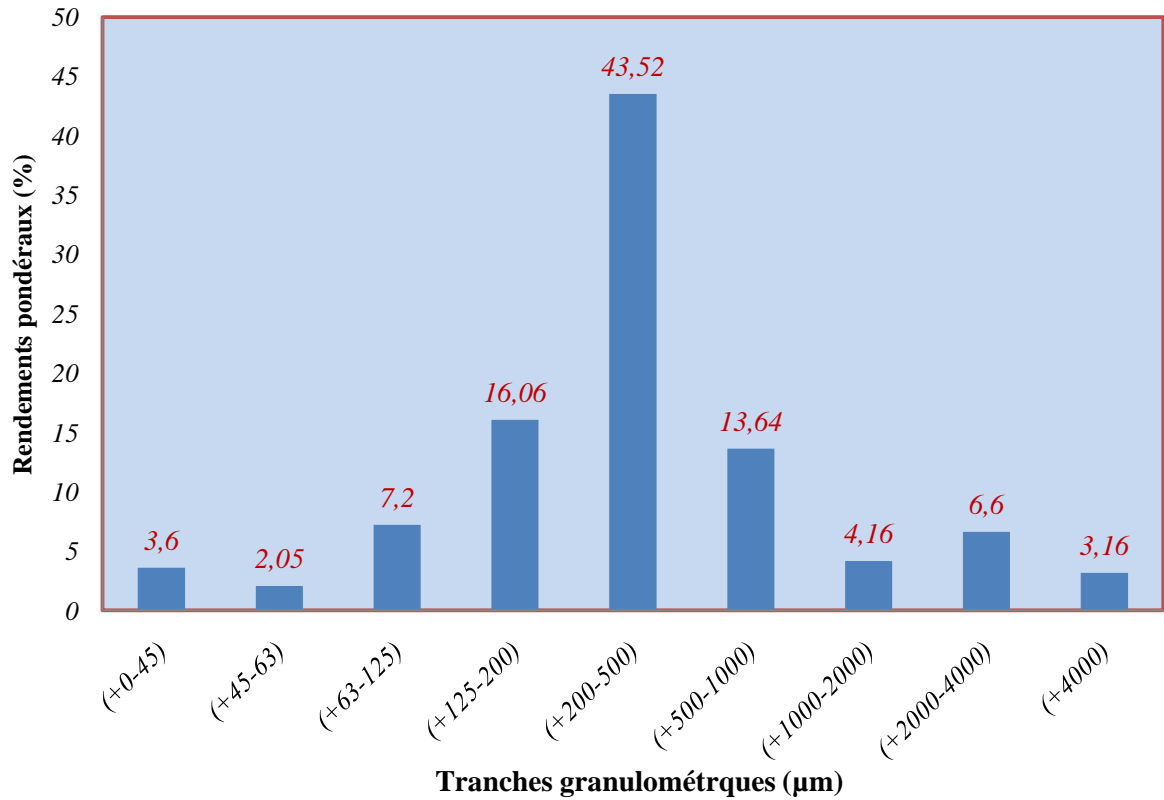
D'après les résultats obtenus on remarque que la grande partie de la masse globale de l'échantillon est comprise dans l'intervalle  $[-500+125]$   $\mu\text{m}$  est de l'ordre de 368.8 g avec un rendement pondéral de 73.76 %. Par contre le rendement tranche grossière supérieure à 4mm est de 3,16 %. La fraction fine moins de 63 $\mu\text{m}$  représente seulement 5,65 % voir figure 4. 5.

**Tableau 4. 1** Résultats d'analyse de tamisage du minerai de phosphate

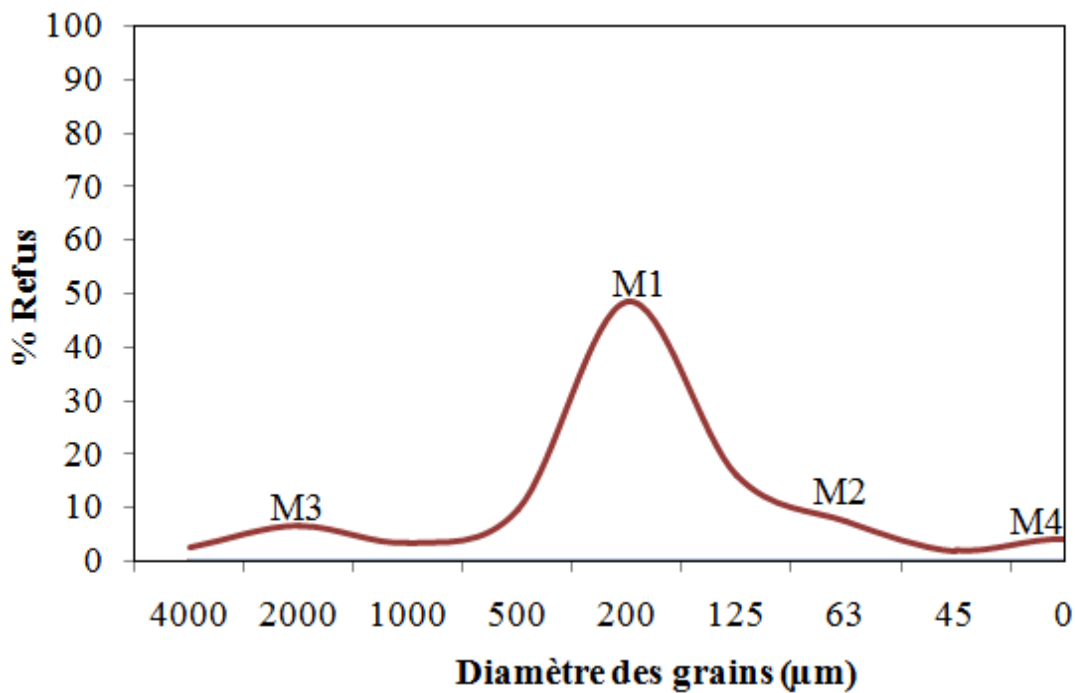
Tranches granulométriques ( $\mu\text{m}$ )	Rendement massique (g)	Rendement Pondéral (%)	Rendement cumulatif	
			+ $\gamma$ (%)	- $\gamma$ (%)
+ 4000	15,81	3,16	3,16	100
- 4000 + 2000	33	6,60	9,76	96,84
- 2000 + 1000	20,8	4,16	13,92	90,24
- 1000 + 500	68,21	13,64	27,56	86,08
- 500 + 200	217,66	43,52	71,08	72,44
- 200 + 125	80,35	16,06	87,15	28,92
- 125 + 063	36	7,20	94,35	12,85
- 63 + 45	10,27	2,05	96,40	5,65
- 45	18	3,60	100	3,60
Somme	500,1	99.99		

#### 4.4.2 Variation du rendement pondéral en fonction de la granulométrie

La variation du rendement pondéral en fonction des tranches granulométriques obtenue par tamisage, d'après la Figure 4. 6, elle est caractérisée par 04 modes; Le mode principale M1 représenté par la maille  $[-500+ 200]$   $\mu\text{m}$ , égale à 43,52 % en poids pondéral; le rendement pondéral du deuxième mode M2 de maille égale  $[-200+125]$   $\mu\text{m}$  est environs 16 % ; le troisième mode M3 représente la tranche granulométrique grossière d'une maille de  $[-2000+1000]$   $\mu\text{m}$  avec un rendement de 6,6 % ; et enfin la tranche fine  $[- 45 +0]$   $\mu\text{m}$  présenté le mode M4 avec un rendement pondérale d'environs 4 % voir Figure 4. 5 et 4. 6.



**Figure 4. 5** Histogramme de distribution granulométrique du minerai phosphaté



**Figure 4. 6** Variation du rendement pondérale en fonction des tranches granulométriques

### 4.4.3 Courbes granulométriques

Les résultats de l'analyse du tamisage du minerai phosphaté de Djebel Onk présentés au tableau 4. 1 et illustrés au Figure 4. 5, montre que les rendements cumulés des passants sont croissants en fonction des mailles des tamis. Par contre les rendements cumulés des retenus sont décroissants en fonction des ouvertures des tamis

D'autre part on constate que les deux courbes (passants et retenus) sont symétriques et se coupent au point D50. L'étendue de la distribution granulaire d'un échantillon fragmenté peut se mesurer par les coefficients d'uniformité (coefficient de Hazen),  $C_u$  et le coefficient de courbure  $C_c$ . (Kossi Bollanigni AMEY et al. 2014).

#### ➤ Coefficient d'uniformité

Le coefficient de Hazen permet d'exprimer l'étalement de la courbe granulométrique, et il est calculé par l'équation (4):

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (4)$$

Où

$D_{60}$  = diamètre effectif des particules qui correspond à 60 % des passants.

$D_{10}$  = diamètre effectif des particules qui correspond à 10 % des passants.

- D'après la valeur du coefficient d'uniformité on distingue cinq classe de distribution granulométrique (Tchouani et Callaud 2005) voir Tableau 4. 2.

**Tableau 4. 2** Appellation du minerai selon la proportion des types de grains

Coefficient d'uniformité	Classe de distribution granulométrique
$C_u \leq 2$	Granulométrie très serrée
$2 < C_u \leq 5$	Granulométrie serrée
$5 < C_u \leq 20$	Granulométrie semi étalée
$20 < C_u \leq 200$	Granulométrie étalée
$200 < C_u$	Granulométrie très étalée

Dans le cas de notre échantillon :

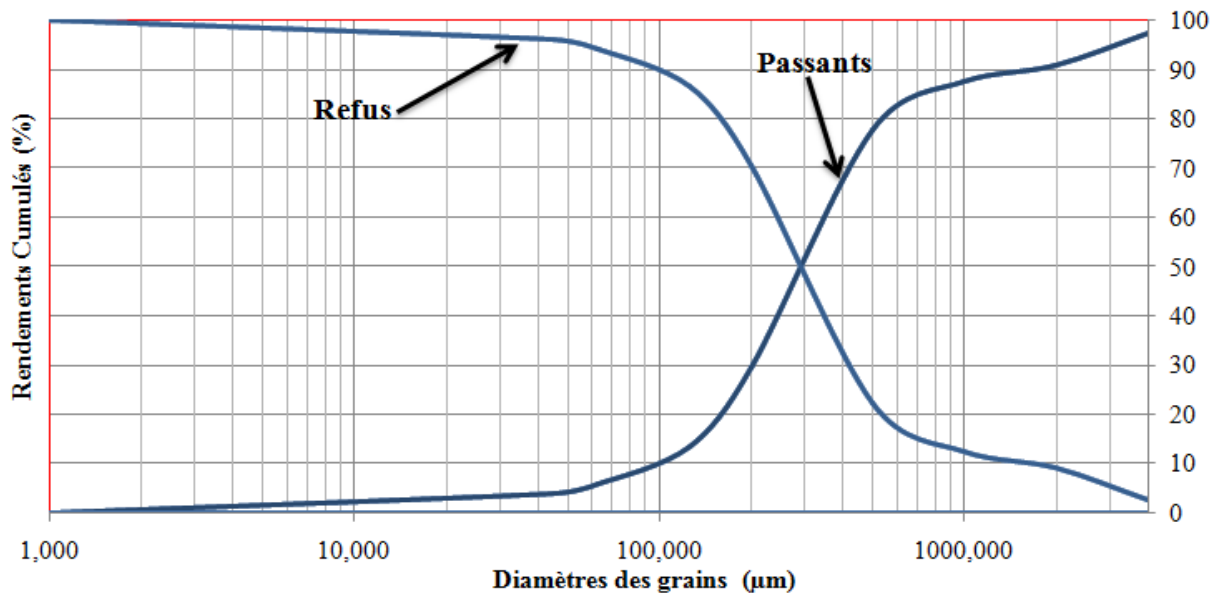
$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} = \frac{389,47}{97,25} = 4,00$$

Où :

$$D_{10} = 97,25$$

$$D_{60} = 389,47$$

Donc la valeur de  $C_u$  est 4 elle est supérieure à 2 et inférieure à 5 ( $2 < C_U < 5$ ), ce qui implique que la distribution granulométrique est serrée.



**Figure 4. 7** Courbes granulométriques du minerai phosphaté de Djebel Onk concassé jusqu'à 4 mm

## 4.5 Observation microscopique

### 4.5.1 Observation des tranches granulométriques

Pour étudier la morphologie et pour déterminer les différents minéraux associés au minéral de phosphate, des tranches granulométriques ont subi des observations au microscope binoculaire au niveau du laboratoire du département de géologie de l'Université Badji Mokhtar. Ces tranches sont : les classes :

$[-1000+500] \mu\text{m}$ ,  $[-500+200] \mu\text{m}$  ;  $[-200+125] \mu\text{m}$ ,  $[-125+63] \mu\text{m}$   $[-63+45] \mu\text{m}$   
 $[-45+0] \mu\text{m}$ .

Les classes à observer ont subi des opérations successives de lavage afin d'éliminer les ultrafines et puis un séchage dans un étuve de laboratoires.

L'observation microscopique a montré que les minerais de phosphate du gisement de Kef Es Sennoun sont constitués de trois éléments phosphatés distincts qui sont les pellets, les coprolithes et les bioclastes ainsi que les minéraux de l'exogangue voir Figure 4. 8.

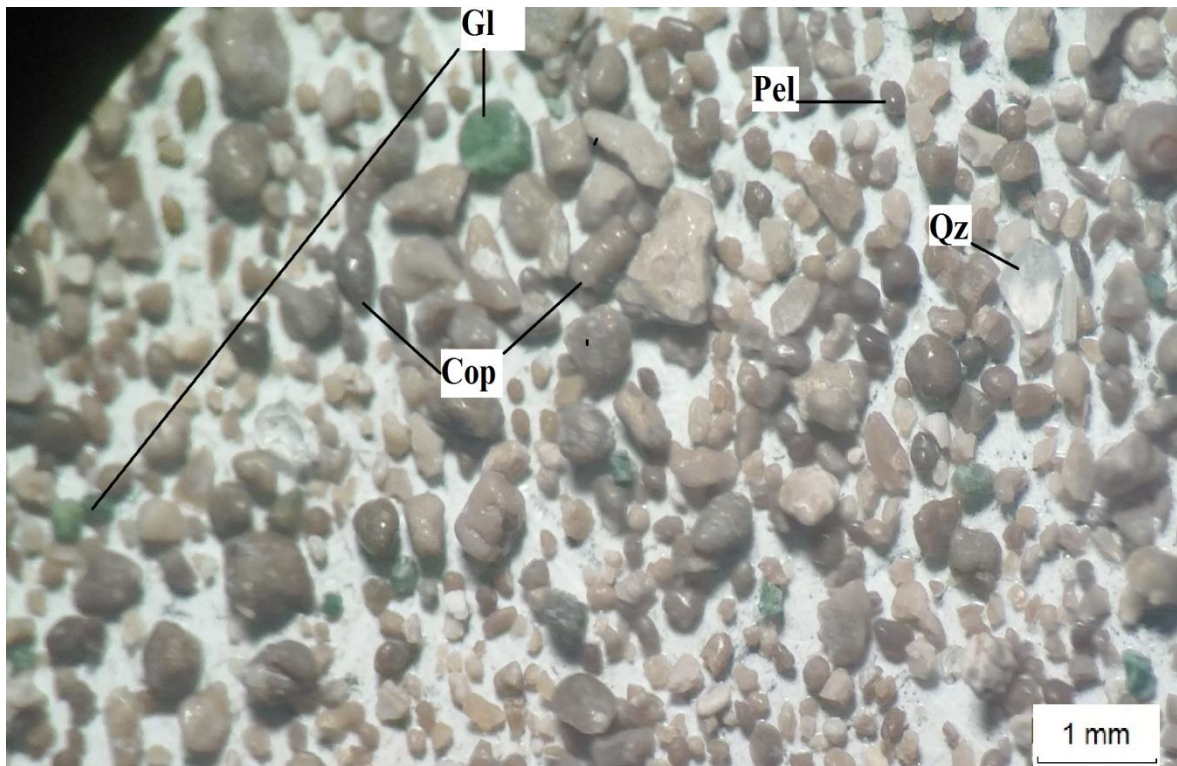
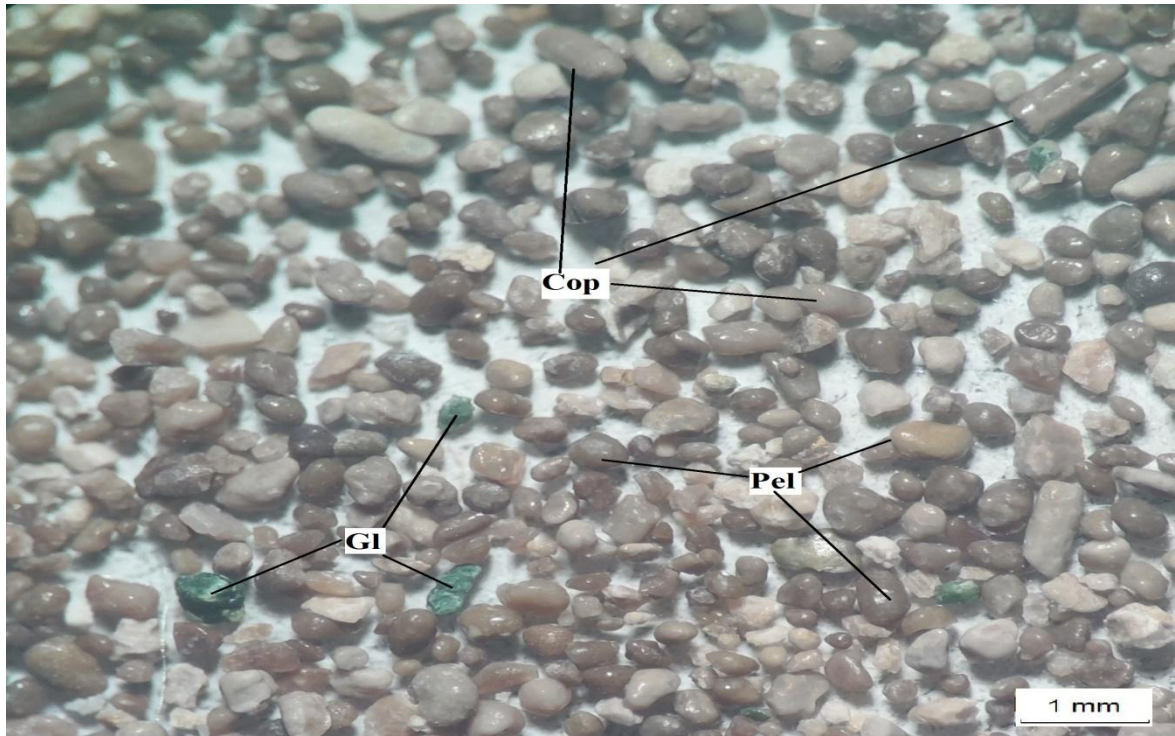
- Les pellets : c'est la fraction la plus marquée, elle est présentée par des grains de forme ovoïde rarement allongée avec une taille inférieure à 2 mm voir Figure 4. 8 (A). Ces grains ne montrent pas, généralement, une structure interne bien précise, mais certains grains ont une structure pseudoolithique, où l'apatite se présente sous forme de couches concentriques autour d'un débris d'organisme, d'un grain de quartz, de dolomie ou de même de glauconie donnant aux grains de phosphate une structure oolithique voir Figure 4. 8.

Les coprolithes: ce sont des particules phosphatées plus grossières que les pellets, avec une taille allant de 400  $\mu\text{m}$  à quelques millimètres. Elles présentent des formes allongées caractéristiques de leur origine fécale. Les pellets et les coprolithes sont « émoussé luisant » montrant un lissage qui indique que le transport de ces particules (remaniements) est long voir Figure 4. 8. (A).

- Les bioclastes: Elles regroupent les foraminifères et les fragments d'os et les dents de poissons. Les parois et les loges de certains de ces éléments sont phosphatisés voir Figure 4. 8 (D)

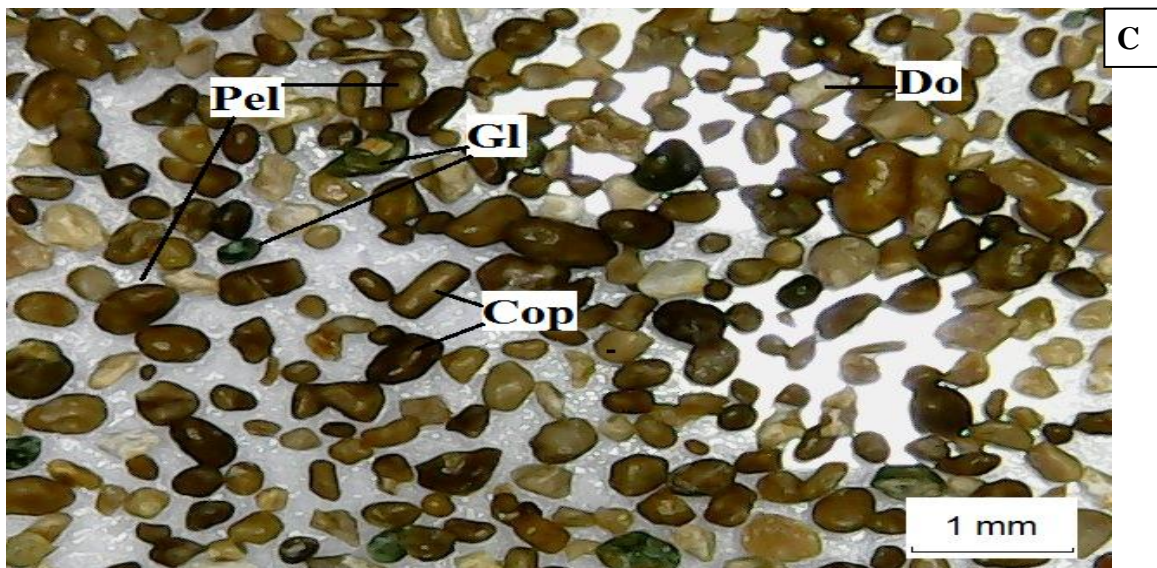
- La glauconie : sous forme de grains sphériques, de couleur vert brunâtre, ayant des dimensions allant de 350 à 400  $\mu\text{m}$ . Elle est plus marquée dans le minerai à exogangue argileuse ; elle se présente soit en grains isolés soit dans la partie centrale ou périphérique de quelques coprolithes glauconitisés ;

- Le quartz : en général microcristallin, se présente souvent en cristaux allongés ou anguleux et se rencontre le plus souvent dans le ciment carbonaté Figure 4. 8. B).



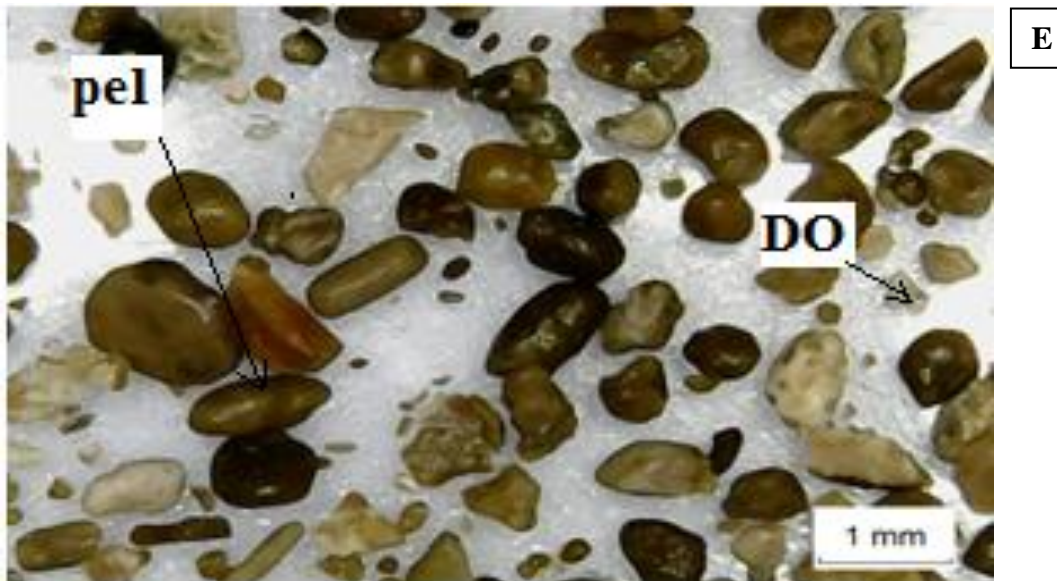
Pel: pellets; Cop: coprolithe; Gl: glauconie; DO: débris osseux; Ca: calcite; Qz: quartz

**Figure 4. 8** Observations à la loupe binoculaire des échantillons de minerai de phosphates du gisement de Kef Es Sennoun

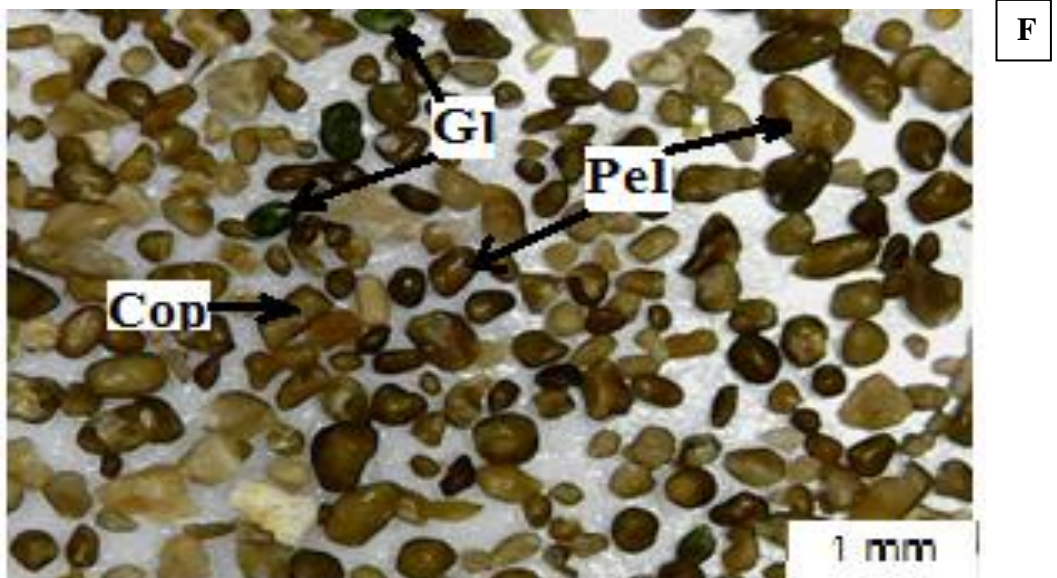


Pel: pellets; Cop: coprolithe; Gl: glauconie; DO: débris osseux; Ca: calcite; Qz: quartz

Suite de la **Figure 4.8**



E



F

Pel: pellets; Cop: coprolithe; Gl: glauconie; DO: débris osseux; Ca: calcite; Qz: quartz

Suite de la **Figure 4. 8**

---

A-Tranche fines avec des grains de phosphate de couleur brune

B-Tranche [-500 +200]  $\mu\text{m}$ , avec les coprolithes, la glauconie et les pellets.

C- Des grains de glauconie de couleur verdâtre.

D- Des grains de dolomie de dolomie et de calcite.

E- Tranche [-125+63]  $\mu\text{m}$ , les coprolithes arrondis.

