

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

en Chimie Industrielle

Spécialité : Génie des procédés

LES METAUX LOURDS DANS LES PHOSPHATES, GEOCHIMIE

ET METHODES D'ELIMINATION

Par

Saïda YAKOUBI

Devant le jury :

A. Aouabed	Maître de Conférences, Université de Blida	Président
M. Krea	Maître de Conférences, C. U. Médéa	Examineur
S. Sahraoui	Cadre supérieur, Ferphos	Invité
M. A. Aïnouche	Chargé de Recherche, ORGM	Invité
H. Khalaf	Professeur, Université de Blida	Rapporteur

Blida, Mars 2007

RESUME

Dans ce travail, on s'est intéressé de définir un procédé de valorisation d'un minerai de phosphate beige, sédimentaire à gangue argilo-siliceuse et dolomitique et qui comprend un certain nombre de métaux lourds (le cadmium et le zinc), provenant du gisement du Djebel Onk (Algérie). Le procédé thermique réalisé pour le traitement de phosphate a mis en évidence que la calcination classique de phosphate à 1100 °C est un procédé lent, coûteux et son rendement est plus ou moins faible, d'où un taux d'extraction qui n'a pas abouti à des résultats satisfaisants. Des essais de flottation inverse à mousse sur une cellule de type « Denver » du cadmium et zinc, dont les résultats les plus significatifs ont été obtenus en traitant la fraction (-1,25 + 0,08 mm), ont permis d'obtenir un concentré final titrant 32,57 % en P₂O₅, 16,12 ppm en Cd, un rapport en CaO/P₂O₅ estimé à 1,47 et 170,22 ppm en Zn. Un double essai de flottation de carbonates et des métaux lourds a été effectué et qui a permis d'obtenir un concentré final titrant 36,37 % en P₂O₅, 12,46 ppm en Cd et 128,57 ppm en Zn.

ABSTRACT

In this work, we were interested to define a process of valorization of a beige phosphate ore, sedimentary with argilo-siliceous and dolomitic gangue and containing some impurities of heavy metals (cadmium and zinc), coming from the layer of Djebel-Onk (Algeria). The thermal process carried out for the treatment of phosphate highlighted that the traditional phosphate calcination with 1100 °C is a slow process, expensive and its output is more or less weak, from where a rate of extraction which does not lead to satisfactory results. Tests of opposite flotation of foam on a cell of " Denver " of cadmium and zinc, whose most significant results were obtained by treating the fraction (-1,25 + 0,08 mm), made it possible to obtain a final concentrate containing 32,57 % in P₂O₅, Cd 16,12 ppm, a report/ratio in CaO/P₂O₅ estimated at 1,47 and Zn 170,22 ppm. A double test of flotation of carbonates and heavy metals was carried out and which made it possible to obtain a final concentrate containing 36,37 % in P₂O₅ 12,46 ppm in Cd and Zn 128,57 ppm.

ملخص

في هذا العمل، وجهنا إهتمامنا لتعريف طريقة من أجل معالجة الفوسفات البني، الذي يحتوي على عدد من المعادن الثقيلة كالكاديوم والزنك والذي تم استخراجها من منجم جبل العنق (الجزائر) و الذي يدخل في صناعة الأسمدة الفوسفاتية . طريقة الحرق التقليدي للفوسفات تحت درجة حرارة 0 0 أدلجة مئوية يعتبر طريقة بطيئة، باهضة الثمن ومردودها ضعيف نوعا ما . أجريت عدة اختبارات لطفو المعادن على خلية من نوع "دانفر" على الكالميوم و الزنك وكانت النتائج جد مرضية، حيث حصلنا عليها باستعمال الجزء (-) 0,0% 25م (، حيث حصلنا على ناتج نهائي يحتوي على 7/57مق الفوسفات، 6/6مغ من الكاديوم، 7/1مق 5 0 a p 0 5 1مغ و 71مغ/كغ من الزنك . اختبار مضاعف لعملية طفو الكربونات و المعادن أعطتنا نتائج جد مرضية حيث سمحت لنا بالحصول على 7/36مق الفوسفات و 6/4مغ من الكاديوم و 7/5مغ/كغ من الزنك .

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Allah le tout puissant pour m'avoir préservé, donné la santé et guidé vers la connaissance et le savoir. Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mes parents et à mon mari pour leur soutien et leur patience.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur H. KHALAF, Professeur à l'Université de Bida pour avoir dirigé cette thèse. Je suis entièrement reconnaissante des compétences, des bons conseils, des encouragements que vous m'avez transmis pendant mon travail. Plus particulièrement je vous remercie pour votre omniprésence durant ma thèse, votre patience, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. AOUABED, Maître de Conférence à l'Université de Bida, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Monsieur A. AINOUCHE, Chef de Service de Valorisation des Minerais et Chargé de la Recherche à l'ORM (Boumerdes), je voudrais le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée, sa grande disponibilité, sa gentillesse, son aide permanente et son soutien m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Je remercie vivement Monsieur M. KREA, Maître de Conférence au Centre Universitaire de Médéa, pour nous avoir fait l'honneur de sa présence lors de la soutenance de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur S. SAHRAOUI, Cadre Supérieur à Ferphos, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à faire part de ma sincère gratitude aux personnes qui, souvent m'ont prêté main forte pour le développement et la réalisation de cette étude. Je cite en particulier :

R. TAMI, A. BENBARKAT, A. TEFFAHI, M. MEKARTZIA, A. DJAFFAR, N. AOUNE, H. ZOUAOU I et M. DJELAL de l'ORGM (Boumerdes), pour m'avoir accueilli au sein de leur centre, et pour m'avoir permis de réaliser une partie de ce travail de recherche.

J'exprime ma profonde gratitude au Docteur N. SOIMI, Chargé de Recherche à CRNA (Alger), D. SAHEL, Ingénieur Chargé d'Analyse par Microscope Electronique à Balayage et à Melle F. YAKOUBI, Ingénieur de Laboratoire, pour m'avoir aidé à effectuer ces analyses.

Je remercie également Monsieur O. ABAIDIA Chargé de Cours à l'Université de Boumerdes, et Madame N. BENABED Chargée de Cours à l'Université de Boumerdes, pour m'avoir permis de réaliser les analyses des rayons X et fluorescence X.

J'adresse mes salutations à toutes les personnes administratives, pédagogiques, techniques et sécuritaires du Département de Chimie Industrielle de l'Université de Boudia.

Enfin je salue tous mes amis pour leur soutien moral très réconfortant.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	7
INTRODUCTION	9
1. UN APERÇU SUR LES PHOSPHATES	12
1.1. Introduction	12
1.2. Type de phosphates	13
1.3. Composition minéralogique	14
1.4. Les apatites	15
1.5. Les phosphates Algériens	17
2. LES METAUX LOURDS DANS LES PHOSPHATES ET LEUR IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	22
2.1. Introduction	22
2.2. Problématique	23
2.3. Les métaux lourds (cadmium et zinc)	24
2.4. La contamination par les métaux lourds	27
2.5. Les risques de la fertilisation agricole sur les êtres humains et les animaux : risques liés au cadmium et au zinc	31
2.6. Conclusion	34
3. MÉTHODES DE VALORISATION DE MINERAI DE PHOSPHATE	35
3.1. Introduction	35
3.2. Procédés de valorisation	36
4. PARTIE EXPERIMENTALE	54
4.1. Techniques de caractérisation	54
4.2. Valorisation du minerai de phosphate	73
CONCLUSION	96

APPENDICE

A. Liste des symboles

98

REFERENCES

100

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Projection de la structure de la fluorapatite selon la direction (001)	16
Figure 1.2	Polyèdres de coordination de S (I) et S (II)	16
Figure 1.3	Coupe stratigraphique de la série phosphatée de Djebel Onk	20
Figure 3.1	La séparation physique accomplie par les procédés minéralurgiques	35
Figure 3.2	Séparation par force gravitationnelle	36
Figure 3.3	Principe de la séparation par milieu dense	37
Figure 3.4	Entraînement des particules susceptibles de séparation magnétique	38
Figure 3.5	Séparateur électrodynamique	39
Figure 3.6	Angle de contact pour un système solide-liquide-gaz	40
Figure 3.7	Modèle de la double couche pour une particule électronégative	41
Figure 3.8	Fixation des particules à surface hydrophobe aux bulles d'air	43
Figure 3.9	Section transversale d'une cellule de flottation	45
Figure 3.10	Colonne de flottation	45
Figure 3.11	Ajout des réactifs de flottation durant la préparation de la pulpe	46
Figure 3.12	Mode d'action d'un collecteur	47
Figure 3.13	Mode d'action d'un moussant	48
Figure 3.14	Distance radiale du centre de particule, $h+R_p$, mesurée de la surface de bulle le long de l'intercentre ligne du couple bulle-particule en fonction du temps	50
Figure 3.15	Position de particules polaires sur la surface de bulle au glissement de l'attachement de l'interaction	50
Figure 4.1	Analyse granulométrique	63
Figure 4.2	Spectre DRX du phosphate tout-venant	64
Figure 4.3	Courbes d'étalonnages de phosphore, cadmium et de zinc	65
Figure 4.4	Courbes des relations entre P_2O_5 , Cd et Zn	67
Figure 4.5	Spectre d'analyse par MEB	68
Figure 4.6	Spectres d'analyses par FX	71
Figure 4.7	Cellule de flottation utilisée	75
Figure 4.8	Courbes d'influence de température de traitement en une heure entre 700 °C et 1100 °C sur les teneurs en P_2O_5 , Cd et Zn	78
Figure 4.9	Spectres d'analyses par microscopie électronique à balayage des	80

	concentrés de phosphates calcinés à 700, 800, 900, 1000 et 1100 °C respectivement	
Figure 4.10	Courbes d'influence des volumes de collecteurs sur les teneurs en Cd et Zn	84
Figure 4.11	Courbes d'influence des volumes de collecteurs sur la teneur en P ₂ O ₅	86
Figure 4.12	Courbes d'influence du pH sur les teneurs de Cd et Zn	87
Figure 4.13	Courbe d'influence du pH sur la teneur de P ₂ O ₅	88
Figure 4.14	Courbes d'influence de la durée de traitement sur les teneurs de Cd et de Zn	89
Figure 4.15	Courbe d'influence de la durée de traitement sur la teneur en P ₂ O ₅	90
Figure 4.16	Spectres d'analyses par microscopie électronique à balayage du concentré de minerai de phosphate après traitement en utilisant comme collecteurs le kérosène et le PEX	91
Figure 4.17	Spectre d'analyse par microscopie électronique à balayage du concentré de minerai de phosphate après traitement par flottation double des carbonates et de Cd-Zn	93
Figure 4.18	Schéma de valorisation de minerai de phosphate	95
Tableau 1.1	Exemples non exhaustifs de substitutions dans la structure des apatites	17
Tableau 2.1	Concentrations de cadmium dans la nourriture au Etats-Unis	29
Tableau 2.2	Accumulation de cadmium dans les organes de moutons	30
Tableau 4.1	Présentation des résultats de l'analyse granulométrique	62
Tableau 4.2	Classement granulométrique du minerai de phosphate tout-venant et analyse de P ₂ O ₅ , Cd et Zn.	65
Tableau 4.3	Analyse chimique du phosphate tout-venant par MEB	68
Tableau 4.4	Analyse chimique du minerai tout-venant par FX	70
Tableau 4.5	Evolution des teneurs en P ₂ O ₅ , Cd et Zn après fractionnement densimétrique.	76
Tableau 4.6	Analyse granulométrique de la fraction choisie pour le traitement thermique	77
Tableau 4.7	Résultats d'analyse des concentrés de phosphates calcinés à 700, 800, 900, 1000 et 1100 °C	79
Tableau 4.8	Analyse granulométrique de la fraction choisie pour le traitement de flottation à mousse	83
Tableau 4.9	Résultats des teneurs d'éléments après traitement en utilisant comme collecteurs le kérosène et PEX	90
Tableau 4.10	Essai de flottation des carbonates	92
Tableau 4.11	Résultats des teneurs d'éléments après traitement par l'essai de flottation des carbonates et cadmium-zinc	92

INTRODUCTION

Dans le contexte actuel de l'agriculture mondiale, la qualité des produits agroalimentaires prend de plus en plus d'importance, notamment en ce qui concerne les produits légumiers. De ce fait, la fertilisation des sols par les engrais phosphatés est indispensable. La consommation mondiale en phosphates marchands ne cesse de croître. Simultanément à cet accroissement qui nécessite le traitement de quantités de plus en plus importantes de matière première, les consommateurs exigent une pureté toujours plus grande des matériaux finis.

Le phosphate naturel est la seule source économique de phosphore destiné pour l'agriculture. Il est principalement employé comme matière première pour les fertilisants destinés à assurer la nutrition des végétaux ou améliorer les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols. Les phosphates naturels, en particulier sédimentaires, constituent la matière première essentielle à la fabrication d'engrais phosphatés et à la production de divers composés phosphorés.

Toutefois, l'utilisation intensive de phosphate pose des problèmes environnementaux et humains, car ils contiennent de nombreux éléments métalliques à très faible teneur tels que : Cd, Zn, Pb, As, Hg, U, terres rares, ... qui peuvent contaminer les engrais phosphatés et par leur intermédiaire les productions agricoles destinés à l'alimentation humaine et animale, vu leur aptitude à s'accumuler dans les organismes vivants et qui peuvent devenir toxique au dessus d'un certain seuil. Par ailleurs, le taux de ces métaux dans les sols cultivés ne cesse de croître progressivement avec l'apport des engrais au fil des années.

Les métaux sont classés par catégories, selon leur toxicité, leur résistance et leur tendance à la bioaccumulation. Parmi ces métaux, seuls le mercure et le cadmium sont compris dans une liste appelée "liste noire". La "liste grise" comprend le zinc, le cuivre, le nickel, le chrome, le plomb, le sélénium, l'arsenic, ... etc.

Le problème que pose actuellement les métaux lourds dans les phosphates est directement lié à l'utilisation des engrais phosphatés et il est peut être considéré comme un problème majeur qui préoccupe aussi bien les pays producteurs que consommateurs.

De nombreuses études ont été faites et se poursuivent sur l'élimination (ou réduction) des métaux lourds, les uns traitent l'acide phosphorique lui-même, les autres traitent au contraire la roche de phosphate. Parmi les traitements thermiques les plus répandus des minerais de phosphates, la calcination à de très hautes températures, dont le coût rend ce procédé difficile à l'échelle industrielle.

La flottation à mousse est l'un des procédés minéralurgiques le plus important employé pour le traitement de minerai. Les applications environnementales de la flottation sont très vastes. La plupart des contaminants inorganiques de nature métallique (cadmium, zinc, cuivre, ...) peuvent être concentrés par flottation.

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est de s'intéresser à l'élimination directe du cadmium et du zinc dans le minerai de phosphate tout-venant, en appliquant les différentes méthodes.

La présente étude est composée de deux parties, une partie théorique composée de trois chapitres :

- Un aperçu sur les phosphates et les phosphates algériens fait l'objet du premier chapitre.
- Le second est consacré aux métaux lourds dans les phosphates et leur impact sur l'environnement.
- Dans le troisième, un aperçu sur les méthodes de valorisation de minerai de phosphate tout-venant.

La partie expérimentale est composée de deux parties :

- Une étude de caractérisation de minerai de phosphate beige tout-venant ramené du gisement de Djebel Onk.
- La présentation des résultats expérimentaux obtenus après traitements.

On achèvera cette étude par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

UN APERÇU SUR LES PHOSPHATES

1.1 Introduction

La croûte terrestre contient environ 0,13 pour cent en phosphate, ce qui représente $25,6 \cdot 10^{15}$ tonnes de phosphates. Les phosphates sont des matières minérales provenant des gisements naturels répartis dans des nombreux pays du monde [1, 2]. Dans la nature les phosphates naturels apatitiques constituent en pratique la principale source de phosphore.

Ce dernier est une substance ayant la particularité d'être lumineuse dans le noir. C'est un élément chimique de numéro atomique 15, poids atomique 30,97 g/mol et de symbole : P, il est beaucoup trop réactif pour exister à l'état libre [3]. Le phosphore est un élément indispensable à la vie : il entre dans la composition des os, des dents, il est essentiel pour l'ADN, les nerfs, et pour le fonctionnement des muscles ; il est aussi nécessaire à la croissance des plantes. Son utilisation dans l'agriculture en tant qu'amendement représente 80 pour cent de la quantité totale consommée par an pour répondre à une demande croissante en alimentation de la population. La quantité de phosphore utilisée chaque année sous forme d'acide phosphorique préparé industriellement à partir de minerai est environ de : 15 millions de tonnes [2, 4].

Le phosphore est, avec l'azote et le potassium, un des trois éléments indispensables à la vie des végétaux. Si les plantes manquent de phosphore, leur feuillage est foncé ou rouge ou marqué de tâches rouges, la floraison est peu abondante et avorte et la maturation des fruits est longue. Il constitue un des éléments majeurs pour la fertilisation des sols sous forme d'engrais phosphatés, dont la forme est assimilable par les plantes. On se rend donc compte que le rôle de ces minerais est primordial pour le développement de l'humanité [5, 6].

1.2. Type de phosphates

La majorité des phosphates naturels exploités sont des phosphates de calcium. La teneur du minerai brut ou des concentrés marchands est évaluée en pourcentage en P_2O_5 ou selon une habitude encore bien ancrée, en équivalent en phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ bien que les phosphates ne se présentent généralement pas sous cette forme, on parle alors de teneur BPL (Bone Phosphate of Lime) qui s'obtient en multipliant la teneur en P_2O_5 par 2,185 ($1\% P_2O_5 = 2,185\% BPL$) [7]. Ce terme tient son origine de l'ancienne appellation que le phosphate tricalcique était le constituant principal des os et de la roche phosphatée.

1.2.1. Minerais d'origines sédimentaires

On appelle sédiment un ensemble d'éléments déposés par l'eau, le vent et la glace qui proviennent de l'usure des continents, c'est-à-dire de la destruction de la roche [8].

Les roches sédimentaires représentent les 75 pour cent de la surface terrestre, elles résultent de l'accumulation de fragments, débris de roches ou de coquilles. La catégorie de phosphates qui appartient à ce type de roches, fournit plus de 82 pour cent de la production mondiale. Elle est très répandue, et se rencontre aux Etats-Unis et en Afrique du nord (Maroc, Algérie, Tunisie) [2, 9].

Les phosphates sédimentaires se présentent sous forme de nodules, de tailles variées, de coprolithes (excréments d'animaux marins) et d'oolithes (de forme ovoïde). Ils sont généralement formés par une partie carbonatée, la francolite dont la formule globale est : $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3F)_x(OH, F)_2$ dans laquelle x est généralement voisin de 1 [2].

1.2.2. Minerais d'origine ignée

Il s'agit de roches qui contiennent jusqu'à 35 et 37 pour cent de phosphate. On les rencontre dans les terrains très anciens où elles peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Ces gisements résultent d'intrusions du magma dans des roches cristallines qui ont donné naissance à des veines ou filons.

Le phosphate dans ce cas est lié au calcium et au fluor dans une construction moléculaire appelée fluorapatite, de formule : $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [9]. Les principaux gisements actuellement exploités sont localisés en Russie (Khibiny), Afrique du sud

(Pala Bora), Vietnam, Brésil (Jacupiranga), Chine, etc. La production mondiale est d'environ 16 pour cent [7].

1.2.3. Minerais d'origine guano

Ce sont des minerais issus de la réaction de déjections d'oiseaux et dans certains cas, de chauve-souris sur les roches réceptrices, ont une importance économique loin d'être négligeable, à cause de leur richesse en phosphate et contiennent peu d'impuretés. Les minerais principalement exploités sont à Nauru, île Océan, Curaçao, île Christmas. La production mondiale est estimée à 2 pour cent.

1.3. Composition minéralogique

1.3.1. La matière phosphatée

La matière phosphatée est définie comme étant le sel de l'acide phosphorique. La richesse du minerai phosphaté s'exprime généralement par sa teneur en anhydride phosphorique (P_2O_5), un des dérivés oxygénés du phosphore qui se produit à température ordinaire, et, quand le phosphore est exposé à l'air ou à la lumière, il prend feu spontanément et s'oxyde en P_2O_3 qui s'oxyde à son tour en P_2O_5 .

1.3.2. La gangue

La matière phosphatée est associée à des minéraux généralement sans valeur économique, qui constituent la gangue. Ils peuvent être soit extérieurs aux grains phosphatés (exogangue), soit inclus dans les grains (endogangue).

- Les carbonates se rencontrent dans la plupart des phosphates sédimentaires sous deux formes principales :
 - ❖ La calcite : $CaCO_3$ qui est l'espèce la plus répandue ;
 - ❖ La dolomite, carbonate mixte de calcium et de magnésium, qui contient parfois du fer.
- Les sulfates sont essentiellement représentés par :
 - ❖ Le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sous forme de plaquettes incolores, fibreuses et fragiles ;
 - ❖ L'anhydrite $CaSO_4$ sous forme de grains blancs.
- Les minéraux siliceux, très diversifiés, se rencontrent en abondance variable dans tous les gisements.

- Les matières organiques existent en plus ou moins grande teneur dans la plupart des gisements sédimentaires. Elles présentent l'inconvénient de stabiliser les mousses lors des attaques acide.
- Les impuretés métalliques : Fe, Al, Mn, Cd, Zn, Cu, As, Mg, Ces impuretés et en particulier les éléments toxiques tels que l'arsenic ou le cadmium passent en partie dans l'acide phosphorique et peuvent se retrouver dans les produits phosphatés préparés à partir de cet acide.
- Les argiles peuvent être séparées, après dispersion, par coupure granulométrique. Cette coupure est réalisée soit par voie sèche (sélection dépoussiérage) soit par voie humide (lavage à l'eau) plus efficace [2].

1.4. Les apatites

1.4.1. Généralités

Depuis plus d'un siècle et demi, le nom apatite était donné à un groupe de minéraux. Ce nom qui vient du grec (ἀπατή, décevoir) signifie déception, parce qu'il était souvent confondu avec d'autres minéraux tels l'aigue-marine, l'améthyste ou l'olivine.

Parmi tous les phosphates, les apatites sont de loin les plus abondantes. Le composé le plus fréquent dans la nature est la fluorapatite avec ses variétés carbonatées et hydroxylées. Les hydroxyapatites et, particulièrement les variétés carbonatées sont d'un intérêt primordial pour les biologistes, car ses composés sont les principaux constituants des os et des dents des mammifères [10, 11].

1.4.2. Structure apatitique

La structure apatitique a pour formule générique : $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$. Me représente le plus souvent un cation métallique divalent, XO_4 un groupement trivalent et Y un anion monovalent [12]. L'apatite la plus simple, la fluorapatite, de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, est souvent reconnue comme référence [13].

La structure apatitique cristallisant dans le système hexagonal, construite sur un squelette formé de couches parallèles d'ions PO_4^{3-} , disposés en arrangement hexagonal et donnant naissance à deux types de tunnels, où sont localisés les ions calcium Ca^{2+} (figure 1.1). Ainsi, deux types de cations peuvent être définis : les calciums, dans les sites S (I), au nombre de quatre mailles, s'alignant en colonnes le long de l'axe C et les calciums, dans

les sites S (II), au nombre de six par maille, s'organisant en triangles équilatéraux autour de l'axe sénaire hélicoïdal (figure 1.2) [14].

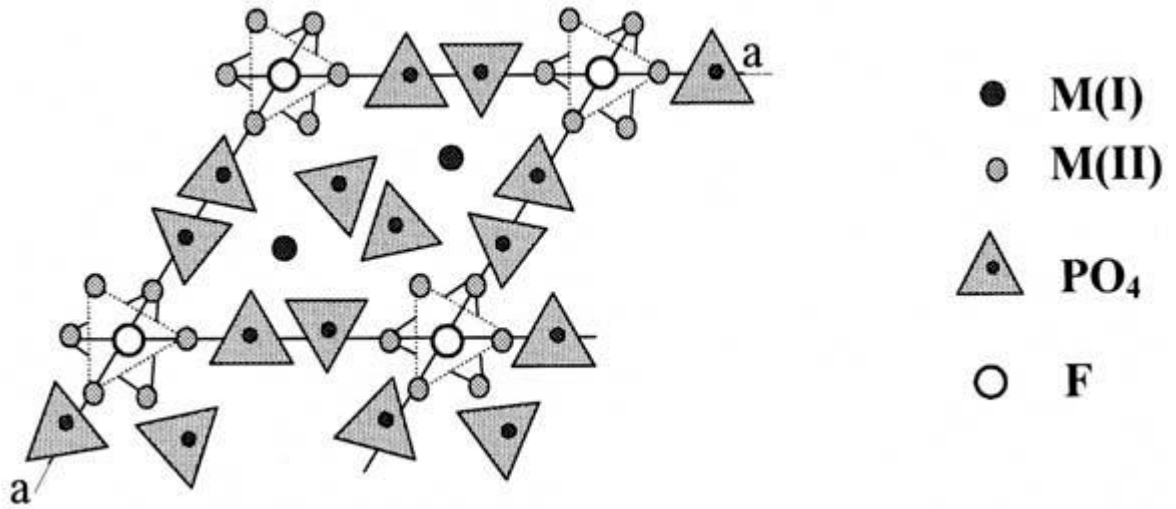


Figure 1.1. Projection de la structure de la fluorapatite selon la direction (001) [14]

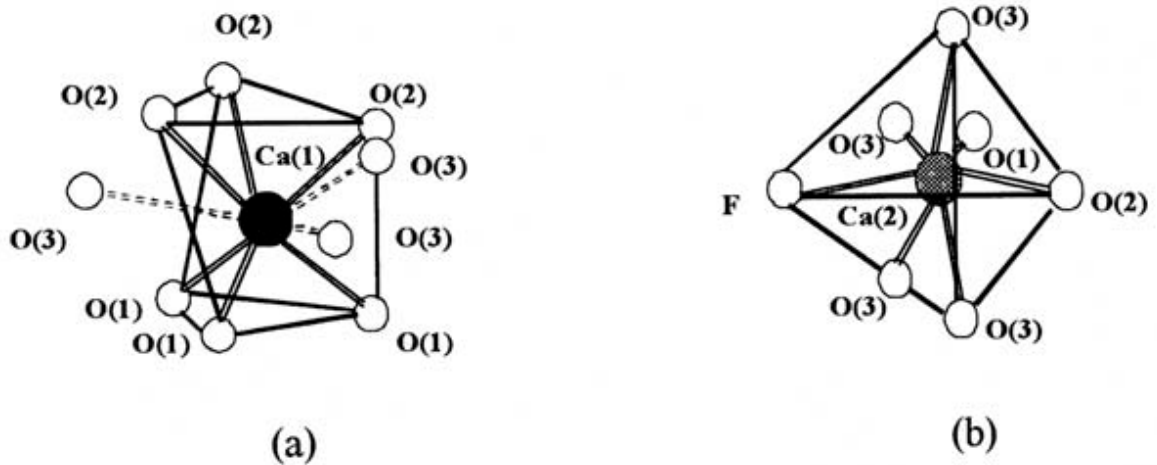


Figure 1.2. Polyèdres de coordination de S(I) : a et S(II) : b [14]

1.4.3. Substitution dans le réseau

En générale, le phosphate naturel commercial est sous forme d'apatite avec la substitution isomorphe de carbonate dans le phosphate [15]

Les fluorapatites naturelles ne se rencontrent jamais à l'état pur ; elles contiennent toujours d'autres ions. Le tableau 1.1. donne un aperçu non exhaustif des différentes substitutions pouvant être relevées sur les sites Me, XO_4 et Y [12].

