

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Mécanique

THESE DE DOCTORAT

En mécanique

Spécialité : Science des matériaux

OPTIMISATION DE LA CHARGE SILICE/REDUCTEUR DESTINEE AU PROCEDE
DE CARBO-REDUCTION POUR L'OBTENTION DU SILICIUM GRADE
METALLURGIQUE POUR APPLICATION PHOTOVOLTAIQUE

Par

Aissa KEFAIFI

Devant le jury composé de :

Prof. M.TEMMAR	Président	USD Blida 1
Prof. M.HADJI	Examineur	USD Blida 1
Prof. G.MERED	Examineur	U.de Tlemcen
Dr. R.BADJI	Examineur	Centre de recherche CRTI
Prof .T.SAHRAOUI	Rapporteur	USD Blida 1
Dr. A.KHELOUFI	Co-rapporteur	Centre de recherche CRTSE

Blida, juin 2019

Résumé

Dans le présent travail, on a mis en valeur l'utilisation potentielle de la silice brute à forte valeur ajoutée en tant que matière première pour la Carbo-Réduction destinée au domaine photovoltaïque. En premier lieu, nous avons procédé à la caractérisation approfondie des échantillons de silice, issus des différents gisements algériens (quartz, sables et grès) par différentes techniques de caractérisation qualitatives et quantitatives de pointe

Les résultats ont montré que les différents échantillons caractérisés ont une pureté en dioxyde de silicium (SiO_2) assez élevée allant en moyenne entre 97% et 99% avec la présence de différents types de défauts, entre autres, microstructuraux, à savoir les inclusions fluides et minérales, les micros fissures ainsi que les pores.

Afin d'éliminer les impuretés en surface ainsi que ceux incrustées dans le réseau cristallin et augmenter ainsi la concentration en SiO_2 , le procédé technologique par extraction métallurgique à savoir la lixiviation acide a été mise en évidence afin d'enrichir les échantillons de sables siliceux algériens n'ayant pas atteint la teneur requise en silice (<à 98% de SiO_2). Il a été remarqué que les paramètres les plus influents sur le processus de lixiviation de la silice sont: le temps de lixiviation, la granulométrie des grains ainsi que la concentration des acides utilisés.

C'est sur cette base que notre travail expérimental, dans un premier temps, a été orienté dans le but de déterminer l'influence de ces trois paramètres pour l'optimisation du procédé de lixiviation.

Par ailleurs, l'utilisation de la méthode des plans d'expériences factoriels (DOE) nous a permis de vérifier les tests expérimentaux effectués dudit procédé.

La modélisation du phénomène physico-chimique a été utilisée pour déterminer l'influence de chaque paramètre régissant la lixiviation et l'interaction entre eux. Ce modèle basé sur une méthode statistique nous a permis non seulement de confirmer les expériences effectuées mais aussi de prédire des résultats préalables des futurs essais.

Concernant l'aspect métallurgique, des tests d'éclatement de la silice à haute température ont fait l'objet d'étude. Ce point est essentiel dans le choix de la matière première apte à être utilisée pour l'obtention du silicium grade métallurgique à travers la Carbo-Réduction dans le four à arc. Ces tests se distinguent par la détermination des paramètres mécanique , thermique et thermomécanique de la silice ainsi que par la résistance de cette dernière à l'éclatement dans le four. Ces dits tests ont révélé l'étroite corrélation qui existe entre le comportement de la silice à haute température et sa microstructure.

En outre, les résultats de la caractérisation microscopique ainsi que les tests d'éclatement ont montré que la matière première étudiée possède une pureté très appréciable et des caractéristiques thermo-mecaniques performantes (quartz massif du Hoggar) et une très bonne tenue au four à l'éclatement, ce qui la place en pôle position pour une utilisation future dans le procédé de Carbo-Réduction et la production de silicium algérien de qualité métallurgique.

Abstract

In the present work, the potential use of high value added raw silica as a raw material for carbothermic for the photovoltaic field has been highlighted. Firstly, we proceeded to the in-depth characterization of the silica samples from different Algerian deposits (quartz, sand and sandstone) by various qualitative and quantitative techniques.

The results showed that various characterized samples have a fairly high purity silicon dioxide (SiO_2) ranging on average between 97% and 99%, with the presence of various microstructural defects, namely fluid and mineral inclusions, micro-cracks and pores.

In order to remove these impurities on the surface as well as those encrusted in the crystal lattice consequently to increase the concentration of SiO_2 , the acid leaching as metallurgical extraction process has been used. This technique was chosen in order to enrich the silica sand samples, which have not reached the required silica content (<98% SiO_2). In this case, It has been noted that the most influential parameters on the silica leaching process are: leach time, grain size, and the acids concentration.

For this, our experimental part of this thesis was carried out and oriented, firstly, to determine the influence of these three parameters for the process optimization.

The use of the factorial design method (DOE) allowed us to confirm the experimental tests.

The physico-chemical phenomenon modeled was used to determine the influence of each parameter which influences directly the leaching process and also the interaction between them. This model was based on a statistical method allowed us not only to confirm the experiments carried out but also to predict the results in advance of the future tests.

In order to complete our study of silica destined for carbo thermic process, the silica burst tests at high temperature were carried out. This aspect is essential

for choosing the suitable raw material for obtaining metallurgical grade silicon in the arc furnace. These tests are distinguished by the determination of the silica thermomechanical parameters and its resistance to bursting in the furnace. They revealed the close correlation between the silica behavior at high temperature and its microstructure.

Furthermore, the results of the microscopic characterization as well as burst tests have shown that the studied raw material that the silica concentration is very appreciable and the thermomechanical performance characteristics (quartz samples from Hoggar) and have a very acceptable performance in the furnace. These results place it in a pole position in terms of its future use in the carbothermic process and consequently, the production of Algerian metallurgical grade silicon.

ملخص

في هذا العمل، تم تسليط الضوء على إمكانية استخدام السليكا الخام ذات القيمة المضافة العالية كمادة خام لتصنيع اللوحات الشمسية. لهذا، في المقام الأول، شرعنا في توصيف متعمق لعينات السليكا من حقول مناجم الجزائرية مختلفة (الكوارتز والرمال والحجر الرملي) من خلال تقنيات مختلفة من توصيفات النوعية والكمية المتقدمة.

وأظهرت النتائج أن عينات مختلفة لديها درجة عالية نسبيا من نقاء ثاني أكسيد السليكا مع وجود عيوب المجهرية المختلفة، وهي السوائل والمعادن وشوائب، والمجهرية وكذلك المسام

من أجل التخلص على الشوائب على السطح وكذلك تلك المرصعة في الشبكة البلورية وبالتالي لزيادة SiO_2

تركيز

وقد أثبتت العملية التكنولوجية عن طريق استخراج المعادن وهي رشح حمض من أجل إثراء عينات الرمال السليكا والتي لم تصل إلى محتوى السليكا المطلوب وقد لوحظ أن المعايير الأكثر تأثيرا على عملية الرشح السليكا هي: وقت الرشح، وحجم حبة الرمل، وتركيز الحمض

من أجل القضاء على الشوائب على السطح وكذلك تلك المرصعة في الشبكة البلورية وبالتالي لزيادة تركيز السليكا

وقد أثبتت العملية التكنولوجية عن طريق استخراج المعادن وهي رشح حمض من أجل إثراء عينات الرمال السليكا والتي لم تصل إلى محتوى السليكا المطلوب ، وقد لوحظ أن المعايير الأكثر تأثيرا على عملية الرشح السليكا هي وقت الرشح ،حجم حبة الرمل، وتركيز الحمض

على هذا الأساس تم توجيه عملنا التجريبي، في البداية، نحو تحديد تأثير هذه المعايير الثلاثة لتحسين عملية الرشح.

وقد سمح لنا استخدام أسلوب التصميم المعتمد بتأكيد الاختبارات التجريبية التي أجريت على هذه الطريقة.

واستخدمت نمذجة الظاهرة الفيزيائية والكيميائية لتحديد تأثير كل المعايير والتفاعل بينهما. هذا النموذج القائم على طريقة إحصائية سمحت لنا ليس فقط لتأكيد التجارب التي أجريت ولكن أيضا للتنبؤ بالنتائج في وقت مبكر من الاختبارات المستقبلية.

أما فيما يتعلق بالجانب المعدني من اختبارات انفجار السليكا عند درجة حرارة عالية، فقد تمت دراستها. هذه النقطة ضرورية في اختيار المواد الخام المناسبة للحصول على السليسيوم الصف المعدني من خلال إرجاع السليكا بواسطة الكربون في الفرن. وتتميز هذه الاختبارات عن طريق تحديد المعايير الحرارية الميكانيكية ومقاومة هذا الأخير إلى للانفجار في الفرن. هذه التجارب سمحت لنا عن الارتباط الوثيق بين خصائص السليكا في درجة الحرارة العالية والبنية المجهرية.

وبالإضافة إلى ذلك، أظهرت نتائج التوصيف المجهرية وكذلك اختبارات الانفجار أن المواد الخام التي كانت محل دراسة تمتلك نقاوة عالية وخصائص الأداء الحرارية الميكانيكية ممتازة (كوارتز صلب منجم الهفار) ومقاومة

جيدة في الفرن، مما يجعلها رائدة لاستخدامها في المستقبل في عملية الإرجاع الحراري وإنتاج سيليسيوم جزائري (إنتاج محلي) لصناعة اللوحات الشمسية.

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à témoigner ma profonde gratitude à celui qui est devenu un exemple à suivre, Je remercie ici le Directeur de cette thèse Monsieur Tahar SAHRAOUI, Professeur à l'Université Saad DAHLEB de Blida et Directeur d'étude au niveau de la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique DGRSDT pour ce qu'il représente : un homme aux compétences scientifiques fortes, aux qualités humaines rares et d'une grande ouverture d'esprit

Je le remercie très chaleureusement pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je lui suis très reconnaissant pour la confiance qu'il m'a apportée et pour la disponibilité dont il a fait preuve tout au long de ces années.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Abdelkrim KHELOUFI Directeur de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des semi-Conducteurs pour l'énergétique CRTSE et Co-Encadreur, qui m'a encouragé et donné beaucoup d'intérêt et de rigueur. Je le remercie pour les nombreuses discussions que nous avons menées sur le thème. Sa gentillesse, sa confiance et sa disponibilité m'ont aussi été d'un grand soutien lors des moments les plus difficiles. Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans son aide précieuse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur Mustapha TEMMAR, Professeur à l'Université Saad DAHLEB, Blida, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et participer à l'examen de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du Jury ; Monsieur Mohamed HADJI Professeur l'Université Saad DAHLEB, Blida, Monsieur Ghouti MERED Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid deTlemcen et Monsieur Ryad BADJI Directeur de Recherche au niveau du Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI pour l'intérêt qu'ils ont accordé à cette étude et pour avoir mobilisés leurs temps et leurs compétences afin de juger et évaluer ce travail.