F- La tranche granulométrique [-63 $\mu\text{m}$ +45] (glauconie et les pellets)

#### **4.5.2 Observation des lames minces**

L'observation des lames minces sert à identifier les différents minéraux associés à l'apatite. Les lames minces du minerai brut ont été réalisées dans le laboratoire des lames minces au département de géologie. La confection de ces dernières nécessite une préparation particulière à cause de la friabilité du minerai phosphaté dans la plupart des cas. Une induration de l'échantillon est donc nécessaire, afin de pouvoir procéder au découpage, polissage et collage

L'observation des lames minces est effectuée sous microscope optique à lumière réfléchie, elle a montré la présence des minéraux suivants:

##### **➤ Pellets :**

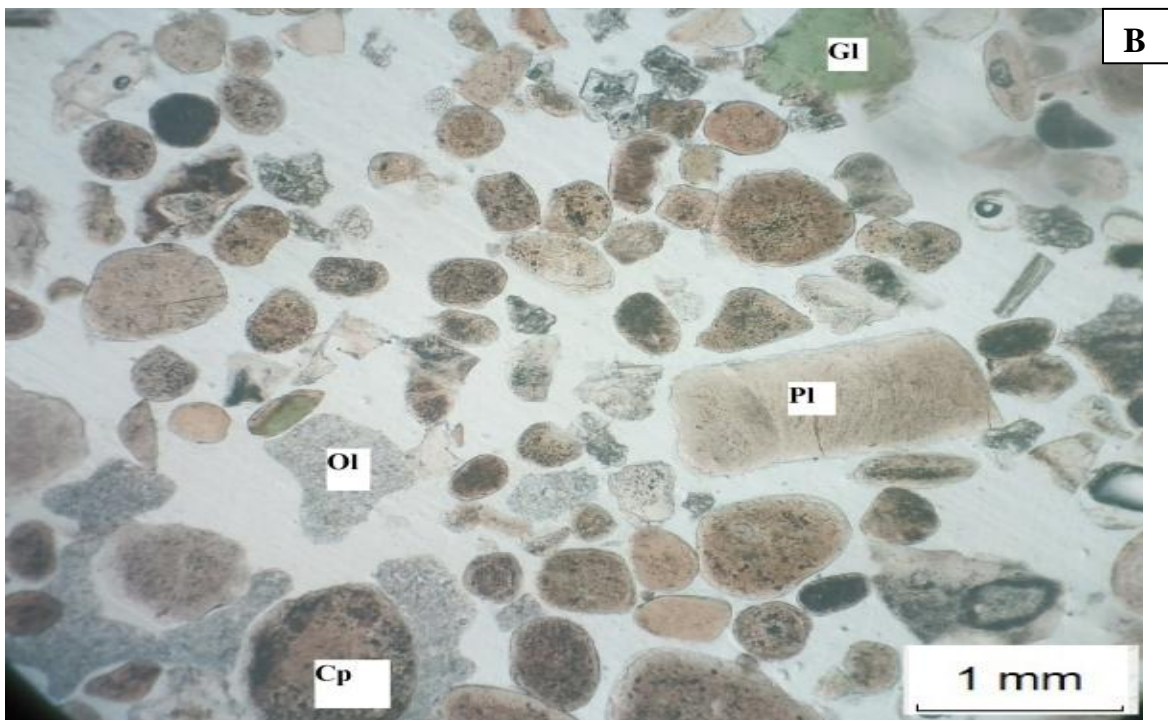
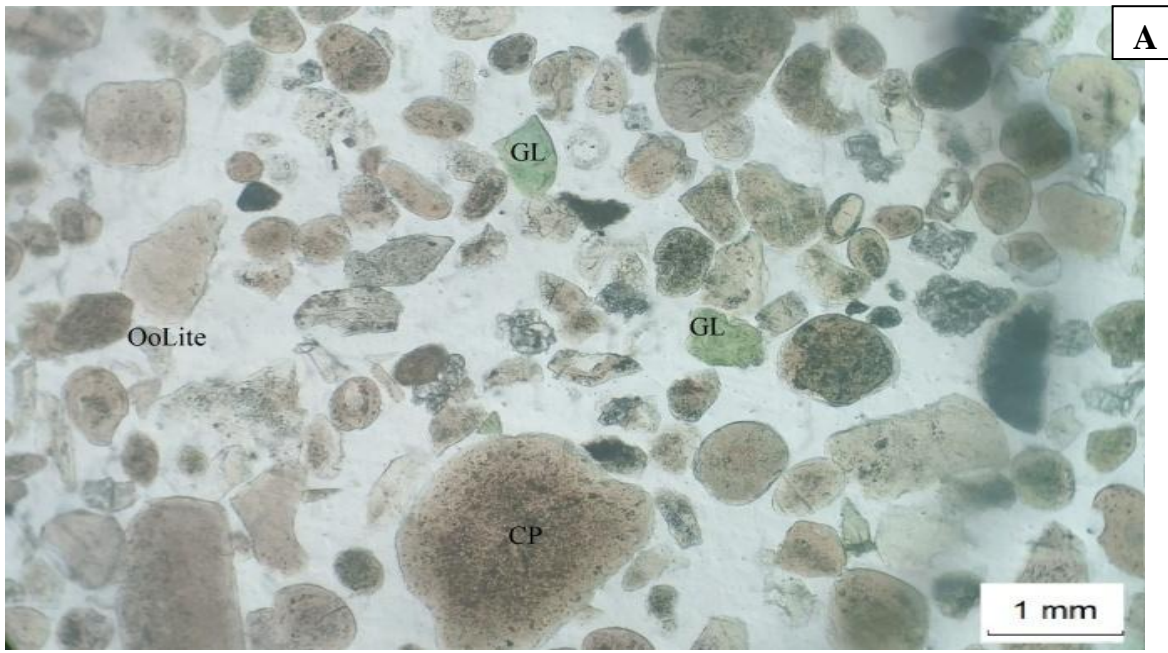
Généralement, toute particule phosphatée dont la taille est comprise entre 50 et 800 $\mu\text{m}$ , est appelée pellet. Ils sont plus au moins arrondis et ils montrent un léger lissage sur leurs surfaces extérieures à cause de l'effet de mobilisation. Les pellets ont une origine fécale et ils proviennent des excréments des poissons (Ben Hassen, 2010). Le transport de ces particules par les courants provoque leur fragmentation et leur roulement voir Figure 4. 9 (A).

##### **➤ Coprolithes**

Cette classe regroupe les particules d'origine fécale de taille supérieure à 400  $\mu\text{m}$  et qui peut atteindre plusieurs millimètres voir Figure 4.9 (F). La forme est souvent cylindrique ou ellipsoïdale.

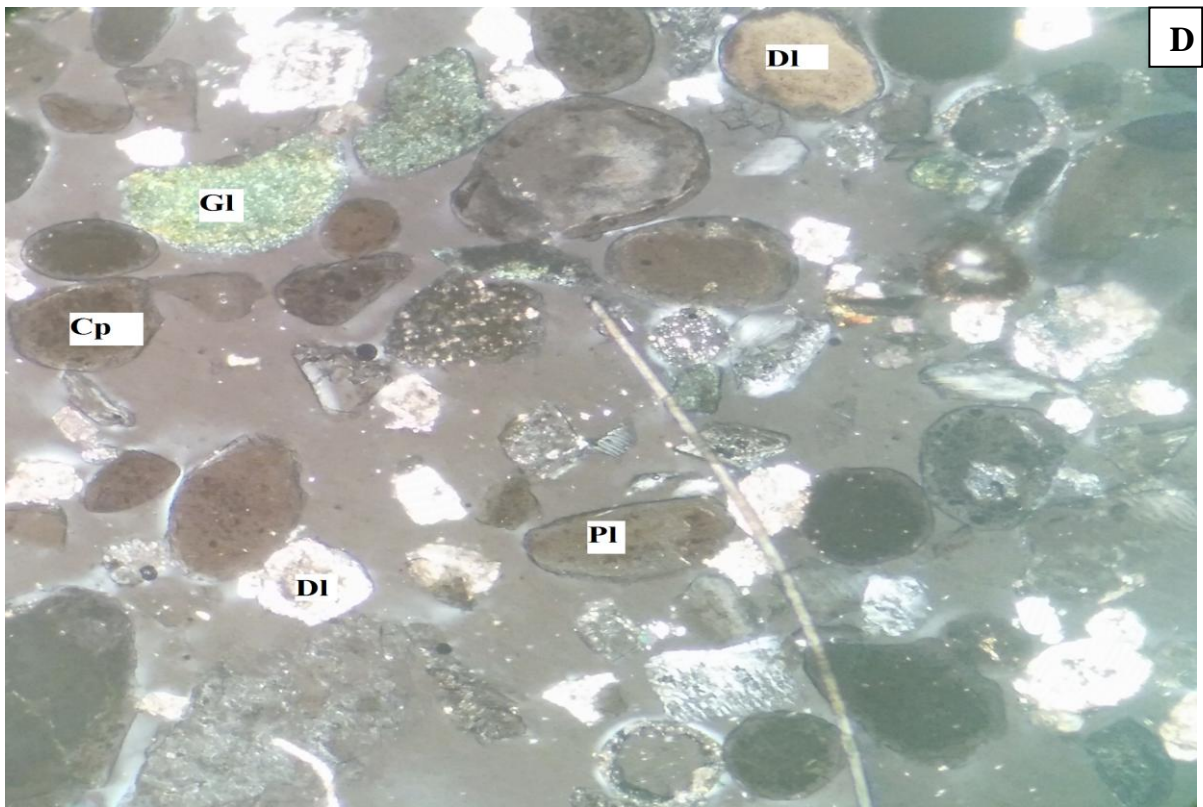
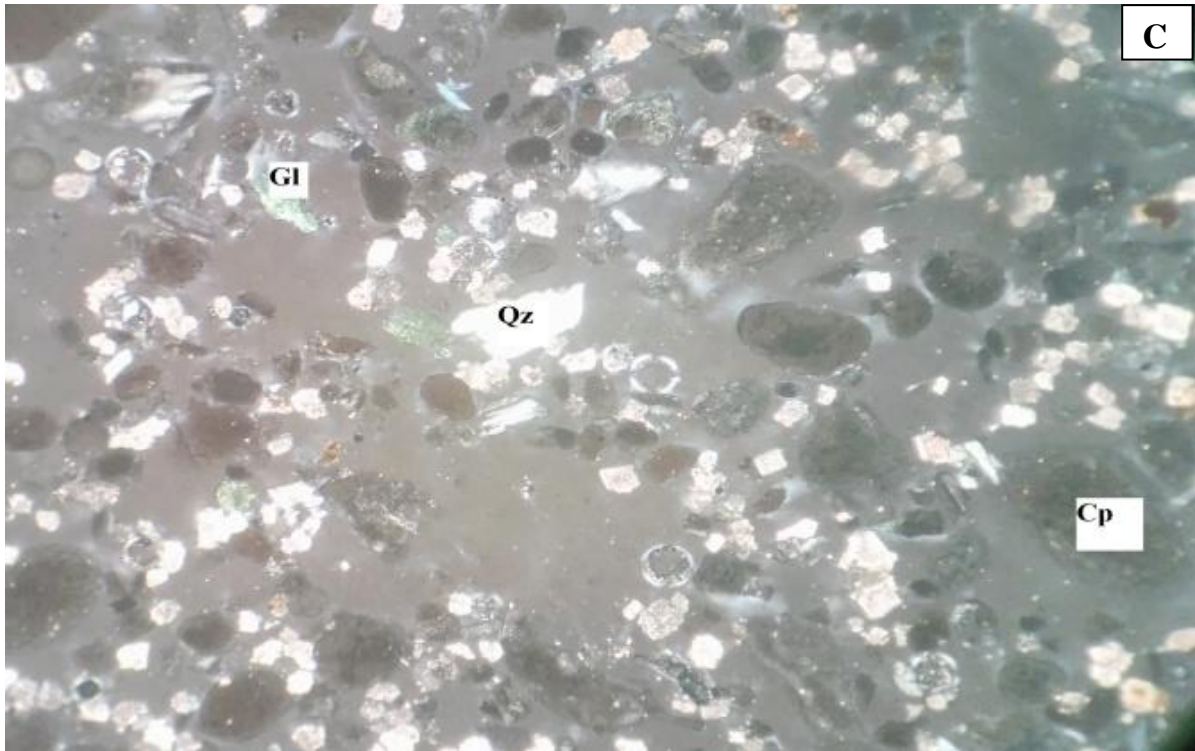
##### **➤ Glauconie**

La glauconie a une couleur verdâtre dont la taille est variable de quelques centaines de micromètre à plus de 1 mm voir Figure 4. 9 (B). Elle est souvent répartie entre les grains (inter-granulaires). Selon une estimation sur lames minces, le pourcentage de la glauconie dans les minerais de phosphates, varie d'un faciès à l'autre et elle ne représente que moins de 5 % de l'ensemble des grains dans le minerai de phosphate. (Kechiched, 2017).

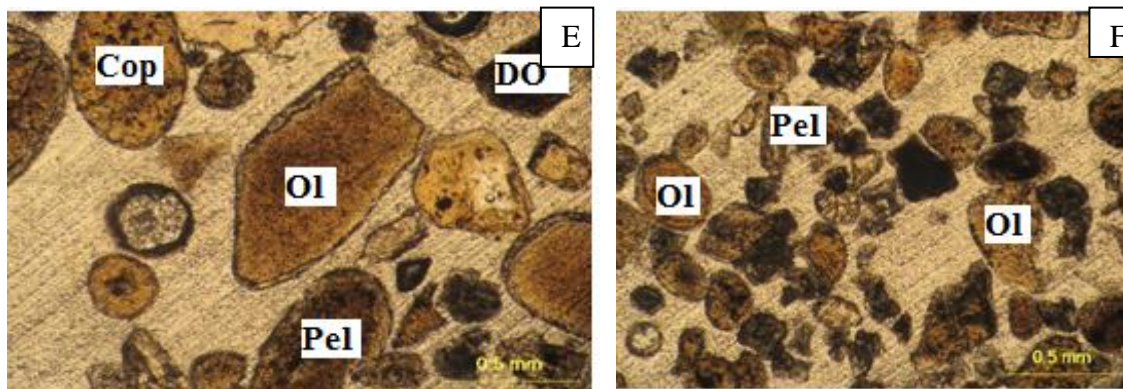


Pel: pellets; Cop: coprolithe; Gl: glauconie; DO: débris osseux; Ca: calcite; ol :oolithe

**Figure 4. 9** Lames minces à la lumière naturelle du minerai phosphaté de Kef Es Sennoun



Suite de la **Figure 4.9**



Suite de la **Figure 4. 9**

- A-grains de l'oolithe et glauconie ;
- B-minerai phosphaté composé des pellets et de coprolithes ;
- C- grains de quartz, silicates ;
- D-grains de glauconie de couleur verdâtre ;
- E- présence des débris osseux ;
- F- coprolithes arrondis.

#### ➤ **Débris organiques (les bioclastes)**

Les bioclastes phosphatés sont des débris d'os, des plaques dermiques, des vertèbres des écailles de poissons, des dents. Ces bioclastes peuvent, dans certains cas, former la totalité du faciès phosphaté. (Figure 4. 9. D).

#### **4.6 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des techniques non-destructrice des mélanges à plusieurs composants, elle permet une analyse rapide et communément utilisée pour identifier les différentes espèces minérales présentes au sein d'un matériau ainsi que leurs paramètres de mailles. Elle peut aussi être utilisée pour accéder à des informations quantitatives comme la proportion relative de chacune des espèces dans une matrice. Elle peut également nous renseigner sur la nature et parfois quantifier les minéraux cristallins constituant un corps solide, elle peut aussi être utilisée pour déterminer le degré de cristallinité dans une phase. (Gravereau, 2012)

#### 4.6.1 Principe de l'analyse par diffraction des Rayons X.

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes ; certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques ( $d$ ) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes (Christophe et *all* 2009)

D'après la loi de Bragg, si un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  (comprise entre 0,1 Å (rayons X durs) et 50 Å (rayons X mous) ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller ( $h,k,l$ ) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg. Les angles de Bragg sont définis par l'équation (4) et (5), qui les lie à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter-réticulaires de la famille de plans  $\{h,k,l\}$  qui diffractent ces rayons voir Figure 4. 10.

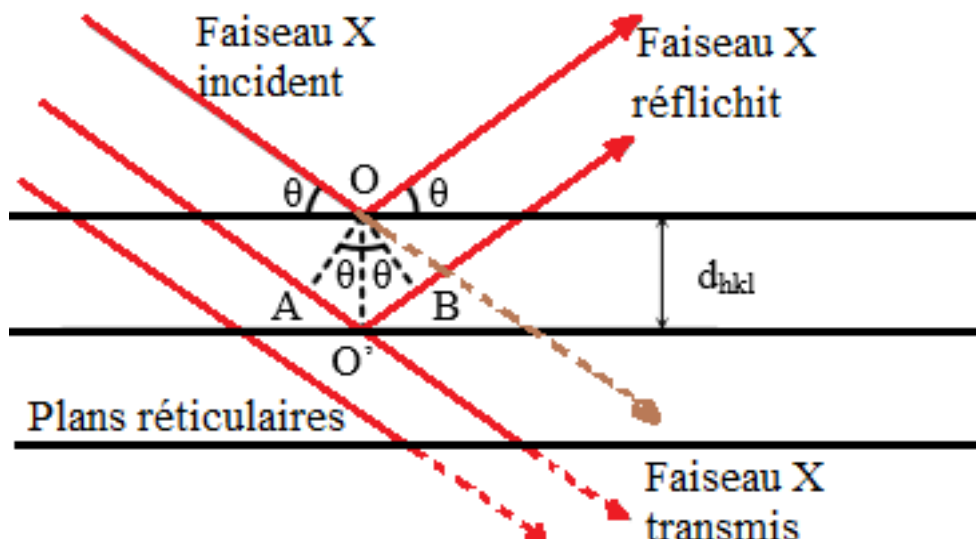


Figure 4. 10 Principe de la loi de Bragg

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (4)$$

D'où

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5)$$

Où,

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d$  : Distance inter-réticulaire

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X

$N$  : Ordre de diffraction

Grâce à un détecteur de rayons X, on peut collecter les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface irradiée de l'échantillon. L'enregistrement du signal fournit le diagramme de diffraction de l'échantillon étudié. En mesurant les angles correspondant aux pics de diffraction, on peut déterminer, grâce à la Loi de Bragg (4, 5), les distances inter-réticulaires des familles de plans cristallins composant les phases présentes dans l'échantillon. De cette façon, on peut remonter jusqu'à la structure cristallographique des matériaux.

#### **462 Conditions expérimentales de l'analyse par DRX.**

L'identification des phases minéralogiques des minerais de phosphates de Djebel Onk s'est faite par diffraction des rayons X sur 5 tranches granulométriques en poudre. L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre  $\theta/2\theta$  **Rigaku Ultima IV**, en utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda=0,154056$  nm). Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle  $5 - 90^{\circ}$  (en  $2\theta$ ) avec un pas  $0,02^{\circ}$  voir Figure 4. 11.

Pour l'enregistrement des diffractogrammes, il est nécessaire d'effectuer un broyage de l'échantillon de la roche totale jusqu'à une granulométrie voisine de  $30 \mu\text{m}$  avec un quartage à chaque étape. Un tassement de la poudre sur le support porteur d'échantillon pour la machine (Figure 4. 11). Le domaine observé est de  $10$  à plus  $60$  degrés.



**Figure 4. 11** Diffractomètre des Rayon X (DRX)

Les caractéristiques de chaque phase minérale sont consignées dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; en appliquant la loi de Bragg, la position en  $2\theta$  est convertie en une distance interréticulaire « d » exprimé en Å. L'intensité « I » de chaque pic est exprimée en coups/s (c/s). Le diffractogramme de rayons X obtenu d'un échantillon inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données à l'aide d'un logiciel.

La base de données utilisée comprend 157048 fiches ASTM. Cette base de données est publié en 2004 par l'International Center of Diffraction Data (ICDD) (ex-JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ex- comité E4 de l'ASTM) voir la Figure 4. 12 comme exemple

**Name and formula**

Reference code: 00-031-0267

Mineral name: Carbonatefluorapatite  
 Compound name: Calcium Fluoride Carbonate Phosphate Hydroxide  
 PDF index name: Calcium Fluoride Carbonate Phosphate Hydroxide

Empirical formula:  $\text{CCa}_{10}\text{F}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{O}_{23.5}\text{P}_5$   
 Chemical formula:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63/m  
 Space group number: 176

a (Å): 9,3460  
 b (Å): 9,3460  
 c (Å): 6,8870  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3,12  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 520,97  
 Z: 1,00

RIR: -

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Common Phase  
 Inorganic  
 Mineral  
 Quality: Blank (B)

**Comments**

Color: Colorless  
 Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Sample Source or Locality: Specimen from Staffel, Germany  
 Analysis: Analysis (wt.%): CaO 51.42, MgO 1.35, Na<sub>2</sub>O 1.17, K<sub>2</sub>O 0.38, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40.33, CO<sub>2</sub> 2.70, F 3.89, H<sub>2</sub>O 0.63. Additional Patterns: To replace 00-021-0141. Optical Data: A=1.6155, B=1.627, Q=1.6785, Sign=-, 2V=0-36°. Color: Colorless. Optical data on specimen from Richtevseld, South Africa.

**References**

Primary reference: Brophy, Nash., *Am. Mineral.*, **53**, 445, (1968)  
 Optical data: de Villiers, J., *Am. J. Sci.*, **240**, 443, (1942)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I (%)
1	1	0	0	8,04000	10,996	18,0
2	1	1	0	4,67000	18,988	2,0
3	2	0	0	4,04000	21,984	16,0
4	1	1	1	3,86000	23,022	2,0
5	0	0	2	3,43000	25,956	20,0
6	1	0	2	3,16000	28,218	6,0
7	2	1	0	3,05000	29,258	35,0
8	2	1	1	2,79000	32,054	55,0
9	1	1	2	2,76900	32,304	16,0
10	3	0	0	2,69200	33,255	100,0
11	2	0	2	2,61900	34,210	8,0
12	3	0	1	2,50600	35,803	4,0
13	2	1	2	2,28400	39,420	2,0
14	3	1	0	2,24000	40,227	45,0
15	3	1	1	2,13400	42,319	4,0
16	4	0	0	2,02100	44,810	4,0
17	2	2	2	1,93100	47,020	12,0
18	3	1	2	1,88700	48,185	8,0
19	3	2	0	1,85500	49,071	8,0
20	2	1	3	1,83400	49,671	10,0
21	3	2	1	1,79000	50,978	12,0
22				1,78300	51,192	25,0
23	3	0	3	1,75400	52,102	8,0
24	0	0	4	1,72000	53,212	6,0

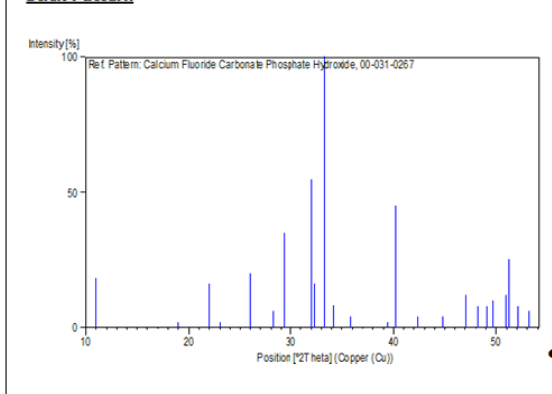
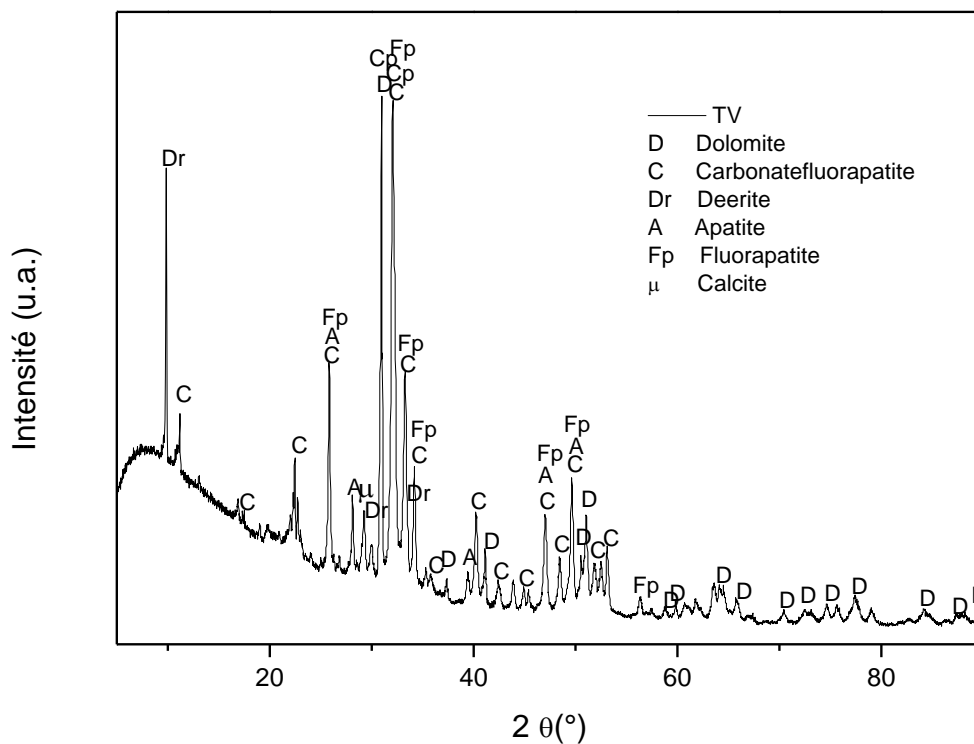
**Stick Pattern**

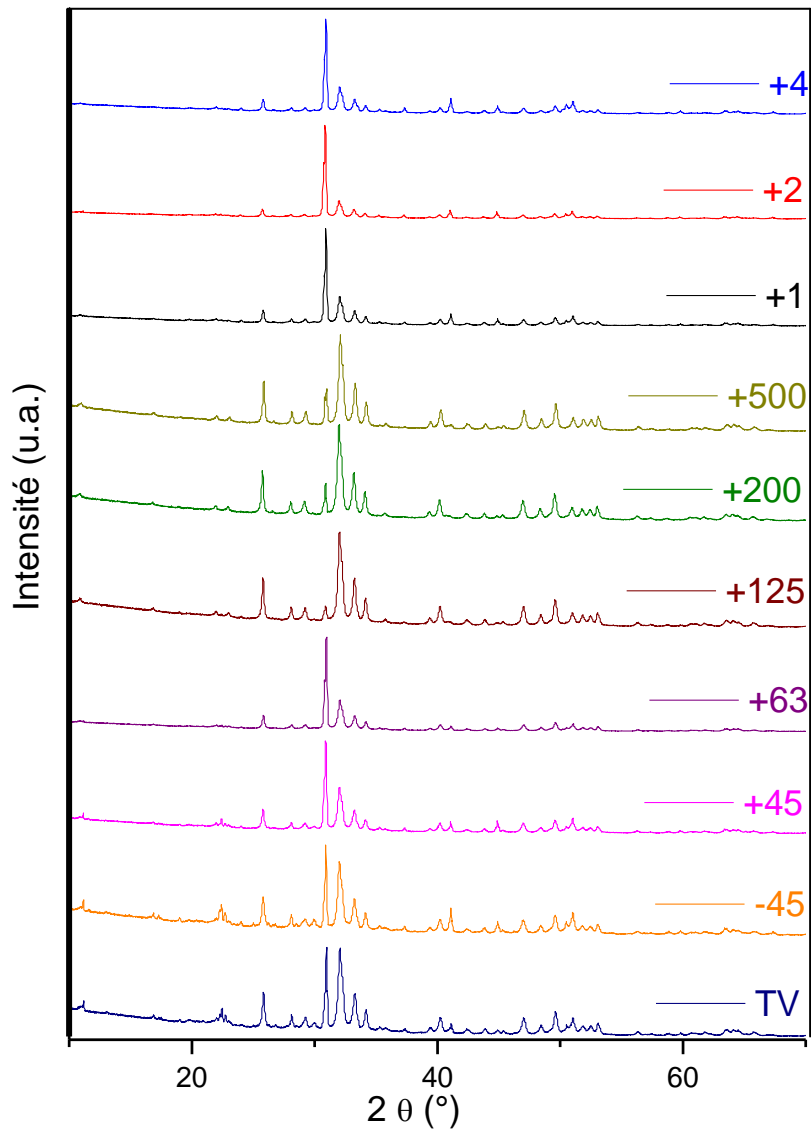
Figure 4. 12 Fichier ASTM du carbonatefluorapatite

L'analyse par diffractomètre des rayons X (DRX) des différentes fractions granulométriques a permis d'identifier les principales phases minéralogiques suivantes:

- a) Les résultats obtenus ont mis évidence la présence des éléments phosphatés de la classe apatitique tels que : le Carbonate apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$ , Carbonate hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ , Fluor-apatite  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$ , Carbonate fluorapatite  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5})$ , l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , Phosphate hydraté.
- b) Eléments de la gangue : sont représentés essentiellement, par les minéraux carbonatés et siliceux comme la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; les silices sous forme de Calcite  $\text{CaCO}_3$ , le quartz  $\text{SiO}_2$  et le gypse  $\text{CaSO}_4$ .