Tableau 1.1 : Exemples non exhaustifs de substitutions dans la structure des apatites.

Me	XO_4	Y
Ca^{2+}	PO_4^{3-}	OH^-
Sr^{2+}	AsO_4^{3-}	Cl^-
Ba^{2+}	VO_4^{3-}	Br^-
Pb^{2+}	MnO_4^{3-}	I^-
Cd^{2+}	-	F^-
Ba^{2+}	-	Br^-
Nd^{3+}	SiO_4^{4-}	-
U^{4+}	-	-

Ces quelques considérations permettent de comprendre pourquoi les minerais apatitiques naturels peuvent renfermer de nombreuses impuretés en quantités très variables, en fonction de leurs conditions de formation et d'évolution. Cette aptitude aux substitutions est largement mise à profit pour la synthèse d'innombrables apatites artificielles aux propriétés physico-chimiques intéressantes [13].

Remarque

La limite de substitution reste, dans la plupart des cas mal définie.

1.5. Les phosphates Algériens

1.5.1. Introduction

L'essentiel des ressources de la production de phosphate en Algérie est localisée dans le gisement de Djebel Onk, situé dans la wilaya de Tébessa. D'autres gisements

aujourd'hui de faible intérêt économique du fait de ressources limitées ou épuisées ont été exploités puis abandonnés au cours de la première moitié de ce siècle. La réserve du gisement de Djebel Onk est estimée à plus de deux milliards de tonnes et une puissance de couche de 32 m sans intercalaires de stérile, ce qui fait dire de Djebel Onk par les géologues de notoriété internationale « le scandale géologique » [16, 17].

Les produits préparés à partir du phosphate algérien après sa transformation en acide phosphorique (54 % en P_2O_5) permettent de fabriquer toute la gamme des engrais simple, binaire ou complexe (SSP, TSP, DAP, MAP, NPK). La particularité du phosphate de Djebel Onk non calciné réside dans sa haute solubilité formique et citrique qui a été confirmée par d'éminents instituts de notoriété mondiale. Il se distingue également par sa richesse en oligo-éléments ce qui le prédispose à une efficacité agronomique appréciable pour les sols acides.

1.5.2. Historique de gisement de Djebel Onk

Les phosphates algériens ont été découverts à BOGHRI par P.H. THOMAS en 1873. Ce n'est que vers la fin de 1906 et début 1907 que L. JOLEAU découvre le gisement de Djebel Onk dans le sud-est Constantinois. En 1924, M.D. DUSSERT a fourni des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone du Djebel Onk, et publie les premières analyses chimiques des minerais. En 1931, ces phosphates font l'objet d'une première concession par la compagnie des phosphates de Constantine qui était le principal producteur en Algérie. À partir de 1960, dans le cadre du plan d'industrialisation de l'Algérie (plan de Constantine), le projet d'exploitation des phosphates devient prioritaire. En 1963, les études géologiques et minières procèdent à l'exploitation du gisement de Djemi-Djema qui sont réalisées par la Société d'Étude et de Réalisation Minières Industrielles (SERMI), pour la société de Djebel Onk. Ce n'est qu'en février 1965 que débute l'exploitation de Djemi-Djema. Il faut attendre les années 1971 à 1974 pour voir relancer par la prospection du phosphate dans l'est de l'Algérie.

Plusieurs études, thèses ou rapports, concernant la géologie et la gîtologie des gisements, ont lieu [16].

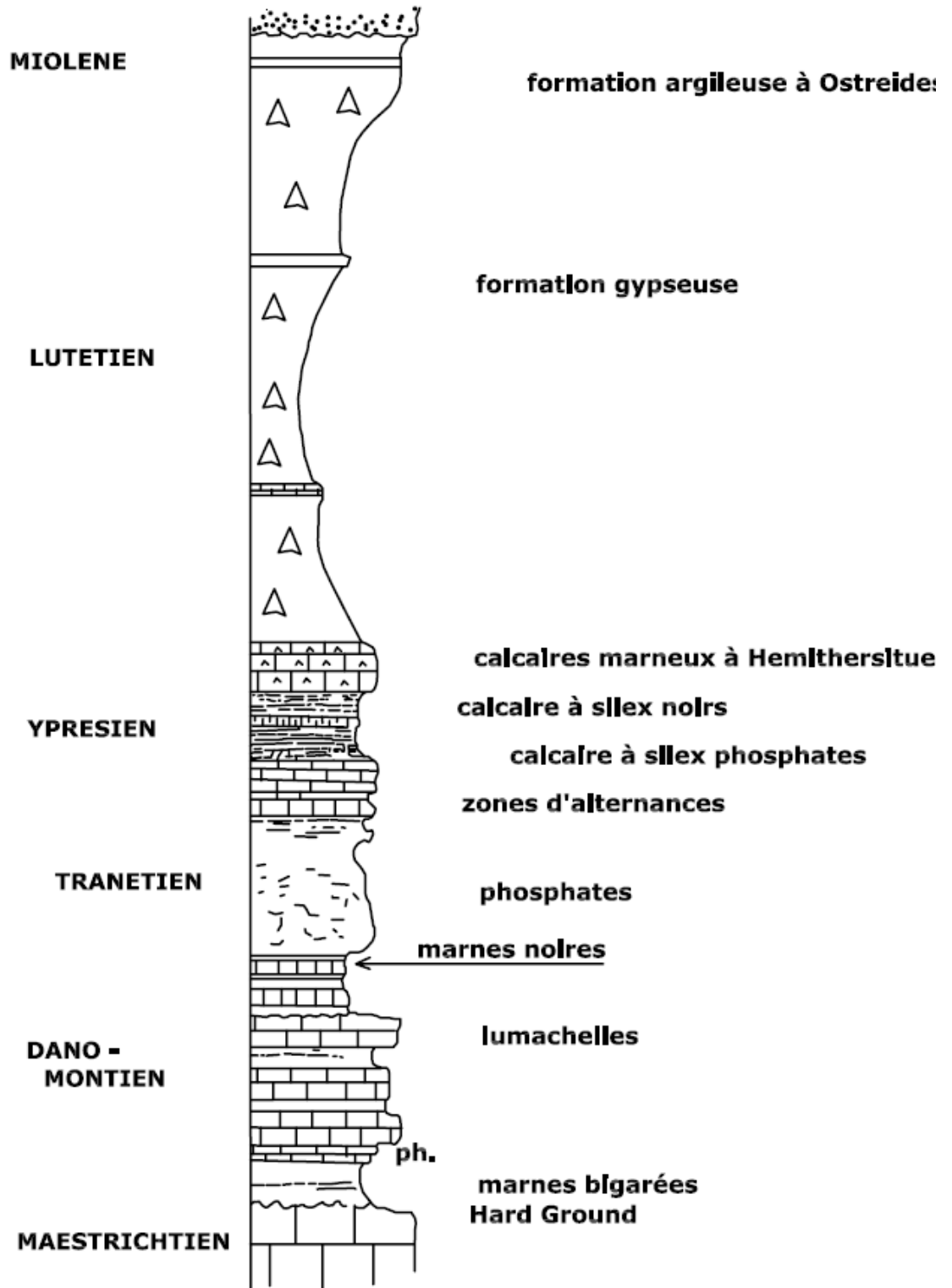
1.5.3. Cadre régional

L'exploitation concerne une zone d'environ 60 km² située au sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne, sur la route qui relie Tébessa à El Oued. Cette région constitue la limite géologique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le Sahara [16].

4.5.4. Stratigraphie de la région de Djebel Onk

CHABOU-MOSTEFA, 1987 [18] a permis de mettre en évidence une succession de cinq formations lithologiques distinctes dont l'âge et les caractères paléogéographiques ont pu être précisés, ce sont de la base au sommet (figure 1.3) :

- La formation El Haria argileuse, d'âge maestrichien supérieur-paléocène inférieur (Danien) ;
- La formation Tselja carbonatée, d'âge paléocène supérieur (Montien à thanétien) ;
- La formation Chouabine phosphatée, d'âge paléocène supérieur-éocène inférieur (Thanétien supérieur à Yprésien basal) ;
- La formation Metlaoui carbonatée et siliceuse, d'âge éocène inférieur (Yprésien à Lutétien inférieur) ;
- La formation Souar gypseuse, d'âge lutétien inférieur.



Echelle : 1/2000

Figure 1.3. Coupe stratigraphique de la série phosphaté de Djebel Onk

1.5.5. Les apatites Algériennes

L'étude menée par LAROUCCI, 1988 [19] résulte que l'apatite de Djebel Onk est de type carbonate fluorapatite dont :

- ❖ L'exogangue est caractérisée par :
 - Des carbonates : dolomite ;
 - Du quartz ;
 - Des silicates : montmorillonite, zéolite et glauconie.
- ❖ Il existe une endogangue caractérisée par une présence de :
 - Grenat (vraisemblablement calcique)
 - Des traces de quartz et d'illite
 - De la matière organique.

La formule structurale de l'apatite peut être décrite comme suit :

Fraction fine: $\text{Ca}_{8,95} \text{Na}_{0,220} \text{Mg}_{0,10} (\text{PO}_4)_{4,41} (\text{CO}_3)_{1,55} (\text{SO}_4)_{0,38} \text{F}_{2,144}$.

Fraction grenue: $\text{Ca}_{9,03} \text{Na}_{0,204} \text{Mg}_{0,10} (\text{PO}_4)_{4,46} (\text{CO}_3)_{1,48} (\text{SO}_4)_{0,35} \text{F}_{2,105}$.

CHAPITRE 2

LES METAUX LOURDS DANS LES PHOSPHATES ET LEUR IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

2.1. Introduction

Le concentré de phosphate naturel, le minerai utilisé pour la production de phosphate, est un produit naturel ; ceci implique que ce n'est pas un phosphate de calcium pur, mais qu'il contient plusieurs autres substances en traces en quantités variables. Lorsque le minerai de phosphate est traité, une partie des substances reste présente dans les produits phosphatés et par la suite entraîne des problèmes lors de l'utilisation de ces produits. Ces substances sont alors considérées comme des contaminants. Parmi ces contaminants un certain nombre de métaux lourds jouent un rôle important ; ils ne sont que très difficilement séparables des phosphates, et leurs qualités chimiques et physiques sont telles qu'ils présentent un haut degré de toxicité pour l'homme et pour les écosystèmes de l'environnement [20].

Parmi les métaux lourds qui se trouvent présent dans les phosphates celles nommées métaux lourds essentiels (à faible dose) pour la croissance et le développement des êtres vivants tel que Fe, Zn, Mo et possible Ni. D'autres, ont l'aptitude à s'accumuler dans les organismes vivants, tel que Cr, Pb, Mn, Cu, Ba, Co et Ag qui ne trouvent pas d'emploi [21, 22]. Ils ne sont dégradés ni chimiquement, ni biologiquement, mais se concentrent au contraire dans le sol, puis dans toute la biosphère [23], et du mercure, le plus toxique de cette famille ; mais heureusement il ne constitue pas un danger particulier dans les phosphates, car il présente un taux négligeable. Par contre le cadmium, se trouvant à la deuxième place dans le rang de la toxicité après le mercure, et peut rendre le minerai impropre à un usage agricole. C'est pourquoi la CEE a approuvée en 2002 l'interdiction des engrais phosphatés à forte teneur en cadmium.

Par ailleurs, l'uranium accompagne dans la plupart du temps les phosphates sédimentaires quelle que soit leur localisation géologique. Il est présent à faible teneur, quelque centaine de ppm, et peut être récupéré à l'occasion de la fabrication d'acide phosphorique (H_3PO_4). Ainsi, depuis une vingtaine d'années, 12 pour cent de l'uranium utilisé dans le monde provenait du traitement des phosphates. On peut rencontrer aussi dans les phosphates du thorium (Th).

2.2. Problématique

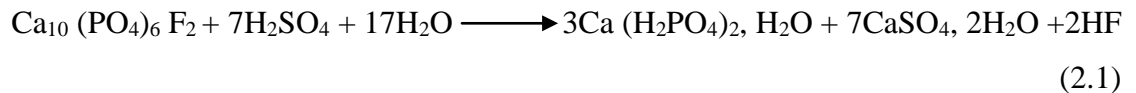
Les métaux lourds sont présents dans tous les domaines de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en trace » (ETM). Ils sont aussi la trace du passé géologique et de l'activité de l'homme. La contamination des écosystèmes aquatiques et terrestres par les ETM est le plus souvent imputable à l'action de l'homme. Leur origine est multiple :

- ❖ Retombées atmosphériques à proximité d'axes routiers ou de sites industriels.
- ❖ Apports d'engrais phosphatés, de produits phytosanitaires divers et d'eaux résiduelles.
- ❖ Apports de collections inachevées de batteries utilisées.
- ❖ Activités militaires [24].

Dans ce travail on s'intéresse à la contamination causée par l'apport d'engrais phosphatés, car ces éléments constituent un risque important contribuant fortement à la contamination des eaux de surface et souterraine et risquent d'être accumulés dans le sol puis dans la chaîne alimentaire.

D'autre part, les minerais de phosphates sont en général transportés aux endroits de transformation sans être soumis à un prétraitement préalable. À l'usine de transformation le minerai de phosphate est en général traité par de l'acide sulfurique (cas de l'Algérie). Au cours du traitement, le calcium est remplacé en partie ou entièrement par l'hydrogène en forme d'ions en provenance de l'acide (réaction 2.1), puis les ions de calcium entrent en réaction avec le radical de sulfate provenant de l'acide sulfurique en vue de se précipiter en forme de sulfate de calcium (dénommé „gypse”). Le gypse retient couramment 10 à 30 pour cent des métaux lourds et d'autres contaminants étant normalement présents dans le minerai de phosphate. Par conséquent, il n'est pas approprié pour être utilisé comme

matière de base pour la fabrication de certains produits comme le plâtre, les cloisons, etc. le gypse doit être considéré comme un déchet chimique, qui est très difficile à gérer surtout à cause de son volume important [20]. De ce fait, le traitement du minerai lui-même devient indispensable, que de traiter l'acide phosphorique pour éviter le problème du phosphogypse rejeté dans l'environnement. D'autre part, pour éviter la consommation inutile lors d'une attaque acide.



La présence du Mg dans le phosphate naturel et qui ne figure pas parmi les métaux lourds, constitue un handicap majeur lors de la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide (une augmentation de la viscosité de l'acide phosphorique, une précipitation sous forme de polyphosphate du type Mg, FeH₂O₇ et de fluosilicates...).

2.3. Les métaux lourds (cadmium et zinc)

2.3.1. Généralités

Parmi les grands terroristes invisibles susceptibles de contaminer le monde vivant, ceux que l'on nomme usuellement "métaux lourds" (ETM) occupent une place particulière, sans doute en raison de la peur qu'ils suscitent sur notre imaginaire. Les ETM sont le groupe d'éléments chimiques dont la densité dépasse 5 g/cm³, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, ... etc. Il existe un groupe de ETM qui n'ont recueilli qu'une définition négative l'appellation de « lourd » voulant dire toxique, en raison de leur aptitude, à s'accumuler dans les produits alimentaires [25]. Certains sont dits essentiels, c'est-à-dire qu'ils sont nécessaires au bon fonctionnement des organismes, à des concentrations trop élevées, celle induites par pollutions industrielles, ils deviennent toxiques et ils démontrent des propriétés métalliques qui méritent d'être étudiées plus profondément. D'autres sont au mieux toxiques, au pire très dangereux (Hg et Cd).

2.3.2. Le cadmium

2.3.2.1. Généralités

Le cadmium est un métal d'un blanc argenté, brillant mais qui se ternit, malléable et ductile, de masse atomique 112,41 g/mole, de densité de 8,65 dont le point de fusion s'élève à 321 °C et le point d'ébullition à 778 °C. Il se manifeste presque toujours à l'état divalent. On le rencontre en générale à l'état de sulfure, ou greenockite, et il est souvent présent comme impureté dans le minerai de zinc appelé sphalérite ou blende (ZnS).

2.3.2.2. Présence dans l'environnement

Le cadmium est un élément assez rare. Il est reparti uniformément dans la croûte terrestre, où sa concentration moyenne serait de 0,15 à 0,20 mg/kg, ce qui représente pour l'ensemble de la lithosphère continentale une concentration de 100 à 200.10⁹ tonnes de cadmium. Dans les océans, sa concentration moyenne est de 1 µg/kg, ce qui représente pour le volume océanique mondial une concentration de 150.10⁶ tonnes [7, 26, 27]. Bien qu'il ne trouve des applications utiles que depuis une époque assez récente, les métaux qu'ils accompagnent sont généralement, comme le cuivre, le plomb et le zinc, sont employés depuis plusieurs millénaires. Par conséquent, la contamination de l'environnements est produite tout au long de cette période. Les nouvelles utilisations du cadmium n'ont fait qu'aggraver cette diffusion du métal. Outre, la contamination résultant de ses applications connues ou celles de ses composés, sa présence accidentelle dans l'environnement sous forme d'articles galvanisés, de boue d'épuration et d'engrais ne peut qu'accroître la charge polluante du milieu qui nous entoure [28].

2.3.2.3. Présence dans le minerai phosphaté

Le cadmium est l'un des oligo-éléments qui sont fortement enrichis en phosphorites. La teneur moyenne du cadmium dans phosphorites est 18 mg/kg, cet enrichissement est bien plus prononcé si une valeur de 0,10 mg/kg est adoptée comme teneur moyenne [29]. Sa teneur peut aller de 5 jusqu'à 267 mg/kg [30]. Plusieurs gisements de phosphate contiennent un contenu en cadmium sensiblement plus élevé, par exemple 65 mg/kg au Sénégal et 80 mg/kg au Togo [29].

Chimiquement le cadmium ressemble beaucoup au zinc et le remplace isomorphiquement dans presque tous ses minerais [28]. Il se trouve naturellement sous

forme de blende, de carbonate et d'oxyde, presque toujours en association avec la sphalérite (0,1-0,2 % en Cd) [7].

NATHAN et al. [29], en étudiant le phosphate marocain, prétendent que dans les phosphates riches en matière organique, le cadmium dans ce cas semble être situé dans la phase de sulfure ou être adsorbé sur la matière organique, mais cette relation ne se tient pas toujours. Dans les roches oxydées superficiellement, il semble être principalement adsorbé sur les grains d'apatite (P_2O_5).

NATHAN et al. [31], en étudiant le phosphate palestinien, prétendent aussi que malgré ces concentrations élevées en cadmium, ils s'avèrent qu'il ne remplace pas le calcium dans la structure d'apatite, puis qu'aucune corrélation n'est trouvée en règle générale entre le P_2O_5 et le cadmium dans les phosphates. C'est semblable à ce qui a été trouvé dans les apatites magmatiques. Le manque d'une substitution Cd-Ca dans les apatites sédimentaires est probablement dû à la même raison.

NOUNAH [2], a montré que la localisation des ions qui se substituent au calcium dépend de leur taille. Ainsi, les ions plus petits préfèrent le site I, alors que ceux de taille plus grande se substituent aux ions calcium de site II. Cependant, le cadmium possède un rayon ionique de 0,97 Å, sensiblement égal à celui du calcium (0,99 Å), quelle que soit la teneur dans les apatites, le cadmium occupe simultanément les deux sites mais il préfère légèrement le site I s'il s'agit d'une fluorapatite.

2.3.3. Le zinc

2.3.3.1. Généralités

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, de masse atomique 65,37 g/mol, de densité de 7,14, dont le point de fusion s'élève à 420 °C et le point d'ébullition à 907 °C. Il se manifeste presque toujours à l'état divalent. Le minerai le plus répandu est la sphalérite (ZnS). Il contient aussi du fer, cadmium, plomb, manganèse et de l'arsenic [26].

2.3.3.2. Présence dans l'environnement

Il est présent de façon naturelle dans l'air, l'eau et le sol. La concentration naturelle en zinc dans la croûte terrestre varie entre 10 et 300 mg/kg, pour une valeur moyenne de

70 mg/kg. La plupart des roches et de nombreux minéraux en contiennent dans des proportions diverses. Dans certains endroits, il a été concentré à des niveaux beaucoup plus importants sous l'influence de procédés géologiques et géochimiques. De telles concentrations, que l'on retrouve à la surface de la terre et dans le sous-sol, font l'objet d'une exploitation sous forme d'extraction de minerais. Le minéral le plus courant à base de zinc est la sphalérite [26].

Suite aux processus d'érosion naturelle comme la désagrégation par les intempéries et l'abrasion des roches, des sols et des sédiments par le vent et l'eau, une fraction faible mais néanmoins significative de zinc naturel est constamment en mouvement et transportée dans l'environnement. Les éruptions volcaniques, les incendies de forêts et la transformation des aérosols au dessus des océans contribuent également au transport naturel du zinc. Ces processus influencent le cycle du zinc dans l'environnement [32, 26].

2.3.3.3. Présence dans le minerai phosphaté

Le zinc est un oligo-élément qui existe dans le minerai phosphaté. Puis que le cadmium est lié au zinc, donc tout ce qui a été cité à propos du cadmium, est valable pour le zinc. Malheureusement, les études approfondies sur ce sujet nous manquent.

2.4. La contamination par les métaux lourds

2.4.1. Les eaux de surfaces et souterraines

Comme l'agriculture est souvent pratiquée sur de vastes superficies situées au-dessus d'importants aquifères, les produits agrochimiques (principalement les engrais phosphatés et les pesticides) risquent de pénétrer dans les eaux souterraines après avoir lentement percolé dans le sol. En général, les métaux lourds souillent surtout les eaux de surface [33].

2.4.2. Le sol

La présence des métaux lourds dans les sols agricoles est attribuable à la formation géologique des sols, aux dépôts atmosphériques et à l'enrichissement dû à l'utilisation d'engrais et de pesticides. La concentration totale de métaux et, dans une moindre mesure, la concentration disponible de métaux, varient avec les groupes texturaux de sols (argile > loams argileux > loams > sables). Lors de la fertilisation intensive, des « enrichissements » en certains métaux peuvent être observés.

LIDEN et al. [34], ont rapporté que, au Sw eden (U ppsala), l'utilisation des fertilisants phosphatés et les dépositions atmosphériques, sont les principales sources responsables de l'accumulation du cadmium dans les sols.

TOMAZINI et al. [35], ont prouvé, qu'au Brésil (Rio Claro) que le taux en métaux lourds et en éléments radioactifs, ne cesse de croître dans le sol, résultant de l'utilisation des fertilisants phosphatés.

ABDEL-HALEEM et al. [36], ont estimé en Egypt (Caire), que la teneur annuelle du zinc est de 26950 mg/ha et que la dose toxique varie entre 70 et 400 mg/kg.

Ceci peut résulter pas mal de dégâts tel que : la perte de l'écosystème, de la productivité agricole, une détérioration de la chaîne alimentaire, des ressources d'eau, des dommages économiques et de sérieux problèmes pour les êtres vivants [37].

2.4.3. Les aliments

2.4.3.1. Les plantes et les végétaux

Les plantes ont tendance de concentrer certains métaux lourds tels que Cd, Pb, Cr, As... Cette singulière propriété des plantes est liée au mécanisme d'acquisition racinaire des nutriments du sol indispensables au développement des végétaux. L'acquisition de ces nutriments se fait au travers de transporteurs membranaires, des protéines spécialisés et ancrées dans les membranes, dont la sélectivité n'est pas parfaite. Ainsi, deux cations homologues (aux propriétés physico-chimiques proches) comme l'ion calcium Ca^{2+} et l'ion cadmium Cd^{2+} peuvent être "confondus" par la plante qui charge alors indifféremment le Ca^{2+} , métal indispensable à la vie, ou le Cd^{2+} , toxique environnemental [38].

La concentration dans les récoltes est estimée en considérant que les plantes peuvent être contaminées par adsorption racinaire (cité précédemment) et par transfert air-plante. Leur adsorption dépend de la texture du sol, le pH et de la matière organique présente. Le comportement physico-chimique de cette dernière, dépend de son âge (la matière organique fraîche et l'humus se comportent différemment). Ainsi, la solubilité des métaux présents dans la matière organique fraîche est supérieure à leur solubilité dans la matière organique âgée à cause de sa présence soluble qui limite les phénomènes de précipitation. L'acidité du sol facilite la solubilisation de certains métaux [33].

Lors d'une étude concernant l'alimentation réalisée par le FDA (Food and Drug Administration) [33], les concentrations de cadmium de 12 groupes d'aliments recueillis dans 27 villes américaines, ont été mesurées dans le tableau (2.1). Le cadmium a été détecté dans presque tous les échantillons, les concentrations les plus faibles étant dans les breuvages et les fruits, et les plus élevées sont détectés dans les légumes à feuilles et les pommes de terre.

Tableau 2.1 : Concentrations de cadmium dans la nourriture au Etats-Unis [33].

Types d'aliments	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Pommes de terre	42,10
Légumes à feuilles	32,80
Grains et céréales	23,70
Légumes racines	15,90
Fruits du jardin	17,10
Huiles et gras	10,80
Sucres et succédanés	10,90
Légumes	4,40
Fruits	2,10

KIM et al. [39], ont mesuré la teneur en cadmium et en zinc dans 12 espèces de légumes cultivés sur des sols naturellement riches en cadmium ou contaminés par apport de fertilisants depuis plusieurs années. Les teneurs en cadmium dans tous ces sols cultivés variaient entre 2,1 et 5,6 mg/kg, et le pH était compris entre 6,5 et 7,9, le ratio Zn : Cd variait entre 26 et 100.

PROCHNOW et al. [40], ont démontré au Brésil, que l'application des différents fertilisants contenant du phosphore et du cadmium dans le sol à faible teneur en P, et que la teneur en cadmium varie entre 5,10 à 9,40 mg/kg pour le fertilisant SSP (single superphosphate), et de 1,30 à 6,70 mg/kg pour le Wif-SSP (Five Water Insoluble Fraction of the SSP). Ils ont prouvé que les prises en Cd par les plantes de maïs cultivées, était très semblable pour toutes les sources de fertilisants cadmiés, et la teneur dans le maïs varie entre 0,07 et 0,10 mg/kg. Ils ont conclu lorsqu'on mélange les engrais contenant du P et Cd dans les sols cultivés, favorise la prise en Cd.