D'autre part, je remercie Mr Farouk HANNANE Professeur à l'université Saad DAHLEB, Blida, pour m'avoir donné une aide précieuse dans la partie modélisation de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Nadjib DROUCHE Directeur de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des semi-Conducteurs pour l'Energétique CRTSE, pour ces encouragements et pour son inestimable aide et sa disponibilité permanente

Je souhaite également remercier Mme Ema Bobocioiu Docteur à L'école Normale Supérieure de Lyon, France pour sa précieuse aide concernant la des parties géologie et minéralogie.

TABLE DES MATIERE

RESUME	2
REMERCIEMENTS.....	7
TABLE DES MATIERES.....	10
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	13
INTRODUCTION GENERALE	20

CHAPITRE 1

LA SILICE ET LA CARBO-REDUCTION

1.1 La Silice destinée à la production du silicium grade métallurgique.....	25
1.1.1 Classification de la silice.....	26
1.1.2 Les propriétés physiques et chimiques de la silice.....	28
1.2 Le procédé de la Carbo-Réduction de la silice.....	47
1.2.1 Les réducteurs en carbone.....	49
1.2.2 La composition des réducteurs en carbone.....	49
1.3 Procédé de Carbo – Réduction.....	48
1.3.1 Le comportement de la silice dans le four à arc.....	55
1.3.2 Principales phases et réactions chimiques.....	57
1.3.3 Raffinage de silicium	60

CHAPITRE 2

L'HYDROMETALLURGIE: LE PROCEDE DE LIXIVIATION CHMIQUE

2.1 L'amant de l'hydrométallurgie.....	64
2.1.1 Les minerais.....	64
2.1.2 La minéralurgie ou concentration des minerais.....	64
2.2 La lixiviation.....	66
2.2.1 Réactifs de lixiviation.....	69
2.2.2 Rendement (récupération).....	73
2.2.3 La séparation solide-liquide.....	73
2.2.4 L'épaississement.....	73
2.2.5 La filtration.....	74
2.2.6 La purification des solutions de lixiviation.....	74
2.2.7 Adsorption sur charbon actif.....	74
2.2.8 Nature de l'adsorption des pores.....	75
2.2.9 Récupération des métaux/minéraux.....	75
2.2.10 Précipitation.....	75
2.2.11 Cristallisation.....	76

CHAPITRE 3

METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

3.1 Définition.....	79
3.2 Élément de méthodologie et de terminologie.....	80
3.2.1 Notion de l'espace expérimental	80

3.2.2 Notion sur l'effet d'un facteur.....	90
3.2.3 Signification de (a_0)	91
3.2.4 Signification de (a_1)	91
3.2.5 Signification de (a_{12})	92
3.2.6 Interaction entre les facteurs.....	92
3.3 Méthodologie des surfaces de réponse.....	93
3.3.1 Codage associe aux modèles polynomiaux.....	94
3.3.2 Estimation des coefficients des modèles polynomiaux.....	95
3.3.3 Qualité du modèle.....	98

CHAPITRE 4

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1 Les échantillons de minerais de silice étudiée.....	99
4.2 Caractérisation quantitative et qualitative de la silice.....	100
4.2.1 Spectroscopie Raman couplée au microscope a lumière réfléchie et transmise.....	100
4.2.2 La spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	101
4.2.3 La spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS).....	101
4.2.4 La microscopie électronique à balayage (MEB).....	101
4.2.5 La Cathodo-luminescence.....	102
4.3 Test d'éclatement de la silice.....	102
4.3.1 Four à moufle.....	102
4.3.2 Tambour de Hannover.....	103
4.3.3 Détermination des Indices.....	104

4.4 L'enrichissement de la silice par méthode chimique de lixiviation.....	105
4.4.1 Enrichissement des sables siliceux de Touilila (El Djelfa)	
par lixiviation.....	108

CHAPITRE 5

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

5.1 Spectroscopie Raman couplée au microscope a lumière réfléchie et transmise.....	113
5.1.1 Aperçu général du quartz du Hoggar.....	113
5.1.2 Aperçu général du gisement des grès d'El-Taref.....	114
5.1.3 Caractérisation de la silice par XRF.....	116
5.1.4 Caractérisation du quartz du Hoggar et des grès d'El-Taref par microsonde sonde ionique ionique(SIMS).....	118
5.1.5 Imagerie MEB sur échantillons du gisement Touilila.....	119
5.2 Test d'éclatement de la silice.....	121
5.3 Enrichissement du sable par lixiviation.....	125
5.3.1 Lixiviation du sable avec HF.....	126
5.4 Modélisation du comportement de lixiviation de la silice par la méthode des plans d'expériences.....	133
5.4.1 Modélisation de la perte de masse de la silice.....	136
5.4.2 Modélisation par plan d'expériences factoriel de la pureté de la silice.....	144
CONCLUSION	152
REFERENCES.....	155

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure1.1	Echantillons de quartz (ORGM).....	26
Figure1.2	Structure cristalline du quartz α et β	28
Figure1.3	Domaine de stabilité des minéraux de silice.....	30
Figure1.4	Diagramme de Fenner (1913).....	31
Figure1.5	Illustration des discontinuités mécaniques et planaires dans une roche polycristalline.....	43
Figure1.6	Transformation du quartz suivant la température et la pression...	47
Figure1.7	Compositions des constituants du réducteur en carbone pour la préparation de la charge.....	49
Figure1.8	Installation typique pour la production du silicium grade métallurgique (Schei et al.1998).....	53
Figure1.9	Profil de température pour le quartz dans un four à arc électrique de 25 MW (com pers. Myrhaug E.2005).....	55
Figure1.10	La structure interne d'un four à arc électrique illustré par Schei et al. (1998).....	56
Figure1.11	Taux de conversion en fonction de la teneur en carbone dans la charge.....	58

Figure1.12	Principe de raffinage de silicium.....	60
Figure1.13	Analyse de raffinage du Si liquide.....	60
Figure2.1	Les principales étapes de l'hydrométallurgie.....	65
Figure 2.2	Diagramme schématique du processus de lixiviation en cuve de la silice.....	67
Figure3.1	Présentation du domaine de variation d'un seul facteur.....	79
Figure3.2	Schéma d'un espace expérimental	80
Figure 3.3	Positionnement d'un point expérimental	81
Figure3.4	Représentation graphique codée des points expérimentaux.....	81
Figure3.5	Représentation d'une surface de réponse.....	83
Figure 3.6	Plan non conventionnel.....	88
Figure 3.7	Représentation de l'effet d'un facteur dans le plan vertical.....	91
Figure 3.8	Exemple de surface de réponse ; (b) Exemple de courbe iso réponse.....	93
Figure 4.1	Four à moufle.....	102
Figure 4.2	Tambour de Hannover.....	102
Figure 4.3	Diagramme technologique des tests d'éclatement.....	104
Figure 4.4	Flow-seet du procédé de lixiviation des sables de Touilila.....	108

Figure 5.1	Aperçu sur le quartz du gisement de Hoggar.....	112
Figure5.2	Cathodoluminescence de quartz du Hoggar.....	113
Figure5.3	Inclusion minéral dans les grès du gisement d'El Taref.....	114
Figure 5.4	Aperçu général du grès de gisement El Taref.....	114
Figure 5.5	Profile SIMS de l'échantillon de quartz du Hoggar	117
Figure 5.6	Figure 5.6 : Profile SIMS de l'échantillon des grès siliceux d'El-Taref.....	117
Figure5.7	Image MEB sur l'échantillon S1 des sables quartzeux du gisement de Touilila (Djelfa).....	117
Figure 5.8	Image MEB sur l'échantillon S2 des sables quartzeux du gisement de Touilila (Djelfa).....	117
Figure 5.9	Variation de l'indice de friabilité dans la silice (Grès, Quartz.....	121
Figure5.10	Variation de l'indice de chaleur dans la silice (Grès, Quartz).....	122
Figure5.11	Variation de l'indice de résistance thermique TSI dans la silice (Grès, Quartz).....	123
Figure 5.12	Variation des propriétés thermo-mécaniques de la silice à haute température.....	124
Figure 5.13	Lixiviation dans un réservoir agitatoire	132
Figure 5.14	Perte de masse fonctionnelle en fonction du temps de	

	lixiviation.....	135
Figure 5.15	Histogramme des paramètres du modèle.....	137
Figure 5.16	Représentation sectorielle des paramètres de modèle.....	139
Figure 5.17	La surface de réponse de la perte de masse	140
Figure 5.18	Iso réponse de la perte de masse avec le temps égal à 6- heures.....	141
Figure 5.19	Prévision du comportement de la silice pendant lixiviation : paramètre de réponse perte de masse.....	142
Figure 5.20	La comparaison entre les valeurs observées et prédites pour la perte de masse de la silice.....	143
Figure 5.21	Pureté de la silice en fonction du temps de lixiviation.....	144
Figure 5.22	Histogramme des paramètres du modèle.....	145
Figure 5.23	Représentation sectorielle des paramètres du modèle.....	147
Figure 5.24	La surface de réponse de la pureté	147
Figure 5.25	Iso réponse de la pureté avec un temps de lixiviation égale à 6 heures.....	148
Figure 5.26	Prévision du comportement de la silice pendant lixiviation : paramètre de réponse pureté.....	149
Figure 5.27	La comparaison entre les valeurs observées et prédites pour la pureté de la silice.....	150