**Figure 4. 13** Diffractogrammes DRX du minerai de phosphate bruts



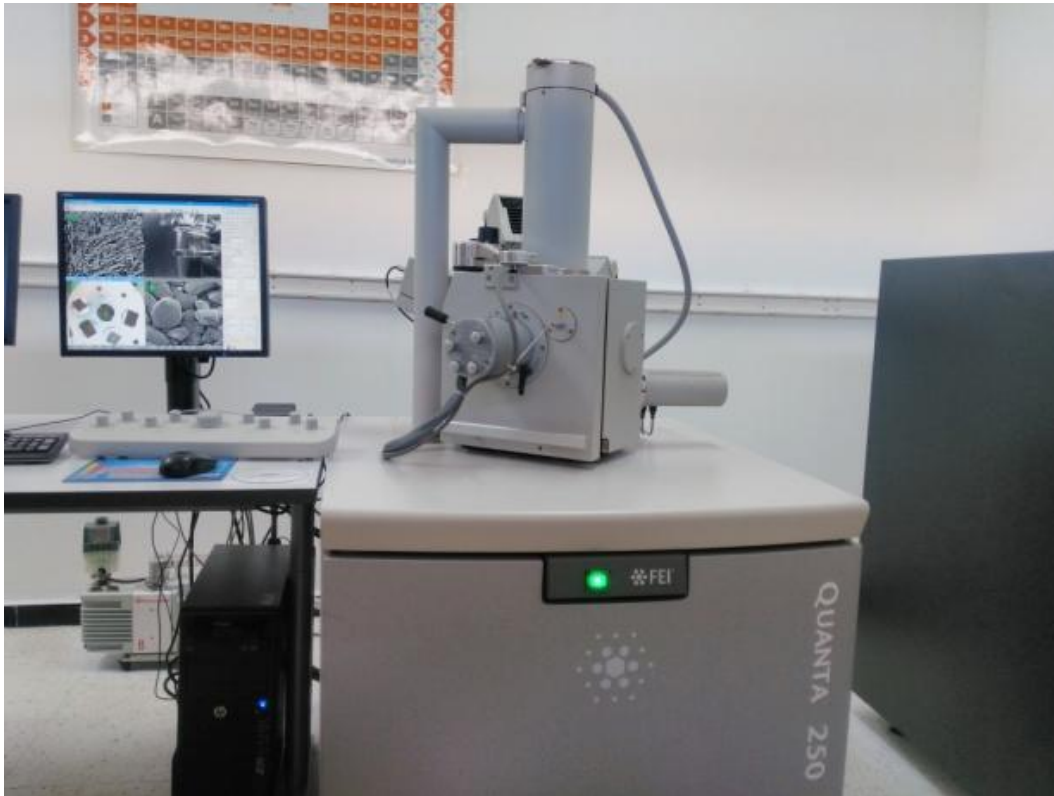
**Figure 4. 14** Superposition des Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les échantillons minerais de phosphates de Djebel Onk

#### 4.7 Observations au microscope électronique à balayage

Les observations microscopiques sur cinq tranches granulométrique du minerai phosphaté étudié ont été réalisées par microscope électronique à balayage MEB au laboratoire de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie d'Annaba. Elles ont consisté à l'imagerie à l'aide d'un microscope de marque *FTI QUANTA 250*

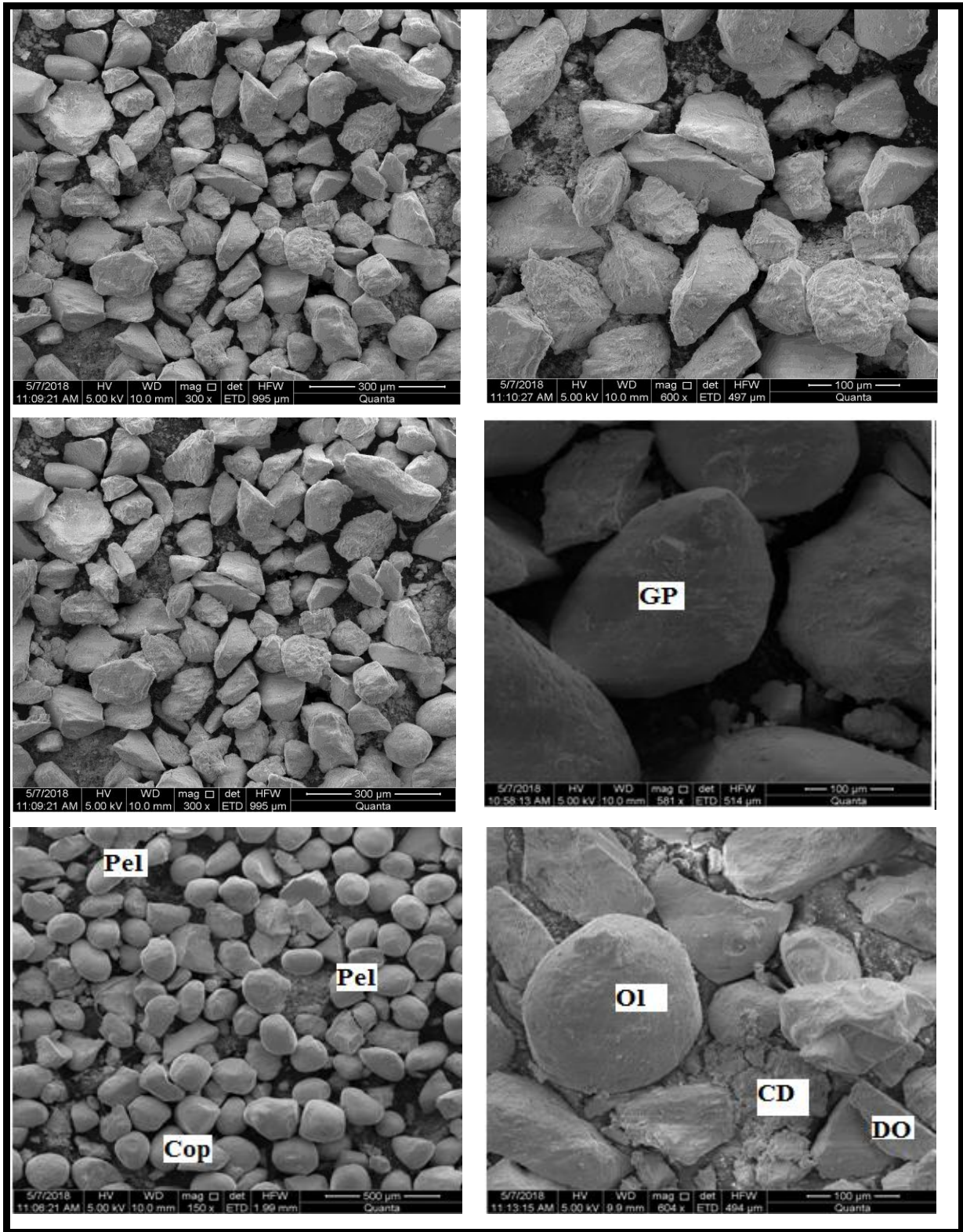
(Figure 4. 15), et ce, afin d'étudier la morphologie des minéraux principaux qui constituent le minerai phosphaté.

Les observations microscopiques au MEB ont été réalisées sur les tranches granulométriques : tout venant ; (-2000 + 1000)  $\mu\text{m}$  ; (-500 + 200)  $\mu\text{m}$  ; (-200+125) $\mu\text{m}$  ; (-125 +63)  $\mu\text{m}$ , et ce, pour identifier les phases minéralogiques qui existent dans chaque fraction ainsi que leur distribution par classement dimensionnel.



**Figure 4. 15** Microscope électronique à balayage MEB

Les résultats obtenus ont montré d'une part la présence des minéraux principaux recherchés tels que l'apatite, la dolomite, la calcite, le quartz, le gypse et les argiles (Figures 4. 16). Ce qui confirme les résultats obtenus par la DRX. Et des grains phosphatés sous différentes formes: arrondie, cylindrique à ovoïde ont été observés, ainsi que d'autres minéraux accessoires tels que le quartz, le gypse, la calcite, et l'ankérite.



Pel: pellets; Cop: coprolithe; GP: grains de phosphate; DO: débris osseux; ol :oolithes

**Figure 4. 16** Observations au MEB des phosphates

#### 4.8 Analyse chimique

La détermination de la composition chimique du minerai phosphaté a été réalisée par la méthode de spectrométrie de plasma à couplage inductif. Ces analyses ont été effectuées par un ICP-MS de Type Thermofinnigan Element XR au laboratoire ICP-MS à Géosciences Montpellier (France). (Kechiched, 2017)

Le protocole de la mise en solution des échantillons consiste à une attaque par acide de la poudre de minerai phosphaté. Approximativement, 50 mg de poudre de la roche totale, sont mixés dans bécher avec de l'acide fluo-hydrique (0.5 ml HF) et l'acide nitrique (1 ml HNO<sub>3</sub>). Ce mélange est mis sur une plaque chauffante à 110°C pendant 48h. Cette opération est refaite deux ou trois fois mais avec seulement de l'acide nitrique jusqu'à la dissolution totale. La solution est évaporée, puis diluée avec l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> à 2%).

**Tableau. 4. 3** Statistiques élémentaires des éléments majeurs des minerais de phosphates de Kef Es Sennoun- Djebel Onk (Kechiched, 2017).

Statistique (%)	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Nb d'observations	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Minimum	0,508	0,072	27,932	0,029	42,842	0,007	00.000	0,043	1,455
Maximum	3.214	0.901	34.249	0.257	49.849	0.036	0.003	0.511	1.567
Moyenne	1.934	0.613	30.156	0.189	45.355	0.027	0.002	0.404	1.507
Variance (n)	1.008	0.067	4.942	0.006	5.137	0.00	0.001	0.027	0.002
Ecart-type (n)	1.004	0.258	2.223	0.076	2.266	.0009	0.001	0.164	0.043
Coefficient de variation	0.579	0.420	0.074	0.403	0.050	0.347	0.397	0.406	0.028

Les résultats obtenus, voir Tableau 4. 3, montrent que: (1) les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varient de 28,932 à 34,2495 % avec une moyenne de 30,16 %. Ces teneurs rentrent dans la gamme des teneurs moyennes pour les phosphates rencontrés en Afrique du Nord et en Moyen Orient; (2) les teneurs de MgO varient de 0.508 à 3.214 % avec une moyenne de 1.934 %, (3) les teneurs en CaO variant 42,1842 à 49.85 %

(Moyenne = 45,35 %); (4) les rapports Ca / P varient de 1.45 à 1,56 avec une moyenne de 1.50. Ce rapport caractérise les minéraux phosphatés des roches sédimentaires.

Les statistiques élémentaires sur les éléments majeurs ont été faites sur le gisement de Kef Es Sennoun, elles montrent que les minerais de phosphates de Kef Es Sennoun ont des teneurs élevées en  $P_2O_5$  (Moyenne = 30.16 % ; n=6) (Kechiched. 2017)

#### 4.9 Conclusion

L'étude du minerai phosphaté de Djebel Onk a permis d'analyser l'évolution des caractéristiques, granulométriques, minéralogiques et morphologique de différents tranches granulométrique du minerai. Les résultats obtenus ont permis de conclure les points suivants :

➤ Le minerai phosphaté est caractérisé par une granulométrie fine, riche en  $P_2O_5$ , dolomitique, argileux. L'analyse par tamisage des échantillons du minerai, a montré que la tranche granulométrique (-500 + 63)  $\mu m$ , représente la majeure partie de la masse globale du tout venant, ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés.

➤ Les phases minérales majeures sont: carbonate apatite, carbonate hydroxyapatite, fluorapatite, carbonate fluorapatite etc. comme éléments phosphatés. La gangue est constituée de dolomite, silice, calcite, déerite, quartz, et ankérite.

➤ Les résultats obtenus par DRX confirment ceux d'observations au microscope électronique à balayage (MEB).

➤ Les teneurs en  $P_2O_5$  varient de 27,932 à 34.249 % (Moyenne = 30.156 %). Les teneurs de MgO varient de 0,508 à 3.214 % (Moyenne = 1.934 %). L'analyse en composantes principales a permis de distinguer deux associations chimiques, l'une représente l'apatite et l'autre reflète les éléments qui constituent les phases de ciment et de la matrice.

## CHAPITRE 5

### 5 Élaboration d'un nouveau schéma de traitement du minerai phosphaté de Djebel Onk

---

#### 5.1 Bases théoriques de flottation

##### 5.1.1 Introduction

La flottation, d'un point de vue minéralurgique, est indubitablement l'un des procédés les plus importants pour concentrer les minerais utiles. Ce procédé, breveté en 1906, a permis d'exploiter et valoriser des gisements pauvres qui autrement n'auraient pu être exploités. À titre d'exemple, mentionnons qu'il n'y'a pas si longtemps encore, les rejets des procédés gravimétriques qui étaient souvent plus riches en minerai utile que les gisements pauvres, sont revalorisés par flottation.

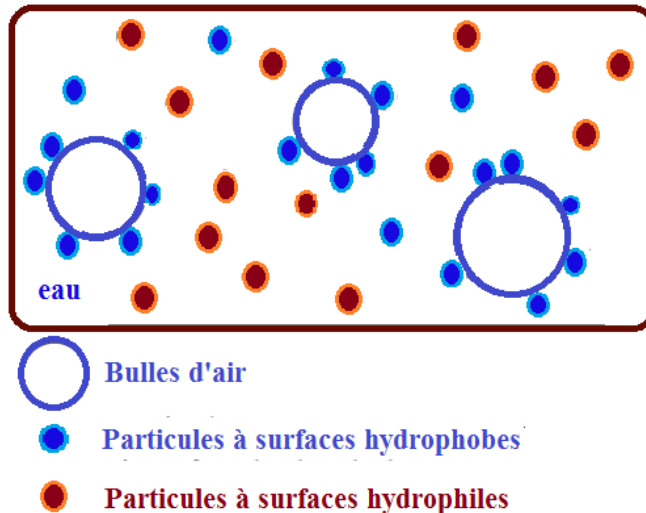
Base théorique de la flottation

##### 5.1.2 Principe de la flottation

La flottation est une opération unitaire utilisée pour séparer des particules solides ou liquides d'une phase liquide. Le principe de flottation repose sur le captage de corps en suspension dans une pulpe à traiter par des réactifs tensioactifs (collecteurs, moussants, etc.). Si les particules mises en contact avec les bulles d'air sont captées par ces dernières bulles, elles peuvent flotter à la surface de la cellule où des agglomérats sont retenus dans une mousse, qui est ensuite évacuée du procédé de traitement par la déverse ou par raclage voir Figure 5. 1.

La flottation fait appel à la différence des masses volumiques entre les deux phases en présence (Ralston, J., 1999).

- Si la masse volumique de la phase dispersée est nettement inférieure à celle de la phase continue, la séparation, qui s'effectue automatiquement, est dite naturelle ;
- Si la masse volumique de la phase dispersée est légèrement inférieure à celle de la phase continue, la flottation est dite assistée, puisque des moyens exogènes doivent être utilisés pour améliorer la séparation ;



**Figure 5. 1** Fixation des particules aux bulles d'air

- Si la masse volumique de la phase dispersée, est à l'origine supérieure à celle de la phase continue, la flottation qui est artificiellement réduite par l'utilisation des agents chimiques, la flottation est dite provoquée.

La qualité de la flottation provoquée dépend surtout des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques entre les trois phases solide, liquide et gazeuse (Huang, 2009).

### 5.1.3 Différents types de flottation

Dans la famille des procédés de flottation, deux grands types peuvent être distingués suivant le diamètre des bulles d'air utilisées pour effectuer la séparation.

#### 5.1.3.1 Flottation à l'air induit (FAI)

Ce procédé est surtout utilisé en minéralurgie, mais pas couramment dans le domaine du traitement des eaux, excepté dans le domaine pétrolier et dans les traitements primaires d'eaux résiduelles. La dispersion d'air sous forme de bulles peut être réalisée par :

- Agitation mécanique : l'air est introduit dans la cellule sous le rotor d'une turbine par une conduite. Une forte agitation turbulente peut créer des bulles de 0.2 à 2 mm de diamètre. La vitesse ascensionnelle est d'environ 200 mm/s (Degremont, 2005)

- Distributeurs poreux : l'air est introduit en traversant des orifices, par exemple des membranes souples percées ou des matériaux céramiques poreux. Les bulles créées sont relativement grosses  $d_b = 2$  à  $4$  mm.

### **5.1.3.2 Micro-flottation**

Comme son nom l'indique, ce procédé repose sur la production de fines bulles afin d'augmenter la concentration en bulles et de garder une faible vitesse ascensionnelle des bulles d'air. D'après Gregory et Zabel 1990, le rendement de séparation dans ce cas est maximal. Dans ce type de flottation, les fines bulles d'air peuvent être produites par les méthodes suivantes:

#### **5.1.3.2.1 Flottation à air dissous (DAF)**

Les microbulles ( $d_p = 40$  à  $80$ )  $\mu\text{m}$ , c'est à dire d'un diamètre 100 fois inférieur à celui produit en FAI, sont obtenues par détente d'une solution enrichie en air dissous sous une pression de quelques bars. Le procédé de flottation à air dissous peut fonctionner à une grande vitesse superficielle.

#### **5.1.3.2.2 Flottation électrique**

Cette technique de flottation repose sur l'électrolyse d'eau. Les fines bulles ( $d_p = 10$  à  $40$ )  $\mu\text{m}$ , d'hydrogène et d'oxygène sont générées au niveau des électrodes qui sont fabriqués en cuivre.

#### **5.1.3.2.3 Flottation chimique**

Ce type de flottation est souvent utilisé pour le traitement des eaux usées. Suivant la nature de l'effluent, les bulles peuvent être obtenues à partir de la fermentation des matières organiques ou de l'acidification d'une solution de carbonates (ou de bicarbonates).

### **5.1.4 Mécanismes fondamentaux de la flottation**

Les mécanismes de l'interaction bulle-particule contrôlent la sélectivité et l'efficacité des procédés de flottation. En fait, les mécanismes d'interaction sont liés aux domaines scientifiques multiples comme l'hydrodynamique des inclusions et leurs interactions, le drainage de film visqueux, les forces interfaciales, la chimie colloïdaux

et l'adsorption aux interfaces gaz-liquide. On pourrait certainement trouver d'autres domaines qui, d'une façon ou d'une autre pourraient intervenir dans la capture de particules par des bulles d'air. L'interaction entre les bulles et les particules est discutée depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle ; c'est-à-dire, depuis que la flottation a été introduite comme technique de séparation (Taggart, 1927). Gaudin a proposé la théorie de la collision : la bulle et la particule doivent se rencontrer avant l'interaction. Cette théorie n'est pas prise au sérieux jusqu'à ce que (Sutherland, 1948) a publié une recherche portant sur "Kinetics of the flotation process" dans sa publication il a développé un modèle de collision et a dérivé l'expression d'efficacité de collision à partir de la fonction de courant.

Cette théorie de collision a été ensuite confirmée par des expériences cinématographiques. Les particules ayant une surface hydrophobe tombent sur une bulle captée, et puis les agglomérats bulle(s) / particule(s) se forment (Schulze, 1984) Le processus de captage d'une particule solide par une bulle d'air est la base du procédé de flottation. De nombreux chercheurs ont orienté leurs travaux vers la compréhension et la modélisation de ce processus de séparation des minerais.

#### **5.1.4.1 Modèle à trois zones**

Derjaguin & Dukhin en 1961, ont décrit le processus d'interaction bulle-particule en introduisant le modèle de trois zones :

- La zone 1 est la région se trouvant loin de la surface de la bulle dominée par les forces hydrodynamiques. Dans cette zone, l'interaction bulle-particule est purement hydrodynamique, on parlera de collision.
- Dans la zone 2, proche de l'interface de la bulle, le liquide s'écoule autour de la bulle en ascension et crée un courant tangentiel qui balaye les ions ou les surfactants adsorbés du front à l'arrière de la bulle. Par conséquent, la non-uniformité de la concentration des particules entraîne une couche limite diffusionnelle autour de la bulle d'air. L'interaction est contrôlée dans cette zone par la force électrophorétique.
- Dans la zone 3, la distance de séparation est de  $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  m dépendant de la taille de la bulle d'air (Derjaguin & Dukhin, 1961). Les forces de surface deviennent importantes y compris la force de Van der Waals la force électrostatique et la force structurelle a été déterminée et baptisée plus tard par Laskowski & Kitchener (1969)

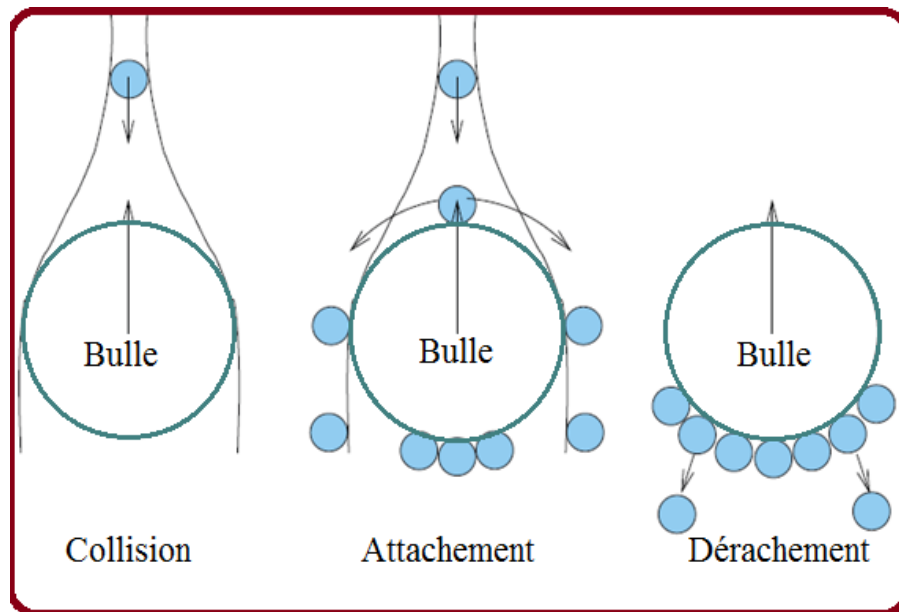
comme la force hydrophobe. Le drainage du film entre la particule et la bulle est contrôlé par la somme de ces trois forces suscitées. Si la somme de ces trois forces est négative, l'attachement de la particule à la surface de la bulle est impossible. Si elle est positive, l'interaction va se transformer en attachement.

#### **5.1.4.2 Modèle à trois étapes**

Dans un article consacré au détachement des particules après leur capture, (Ralston et al. 1999) ont redécrit ce découpage du processus de capture en trois étapes. Dans un premier temps, une bulle et une particule s'approchent l'une de l'autre jusqu'à former un film liquide entre elles. Ce film liquide est ensuite drainé pendant que la particule glisse à la surface de la bulle. Il atteint son épaisseur critique et se rompt, permettant à la bulle et à la particule de créer une liaison stable que l'inertie de la particule ou l'agitation dans le liquide ne peuvent pas casser avant que l'attelage bulle-particule n'arrive à la surface libre. Ces trois étapes successives sont généralement appelées la collision, l'attachement et la stabilité de l'attelage. Ces trois étapes de capture sont contrôlées par les différents types d'interactions entre la bulle et la particule : l'interaction hydrodynamique, l'interaction gravitaire, l'interaction capillaire et l'interaction due aux forces de surface. Le découpage temporel (et non plus spatial comme dans le modèle à trois zones) est illustré sur la Figure 5. 2. En quelque sorte, on peut dire qu'il décrit de façon Lagrangienne l'histoire vécue par la particule qui traverse les trois zones du modèle précédent. Cette évolution est importante, car elle introduit une notion de temporalité qui sera primordiale dans l'analyse de l'étape d'attachement. Les paragraphes ci-après détaillent les principaux éléments des ces trois étapes.

##### **I. Collision**

La collision entre une particule et une bulle est la condition préalable pour que la capture soit possible. La définition de la collision est l'approche d'une particule vers une bulle jusqu'à une certaine distance à partir de laquelle les forces de surface commencent à jouer (Schulze, 1989). Comme la taille de la particule est petite par rapport à celle de la bulle, l'interface est souvent considérée comme plane



**Figure 5. 2** Représentation schématique des trois étapes de la capture  
(Huang, 2009)

De plus, il est à noter que l'interface est déformable. Si l'inertie est assez grande, elle conduit à une dépression de la surface de la bulle, ou même à un rebond de la particule (Sutherland & Wark, 1955). Si la surface de la bulle est complètement contaminée par des tensions-actifs, la collision peut être considérée comme celle d'une sphère solide approchant un plan solide.

## II. Attachement

La phase d'attachement débute après la collision. Elle résulte de la création d'une ligne de contact triple entre le liquide, l'air de la bulle, et la particule solide (Figure 5. 2.)

Quand la particule entre en collision avec la bulle, il subsiste reste une mince couche de liquide qui les sépare. Cette épaisseur de liquide doit être drainée pendant que la particule glisse le long de la surface avant qu'une liaison bulle-particule soit établie par la rupture spontanée de la couche liquide.