2.4.3.2. Les produits animaux

La concentration de métaux lourds dans les tissus animaux dépend de leurs concentrations dans les aliments et de leur absorption.

ROBERTS et al. [41], ont rapporté, dans une étude qui a été faite pendant 36 mois à New Zealand, que des échantillons de tissu de moutons, s'accumule principalement dans les reins, les foies et les muscles. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Accumulation de cadmium dans les organes de moutons (mg/kg)

Tissue	Années		
	1993	1994	1995
Muscle	0,04	0,01	0,02
Foie	0,41	0,43	0,58
Rein	0,90	1,04	1,87

Sachant que la teneur de cadmium dans le sol et l'herbage est de 0,32 mg/kg et 0,26 mg/kg respectivement.

PRANKEL et al. [42], ont prouvé que la limite en cadmium dans les reins de moutons qui ont été alimenté par des aliments contenant du cadmium, atteint après un moyen de 130 jours 4,76 ppm, et les moutons étant commencés sur une concentration autorisée maximale organiquement lié à leur aliments, la limite légale correspondante dans leur foie est de 1,72 ppm après un moyen de 175 jours pour les mêmes aliments sachant que la limite légale en concentrations en Cd égale à 1,14 ppm.

SWARUP et al. [43], ont montré que dans les secteurs d'exploitation en utilisant les engrais phosphatés qui contenaient du plomb, l'allaitement d'animaux vivaient dans ces secteurs varie entre 0,144 et 0,018 µg/ml. Mais KOTTFOVA et al. [44], n'ont pas prouvé une grande différence en concentration en zinc et en plomb dans le lait d'animaux dans les secteurs pollués et non pollués.

2.5. Les risques de la fertilisation agricole sur les êtres humains et les animaux : risques liés au cadmium et au zinc

2.5.1. Introduction

Il est évident que l'exposition aux différents métaux lourds, chacun ayant une spécification particulière, présente différents risques pour l'homme. Par exemple, le cadmium, qui est très toxique, n'a pas de fonction naturelle dans le corps humain. Il en va tout autrement pour le cuivre, le zinc et le chrome, qui représentent des éléments importants dans le corps humain bien qu'en doses minimales, mais qui peuvent constituer un risque pour des doses plus élevées.

Lorsque la consommation en ces éléments essentiels est trop faible, des problèmes de carence apparaissent et des effets défavorables peuvent être observés. En revanche, une consommation trop importante en un élément essentiel donné peut s'avérer toxique. Entre ces deux extrêmes, chaque organisme vivant possède une gamme de concentration relative à chacun des éléments essentiels et à l'intérieur de laquelle ses exigences sont satisfaites. Une gamme de concentration optimale existe donc pour chaque organisme vivant, et notamment pour l'homme.

2.5.2. Toxicité du cadmium

Le cadmium est un toxique cumulatif qui s'élimine très lentement de l'organisme. Sa demi-vie biologique est de plusieurs années (plus de 10 ans) [26]. Les principales causes d'exposition au cadmium sont l'alimentation, les boissons contaminées et le tabagisme ayant été en contact avec les métaux cadmiés. Quelques milligrammes de Cd sont ingérés annuellement en moyenne par nos concitoyens.

2.5.2.1. Toxicité aiguë

L'ingestion d'une forte dose de cadmium provoque principalement une desquamation de l'épithélium au niveau du tube digestif, ainsi qu'une nécrose des muqueuses gastriques et intestinales.

2.5.2.2. Toxicité systémique

1. Toxicité rénale

L'accumulation du cadmium chez l'être humain et chez les animaux effectuant principalement dans le rein et le foie, ces organes sont considérés, de ce fait, comme

organes « cible » (environ 50 pour cent de la charge corporelle). Son élimination à partir du foie est cependant plus rapide qu'à partir du pancréas et du rein de sorte qu'après un certain temps, la concentration du cadmium dans ces deux organes dépasse celle du foie. L'atteinte rénale se manifeste par des lésions caractéristiques des tubules proximaux ce qui provoque une diminution de la réabsorption tubulaire et une protéinurie. Des incidences élevées de protéinurie tubulaire ont été documentées dans de nombreuses études épidémiologiques chez des populations vivant dans des régions du Japon, de la Belgique et de la Chine qui sont fortement polluées en cet élément.

2. Toxicité sur le système musculo-squelettique

Une exposition chronique au cadmium, généralement à des doses qui provoquent une toxicité rénale, peut entraîner une atteinte osseuse chez les individus qui ont certains facteurs de risque (par exemple la malnutrition). Les évidences provenant d'études humaines ou animales suggèrent que l'exposition chronique au cadmium provoque une altération du métabolisme de la vitamine D. Dans le cas d'intoxication très avancée, il apparaît une ostéomalacie avec douleurs violentes dans le bassin et les membres inférieurs, amenant le sujet à marcher à petits pas douloureux. Cette lésion a aussi été observée au Japon, dénommée par des chercheurs japonais « maladie de Itai-Itai ». Parmi des femmes âgées de 45 à 70 ans vivant le long d'un fleuve situé en aval d'une mine de cadmium. Les aliments et l'eau de boisson étaient contaminés par cet élément.

À l'examen radiologique, on découvre des fissurations osseuses symétriques souvent localisées au col du fémur. Les doses journalières dans les régions les plus contaminées variaient de 600 à 2000 µg/jour et de 100 à 390 µg/jour dans les zones les moins contaminées.

3. Toxicité hépatique

Chez l'animal, l'exposition au cadmium peut provoquer des dommages hépatiques (nécrose, changements métaboliques, peroxydation membranaire), mais généralement ces dommages ne sont observés qu'à des niveaux d'exposition très élevés.

4. Toxicité sur le système hématopoïétique

Chez l'humain ou chez l'animal, l'exposition au cadmium par ingestion peut entraîner de l'anémie. Chez l'animal, il a été démontré que l'ingestion de cadmium réduit

l'absorption gastro-intestinale du fer. Les personnes qui ont une alimentation déficiente en fer sont généralement les plus susceptibles de développer de l'anémie.

5. Neurotoxicité

Des effets neurotoxiques du cadmium ont été démontrés dans certaines études animales. Par exemple, chez des rats adultes, des expositions aiguës ou sub-chroniques en cet élément ont été associées à une diminution de la motricité. Chez l'humain, peu d'études ont porté spécifiquement sur l'effet neurotoxique du cadmium.

6. Toxicité sur le système cardiovasculaire

Des études chez des rats, des lapins et des singes ont démontré que l'exposition au cadmium était associée à de l'hypertension artérielle ou entraînait des lésions cardiaques mais chez l'humain, certaines études épidémiologiques ont démontré une association entre l'hypertension et l'exposition au cadmium alors que d'autres n'en ont pas démontré ou ont démontré un effet protecteur, ce qui suggère que s'il a un effet sur la tension artérielle, cet effet est mineur par rapport aux autres déterminants de l'hypertension.

2.5.2.3. Toxicité sur le système immunitaire

Les animaux exposés au cadmium par voie orale ont démontré une grande variété d'atteintes du système immunitaire. Ces atteintes, entre autres, une augmentation de la résistance aux infections virales, une augmentation de la mortalité par leucémie, une augmentation des leucocytes circulants ou une diminution de la réponse immunitaire humorale.

2.5.2.4. Toxicité lié au tabagisme

Les fumeurs constituent le sous-groupe de la population qui est le plus exposé au cadmium. En analysant six différentes marques de cigarettes, il s'est avéré que le taux de cadmium oscillant entre 19 et 27 µg/20 cigarettes. Il n'est dès lors pas étonnant que les fumeurs accumulent plus de cadmium dans leurs reins, foie et poumons que les non-fumeurs. En effet, un signe clinique très caractéristique devant attirer l'attention sur une imprégnation par le cadmium est la soit-disante « dent jaune cadmique ». Il s'agit d'une pigmentation jaune de l'émail, qui débute en bague, au collet de la dent et s'étend vers le

bas, en laissant toujours libre le bord des dents. Il n'y a pas, par contre, d'impregnation de la gencive.

2.5.3. Toxicité du zinc

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Il est un élément essentiel pour la santé humaine.

L'homme absorbe, en moyenne, 10 à 15 mg de zinc par jour qui sont principalement excrétés par l'intestin. Le contenu normal en zinc des divers tissus humains varie entre 10 et 200 µg/g. deux organes sont très riches en zinc : la prostate et la rétine (± 1000 µg/g). La quantité totale de zinc dans le corps humain est estimée à 2 g [26].

En effet, lorsqu'on a trop peu de ce métal, on peut alors avoir une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, une diarrhée, le retard de croissance, on est en présence d'une carence en zinc. Bien que, l'être humain peut gérer des quantités importantes en cet élément, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme les crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie.

2.6. Conclusion

Si la fertilisation continue peut être intéressante d'un point de vue agronomique, toute fois, il faut aussi s'assurer que l'accumulation de ces produits ne conduit à la contamination chimique des sols, à court, moyen ou long terme, ce qui va influencer directement la qualité des aliments produits et à la santé humaine. L'augmentation des concentrations en ETM dans les sols agricoles après 100 ans de fertilisation, dépasse pour certains contaminants (cadmium et arsenic...), des valeurs maximales recommandées, basées sur la protection de la santé humaine.

CHAPITRE 3

MÉTHODES DE VALORISATION DE MINÉRAI DE PHOSPHATE

3.1. Introduction

Les procédés minéralurgiques ont pour fonction d'effectuer la purification des minerais par des impuretés, dans le but de produire une portion enrichie contenant la majeure fraction des minerais visés (le concentré) et une portion pauvre constituée presque exclusivement de la gangue (le rejet) comme illustré à la figure 3.1.



Figure 3.1. La séparation physique accomplie par les procédés minéralurgiques

Comme tout minerai, les phosphates doivent subir des traitements avant d'être utilisés, dans le but, d'une part d'accroître la teneur en phosphate et d'autre part d'éliminer les éléments stériles et nuisibles (Cd, Zn, Pb, ...). Des procédés physiques (broyage, lavage à l'eau, séchage, calcination, flottation, concentration gravimétrique) et chimiques (attaque du minerai par l'acide sulfurique) s'appliquent à l'enrichissement par séparation de toute ou partie de la gangue, qui nécessitent des investissements importants et une maîtrise de ces technologies. Il en résulte différents produits : phosphates de calcium, acide phosphorique et toute une gamme d'engrais phosphatés répondant aux normes de l'agro-industrie. En effet, le contenu en métaux lourds des matériaux stabilisés est caractérisé pour rendre leur utilisation ou valorisation moins risquée en terme d'impact environnemental. La valorisation en tant que matériau des déchets stabilisés n'est envisageable que si l'on assure que le risque environnemental et humain lié à l'utilisation projetée reste acceptable.

3.2. Procédés de valorisation

3.2.1. Le tamisage

Le tamisage est l'un des procédés minéralurgique le plus simple et le plus répandu, c'est une opération visant à séparer un ensemble de particules en fonction de leur taille à l'aide d'un tamis. Les sédiments doivent généralement subir un tamisage afin de retirer les gros débris. Dans le but d'éviter le colmatage, il est souvent utile d'utiliser une série de tamis disposés en ordre décroissant de taille des ouvertures. À l'aide d'une série de tamis sélectionnés est empilée verticalement selon la taille des ouvertures, sont soumis à un de secousses horizontales grâce à un appareil de tamisage.

3.2.2. La concentration gravimétrique (densimétrique)

La concentration gravimétrique est effectuée dans un liquide qui est souvent de l'eau, car il présente le meilleur fluide pour effectuer la séparation. Elle sépare alors les particules en fonction de leur masse volumique (densité) et s'applique en fonction de la différence des masses volumiques des matériaux. En effet, sous l'action de la gravité et/ou d'une autre force, les particules baignant dans le fluide (eau) entrent en mouvement les unes par rapport aux autres afin de créer deux couches distinctes. Celle rassemblant les particules de faible masse volumique et celle rassemblant les particules de masse volumique élevée (figure 3.2) [45].

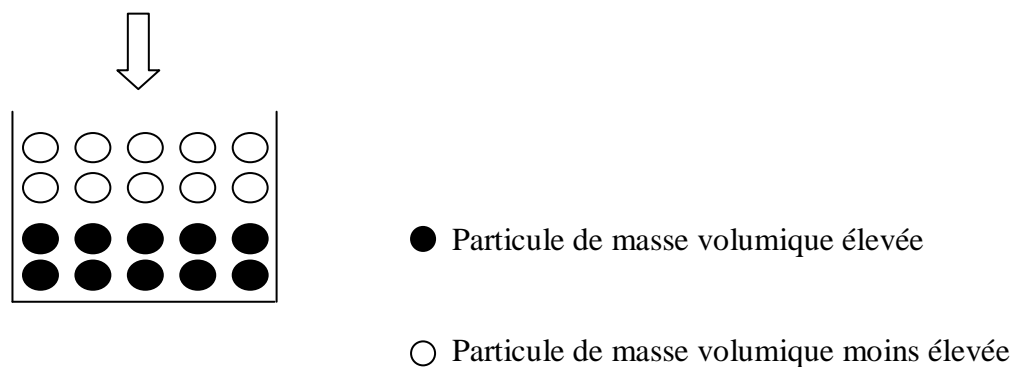


Figure 3.2. Séparation par force gravitationnelle

Quand une particule, solide ou liquide traverse un médium plus ou moins visqueux, elle atteindra sous l'influence de la gravité une vitesse constante au bout d'un certain temps. Cette vitesse est connue sous le nom de vitesse de sédimentation V_g et si on

connaît les paramètres, elle peut être calculée en utilisant une formule dérivée de la loi de STOKES

$$Vg = d^2(\rho_p - \rho_l)/18 \quad (3.1)$$

d : Diamètre de particule, m.

ρ_p : Densité de la particule, kg/m³.

ρ_l : Densité de la phase liquide, kg/m³.

η : Viscosité de la phase liquide, kg/m.s.

g : Gravité, 9.81 m/s [46].

3.2.3. La séparation par milieu dense

La séparation par milieu dense a été développée à partir de la séparation par liquide lourd. Cette méthode repose sur l'utilisation d'un liquide présentant une masse volumique intermédiaire à celles des minéraux à séparer (figure 3.3). Les phases porteuses de métaux sont séparés par sédimentation grâce à leur masse volumique plus élevée (la phase qui coule). Les minéraux constituant la matrice présentent généralement une masse volumique plus faible (la phase qui flotte) et auront tendance à flotter à la surface du liquide lourd. L'équation 3.1 est valable dans ce cas aussi.

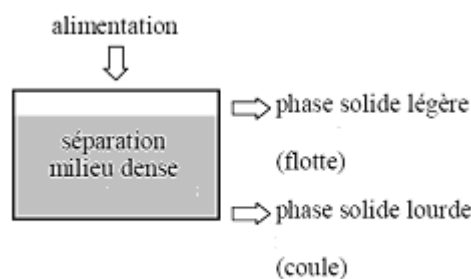


Figure 3.3. Principe de la séparation par milieu dense

3.2.4. La séparation magnétique

La séparation magnétique exploite les propriétés magnétiques des matériaux afin d'effectuer leur séparation. La susceptibilité magnétique est la propriété d'un matériau qui détermine son comportement dans le champ magnétique. À partir de cette propriété, les matériaux peuvent être divisés en trois classes. La première classe est composée des matériaux ferromagnétiques dont la susceptibilité magnétique est très forte. La deuxième

classe comporte des matériaux paramagnétiques qui présentent une susceptibilité magnétique faible. La troisième classe est constituée des matériaux diamagnétiques possédant une susceptibilité nulle.

La séparation magnétique est accomplie par entraînement des matériaux susceptibles lors de leur passage à travers un champ magnétique (figure 3.4). La grosseur et la masse volumique des particules qui doivent être séparées, influent sur le traitement. La séparation des grosses particules denses requiert un champ magnétique plus intense que la séparation des petites particules légères. L'intervalle granulométrique approprié pour ce type de séparation est supérieur à 75 μm .

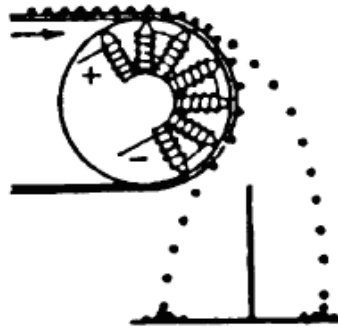


Figure 3.4. Entraînement des particules susceptibles de séparation magnétique

3.2.5. La 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, le zircon, l'étain, les phosphates et certains sels. Elle peut aussi s'appliquer à la séparation de particules métalliques dans le sable. Il existe deux types de séparateurs électrostatiques : les séparateurs électrostatiques et les séparateurs électrodynamiques (aussi appelés séparateurs à haute tension) (figure 3.5) seul, ces derniers sont les plus utilisés actuellement. Cependant, le principe de séparation est sensiblement le même pour les deux équipements. L'intervalle granulométrique approprié pour ce type de séparation est compris entre 60 et 500 μm .

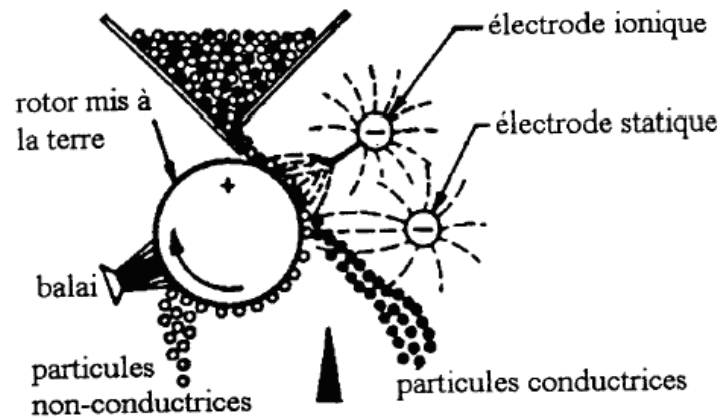


Figure 3.5. Séparateur électrodynamique

3.2.6. La flottation à mousse

3.2.6.1. Introduction

La flottation faisant partie des diverses méthodes de valorisation des minerais, elle est souvent utilisée dans l'industrie minière pour séparer des mélanges solides.

Elle fait appel aux propriétés superficielles des phases minérales en milieu aqueux, est apparu comme un procédé miracle, capable de fournir des concentrés marchands à la métallurgie à partir de tonnages de plus en plus importants de minerais.

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

$$d\mu_i = S_s dT - \mu_i d_i \quad (3.2)$$

Comme le procédé de flottation se déroule à température constante, il vient l'équation de YOUNG :

$$d \mu_i = RT d \ln a_i \quad (3.3)$$

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

$$d \mu_i = RT d \ln a_i \quad (3.4)$$

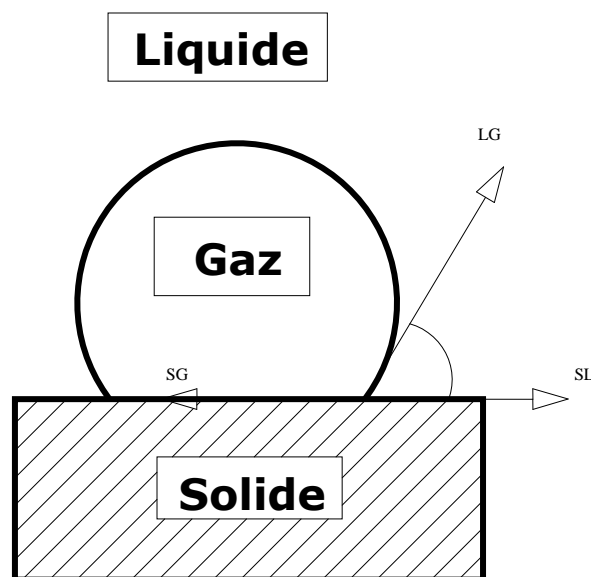
Il vient :

$$\mu_i = \frac{1}{RT} \ln(a_i) \quad (3.5)$$

L'équation de YOUNG s'exprime généralement par :

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (3.6)$$

Avec γ_S et γ_L les tensions superficielles respectives du solide et du liquide, γ_{SL} la tension interfaciale entre le solide et le liquide et θ l'angle de contact fait par une goutte de liquide L (au point triple) déposée sur une surface solide horizontale.



Avec γ_{SG} tension superficielle solide-gaz

γ_{LG} tension superficielle liquide-gaz

γ_{SL} tension superficielle solide-liquide

Figure 3.6. Angle de contact pour un système solide-liquide-gaz

La surface de la particule n'est plus neutre électriquement et la maîtrise d'un procédé de flottation nécessite d'agir sur les facteurs susceptibles de conditionner les charges électriques superficielles, notamment les contre ions venant de la phase liquide, qui s'adsorbent sur la surface du solide pour rétablir l'électroneutralité. Ce phénomène peut être mis à contribution pour moduler l'adsorption des collecteurs. Quand un solide et un liquide sont en contact une charge de surface peut être produite par des mécanismes de dissociation de groupes ioniques en surface du solide, par l'adsorption de groupements et/ou d'ions chargés de la solution ou par dissolution inégale des ions du réseau cristallin. Cette charge de surface est balancée électriquement par des ions de la solution, de charge opposée, entourant les particules solides.

Les charges électriques se disposent suivant le modèle de la double couche (figure 3.7), dit modèle de GOUY-CHAPMAN modifié par STERN-GRAHAM. Il existerait une couche rigide d'ions déshydratés liée au solide et une couche de contre ions hydratés créant une couche diffuse. Le plan de STERN situé à la distance d_s de la surface est le plan d'approche maximale des contre ions, son potentiel est ψ_s . Pour les distances d supérieures à d_s , la décroissance du potentiel est exponentielle (k étant une constante) :

$$\exp(-kd) \quad (3.7)$$

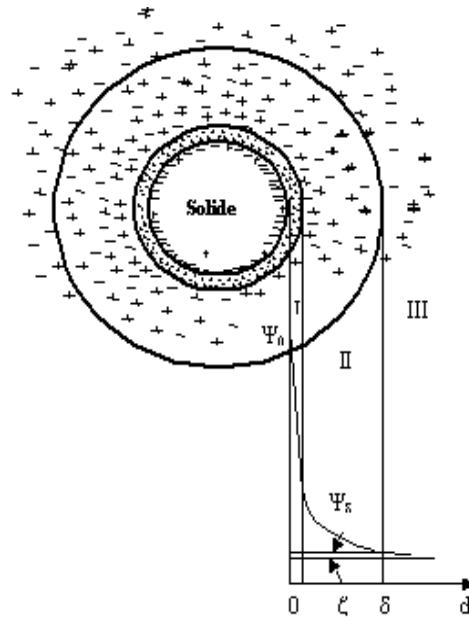


Figure 3.7. Modèle de la double couche pour une particule électronégative

D où :

- I : Couche rigide interne d HELMHOLTZ .
- II : Couche diffuse externe d HELMHOLTZ ;
- III : Couche diffuse de GOUY CHAPMAN ;
- Ψ_0 : Potentiel de surface ;
- Ψ_s : Potentiel de la couche de STERN ;
- Ψ_ζ : Potentiel de FREUNDLICH dit potentiel zêta.

Lorsqu'il y a un mouvement relatif de la surface de la particule et de la solution aqueuse, il existe un plan de glissement entre les couches d'eau en contact avec le solide et celle qui en sont éloignées. La distance entre ce plan et la surface du solide est imprécise. Le potentiel de ce plan, appelé potentiel de FREUNDLICH ou potentiel zêta, est voisin de Ψ_s .

L'adsorption ou la désorption d'ions appartenant au cristal ; c'est le cas des sels et des sulfures. La charge de surface résulte de l'affinité d'ions du réseau pour la phase aqueuse. L'équilibre est atteint quand le potentiel électrochimique de ces ions est constant dans tout le système.

3.2.6.2. Le principe de la flottation

La flottation est une technique qui consiste à séparer des particules solides, constituées par des espèces minérales sensées être idéalement libérées les unes par rapport aux autres. Cette technique fait appel aux différences de propriétés des interfaces entre les espèces minérales, une solution aqueuse, et un gaz qui est généralement de l'air [18].

Le principe de la flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Ces propriétés peuvent être naturelles ou stimulées à l'aide d'un réactif approprié qui est ajouté dans l'eau où baignent les particules solides (c'est-à-dire les espèces sont rendues hydrophiles soit naturellement, soit par l'ajout d'un déprimant qui les empêchant de flotter). Lorsque de l'air est introduit sous forme de petites bulles dans un tel milieu, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes. Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles (figure 3.8).

Ce phénomène est dû à la grande affinité des surfaces hydrophobes pour l'air dont la nature est non polaire. Les bulles d'air entraînent ces particules jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse chargée. Par contre, les particules présentant des surfaces hydrophiles ne se lient pas aux bulles d'air et restent en suspension dans la pulpe (la bulle contenant la poussière solide est maintenant plus légère, et monte à la surface) [47].

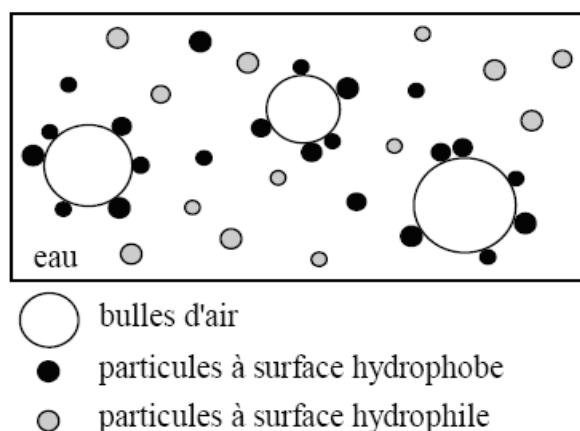


Figure 3.8. Fixation des particules à surface hydrophobe aux bulles d'air

Les produits de la flottation sont le concentré et le rejet. La couche de mousse qui flotte sur le dessus du liquide et qui est chargée de substance contaminantes, constitue le rejet. La pulpe restante dans ce cas constitue le concentré qui est composé de la matrice décontaminée, c'est le cas de la flottation inverse. Dans le cas contraire, c'est la flottation directe.

3.2.6.3. Les équipements de flottation

On rencontre deux types d'équipements (à l'échelle de laboratoire) :

➤ Les cellules de flottation : les cellules de flottation font partie des équipements mécaniques de la flottation. Elles sont composées d'un réservoir muni d'une turbine entourée de chicanes dont une des fonctions est d'assurer l'homogénéité de la pulpe (figure 3.9). L'air est alimenté dans le système par l'axe de la turbine. L'aération peut être effectuée de façon autonome à la rotation très rapide de la turbine qui produit une pression négative et aspire l'air. 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. Pour les flottations opérées en continu, le rejet est soutiré par le bas du réservoir. La flottation en cellule peut être effectuée à petite échelle en laboratoire (type DENVER) et à l'échelle industrielle (cellules disposées en série).