Tableau 1.1	Paramètre de réseau de quartz.....	28
Tableau 1.2	Indices de réfraction et densités de quelques polymorphes de la silice pour une mole, d'après Klein and Hurlbut (1985).....	36
Tableau 3.1	Matrice d'expérience pour 2 facteurs à 2 niveaux.....	87
Tableau 4.1	Type de la silice étudiée.....	98
Tableau 5.1	Résultats des analyses par diffraction des rayons X (XRF) des échantillons de quartz massif du Hoggar (DL5, DL7) et des grès d'EI-Taref (DL1, DL2).....	115
Tableau 5.2	Quantification par Fluorescence X des échantillons des sables siliceux du gisement de Touilila.....	116
Tableau 5.3	Paramètres mécanique et thermo-mécanique calculé de la silice.....	120
Tableau 5.4	Quantification par XRF sable siliceux brut (Touilila-Djelfa).....	125
Tableau 5.5	Quantification par XRF des échantillons 1 et 2 après traitement HF.....	126
Tableau 5.6	Quantification des échantillons 2 et 3.....	127
Tableau 5.7	Composition chimique des échantillons 4 et 5 par XRF.....	128
Tableau 5.8	Quantification des échantillons 8 et 10 par XRF.....	129
Tableau 5.9	Quantification des échantillons traités par XRF.....	130

Tableau 5.10	Quantification de l'échantillon 1 traités par XRF.....	131
Tableau 5.11	Taux de granulométrie du sable brut lixivié à 20% HF.....	133
Tableau 5.12	Taux de granulométrie du sable brut lixivié à 30% HF.....	134
Tableau 5.13	Facteurs influençant la perte de masse.....	137
Tableau 5.14	Schéma du plan d'expérience et les résultats expérimentaux...	144

INTRODUCTION GENERALE

La nature insoutenable des combustibles fossiles en tant que source d'énergie, du point de vue disponibilité future et impact environnemental, a suscité un intérêt pour la diversification des sources d'énergie, avec une attention particulière aux énergies renouvelables. Le photovoltaïque (PV) est un acteur du secteur des énergies renouvelables où la production d'électricité à partir de cellules solaires photovoltaïques est considérée comme l'une des technologies clés du 21ème siècle [1].

La croissance de l'industrie photovoltaïque repose principalement sur le silicium photovoltaïque réduisant le coût des plaquettes de silicium [2]. En raison de ses avantages en faibles coûts de production et de conversion relativement élevée, le silicium multicristallin est devenu le matériau principal utilisé pour PV [3,4]. La domination du silicium cristallin peut être attribuée à la maturité de la technologie et une production directe plus faible avec un potentiel de réduction des coûts par rapport aux autres technologies PV [5].

Dans le contexte algérien, afin de garantir l'approvisionnement en matières premières pour l'industrie photovoltaïque, la production de silicium de qualité solaire reste un challenge. Par conséquent, il est impératif de prédire, dès à présent, le développement de procédés d'enrichissement de la silice (principale source de production du silicium) afin de valoriser les ressources naturelles abondantes et pour se préparer à moyen et long termes les bases de l'industrie solaire nationale.

Par ailleurs, l'étude de la matière première dans le domaine énergétique a connu un regain d'intérêt spectaculaire depuis l'apparition de la crise économique mondiale et la possibilité pour la silice de haute pureté comme matière principale en amont de la chaîne de valeur photovoltaïque de jouer un rôle moteur dans la préparation de l'industrie photovoltaïque en Algérie, où des défis et challenges nous attendent d'ici l'année 2030 à savoir l'obtention de l'électricité à hauteur de 12000 MW à partir du renouvelable, dont 2200 MW issues du photovoltaïque.

On s'attend à ce que le silicium maintienne son avance dans un proche avenir [6,7]. Cependant, la croissance incessante de l'industrie photovoltaïque impose plus de production significative de silicium solaire (SoG-Si) avec une qualité améliorée [8].

Il apparaît clairement qu'au cours des prochaines années l'activité présentera un champ de recherche entièrement ouvert aux divers thématiques telles que la caractérisation physico-chimique et microscopique de pointe, les développements de nouveaux procédés d'enrichissement économiquement et écologiquement promoteurs et innovants afin d'augmenter les chances d'utiliser cette matière à forte valeur ajoutée dans l'industrie photovoltaïque.

D'autre part, la possibilité d'élaborer une chaîne de valeur photovoltaïque nationale « de la silice au panneau », basée essentiellement sur une matière première purement locale nous permettra ainsi de sortir de la dépendance des producteurs étrangers et, du coup, sécuriser la silice en tant que matière première pour les années à venir.

Nonobstant les gisements de silice de très haute pureté que l'Algérie détient comme richesse, les gisements plus ou moins pure (la majorité des gisements de silice) nécessitent un enrichissement préalable afin d'atteindre la pureté requise.

La technologie de production de silicium grade solaire se compose de trois stades successifs : le minerai et son traitement, la réduction de la silice par carbone pour l'obtention de silicium grade métallurgique et la purification du

silicium grade métallurgique (MG-Si) pour l'obtention du silicium grade solaire (SoG-Si).

Dans ce travail on s'intéressera au premier et au deuxième stade, à savoir la caractérisation et le traitement de la matière première (la silice) sous ces trois formes, sables, grès et quartz, afin de déterminer et optimiser les paramètres de la charge ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) destinée à l'obtention du silicium grade métallurgique de haute pureté (Carbo-Réduction).

Pour atteindre cet objectif, nous avons orienté et focalisé notre étude dans cette thèse en deux grandes parties à savoir, la partie théorique et la partie expérimentale.

Dans la partie théorique trois chapitres se distinguent. Dont Il s'agit de la connaissance approfondie des échantillons de silice étudiés issues de différents gisements nationaux. Dans ce chapitre on a essayé de donner un aperçu concernant la caractérisation de ces échantillons en mettant en exergue le rôle néfaste que jouent les impuretés sous leurs différentes formes dans le réseau cristallin ainsi qu'en surface de la silice.

Une attention particulière, rentrant dans le deuxième stade de la production de silicium a été mis en avant, il s'agit du procédé de Carbo-Réduction pour l'obtention du silicium grade métallurgique. Dans ce vaste procédé métallurgique on s'est intéressé, dans un premier temps, au comportement de la silice à haute température dans un four à moufle afin de prédire, une fois les analyses sont concluantes, le comportement de la silice par analogie et sur une échelle plus grande dans le four à arc submergé (Carbo-Réduction). Dans ce contexte, 3 facteurs importants se distinguent, il s'agit de l'indice de friabilité, l'indice de chaleur ainsi que la résistance thermique. Il s'agit là d'évaluer la silice étudiée qualitativement à travers son aptitude à éclater à haute température, qui est une donnée cruciale durant le procédé de Carbo-Réduction.

Dans le deuxième chapitre, on a mis en évidence le procédé de lixiviation chimique comme étant un procédé d'extraction métallurgique par excellence destinée à l'enrichissement de la silice afin d'augmenter la concentration de SiO_2 et éliminer les impuretés. Durant ce procédé on a axé

notre travail sur son optimisation qui se base essentiellement sur le comportement de trois paramètres à savoir, la concentration des acides, la taille des grains des échantillons étudiés ainsi que sur le temps de lixiviation. Cette approche a été confirmée à posteriori est validée par la méthode du plan d'expérience factoriel.

Le chapitre 3 était destiné au plan d'expérience factoriel afin de trouver la configuration optimale des expériences du procédé de lixiviation donnant une meilleure compréhension et visibilité à la problématique traitée.

Dans la partie expérimentale, nous avons présenté deux chapitres distincts.

Le quatrième chapitre traite les techniques de caractérisation de la silice utilisée. Dans une seconde étape il a été présenté le protocole expérimental du procédé de lixiviation ainsi que les tests d'éclatement effectués sur les échantillons de silice étudiée.

Le chapitre 5 a été consacré aux résultats obtenus et leurs interprétations, afin de donner un aperçu général et le rôle de la matière première utilisée dans le secteur énergétique.

Pour conclure l'étude, une conclusion générale tirée de ce travail a été donnée sur la valorisation des gisements de silice algérienne destinée à l'électrometallurgie.

CHAPITRE 1

LA SILICE ET LA CARBO-REDUCTION

Introduction :

L'augmentation des besoins en produit de haute technologie est responsable d'une demande croissante en minéraux de spécialité et depuis une vingtaine d'années conditionne très fortement la stratégie des grands groupes industriels. Dans cette vaste problématique des minéraux industriels c'est la silice pour l'électrometallurgie qui a été retenue pour des multiples différentes raisons qui ont conduit à ce choix, en particulier l'abondance et les très grandes variétés des structures minérales à base de silicium dans le globe terrestre et la très grande diversité dans ses applications [9].

Les domaines d'utilisation de la silice sont multiples et variés. Ces principales applications concernant les fonderies, les industries de verre, les alliages métalliques, les réfractaires, les céramiques, les abrasifs, des isolants les silicones, les élastomères, l'électronique, les télécommunications ou encore la chimie.

Dans ce vaste panel d'application, l'électrometallurgie de la silice pour la production du silicium pour application photovoltaïque présente des caractéristiques économique et technique très intéressante, c'est une industrie prospère qui a généré à elle seule environ la recette mondiale pour le produit de la silice [10].

Dans ce chapitre on présente des informations utiles et assez complète sur les différents type de la silice grés, quartz massif et sable siliceux, et ces caractéristiques physique et chimiques ainsi que sur les procédés industriels utilisés pour la réduction de la silice et l'obtention du silicium grade métallurgique en l'occurrence la Carbo-Réduction.

1.1 La Silice destinée à la production du silicium grade métallurgique

Sous le nom de silice on désigne la combinaison chimique SiO_2 dioxyde de silicium composée des deux éléments l'oxygène et le silicium.

La silice libre cristallise habituellement sous forme de quartz, minéral qui forme à lui seul près de 13% de la croûte terrestre [11].

La silice existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes (sable extra-siliceux, galet, quartzite, grès quartz, tridymite, cristobalite... ou de calcédoine), elle est également très abondante dans la nature, La silice représente 60.6 % de la masse de la croûte terrestre continentale (dont l'oxygène représente 46.6% et le silicium 27.7% en masse).

A l'état combiné dans les silicates, les groupes SiO_2 étant alors liés à d'autres atomes (Al : Aluminium, Fe : Fer, Mg : Magnésium, Ca : Calcium, Na : Sodium, K : Potassium...), ce sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. Elle réside dans sa dureté, son inertie chimique, ses propriétés optiques ou piézo-électriques et son rôle d'agent vitrifiant dans l'industrie du verre [12, 13].