Le temps disponible pour le drainage est conditionné par des aspects purement hydrodynamiques. En effet, si la particule s'approche frontalement de la bulle d'air, l'inertie de la particule va provoquer le drainage du film. Au contraire, si la trajectoire de la particule est trop tangente le drainage sera moins efficace. La particule sera

captée si le temps de glissement de la bulle est supérieur au temps nécessaire dévolu au drainage du film.

Le temps de drainage dépend aussi des propriétés physico-chimiques des particules à séparer. En effet, l'affinité entre l'eau et la particule et la présence de charges de surface affectent les énergies d'attraction et de répulsion entre la bulle et la particule, modifiant la dynamique du drainage et la rupture du film.

Du fait de la variété des particules et de leurs propriétés, toutes les particules rencontrées par la bulle ne s'attachent pas en totalité. On définit alors l'efficacité d'attachement  $E_{att}$  qui donne le taux de particules liées par rapport aux nombre de particules rencontrées

$$E_{att} = \frac{\text{nombre de particules attachées}}{\text{nombre de particules rencontrées}}$$

### **III. Stabilisation/Détachement**

La particule étant attachée à la bulle, leur liaison doit résister aux contraintes extérieures pour que l'attelage puisse atteindre la surface libre sans être détruit. Les investigations sur la stabilité des mousses particule-bulle sont en général limitées à l'effet de la turbulence (Schulze et al., 1977). On a étudié les conditions de détachement en l'absence de turbulence à partir du bilan de force agissant sur la ligne triple de contact à l'équilibre avec l'hypothèse qu'une particule sphérique est attachée sur une grande bulle ( $d_b \gg d_p$ ) dont l'interface peut être considérée comme plane.

#### **5.1.4.3 Efficacité de capture**

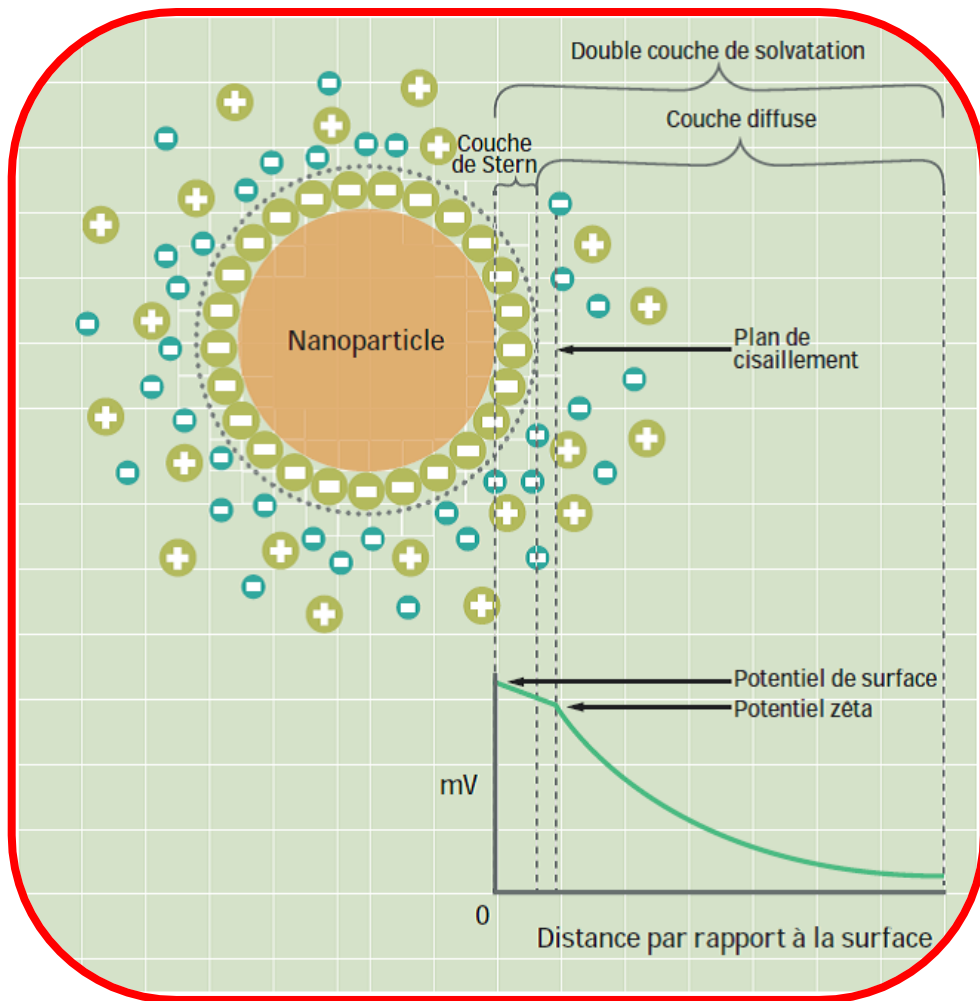
En fait, les trois subprocessus: collision, attachement et détachement ne sont pas complètement séparés, mais présentent des interactions. La limite entre la collision et l'attachement est déterminée par la limite entre les forces hydrodynamiques et les forces inter-faciales. Lorsqu'une particule s'approche une bulle jusqu'à une distance courte (de l'ordre du submicromètre), les forces intermoléculaires deviennent significatives et l'attachement commence. Cependant, les forces hydrodynamiques, les forces de surface et les forces capillaires sont relativement indépendantes, chacune est dominante lors de l'une des ces étapes de captage. Par conséquent, la collision, l'attachement et le détachement peuvent être traité séparément. Ceci facilite

la modélisation de chaque étape. (Ralston et al. 1999) a proposé formuler l'efficacité de capture par le produit des trois efficacités précédentes :

### **5.1.5 Caractéristiques électriques des interfaces, double couches électriques et potentiel zêta**

La charge de la surface, dans l'établissement des caractéristiques électriques des interfaces solide-liquide, liquide-gaz et liquide-liquide est très importantes dans le processus de la flottation. Chaque fois qu'une nouvelle surface solide est formée dans un environnement gazeux ou liquide, par exemple, pendant un broyage à sec ou par voie humide, elle devient chargée au moment de l'enlèvement ou reçoit des charges ioniques lors de l'adsorption ultérieure. Les minerais bruts fraîchement broyés restent non chargés seulement si se produit le clivage, et quand les points de réseau sous-jacents sont occupés par des molécules liées de manière covalente et en l'absence de charge mobile dans le système comme les électrons, les ions ou les dipôles.

Chaque fois que des électrons mobiles sont présents, l'interface devient chargée. Les exceptions sont les conditions spécifiques qui résultent de la compensation mutuelle des forces entraînant une charge nulle, ce qui entraîne des différences de potentiel électrique. Dans n'importe quel milieu matériel autre que le vide, l'énergie nécessaire, pour amener la charge à travers ce milieu, dépend de l'interaction entre le milieu et les particules chargées. Cette énergie de travail est appelée potentiel électrochimique. Au cours de la formation de l'interface, le réarrangement des espèces se produit, ce qui entraîne l'établissement d'une couche de charges qui a attiré une couche de contre-charges. Les phénomènes électrocinétiques, impliquant l'interrelation entre les effets mécaniques et électriques de l'interface mobile, sont largement utilisés dans la chimie des colloïdes et des surfaces. Ces données électrocinétiques sont généralement exprimées dans le potentiel zêta voir Figure 5. 3.



**Figure 5. 3** Schéma de la double couche et du potentiel zêta

Le potentiel zêta apparaît au niveau du plan de glissement où le liquide est forcé de se déplacer par rapport au solide. Seuls les ions dans la couche diffuse à l'extérieur du plan de glissement sont impliqués dans le processus électrocinétique. La mesure du potentiel zêta est un élément base dans l'étude de diverses adsorptions de réactifs (Yaoyang, and al. 2017).

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est généralement considéré comme un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales. Si le potentiel zêta des particules de même signe (positif ou négatif) est élevé, les répulsions (à double couches) sont suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules, donc leur agrégation (Milling, et al, 1996).

### **5.1.6 Réactifs de flottation**

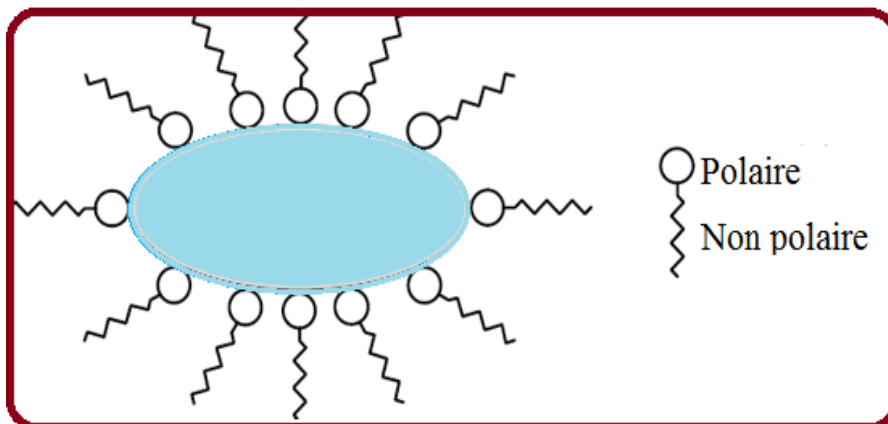
Sans réactifs il n'y a pas de flottation, et sans flottation, l'industrie minière telle que nous la connaissons aujourd'hui n'existerait pas. Les réactifs dans la valorisation des minerais sont donc indissociables du processus de flottation, Ils sont indéniablement la partie la plus importante du processus de flottation. Au début du développement du processus de flottation, les avancées majeures étaient dues à de meilleurs réactifs de flottation. Lors du développement d'un processus de traitement des minerais, beaucoup de temps, d'énergie et d'attention sont consacrés à la sélection des réactifs et ce, pour obtenir des résultats efficaces lors de la séparation des minerais dans les usines de traitement, le contrôle d'ajouts des réactifs est la phase la plus importante de la stratégie de flottation.

La classification moderne des réactifs est basée sur la fonction d'un réactif donné. Sur cette base, les réactifs sont divisés en collecteurs, moussants, régulateurs et dépresseurs. Plusieurs milliers de produits chimiques ont été testés ou suggérés comme réactifs de flottation. De nos jours, il n'y a que quelques centaines de ces réactifs qui sont largement utilisés dans la flottation.

#### **5.1.6.1 Collecteurs**

La plupart des substances qui peuvent être concentrées par flottation (minerais ou contaminants) sont classées comme étant polaires ou non polaires. Les substances non polaires sont généralement hydrophobes alors que les substances polaires sont plutôt hydrophiles. Bien qu'il soit possible de concentrer par flottation des substances naturellement hydrophobes sans l'aide d'agent chimique, on a généralement recours à des tensioactifs afin d'améliorer la flottabilité d'un minerai ou d'un contaminant. Un tensioactif (ou collecteur) est une molécule organique qui s'adsorbe à la surface du minerai ou du contaminant le rendant hydrophobe, facilitant ainsi l'attachement à une bulle d'air. L'ajout d'un collecteur permet d'augmenter l'hydrophobicité naturelle d'une substance non polaire ou de générer une hydrophobicité artificielle pour une substance polaire. Les collecteurs peuvent être de nature ionique ou non. Ceux qui sont non ioniques sont très peu solubles dans l'eau et rendent le minerai hydrophobe en formant un mince film à la surface de la particule solide les collecteurs ioniques

peuvent être qualifiés d'hétéropolaires; c'est-à-dire, ils comportent à la fois une partie polaire et une partie non polaire.

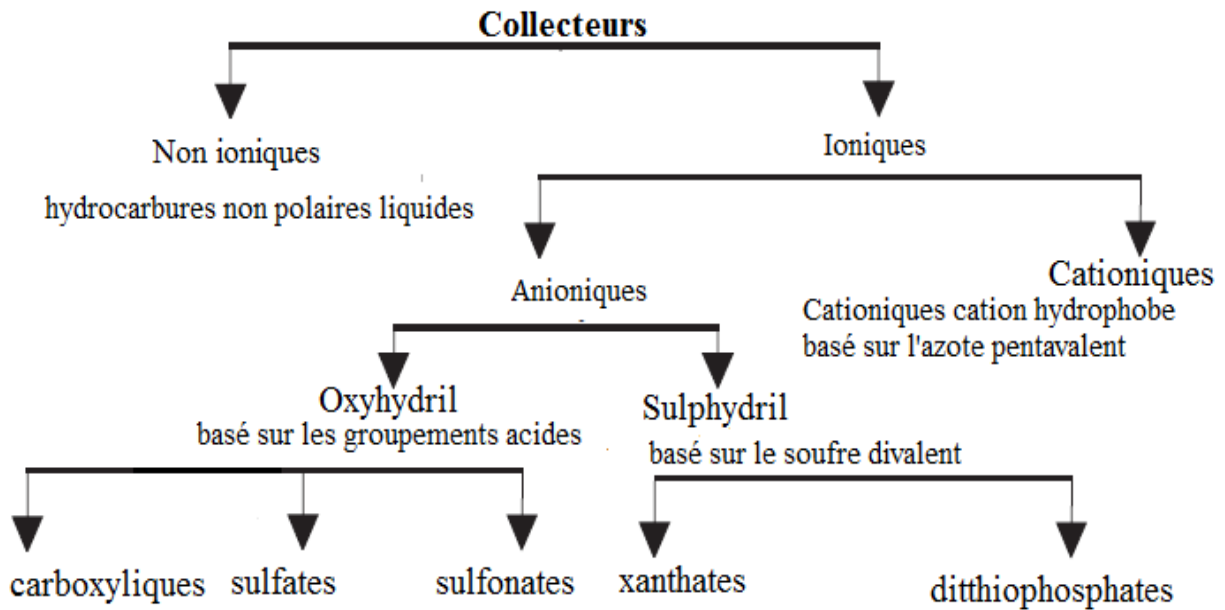


**Figure 5. 4** Mode d'action d'un collecteur

(Gosselin et Blackburn, 1997)

La partie non polaire est généralement une longue chaine de carbone ramifié ou non, alors que la partie polaire peut être cationique ou anionique. La Figure 5. 5 représente une vue d'ensemble de la classification des collecteurs utilisés en flottation. Le mode d'action des collecteurs est similaire à celui des savons. En effet, la partie polaire de la molécule s'adsorbe sur la surface de la particule et la partie non polaire forme une nouvelle surface à caractère fortement hydrophobe.

L'activité des collecteurs varie grandement en fonction du pH. Ce dernier doit être ajusté par l'addition d'une base ou d'un acide. La valeur optimale de pH dépend de la nature du minéral concerné par la flottation et par le collecteur utilisé. Les conditions d'usage de pH sont habituellement prescrites par les fabricants de collecteurs. Une telle précaution a souvent comme conséquence de diminuer considérablement la consommation de collecteur. (Spottiswood, 1982)



**Figure 5. 5** Classification des collecteurs

Les collecteurs représentent le groupe le plus important des composés chimiques organiques qui se distinguent par leurs compositions chimiques et par leurs usages. Le but fondamental du collecteur est de former sélectivement une couche hydrophobe sur une surface minérale donnée dans une pulpe de flottation, et de fournir ainsi les conditions pour la fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air et la récupération de ces particules dans le produit de mousse. Selon la capacité des collecteurs à se dissocier dans l'eau, les collecteurs peuvent être divisés en différents groupes voir Figure 5. 5.

### 5.1.6.2 Moussants

Non seulement faut-il maximiser l'hydrophobicité du minerai en ajoutant un collecteur, mais en plus il faut s'assurer de la stabilité de l'écume particule-bulle d'air, celle ci dépend essentiellement de l'agent moussant. Chimiquement, les moussants sont des composés tensio-actifs hétéropolaires qui abaissent la tension de surface de l'eau et ont la capacité d'adsorber sur l'interface bulle d'eau-eau. Leur présence dans la phase liquide augmente la force du film des bulles d'air, fournissant ainsi une meilleure fixation des particules hydrophobes aux bulles. La tension de surface affecte également la taille des bulles d'air. L'efficacité de certains moussants dépend beaucoup

du pH de la pulpe. Leur performance est optimale lorsque la mousse est sous la forme moléculaire.

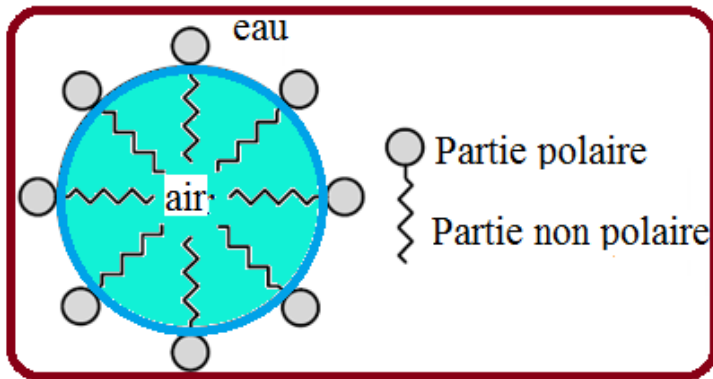
Les moussants sont des composés tensioactifs hétéropolaires contenant un groupe polaire (OH, COOH, C = O, OSO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>(OH)) et un radical hydrocarboné, capable de s'adsorber dans l'interface eau-air. Les molécules d'agent moussant sont disposées à l'interface air-eau de telle sorte que les groupes hydrophiles ou polaires sont orientés dans la phase aqueuse, et la chaîne hydrocarbonée hydrophobe ou non polaire dans la phase d'air.

En fait, les moussants créent des conditions pour la formation de mousse. La mousse de flottation est un système à trois phases. La buse se concentre à l'interface des bulles d'eau et d'air, formant une enveloppe autour des bulles, ce qui les empêche de se heurter ou de se toucher. Les mousses abaissent également la tension superficielle de l'eau. Les forces créées autour de la bulle d'air, en présence d'un moussant empêchent les bulles de tomber.

De nombreuses recherches qui ont été effectuées sur les mousses et les films liquides libres sont disponibles. Elles étudient la théorie et la stabilité des mousses (Eigels, et al 1948). Du point de vue pratique, le choix d'un moussant efficace pour différents minerais est difficile. En effet, la composition ionique de la pulpe et la présence de divers minéraux argileux ultrafins ont un effet considérable sur les propriétés du moussant et la stabilité de la mousse dans la pulpe de flottation. Le mode d'action des moussants est similaire aux collecteurs c'est à dire que la partie polaire s'oriente vers l'eau alors que la partie non polaire s'oriente à l'intérieur de des bulles d'air (Figure 5. 6).

Des travaux récents concernant la sélection de l'émulseur ont suggéré que l'utilisation de concepts techniques et une vaste expérimentation sur les cellules de flottation peuvent conduire à l'identification de moussants possédant une gamme de caractéristiques des performances souhaitables (Becker, 1989). Cependant, cela peut s'avérer trop simpliste. La comparaison des performances des moussants au niveau des usines de traitement minéralurgique et des laboratoires peut conduire à des résultats complètement différents et ce, en raison des changements des propriétés des moussants

dans les conditions industrielles et de laboratoire. L'un des facteurs qui influent sur les propriétés de la mousse, qui n'a pas été largement examiné dans les études de recherche fondamentale, est la relation entre le pouvoir collecteur et les propriétés de la pulpe.



**Figure 5. 6** Mode d'action d'un moussant

Par exemple, lorsque des particules minérales tendent à flotter rapidement après l'ajout d'un collecteur à «pouvoir collecteur élevé», la mousse initiale devient surpeuplée et très sèche quelque soit le type de moussant utilisé. Lorsque cette mousse sèche initiale est enlevée, la mousse devient persistante. Cela a été fréquent lors de la flottation des minerais de zinc émanant des minerais de sulfures massifs.

### 5.1.6.3 Régulateurs

Les activateurs, les dépresseurs et les régulateurs de pH sont souvent appelés dans la littérature des modificateurs ou des régulateurs du processus de flottation. Le but principal de ces réactifs est de modifier l'action du collecteur sur les surfaces minérales et par conséquent, de gérer la sélectivité du processus de flottation. En présence de régulateurs, le collecteur s'adsorbe uniquement sur les particules ciblées pour la récupération.

Dans certains cas, un régulateur réagit directement avec la surface minérale (sulfate de cuivre et sphalérite) et fournit des conditions d'interaction de ce minéral avec le collecteur. Ces réactifs sont connus comme des activateurs. Certains régulateurs peuvent réduire les conditions d'hydrophobisation d'un minéral particulier avec le collecteur, ou ils peuvent rendre la surface hydrophile. Ces réactifs sont

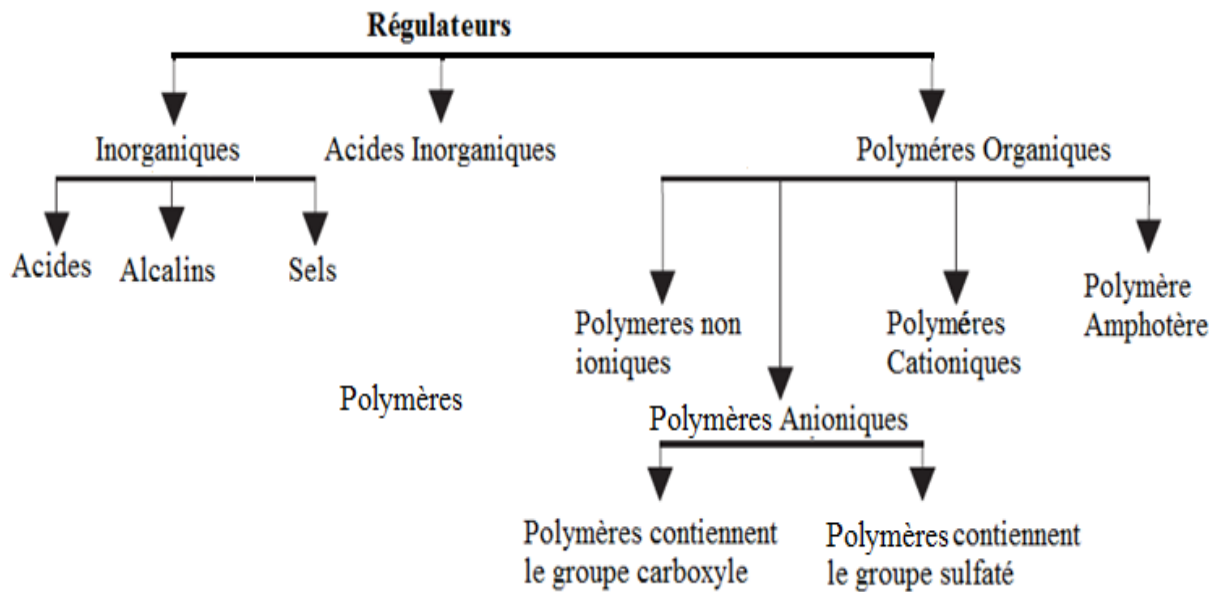
appelés dépresseurs. Les activateurs et les dépresseurs peuvent être des composés inorganiques ou organiques voir Figure 5. 7.

#### **5.1.6.4 Dépresseurs**

Les dépresseurs sont des composés inorganiques dont l'action consiste habituellement à enduire les surfaces d'une façon sélective dans le but de les rendre plus hydrophiles et de diminuer leur affinité par rapport aux collecteurs, l'utilisation des déprimants augmente la sélectivité de la flottation en prévenant la flottation des particules indésirables ; l'activité des déprimants varie en fonction du pH de la pulpe (Wills, 1988)

#### **5.1.6.5 Régulateurs de pH**

Dans le cadre des applications minéralurgiques, le pH de la pulpe est pratiquement une variable importante dont il faut tenir compte et contrôler. En effet, il est important de noter que la sélectivité et l'efficacité d'une séparation par flottation dépendent dans une large mesure du pH de la pulpe, puisque, les différents agents chimiques (collecteurs, moussants, etc.) ont une efficacité variable selon le pH. Il faut donc non seulement s'assurer d'utiliser les bons réactifs chimiques à des concentrations adéquates, mais aussi il faut s'assurer que le pH soit contrôlé et permette ainsi une performance optimale du procédé de flottation. En fait, il existe un équilibre très fragile entre les concentrations des différents réactifs chimiques et le pH. Le plus souvent, la flottation se fait en milieu basique car la plupart des collecteurs sont stables dans ces conditions. D'autre part cela minimise la corrosion des équipements. Les principaux produits utilisés afin de contrôler le pH sont la chaux hydratée, le carbonate de sodium et dans une moindre mesure l'hydroxyde de sodium et l'ammoniac (René, 2001) voir Figure 5. 7.



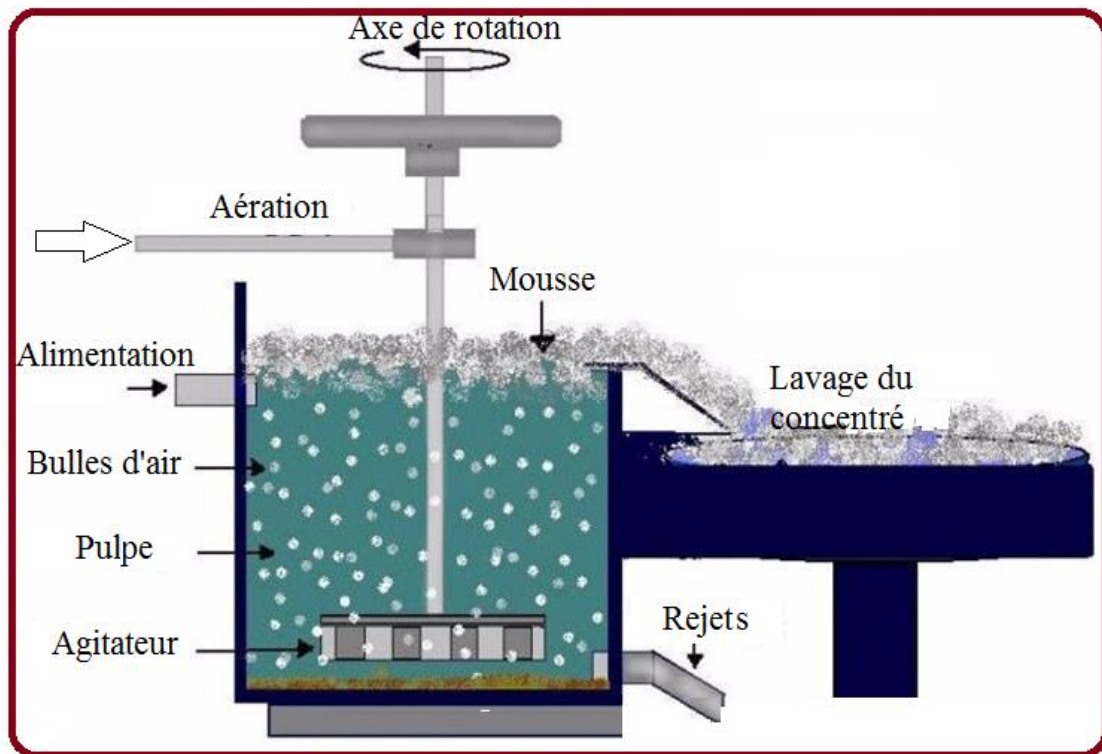
**Figure 5. 7** Classification des régulateurs (Bulatovic, 2015)

### 5.1.7 Equipements de flottation

Les équipements de flottation sont nombreux et variés. Dans cette thèse, on présente les deux appareils les plus fréquemment utilisés : les cellules et les colonnes de flottation.