➤ Les colonnes de flottation : les colonnes de flottation font partie des équipements pneumatiques de flottation. Elles ont été développées récemment et sont particulièrement efficaces pour traiter les particules fines. Les colonnes de flottation sont principalement composées d'un long tube vertical. 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 (figure 3.10). 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.

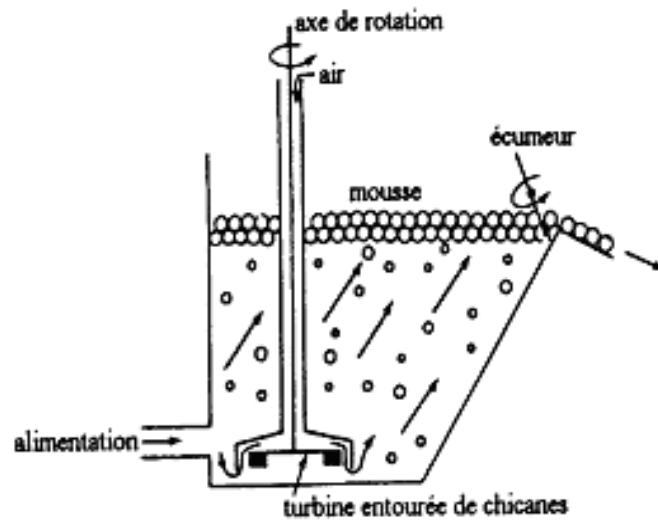


Figure 3.9. Section transversale d'une cellule de flottation

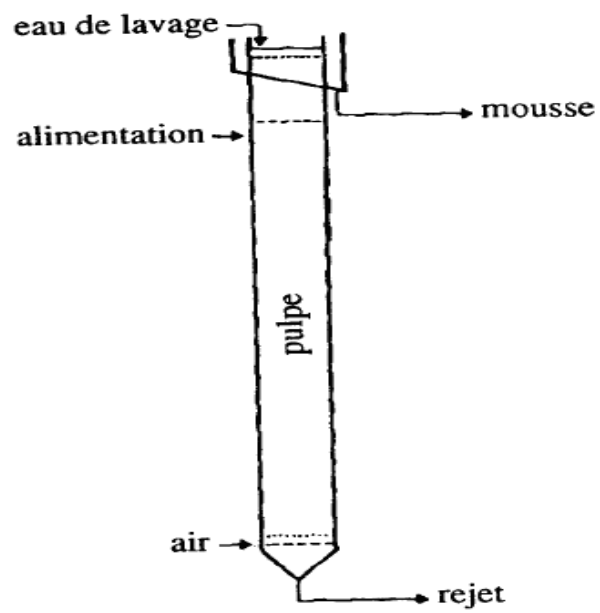


Figure 3.10. Colonne de flottation

3.2.6.4. Les réactifs de la flottation et leur interactions

Les différents réactifs de la flottation peuvent être ajoutés simultanément dans le réservoir de conditionnement. Cependant, l'efficacité de la flottation est accrue lorsque l'addition de chaque réactif est effectuée par étapes successives. L'ordre dans lequel ces étapes doivent être effectuées, est présenté à la figure 3.11. Cet ordre est établi en fonction de la nature et de la fonction des réactifs.

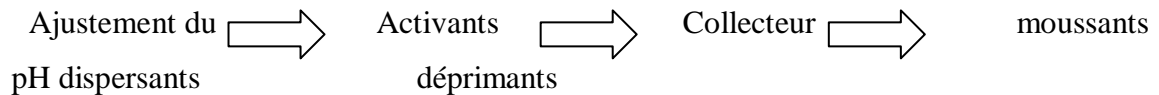


Figure 3.11. Ajout des réactifs de flottation durant la préparation de la pulpe

L'addition des réactifs peut être accomplie à l'aide d'une pompe péristaltique en différents points du circuit de flottation. Lors de l'ajout d'un collecteur, d'un déprimant ou d'un activant, le temps de conditionnement doit être suffisamment long afin de permettre aux différentes réactions chimiques d'avoir lieu. Il s'agit d'une pratique courante qui permet de réduire le temps de flottation. Les réactifs sont :

- ✓ Les activants sont généralement des sels solubles qui s'ionisent en milieu aqueux. Les ions en solution réagissent avec les surfaces pour favoriser l'adsorption du collecteur. Ils sont utilisés lorsque les collecteurs et les moussants ne parviennent pas à accomplir la flottation adéquatement. Leur activité varie en fonction du pH du milieu.

- ✓ Les déprimants sont des composés inorganiques dont l'action consiste habituellement à enduire les surfaces d'une façon sélective dans le but de les rendre plus hydrophiles et de diminuer leur affinité pour les collecteurs. L'activité des déprimants varie en fonction du pH de la pulpe.

- ✓ Les collecteurs sont des agents de flottation qui sont utilisés lorsque les minéraux qui doivent être concentrés ne sont pas hydrophobes de façon naturelle. Les collecteurs sont des molécules organiques ou des ions qui sont adsorbés sélectivement sur certaines surfaces afin de les rendre hydrophobes. Ce sont donc les agents de flottation les plus importants et les plus critiques. Ils sont généralement des composés hétéropolaires (figure 3.12). La partie polaire est adsorbée à la surface de la particule, tandis que la partie non polaire est orientée vers l'extérieur afin d'exposer une surface hydrophobe. L'activité des collecteurs varie grandement en fonction du pH. Celui-ci doit être ajusté par l'ajout d'une

base ou d'un acide. La valeur optimale de pH dépend de la nature du minéral (ou substance contaminante) qui doit être concentré par flottation, ainsi que du collecteur utilisé [47]

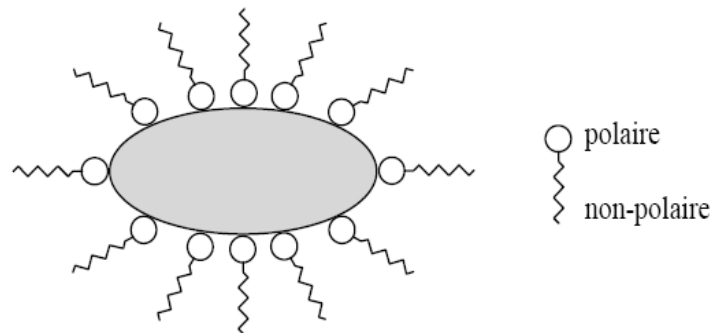


Figure 3.12. Mode d'action d'un collecteur

✓ Les moussants sont des agents tensioactifs hétéropolaires de nature amphiphile qui possède une double affinité, que l'on définit du point de vue physico-chimique comme une dualité polaire-apolaire (hétéropolaire). La molécule typique d'un amphiphile comprend deux parties : d'une part un groupe polaire qui contient des hétéroatomes comme O, S, P, ou N, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, phosphate, amine, etc..., d'autre part, un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général un groupe hydrocarboné de type alkyle ou alkyl benzène, et qui peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène. La partie polaire possède une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie hydrophile. Par contre le groupement apolaire s'appelle la partie hydrophobe ou lipophile [48]. Ils sont adsorbés aux interfaces air/eau (bulles). Les molécules des moussants comportent la tête polaire qui est orientée vers l'eau et la queue non polaire orientée vers l'air. Le mode d'action d'un moussant est présenté à la figure 3.13. Les deux principales fonctions des moussants sont d'assurer une dispersion de bulles fines dans la pulpe et de maintenir une stabilité adéquate de la mousse qui flotte à la surface de la pulpe. En effet, la mousse doit être suffisamment stable dans le but d'éviter le relargage des particules hydrophobes dans la pulpe. Par contre, une mousse trop ferme aura pour effet de nuire au traitement subséquent du concentré obtenu par la flottation [45,49].

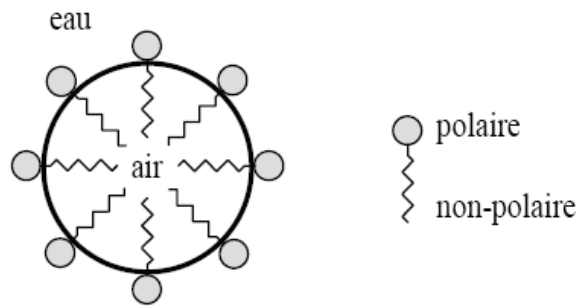


Figure 3.13. Mode d'action d'un moussant

De nombreux travaux scientifiques et techniques, ont été fait pour la compréhension des phénomènes de surface du procédé de flottation. Il est possible de la considérer comme un procédé de séparation faisant intervenir trois étapes principales :

La modification des surfaces minérales ;

Le contact entre les bulles et les particules minérales rendus hydrophobes ;

La séparation de la phase bulle-particule de la phase liquide-particule.

SCHWARZ et al. [50], ont montré en étudiant l'effet de l'hydrophobicité sur les particules et le transport à travers la mousse, que dans la mesure de rétablissement de la mousse dans une colonne de flottation modifiée, en présence de trois phases ; l'augmentation de l'hydrophobicité de la particule a augmenté le débit de la particule entrant dans la mousse. Cependant, un accroissement plus ultérieur de l'angle de contact de 69° a eu comme conséquence le rétablissement de particules à travers la phase moussante.

NGUYEN et al. [51], ont étudié les interactions entre les bulles d'air et les particules. Ils ont identifiés trois régimes distincts du mouvement de particules autour de la bulle. En premier lieu, avant de se heurter avec la surface de la bulle, la particule change sa position très rapidement. Ceci correspond à l'interaction de rencontre régi par le mouvement de particule dans le volume de la phase liquide. En second lieu, quand elle entre en contact avec la surface de la bulle, la particule ralentit et son radial placé reste presque sans changement pendant un certain temps. Troisièmement, si la particule était hydrophobe, la rupture du film et l'expansion du contact triphasé se produit, résultant dans le changement

rapide de la distance de l'inter centre du couple particule-bulle. La période d'oscillation du film d'eau entre la bulle et la particule est sensiblement longue. Si la particule était hydrophile, aucune rupture du film n'est observée.

Comme les aspects dynamiques du fluide de l'interaction bulle-particule sont simplifiés dans les expériences utilisant un capturant de bulle dans un tube, dont le régime est stationnaire. Le mouvement à inertie des particules au-dessus de la surface de la bulle a été décrit en utilisant l'équation de rendement de BASSET-BOUSSINESQ-OSEEN (BBO).

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_s - 6 R_p \vec{V} - f \vec{V} - \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p \vec{g} \quad (3.8)$$

Où ; t est le temps ; et m représente la masse de la particule ayant un rayon R_p et une densité ρ_p , se déplacer avec une vitesse V ; ρ et η sont la densité et la viscosité du liquide. Du côté droit de l'équation 3.7, la première limite représente les forces extérieures, le second terme représente la force de résistance à l'avancement (f est le facteur de correction de STOKES), le troisième terme représente les forces de gravité, et le dernier terme est la force de BASSET. Trois forces de surfaces sont à considérer et inclus dans l'équation 3.9. La force intermoléculaire de VAN DER WAALS, F_{vdw} entre la bulle et la particule est en fonction de la distance de séparation h est déterminée par le théorème de LIFSHITZ :

$$F_{vdw} = -\frac{dE}{dh} \quad (3.9)$$

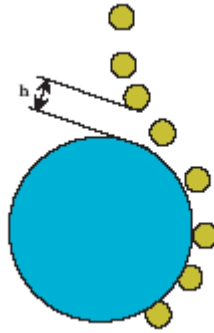


Figure 3.14. Distance radiale du centre de particule, $h = R_p$ mesurée de la surface de bulle le long de l'inter centre ligne du couple bulle-particule en fonction du temps

Dans l'équation 3.10, les interactions énergétique de VAN DER WAALS entre la bulle et la particule sont donné comme suit :

$$E_h = \left. \frac{A(k,h)}{6} \frac{2R_p R_b}{r^2 R_p R_b^2} \frac{2R_p R_b}{r^2 R_p R_b^2} \ln \frac{r^2 R_p R_b^2}{r^2 R_p R_b^2} \right\} \quad (3.10)$$

D où R_b est le rayon de la bulle et r représente la distance du centre de la bulle et la particule (figure 3.15). $A(k,h)$ est la fonction efficace de HAMAKER, ce qui explique les propriétés matérielles et dépend également de la distance h de séparation et de la concentration d'électrolyte par l'intermédiaire de constante de DEBYE (K).

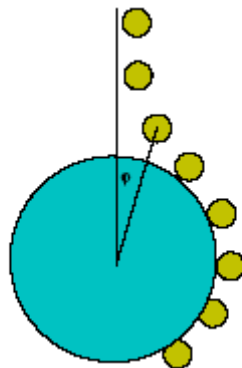


Figure 3.15. Position de particules polaires sur la surface de bulle au glissement de l'attachement de l'interaction

La force hydrophobique, $F_{hydrophobique}$ reste imprévisible actuellement. Cependant, c'est peut-être le paramètre principal commandant les interactions bulle-particule et par conséquent l'attachement de particule.

$$F_{hydrophobique} = \frac{R_b R_p}{R_b + R_p} K \exp(-h/\lambda) - K^* \exp(-h/\lambda^*) \quad (3.11)$$

D'où les constantes K et K^* et les longueurs d'affaiblissements λ et λ^* , obtenus directement à partir des forces de surfaces qui ont été employés.

3.2.6.5. Flottation des sulfures

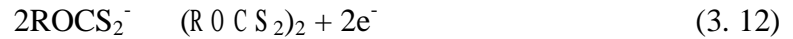
La flottation des sulfures fait appel à des collecteurs de la famille des thiols (xanthates, thiophosphates...) dont la chaîne hydrocarbonée est courte et dont les concentrations utilisées sont très faibles. Les quantités consommées montrent que l'on est situé bien au-dessous des quantités nécessaires pour créer une monocouche adsorbée. Plusieurs théories cherchent à rendre compte de ces observations.

La théorie la plus ancienne est basée sur la stabilité des sels métal-thiol. Plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus le complexe formé sur la surface est stable et plus la récupération des espèces minérales est facilitée. Autrement dit, le phénomène de flottation résulterait d'une adsorption chimique du surfactant ionique, le revêtement collecteur le moins soluble, donc le plus stable, donnant les meilleurs résultats en flottation.

La deuxième théorie est basée sur l'oxydation préalable du sulfure, tient compte du fait que la présence d'oxygène est nécessaire pour assurer l'adsorption des réactifs de type thiol. Le mécanisme nécessiterait que la surface soit préalablement oxydée en sulfure, qui s'échangerait avec l'ion du collecteur pour donner un composé superficiel métal-collecteur.

La théorie de la corrosion selon laquelle pour qu'un système soit électriquement neutre, la somme des vitesses des réactions d'oxydation doit être égale à la somme des

vitesse des réactions de réduction. L'application de cette théorie au système de flottation des sulfures exige que la réaction d'oxydation anodique du xanthate (ou du dithiophosphate) en dixanthogène :



Soit compensée par la réduction cathodique de l'oxygène selon :

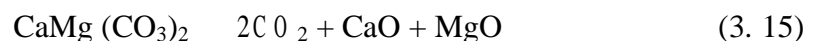


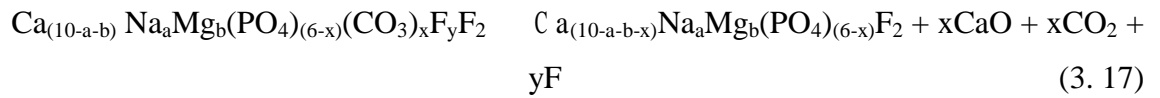
Cette dernière relation étant favorisée cinétiquement, car elle ne nécessite pas la dissociation des liaisons oxygène. Cependant, à côté des espèces formées telles que « métal-xanthate », qui contribueraient également à l'hydrophobicité d'après cette théorie, il existerait des réactions secondaires donnant des produits solubles de type mono thiocarbonates, pouvant conduire à une consommation inutile de réactif [49].

3.2.7. Traitement thermique

La calcination des phosphates sédimentaires, est une technique conduisant à un enrichissement en phosphate, et une élimination de la gangue carbonatée. Elle permet de supprimer l'humidité et l'eau de constitution, d'éliminer considérablement les matières organiques (éviter la formation de la mousse lors de l'attaque par l'acide sulfurique) et de décarbonater la calcite, la dolomite et la francolite.

Elle est employée que dans certains pays : Djebel Onk (Algérie), Akashat (Irak), Hamrawein (Egypte), etc. C'est un procédé basé sur la dissociation par voie thermique des carbonates de l'exogangue et de l'endogangue, dans un domaine de température compris entre 700 et 1100°C, correspondant à la décarbonatation endothermique de la dolomite, puis de la calcite et à la conversion de la francolite en fluorapatite :





Dans ce travail, on s'intéresse à l'élimination de métaux lourds contenus dans le minerai, dans ce cas, on parlera du procédé de "pyrométallurgie", qui constitue l'extraction des métaux appartenant à un minerai brut par l'action de hautes températures. Ce procédé, est encore difficile à mettre en œuvre car il engage des investissements et des coûts d'exploitation élevés, et d'autre part il conduit à un dégagement gazeux tels que CO_2 , CH_4 , CO , H_2S , SO_2 ,... etc.

CHAPITRE 4

PARTIE EXPERIMENTALE

4.1. Techniques de caractérisation

4.1.1. Introduction

La valorisation d'un minerai passe avant tout par sa caractérisation du point de vue chimique et minéralogique afin de mieux concevoir le traitement le plus approprié. Pour sa part, la caractérisation par l'approche minéralurgique repose principalement sur la distribution des contaminants dans les différentes fractions granulométriques et sur l'identification de leur composition minéralogique. Pour cela nous avons dû procéder au minerai tout-venant une analyse granulométrique, rayons X, fluorescence X, microscopie électronique à balayage et analyse chimique.

4.1.2. Matériels et méthodes

Avant de procéder à ces analyses, un prétraitement mécanique et humide précède. Le minerai tout-venant acheminé par camions vers l'usine de valorisation, va suivre le processus suivant pour sa préparation mécanique et par voie humide.

1. Préparation mécanique

Concassage pour une première réduction granulométrique à moins de 200 mm ;

Broyage pour une deuxième réduction granulométrique à moins de 15 mm ;

Criblage dont la coupure granulométrique à 6 ou 8 mm.

2. Préparation par voie humide

Un débouillage s'opère par une coupure haute par des grilles courbes et une coupure basse par des hydrocyclones, l'objectif est d'éliminer les particules supérieures à 1,25 mm et les particules inférieures à 80 µm pauvres en P₂O₅ [19, 17].

Remarque

C'est à la sortie du broyage et avant le criblage que l'échantillon de phosphate tout-venant nous a été prélevé.

4.1.2.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est définie comme étant la séparation d'un ensemble de particules en fonction de leur grosseur, afin d'obtenir des ensembles de particules appelés fractions granulométriques. Ces fractions sont constituées de particules dont la grosseur couvre un intervalle relativement restreint et diminue d'une fraction à l'autre.

Ce type d'analyse vise habituellement à évaluer l'efficacité d'un équipement de tamisage ou les performances d'un système de concassage et/ou de broyage.

L'analyse granulométrique appliquée dans un contexte environnemental est indispensable pour localiser les substances qui contaminent les minerais. Elle sert à déterminer si elles sont situées dans les fractions fines, moyennes ou grossières [45].

➤ Appareillage

Lors d'un essai de tamisage à sec, une série de tamis sélectionnée et empilée verticalement selon une taille des ouvertures de tamis qui décroît de haut en bas. L'échantillon sec pesant entre 200 et 300 grammes est introduit sur le tamis du haut et la pile entière est soumise à un mouvement de secousses horizontales et verticales, grâce à un appareil de tamisage spécialement conçu à cette fin.

➤ Préparation des échantillons

Les échantillons qui subiront l'analyse granulométrique doivent être homogènes et exempts de toute agglomération et gros débris. Les particules fines ont tendance à former des agrégats indésirables qui auront pour conséquence de classer des particules fines dans des fractions plus grossières lors du tamisage.

4.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion.

Les rayons X, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations forment le phénomène de diffraction X. les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante dite loi de BRAGG :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

d : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : Demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) (°);

n : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde des rayons X [52].

➤ Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre de marque PHILIPS Expert PRO MRD, doté d'une anticathode de cuivre, qui est muni également du logiciel X Pert Epitaxy, afin d'assurer la commande de l'appareil et les mesures.

Les conditions opératoires se résument en :

Longueur d'onde : $K_1 = 1,54056$, $K_2 = 1,54439$;

Domaine angulaire : 0,0170 à 40,9860 ;

Temps d'acquisition : 17,800 s ;

Tension et intensité : 40 kV et 40 mA.

➤ Préparation des échantillons

Les échantillons qui subissent l'analyse par DRX doivent être une poudre homogène et finement broyés.

4.1.2.3. Analyse chimique

L'analyse chimique repose principalement sur l'analyse des refus de tamisage, elle sert à analyser les éléments majeurs ou désirés (P_2O_5) ou les contaminants (Cd et Zn), sur les grains phosphatés de tailles différentes d'un même niveau [53].

Les analyses chimiques ont été effectuées par méthodes de dosages, fluorescence X et microscopie électronique à balayage.

➤ Méthodes analytiques de dosages

❖ Spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Le principe est simple, au cours des dosages par absorption moléculaire (spectrophotométrie), la quantité de l'élément à doser est déterminée d'après l'intensité de la coloration de la solution, due à la présence de quelques composés colorés de cet élément. Plus la teinte est vive, plus la concentration en cet élément de la solution est élevée. On cherche à savoir quelle est l'absorbance à chaque valeur de la longueur d'onde. On utilise donc un système de type monochromateur pour fixer la longueur d'onde (λ_{max}) et un photomultiplicateur vient enregistrer les absorbances correspondantes. Le faisceau est dédoublé, d'où l'une traverse la cuve et l'autre sert de référence (passe à travers une cuve de solvant). Le domaine du spectre s'étend environ de 180 à 1100 nm. Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, traverse une épaisseur d'une solution d'un corps à analyser une partie est absorbée par la solution. La loi de BEER-LAMBERT s'écrit sous forme :

$$D = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (4.2)$$

D : Densité optique, cette valeur caractérise le degré de diminution de la lumière au moment de son passage à travers la solution.

ϵ : Constante de proportionnalité, elle est appelée coefficient d'extinction molaire, cette valeur est une constante qui dépend de la nature de la substance absorbante et de la longueur d'onde de la lumière.

l : Longueur de cellule exprimée en cm.

c : Concentration exprimée en mol/l.

Tous les corps en solution, même incolores absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc.

❖ Appareillage

Dans le but de déterminer les concentrations en éléments désirés, on a mesuré les absorbances UV visible à différentes longueurs d'ondes, à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type TECHCOMP-8500 à double faisceau, qui est muni également du logiciel « UV-vis » afin d'assurer la commande de l'appareil et les mesures. L'appareil est équipé de cuves de 1cm.

4.1.2.3.1. Dosage de P_2O_5 , Cd et Zn

1. Dosage de P_2O_5

✚ Principe

En milieu acide, les phosphates forment avec l'acide molybdique un complexe phosphomolybdique coloré en bleu dont l'absorbance suit la loi de BEER-LAMBERT. Ces complexes ont la propriété d'être réduits par une solution de chlorure stanneux ; ils sont alors transformés en bleu de molybdène. En mesurant l'intensité du bleu de molybdène, on détermine ensuite la concentration en P_2O_5 [54].

✚ Réactifs

Solution phosphomolybdique :

Dissoudre 25 g de molybdate d'ammonium (Panreac) dans 200 ml d'eau distillée (chauffé le mélange si c'est nécessaire).

Diluer 290 ml H_2SO_4 concentré, compléter à 750 ml d'eau distillée.

Laisser les deux solutions refroidir, puis ajouter la solution de molybdate d'ammonium prudemment. Compléter jusqu'à 1000 ml d'eau distillée.

Solution de chlorure stanneux :

Dissoudre 25 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans de l'acide chlorhydrique dilué (100 ml de HCl dans 900 ml d'eau distillée). Cette solution doit être mise à l'abri de la lumière.

✚ Établissement de la courbe d'étalonnage

-Préparer une solution mère de 5 ppm en phosphore.

-Introduire dans une série de fioles jaugées de 100 ml :

On ajoute à chaque étalon :

* 4 ml de solution molybdique ;

* 10 gouttes de solution de chlorure stanneux.

-Attendre 4 à 5 minutes, jusqu'à la stabilisation de la couleur bleu, puis lire les absorbances à la longueur d'onde 709 nm.

2. Dosage de Cd

✚ Principe

Le dosage du cadmium a été fait par spectrophotométrie, par extraction par la dithizone. C'est l'une des meilleures méthodes de séparation des traces. La dithizone de cadmium, rouge clair, est extraite à partir de pH 10, et encore en milieu de soude 2,5 M. La précision est médiocre, car le composé est peu stable à la lumière [55].

✚ Réactifs

Solution de dithizone :

-Dissoudre 200 mg de dithizone (PROLABO) dans 1000 ml de chloroforme (RECTAPUR).

-Prendre 50 ml de cette solution et dans une fiole jaugée de 1 l, compléter jusqu'à 1 l par le chloroforme.

Solution tartrique :

10 % (massique) de double tartrate de sodium et de potassium.

Solution de NaOH (FLUKA), 2,5 M.

✚ Établissement de la courbe d'étalonnage

-Préparer une solution mère de 10 ppm.

-Introduire dans une série d'ampoules à décanter de 100 ml :

On ajoute à chaque étalon :

*10 ml de la solution à dosée ;

*20 ml de NaOH ;

*5 ml de solution tartrique ;

*20 ml de la solution de dithizone.

- Agiter pendant 1 à 2 minutes, jusqu'à le dégagement de gaz et l'obtention de deux phases.
- Laisser décanter, puis reprendre la phase organique (phase inférieure) et lire les absorbances correspondantes à la longueur d'onde 528 nm.

3. Dosage de Zn

✚ Principe

Pour le dosage du zinc, nous avons utilisé également la méthode à la dithizone. Le zinc donne avec cette dernière en milieu faiblement acide un complexe coloré en violet, soluble dans le double tartrate de sodium et de potassium [56], et l'absorbance optique du complexe est de 519,80 nm.

✚ Réactifs

Les mêmes réactifs que dans le dosage du cadmium, mais cette fois on travaille dans un pH supérieur à 11 (varie entre 12 -12,5), le milieu de soude est de 5 M.

✚ Établissement de la courbe d'étalonnage

- Préparer une solution mère de 10 ppm.
- Introduire dans une série d'ampoules à décante de 100 ml la même chose que précédemment.

4.1.2.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un microscope dans le sens étymologique du terme, car il permet de voir des objets petits, invisibles à l'œil nu. Ce n'est pas un microscope classique avec formation d'une image stigmatique simultanée de tous les points de l'objet. Le principe de base du microscope électronique à balayage a été apporté à un système de balayage perfectionné et à la formation des images électroniques correspondantes. L'échantillon, balayé par la sonde électronique, émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. Il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. C'est une image de type télévision qui permet une grande souplesse dans le traitement des informations [52].