Les premières industries consommatrices de la silice sont celles de la verrerie (verre plat, verre d'emballage, verre technique, fibres de verre) et de la fonderie (moules de fours).

Ces industries représentent environ 80% de la consommation de silice. On utilise aussi la silice dans le bâtiment (enduits, mortiers, bétons), comme charge minérale (peintures, plastiques) et comme dégraissant dans l'industrie céramique. Les différentes qualités de la silice correspondent aux différents usages.

Dans ce travail un intérêt particulier s'est consacré à la silice utrapure est destinée à l'électrométallurgie pour la fabrication des ferro-alliages, dont le ferro-silicium, le silicium métal, des produits électro-fondus pour abrasifs et réfractaires, et le carbure de silicium, ainsi dans les secteurs de haute technologie. Les prix varient en fonction des qualités des produits [14].

1.1.1 Classification de la silice

1.1.1.1 Les sables siliceux purs (quartzeux)

Les sables siliceux possèdent une très haute teneur en silice et des grains arrondis ou sub-arrondis ; ces derniers peuvent être lavés, tamisés et purifiés à peu de frais pour répondre aux exigences des consommateurs. Analyses chimiques et granulométriques s'avèrent nécessaires [15].

1.1.1.2 Les grès purs

Constituent le produit de périodes d'érosion prolongés et d'un long transport sédimentaire, qui éliminent progressivement tous les minéraux sauf le quartz. Les roches sources consistent probablement en d'autres grès. On trouve des ortho-quartzites dans toutes les périodes géologiques, partout dans le monde, mais les endroits où la pureté chimique justifie leurs exploitations demeurent relativement rares. Les ortho-quartzites peuvent être cimentés à divers degrés. Une faible cimentation est préférable pour la production de sable siliceux, alors que la silice en morceau exige une forte cimentation. Pour identifier la zone très pure il faut procéder par des analyses pétrographiques et géochimiques[16]. Des analyses prometteuse inciteront à effectuer des échantillonnages en vrac. Ceci permettra de réaliser des tests de traitement du minerai qui s'avèrent nécessaires pour vérifier des opérations de traitement permettant d'atteindre les spécifications physiques et chimiques pour l'application projetée. Pour le silicium métal ou le ferro-silicium il est primordial de procéder très tôt à des tests de décrépitation [17].

1.1.1.3 Quartzites

Les quartzites représentent le plus souvent des grès purs métamorphisés, et sont constitués de particules de quartz recristallisées indurées et bien cimentées. L'altération hydrothermale peut ajouter à la teneur de la silice du grès original, mais aussi favoriser le dépôt du kaolin. La recristallisation du quartz élimine la forme arrondie des grains. Ainsi, le broyage du quartzite produit des grains anguleux, ce qui exclut leurs usages comme

sable de fonderie. En revanche certains quartzites représentent une source de silice en morceau valable pour la fabrication de silicium et du silicium métal [18].

1.1.1.4 Le quartz massif

L'un des minéraux les plus abondants, il est composé d'oxyde de silicium ou silice, de formule SiO_2 . Le quartz est présent sur la totalité du globe, soit comme constituant des roches, soit à l'état pur. Le quartzite est une roche métamorphique presque entièrement constituée de quartz. Des veines de quartz remplissent des fissures de roches et forment la matrice de nombreux minéraux précieux. On trouve suffisamment de métaux précieux, comme l'or, dans des veines de quartz (quartz massif du Hoggar). Ces types de quartz comprennent des filons ou lentilles de quartz plus ou moins stérile d'origine hydrothermale, et des ségrégations dans les pegmatites granitiques. On peut avec une pureté et un tonnage suffisant tirer de ces gisements de la silice en morceaux convenant à la production du silicium métal [19].



Figure1.1: Echantillons de quartz (ORGM)

Ce quartz une fois broyé grossièrement et trié à la main, peut être vendu comme lascas. Dans ce cas des analyses chimiques très précises s'imposent [20].

En somme, et à partir de ce qui a été dit ci-dessus, on constate clairement que le quartz, les sables et grès siliceux sont les plus appropriés en électrométallurgie. De ce fait, dans ce travail plusieurs échantillons de différents gisements de silice nationale ont fait l'objet d'études approfondies, basée

essentiellement sur leur pureté, sur leurs propriétés physico-chimiques ainsi que sur leur comportement dans le four à haute température (1800°C).

1.1.2 Les propriétés physiques et chimiques de la silice

1.1.2.1 Les propriétés physiques

Le quartz présente de nombreuses propriétés intrinsèques bien connues et d'une grande utilité industrielle, lors de la montée en température ou pression, le quartz passé par multiples phases de transitions avant de fondre. Les phases ainsi formées, appelées polymorphes, possèdent la même composition chimique, mais des caractéristiques cristallines propres. Le quartz cristallisé appartient au système hexagonal à symétrie ternaire. La taille des cristaux varie selon les spécimens, d'une tonne métrique à de minuscules particules qui brillent à la surface des roches. La dureté du quartz dans l'échelle de Mohs est de 7, sa masse volumique est égale à 2.65. Le lustre du quartz est tantôt vitreux, tantôt gras et brillant. Certains spécimens sont transparents, d'autres translucides. Pur, ce minéral est incolore, mais il est souvent taché par des impuretés. Les cristaux de quartz ont une propriété dite piézoélectrique, c'est-à-dire qu'ils produisent de l'électricité quand ils sont comprimés. Cette propriété est utilisée dans l'industrie électronique pour le contrôle des fréquences des ondes radio. La structure des cristaux de quartz se transforme à la chaleur. [21]. Le quartz ordinaire, ou quartz α à un réseau hexagonal, à 573°C se transforme en haut quartz ou quartz β , dont la structure et les propriétés physiques sont différentes. En refroidissant, le haut quartz redevient du quartz ordinaire. Entre 870 et 1470°C, ce minéral devient de la trydimite, au-dessus de 1470°C de la cristobalite. La cristobalite fonde à 1713°C. Le tableau 2 ci-dessous présente les paramètres de réseau de quartz [22].

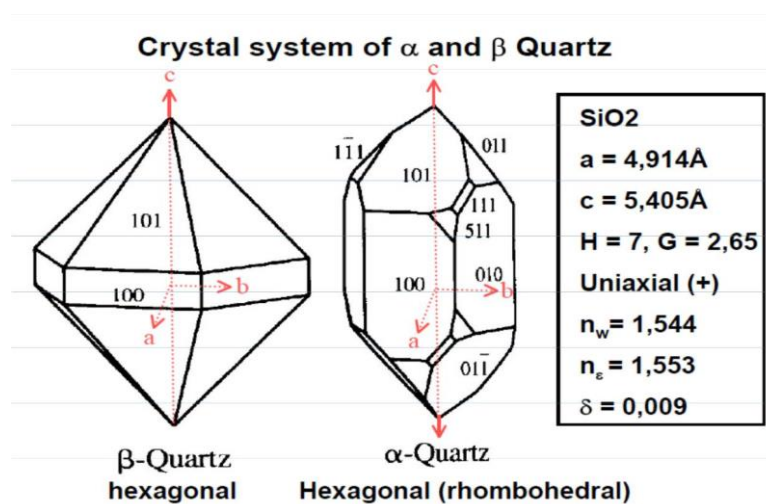
Tableau 1.1 : Paramètre de réseau de quartz [22].

Paramètres	Quartz α	Quartz β	Trydimite	Cristobalite
a (Å)	4.91	4.99	5.05	7.12
C (Å)	5.40	5.46	8.27	7.12
Volume moyen (Å ³)	112.93	118.11	182.8	361.91
Densité (g/cm ³)	2.65	2.53	2.18	2.20

1.1.2.1.1 La structure cristalline

Le quartz cristallisé à la température ordinaire, sous une forme dite α ou B.T. (Basse température), appartient au système hexagonal avec aucune symétrie ternaire A3A

H. Le Chatelier [23] a montré que le quartz α de densité 2,65 subit, quand on le chauffe à 573 °C, une transformation dans une forme β ou H.T. (haute température), appartenant à l'hémiédrie hexagonale A3A 3A ; le passage de la forme α à la forme β s'accompagne d'une brusque dilatation, la densité passant de 2,554 à 2,533.

Figure 1.2: Structure cristalline du quartz α et β [24]

1.1.2.1.2 Les transitions de phase

Les domaines d'utilisation de la silice sont multiples et variés. Ses principales applications concernent les fonderies, les industries du verre, les alliages métalliques, les réfractaires, des céramiques, les abrasifs, les isolants, les silicones, des élastomères, de l'électronique, des télécommunications ou encore de la chimie, le silicium étant sous différentes formes, silicium métal, alliages, oxydes cristallisés ou amorphes et polymères inorganiques (polysiloxanes).

Le quartz, quartzite et le sable ont la même formule chimique SiO_2 et appartiennent au groupe des tectosilicates [25]. Lors des montées des températures ou en pressions, le quartz passe par de multiples phases de transitions avant de fondre. Les phases ainsi formées, appelées polymorphes, possèdent la même composition chimique, mais des caractéristiques cristallines propres. Les trois principales formes de la silice présentent chacune une forme basse température α et une forme haute température β avec deux types de transformations, paramorphiques ou displacives, n'entraînant aucune rupture de liaisons chimiques comme les transformations α en β ou l'inverse reconstructives, avec rupture des liaisons et réarrangement atomique comme la transformation du quartz en tridymite.

Ces transformations sont essentiellement dépendantes de la pression, de la température et de la pression de vapeur d'eau. La transformation du quartz α (bas quartz) en quartz β (haut quartz) a été placée à 573 °C à pression atmosphérique. La conversion solide-solide du quartz α en quartz β est rapide, réversible et accompagnée d'une faible énergie d'absorption. La raison principale est que la différence entre ces deux quartz est relativement faible. Les liaisons entre les oxygènes et les siliciums sont courbées dans le quartz α , mais moins courbées dans le quartz β . A haute température, les atomes s'éloignent les uns des autres et tendent à linéariser les liaisons, ce qui se traduit par l'acquisition d'une symétrie plus haute. A basse température, les atomes se rapprochent, ce qui provoque la courbure des liaisons, nécessaire pour stabiliser la structure. L'augmentation de pression stabilise la phase α par rapport à la phase β [26].