#### 5.1.7.1 Cellules de flottation

Les cellules de flottation font partie des équipements mécaniques de flottation. Elles sont composées d'un réservoir muni d'une turbine entourée de chicanes dont l'une des ses fonctions est d'assurer l'homogénéité de la pulpe (Figure 5. 8). L'air est alimenté dans le système par l'axe de la turbine. L'aération peut être effectuée de façon autonome grâce à la rotation très rapide de la turbine qui produit une pression négative et aspire l'air. L'aération peut aussi être produite à l'aide d'une soufflante à faible pression. L'air, qui est introduit dans le système, est violemment dispersé dans la pulpe sous forme de fines bulles grâce à l'action de la turbine et des chicanes (Gill, 1991).



**Figure 5. 8** Cellule de flottation

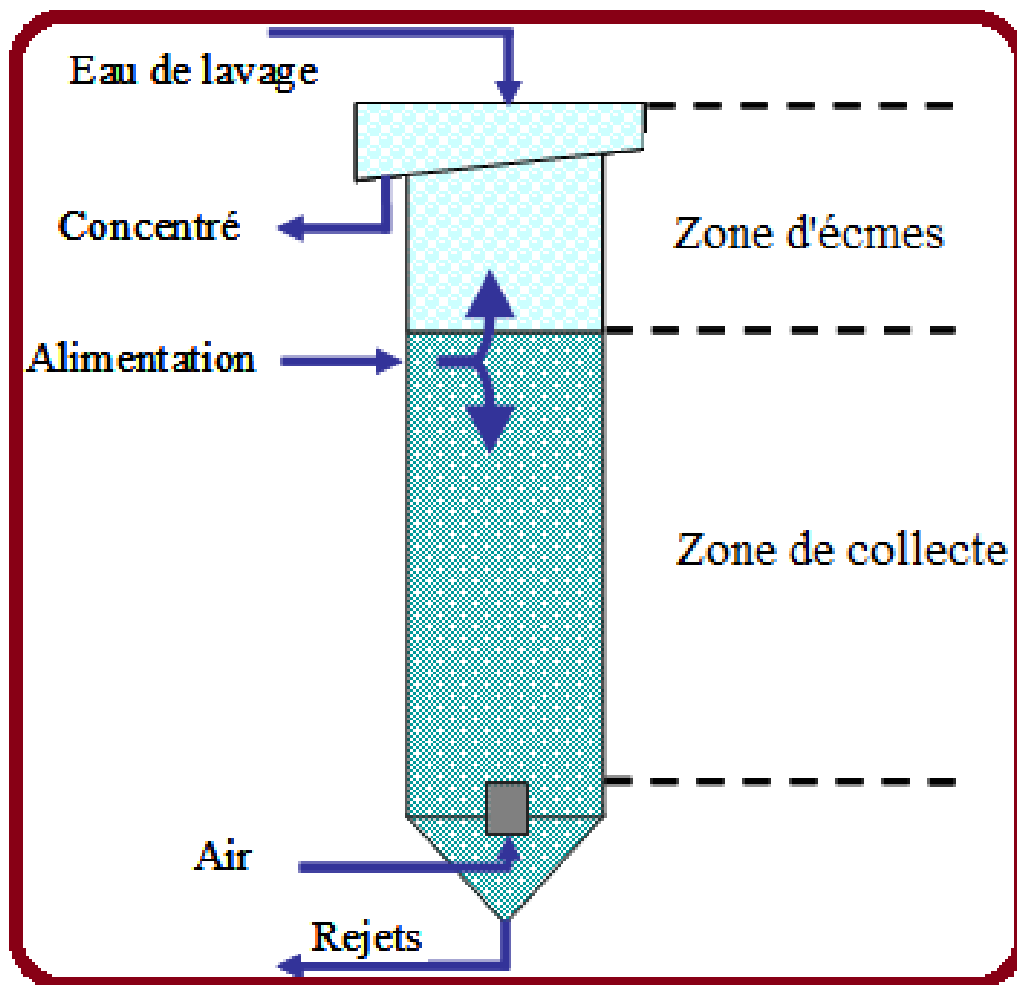
La capacité des cellules de flottation varie en fonction du volume du réservoir et peut s'élever jusqu'à 3800 m<sup>3</sup>/h pour une pulpe comportant 25 % de solides d'une masse volumique de 2,7 g /cm<sup>3</sup> (Kelly et al, 1982).

### 5.1.7.2 Colonnes de flottation

Les colonnes de flottation font partie des équipements pneumatiques de flottation. Elles ont été développées en outre elles sont particulièrement efficaces pour traiter les particules fines. Leurs coûts d'achat et sur le plan technicité leurs coûts d'exploitation sont avantageusement bas (Wills, 1988)

Les colonnes de flottation sont principalement composées d'un long tube vertical voir Figure 5. 9. L'air est alimenté dans le système à l'aide d'un diffuseur qui disperse l'air sous pression en de fines bulles. La pulpe est alimentée par pompage dans la colonne. Le point d'alimentation se situe à 1/3 du haut de la colonne et délimite les deux zones qui caractérisent le fonctionnement de la colonne. La zone inférieure se distingue par un mouvement à contre-courant qui favorise le contact entre les bulles d'air ascendantes et les particules. Les particules entrent en collision avec les

bulles et adhèrent à celles-ci lorsqu'elles sont de nature hydrophobe. Les bulles d'air chargées continuent leur ascension jusqu'à la zone supérieure. Cette partie constitue la zone de lavage. En effet, un jet d'eau de lavage est vaporisé sur la mousse qui flotte en haut de la colonne. L'eau qui s'écoule au travers de la mousse entraîne les particules indésirables afin d'assurer leur retour parmi la pulpe.



**Figure 5. 9** Colonne de flottation

Le concentré (mousse minéralisée) est récupéré par débordement en haut de la colonne et le rejet (matrice décontaminée) est soutiré par pompage dans le bas (Figure 5. 9).

La colonne de flottation comporte deux principaux avantages par rapport à la cellule de flottation. Premièrement, la flottation parasite est réduite par l'ajout de l'eau de

lavage. Deuxièmement, les chances de collision entre les bulles d'air et les particules augmentent grâce à la hauteur de la colonne qui peut s'élever jusqu'à 15 mètres pour les applications industrielles (Gill, 1991).

La capacité d'une colonne de flottation est principalement fonction de son volume. Elle peut s'élever jusqu'à 230 m<sup>3</sup>/h pour une pulpe comportant 25 % de solides d'une masse volumique de 2,7 g/cm<sup>3</sup> (Kelly et Spottishwood, 1982). Les colonnes ont des capacités plus faibles que celles des cellules mais leur efficacité est très élevée.

### **5.1.8 Conclusion**

Dans cette partie, on a présenté les bases théoriques de la flottation. On a aussi mentionné les différents types de flottation utilisés tels que la flottation à l'air induit (FAI), la flottation électrique et la flottation chimique. On a passé en revue les mécanismes fondamentaux de la flottation et les réactifs employés (collecteurs, moussants, déprimant et régulateurs de pH).

En outre, on a identifié les principaux équipements de flottation notons que ce chapitre va nous aider à optimiser les paramètres de flottation dans la valorisation du phosphates de Djebel Onk.

## **5.2 Optimisation des paramètres physico-chimiques de la flottation du phosphate de Djebel Onk**

### **5.1.2 Introduction**

Dans cette partie, nous présentons les résultats des essais expérimentaux concernant la flottation menée sur le concentré de phosphate de Djebel Onk-Tebessa. L'objectif des essais de la micro-flottation est de déterminer les conditions optimales permettant d'avoir une maximum de récupération en concentré de phosphate et d'analyser l'influence que peuvent avoir certains paramètres (concentration du collecteur, concentration en acide), sur l'activité du processus de flottation.

Le phosphate de Djebel Onk est un minerai d'origine sédimentaire associé à une gangue carbonatée sous forme de dolomie et de calcite. La séparation de minerai s'effectue par jiggage. Malheureusement, cette dernière engendre beaucoup de pertes en substance utile dans les rejets de traitement. Pour remédier à ce problème, il est

recommandé de tester d'autres méthodes de séparation, plus fiables pour une extraction complète du minéral utile.

À cet effet, les objectifs de cette étude sont:

- a) Améliorer la séparation du phosphate, de la dolomite et des autres substances associées en utilisant des collecteurs disponibles sur le marché (oléates de sodium, acide alkyl hydroxamique AERO 6493).
- b) Effectuer des essais de flottation (avec la cellule de micro-flottation);
- c) Atteindre des performances de séparation équivalentes ou supérieures à celles des autres collecteurs et moussants utilisés dans la flottation des minerais sédimentaires;
- d) Etablir l'efficacité du surfactant sélectionné lors de la flottation des phosphates avec deux collecteurs pour deux échantillons différents;
- e) Mener une étude sur la flottabilité des phosphates dans des milieux à pH varié et voir la stabilité de la mousse et ce pour l'explication des résultats de la flottation avec les nouveaux réactifs;
- f) Argumenter l'efficacité des résultats des essais de micro-flottation par ceux obtenus par la méthode d'analyse thermodynamique ;

Les résultats de cette étude ont montré que la récupération du concentré est maximale qui atteint 85 % dans les conditions où on a appliqué la valeur optimale de pH égale à 8,7 et avec l'utilisation de l'agent collecteur (l'acide oléique) dont la concentration est de 30,44mg/l.

Dans l'industrie minière, la flottation est caractérisée par son instabilité, liée à l'instabilité des paramètres d'extraction des minéraux dans les usines de traitement. Cela est due aux conditions physicochimiques changeantes et non optimisées de la pulpe de flottation, mises en évidence par la variation de la structure du minerai, de l'eau et des réactifs (Chettibi, 2014).

L'Algérie compte parmi les leaders mondiaux dans la production du phosphate. Ses principaux gisements sont localisés à Djebel Onk à l'Est près des frontières Algéro-Tunisiennes. Actuellement, dans le complexe de Djebel Onk, le phosphate est concentré par classification gravimétrique, qui génère une grande quantité de boue relativement riche en  $P_2O_5$ , considéré comme matériau nocif pour l'environnement et

sources de pollution de l'air, des eaux de surface et souterraines, et des sols (Cao et al 2015) (Nettour, et al 2016).

Pour résoudre ce problème, il est utile de faire appel à deux méthodes complémentaires : la méthode d'analyse thermodynamique, et la méthode de flottation et ce afin d'accomplir une étude physico-chimique complète des systèmes de flottation. D'autre part pour optimiser la concentration des réactifs, les valeurs de pH, les conditions thermodynamiques (le potentiel zêta).

Lors de l'analyse thermodynamique des systèmes de flottation, les relations ci-après sont envisagées: la constante d'équilibre de la réaction ( $K$ ) et la concentration ( $[C]$ ) des composants participant à la réaction; l'énergie libre standard de la réaction ( $\Delta F^0$ ) et sa constante d'équilibre ( $K$ ) et le potentiel de l'électrode standard ( $E^0$ ); le potentiel de la réaction ( $E$ ), son potentiel d'électrode standard ( $E^0$ ) et la constante d'équilibre ( $K$ ) (Chettibi, et al 2015 ; Chettibi, et al 2002).

À travers les essais de micro-flottation, on peut déterminer les paramètres physico-chimiques optimaux de la flottation du phosphate, par exemple les valeurs de pH et la concentration nécessaire de Na-oléate et d'AERO 6493 pour une flottation complète du phosphate. Les résultats de l'analyse thermodynamique et des tests expérimentaux montrent que la valeur optimale du pH pour une récupération maximale de phosphate est de 8,7, cependant la concentration du collecteur Na-oléate nécessaire pour une meilleure extraction de phosphate est de 30.44 mg / l.

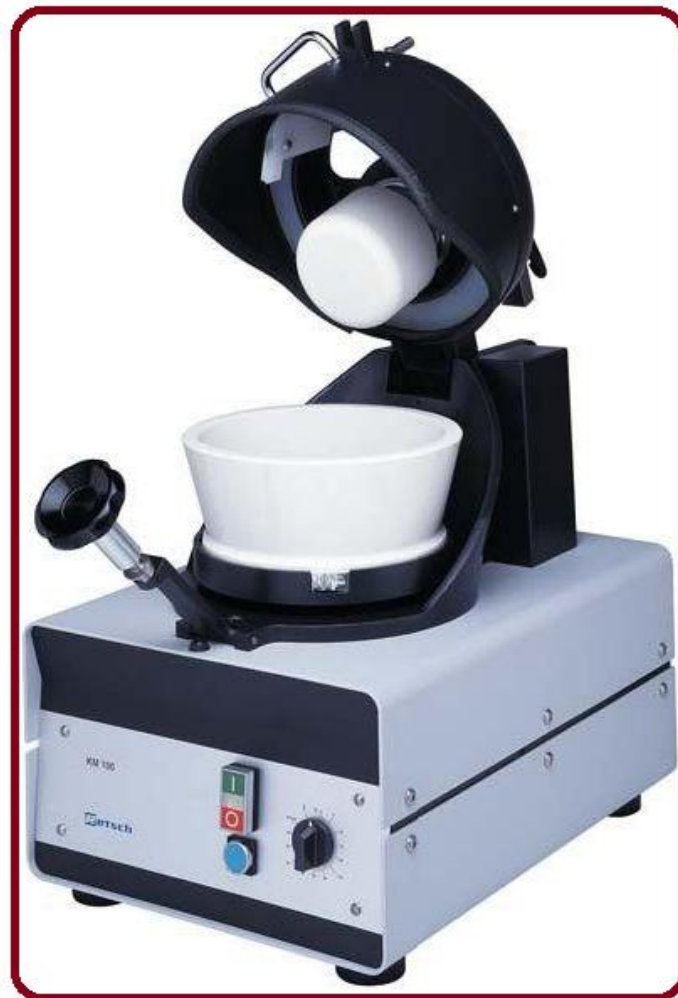
### **5.2.2 Matériels et méthodes**

Il existe plusieurs techniques de traitement et de valorisation du minerai de phosphate. Le choix d'une ou de plusieurs de ces techniques dépend du type de minerai ainsi que des minéraux associés à la gangue. La plus grande partie du phosphate sédimentaire est valorisée par flottation (Abouzeid, 2008 ; Usul, 1974 ; Al- Thyabet 2010). Pour optimiser les paramètres physico-chimiques de la flottation, les deux principales méthodes utilisées dans ce travail sont:

- La méthode d'analyse thermodynamique ;
- La micro-flottation.

### 5.2.3 Essais de micro-flottation

Deux échantillon de phosphate et de calcite ont été broyé par voie sèche dans un broyeur à mortier en céramique jusqu'à  $38 \mu\text{m}$ , (Figure 5. 10). La fraction granulométrique  $[-106 + 38] \mu\text{m}$  a été utilisée comme charge flottante. Les tests de flottation ont été réalisés en utilisant le collecteur d'acide alkyl hydroxamique (AERO6493) qui joue le rôle de collecteur et de moussant et l'oléate de sodium ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$ ) comme collecteur. Comme régulateurs de pH, l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ont été utilisés.



**Figure 5. 10.** Broyeur à mortier en céramique (ITU)

Les tests de flottation ont été réalisés dans une cellule de micro-flottation d'un volume de 100 ml liée à une bouteille de gaz d'Azote purifié pour la formation des bulles d'air. Pour la flottation, la procédure ci-dessous doit être respectée.

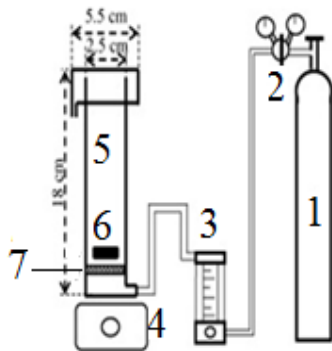
- 01 g d'échantillon de phosphate de la tranche granulométrique [-106 + 38]  $\mu\text{m}$ ;
- 01 g de calcite de la tranche granulométrique [-106 + 38]  $\mu\text{m}$ ;
- Le temps de conditionnement est de 05 minutes dans un agitateur, c'est un temps suffisant pour l'adsorption du collecteur sur les surfaces des particules de phosphate;
- Les concentrations de collecteur oléate-sodium sont 0,034; 1,52; 3,04; 15,2; 30,44; 46,66; 76,11; 154,22; 228; 33; 258,33; 304,44; [mg / l];
- Les concentrations de collecteur d'acide alkyl hydroxamique (AERO 6493) sont 20; 50; 75; 100; 150; 250 [mg / l].

Les essais de flottation ont été réalisés en (04) quatre séries pour les deux substances (phosphate et calcite) ;

- 1) Première série :
  - a) Pour les phosphate: avec un pH égal à 8,7 et l'oléate de Sodium en tant que collecteur avec diverses concentrations allant de 0,30 à 304,44 mg / l, le temps d'aération et de flottation était une (01) minute.
  - b) Pour la calcite: avec un pH égal à 8,7 et l'oléate de Sodium en tant que collecteur avec diverses concentrations allant de 0,30 à 304,44 mg / l, le temps d'aération et de flottation était une (01) minute.
- 2) Deuxième série:
  - a) Pour les phosphate: à un pH égal à 8,7 et l'acide alkydroxamique (AERO 6493) 20 à 250 mg / l, le temps d'aération et de flottation était une (01) minute.
  - b) Pour la calcite: à un pH égal à 8,7 et l'acide alkydroxamique (AERO 6493) 20 à 250 mg / l, le temps d'aération et de flottation était une (01) minute.
- 3) Troisième série: avec différents valeurs de pH de 2 à 12, ajustés par l'addition de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH), la

concentration du collecteur de Na-oléate est fixée à 30,44 mg / l pour le phosphate et la calcite.

- 4) Quatrième série: avec différentes valeurs de pH allant de 2 à 12, ajustées par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH), la concentration du collecteur d'acide alkyl hydroxamique (AERO 6493) est fixée à 75 mg / l dans tous les tests de cette série (calcite et phosphate).



1-Bouteille de N<sub>2</sub>; 2-Régulateur de pression; Baromètre;  
4-Agitateur magnétique; 5-Cellule de microflottation;  
6-Barre d'agitation; 7-Filtre



**Figure 5. 11** Illustration schématique de la micro-flottation (ITU)

Pour le calcul du taux de récupération du concentré, on a utilisé l'équation suivante:

$$\gamma = \frac{Cc}{Ff} \times 100, \quad \% \quad (1)$$

Où,

- $\gamma$ , taux de récupération %;
- F, poids d'alimentation en g;
- C, poids du concentré en g;
- f, teneur en phosphate dans l'alimentation (%);
- c, teneur en phosphate dans le concentré (%);

### 5.2.4 Étude électrocinétique de la surface du phosphate

Les mesures électrocinétiques des surfaces de particules de phosphate, en présence d'oléate de sodium et de collecteur acide alkyl hydroxamique (AERO 6493) à différentes concentrations ont été réalisées en utilisant un système Zêtamètre. Après conditionnement de la pâte à une valeur de pH égale à 8,7 pendant 10 minutes, on a

laissé cette dernière se décanter pendant 5 minutes. Les particules en suspension ont été transférées dans la cellule Zêtamètre où le mouvement cinétique des particules a été mesuré voir Figure 5. 12.



**Figure 5. 12** Zêtamètre (ITU)

### **5.2.5 Méthode d'analyse thermodynamique**

La principale méthode, utilisée dans ce travail pour le calcul et la caractérisation du système de flottation du phosphate de Djebel Onk est la méthode d'analyse thermodynamique; elle est largement appliquée dans le domaine du traitement des minerais, et particulièrement dans la flottation (Tang, 1989). Cette méthode a permis de définir la composition des liaisons de sels, représentant les surfaces des minéraux et de réaliser des modèles physico-chimiques pour le processus d'interaction de la surface minérale avec les réactifs, y compris le procédé de la formation de la couche collectrice absorbante et l'état chimique des composants ioniques en phase liquide de la mousse flottante.

La méthode d'analyse thermodynamique est basée sur les équations suivantes:

- Equation de la constante d'équilibre:

$$K = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}; \quad \text{mole/l} \quad (2)$$

➤ Equation de la relation entre l'énergie standard libre de la réaction et la constante d'équilibre:

➤

$$\Delta F^0 = \sum \Delta F^0_{\text{init}} + \Delta F^0_{\text{final}} = RT \log K \text{ (kcal/mole)} \quad (3)$$

$$\Delta F^0 = -1,364 \log K \text{ (kcal/mole)}$$

À une température de 25°C

$$E^0 = \frac{\Delta F^0}{nF} = \frac{\Delta F^0}{23.03 * n} \text{ (kcal/mole)} \quad (4)$$

➤ Equation de la relation entre le potentiel mesuré de la réaction, le potentiel standard et la constante de réaction de l'équilibre:

$$E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}; \text{ (kcal/mole)} \quad (5)$$

Où :

- F, nombre d'Avogadro ;
- n, nombre d'électrons
- [A] [B] [C] [D] concentration des ions dans l'équation
- a, b, c, d, les paramètres des équations.

À une température de 25° C ;

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}; \text{ (kcal/mole)} \quad (6)$$

La possibilité d'estimer la qualité de surface des sels minéraux, basée sur le calcul thermodynamique, a été montrée e dans différents travaux de (Abramov, 1993; Abramov, 1978). Le but de cette méthode est de créer un système de réactions basiques de dissociation et d'hydrolyse des minéraux dans la solution conjointe, et la résolution des équations y afférentes.

En outre, le système élaboré doit être complété par les équations d'équilibre et l'électro-neutralité. Il calcule les énergies libres standard de formation (énergies de Gibbs), des composés qui ont été utilisés (en Kcal / mol). Selon Abramov, et Magazanik les énergie des composés sont comme suit :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = -927,70$ ;  $\text{Ca}^{+2} = -132,18$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = -207,38$ ;  $\text{CaOH}^+ = 171,55$ ;  $\text{HCO}_3^- = -140,31$ ,  $\text{CO}_3^{2-} = -126,22$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^- = -271,3$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{HPO}_4^{2-} = -261,5$ ;  $\text{CaHCO}_3^+ = -273,673$ ;  $\text{OH}^- = 37,595$ ;  $\text{H}_2\text{O} = -56,69$  (kcal/mol) (Magazanik, 1999 ; Abramov, 1977 ; Chettibi, 2002).

## **5.2.6 Résultats et discussion.**

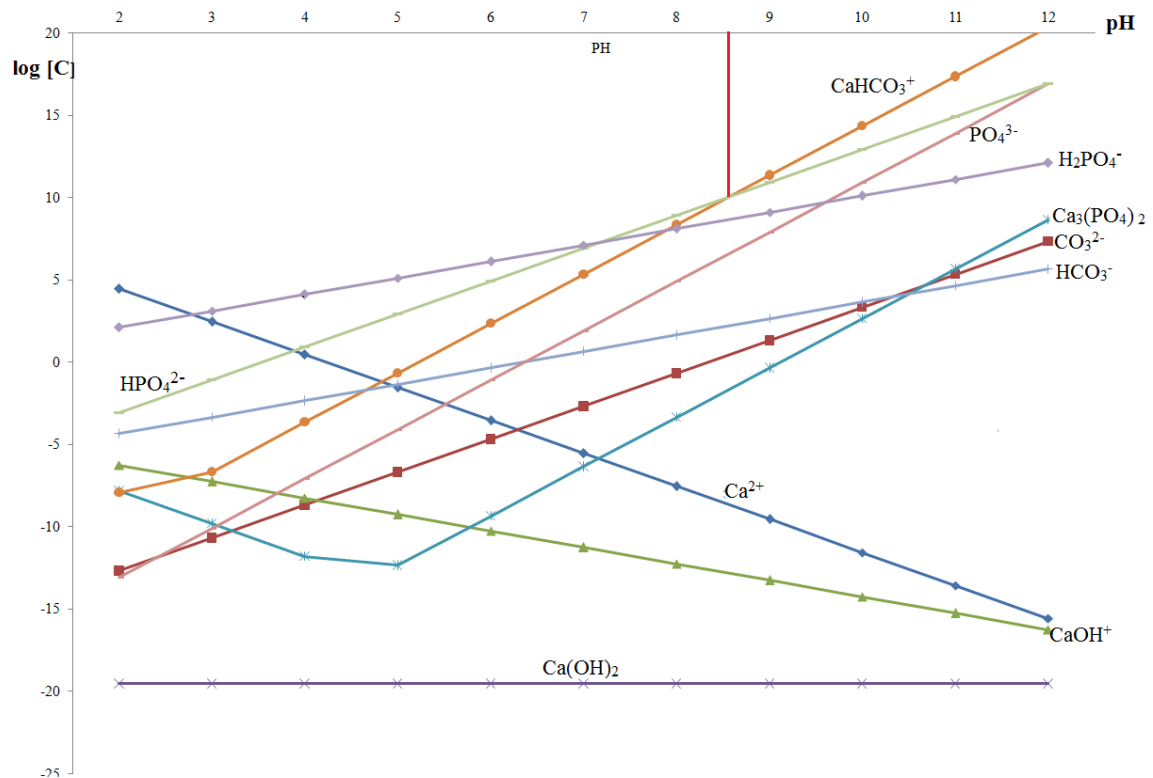
### **5.2.6.1 Estimation de l'état des caractéristiques électrochimiques de la surface de l'apatite.**

Afin d'estimer l'état des caractéristiques électrochimiques de la surface de l'apatite, on a utilisé les réactions et équations ci-après voir Tableau 5 1. Les réactions de dissociation (1.1-1.13), et les équations d'équilibre et électro-neutralité (I.1, I.2),

À partir du résultat du calcul chimique complet, on a défini des valeurs du pH à l'état d'équilibre de notre minéral d'apatitique, voir Figure 5. 13 et les régularités correspondantes des concentrations potentielles d'ions déterminées pour diverses valeurs de pH. Les valeurs du pH à l'état d'équilibre du système [minéral-eau] pour  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est de l'ordre de 8,7. Ainsi, la condition d'équilibre du système répond à la valeur minimale de son énergie libre, de sorte que, la valeur d'équilibre du pH obtenue du système, peut être considérée comme la valeur du potentiel de charge minimale de surface oxydée par l'apatite (Abramov, 1978).