➤ Appareillage

L'examen microscopique est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque ESEM XC 30FEG qui permet un agrandissement jusqu'à 2000 fois, piloté par un ordinateur.

➤ Préparation des échantillons

Les échantillons qui subissent l'analyse par microscope électronique à balayage doivent être uniquement une poudre dont l'homogénéité et la taille des grains n'ont pas d'influence. C'est l'un des meilleurs avantages de cette analyse.

4.1.2.3.3. Analyse par fluorescence X (FX)

La spectrométrie de FX est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence des rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la FX. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. La FX, à pour avantage la détection des teneurs très faibles (de l'ordre de ppm).

➤ Appareillage

L'appareil utilisé est de marque Panalytical Philips Magix Pro., piloté par un ordinateur muni du logiciel « Magix Pro. » afin d'assurer la commande de l'appareil.

➤ Préparation des échantillons

Le minéral utilisé est finement broyé, est pressé sous la forme d'une pastille, avec ou sans liant, dont le liant utilisé est la cellulose microcristalline.

4.1.3. Résultats et discussion

4.1.3.1. Analyse granulométrique

Les résultats de l'analyse granulométrique peuvent être présentés de trois différentes façons :

En calculant le pourcentage massique de chaque fraction ;

En calculant le pourcentage cumulatif retenu sur chaque tamis ;

En calculant le pourcentage cumulatif passant de chaque tamis.

Les résultats sont donnés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Présentation des résultats de l'analyse granulométrique

Tranches granulométriques (mm)	Masse (g)	Pourcentage massique (%)	Cumulatif retenu (%)	Cumulatif passant (%)
+ 1,25	7,45	2,48	2,48	97,52
- 1,25 + 1,00	4,28	1,43	3,91	96,09
- 1,00 + 0,80	7,98	2,67	6,58	93,42
- 0,80 + 0,63	8,30	2,77	9,35	90,65
- 0,63 + 0,50	18,48	6,16	15,51	84,49
- 0,50 + 0,40	19,16	6,39	21,90	78,10
- 0,40 + 0,315	11,87	3,96	25,86	74,14
- 0,315 + 0,10	218,45	72,82	98,68	1,32
- 0,10 + 0,063	2,30	0,77	99,45	0,55
- 0,063	0,85	0,28	100,00	-

Pour fiabiliser notre analyse granulométrique, il faut comparer les deux valeurs du diamètre moyen (graphique et numérique).

En mesurant d_{moy} à partir du graphe on obtient $d_{moy} = 0,25$ mm.

En calculant d_{moy} à partir de l'équation 4.3, on trouve qu'il est égal à $d_{moy} = 0,22$ mm.

$$d_{moy} = \sum d_i m_i / \sum m_i \quad (4.3)$$

Les deux valeurs sont proches, on constate que notre analyse granulométrique est fiable.

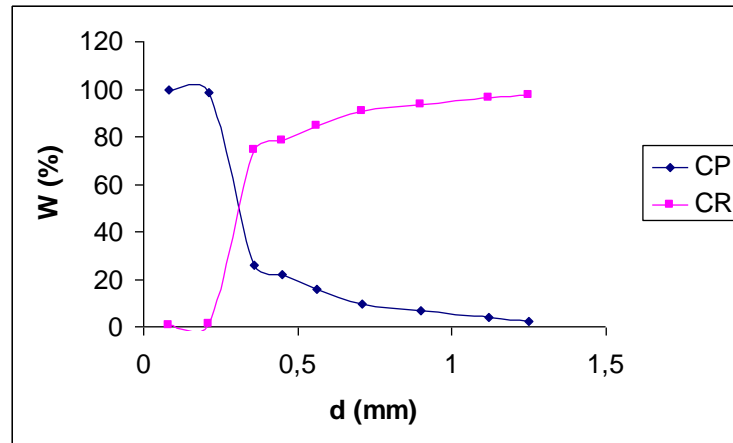


Figure 4.1. Analyse granulométrique

CP : Cumulatif Passant

CR : Cumulatif Retenu

4.1.3.2. La diffraction des rayons X

La figure 4.2 représente le diffractogramme du minerai tout-venant. Le spectre obtenu confirme l'identité présumée de ce produit, avec l'apparition des pics relatifs aux produits constitutifs habituels de ce minerai. Le minerai de Djebel Onk est constitué de trois espèces minérales distinctes : des particules de phosphate apatitiques à gangues carbonatée dolomitique et argilo-siliceuse.

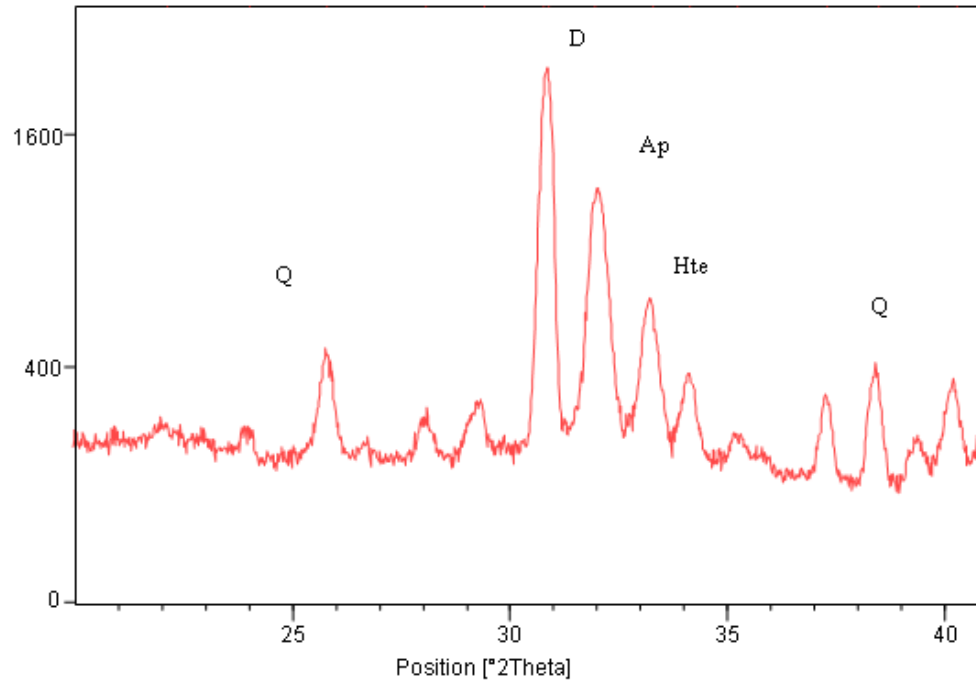


Figure 4.2. Spectre DRX du phosphate tout-venant

4.1.3.3. Analyse chimique

1. Analyse chimique par méthode de dosage

Les courbes d'étalonnages des éléments dosés sont données dans les figures 4.3-a, b et c.

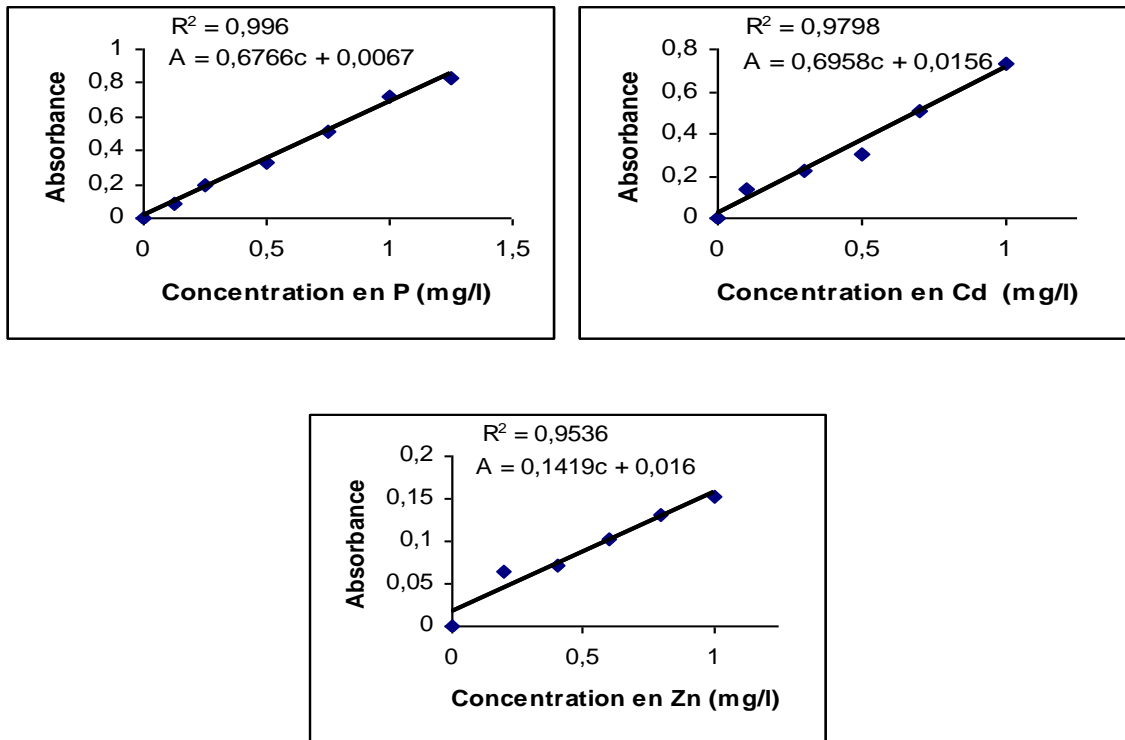


Figure 4.3-a, b et c : Courbes d'étalonnages de phosphore, cadmium et de zinc

Le tableau 4.2 donne le classement granulométrique du minerai de phosphate tout-venant, par analyse chimique dans les tranches granulométriques.

Tableau.4.2. Classement granulométrique du minerai de phosphate tout-venant et analyse de P_2O_5 , Cd et Zn.

Tranches granulométriques (mm)	P_2O_5 (%)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
+ 1,25	25,42	44,07	903,70
- 1,25 + 1,00	20,49	30,10	666,50
- 1,00 + 0,80	14,54	32,50	598,70
- 0,80 + 0,63	15,45	33,65	557,70
- 0,63 + 0,50	18,89	39,15	587,90
- 0,50 + 0,40	23,93	22,95	510,00
- 0,40 + 0,315	23,90	25,10	569,80
- 0,315 + 0,10	28,62	27,55	621,50
- 0,10 + 0,063	16,03	31,55	616,10
- 0,063	17,98	125,60	1451,60

L'examen des résultats d'analyse tabulés ci-dessus, montre bien que le phosphate étudié n'est pas riche en P_2O_5 (une moyenne de 20,52 %). D'autre part, il apparaît que l'ensemble des tranches granulométriques sont impures vis-à-vis du Cd et du Zn qui atteints respectivement 42,71 et 708,35 ppm, des valeurs qui ne répondent pas aux exigences du marché. Par ailleurs, on remarque que la fraction la plus fine (fraction inférieure à 0,063 mm) est pauvre en P_2O_5 et très riche en cadmium et en zinc.

En traçant les courbes donnant l'évolution de P_2O_5 en fonction de Cd-Zn et l'évolution de Cd en fonction de Zn (figure 4.4-a, b et c), on constate qu'il n'y a pas une relation entre P_2O_5 et le couple Cd-Zn (nuage de points), mais elle existe entre le couple Cd-Zn. Dans ce cas, on peut en déduire que le couple Cd-Zn n'est pas lié à l'apatite, mais ils sont liés entre eux.

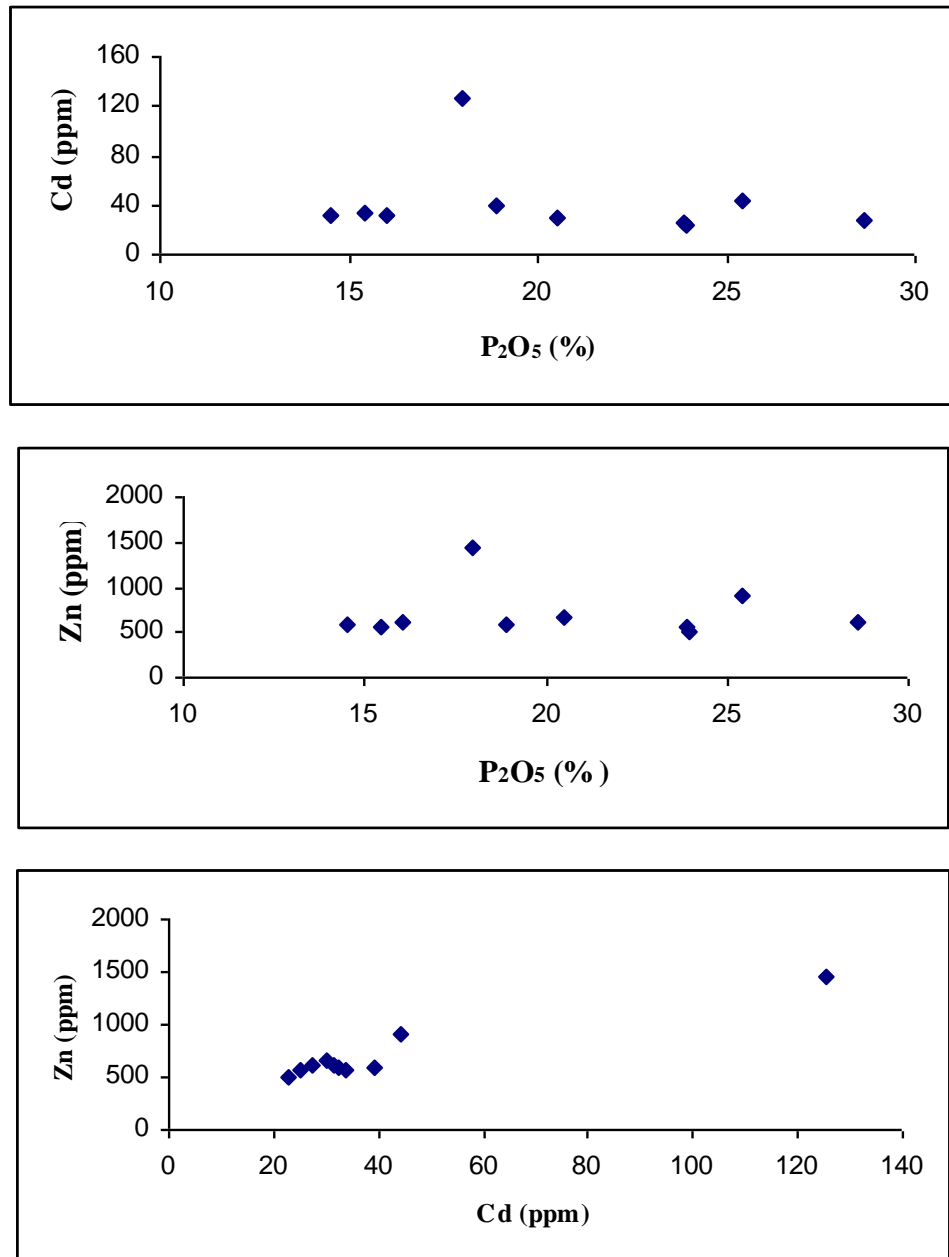


Figure 4.4-a, b et c : Courbes des relations entre P_2O_5 , Cd et Zn

2. Analyse par microscope électronique à balayage

Les résultats d'analyse chimique par MEB du minerai tout-venant ont donné les résultats suivants (tableau 4.3 et figure 4.5) :

Tableau 4.3. Analyse chimique du phosphate tout-venant par MEB

Éléments	Pourcentage en poids
Ca	23,07
O	56,41
Fe	0,83
Zn	0,71
Mg	2,70
Al	1,78
Si	4,48
P	10,01

L'examen des résultats d'analyse par MEB (tableau 4.3), donne une valeur de 23,03 % en P_2O_5 , un pourcentage en MgO est de 4,48 % (5 fois supérieur à la demande du marché qui est de 0,8 %), un rapport de CaO/P_2O_5 estimé à 1,40, qui répond à la valeur de qualité ($(CaO/P_2O_5) < 1,6$) et pour le zinc, sa valeur est beaucoup plus élevée que la valeur exigée.

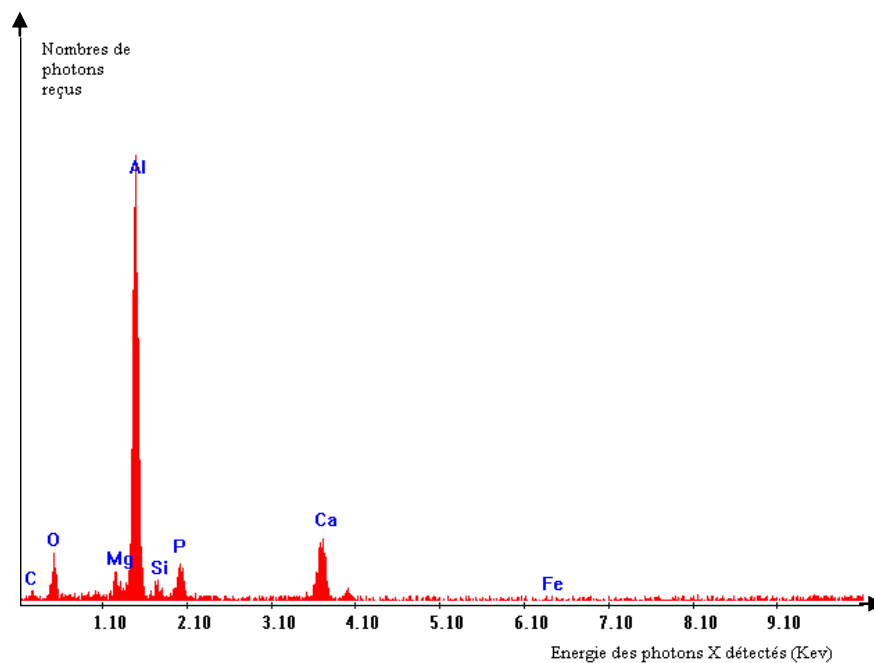
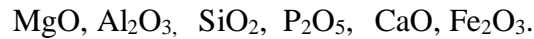


Figure 4.5. Spectre d'analyse par MEB

3. Analyse chimique par fluorescence X

La composition chimique donnée par analyse par FX est donnée dans le tableau 4.4, et les spectres qui représentent tous ces éléments (figure 4.6-a et b).

L'analyse chimique, effectuée en FX, sur le phosphate tout-venant a porté sur six éléments principaux qui sont :

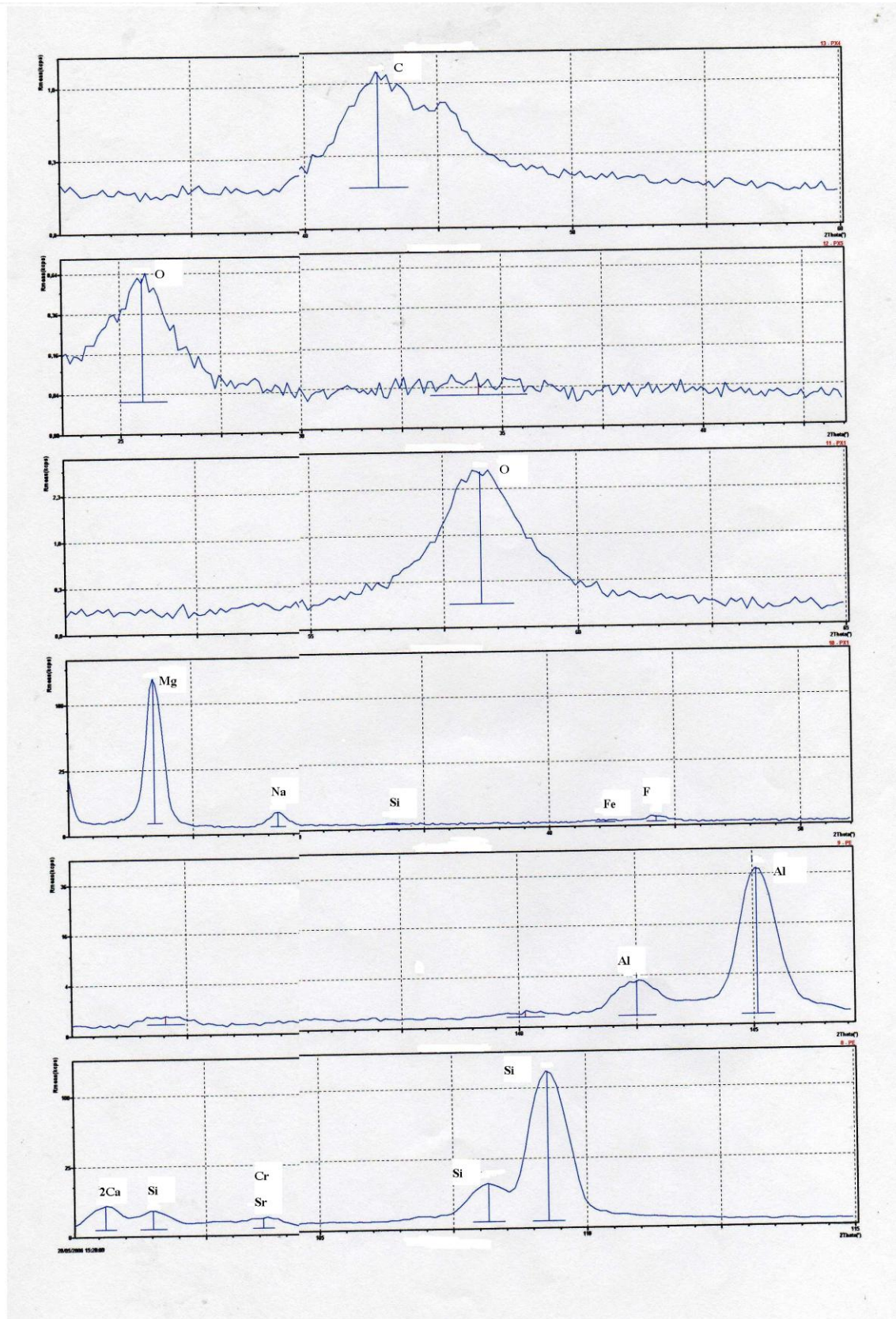


Nous observons aussi un fort pourcentage en SO_3 (1,457 % en poids) qui pourrait faire partie d'une endogangue sulfatée ou être substitué aux ions PO_4^{3-} ou se trouver sous les deux formes [19].

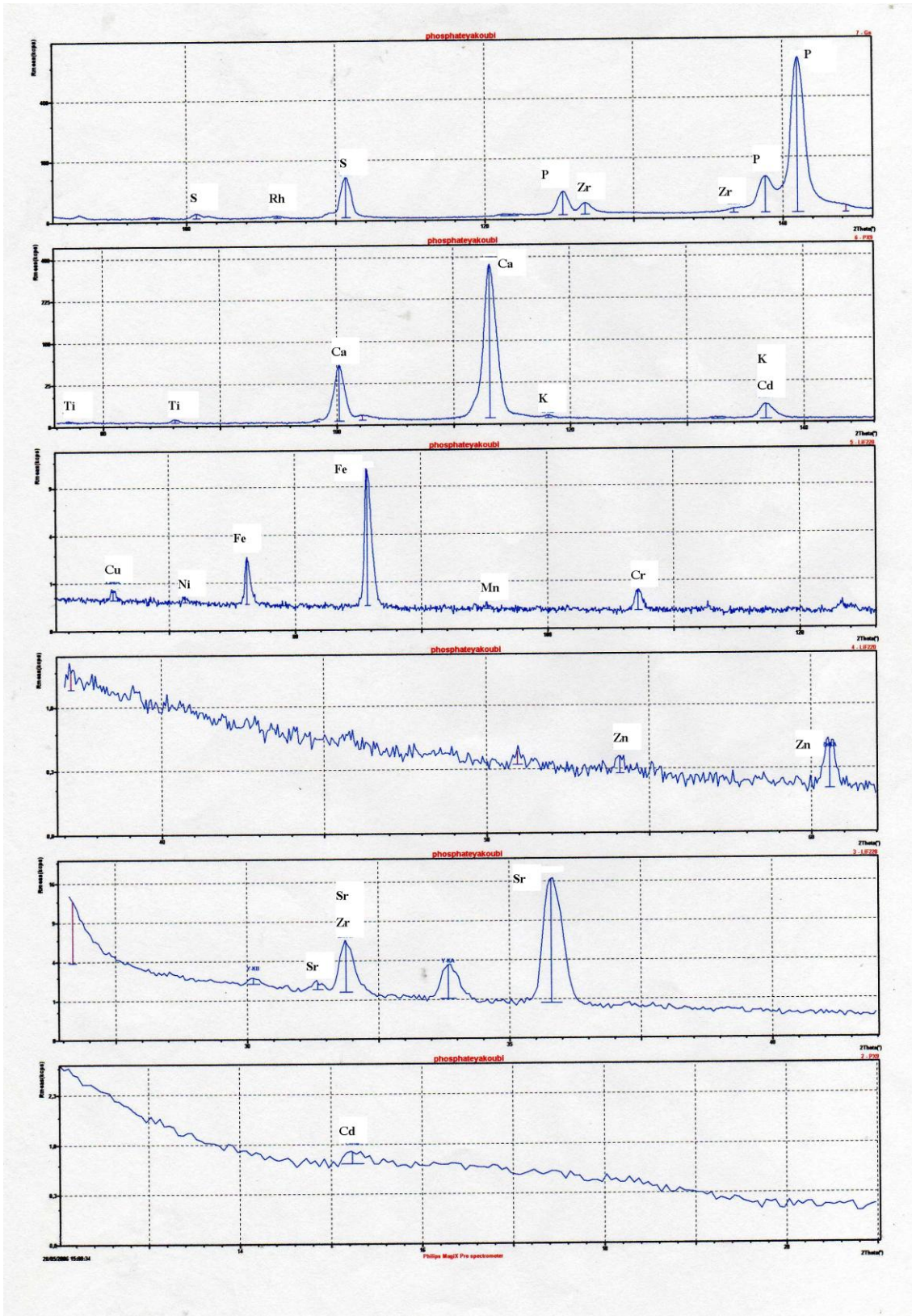
L'apparition du cadmium (60 ppm), représente une forte teneur et ne répond pas aux exigences du marché. Dans ce cas le rapport $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ est estimé à 3,50 et ne répond pas aussi à la valeur de qualité; pour le zinc, sa valeur est estimée à 104,50 beaucoup plus élevée que la valeur seuil.