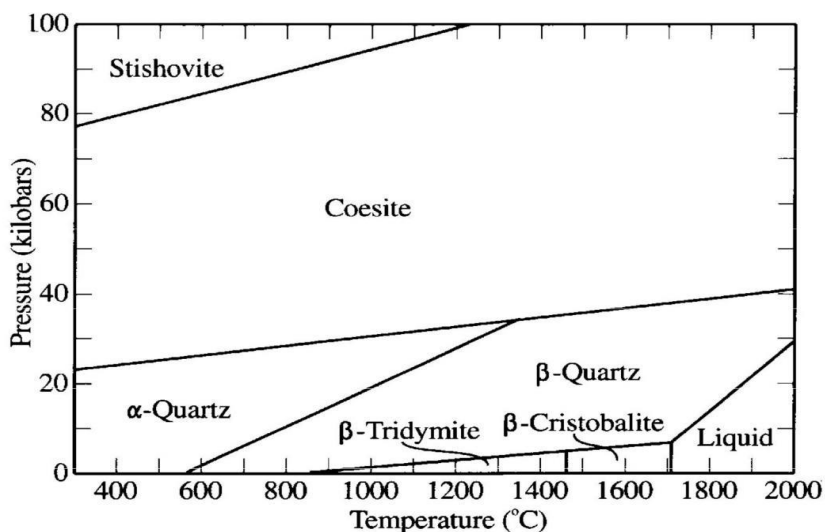


Figure 1.3: Domaine de stabilité des minéraux de silice [26]

La transition quartz- β - tridymite (tridymite β) se déroule à 867°C. La conversion solide-solide quartz- β - tridymite β est très facile. La tridymite est métastable à P et T atmosphérique mais la transformation en quartz est très longue car elle implique la rupture de liaisons et le réarrangement des atomes (transformation reconstructive).

La tridymite β se transforme en cristobalite β à 1470°C. La cristobalite β est stable jusqu'à 1713°C, température du point de fusion de la silice. Cette phase est également métastable à P et T atmosphérique mais sa transformation en tridymite β , reconstructive, est aussi très longue (Figure 1.3).

1.1.2.1.3 Les transformations polymorphiques de la silice

Les relations de phase des polymorphes de basse pression ont été définies dès le début du siècle dernier par Fernner en 1913, figure 1.4 : Domaines de stabilité des polymorphes de basse pression de la silice

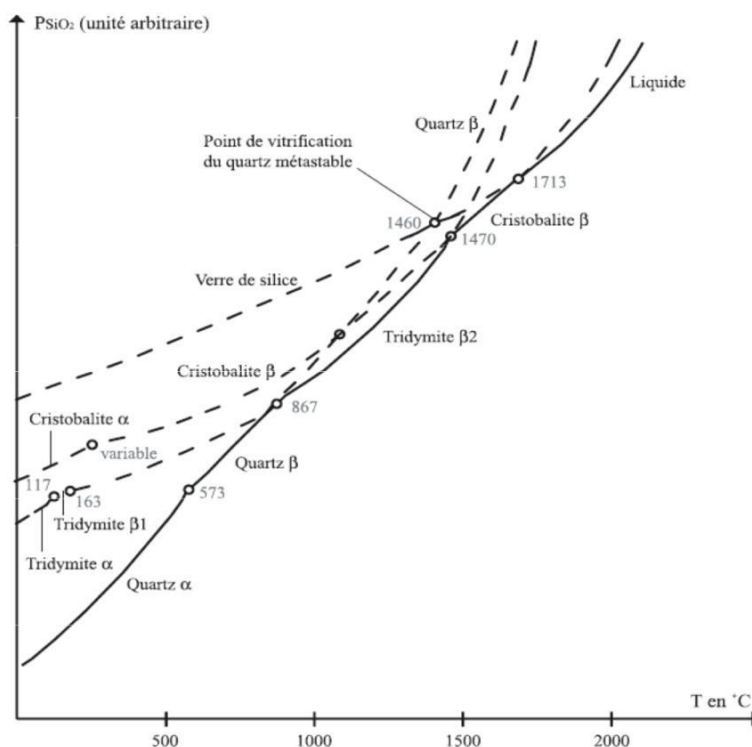


Figure 1.4 : Diagramme de Fenner (1913) [27]

Les trois formes principales de la silice présentent plusieurs phases de transitions lors de la montée en température avant de se fondre, ces phases possèdent la même composition chimique, mais des caractéristiques cristallines propres. Transformation de la silice suivant la température et la pression.

La silice présente de nombreuses propriétés intrinsèques bien connue d'une grande utilité industrielle. Cependant, il reste encore quelques points importants débattus, notamment en ce qui concerne sa structure et celles des autres polymorphes de basse pression. Ces problèmes reflètent déjà toute la complexité d'une caractérisation du quartz grès et sables. Les environnements génétiques et leur évolution apportent beaucoup de nouvelles propriétés à considérer, ce qui complique d'autant plus le système du minéral.

Par ailleurs, les textures, la minéralogie, les inclusions fluides et leur disposition et surtout la chimie sont très différentes et complexes, d'où l'impossibilité de trouver le paramètre qui prime sur les autres tant ces différences sont flagrantes [28]. Il faut très certainement imputer les méthodes

et surtout la caractérisation de la silice pure, particulièrement les techniques qui étudient le réseau et les propriétés cristallographiques ainsi que les techniques chimiques. Dans ce contexte le rôle de la transition α - β est indépendant des objets associés et qu'aucun éclatement n'intervient si la température est homogène dans l'échantillon et si la cinétique de chauffe ou de refroidissement est suffisamment lente. Si la cinétique est rapide un gradient de température est créé, la transition α - β ne se fait pas partout au même moment et l'échantillon éclate.

Il fait remarquer qu'un échantillon chauffé à 500°C et refroidi rapidement éclate, sans que la transition α - β soit atteinte. Il s'agit là simplement de la contraction trop brusque du réseau. Cela laisse à conclure que la transition a un rôle à jouer dans certains cas, mais qu'un résultat identique peut être obtenu sans son intervention. Navrotsky [29] indique qu'à l'approche de la transition de phase α - β se produisent des modifications importantes des propriétés physiques et des grandeurs thermodynamiques. Ces modifications sont vraisemblablement dues à l'existence d'une phase incommensurable. Il précise que la faible enthalpie associée à cette transition montre son incapacité à influencer les propriétés thermodynamiques dans les domaines P-T au-delà de ceux de la transition elle-même. D'une manière générale, les transitions de phases ne semblent pas avoir d'incidence tant que la cinétique de chauffe est suffisamment lente.

1.1.2.1.4 Les macles du quartz

Les macles du quartz sont très fréquentes, certains chercheurs indiquant même que tous les cristaux naturels sont des macles. Cependant, la plupart se développe en domaines de petites dimensions, internes aux cristaux, ce qui oblige le plus souvent à les observer au microscope, par diffraction de rayon X ou par étude des figures de croissance ou de corrosion [30,31]. Une macle peut être définie comme l'assemblage régulier, défini et symétrique de deux ou plusieurs individus d'une même espèce minérale. On ne parle de macle que si l'association se fait suivant des lois géométriques. Les macles du quartz sont de types très divers, par mériédrie ou par pseudo-symétrie, l'association s'effectuant le plus souvent par interpénétration, plus rarement par accollement.

Il existe peu d'informations sur les conditions d'apparition des macles. Dans les macles par méridie, les axes ternaires sont parallèles. Dans les macles par pseudo-symétrie, les axes ternaires sont obliques les uns par rapport aux autres. Les macles à axes ternaires parallèles sont les plus fréquentes.

1.1.2.1.5 La tridymite

Cette phase comporte beaucoup de polymorphes de basse pression. La tridymite P (tridymite-HP) appartient à l'holoédrie du système hexagonal : P63/mmc. La structure consiste en couches dont la trame est formée d'anneaux de 6 tétraèdres, trois pointant vers le haut et trois pointant vers le bas, pour assurer la liaison entre les couches. Les couches se superposent de façon à ce qu'un feuillet soit tourné de 180° par rapport à l'autre afin de permettre une superposition. Les tridymites de basse température présentent des structures assez similaires, mais subissent des déformations importantes des feuillets tétraédriques (translations et/ou rotations d'un feuillet par rapport à l'autre et des tétraèdres entre-deux). Sous 380°C environ [32], la structure subit une légère distorsion qui abaisse la symétrie à C222i, c'est la tridymite-OC. Les feuillets sont simplement décalés suivant l'axe b. Cette transformation est accompagnée de l'apparition de nombreuses lamelles de macles polysynthétiques. La tridymite-OC cristallise dans le système orthorhombique ($a = 8.73 \text{ \AA}$, $b = 5.04 \text{ \AA}$ et $c = 8.28 \text{ \AA}$). Selon Cesbron et al. (2000) la forme est stable jusqu'à 190°C et jusqu'à 247°C pour Pryde et Dove (1998) et Pryde et Heine (1998). Ces derniers considèrent d'autres phases entre la tridymite-HP et la tridymite-OC, deux phases LHP entre 347 et 407°C (long-range order) et entre 407 et 477°C (short-range order). La famille comporte d'autres polymorphes, les tridymites terrestres, tridymite MX-1 et PO-n ($n = 1, 2, 5, 6, 10$). La première est monoclinique et peut être obtenue en faisant passer la tridymite- MC de son domaine de température à -10°C ou en exerçant une pression sur ce polymorphe.

Les secondes sont pseudo-orthorhombiques et uniquement stables à basse température. Ces tridymites montrent une grande variété de structures et

de transitions. Les structures des tridymites de basse et de haute température sont très ouvertes. Elles contiennent des canaux dont la taille est suffisante pour piéger de gros ions (Al, Na, Ca, K) sans position cristallographique. Ces impuretés sont toujours présentes, parfois en quantités notables. Le squelette ne peut d'ailleurs se stabiliser qu'en leur présence. De nombreux auteurs pensent qu'il n'existe pas de domaine de stabilité de la tridymite pure [33].