**Tableau 5.1** Réactions, équations et caractéristiques thermodynamiques du phosphate

N°. réact. & Eq.	Réactions et équations	K	$\Delta F^0$ réaction, Kcal.
1.1	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_1=10^{-8,27}$	11,28
1.2	$\text{Ca OH}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2=10^{-1,3}$	1,77
1.3	$\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ca OH}^+ + \text{OH}^-$	$K_3=10^{1,29}$	-1,765
1.4	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_4=10^{-10,33}$	14,09
1.5	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_5=10^{-6,37}$	8,69
1.6	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w=10^{-14}$	19,035
1.7	$\text{CaCO}_{3\text{aqu}} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_7=10^{3,299}$	4,50
1.8	$\text{CaHCO}_3^+ \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$K_8=10^{-0,86}$	1,18
1.9	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2\text{crist}} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$K_9=10^{-30,09}$	40,96
1.10	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2\text{aqu}} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$K_{10}=10^{-33,17}$	45,26
1.11	$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + 2\text{PO}_4^{3-}$	$K_{11}=10^{-12,02}$	16,4
1.12	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{12}=10^{-7,18}$	9,8
1.13	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_{13}=10^{-2,13}$	2,9
I.1	$\text{Ca}^{2+} + \text{Ca OH}^+ + \text{Ca(OH)}_2 + 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2\text{aqu}}$ $= \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$		
I.2	$2\text{Ca}^{2+} + \text{Ca OH}^+ + \text{H}^+ = \text{CO}_3^{2-} + 3\text{PO}_4^{3-} + 2\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$		



**Figure 5. 13** Influence du pH sur les concentrations des ions, et détermination du pH d'équilibre de différents produits d'oxydation de phosphate

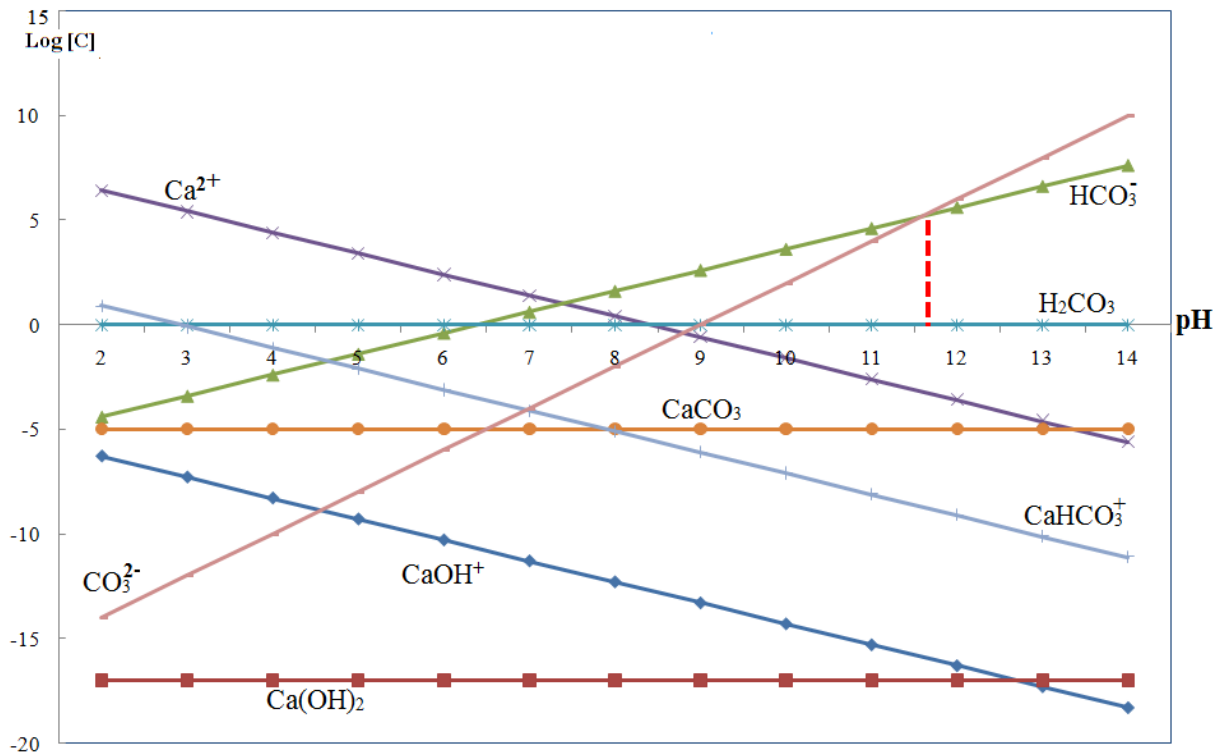
### 5.2.6.2 Estimation de l'état des caractéristiques électrochimiques de la surface du carbonate.

Pour évaluer l'état des caractéristiques électrochimiques de la surface de des carbonates, les réactions et équations présentées dans le tableau 5. 2 sont utilisées. Les réactions de dissociation (2.1-2.8), et les équations d'équilibre et électro-neutralité (II.1, II.2).

Les valeurs du pH d'équilibre des carbonates sont déterminées à partir des résultats du calcul chimique complet. Les concentrations des ions déterminant le potentiel (IDP) pour diverses valeurs de pH sont présentées dans la Figure 5. 14. La valeur du pH d'équilibre du système [minéral-eau] pour  $\text{CaCO}_3$  est égale à 11,6. Cette valeur représente l'état de minimum énergie libre du système, alors la valeur du pH d'équilibre obtenue correspond à la valeur du potentiel de charge minimale de la surface minérale des  $\text{CaCO}_3$ . (Magazanik, 1999).

**Tableau 5.2** Réactions, équations et caractéristiques thermodynamiques du carbonate

N°. réact. & Eq.	Réactions et équations	K	$\Delta F^0$ réaction, Kcal.
2.1	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_1=10^{-8,27}$	11,28
2.2	$\text{Ca OH}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	$K_2=10^{-1,3}$	1,77
2.3	$\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ca OH}^+ + \text{OH}^-$	$K_3=10^{1,29}$	-1,765
2.4	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_4=10^{-10,33}$	14,09
2.5	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_5=10^{-6,37}$	8,69
2.6	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w=10^{-14}$	19,035
2.7	$\text{CaCO}_{3\text{aqu.}} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_7=10^{3,30}$	4,50
2.8	$\text{CaHCO}_3^+ \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$K_8=10^{-0,86}$	1,18
II.1	$\text{Ca}^{2+} + \text{Ca OH}^+ + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$		
II.2	$2\text{Ca}^{2+} + \text{Ca OH}^+ + \text{H}^+ = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$		



**Figure 5. 14** Détermination du pH d'équilibre de la surface minérale des carbonates

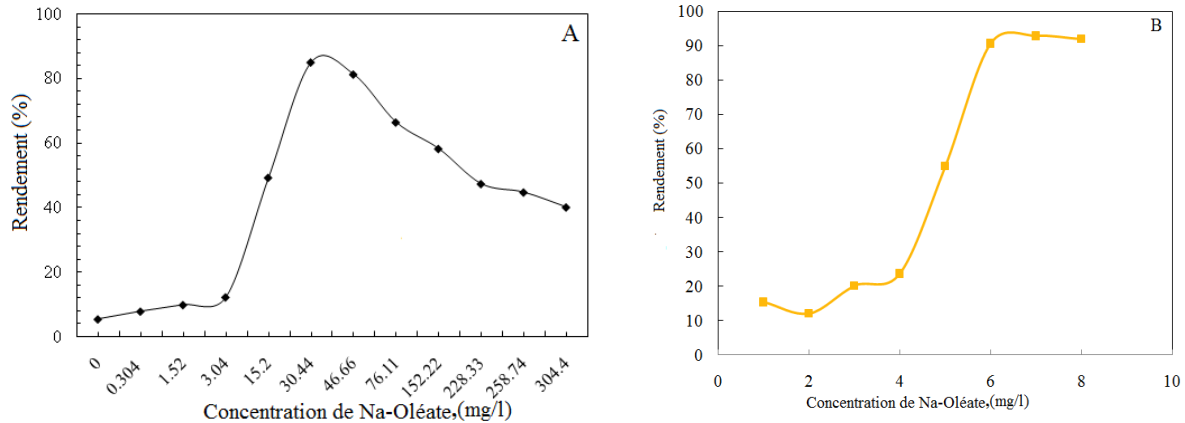
### 5.2.6.3 Influence de la concentration des collecteurs proposés sur le taux de récupération

#### 5.2.6.4 Effet de la concentration du collecteur d'oléate de sodium

Les résultats expérimentaux de la micro-flottation des deux produits avec un pH égale à 8,7, et Na-oléate en tant que collecteur avec diverses concentrations de 0,304 à 304,44 mg / l sont présentés dans la Figure 5. 15.

a) Pour l'apatite, la figure 5.15 (A) montre une augmentation progressive de la flottabilité des particules jusqu'à la valeur de la concentration de Na-oléate - 30,44 mg/l, ce qui donne un taux de récupération maximal en minéral d'environ 85 %. En outre, on observe que la récupération diminue progressivement jusqu'à une valeur minimale de 40,1 % correspondant à 304,44 mg/l de concentration d'oléate de sodium. Cette diminution du taux de récupération de phosphate, même si nous augmentons la concentration du collecteur, peut s'expliquer par la création d'un collecteur multicouche qui augmente la densité des particules. Par conséquent, le transport de ces particules vers la surface de la pulpe sera difficile (Abramov, 1978).

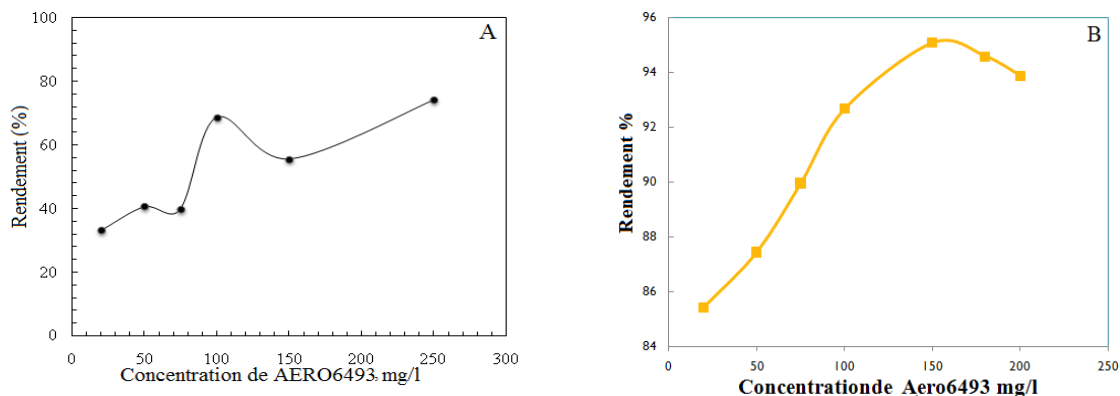
b) Pour la calcite, on constate que la récupération est très faibles pour des faibles concentrations on Na-oléate, elle est moins de 20 % à une concentration de Na-oléate égale à 3 mg/l, toute fois la flottabilité des particules de calcite croit rapidement et atteint 90 % à une concentration de 16 mg/l du collecteur et se stabilise même si nous augmentons la concentration du collecteur.



**Figure 5. 15** Influence de la concentration d'oléate de Sodium sur le rendement  
A- Phosphate; B- Carbonate

#### 5.2.6.4.1 Effet de la concentration collecteur d'acide alkyl hydroxamique

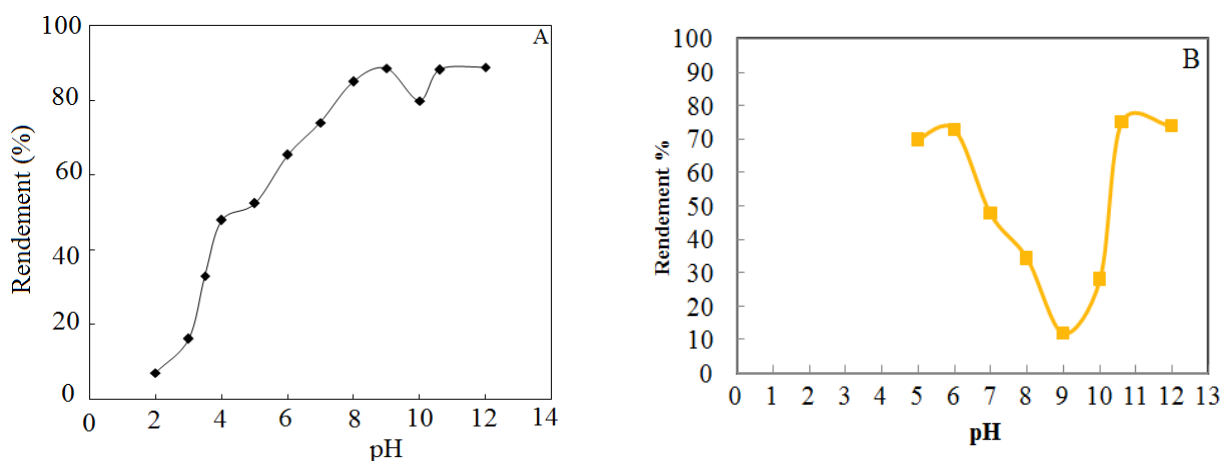
Les tests de micro-flottation sont effectués avec l'acide alkyl hydroxamique (AERO 6493) en tant que collecteur et moussant en même temps, avec des concentrations variées allant de 20 à 250 mg / l et un pH est maintenu à 8,7 à l'aide de l'acide chlorhydrique (HCl). Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la Figure 5. 16. Ils indiquent que le taux de récupération de phosphate est égale à 74,14 % voir Figure 5. 16A pour une concentration égale à 250 mg / l ; par contre la flottabilité de la calcite est bonnes même à des faibles concentrations de l'AERO 6493 (Figure 5. 16 B)



**Figure 5. 16** Influence de la concentration de l'AERO 6493 sur le taux de récupération  
A- Phosphate; B- Carbonate

#### 5.2.6.4.2 Influence du pH sur la récupération de l'apatite avec l'oléate de sodium.

Au cours de ces essais, on fait varier les valeurs de pH de 2 à 12 en utilisant HCl et NaOH, et la concentration du collecteur de Na-oléate est maintenue à 30,44 mg / l et ce pour tous les essais effectués. Les résultats concernant l'influence des valeurs de pH sur le taux de sont montés dans la figure 5. 17 ; ils indiquent que les particules de phosphate flottent complètement jusqu'au pH égal à 8,7. La récupération de l'apatite à ces conditions sont récapitulés sur la Figure 5. 17, ils justifient que les particules de phosphate flottent complètement jusqu'à pH 8,7. La récupération augmente simultanément avec l'augmentation des valeurs de pH jusqu'à une valeur optimale de 8,7, avec cette valeur la récupération devient presque stable à environ 88,60 %. La flottabilité totale pour des valeurs de pH égales à 8,7, confirme le rôle important des ions  $Ca^{2+}$  libres sur la micro-flottation du phosphate. Les ions  $Ca^{+}$  libres interagissent avec l'oléate, améliorent la micro-flottation. Avec pH supérieur à 8,7, les ions  $Ca^{2+}$  libres diminuent au minimum et la formation de  $CaOH^{+}$  et  $Ca(OH)_2$  augmente progressivement quand les valeurs de pH augmentent, ce qui explique les faibles récupérations à cette gamme/plage de pH (Bulatovic, 2015)

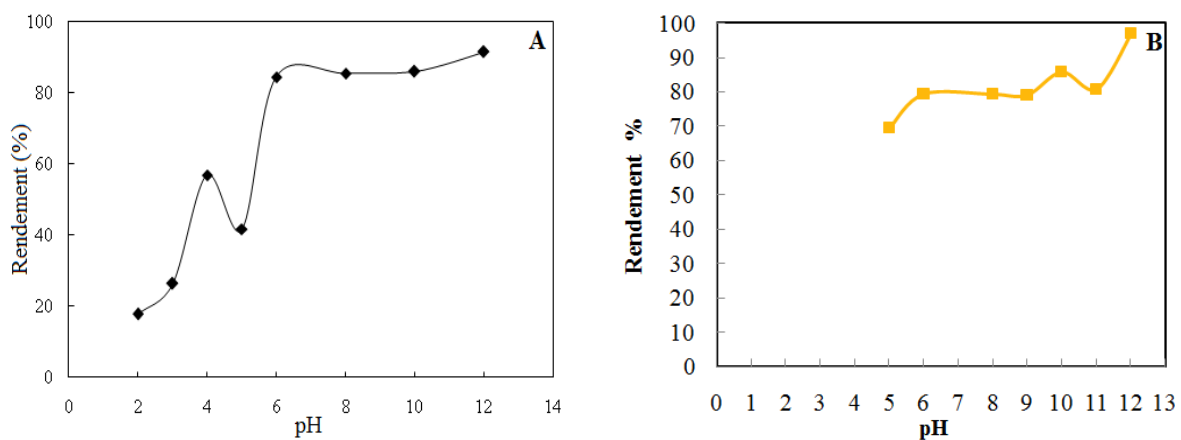


**Figure 5. 17** Influence du pH sur la flottation du phosphate et de la calcite en

présence des Oléates de sodium à 30.44 mg/l A- Phosphate; B- Carbonate

#### 5.2.6.4.3 Influence du pH sur le taux de récupération de phosphate avec AERO6493

Pour étudier l'influence des valeurs de pH et le comportement de la flottation du phosphate et de la calcite en présence d'AERO 6493, les valeurs de pH ont été ajustées en ajoutant du HCl et du NaOH. Les résultats expérimentaux obtenus sont illustrés dans la Figure 5. 17, ils montrent la variation de récupération des particules de l'apatite en fonction des valeurs de pH. Il est clair que la flottation des particules minérales est maximale et atteint 86,00 % à une valeur de pH égal 8,7. Cette valeur de pH répondant au maximal degré d'extraction est la même valeur du pH d'équilibre obtenue par la méthode d'analyse thermodynamique, à cet effet, un maximum du degré d'extraction 86,00% peut être expliqué par le maximum hydrophobicité de la surface minérale due à la valeur de pH d'équilibre assurant un minimum d'énergie libre du système. (Chettibi 2016 ; Salah Al- thyabet, 2010; Magazanik 1999 ; Kou, 1999 ; Liang, et al, 1983)



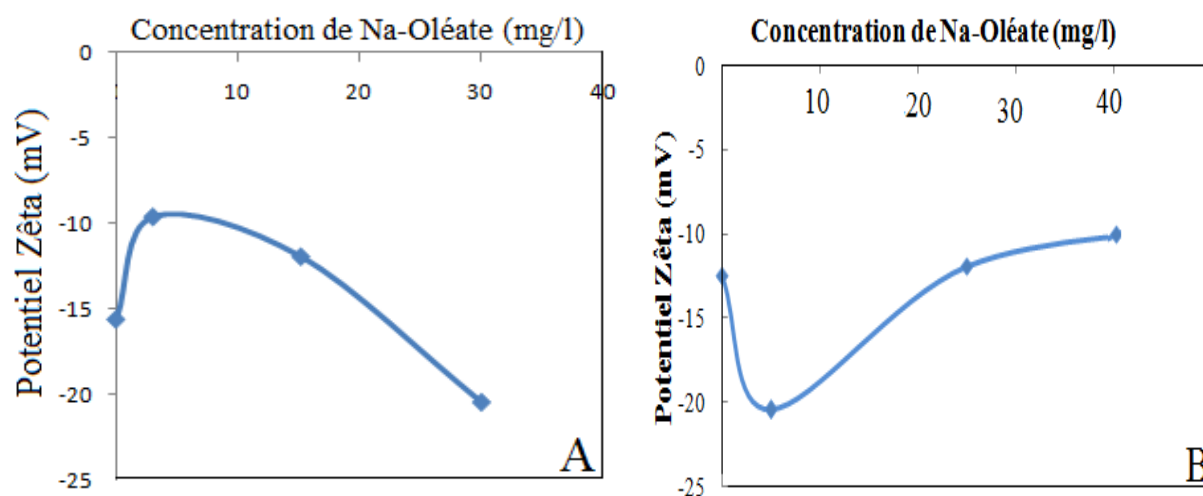
**Figure 5. 18** Influence du pH sur la flottation du phosphate et de la calcite avec l'AERO 6493 à 75 mg/l ; A- Phosphate; B- Carbonate

#### 5.2.6.4.4 Influence de la concentration des collecteurs sur les valeurs des potentiels Zêta de la surface minérale (apatite et carbonate)

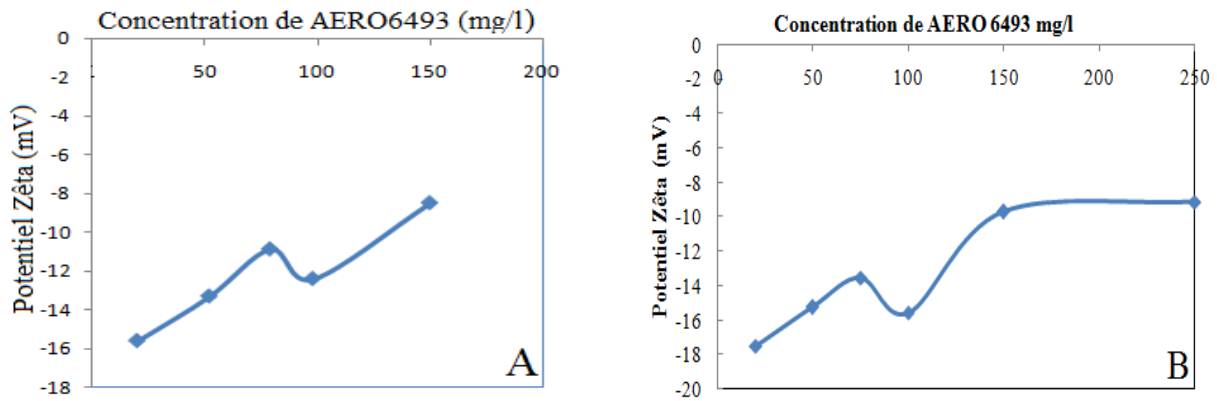
Le potentiel cinétique zêta a une influence importante sur l'état de la surface minérale. Donc, afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur la flottation du phosphate et

carbonate en présence de différents collecteurs, le potentiel zêta a été mesuré. Les résultats des mesures du potentiel zêta sont présentés dans la Figure 5. 19. Ils montrent que les valeurs du potentiel zêta de l'apatite et du carbonate, correspondant au minimum de concentration du collecteur respectivement 30,44 mg/l ; 250 mg/l, sont -20,45 mV, -21mV. En outre, ils répondent à la concentration minimale nécessaire pour une flottation maximale d'apatite et de la calcite à un pH d'équilibre égale à respectivement 8,7 et 11.6.

Les résultats des essais obtenus en présence de collecteur d'acide alkylhydroxamique à différentes concentrations, sont présentés dans la figure 5. 20. Ils montrent que l'énergie de surface où les valeurs du potentiel Zêta -10,87 mV, -9,00 mV correspondant à des concentrations minimales de 75 mg/l, 250 mg/l respectivement pour l'apatite et la calcite, assurent une récupération maximale du phosphate et du carbonate voir Figure 5. 15. Il est évident que les valeurs de pH d'équilibre correspondent aux valeurs de zêta potentiel pour les deux minéraux. Cette valeur du potentiel zêta confirme que l'adsorption chimique a été produite sur les surfaces minérales (apatite et calcite). Ainsi, les résultats obtenus témoignent qu'à des valeurs du potentiel répondant à une charge minimale sur la surface minérale, une couche d'adsorption du collecteur de structure optimale est assurée, elle est constituée de deux types d'adsorption dont l'une est chimique concernant les ions d'oléates ( $Ol^-$ ) et l'autre physique concernant les molécules d'oléates ( $Ol_2$ ). (Magazanik 1999).



**Figure 5. 19** Potentiel Zêta en fonction des concentrations des Oléate de Sodium



**Figure 5. 20.** Potentiel Zêta en fonction de la concentration du collecteur l'acide alkylhydroxamiques ; A- Phosphate; B- Carbonate

Le collecteur chimiquement fixé assure l'hydrophobicité nécessaire de la surface minérale et la possibilité thermodynamique de sa fixation sur les bulles. Physiquement, le collecteur adsorbé joue le rôle de fonctions cinétiques dans la flottation en détruisant efficacement les hydrocouches entre la bulle d'air et la particule et renforce le contact entre la particule-bulle ce qui conduit à une flottation efficace (Magazanik, 1999).

### 5.2.7 Schéma proposé pour le traitement de phosphate par flottation

Le minerai doit subir une phase de préparation mécanique avant d'entrer dans le procédé de flottation. L'objectif de cette étape est de réduire les dimensions des blocs du tout venant provenant de la mine et libérer la substance utile de sa gangue.

#### 5.2.7.1 Préparation mécanique

La préparation mécanique comporte trois opérations (concassage, broyage et criblage).

##### 5.2.7.1. 1 Concassage

L'opération de concassage réduit la taille des blocs de 1000 mm à 200 mm en deux étages ; le 1<sup>er</sup> étage est assuré par un concasseur giratoire d'une capacité de 1000 t/h. Le 2<sup>ème</sup> étage est assuré par un concasseur à marteaux d'une capacité de 1200 t/h (Larouci, 1988).

### **5.2.7.1. 2 Broyage**

L'opération de broyage traite le produit déjà concassé pour atteindre une granulométrie ultra fine, adéquate pour les procédés d'enrichissement. Dans l'usine de traitement de Djebel Onk cette opération est assurée par trois broyeurs à marteau, à percussion, articulés autour d'un rotor d'une capacité de 300 t/h par broyeur. Ces derniers permettent de réduire le minerai de phosphate concassé de 200 mm à 20 mm.

### **5.2.7.1.3 Tamisage**

Le classement dimensionnel des particules broyées est réalisé par l'opération de criblage, le produit fragmenté dans les deux procédés précédents passe à travers trois cribles vibrants à résonance, d'une capacité de 250 t/h par crible.

### **5.2.7.1.3 Deschlammage et conditionnement de la pulpe**

Ce procédé permettant d'éliminer les fines particules inférieure à 38  $\mu\text{m}$  parce que cette fraction granulométrique est très nocive pour la flottation dans les cellules conventionnelles. Le produit deschlammé est acheminé vers le réservoir de conditionnement. Au niveau de ce dernier, le minerai est mis en pulpe par l'ajout de l'eau jusqu'à 30 % suivant le rapport solide/liquide ; ensuite conditionné pendant 5 minutes par et les réactifs de flottation. C'est un temps suffisant pour la fixation du collecteur sur les particules de phosphate (Zhengxing, 2007). Les fines particules inférieures à 38  $\mu\text{m}$  obtenues par deschlammage ne seront pas dirigées vers l'épaississeur pour être évacuées dans l'oued, mais alimentent la cellule de Jemeson pour un nouveau traitement.