Tableau 4.4. Analyse chimique du minerai tout-venant par FX

Éléments	Pourcentage en poids
Na ₂ O	0,251
MgO	5,529
Al ₂ O ₃	1,834
SiO ₂	7,406
P ₂ O ₅	13,385
SO ₃	1,457
K ₂ O	0,532
CaO	46,857
TiO ₂	0,111
Cr ₂ O ₃	0,080
MnO	0,012
Fe ₂ O ₃	1,232
CuO	0,014
SrO	0,171
Y ₂ O ₃	0,027
ZrO ₂	0,486
F	0,586
ZnO	130 ppm
NiO	80 ppm
Cd	60 ppm



Figures 4.6 -a : Spectres d analyses par FX



Figures 4.6 -b : Spectres d analyses par FX

4.2. Valorisation du minerai de phosphate

4.2.1. Introduction

Face à la contamination des sols et des aliments par les métaux lourds, les recherches se poursuivent en amont du problème afin d'optimiser un procédé de traitement de phosphate naturel aboutissant à la fabrication d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés de bonne qualité.

Le but de cette étude va donc être consacré précisément, à la valorisation d'un phosphate sédimentaire algérien à gangue argilo-siliceuse et dolomitique, qui consiste dans une première étape à accroître la teneur en P_2O_5 (75 % en BPL), et à éliminer les éléments stériles et nuisibles. Les spécifications de qualité des concentrés portent sur la teneur minimale en P_2O_5 (supérieure à 30 %), la teneur maximale en MgO (0,4 à 0,8 %), la valeur maximale du rapport CaO/ P_2O_5 (inférieure à 1,65), la teneur en Cd (inférieure à 20 ppm) et la teneur en Zn (inférieure à 7 ppm). En effet, dans le cadre d'un développement éventuel, la recherche d'un procédé plus approprié que les procédés actuellement utilisés (la calcination à des très hautes températures) apparaît comme indispensable pour répondre qualitativement et quantitativement aux exigences du marché national et international.

Dans cette deuxième partie de notre travail expérimental, on s'est consacré au traitement par fractionnement densimétrique, par calcination classique et par flottation à mousse.

4.2.2. Matériels et méthodes

4.2.2.1. Fractionnement densimétrique

La séparation densimétrique a été réalisée en faisant subir à la fraction la plus fine (la fraction inférieure à 0,063 mm) les opérations suivantes :

- Mettre l'échantillon de pulpe eau-minerai (20 % massique) dans des tubes à essai ;
- Faire subir les échantillons une force extérieure (force de centrifugation) ;
- Récupération des deux couches distinctes ; supérieure et inférieure ;
- Séchage en étuve durant une heure à 105 °C.

Nous avons suivi les deux couches par analyse chimique.

4.2.2.2. Traitement thermique

Le dispositif de calcination est constitué par un tube placé dans un four tubulaire chauffé à la température qui atteint 1300 °C. On met une petite quantité de minerai de phosphate tout-venant à traiter dans une nacelle en matériau réfractaire.

Nous avons fait subir un traitement de calcination à des températures comprises entre 700 °C et 1100 °C. Nous avons suivi l'ensemble des traitements par analyse chimique. La fraction que nous avons fait subir le traitement de calcination est la fraction comprise entre 0,63 et 0,50 mm, elle a été choisie, car elle contient une teneur relativement élevée en cadmium.

4.2.2.3. Traitement par flottation

Les essais de valorisation du phosphate brut par flottation inverse, seront axés sur la fraction (- 1,25 + 0,08 mm), issue par voie humide. Ce choix a été dicté par le fait que cette fraction comprend une teneur relativement élevée en P₂O₅ et en Cd, et c'est la fraction utilisée par le complexe de PHERPHOS.

1. Matériels de laboratoire utilisés

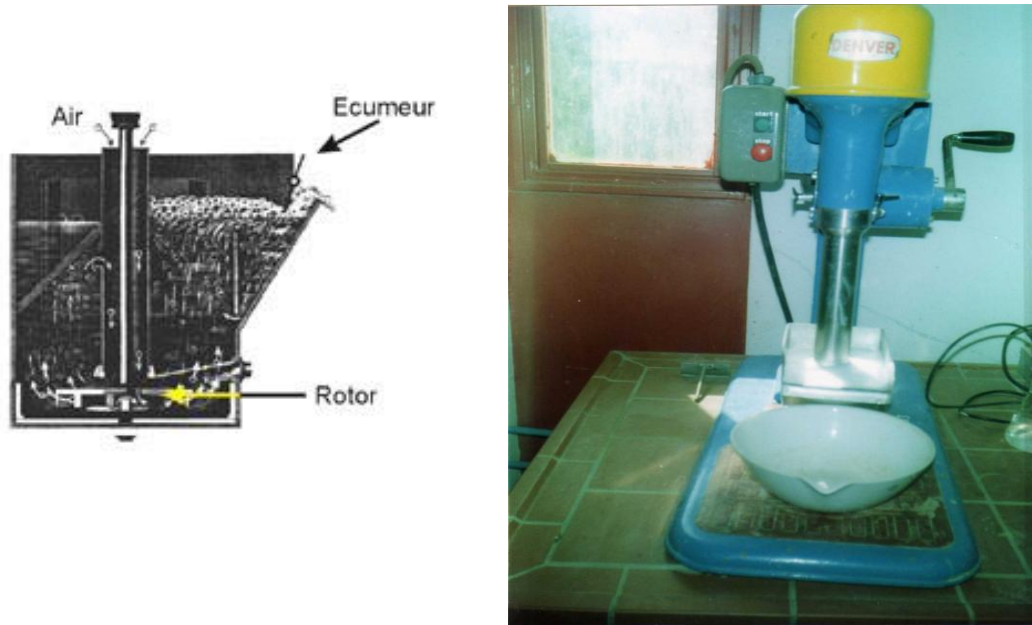
Les essais de flottation ont été assurés grâce à l'utilisation d'une cellule de flottation à mousse de type Denver D-12, muni d'un pH-mètre pour assurer la mesure du pH, et de capacité 1,5 l de pulpe. L'introduction de l'air, contrôlé par un manomètre et un débitmètre se faisant par la partie centrale de l'axe de rotation de la turbine dont la vitesse peut être réglable et visualisée par un compte tours.

2. Paramètres fixés pour l'ensemble des essais

- Poids d'échantillon à traiter : 100 g ;
- Vitesse de rotation de la turbine : 1000 tpm ;
- Débit d'aération en phase de flottation 5,41 d'air par minute ;
- Régulateur de pH : NaOH (6 N) ;
- L'activant : NaHCO₃ (0,1 M) est 1,1 l de volume ;
- Le premier collecteur : kérosène ;
- Le deuxième collecteur : ethylxanthate de potassium (PEX) ;
- Le temps de conditionnement avec les réactifs (pulpe + ajustement du pH + collecteur) a été maintenu à environ 3 minutes ;

- Le moussant : l'huile de pain (mélange d'alcools terpéniques) $C_{10}H_{17}OH$ (1 goutte).

Durant l'extraction des mousses, en phase de flottation, le niveau de la pulpe agitée dans la cellule est maintenu constant par un apport d'eau discontinu (voir figures 4.7).



Figures 4.7-a et b : Cellule de flottation utilisée

NB : Dans ce cas le déprimant n'a pas été utilisé, car dans ces conditions (pH basique), l'apatite ne flotte pas.

3. Méthodes de flottation utilisées

L'utilisation de kérosène et PEX comme collecteurs de sulfures de cadmium et de zinc [57], nous a conduit à étudier l'influence de trois autres facteurs :

Volume de collecteur ;

Influence du pH ;

Le temps de l'essai.

* Influence du collecteur

En faisant varier le volume de collecteur pour chaque essai, en maintenant le pH et le temps de l'essai constants.

* Influence du pH

En faisant varier le pH de 8 à 12, en maintenant le volume de collecteur et le temps constants.

* Influence du temps

De la même manière, en faisant varier le temps en maintenant le volume de collecteur et le pH constant.

4.2.3. Résultats et discussion

4.2.3.1. Fractionnement densimétrique

Les résultats du fractionnement densimétrique sont donnés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Evolution des teneurs en P₂O₅, Cd et Zn après fractionnement densimétrique.

Éléments	- 0,063 mm	Couche supérieur	Couche inférieur
P ₂ O ₅ (%)	17,98	19,46	26,10
Cd (ppm)	125,60	94,20	131,75
Zn (ppm)	1451,60	952,36	1461,30

Le cadmium et le zinc, ont été mise en évidence dans la fraction dense du minerai où des taux élevés en Cd et en Zn ont été détectés par analyse chimique.

En effet, le zinc de la sphalérite peut être partiellement substitué par le cadmium grâce à leurs électronégativités très proches, respectivement de 1,6 et 1,7, malgré la différence des rayons ioniques (Zn²⁺ 0,74 Å et Cd²⁺ 0,97 Å).

BEJISSI et al. [58], ont rapporté lors d'une étude menée sur le cadmium dans les phosphates tunisiens, que la moitié du Cd se trouve localisée dans la fraction dense du minerai, l'autre moitié se répartit entre les très fines inclusions de sulfure de Zn dans les grains de phosphate, la matière humique et/ou la structure apatitique. Il est connu que ZnS peut se cristalliser sous deux formes : la sphalérite (cubique) et la würtzite (hexagonale ou

rhomboédrique) avec un rapport S/Zn légèrement plus faible pour cette dernière d'après certains auteurs. Le sulfure de Cd existe quant à lui sous deux formes : un isomorphe de la sphalérite, la hawleyite et un isomorphe de la würtzite, la greenockite.

NOUNAH [2], avait déjà établi que la localisation des ions cadmium qui se substituent au calcium dépend de leur taille. Cependant, le cadmium possède un rayon ionique de 0,97 Å, sensiblement égal à celui du calcium qui est de 0,99 Å, quelle que soit sa teneur dans les apatites, le cadmium occupe simultanément les deux sites mais il préfère légèrement le site I s'ils agissent dans une fluorapatite.

4.2.3.2. Traitement thermique

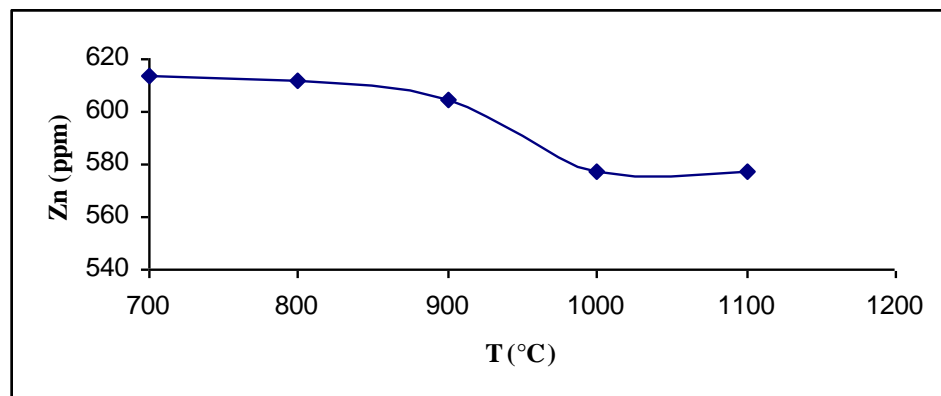
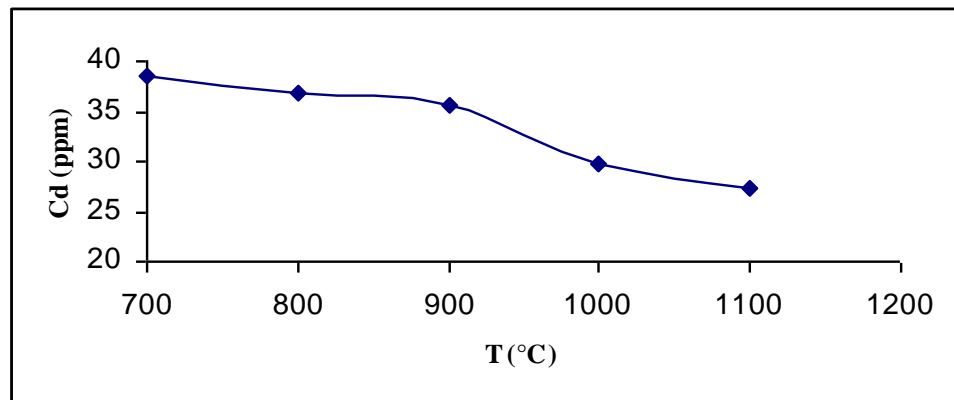
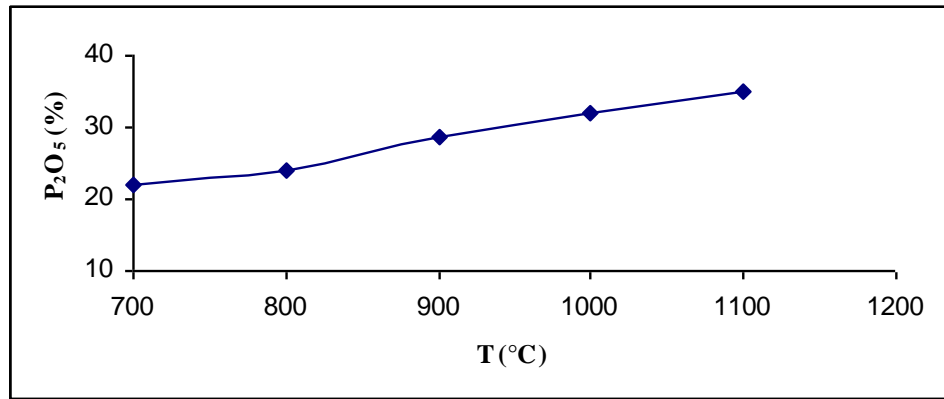
Le tableau 4.6 révèle les analyses chimiques de P₂O₅, Cd et Zn de la fraction choisie pour ce traitement.

Tableau 4.6 : Analyse granulométrique de la fraction choisie pour le traitement thermique

Tranches granulométriques (mm)	Pourcentage massique	P ₂ O ₅ (%)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
+ 0,63	10,27	20,30	28,03	705,60
- 0,63 + 0,50	5,30	18,89	39,15	701,75
- 0,50	84,28	22,03	31,63	591,00

Les résultats d'analyse représentés par les figures 4.8-a, b et c, traduisent la variation de P₂O₅, Cd et Zn en fonction de la température. Ils révèlent un enrichissement en P₂O₅, qui atteint les 35 % (76,47 % en PBL), une réduction faible en Cd (27 ppm) et pratiquement une réduction négligeable en Zn (577 ppm).

L'enrichissement en phosphate est le résultat de la dissociation des carbonates de l'exogangue et de l'endogangue correspondant à la décarbonatation endothermique de la dolomite et de la magnésite qui commence à une température de 650 °C et peut aller jusqu'à 800 °C, puis la calcite à une température de 900 °C [7, 19].



Figures 4.8-a, b et c : Courbes d'influence de température de traitement en une heure entre 700 °C et 1100 °C sur les teneurs en P₂O₅, Cd et Zn

Dans les figures b et c, il apparaît qu'entre 700 °C et 900 °C, la teneur en cadmium reste pratiquement constante, et cela est valable quelle que soit sa teneur. Entre 900 °C et 1100 °C, la teneur en cet élément diminue sensiblement avec la température, avec un taux

d'extraction qui ne dépasse pas les 30 %. Ceci est dû au fait que le fluore de cadmium dans les fluorapatites est beaucoup moins volatil [2], il possède à cette température une tension de vapeur voisine de 1mmHg et sa volatilisation dans ces conditions opératoires semble être difficile. La perte du cadmium observée pourrait être due en partie à une sublimation de cet élément.

D'après NOUNAH, la calcination de phosphate tout-venant contenant du cadmium à 1100 °C à l'air conduit à une diminution de la concentration de cet élément. Dans certains cas, l'élimination s'effectue sans destruction apparente du réseau. On peut alors envisager à haute température la formation d'une phase lacunaire en sites cationiques et en sites des tunnels.

Les résultats d'analyse chimique réalisés par MEB justifient nos résultats. Le tableau 4.7 donne les analyses quantitatives des éléments obtenus après traitement thermique.

Tableau 4.7 : Résultats d'analyse des concentrés de phosphates calcinés à 700, 800, 900, 1000 et 1100 °C

T (°C)	P ₂ O ₅ (%)	BPL (%)	MgO (%)	CaO (%)	CaO/ P ₂ O ₅
700	24,00	52,47	3,32	56,43	2,35
800	25,85	56,50	2,83	51,19	1,98
900	30,63	67,00	2,28	52,90	1,73
1000	33,12	72,37	3,40	53,48	1,61
1100	35,14	76,80	1,20	44,29	1,26

L'examen des résultats d'analyses par MEB tabulés ci-dessus, justifie les résultats trouvés par analyses chimiques. En effet, à une température de 1100 °C, P₂O₅ atteint une valeur de 35,14 % (76,80 % BPL). Le tableau 4.7, illustre également les résultats d'analyse du MgO et du CaO (en pourcentage) ainsi que les valeurs du rapport CaO/ P₂O₅ en fonction de la température de calcination. L'analyse du MgO vise à étudier leur influence et leur évolution lors du procédé de calcination, car dans les procédés de traitement de phosphate, le MgO constitue un handicap majeur. De sa part, le CaO est l'un des critères de qualité exigée dans la production et la commercialisation des concentrés phosphatés. Les résultats tabulés montrent que l'augmentation de la température conduit à une réduction en MgO et en CaO.

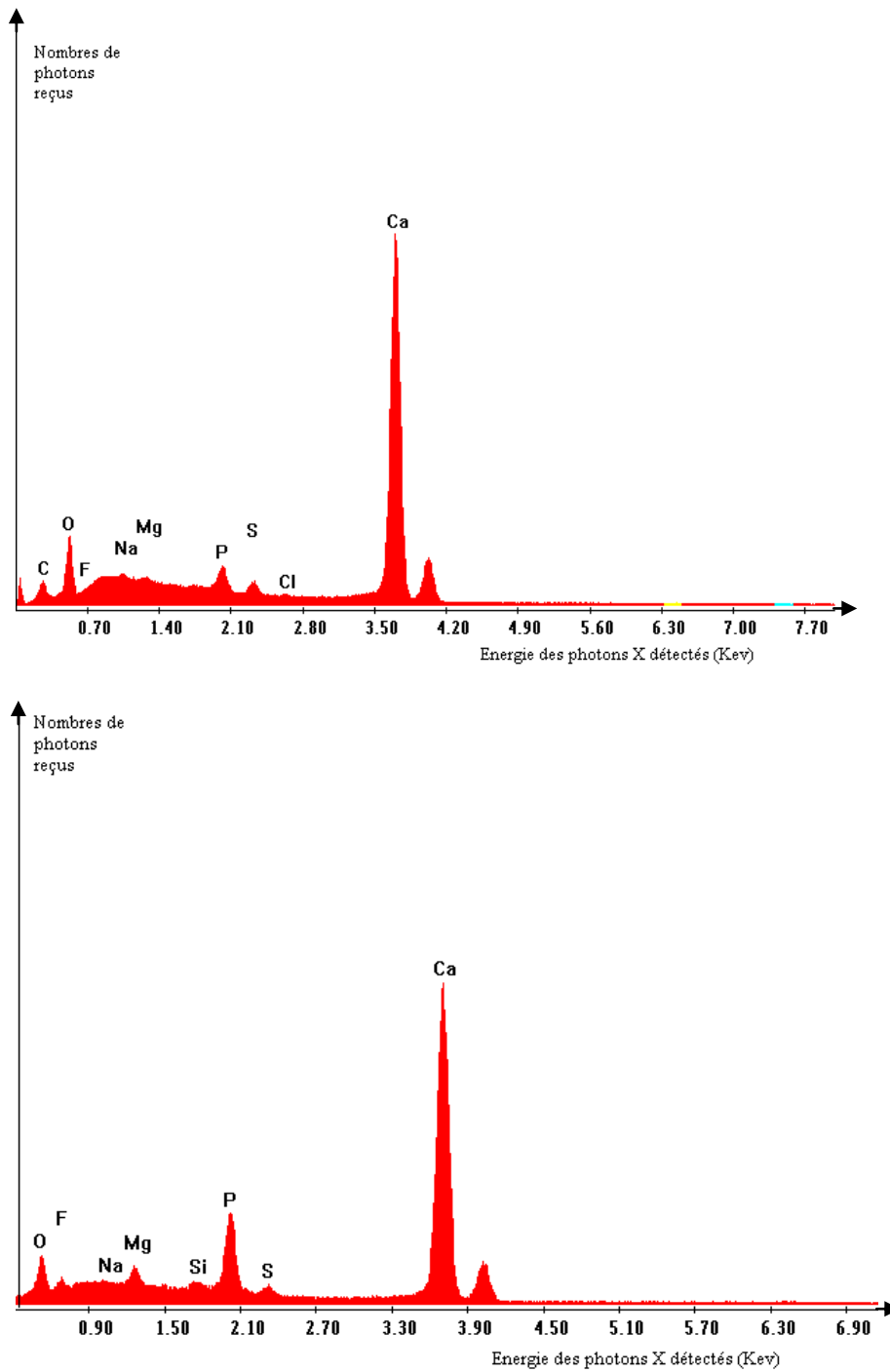


Figure 4.9-a et b : Spectres d analyses par microscopie électronique à balayage des concentrés de phosphates calcinés à 700 et 800 °C respectivement

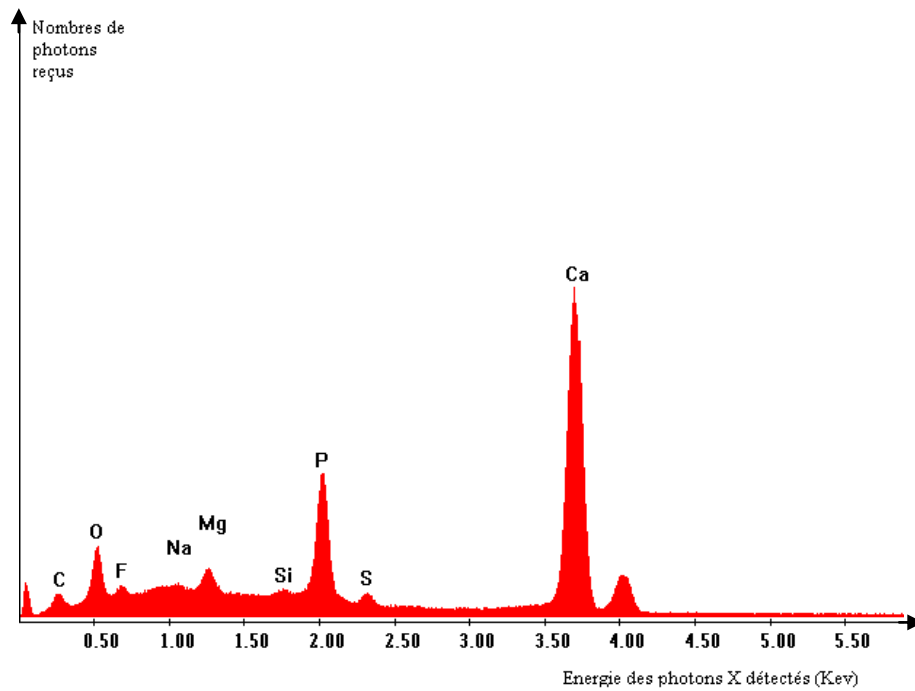
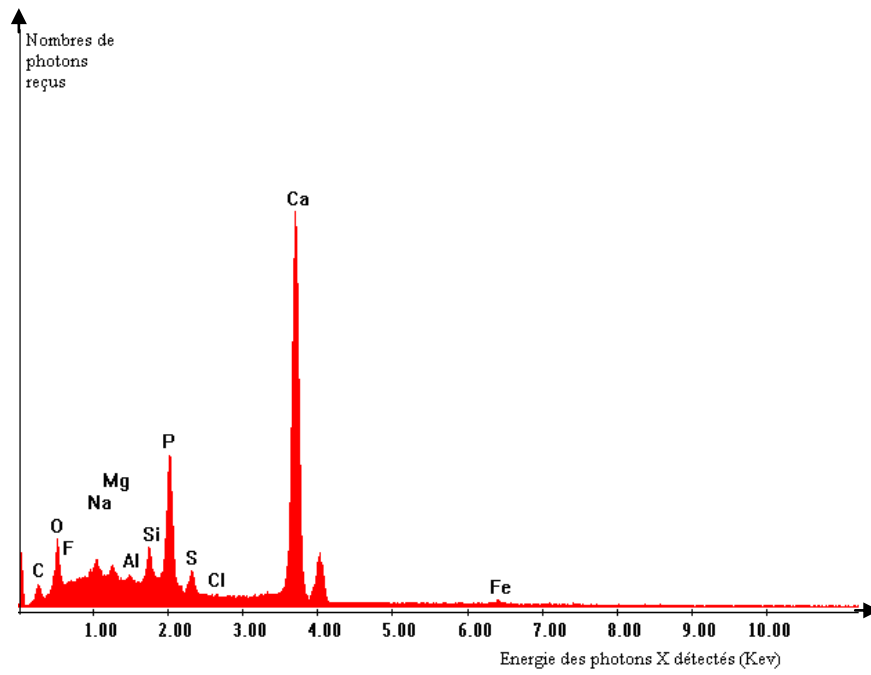


Figure 4.9-c et d : Spectres d'analyses par microscopie électronique à balayage des concentrés de phosphates calcinés à 900 et 1000 °C respectivement

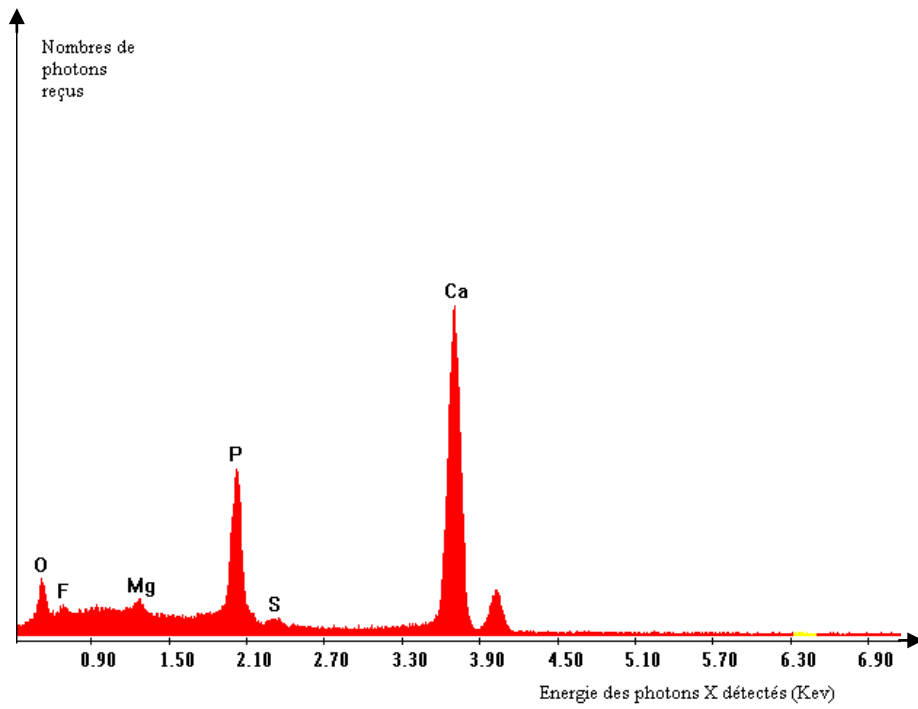


Figure 4.9-f : Spectre d analyse par microscopie électronique à balayage des concentrés de phosphates calcinés à 1100 °C

4.2.3.3. Traitement par flottation à mousse

Le tableau 4.8 révèle l'analyse granulométrique et les analyses chimiques de P_2O_5 , Cd et de Zn de la fraction choisie pour ce traitement.