1.1.2.1.6 La cristobalite

La cristobalite β est cubique ($a = 7.126 \text{ \AA}$). Sa structure se rapproche de celle du diamant. Les atomes de silicium occupent les sites des atomes de carbone et les oxygènes sont à égale distance des atomes de silicium. Les anneaux de six membres sont de forme di - trigonale. Le groupe spatial pour cette structure est $Fd3m$. Elle se transforme en son polymorphe de basse température vers 268°C . La cristobalite α est quadratique ($P4i2i2$, $a = 4.969 \text{ \AA}$ et $c = 6.926 \text{ \AA}$). Sa structure est très proche de la cristobalite β , les anneaux di trigonaux se transformant en anneaux ovales distordus. La transition α - β varie de 120 à 270°C [40], 120 à 272°C selon, 227 à 267°C selon avec une hystérésis de 40°C . Pour un même échantillon, la température de transition varie au chauffage et au refroidissement. Les deux phases peuvent coexister sur un intervalle de 20°C avec apparition d'une douzaine de domaines de macles de types différents. L'opale-C n'est en fait qu'une cristobalite de basse température avec une texture désordonnée [34].

1.1.2.1.7 Les propriétés physiques sensu stricto du minéral

Le quartz est incolore, blanc laiteux, gris ou brun (quartz enfumé). On trouve également des variétés colorées (citrine jaune, améthyste violette, bleue, rosé, rouge, verdâtre,...). Il présente un clivage rare selon r $\{10.1\}$ et z $\{01.1\}$ et exceptionnel selon $\{10.0\}$, $\{00.1\}$, $\{11.0\}$, $\{11.1\}$ et $\{51.1\}$ [11]. C'est un minéral transparent l'éclat lustré à vitreux, parfois gras. Sa cassure est conchoïdale,

inégale ou esquilleuse pour les variétés massives et fibreuses. Sa dureté ne dépend pas uniquement de la liaison Si-O, mais également des autres liaisons présentes dans le minéral considéré. Le degré de dureté varie en fonction de la direction dans laquelle il est testé, c'est une propriété vectorielle. Cette différence est parfois difficile à mettre en évidence. Baronnet (1988) indique que les cristaux à clivage marqué ont une anisotropie de dureté prononcée. Le degré de dureté est minimum parallèlement aux traces des plans de clivage [35]. Pour le quartz, la différence de dureté est très faible du fait des clivages très imparfaits.

La réalisation de lames épaisses dans des échantillons poly-cristallins montre qu'il existe tout de même de faibles variations de dureté mises en évidence par la présence d'un relief assez peu marqué. La dureté suivant {10.0} est supérieure à la dureté suivant {00.1}. La valeur admise comme référence dans l'échelle de Mohs est 7. Le quartz est un minéral moyennement tenace qui se brise sous les chocs et se broie facilement.

La densité est une propriété isotrope pour la plupart des minéraux. Elle vient d'une relation entre la masse et le volume. Nous avons vu précédemment que le volume de la maille dépend des conditions de pression et de température de formation. La masse dépend également de la composition chimique. La densité du quartz est donc variable et s'échelonne entre 2.6 et 2.65g/cm³ (Tableau 1.2). Avant d'aborder ses propriétés optiques il convient de faire quelques rappels. Dans les corps cristallisés autres que ceux du système cubique, la vitesse de propagation de la lumière varie avec la direction de propagation. Les surfaces d'onde ne sont plus des sphères. Il convient de considérer un ellipsoïde des vitesses et par la relation $n = 1/V$, un ellipsoïde des indices. Cet ellipsoïde possède trois axes perpendiculaires l'un correspondant à la direction du plus grand indice (N_g), l'autre correspondant à la direction du plus petit indice (N_p) et le troisième correspondant à un indice moyen (N_m).

Considérons une section de l'ellipsoïde. Comme $N_g > N_m > N_p$, pour une position particulière, la section a ses deux axes égaux. Compte tenu de la symétrie orthorhombique de l'ellipsoïde, il existe deux sections cycliques. Les normales à ces deux sections sont appelées axes optiques. On définit alors les

cristaux biaxes. Si la valeur de l'indice N_m se rapproche de l'un ou l'autre des deux autres indices, les sections cycliques se confondent et il n'existe plus qu'un seul axe optique normal à la surface cyclique, suivant N_g ou N_p . On obtient un ellipsoïde de révolution.

Le quartz α présente un axe optique confondu avec N_g , c'est donc un uniaxe positif. Les individus ayant subi des efforts tectoniques présentent une biaxie anormale ($2V = 0$ à 25°). Ce phénomène est fréquent. Le quartz présente un relief très faible. $N_g = 1.55$ et $N_p = 1.54$. La biréfringence est faible ($-g - N_p = 0.0091$). Le tableau 1.2 regroupe les indices de réfraction et les densités pour quelques polymorphes.

Tableau 1.2 : Indices de réfraction et densités de quelques polymorphes de la silice pour une mole, d'après Klein and Hurlbut (1985) [36].

Polymorphe	Maile élémentaire	Symétrie	Densité ρ (g/cm³)	Indice de réfraction
Quartz α	Hexagonal	P3121ouP3221	2.65	1.55
Quartz β	Hexagonal	P6222 ou P6422	2.53	1.54
Trydimite β	Hexagonal	P63/mmc	2.22	1.47
Cristobalite α	Quadratique	P4,2,2	2.32	1.48
Cristobalite β	Cubique	Fd3m	2.20	1.48

1.1.2.1.8 Les propriétés électriques

Le quartz comme beaucoup d'autres diélectriques ne répond pas rigoureusement à la loi d'Ohm ($U=RI$). La résistivité apparente varie avec l'intensité du champ électrique appliqué. La résistivité varie également avec la durée du passage du courant et avec la température. Elle augmente avec l'augmentation de la durée de passage du courant et diminue avec l'augmentation de température. La résistivité équatoriale du quartz est des milliers de fois plus petite que la résistivité axiale (suivant C).

Cependant, cette affirmation est vraie uniquement pour des résistivités axiales mesurées un court instant après l'application du courant. Il s'agit en fait plus de la mesure de la mobilité des impuretés ioniques que de la mesure de la résistivité du quartz. Les faits semblent indiquer que lorsque la mesure est appliquée suffisamment longtemps après l'application du courant, la résistivité axiale augmente avec le même ordre de grandeur que la résistivité équatoriale. L'étude montre que la différence entre les deux résistivités est faible au même titre que les autres propriétés vectorielles du quartz. L'étude de la résistivité de plusieurs sections de quartz suivant différents angles par rapport à C a montré une relation systématique entre orientation et résistivité.

Dans le même ordre d'idée, Verhoogen J a étudié la diffusion ionique et la conductivité électrique dans le quartz. On a remarqué que la conductivité électrique suivant C à 500°C varie entre $5 \cdot 10^{-10}$ et $5 \cdot 10^{-9}$ ohm⁻¹ cm⁻¹ [37]. Il rappelle d'après les travaux de Rochow, que la conductivité équatoriale est essentiellement électronique, alors que la conductivité axiale est ionique. Elle diminue avec le temps lorsqu'un courant est appliqué suivant C.

1.1.2.1.9 La conductivité et la dilatation thermiques du quartz

La conductivité thermique est l'une des nombreuses propriétés qui dépend de la direction dans laquelle elle est mesurée. La conductivité thermique du quartz à 0°C est de $27,3 \cdot 10^{-3}$ cal./cm.sec.°C parallèlement à C et de 16.3 perpendiculairement à cet axe. La dilatation thermique est de ce fait également une propriété anisotrope. Selon le principe de Neumann, la dilatation thermique d'un cristal doit posséder la symétrie de ce cristal [38].

1.1.2.2 Les propriétés chimiques

Ce point s'intéresse aux propriétés liées à l'environnement génétique du quartz et à son évolution: les propriétés chimiques, les discontinuités mécaniques et les défauts du réseau.

La forme cristallisée du SiO_2 à température ambiante est le quartz α , est un des polymorphes les plus purs de la silice. Pour considérer la chimie du quartz, il est important de considérer la spéciation des impuretés chimiques dans un cristal. Ces impuretés, isolées ou en association chimique peuvent intégrer trois ensembles distincts : le réseau, les inclusions solides et les inclusions fluides. On peut également les trouver en adsorption dans les imperfections du réseau, sur les surfaces et bien entendu dans les fractures totalement ou partiellement cicatrisées.

1.1.2.2.1 La chimie du réseau

Peu d'éléments du tableau périodique peuvent intégrer le réseau du quartz. En effet, ce minéral possède l'un des réseaux naturels parmi les plus serrés. Les restrictions sont surtout liées à la taille et à la charge des ions. En théorie, un élément en solution solide peut se substituer à un autre si son rayon ionique ne varie pas de plus de 15 %, si sa charge ne diffère pas de plus d'une unité et si son électronégativité est proche [56]. Weil a montré que les principales substitutions du Si sont Al, Ge, Ti, Ga, Fe et P, compensées par Li, Na et K, distribués dans les canaux structuraux parallèles à l'axe C.

D'autres éléments chimiques possèdent des caractéristiques permettant l'intégration dans le réseau comme H, Ag, Mn, Ni et Cu [39].

1.1.2.2.2 La chimie des inclusions fluides

La contribution chimique des inclusions fluides dans la chimie du quartz dépend des conditions thermo-barométriques de formation, de la quantité et de la nature des fluides piégés et de la richesse du minéral tant chimique que structurale. Les éléments dominants dans les fluides sont Na, Cl, K, SO_4 , HCO_3 et Ca. Il est possible d'ajouter à cette liste les éléments Br, Sr et Mn principalement incorporés dans les inclusions fluides, jusqu'à 100 % pour le Cl

et le Br. Les inclusions fluides sont également porteuses de métaux ou de terres rares dans certains environnements. Les inclusions fluides présentent de hautes teneurs en Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ et HCO₃⁻. Les Rb, Cs, Fe, Cr, Co, Al, Ba, Se, W et U sont plutôt liés aux inclusions minérales [40].

1.1.2.2.3 La chimie des inclusions solides

La plupart des minéraux communs en inclusions dans le quartz sont les feldspaths, les micas, les oxydes et hydroxydes de fer et de titane, le zircon, le sphène, la hornblende l'aégyrine, l'épidote, la pyrite, la fluorine et les carbonates de calcium, de magnésium et de fer. Ces inclusions sont de différentes origines :

- (1) pré-génétiques dans l'ordre thermodynamique d'apparition des phases,
- (2) incorporées de manière syn-génétique,
- (3) inclusions vitreuses syn-génétiques,
- (4) formées durant des processus d'altération
- (5) provenant d'une seconde ségrégation.