### **5.2.7.1.5 Flottation du minerai**

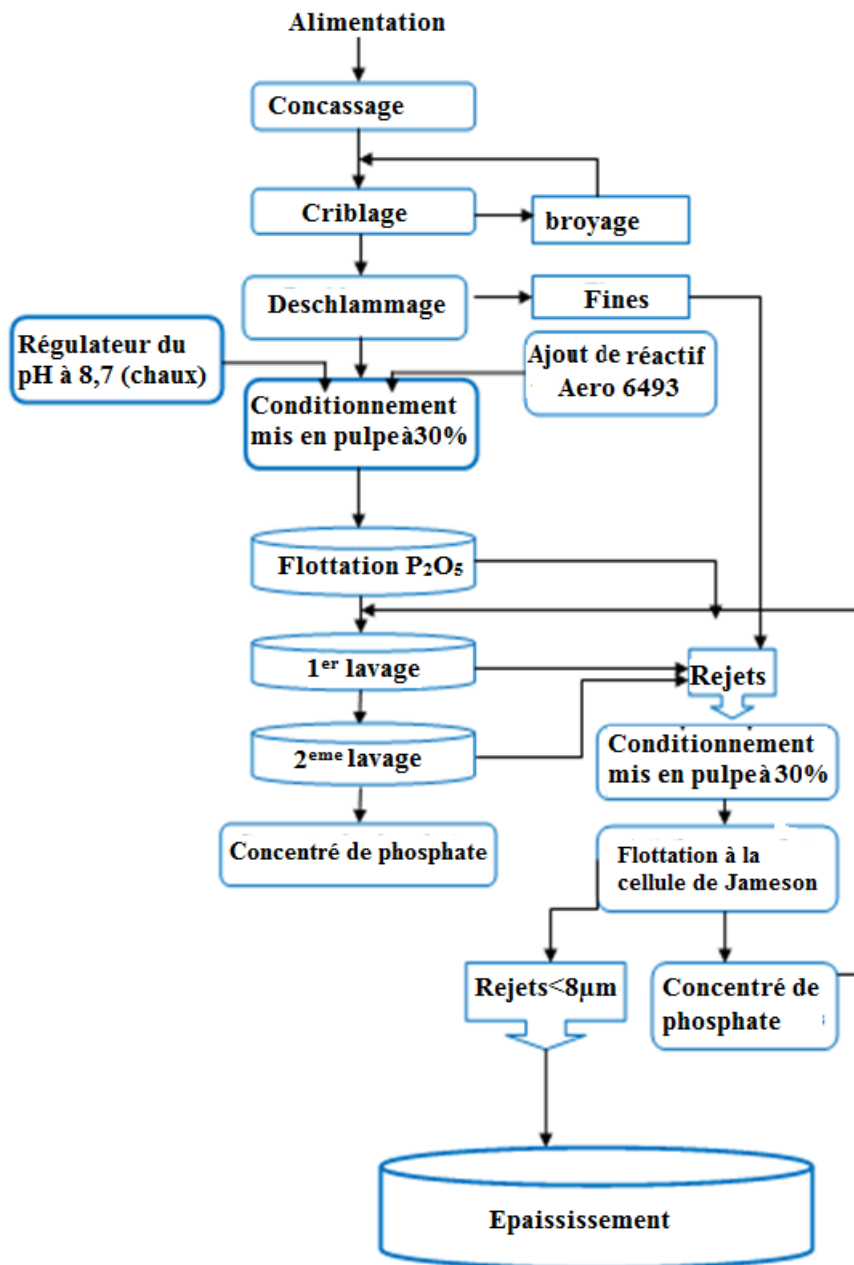
Après le conditionnement du minerai, le produit est acheminé vers la station de flottation pour donner deux produits, le concentré de phosphate est lavé en deux étapes de flottation. L'acide sulfurique est utilisé pour extraire les acides gras. Ces étapes de flottation sont sensibles aux impuretés immergées dans l'eau; l'eau fraîche doit être utilisée au lieu d'eau recyclée. Le séchage du concentré est la dernière opération avant l'expédition aux silos de stockage. Les produits de la souverse (underflow) sont généralement constitués de fines particules alimentant la cellule de Jemeson pour être

revalorisé une deuxième fois. Voir Figure 5. 20. Le concentré obtenu au niveau de la cellule de Jameson est transféré vers le concentré de la première étape pour subir le même traitement, mais les rejets sont déversés dans l'épaississeur puis vers les terrils.

#### **5.2.7.1.6 Cellule de Jameson**

La cellule Jameson a été développée conjointement par Mount Isa Mines et le Prof. Graeme Jameson de l'Université de Newcastle à la fin des années 1980. C'est un dispositif de flottaison à haute intensité et à haute efficacité. Elle utilise l'air induit de l'atmosphère.

Dans cette technologie, l'air est absorbé par l'atmosphère dans le déversoir sous l'influence de l'action du jet provoquée par la pulpe injectée à haute pression, (voir Figure 5. 21). L'air et la pulpe sont réunis dans un tube vertical (déversoir); l'air et la pulpe sont dispersés dans une mousse dense de fines bulles d'air, créant un environnement favorable à la collision des particules et des bulles d'air et par conséquent, la collecte des particules hydrophobes.

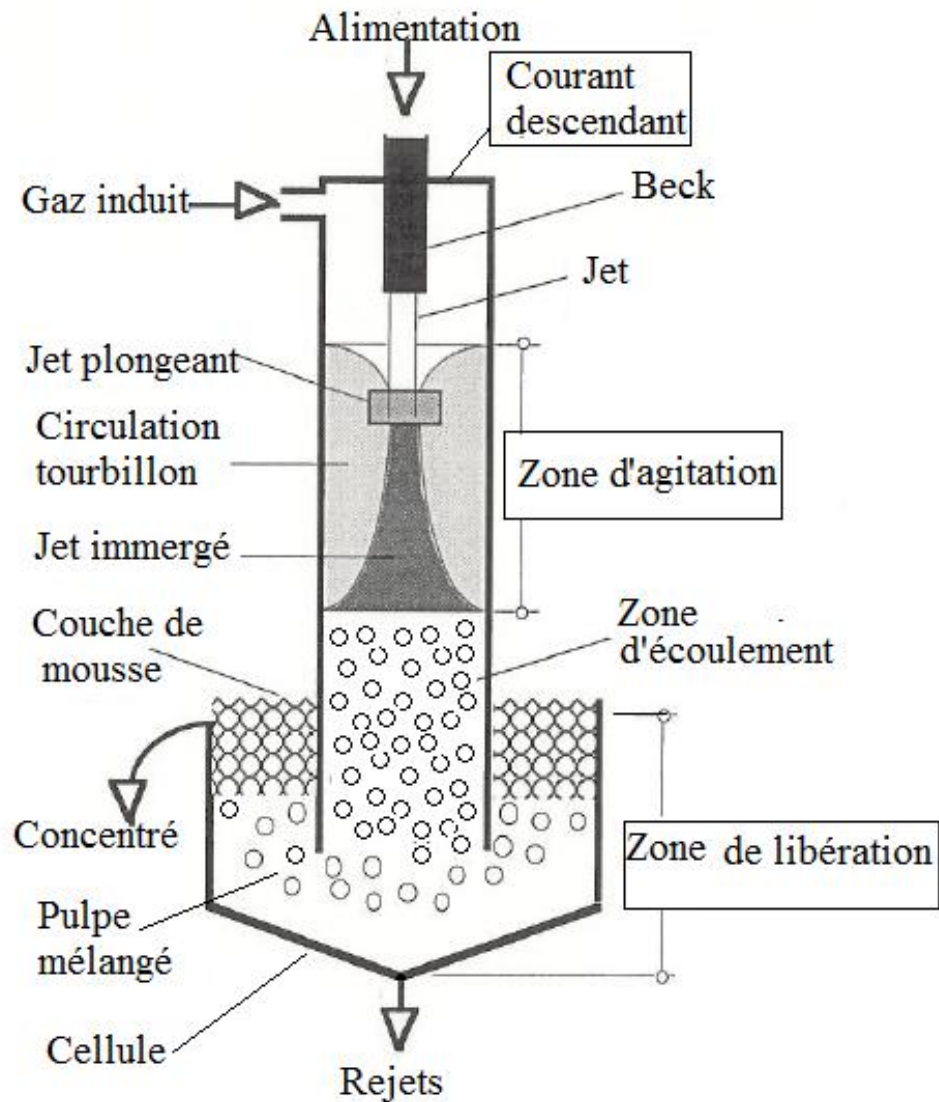


**Figure 5. 21** Schéma proposé pour la flottation du minerai de phosphate de Djebel Onk, Tebessa

Plus tard, cette technologie a été développée pour l'application commerciale par Mount Isa Mines Limited (MIM). Cette technologie de séparation des a été largement accepté dans les domaines de valorisation des minerais et surtout dans la flottation du charbon et du traitement des eaux usées. Bien que la cellule Jameson soit largement utilisée. La première application industrielle de la cellule de Jameson était dans la flottation des fines de charbon (moins de 0,1 mm). Il reste à expliquer sa tendance et

son fonctionnement en termes de technologie de flottation plus conventionnelle (Honaker et al. 1999 ; Mohanty et Honaker, 1999, Cowburn et al, 2006).

➤ La cellule de Jameson peut être divisée en trois zones principales comme il est décrit dans la Figure 5.21.



**Figure 5. 22** Diverses zones actives dans la cellule de Jameson

(Atkinson et al 1993)

➤ Le déversoir est l'endroit où se produit le contact primaire des bulles d'air et des particules minérales. La pulpe d'alimentation est pompée dans le déversoir à travers un orifice plate, créant un jet à haute pression. Le jet plongeant du liquide coupe et entraîne l'air qui a été aspiré naturellement. À cause de la grande vitesse du mélange,

il se produit une turbulence élevée de la pulpe et une grande surface d'interface; le contact et la collecte des particules sont rapides.

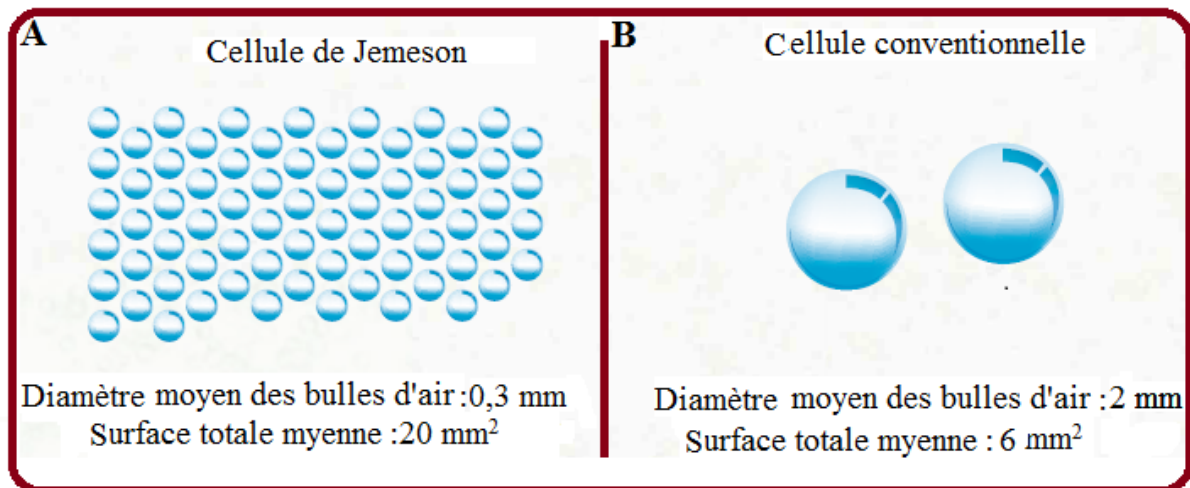
➤ La zone d'écoulement du réservoir est l'endroit où se produit la mise en contact secondaire des bulles d'air et des particules et la séparation des bulles couplées aux particules de la pulpe. Le mélange aéré sort du déversoir et pénètre dans la zone pulpaire du réservoir de flottation.

La vitesse du mélange et le différentiel de forte densité entre celui-ci et le reste de la pulpe dans le réservoir entraîne la stabilité de la suspension sans avoir recours à l'agitation mécanique.

➤ La zone de mousse du réservoir est celle où les particules minérales sont récupérées de la mousse par le drainage de la mousse minéralisée ou le lavage de la mousse (Harbort and al. 1997).

L'efficacité de flottation des cellules mécaniques pour les particules fines (par exemple  $< 35 \mu\text{m}$ ) et les particules grossières (par exemple  $> 150 \mu\text{m}$ ) est généralement faible à cause de la probabilité relativement faible de collision des particules fines avec les bulles d'air et des niveaux élevés de turbulence. (Honaker et al, 1999 ; Mohanty et Honaker, 1999, Cowburn et al, 2006).

Les principaux avantages par rapport aux cellules conventionnelles, la cellule Jameson possède une capacité de production élevée, une excellente capacité de séparation, longue durée de vie mécanique, une conception flexible des cellules, un faible capital des coûts d'exploitation. Les taille des bulles d'air, produites pour la flottation dans la cellule de Jameson sont petites ( $< 0,3 \text{ mm}$ ) par rapport à celles des cellules conventionnelles de (2 à 3 mm) voir Figures 5. 22.



**Figure 5. 23** Surface des bulles d'air pour 1 mm<sup>3</sup>

A) cellule de Jameson; B) cellule conventionnelle

Dans sa première application industrielle, la cellule de Jameson a été utilisée comme une alternative à la colonne conventionnelle pour la flottation des métaux de base par Mount Isa Mines Limited (MIM) en Australie en 1989. Le succès de cette application a ouvert la voie à des études sur les applications du charbon. La première cellule de Jameson a été installée dans l'usine de traitement et de préparation du charbon de Newland (Australie) en 1990, pour le traitement des boues de charbon. Aujourd'hui, la cellule de Jameson est utilisée partout dans le monde pour traiter toutes les substances minérales. (Xstrata Technology Website, 2006),

### 5.2. 8 CONCLUSION

Les résultats du calcul chimique complet de la surface de l'apatite à l'aide de la méthode d'analyse thermodynamique, et ceux des tests de micro-flottation du phosphate à différentes concentrations d'oléate de sodium et d'acide alkyl hydroxamique, permettent de montrer :

1) La valeur du pH d'équilibre pour le système [minéral-eau] fait pour  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est 8,7. Ainsi, la condition d'équilibre du système répond à la valeur minimale de son énergie libre, de sorte que la valeur d'équilibre du pH obtenue du système peut être considérée comme la valeur du potentiel de la charge minimale de la surface oxydée de l'apatite.

2) Augmentation progressive de la flottabilité des particules en augmentant la concentration en oléate de sodium jusqu'à 30,44 mg / l où une récupération minérale maximale de 85 % est obtenue, Cependant, dans le cas de AERO 6493, les particules ont été la plupart du temps, flottées à 250 mg / l de concentration de collecteur où la récupération atteint 74,14 %.

3) Dans le cas des concentrations de Na-oléate et AERO6493, respectivement 30,44 mg/l et 75 mg/ l, on a obtenu une récupération maximale d'apatite respectivement de 88,6 % et 86 %, à la même valeur du pH d'équilibre égal à 8,7. Ceci, qu'a été confirmé par la méthode d'analyse thermodynamique.

4) Les valeurs du potentiel zêta (charge de surface) -20,45 mV et -10,87 mV, correspondant respectivement à la concentration de collecteur d'oléate de sodium 30,44 mg/l et 75 mg/l de collecteur d'acide alkyl hydroxamique, faire correspondre aux concentrations minimales nécessaires pour une flottation maximale d'apatite à pH d'équilibre de 8,7.

5) Deux objectifs principaux sont atteints par l'utilisation de la cellule Jameson dans le nouveau schéma de traitement du minerai de phosphate:

**a)** Le complexe de traitement du phosphate de Djebel Onk génère plus de 4000 t/j de rejets plus au moins riches en phosphate (plus de 20 %), les fines particules représentent la majorité de ces rejets (la tranche récupérée par séparation dimensionnelle est supérieure à 100 µm). La revalorisation de ces fines par la cellule de Jameson réalise une importante récupération du minerai utile et une augmentation de la production de l'usine.

**b)** La flottation des rejets par la cellule de Jameson permet d'éviter des impacts négatifs sur l'environnement et par conséquent de protéger la vie humaine et préserver la nature.

## Conclusions générales et recommandation

---

La demande relative aux phosphates et ses dérivés a connu, ces dernières années, des pics sans précédent. Les pays producteurs sont appelés à moderniser leurs chaînes de production afin d'accroître leurs productivités et ce, pour répondre aux besoins accrus du marché de phosphate à travers le monde.

Les travaux de recherche, entrepris dans le cadre de cette thèse de doctorat, portent sur l'étude du minerai phosphaté de Djebel Onk (Kef Essennoun). Les résultats ainsi obtenus nous ont permis de tirer les conclusions ci-après :

Le traitement des phosphates dans les conditions de Djebel Onk s'avère difficile en raison d'une association de calcaires dans le minerai phosphaté.

- Le ciment le plus fréquemment rencontré dans les phosphates de l'Atlas Saharien Oriental est carbonaté. Le ciment siliceux, dont l'origine est probablement la présence de radiolaires, est parfois rencontré au niveau du massif de Djebel Onk donnant naissance aux minerais de phosphates silicifiés.

- Les techniques de séparation par procédés électrostatique et gravimétrique ont montré leurs limites. D'où le recours au procédé de séparation par flottation.

- L'étude du minerai phosphaté de Djebel Onk nous a permis d'analyser l'évolution des caractéristiques granulo-chimiques et minéralogiques des différentes tranches granulométriques du minerai à l'étude. Sur le plan granulométrique, le minerai phosphaté est marqué par une granulométrie fine, dolomitique et argileuse riches en  $P_2O_5$ .

- L'analyse minéralogique par Diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier les différentes phases minérales majeures telles que le carbonate apatite, le carbonate hydroxyapatite, le fluorapatite, le carbonate fluorapatite etc., pris comme éléments phosphatés. Les résultats ont également montré que la gangue est constituée de dolomite, de silice, de calcite, de déerite, de quartz, et d'ankérite. Ces résultats sont confirmés par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et ce, du point de vue morphologique.

- Les résultats de calcul chimique complet de la surface de l'apatite à l'aide de la méthode d'analyse thermodynamique, et ceux des tests de micro-flottation du phosphate à différentes concentrations d'oléate de sodium et d'acide alkyl hydroxamique, ont permis de conclure ce qui suit:

1) La valeur du pH d'équilibre pour le système [minéral-eau] concernant le  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est de 8,7. Ainsi, la condition d'équilibre du système satisfait la valeur minimale de son énergie libre, de sorte que la valeur du pH d'équilibre obtenue du système peut être considérée comme la valeur du potentiel de la charge minimale de la surface oxydée de l'apatite.

2) La flottabilité des particules croit avec l'accroissement de la concentration des oléates jusqu'à 30,44 mg/l, où une récupération minérale maximale d'environ 85 % est obtenue. Cependant, dans le cas d'AERO 6493, les particules ont été la plupart du temps flottées à 250 mg/l où la récupération a enregistré un taux de 74,14 %.

3) Dans le cas des concentrations de Na-oléate et AERO 6493, respectivement 30,44 mg/l et 75 mg/l, on a remarqué une récupération maximale d'apatite respectivement de 88,6 % et 86 %, pour la même valeur d'équilibre de pH égale à 8,7. Ce résultat est confirmé par la méthode d'analyse thermodynamique.

- Les valeurs du potentiel zêta (charge de surface) -20,45 mV et -10,87 mV, correspondant respectivement à la concentration du collecteur d'oléate de sodium 30,44 mg/l et 75 mg/l de collecteur d'acide alkyl hydroxamique, ont trait aux concentrations minimales requises pour une flottation maximale d'apatite à pH d'équilibre égale à 8,7.

Comme recommandations, on propose la cellule de Jameson dans le schéma de traitement du minerai phosphaté à l'étude. Les avantages de la cellule de Jameson sont :

a) Les fines particules, qui représentent la majorité des rejets phosphatés du complexe minier de Djebel Onk, font l'objet d'une revalorisation par la cellule de Jameson, ce qui permettra une récupération élevée du minerai utile à partir des rejets.

*b)* Le procédé de flottation, par la cellule Jameson, permettra également le captage des métaux lourds tels que le Cadmium, le Zinc, le Cuivre, l'Arsenic, etc. Dont la majorité de ces métaux lourds sont drainés avec les fines particules, ce qui nous permettra de réduire les impacts négatifs sur l'environnement et préserver la santé des êtres-humains vivants à proximité du site minier de Djebel Onk.

\*

## Références bibliographiques

---

- **Al-Fariss T.F.; Ozbelge H.O. and El-Shall E. (1992).** On the phosphate rock beneficiation for the production of phosphoric acid in Saudi Arabia, King Saud Univ. Eng. Sci., 1992, 4(1), 13-32.
- **Al-Fariss, T.S.; Ozbelge, H.O.; El-Shall, H (1992).** On the phosphate rock beneficiation for the production of phosphoric acid in Saudi Arabia, d. King Saud Univ. Eng. Sci., 1992, 4(1), 13-32.
- **Alain Lamotte (1994).** l'échantillonnage du prélèvement à l'analyse Journées Laboratoires du 25 au 27 octobre 1994 Éditions de l'ORSTOM, Paris, 1997
- **Amankonah, J.O., and Sumasundaran, P. (1985).** Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite, Colloids and Surfaces, 1985, 15(3--4), 335-353.
- *Amey, K. B., et al (2005). Etude de l'évolution transversale des distributions différentielle et cumulative et de la classe granulaire des granulats marins du littoral togolais, J. Rech. Sci. Univ. Lomé (Togo), série E 7(2) (2005) 13-20*
- *Amey, k. B., et al 2014. Caractérisation géométrique et physico-mécanique de granulats roulés de type quartzite exploités au Togo Rev. Ivoir. Sci. Technol., 23 (2014) 86 -102 ISSN 1813-3290, <http://www.revist.ci>*
- **AminAzdarpoura Mohammad (2017).** CO<sub>2</sub> sequestration using red gypsum via pH-swing process: Effect of carbonation temperature and NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> on the process efficiency <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.09.014>
- **Ananthapadmanabhan K. P., and Sumasundar P., (1984).** The role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation, Minerals and Metallurgical Processing, 1984, 1 (1), 36-42.
- **Anazia, I.J. and Hanna, J., (1987).** New flotation approach for carbonate phosphate separation, Minerals and Metallurgical Processing, 1987, November, 4(4), 196-202.

- *Ansari, M. I. (1997). Fine particle processing – A difficult problem for mineral engineering proceeding PROF 97 NML. JAMSHEDPUR: pp.93-102.*
- **Ashraf Alsafasfeh and Lana Alagha (2017).** Recovery of Phosphate Minerals from Plant Tailings Using Direct Froth Flotation; *Minerals* 2017, 7, 145; doi: 10.3390/min7080145 [www.mdpi.com/journal/minerals](http://www.mdpi.com/journal/minerals)
- **Ashraf M. (2010).** Reaction kinetics and mass transfer studies in selective leaching of low-grade calcareous phosphate rock. Doctor thesis, Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan.
- **Asimellis, G.; Giannoudakos, A.; Kompitsas, M. (2006).** Phosphate ore beneficiation via determination of phosphorus-silica ratios by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta B* 2006, 61, 1253–1259.
- **Atkinson B. W.; Conway B. W. Jameson G. J. (1993).** Fundamentals of Jameson cell operation including size-yield response Australian Coal Preparation Society Conference, Mackay, Queensland.
- **Bada, S.; Gcanga, S.; Falcon, L.; Falcon, R.; Makhula, M. (2013).** Electrostatic concentration of phosphate flotation concentrates. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 2013, 23, 403–406.
- **Barr, J.A. (1971).** Phosphate rock *Industrial Mineral and rocks*, pp. 649-668.
- **Becker P. (1989).** Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process (livre). Revised and expanded 1989.
- *Beghoul, M. (1974). Etude géologique de la région des Hamimat (SE Constantinois). Application à la recherche pétrolière des confins algéro-tunisiens. Thèse Doct. Ing., Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI, France. 140p.*
- **Benabdeslam N. (2007).** Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa) sur le procédé de traitement Thèse de Doctorat université A. Mira Bejaïa.
- **Bezzi. N. (2005).** Gestion de la qualité et valorisation des minerais de Djebel Onk-Tébessa. Thèse Doctorat 2005; de l'Université Ferhat Abbas-Sétif.

- **Bilir, K. And All. (2018).** *Comparison of Jameson cell and jet diffuser flotation column. Physicochemical Problems of Mineral Processing* [www.minproc.pwr.wroc.pl/journal/](http://www.minproc.pwr.wroc.pl/journal/) / *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 54(1), 2018,
- **Bittner J. D., Gasirowskia S.A, Hracha F.J, Guicherdb H. (2015).** Electrostatic beneficiation of phosphate ores: Review of past work and discussion of an improved separation system *Procedia Engineering* 00 (2015) 000–000
- **Blazy, P. et El-Aïd Jdid (1997).** Calcination of calcareous sedimentary Akashat phosphate (Iraq) using a rotary kiln and a flash furnace *Académie des sciences Geomaterials Mineralogy)/ Elsevier, Paris.*
- **Blès J. L. (1969).** Contribution à l'étude des déformations cassantes de la feuille de Morsott (SE Constantinois-Algérie). Les microfracturations et leurs relations avec les failles et les plis. *Pub. Ser. Géol. Algérie, (Série N° 11), Bull. N° 39,* pp. 7-17.
- **Blès, J. L. et Fleury. (1971).** Carte géologique 1/50 000 Morsott et notice explicative.
- **Boulos, T.R.;Yehia, A.;Ibrahim, S.S.;Yassin, K.E,(2014).** A modification in the flotation process of a calcareous siliceous phosphorite that might improve the process economics. *Miner. Eng.* 2014, 69, 97–101.
- **BOURGIER Veronique (2007).** *Influence des ions monohydrogenophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplatres. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*
- **Bouzenoune, A. (1993).** Minéralisation périapiriques de l'Aptien calcaire : les carbonates de fer du gisement hématitique de l'Ouenza (Algérie orientale).Thèse de doctorat, Université Paris VI, 209 p.
- **Bulatovic, S. (1998).** The recovery of apatite and ilmenite from apatite ilmenite ore, volumes 2; Report of investigation- lab and pilot plant 1998.
- **Bulatovic, S. (2015).** flotation of phosphate ore *Hand book of flotation reagents: chemistry, theory and practice* 2015 Elsevier B. V.

- **Burollet, P.F. (1956).** Contribution à l'étude stratigraphique de la Tunisie centrale. Thèse Sc. Alger. Ann. Min. et Géol. Tunis, n°18, 350 p.
- **Burollet, P.F., Oudin, J.L. (1980).** Paléocène et Eocène en Tunisie – Pétrole et phosphate – in Géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole. Mém. BRGM n° 116.
- *CAHIER DE L'ENVIRONNEMENT N° 368 publié par OFEFP (2004). Le phosphore dans les sols, les engrais, les cultures et l'environnement .*
- **Cao Q.; Cheng J.; Wen S.; Li, C.; Bai, S.; Liu, D (2015).** A mixed collector system for phosphate flotation; Minerals Engineering 78 (2015) 114–121.
- **Carpena, J. et Lacout, J. L. (2002).** Utilisation des phosphates de calcium dans le stockage des déchets radioactifs. Proceedings de l'Ecole franco-maghrébine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir 2002.
- **Chaabia, R. (2016).** Caractérisation physico-chimique et enrichissement des minerais de fer cas du gisement d'Annini Sétif- Algérie ; Thèse de doctorat Université D'Annaba.
- **Chabou, M. S. (1987).** Etude de la série stratigraphique tertiaire du Djebel Onk (Algérie). Leur situation dans le cadre des phosphates algériens. DEA, Fac. Sci. Alger, 136p.
- **Chaib, A. 2017.** Caractérisation physico-chimique et enrichissement des matières premières feldspathique d'Ain-Barbar Annaba, applications en céramique industriels et verres ; Thèse de doctorat Université D'Annaba.
- **Chettibi, M. and all (2015).** Optimization of Physico-chemical Parameters of Pyrite Flotation1, Journal of Mining Science, 2015, Vol. 51, No. 6, pp. 1262–1270.
- **Chettibi, M., (2002).** Optimization of Lead and Zinc Mineral Sulfide Flotation, Cand Sci. Thesis, Moscow: MGGU, 2002.
- **Chevenine, A., Popov, Y., Douha, Dj., Benzeroual, M. (1989).** Rapport sur les résultats de l'étude géologique complémentaire des feuilles 124 (Oued Kebarite), 125 (Ouenza), 150 (El Ouinet) et 151 (Boukhadra).
- *Chouani, N. et Callaud M., (2005). Cours de mécanique des sols: Tome I - Propriétés des sols 2004, <http://www.almohandiss.com>*

- **Christophe, A. E. et al (2009).** Diffraction des rayons X, Techniques et études des structures cristallines, École Normale Supérieure de Lyon (2009).
- **Ciccu, R. Ghiani, M. (1993).** Beneficiation of lean sedimentary phosphate ores by selective flotation or electrostatic separation, Proceedings, FIPR conference 1993, 135-146.
- **Ciccu, R.; Delfa, C.; Alfano, G.B.; Carbini, P.; Currelli, L.; Saba, P. (1972).** Some tests of the electrostatic separation applied to phosphates with carbonate gangue. In Proceedings of the International Mineral Processing Congress, University of Cagliari, Cagliari, Italy, 21 April 1972.
- **Cielensky., Benchernine (1987).** Travaux de prospection et d'évaluation des phosphates dans la région de Bir El Ater. Rapport interne, EREM, 80p.
- *Cielensky., Benchernine. (1987). Travaux de prospection et d'évaluation des phosphates dans la région de Bir El Ater. Rapport interne, EREM, 80p.*
- **Çınar, M. C., and all (2007).** Effect of Jameson cell operating variables and design characteristics on quartz-dodecylamine flotation system minerals engineering 20(2007) 1391-1396.
- **Claude Paychen (1994).** Echantillonnage; Passage du matériau hétérogène à l'échantillon représentatif Journées Laboratoires du 25 au 27 octobre 1994 Éditions de l'ORSTOM, Paris, 1997
- *Daasamiour, M. (2012). Eléments en trace et valorisation des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale). Thèse de science doctorat*
- **Derjaguin B.V., Dukhin S. S. (1961).** Theory of Flotation of small and medium size particles. Trans. Inst. Min. Metall., 70(221-246).
- **Dho, H. and Iwasaki, I. (1990).** Role of sodium silicate in phosphate flotation, Minerals and Metallurgical Processing, 1990, 7 (4), 215-221.
- **Dubourdieu, G. (1956).** Etude géologique de la région de l'Ouenza (confins Algéro-Tunisiens). Pub. du service de la carte géologique de l'Algérie, Alger, N.S., 10, 659 p.