Tableau 4.8 : Analyse granulométrique de la fraction choisie pour le traitement de flottation à mousse

Tranches granulométriques (mm)	Pourcentage massique	P_2O_5 (%)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
+ 1,25	2,47	25,42	44,07	903,70
- 1,25 + 0,08	94,82	23,46	42,51	769,23
- 0,08	2,70	15,98	74,18	1208,49

4.2.3.3.1. Influence de volumes de collecteurs sur les teneurs de P_2O_5 , Cd et Zn

➤ Cd et Zn

Les résultats d'analyse chimique représentés par les figures 4.10-a, b, c et d, qui traduisent la variation des teneurs de Cd et de Zn en fonction des volumes des collecteurs, révèlent un abaissement de ses teneurs. On constate que, plus le volume du collecteur augmente, la consommation en couple ion-collecteur augmente. On assiste donc à une disparition du xanthate de Cd-Zn et du kérosène de Cd-Zn, qui cependant, peut réapparaître pour de fortes concentrations en collecteurs.

Pour ce qui est du rendement, on observe que lorsqu'il s'agit du kérosène, son effet est supérieur à celui du PEX, ceci peut être justifié par le fait que le revêtement du collecteur le moins soluble (kérosène), donc le plus stable, donnant les meilleurs résultats en flottation [49]. Ce résultat observé, met en évidence la quantité nécessaire du collecteur qu'il faut utiliser pour créer une monocouche adsorbée, c'est-à-dire, l'adsorption du collecteur sur la surface du solide. En revanche, depuis quelques temps le kérosène occupe une place importante en tant que collecteur de sulfures métalliques à cause de la faible quantité utilisée lors des essais de flottation et de son prix de revient.

On constate que, l'augmentation du volume des collecteurs (kérosène, PEX) provoque une diminution des teneurs de Cd et Zn dans le minerai initial, comme nous avons arrêté à un volume de collecteurs ayant provoqué la diminution de la teneur en Cd inférieure à 20 ppm.

Le cadmium atteint les valeurs de 16,12 ppm pour 0,50 ml de kérosène, et 19,31 ppm pour 25 ml de PEX. En effet, pour les mêmes collecteurs, la concentration du zinc chute jusqu'à 170,22 ppm pour 0,50 ml de kérosène et jusqu'à 231,97 ppm pour le PEX.

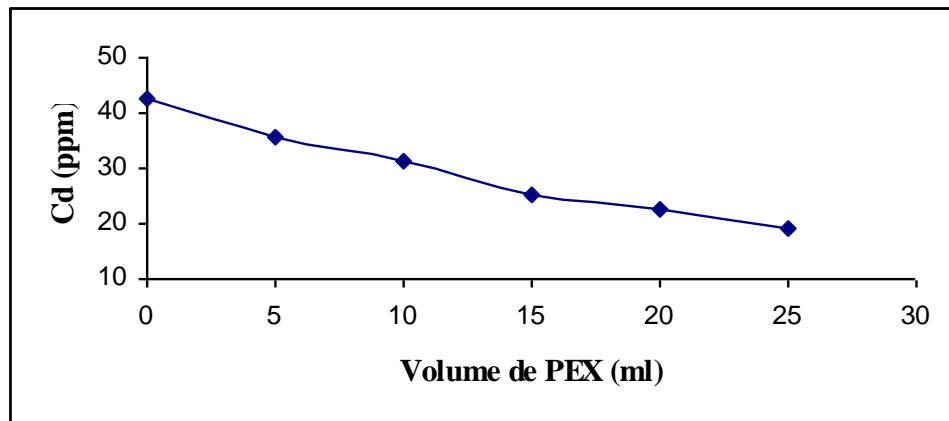
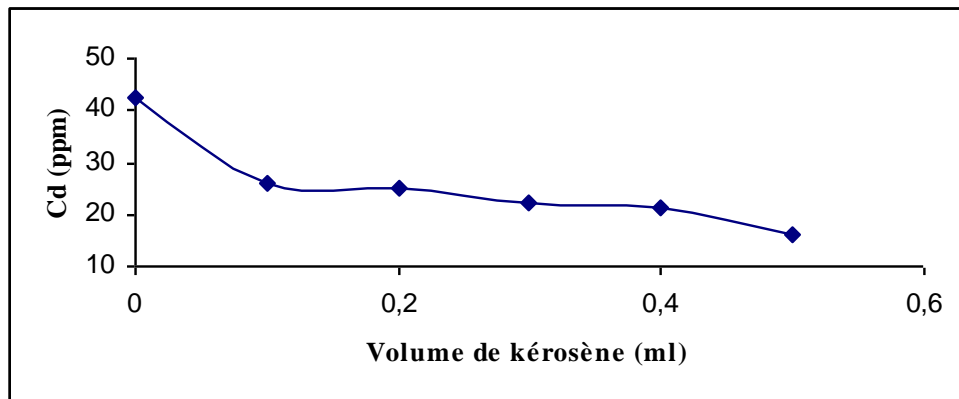


Figure 4.10-a et b : Courbes d'influence des volumes de collecteurs sur les teneurs en Cd

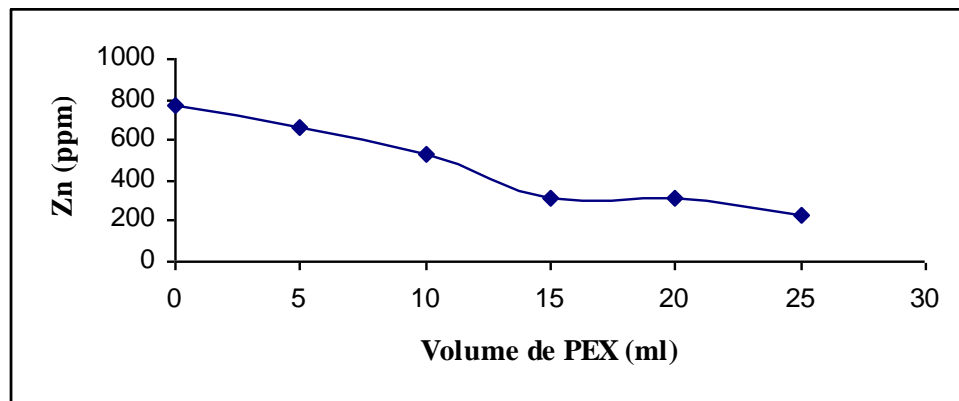
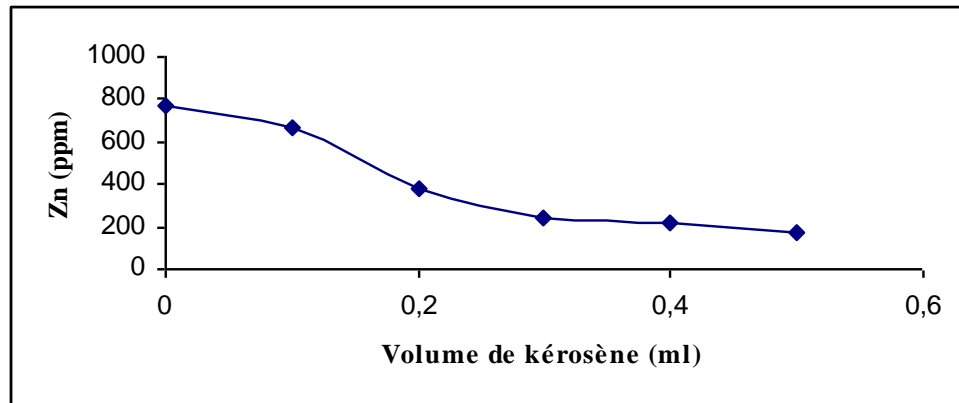


Figure 4.10-c et d : Courbes d'influence des volumes de collecteurs sur les teneurs en Zn

➤ P_2O_5

Pour l'ensemble des courbes d'effet de volumes de collecteurs, kérosène et PEX sur la teneur de P_2O_5 (figure 4.11-a et b), on remarque qu'elles sont toutes croissantes, ce qui laisse supposer qu'il y a un enrichissement croissant dans les concentrés non flottants en fonction de la croissance du volume. Lorsque les teneurs en cadmium et en zinc diminuent, les teneurs en P_2O_5 augmentent, ce qui laisse supposer que le couple Cd-Zn n'est pas lié à l'apatite (P_2O_5).

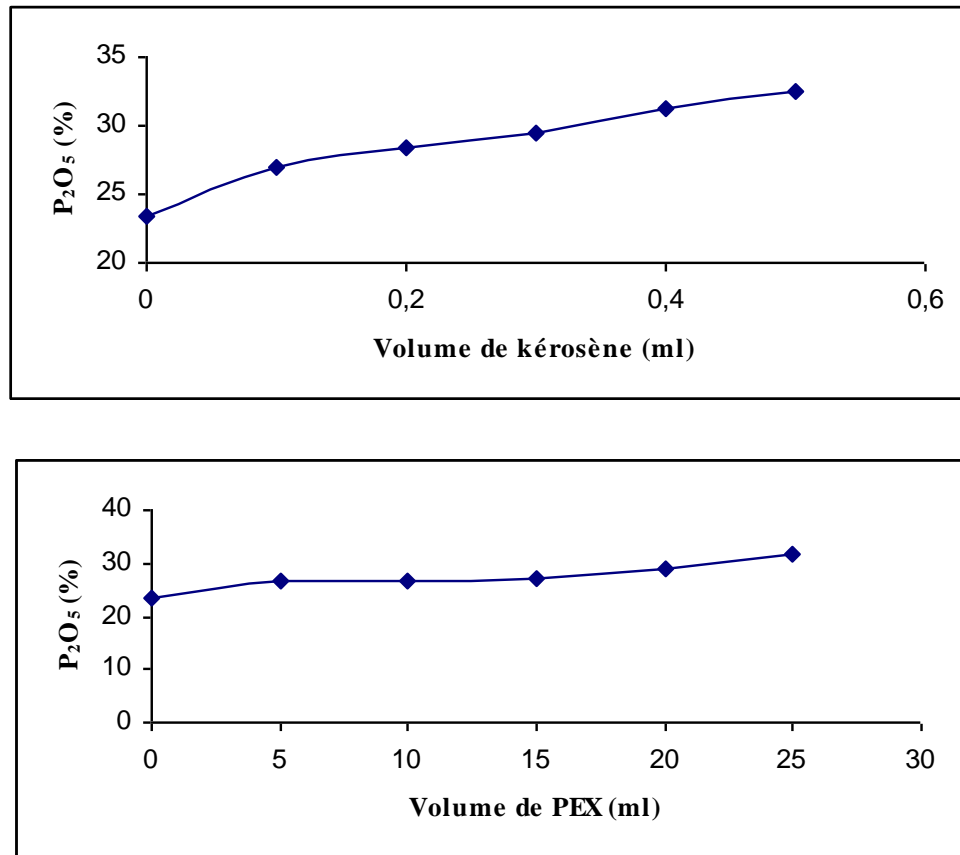


Figure 4.11-a et b : Courbes d'influence des volumes de collecteurs sur la teneur en P₂O₅

4.2.3.3.2. Influence du pH sur les teneurs de P₂O₅, Cd et de Zn

➤ Cd et Zn

L'examen des différentes courbes exprimant la variation du pH en fonction des teneurs de Cd et Zn (figures 4.12-a et b), il est clair que ces courbes présentent la même allure, ce qui permet de déduire que les interactions qui se manifestent entre les réactifs de la flottation influent de la même manière (particule-collecteur-moussant). Toutefois, il apparaît, qu'au pH fortement basique, on atteint le meilleur résultat.

EL-SHALL, et al. [59], ont montré en utilisant la méthode des plans d'expériences que le pH du milieu est de loin le paramètre le plus important.

Le pH influe sur le potentiel zêta, il peut modifier le signe de la charge des complexes qui forment l'ion à flotter et/ou le nombre des charges que portent ces complexes, dans ce cas la variation de celui-ci vers le milieu basique favorise le rendement de la flottation. Dans le cas où l'on favorise le milieu acide, on risque d'inhiber la flottation et les

composés métal-collecteur risquent d'être détruits. On aura dans ce cas une oxydation préalable du sulfure de métal, due fortement à l'oxydation conditionnée par les valeurs élevées du pH (pH supérieur à 9) [57]. Cette théorie tient compte du fait que la présence d'oxygène est nécessaire pour assurer l'adsorption des réactifs de type xanthate. Le mécanisme nécessiterait que la surface soit préalablement oxydée en oxysulfure, qui s'échangerait avec l'ion du collecteur pour donner un composé superficiel (dans la mousse) métal-collecteur.

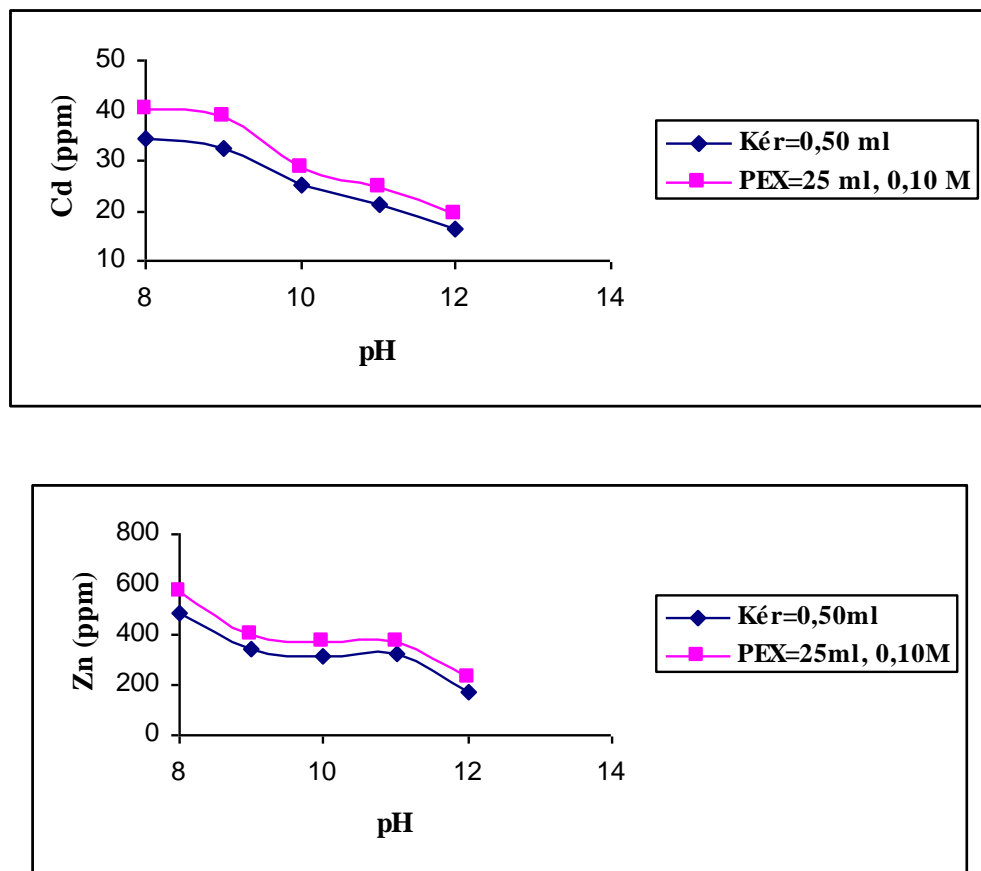


Figure 4.12-a et b : Courbes d'influence du pH sur les teneurs de Cd et Zn

➤ P₂O₅

Pour ce qui est de la variation du pH en fonction des teneurs en P₂O₅ (figure 4.13), il apparaît qu'à partir du pH 8 l'enrichissement atteint 30,50 %, à pH 11, l'enrichissement en utilisant le kérosène est médiocre (il ne dépasse pas 30,73 %). A pH 12, son pourcentage atteint 32,57 % (71,16 % en BPL). En utilisant le PEX, à partir de pH 8 sa teneur atteint 28,47 %, et elle croît progressivement jusqu'au pH 11.

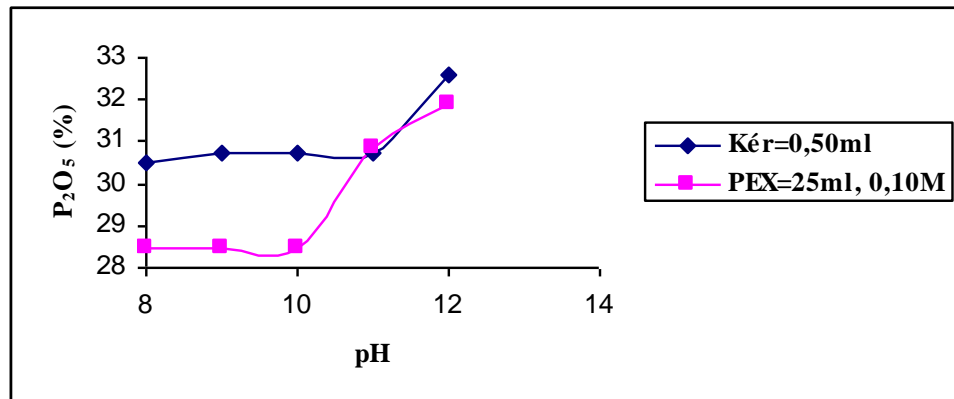


Figure 4.13 : Courbe d influence du pH sur la teneur de P_2O_5

4.2.3.3.3. Influence de la durée de traitement sur les teneurs de P_2O_5 , Cd et de Zn

➤ Cd et Zn

A l'observation des courbes d influence de la durée de traitement en fonction des teneurs en Cd et Zn en utilisant les deux collecteurs (figures 4.14-a et b), il est clair que ces courbes ont presque les mêmes allures, ce qui permet de déduire que les interactions des réactifs de flottation qui se manifestent, influent de la même manière sur l'extraction de ces métaux. On remarque qu'au bout de 6 minutes, le cadmium a baissé presque de la moitié (il atteint 21,67 ppm et 22,12 ppm, respectivement pour le kérosène et le PEX). Au bout de 12 minutes il atteint 16,12 ppm en utilisant le kérosène, et 19,31 ppm au bout de 10 minutes en utilisant le PEX. La même chose pour le zinc, au bout de 6 minutes, la moitié de cet élément a été consommée (328,82 ppm en utilisant le kérosène et 330,76 ppm en travaillant avec le PEX). Au bout de 10 minutes il atteint 170,22 ppm et 231,97 ppm en utilisant le kérosène et le PEX comme collecteurs respectivement. A partir de ces résultats, on peut en déduire, qu'il faut travailler en un temps suffisant pour accomplir toutes les interactions possibles entre les réactifs de la flottation.

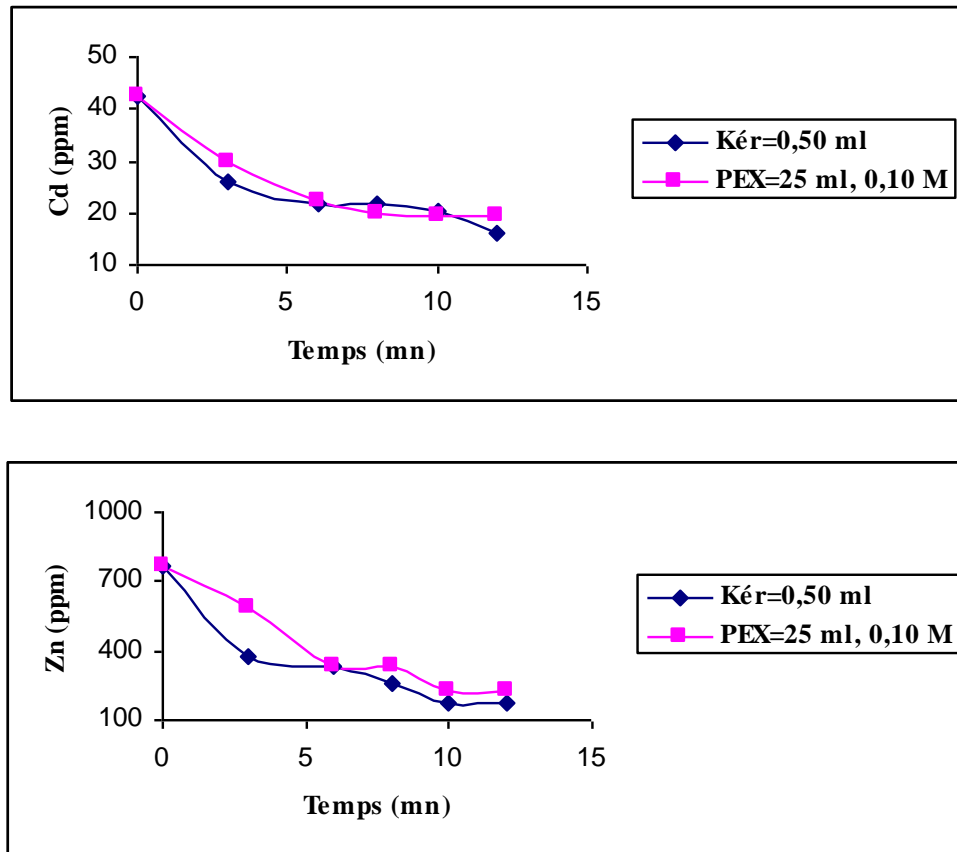


Figure 4.14-a et b : Courbes d influence de la durée de traitement sur les teneurs de Cd et de Zn

➤ P_2O_5

Pour ce qui est de la variation de la durée de traitement sur la teneur en P_2O_5 (figure 4.15), il apparaît un enrichissement en cet élément qui commence au bout de 3 minutes, et croît progressivement jusqu'à ce qu'il atteigne 32,57 % durant un essai de 12 minutes en utilisant le kérosène comme collecteur, et 31,92 % durant un essai de 10 minutes pour le PEX.

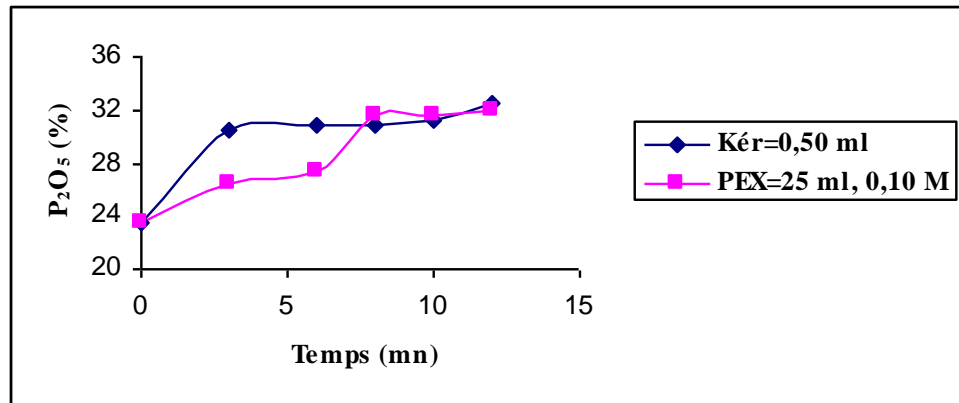


Figure 4.15 : Courbe d influence de la durée de traitement sur la teneur en P_2O_5

Les résultats d analyse chimique réalisés par MEB justifient nos résultats. Le tableau 4.9 donne les analyses quantitatives des éléments obtenus après traitement par flottation, en utilisant le kérosène et le PEX comme collecteurs.

Tableau 4.9. Résultats des teneurs d éléments après traitement en utilisant comme collecteurs le kérosène (concentré 1) et PEX (concentré 2)

Concentré 1		Concentré 2	
Eléments	Pourcentage	Eléments	Pourcentage
C	9,94	C	7,48
O	36,43	O	44,56
Mg	0,80	Mg	0,47
Al	1,17	Al	3,56
Si	1,42	Si	3,73
P	14,12	P	11,14
S	1,20	S	0,69
Ca	34,41	Ca	27,56
Fe	0,51	Fe	0,80

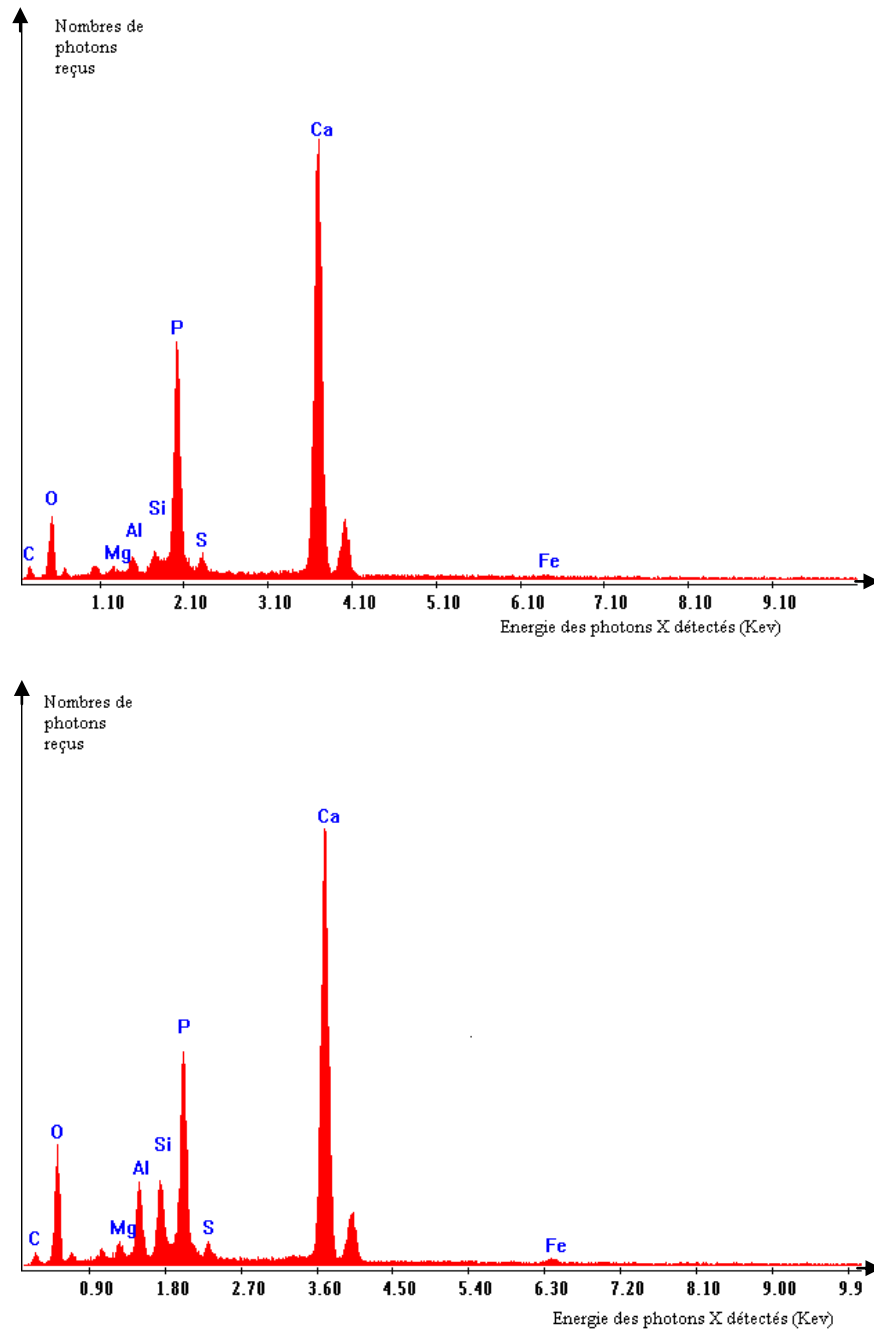


Figure 4. 16-a et b : Spectres d analyses par microscopie électronique à balayage des concentrés de minerai de phosphate après traitement en utilisant comme collecteurs le kérosène et le PEX

L'examen des résultats d'analyse par MEB (tableau 4.9), donne les valeurs de 32,47 % en P_2O_5 (71 % en BPL), un pourcentage en MgO est estimé à 1,32 %, et un rapport de CaO/ P_2O_5 estimé à 1,47 en utilisant le kérosène comme collecteur, et 25,62 % en P_2O_5 , un pourcentage en MgO est de 0,77 % (valeur inférieure à la demande du marché), et un

rapport de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ est estimé à 1,49 (un rapport qui répond à la valeur de qualité), en utilisant le PEX comme collecteur. En ce qui concerne les autres éléments, la plus part ont flotté partiellement.