Ces phases sont porteuses de tous les éléments du tableau périodique.

Ces phases minérales augmentent beaucoup les teneurs en K, Ca, Mg, Mn, Fe, Al et Ti. D'autres éléments comme Cr, P, V, Ni, Na et surtout les terres rares, compte tenu de leurs fortes variances et des hauts coefficients de variation s'accumulent essentiellement dans ces Minéraux. La majorité des éléments semble d'ailleurs incluse dans des micro-inclusions.

1.1.2.2.4 La réactivité chimique

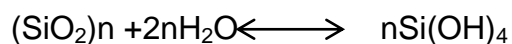
Les propriétés chimiques des différentes silices sont très voisines, mais les réactions sont d'autant plus faciles que le matériau est divisé, léger et hydraté. La silice est souvent considérée comme inerte. Elle est attaquée par l'acide fluorhydrique HF pour donner l'acide fluosilicique H₂SiF₆. En présence

de H_2SO_4 se dégage du tétra-fluorure de silicium SiF_4 . On peut considérer SiO_2 comme un anhydride. Il est donc attaqué par les bases anhydres (et les carbonates alcalins et alcalino-terreux), plus facilement à l'état fondu qu'en solution, pour donner des silicates. La silice réagit également avec de nombreux sels. Les réactions avec les silicates, particulièrement importantes au sein de l'écorce terrestre, s'effectuent à des températures généralement inférieures à 1000°C , mais sous des pressions pouvant atteindre plusieurs milliers de kPa, en présence de H_2O et de constituants volatils (HCl , $\text{CO}_2\dots$), lors du métamorphisme et de l'anatexie.

1.1.2.2.5 La solubilité dans l'eau

La silice se dissout dans l'eau sous la forme de la molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$, acide

monosilicique ou orthosilicique selon la réaction de dépolymérisation suivante :



La teneur en $\text{Si}(\text{OH})_4$ de la solution croît en fonction du temps, pour atteindre une valeur limite qui correspond au taux de saturation.

1.1.2.2.6 L'effet du pH

La solubilité, qui est de 0.140 g/l à 25°C , dépend peu du pH tant qu'il est inférieur à 9. Au-dessus de cette valeur, la molécule $\text{Si}(\text{OH})_4$ se dissocie en ions tels que $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^{2-}$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ et H^+ , l'équilibre de dépolymérisation est fortement déplacé et la solubilité s'accroît de façon exponentielle. Lorsque la quantité de silice monomoléculaire dépasse la saturation pour un pH donné, la solution devient instable. Il se forme des composés condensés (dans l'ordre de condensation déshydratante, acides oligosiliciques, sols, gels, polymères solides), jusqu'à ce que la teneur en $\text{Si}(\text{OH})_4$ retombe à 140 mg/l. Cette évolution est réversible : par dilution du liquide ou par relèvement de son pH, on

provoque l'hydrolyse des composés condensés avec retour à l'état monosilicique [41].

1.1.2.2.7 L'effet de la température et de la pression

Dans les eaux naturelles, la teneur en silice, essentiellement libérée par l'hydrolyse des silicates, est généralement très inférieure au taux de saturation et varie entre 1 et 35 mg/l. Les variations de la solubilité du quartz en fonction de la température et de la pression sont complexes. Sous une pression inférieure à 70MPa environ, la solubilité du quartz augmente avec la température, passe par un maximum, puis diminue pour passer par un minimum et augmente de nouveau ensuite, cette évolution étant plus ou moins marquée selon la pression. C'est ce que l'on appelle la solubilité rétrograde du quartz. Au-dessus de 70MPa, la solubilité du quartz augmente avec la température. Par ailleurs, si la température n'excède pas 250-260°C, la différence de solubilité sous pression de vapeur saturante et sous une pression de 100MPa est très faible. L'augmentation de la solubilité du quartz avec l'augmentation de la pression est liée à l'interaction entre les groupes OH de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et les molécules d'eau dipolaires. Cette absence d'influence du pH sur la solubilité du quartz dans la gamme des pH géologiques et de la pression (si la température n'excède pas 250-260°C) conduit à relier la teneur en silice des solutions à l'équilibre avec le quartz et la température : c'est le géothermomètre silice[42].

1.1.2.2.8 L'effet de la présence d'espèces en solution

La solubilité de la silice dépend également des espèces en solution. La silice aqueuse (l'acide monosilicique) réagit avec quelques solutés pour former des complexes et d'autres réagissent avec les molécules d'eau pour changer l'énergie d'hydratation de l'acide monosilicique. L'affinité des espèces

inorganiques pour l'ion $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^{2+}$ évolue de la manière suivante : $\text{Fe}^{3+} > \text{UC}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Na}^+$.

1.1.2.2.9 L'effet de la taille des particules

La solubilité est fonction de la taille des particules. La solubilité du quartz et de la silice amorphe à 25°C est fonction du rayon de courbure de la surface du solide. Il est important de noter que la solubilité de particules présentant des surfaces convexes (silice amorphe) augmente avec la diminution du rayon de la particule et que la solubilité des régions concaves diminue avec la diminution du rayon de la particule. Cela entraîne la dissolution des petites particules et la cicatrisation des petites fractures [43].

1.1.2.2.10 Les discontinuités mécaniques

La relative fragilité du quartz en fait un minéral particulièrement exposé à la fracturation quand il est soumis à un stress mécanique. Les principales discontinuités mécaniques et planaires sont les causes. Leurs fréquences et leurs densités dépendent étroitement des conditions régnant dans l'environnement immédiat du grain ou des grains affectés dont la répartition n'est pas homogène dans un même corps géologique. La figure 1.5 ne prend pas en compte les fractures fossiles parfaitement cicatrisées, invisibles à l'œil nu ou au microscope optique, que seule l'étude par cathodo-luminescence pourrait mettre en évidence. Elles constituent toujours des discontinuités dans le réseau.

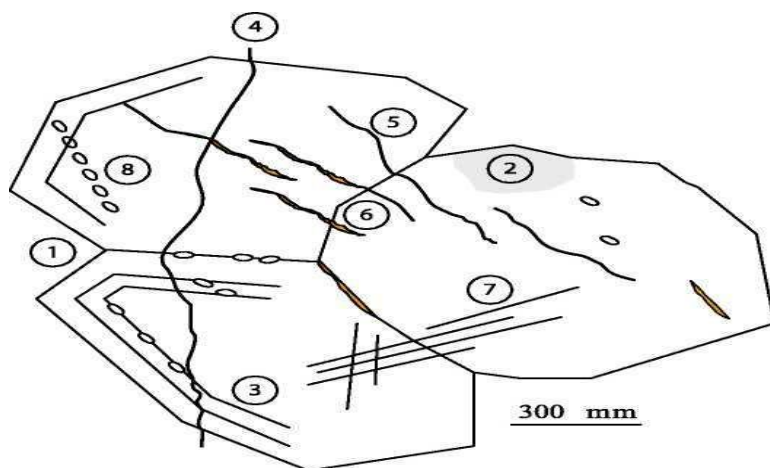


Figure 1.5: Illustration des discontinuités mécaniques et planaires dans une roche

polycristalline.–1 -joint de grains,–2 - sous-grain,–3 - auréole de croissance,–4 – fracture intergranulaire,–5 - fracture intragranulaire,–6 - fracture à remplissage minéral total ou partiel,–7 - fracture sèche,–8 – plan d'inclusions fluides [44].

1.1.2.2.11 Les défauts du réseau

Un cristal est imparfait et comporte une quantité parfois importante de défauts. Les différents polymorphes de la silice présentent plus ou moins de défauts en fonction du caractère lâche ou serré de leur réseau. Les défauts structuraux affectent les propriétés physiques sensu stricto des matériaux cristallins comme la résistance, la conductivité, la déformation mécanique ou la couleur.

1.1.2.2.12 Les défauts planaires

Il s'agit des joints de grains et de sous-grains et d'autres défauts comme les macles ou les parois de dislocation.

1.1.2.2.13 Les défauts linéaires :

Ils correspondent aux dislocations. La présence de ce type de défaut permet aux cristaux de se déformer.

1.1.2.2.14 Les défauts ponctuels

Les défauts paramagnétiques dans le quartz peuvent être principalement liés aux irradiations subies ou à l'incorporation d'ions paramagnétiques [66]. L'opale par exemple contient beaucoup plus de défauts paramagnétiques que le quartz .Il existe une vingtaine de défauts communs dans le quartz [67] ; Plus de 50 défauts liés à des électrons non appariés sont actuellement connus. Si le rôle des éléments en trace dans le réseau et/ou de ces défauts paramagnétiques est assez bien connu pour la couleur du minéral, il n'en est pas de même en ce qui concerne leur implication dans le comportement de ce matériau, même si nous en connaissons la structure et le degré de déformation [68]. Cependant les scientifiques ne se sont jamais intéressés à prolonger leurs investigations aux cristaux très déformés.

1.1.2.2.15 La déformation

Les modes de déformation du quartz sont assez peu connus. Ceci est probablement dû au rôle complexe joué par l'eau dans les processus de déformation. Ils affectent principalement le réseau, génèrent des défauts, avec de multiples expressions, en fonction du degré de métamorphisme. Deux environnements géologiques existent à l'opposé l'un de l'autre pour lesquels les cristaux de quartz présentent des extinctions franches, la cristallisation à partir de magmas ou de solutions hors contrainte et déformation et la recristallisation à l'état solide (haut degré de métamorphisme).

Entre ces deux domaines les extinctions onduleuses apparaissent. En fait, à l'état solide, avec accroissement de la pression et de la température, les déformations entrent dans un continuum allant de l'apparition d'extinctions onduleuses, à la formation de sous-grains, puis de grains bien indifférenciés jusqu'à la recristallisation, en passant par l'apparition de bandes de déformation. Dans le même ordre d'idée, l'étude de quartz déformés sous des conditions connues donne la succession systématique d'un certain nombre de processus, avec dans l'ordre, déformations "simples", restauration, recristallisation primaire et recristallisation secondaire et enfin la reprise d'un nouveau cycle [45].