- **Dubourdiou, G. (1959).** Exquise géologique du Djebel. Mesloulou. Publ. Serv. Carte géol. Algérie, nouvelle série, Bull., n°21.
- *Duchatelle G. (1975). Minerai de phosphate de Djebel Onk, carrière de Djemi Djema. Etude minéralogique. Rapp. interne CERPHOS, 55p.*
- *Durozoy, M.G. (1956). Carte géologique de l'Algérie au 1/50000, feuille n°206 Tébessa avec notice explicative détaillée. Publ. Serv. Carte géol. Algérie.*
- **Dwyer, R.; Bruckard, W.J.; Rea, S.; Holmes, R.J. (2013).** Bioflotation and bioflocculation review: Microorganisms relevant for mineral beneficiation. *Miner. Process. Extr. Metall.* 2013, 121, 65–71.
- **Eigels, M. A., et Mocronsov, V.A. (1948).** A Method in Destroying Mineralized Froth, In *Rationalization of Processes and Mechanisms in Mineral Dressing*, BTI, 1948.
- **Elgillani, D. A. and. Abouzeid A. Z. M. (1993).** Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media. 1993. *International Journal of Mineral Processing* 38:235–256.
- **Elmahdy, A. M., Abdel-Khalek N. A., and El-Midany A. A. (2007).** Statistical significance of some operating parameters on dolomite removal from phosphate using amphoteric collector. *Minerals and Metallurgical processing Journal SME* 24:51–56.
- **El-Mofty, S. E. & El-Midany A. A. (2017).** Calcite–oleate–oxalate interaction in calcite flotation system. *Journal Particulate Science and Technology* Volume 35, 2017 - Issue 6
- **El-Mofty, S. E., and Shokir E. M. (2003).** Effect of surface – Active agents on electro kinetic and wettability changes of reservoir rock. *Emirates Journal for Engineering Research* 8:35–40.
- **El-Shall, H., Zhang, P., and Snow, R. (1996).** Comparative analysis of dolomite-francolite flotation techniques. *Minerals and Metallurgical Processing*, 1996, 13 (3), 135-140.
- **Etourneau J. (2010).** Les Matériaux Phosphatés 3ème cycle. Université de Bordeaux, France. 2010, pp.68.

- *Evangelos, D. and all. (2010). Beneficiation of Greek Calcareous Phosphate Ore Using Acetic Acid Solutions Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, No. 5, 1997*
- **Fitoussi R. Et Helgorsky J. (1982).** Purification de l'acide phosphorique. Société Rhône Poulenc Recherches.
- **Fleury, J. J. (1969).** Stratigraphie du Crétacé et de l'Eocène. Notice de la carte (Aptien à Lutétien de la feuille 1/50 000ème.
- *Fleury, J.J. (1969). Stratigraphie du Crétacé et de l'Eocène. Notice de la carte (Aptien à Lutétien de la feuille 1/50 000ème.*
- **Gauthier, L., Holliger, P. and Blanc, P. L. (1996).** Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon. A review of the conditions and results of a “critical event” in a geologic system”, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 4831.
- **Ge, Y.Y.; Gan, S.P.; Zeng, X.B.; Yu, Y.F. (2008).** Double reverse flotation process of collophanite and regulating froth action. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2008, 18, 449–453.
- **Gharabaghi, M., Irannajad, M. et Noaparast, M. (2010).** A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. *J. of Hydrometallurgy*, 103, pp 96–107.
- **Gharabaghi, M.; Noaparast, M.; Irannajad, M. (2009).** Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid. *Hydrometallurgy* 2009, 95, 341–345
- **Gill, C. B. (1991).** *Materials Beneficiation*. New York: Springer-Verlag; 1991; p. 245.
- **Gosselin, A., Blackbur, D et Bergeron, M. (1997).** Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiment, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralogiques INRS Géorressources et le centre de recherche Minérales pour environnement Canada.
- **Gravereau, J. (2011).** Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres ; Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France. 2011, pp.209. < cel - 00671294).

- **Guibrandsen, R. A. (1966).** Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria formation. *Geochim. Cosmo-chim. Acta*, 30, p. 365-382.
- **Gupta, D.K. and all, (2014).** Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals D.K. Gupta et al. / *Chemosphere* 108 (2014) 134–144; DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.030
- **Habashi F. (2011).** The future of dicalcium phosphate SME Annual meeting Feb 2- Mars 2, 2011
- **Habashi F. (2017).** Researches on phosphate Rock Fertilizer, Uranium, Rares earths, Fluorine. *Métallurgie Extractive Québec, Montréal* ISBN 978-2-922686-63-0
- **Habashi F., Awadalla F.T., Zailaf M. (1986).** The recovery of uranium and the lanthanides from phosphate rock. *Journal Chem. Tech. Biotechnol.*, 36, pp.259-67.
- **Habashi, f. (1985).** The recovery of lanthanides from phosphate rock. *Journal Chem.Tech. Biotechnol.*, 35A, pp. 5-14.
- **Habashi, F. (1994).** Phosphate fertilizer Industry. *Processing Technology. Industrial Minerals*, pp. 65-9.
- **Habashi, F. (1994).** Trends in fertilizer technology and its impact on the environment. *Materials and Society*, 9 (3), pp. 393-409.
- **Habashi, F. (1995).** A new approach to the processing of phosphate rock. *Tema*, 2 (3-4), CETEM.
- **Habashi, F., Awadalla, F.T, Xin-bao, Y. (1986).** The hydrochloric acid route for phosphate rock. *Journal Chem. Techn. Biotechnol.*, 38, pp. 115-126.
- **Habashi, F., Awadalla, F.T., (1983).** The removal of fluorine from wet process phosphoric acid. *Separation Science and Technology*, 18(5), pp.485-491.
- **Habashi, F., Awadalla, F.T., (1985).** The removal of radium during the production of nitrophosphate fertilizer. *Radiochimica Acta*, 38, pp. 207-210.
- **Habashi, F., Awadalla, F.T., (1986).** The recovery of uranium during the purification of phosphoric acid by organic solvents. *Separation Science and technology*, 21(4), pp. 327-37.

- **Habashi, F., Awadalla, F.T., Zailaf M., (1986).** Determination of the total lanthanides in phosphate rock. *Fresenius Z Anal Chem.*, 325, pp.478-79.
- **Habashi, F., Awadalla, F.T., Zailaf M., (1988).** In situ and dump leaching of phosphate rock. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 27 (11), pp. 2165-69.
- **Hammoud, N.S.; Khazback, A.E.M.; Ali, M.M. (1977).** A process to upgrade the lean non oxidized complex phosphate of Abu Tartur Plateau. In *Proceedings of the International Mineral Processing Congress, Sao Paulo, Brazil, 29 August 1977.*
- **Hamoudi, S. (2011).** Étude de la distribution des éléments traces dans les minerais de phosphate de Djebel Onk (Tébessa) et leurs comportements selon les différents procédés de traitement. Mémoire de Magister, 2011. Université. A. Mira (Bejaia).
- *Harbort, G. J., Murphy A. S. and Budod A., (1997). Jameson Cell developments at Philex Mining Corporation. In: Proceedings of 6th Mill Operators Conference, Medang, 1997, Aus IMM, pp. 105–114.*
- *Hasan Hacifazlioglu, Ihsan Toroglu (2007). Optimization of design and operating parameters in a pilot scale Jameson cell for slime coal cleaning. Fuel Processing Technology 88 (2007) 731–736; www.elsevier.com/locate/fuproc*
- **Hernainz, F.; Calero, M.; Blazquez, G. (2005).** Kinetic considerations in the flotation of phosphate ore. *Adv. Powder Technol.* 2005, 16, 347–361.
- *Hignett R. C. (1977) Origin and Characteristics of Venturia inaequalis Melanoproteins Active in the Apple Scab Disease Journal of general microbiology 102(1):207-210 · September 1977.*
- **Huang Zhujun (2009).** Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation ; thèse de doctorat de l'université de Toulouse 2009.
- *Hustel B. T. and all (2013) Charged-particle Emission and self biasing of a piezoelectric transformer plasma source. . IEEE trans plasma sci vol. 41 N°1 janv 2013.*
- *IFDC (2010) International Fertilizer Development Center ( 2010) World Phosphate Rock Reserves and Resources DC W*

- **Issahary, D. and Pelly, I. (1985).** Phosphate beneficiation by calcination. Prediction of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the product, mining and plant control. *Int. J. Miner. Process.* 1985, 15, 219–230.
- **Jameson G.J. (2008).** Method and Apparatus for Flotation in a Fluidized Bed, PCT patent application N°. WO 2008/104022, 2008.
- **Jameson, G. J. (1988).** *A new concept in flotation column design, In: Sastry, K.V.S. (Ed.), Proceedings of the Column Flotation 1988 Annual meeting, Society of Mining Engineering, Phoenix, Arizona, January 25–28, 1988.*
- **Jameson, G. J. (2010).** Advances in Fine and Coarse Particle Flotation *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol 49, No 4 pp 325-330,
- **Jan D. M. ; Xuming Wang and Minhua Li (2002).** A selective collector for phosphate flotation FINAL REPORT of Florida Institute of Phosphate Research. Publication N° 02-142-187.
- **Jasinski, S. M. (2011)** Phosphate rock statistics and information. U.S. Geological Survey 2011.
- **Jian, G. Z. (1989).** Factors affecting the kinetics of froth flotation” thesis of the degree of Doctor of Philosophy (ph. D) University of Leeds June 1989.
- **Jones, M.H., and Woodcock, J.T. (1978).** Perxanthates—A New Factor in the Theory and Practice of flotation, *International Journal of Mineral Processing*, No. 5, pp. 285–296, 1978.
- *Kaljuvee T. an al (1995). Enrichment of carbonate-phosphate ores by calcination and air separation Int. J. Miner. Process. 43 (1995) 113-121*
- *Kawatra, S.K. and Carlson, J.T. (2013). Beneficiation of Phosphate Ore; Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME): Englewood, CO, USA, 2013.*
- **Kechiched, R. (2011).** Typologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel On k (Algérie Orientale) Thèse de magister de l’Université d’Annaba 2011.

- **Kechiched, R. (2017).** Les phosphates du nord de Tébessa (dyr et elkouif) : étude sédimentologique, gîtologique et géochimique. Thèse de Doctorat de l'Université d'Annaba, 2017.
- **kelly Spottshwood (1982).** Introduction to mineral processing. Authors, Errol G. Kelly, David J. Spottiswood. Edition, illustrated. Publisher, Wiley, 1982. Original from, the University of Michigan
- **Kou, J. (1999).** Phosphate Definition of optimal parameters of fluorite flotation of carbonate ores, 1999 Doctorat Ph D Thesis Flotation Enhancement using Clay Binder Reagents and Chemistry chapter 40.
- **Kulaif Yara (1997).**The new configuration of the phosphate fertilizer industry in Brazil thesis, Polytechnic School. Pages 103-114 1995.
- **Kun Sun, an all (2017).** Application and Mechanism of Anionic Collector Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in Phosphate Beneficiation Minerals 2017, 7, 29; doi : 10.3390/min7020029.
- **Larouci Maamar (1988).** *Etude de la caractérisation et de la valorisation du minerai de phosphate sédimentaire de Djebel-Onk (Algérie).* Thèse de doctorat, Université d'Orléan.
- **Leenars, R. (2006).** valorisation des phosphogypse dans le domaine des matériaux de construction Université de louvaine ISBN 9954-8734-1-4
- **Li, G.S.; Liu, J.T.; Cao, Y.J.;Wang, D.P. (2015).** Effect of a cyclonic flotation column on the separation of magnesium Journal International Journal of Coal Preparation and Utilization Volume 35, 2015 - Issue 5
- **Liang, W. Zhang, Y. W. A. (1983).** A new process for beneficiation and concentration of sedimentary phosphate in southwest china” in: processing of IFA/CNCCC seminar of phosphate.
- **Liu, J.C. and al. (2009).** Precipitation flotation of phosphate from water. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2009, 347, 215–219.
- **Liu, X.; and al (2016).** Beneficiation of a sedimentary phosphate ore by a combination of spiral gravity and direct-reverse flotation. Minerals 2016, 6, 38.
- **Liu, Y.H. (2005).** My country and the world phosphate resources & exploitation actuality (continuation). Phosphate Compd. Fertil. 2005, 20, 9–12.

- **Lovell, V.M. and al. (1976).** Froth flotation: a century of innovation Flotation A.M. Gaudin Memorial volume. AIME, New York.
- **Magazanik, D. V. (1999).** Definition of optimal parameters of fluorite flotation of carbonate ores, 1999 Doctorat (Ph.D) Thesis; Moscow State University of Mining;
- *Masson, J., (1995). Enrichment by calcination of phosphate carbonate ores. Rev. Ind. Miner. 41, 651–661.*
- **Mc Clellan et all (1969).** Crystal chemical investigation of natural apatite the American mineralogist, vol. 54, September - october,
- **Mc, Connell, D. (1938).** A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. Amer. Mineral, 23. 1-19.
- **Mezghache H. et al (2000).** Localisation des différents types de minerai à l'aide de méthodes statistiques multivariées dans le gisement de phosphate de Kef Es Sennoun Djebel Onk-Algérie. 5th international 2000.
- **Mezghache H. et Hani A. (2000).** Typologie chimique des phosphates du gisement de Djemi Djima – bassin de Djebel Onk (Algérie orientale). Géologie Méditerranéenne. Tome XXVII n° 1/2, 2000, pp 95-106.
- **Mezghache, H. (1991).** Détermination, localisation et estimation globale des différents types de minerai de phosphate dans le gisement de Kef Es Sennoun-Djebel Onk – Algérie. Rapport E. N. Ferphos, 42 p.7.
- **Mihai Banu (2005).** Mise en forme de l'apatite monocristalline: céramique et ciment thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse 2005.
- *Milling, A., et al, (1996). Direct Measurement of Repulsive Van Der Waals Interactions Using an Atomic Force Microscope. Journal of Colloid and Interface Science, 180(460-465).*
- **Mohamed Sayeh (1990).** Le développement national marocain et l'industrie mondiale des phosphates thèse de doctorat Ottawa ; Canada 1990.
- **Moudgil, B.M., and Sumasundaran, P. (1986),** Advances in phosphate beneficiation, In Advances in Mineral Processing, /xbiter Symposium, SME, 1986, pp. 426-441.

- *Negm, A. A., Abouzeid, A.-Z.M., (2002). Utilization of East Sebaeya Phosphate plant Tailings. Final Report to The Academy of Scientific Research and Technology.*
- **Nettour Djamel; Chettibi Mohamed and Gülay Bulut (2016).** Tailings Phosphate reprocessing by flotation in the case of Djebel Onk deposit, Algeria proceeding IMPS 2016.
- **Nettour Djamel; Chettibi Mohamed and Gülay Bulut (2016).** The beneficiation of Djebel-Onk phosphate ore from Algeria by flotation proceeding BMPC 2017.
- **Othmanine, A. (1987).** Les minéralisations en fluorine, barytine, Pb, Zn et fer sidéritique autour du fossé de Tebessa-Morsott (Algérie). Relation entre paléogéographie aptienne, diapirisme, structure et métallogénie. Thèse de 3ème Cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France, 221 p.
- **Ozdemir, O.; Cinar, M.; Sabah, E.; Arslan, F.; Celik, M.S. (2007).** Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 2007, 147, 625–632.
- **Picton Harold D. Kendall Katherine C. (1994).** Chromatographic (TLC) differentiation of grizzly bear and black bear scats · USGS Publications Warehouse. 1994-01-01.
- **Prevôt, L., Lucas, J. (1979).** Comportement de quelques éléments traces dans les phosphorites *Scl. Géol., Bull.*, 32n 1-2, p. 91-105.
- **Prian G. P. et Cortiel Ph. (1993).** Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie). Rapport d'expertise géologique, B.R.G.M. France, 288 p.
- **Qinbo, C. and al (2016).** Synergistic effect of dodecyl sulfonate on apatite flotation with fatty acid collector. *Journal Separation Science and Technology* Volume 51, 2016 - Issue 8 Pages 1389-1396.
- **Ralston, J. (1999).** Bubble-Particle Attachment and Detachment in Flotation. *International Journal of Mineral Processing* 56(1).133-164 · April 1999 with 88 Reads. DOI: 10.1016/S0301.

- *Ralston, J., 1999. Controlled flotation processes: prediction and manipulation of bubble–particle capture. The Journal of the South African Institute of*
- *Ranchin, G. (1963, a). Les phosphates de chaux sédimentaires de la région de djebel Onk (Algérie).S.E.R.E.M. Paris, 85p.*
- *Ranchin, G. (1963, b). Les phosphates de chaux sédimentaires de la région de Djebel Onk. Étude géologique et minière de Djemi – Djema (Algérie). S.E.R.M. Paris, 2 vol.*
- **René, H. (2001).** Evaluation, optimisation et comparaison des cellules et des colonnes de flottation afin de retirer des contaminants organiques de sédiments portuaires mémoire de maitre Es sciences (M, Sc.) université du Québec INRS Géoressources.
- *Richard, F. Mc Farlin (1992). Enhanced recovery of coarse particles during phosphate flotation FIPR # 86-02-067 Submitted to: Florida Institute of Phosphate Research Publication N° 02-067-099*
- *Rudowicz, I. (1975). Application de la radiométrie aéroportée pour la recherché des phosphates. Rapport SONAREM, Alger.*
- **Sadeddin, W.; Abu-Eishah, S.I. (1990).** Minimization of free calcium carbonate in hard and medium-hard phosphate rocks using dilute acetic acid solution. *Int. J. Miner. Process.*, 30, 113–125.
- **Salah Al- Thyabet (2010).** Column flotation of non slimed Jordanian Siliceous phosphate” *JJEES* volume 3, Number 1, 2010 page 17-24.
- **Sami L. (2004).** Contribution à l'étude géologique et gitologique des minéralisations Pb-Zn-Ba-F dans la région de Meskiana. Exemple des indices d'Essouabaa et de M'khiriga (Atlas Saharien oriental, Algérie). Thèse de Magister, USTHB, Alger.
- **Santana. R.C., Duarte, Ataide C. H. and Barrozo M. A. S. (2011).** Flotation selectivity of phosphate ore: Effect of particle Size and reagent concentration” *Separation Science and Technology*, 46 1511-1518, 2011. Francis Group.
- **Sassi, S. (1974).** La sédimentation phosphatée au paléocène dans le Sud et Centre Ouest de la Tunisie. Thèse de Doctorat. es-sci. Université d’Orsay.

- **Schulze H. J. (1984).** Physico–Chemical Elementary Processes in Flotation. By. Elsevier. 320 pp. 175.00. - Volume 152 - E. T.
- **Schulze, H. J. (1989).** Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions. Mineral Processing and Extractive Metall Review, 5, 43–76. Serv. Geol.
- **Silvia, A.F., Andery, P.A., (1972).** Phosphorus and Potassium, (Jan. –Feb.) vol.57. The British Sulphur corp., London, pp. 37–40.
- **Singh, R.; Sankar, T.A.P. (1992).** Selective flotation of Maton (India) phosphate ore slimes with particular reference to the effects of particle size. Int. J. Miner. Process. 1992, 36, 283–293.
- **Sis, H. Chander S. (2003).** Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants; Minerals Engineering Volume 16, Issue 7, 2003, Pages 587-595.
- **Slansky, M. (1980).** Géologie des phosphates sédimentaires mémoire du BRGM N° 114 1980, 3 p.
- **Smani, S.; Cases, J.M.; and Blazy, P. (1975).** Beneficiation of sedimentary phosphate ore, Tram SME/AIME, 1975, 258(2), 176-182.
- **Smith, P. A. et Thirion E. (1991).** Réduction des impacts causés sur l’environnement par la production d’acide phosphorique. Prayon Rupel Technologies.
- *Sorensen, B. L. and all, (2015). Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge. Waste Manag. 2015, 45, 391–399.*
- **Soulet S. (2000).** Etude des effets d’auto-irradiation dans des matériaux de structure apatitique Thèse de Doctorat de l’Université de Paris XI-Orsay, 2000.
- **Straaten, P.V., (2002).** Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa. (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya. ISBN: 0-88955-512-5, pp. 7–24. 338 pp.
- **Straaten, P.V., (2007).** The Use of Rocks for Crops Enviroquest; Agrogeology, (pub.), (Chapter 4), pp. 87–164. ISBN: 0-88955-512-5

- **Sultonov, B. E.; Namazov, S.S. and Zakirov, B.S. (2014).** Chemical enrichment of low-grade phosphorites of Central Kyzyl Kum. *J. Chem. Technol. Metall.* 2014, 49, 288–292.
- **Sumasundaran, P. and Zhang, L., (2012).** Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation; *Advances in Research and Practice*, ed. Pp 145-160.
- **Sutherland K.L., (1948).** Physical chemistry of flotation – XI kinetics of the flotation process, *J. Phys K. L.* 1948 52 (2), pp 394–425. DOI: 10.1021/j150458a013. Publication Date: February 1948.
- *Taggart, A.F., (1964). Handbook of Mineral Dressing, New York. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1991, vol. A19, pp. 448–455.*
- **Tas demir and al. (2007).** Air entrainment rate and holdup in the Jameson cell Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.mineng.2007.02.008
- *Tchouani Nana, J. M. Callaud (2005) Cours de mécanique des sols: propriétés des sols denod*
- **Teague, A. J. (2012).** The beneficiation of ultrafine phosphate. *Minerals Engineering* 27–28 (2012. 52–59).
- *Thibiéroz, J., Madre, M. (1976). Le gisement de sédirite du Dj. Ouenza (algérie) est controlé par un golf de mer aptienne. Bulletin de la société d'Histoire Naturelle de l'Afrique du Nord, 67, 3-4, pp.*
- *Thomas Martin (2016) Contribution à l'étude des générateurs piézoélectriques pour la génération des décharges plasmas Thèse de science doctorat université de Toulouse.*
- **Tuo, B.Y.; Yang, J.J.; Han, L.; Yao, Y.L. (2016).** Flotation experimental research of calcareous-siliceous phosphorite. *Int. J. Miner. Process.* 2016, 146, 10–14.
- **Usul, A.H., and Tolun, R. (1974).** Electrochemical Study of Pyrite Oxygen–Pyrite System, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 1, p. 135, 1974.
- **Véronique Bourgier (2008).** Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des

phosphoplâtres thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne N° d'ordre : 437GP

- **Wei, Y.; Wang, S.; Li, X.; Sandenbergh, R. (2010).** Improvement of phosphate ore flotation performance through sized flotation. *Int. Conf. Electron. Meas. Instrum.* 2010, 9, 6–11.
- **Weiss, N. L. SME (1985).** *Mineral Processing Handbook*. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc.; 1985.
- **Wills, B. A. (1988).** *Mineral Processing Technology*. 4ième édition ed. Oxford: Pergamon Press; 1988; p.855.
- *Wilson, M.A., and B.G. Ellis. 1984. Influence of calcium solution activity and surface area on the solubility of selected rock phosphates. Soil Sci. 138:354–359.*
- *Wissem Gallala, and all (2016). Beneficiation of Phosphate Solid Coarse Waste from Redayefa (Gafsa Mining Basin) by Grinding and Flotation Techniques. Procedia Engineering 138 (2016) 85 – 94.*
- **Xiao N. (2013).** Direct Flotation of Niobium Oxide Minerals from Carbonatite Niobium Ores; Ph. D. Thesis in Materials Engineering of University of Alberta 2013.
- **Xiong, Y.; Wu, B.; Zhu, J.W.; Fan, X.G.; Cai, P.X.; Wen, J.; Liu, X. (2014).** Preparation of magnesium hydroxide from leachate of dolomitic phosphate ore with dilute waste acid from titanium dioxide production. *Hydrometallurgy* 2014, 142, 137–144.
- *Xstrata Technology Website, (2006). Available from: [www.xstratatech.com](http://www.xstratatech.com).*
- **Yang, M.C. (2004).** Test on gravity-flotation complex process of mid-low grade phosphate rock in Dianchi region. *Ind. Miner. Process.* 2004, 5, 3–5.
- *Yaoyang, Ruan and all. (2017). Ambient Temperature Flotation of Sedimentary Phosphate Ore Using Cottonseed Oil as a Collector. Minerals 2017, 7, 65; doi: 10.3390/min7050065.*

- Zafar, I. Z., Anwar, M.M., Pritchard, D.W., (1995). *Optimization of thermal beneficiation of a low grade dolomitic phosphate rock. Int. J. Miner. Process.* 43, 123–131.
- Zafar, I. Z., Anwar, M.M., Pritchard, D.W., (1996). *A new route for the beneficiation of low grade calcareous phosphate rocks. J. Fertilizer Res.* 44, 133–142.
- Zafar, I. Z., Saeed, A.K., (2004). *Mass transfer and reaction kinetics in leaching of calcareous phosphate rock. J. Eng. Horizons* 17, 15–21.
- Zafar, Z. I., (1993). *Beneficiation of low grade carbonate-rich phosphate rocks using dilute acetic acid solution. J. Fertilizer Res.* 34, 173–180.
- Zapata., Roy. (2004). *Engrais et nutrition végétal, Bulletin FAO, N°13, 175p.*
- Zhang, S.J.; Yi, J.J.; Kong, L.H.; Jiang, A.L.; Liu, G.Y. (2016). *Current status of phosphorite-ore resources in China and screening for national-class physical geological data of phosphorite. Inorg. Chem. Ind.* 2016, 48, 1–6.
- Zhengxing Gu (2007). *Dolomite Flotation of High Magnesium Phosphate Ores Using Fatty Acid Soap Collectors. Thèse de Doctorat, College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University.*