Un double essai de flottation inverse des carbonates (dolomite) puis du cadmium-zinc a été effectué dans les conditions suivantes :

- pH est de 5,5 ;
- L'ajustement du pH a été fait par l'acide phosphorique ;
- Le collecteur est l'acideoléique, 2 g/kg phosphate ;
- Le moussant est le silicate de sodium, 0,25 g/kg phosphate [60].

Les résultats de cet essai sont donnés dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Essai de flottation des carbonates

P_2O_5 (%)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
36,37	12,46	128,57

Les résultats d'analyse chimique réalisés par MEB justifient nos résultats. Le tableau 4.11 donne les analyses quantitatives des éléments obtenus après traitement par flottation, en utilisant le kérosène.

Tableau 4.11 : Résultats des teneurs d'éléments après traitement par l'essai de flottation des carbonates et cadmium-zinc

Eléments	Pourcentage
O	41,31
F	6,22
Na	3,14
Mg	0,90
Al	0,49
Si	1,55
P	14,90
S	1,29
Ca	29,98
Fe	0,27

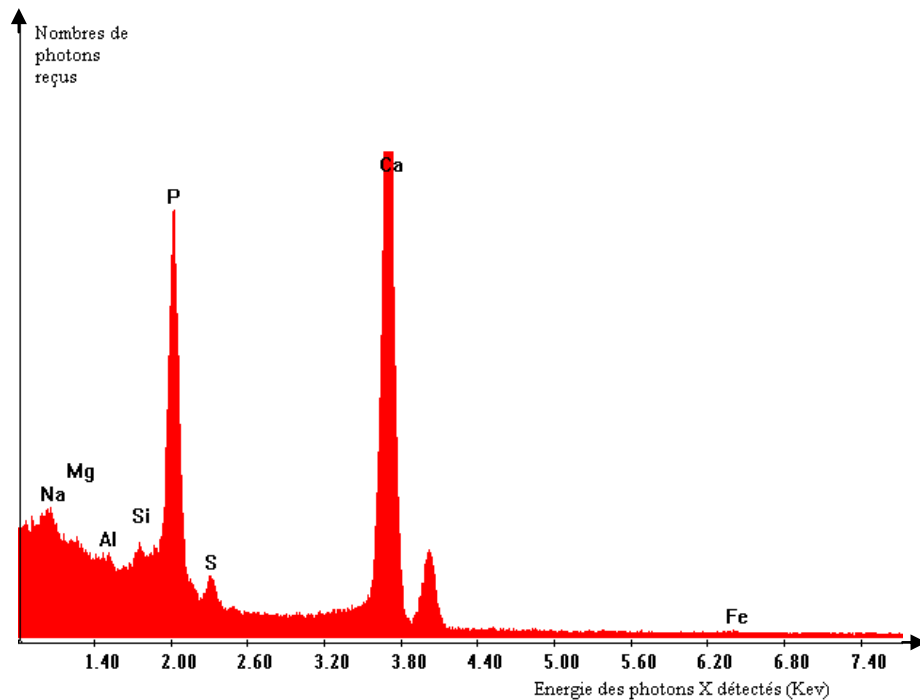


Figure 4. 17 : Spectre d analyse par microscopie électronique à balayage du concentré de minerais de phosphate après double traitement par flottation des carbonates et de Cd-Zn

L'examen des résultats d'analyse par MEB (tableau 4.11), donne les valeurs de 34,27 % en P_2O_5 (75 % en BPL), un pourcentage en MgO est estimé à 1,48 %, et un rapport de CaO/P_2O_5 estimé à 1,13. L'essai de la flottation des carbonates nous a ramené à des résultats très satisfaisants.

4. 2. 4. Conclusion

À l'issue des expérimentations entreprises dans cette partie de notre travail consacré aux traitements thermiques et traitements par flottation à mousse, dont le but était de réduire le taux de cadmium et de zinc et pour son enrichissement en phosphate, il ressort que :

- La calcination classique est un procédé lent et très coûteux et qui n'aboutit pas à un résultat satisfaisant (P_2O_5 atteint les 35 %, en Cd 27 ppm et en Zn 576 ppm).
- Le pouvoir collecteur augmente avec l'augmentation de sa concentration dans la pulpe et dépend du type de collecteur, c'est-à-dire, le moins soluble, donc le plus stable, donnant les meilleurs résultats en flottation.
- Le pH du milieu est le paramètre le plus important, car il influe sur le potentiel zêta et la variation de celui-ci peut favoriser ou inhiber le rendement de flottation.
- Le temps nécessaire pour un essai de flottation dans de bonnes conditions de pH,

type de collecteur, est de quelques dizaines de minutes (l'épuisement de la mousse).

- L'enrichissement en P_2O_5 est lié à la flottation des ions Cd-Zn, ce qui laisse supposer que ces deux métaux ne sont pas liés à l'apatite (P_2O_5).
- La quantité restante de zinc après traitement par flottation, (ne répond pas aux exigences du marché) est probablement la quantité sous forme d'oxyde qui a été détectée par FX et qui n'a pas flotté, car les oxydes flottent à l'aide des amines comme collecteurs.
- En ce qui concerne les autres éléments ou cristaux appartenant au phosphate tout-venant, on remarque que tout a été réduit (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 et Fe_2O_3) ce qui laisse supposer que le couple Cd-Zn est lié à l'un de ces cristaux.
- La décarbonatation par flottation des minerais de phosphates, donne des résultats très satisfaisants et permet de réduire les émissions de CO_2 de 80 à 85 % de celles produites par calcination.

Tous ces résultats mettent en évidence un schéma qui décrit la valorisation après broyage et dépoussiérage par traitement de flottation à mousse.

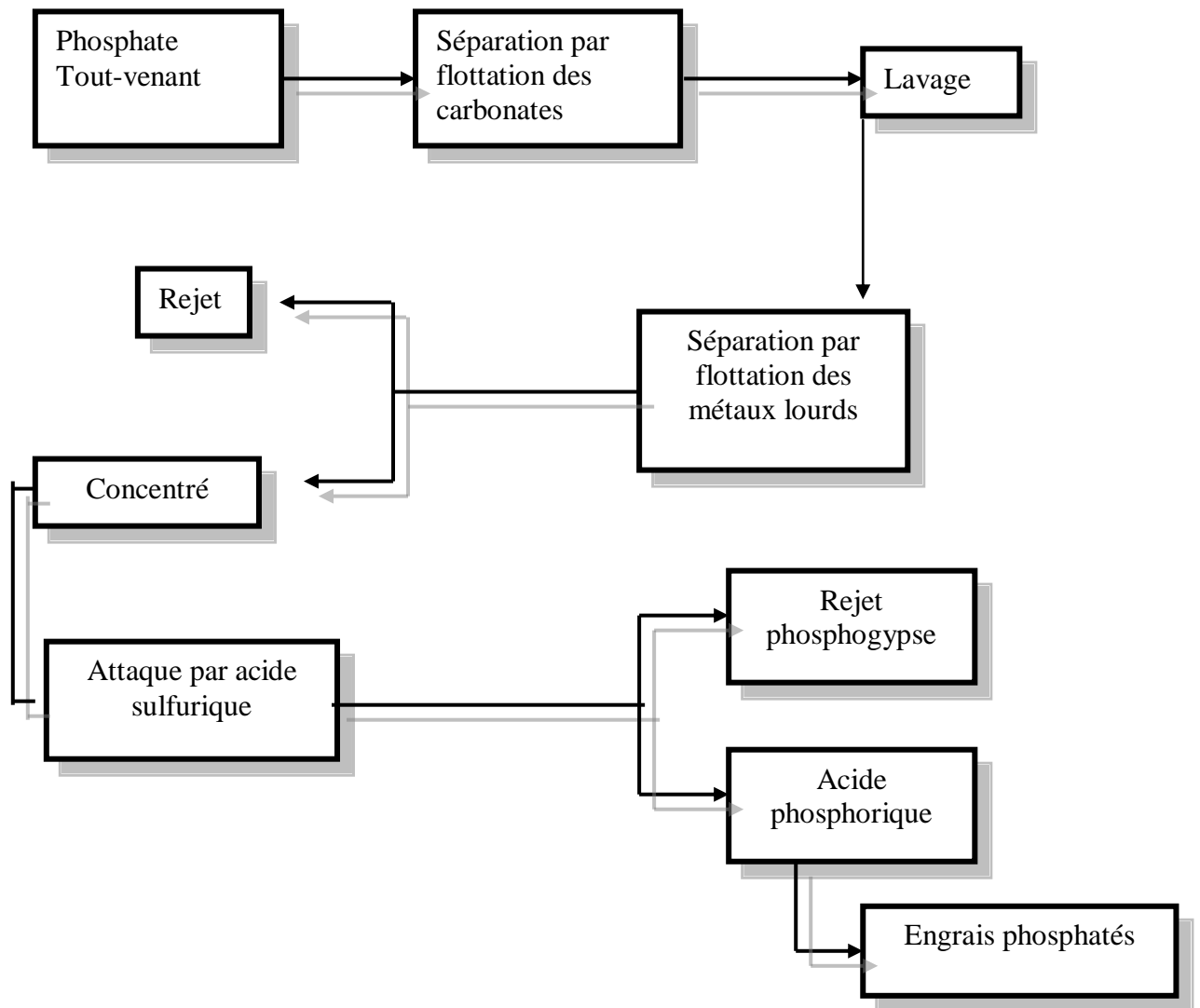


Figure 4.18 : Schéma de valorisation de minerai de phosphate

CONCLUSION

Le but de ce travail était de valoriser le phosphate tout-venant sédimentaire algérien à gangue argilo-siliceuse et dolomitique contenant de très nombreux éléments métalliques à l'état de traces. Vu l'intérêt des phosphates, dont plus de 80 pour cent de la production mondiale est utilisée par l'agriculture, tient en fait que toutes les plantes, cultivées ou non, ont un besoin incontournable de phosphore pour leur croissance et leur existence. Comme il n'y a aucun produit de substitution, les phosphates se révèlent être indispensables à la vie du monde végétal.

En effet, si on prend en compte l'importance de la quantité annuelle de minerais traités (140 M t/an). Pour l'industrie des engrais, la récupération de certains éléments valorisables deviennent très intéressants et l'élimination d'autres éléments nocifs devient également indispensable.

La valorisation des minerais phosphatés consiste à accroître la teneur en phosphate (apatite) et à éliminer les éléments stériles et nuisibles. En effet, dans le cadre d'un développement éventuel, la recherche de procédé plus approprié que les procédés actuellement utilisés (calcination) apparaît indispensable pour répondre qualitativement et quantitativement aux exigences du marché national et international.

Les résultats et les observations recueillis au cours de ce travail sont :

- Des procédés physiques (broyage, concentration gravimétrique, lavage à l'eau) sont nécessaires à fin d'enrichir par séparation du tout ou d'une partie de la gangue.
- Le minerai de phosphate tout-venant de Djebel Onk est caractérisé par une teneur moyenne en P_2O_5 et par ces teneurs élevées en métaux lourds surtout le cadmium et le zinc.

- Le cadmium est lié au zinc, par contre ils ne sont pas liés à l'apatite.
- Il apparaît qu'au traitement thermique (calcination classique), le taux d'extraction du cadmium à 1100 °C est faible et beaucoup plus faible dans le cas du zinc, bien que le résultat pour le phosphate est très satisfaisant. Cependant un ensemble de facteurs importants tels que le prix de revient excessif, un rendement faible, la complexité, la lenteur du procédé, le dégagement de gaz nocifs et la fragilité du procédé, laisse orienter les réflexions vers le choix d'autres procédés.
- La flottation inverse des métaux aboutit à des résultats très satisfaisants ; qui répondent bien aux exigences du marché. Le cadmium a été réduit à des valeurs qui répondent aux qualités du marché, quant au zinc, sa teneur est restée relativement élevée, c'est probablement le zinc sous forme d'oxyde qui est resté dans le concentré traité. Pour cela il faut utiliser une flottation dite mixte, en flottant en même temps les sulfures en utilisant les xanthates ou le kérosène (qui est plus économique) et les oxydes en utilisant les amines.
- La flottation des carbonates est indispensable car elle aboutit à des résultats très prometteuses, d'autre part, elle permet de réduire les émissions de CO₂ produites lors de la calcination.

Pour ce qui est des sols cultivés qui sont contaminés par les ETM, plusieurs recherches ont été effectuées et se poursuivent dans ce domaine. Certains chercheurs proposent la « phytoremédiation », l'idée est simple, certaines plantes possèdent naturellement des propriétés accumulatrices des ETM, mais leur biomasse reste souvent limitée du fait de leurs toxicités cumulatives. Les autres traitent ces sols par les méthodes chimiques, en utilisant des produits de lixiviation tel que CaCl₂ qui ne détruit pas la structure du sol et les apatites qui représentent des très bon capteurs de métaux lourds [21, 37].

LISTE DES ABREVIATIONS ET INDICES

A (k, h)	Fonction efficace de HAMAKER
Ap	Apatite
BPL	Bone Phosphate of Lime
CEE	Communauté Economique Européenne
d	Diamètre de la particule
D	Dolomite
DAP	Di ammonium phosphate
DRX	Diffraction de rayon X
E (h)	Les interactions énergétiques de VAN DER WAALS
ETM	Élément en traces métallique
F_{vdw}	Force intermoléculaire de VAN DER WAALS
FX	Fluorescence X
g	Gravité (9.81m/s)
h	Distance de séparation entre la bulle et la particule
Hte	Hématite
K	Constante de DEBYE
MAP	Mono ammonium phosphate
MEB	Microscope électronique à balayage
NPK	Composé d'azote, de phosphate et de potassium
P_2O_5	Anhydride phosphorique
pH	Potentiel hydrogène
ppm	Partie par million
Q	Quartz
r	Distance d'inter centre entre la bulle et la particule
R_b	Rayon de la bulle
R_p	Rayon de la particule

S_s	Entropie superficielle
SSP	Phosphate super simple
TPL	Tricalcium Phosphate of Lime
TSP	Triple Super Phosphate
V_g	Vitesse de sédimentation
	Tension superficielle
i	Concentration superficielle

REFERENCES

1. Dulan, P., Techniques de l'Ingénieur, J6150-2.
2. Nounah A., "Les apatites calcocadmées : Introduction, localisation et extraction du cadmium", Thèse, Toulouse, France, (1992).
3. Haguenoer J.M. et Furon D., "Toxicologie et hygiène industrielle, les dérivés minéraux" Ed. Masson, (1988).
4. Cabanes, F., "Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore", thèse, Toulouse, France, (2006).
5. Sudhakara, R.M., Kumar, S., Babita, K., "Biosolubilization of poorly soluble rock phosphates by *Aspergillus tubingensis* and *Aspergillus Niger*", Bioresource Technology, V. 84, (2002), 187-189.
6. Duponnois, R., Colombert, A., Hien, V., Thioulouse, J., "The mycorrhizal fungus « *Glomus intraradices* » and rock phosphate amendment influence plant growth and microbial activity in the rhizosphere of *Acacia holosericea*", Soil Biology & Biochemistry, V. xx, (2005), 1-9.
7. Belmeskine, H., Khalaf, H., Kaemmerer, M., Audhuy, M., "Cadmium removal from phosphates of Djebel Onk by thermal treatments", Asia Journal of Chemistry, V. 17, (2005), 2105-2117.
8. Smirnov, V., "Géologie des minéraux utiles", Ed. Mir, Moscou (1988).
9. Gervy, R., "Les phosphates et l'agriculture. Problèmes de l'entreprise agricole", Ed. Masson, Paris (1977).
10. Vieillard, P., "Géochimie des phosphates", Ed. Masson, Paris (1978).
11. Comodi, P., Liu, Y., Zanazzi, P.F., Montagnoli, M., "Structural and vibrational behaviour of fluorapatite with pressure. Part I; in situ single crystal X-ray diffraction investigation", Phys Chem Minerals, V. 28, (2001), 219-224.
12. Lionel, C., "Incorporation du césium dans les phosphates de structure apatitique et rhabdophane", Thèse, Limoges, France, (2003).
13. Bertolus, M., De Franceschi, M., Techniques de l'Ingénieur, AF-6610.
14. Hidouri, M., Bouzouita, B., Aïssa, A., Debbadi, M., "Etude structurale des fluorapatites contenant du magnésium en substitution", C.R. Chimie, V. 7, (2004), 699-705.

15. Knox, A. S., Kaplan, D. I., Paller, M. H., "Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils", *Science of the Total Environment*, V. 357, (2006), 271-279.
16. BRGM, "Étude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk", Algérie, Mars, (1994).
17. Rapport FERPHOS, "Les phosphates Algériens", Entreprise National du Fer et du Phosphate, Complexe Minier de Djebel Onk, (1994), 69-72.
18. Chabou-Mostefaï, S., "Étude de la série phosphatée tertiaire du Djebel Onk (Algérie). Stratigraphie, pétrographie, minéralogie et géochimie", Thèse, Marseille, France, (1987).
19. Larouci, M., "Étude de la caractérisation et de la valorisation du minerai de phosphate sédimentaire du Djebel Onk, Algérie", Thèse, Orléans, France, (1988).
20. Maxson, P. A., Vonkema, G. H., "Les métaux lourds dans les phosphates. Risques pour l'environnement et implications stratégiques", Commission des Communautés Européennes, Octobre, (1992), 23 p.
21. Garbisu, C., Alkorta, I., "Phytoextraction a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment", *Bioresource Technology*, V. 77, (2001), 229-236.
22. Adler, E., "Boues d'épuration et métaux lourds: éléments d'information", *Hexagone Environnement*, V. 36, (2001), 27-29.
23. Abdelouahab, C., "Élimination sur quelques argiles bentonitiques algérienne de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles Ca du Cd (II) et du Zn (II)", Thèse, USTHB, Algérie, (1987).
24. Kim, W. S., Kim, S. O., Kim, K. W., "Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes", *Hazardous Materials*, V. 118, (2005), 93-102.
25. Pinsky, D. L., "heavy metals and environment", USSR, Academy of Sciences, Institute of Soil Science and Photosynthesis (PUSHCHINO), (1989), 1-10.
26. Lauwerys, R., "Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles", Ed. Masson, Paris, (1982), 98 p.
27. Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Zinc, cadmium and mercury", Ed. Interscience Publishers, Canada, (1972), 503 p.
28. Friberg, L., Piscator, M., Nordberg, G. F., Kjellstrom, T., "Cadmium in the environment", Ed. CRC Press, Cleveland, (1974).

29. Nathan, Y., Benalioulhaj, N., Prévôt, L., Lucas, J., "The geochemistry of cadmium in the phosphate-rich and organic-rich sediments of the Oulad-Abdoun and Timahdit basins (Morocco)", *Journal of African Earth Sciences*, V. 22, (1996), 17-27.
30. Ghandi, K., Tobschall, H. J., "The pollution of marine sediments by trace elements in the coastal region of Togo caused by dumping of cadmium-rich phosphorite tailing into the sea", *Environmental Geology*, V. 38, (1999), 13-24.
31. Nathan, Y., Soudry, D., Levy, Y., Shitrit, D., Dorfman, E., "Geochemistry of cadmium in the Negev phosphorites", *Chemical Geology*, V. 142, (1997), 87-107.
32. Van Assche, F., Van Tilborg, W., Waelers, H., "Environmental risk assessment for essential elements, case study zinc", *Report of the International Workshop on Risk Assessment of Metals and their Inorganic Compounds*, (1996), 171-180.
33. Fouchécourt, M., Beausoleil, M., "Évaluation des impacts à long terme de l'utilisation agricole de matières résiduelles fertilisantes au Québec. Mise en contexte et risques à la santé associés à l'apport de cadmium et de dioxines/furannes", *Rapport Complet, Direction des risques biologiques, environnementaux et occupationnels, Québec*, (2001), 15 p.
34. Lidén, A., Andersson, K., Oskarsson, A., "Cadmium in organic and conventional pig production", *Environmental Contamination and Toxicology*, V. 40, (2001), 425-431.
35. Tomazini, L., Marcos Bonotto, D., "Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks Brazil, and their industrial products", *Environmental Pollution*, V. 139, (2006), 232-243.
36. Abdel-Hallem, A. S., Sroor, A., El-Bahi, S. M., Zohny, E., "Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis", *Applied Radiation and Isotopes*, V. 55, (2001), 569-573.
37. Zoubouli, A. I., Raicevic, S., Kaludjerovic, T., "In situ stabilization of toxic metals in polluted soils phosphates: theoretical prediction and experimental verification", *Journal of Hazardous Materials*, V. 117, (2005), 41-53.
38. Song, W. Y., Sohn, E. J., Martinoia, E., "Engineering tolerance and accumulation of lead and cadmium in transgenic plants", *Nat. Biotechnol.*, V. 21, (2003), 914-919.
39. Kim, S. J., Chang, A. C., Page, A. L., Warneke, J. E., "Relative concentrations of cadmium and zinc in tissue of selected food plants grown on sludge treated soils", *Environ. Qual.*, V. 17, (1989), 568-573.
40. Prochnow, L. I., Plese, L. P. M., Abreu, M. F., "Bioavailability of cadmium contained in single superphosphates produced from different Brazilian raw materials", V. 32, (2001), 283-294.

41. Roberts, A., Longhurst, R., Brown, M., "Cadmium in soil and plants and its cycling in sheep-grazed hill country pastures", *Contaminated Soil*, V. 85, (1997), 302-315.
42. Prankel, S. H., Nixon, R. M., Phillips, C. J. C., "Implications for the human food chain of models of cadmium accumulation in sheep", *Environmental Research*, V. 97, (2005), 348-358.
43. Swarup, D., Patra, R. C., Nareish, R., Kumar, P., Shekhar, P., "Blood lead levels in lactating cows reared around polluted localities; transfer of lead into milk", *Science of the Total Environment*, V. 349, (2005), 67-71.
44. Kottferova, J., Krenkova, B., "The effect of emission of the heavy metals concentrations in cattle from the area of an industrial plant in Slovakia", *Arch Environ Contam Toxicol*, V. 29, (1995), 400-404.
45. Gosselin, A., Blackburn, D., Bergeron, M., "Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies métallurgiques", *Environnement Canada*, (1999), 49 p.
46. Jeannin, C., Mangeot, A., Verain, A., "Génie pharmaceutique", *Technique et Documentation (Lavoisier)*, (1982), 462 p.
47. Blazy, P., "La valorisation des minerais", *Ed. Press Universitaires de France, Paris*, (1970), 235 p.
48. Salager, J. L., "Surfactifs types et usages", *Cahier FIRP N° F 300-A, Mérida-Vénézuéla*, (2002), 7 p.
49. Blazy, P., Jdid, E., "Flottation. Mécanisme et réactifs", *Technique de l'Ingénieur*, J 3 350-1.
50. Schwarz, S., Grano, S., "Effect of particle hydrophobicity on particle and water transport across a flotation froth", *Colloids and Surfaces A*, V. 256, (2005), 157-164.
51. Nguyen, A. V., Evans, G. M., "Attachment interaction between air bubbles and particles in froth flotation", *Experimental Thermal and Fluid Science*, V. 28, (2004), 381-385.
52. Eberhart, J. P., "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides", *Ed. Doin éditeurs, Paris*, (1976), 448 p.
53. Ben-am ar, Z., "Contribution à l'étude des phosphates de Jellabia (bassin de Gafsa), Tunisie", *Thèse, Tunisie*, (1985).
54. Gueroucha, H., "Techniques opérationnelle d'analyse du sol", *Ed. OPU, Alger* (1995), 60 p.

55. Charlot, G., "Dosage absorptionométriques des éléments minéraux", Ed. Masson, Paris (1977), 420 p.
56. Hervieu, J., Nalovic, L., "Dosage des éléments cobalt, nickel, cuivre et zinc et leur distribution dans quelques types de sols de MADAGASCAR", O.R.S.T.O.M., Tananarive (2004), 238 p.
57. Vanthuyne, M., Maes, A., Cauwenberg, P., "The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: an overview of controlling factors", Minerals Engineering, V. 16, (2003), 1131-1141.
58. Beji sassi, A., Sassi, S., "Le cadmium associé aux dépôts phosphatés en Tunisie méridionale", Journal of African Earth Sciences, V. 29 (3), (1999), 501-513.
59. El-shall, H., Abdel-khaled, N. A., Svoronos, S., "Collector-frother interaction in column flotation of Florida phosphate", Int. J. Miner. Process., V. 58, (2000), 187-199.
60. Elgimlani, Abou-eid, "Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media", International Journal of Mineral Processing, V. 38, (1993), 235-256.