Pour des conditions de très faible degré de métamorphisme ($T < 300^{\circ}\text{C}$), on rencontre surtout de la fracturation, des phénomènes de pression-dissolution et des transferts de matière. Les structures engendrées sont caractéristiques : fracturations intra-grains, extinctions onduleuses et évidence de phénomènes de pression-dissolution avec re-déposition de matériel, parfois dans des veines. Pour des conditions de faible degré ($300^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$), les dislocations deviennent de plus en plus importantes, le plus souvent suivant l'axe C. Les structures sont alors des déformations lamellées et des extinctions onduleuses très marquées. Pour des conditions de moyen à haut degré ($400^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$) le processus de dislocation joue un rôle primordial.

Dans ces conditions, les structures engendrées sont principalement de la restauration (recovery) et de la recristallisation. La restauration est caractérisée par des extinctions segmentées montrant la polygonisation du cristal. Cela se traduit par l'apparition de sousgrains aux contours crénelés. Selon Kruhl et Nega, ces bordures irrégulières se forment lorsqu'un atome ou un groupe d'atomes quittent leur grain pour être incorporés dans le grain voisin (Grain Boundary Migration, GBM). Avec l'augmentation de la température, la recristallisation passe de phénomènes de rotation de sous-grains seuls (Subgrain Rotation, SR) à des phénomènes combinés de rotation de sous-grains et de migration de joints de grains (GBM), avec apparition probable dans ce cas de foliations obliques. Les phénomènes de pression-dissolution peuvent également jouer un rôle non négligeable. Sous ces conditions de métamorphisme, de nombreux cristaux de quartz "consomment" leurs voisins

suivant un processus de croissance de grains secondaires dû au phénomène de régularisation des joints de grains (Grain Boundary Area Réduction, GBAR) [46].

Les auteurs parlent également de recristallisation primaire et secondaire. La recristallisation primaire se traduit en lame mince par la présence de petits cristaux (50 μm) à extinction non onduleuse (SR et GBM). La recristallisation secondaire se traduit par la formation de larges plages de cristaux polyédraux à extinction non onduleuse présentant des joints de grains réguliers (GBAR). La température est un facteur important, mais la contrainte exercée, les contraintes différentielles et la présence d'eau dans le système influent également beaucoup sur l'intensité des différents paramètres. La déformation pourrait être, avec de grandes précautions (attention au rétro-métamorphisme ou à la surimposition de nouvelles contraintes), un outil à exploiter pour déterminer l'origine du quartz.

1.2. Le procédé de la Carbo-Réduction de la silice

Quartz, quartzites ; grès et sables siliceux représentent la matière première pour la production du silicium grade métallurgique par le processus de Carbo-Réduction.

Selon (Schei et al, 1998) les paramètres influençant sur le processus de la Carbo-Réduction de la silice pour l'obtention du silicium grade métallurgique sont :

- Le taux de la composition des éléments chimiques tels que (Al, Ti, B, P, Fe et Ca) ;
- Taille des particules (généralement de 10-150mm) ;
- Résistance mécanique ;
- La résistance thermique ;
- La propriété de friabilité.

Lors des montées des températures ou des pressions, le quartz passe par les multiples phases de transitions avant de fondre, les phases ainsi formées,

appelées polymorphes, possède la même composition chimique, mais de caractéristiques cristallines propres.

A haute température les atomes s'éloignent les uns des autres et tendent à linéariser les liaisons, ce qui se traduit par l'acquisition d'une symétrie plus haute. A basse température les atomes se rapprochent, ce qui provoque la courbure des liaisons nécessaire pour stabiliser la structure, l'augmentation de la pression stabilise la phase α par rapport à la phase β , la transition quartz β – tridymite – HP (tridymite β) se déroule à 867 °C. La conversion solide – solide quartz β - tridymite β est très facile. La tridymite est métastable à P et T atmosphérique mais la transformation en quartz est très longue car elle implique la rupture de liaisons et le réarrangement des atomes (transformation reconstructive)

La tridymite β se transforme en cristobalite β est stable jusqu'au 1713°C, la température du point de fusion de la silice. Cette phase est également métastable à P et à T atmosphérique mais sa transformation en tridymite β reconstructive est aussi très longue (figure 1.6) [47].

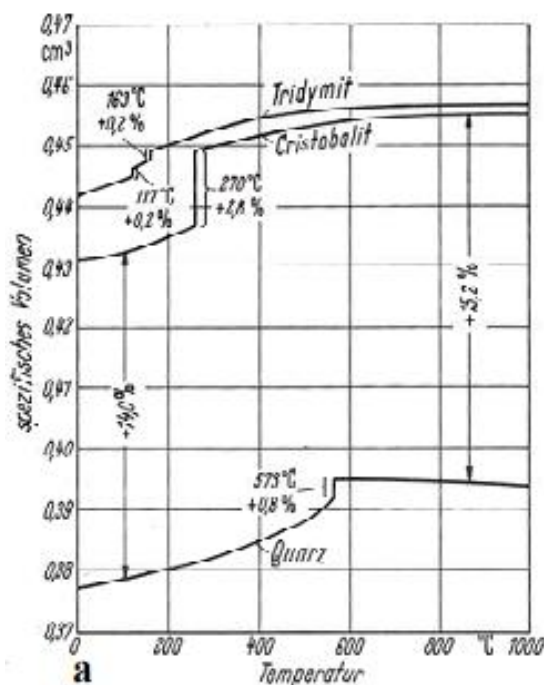


Figure 1.6 Transformation du quartz suivant la température et la pression [47]

1.2.1. Les réducteurs en carbone

La qualité de la matière première (réducteur en carbone) est un facteur d'importance primordial pour atteindre un rendement meilleur dans le processus de Carbo-Réduction de la silice. Les caractéristiques des réducteurs en carbone déterminent la réactivité et le degré de conversion de la charge et se répercutent directement sur la qualité de silicium grade métallurgique obtenu, ainsi que la consommation d'énergie spécifique et donc la rentabilité du processus, la qualité de silicium grade métallurgique obtenu dépend aussi de la qualité des réducteur choisis.

1.2.2. La composition des réducteurs en carbone

Kallfetz et al (2001) ont présentés des compositions de la matière première en carbone utilisées comme réducteur dans le Carbo-Réduction ; La composition des réducteurs en carbone pour que le processus de Carbo-Réduction de la silice soit optimal, la quantité des constituants des réducteurs et le type d'impuretés.

Les compositions sont présentées dans la figure suivante :

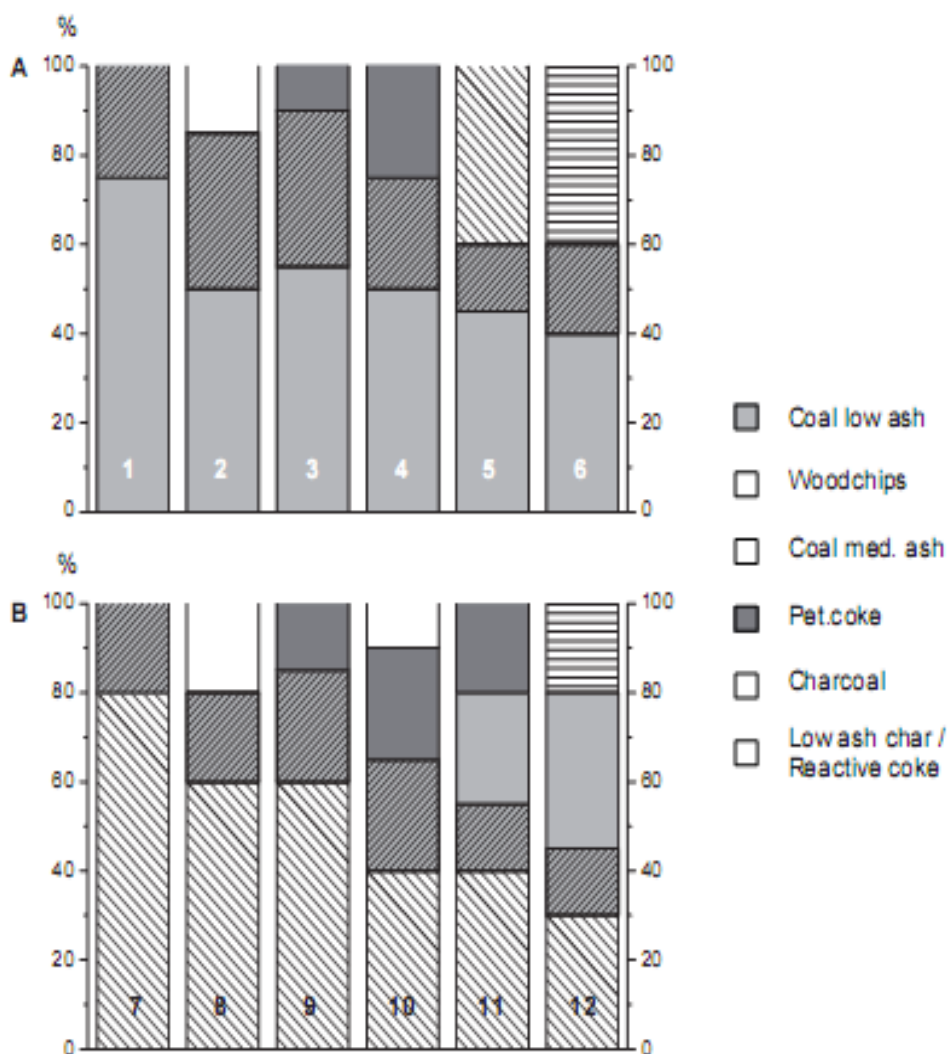


Figure 1.7: Compositions des constituants du réducteur en carbone pour la préparation de la charge : matière fossiles (A) le charbon de bois (B), d'après Kallfeltz (2001) [47].

D'après la figure 1.7, On peut constater que le réducteur commun pour le procédé de carbo – réduction de la silice d'après Kallfeltz et al (2001) est les Copeaux de bois. L'auteur montre que les compositions des constituants sont selon la disponibilité des réducteurs.

Afin de produire du silicium grade métallurgique, la silice (oxyde de silicium) doit être réduite. La façon la plus courante d'y parvenir est l'utilisation de matériaux en carbone comme réducteur dans le processus de Carbo-Réduction. La composition du réducteur en carbone dépendra de plusieurs facteurs, notamment la disponibilité des matières premières, les paramètres du procédé et la pureté des produits métalliques. Par la suite une brève description des principaux réducteurs en carbone utilisés dans le processus de Carbo-Réduction à savoir:

1.1.2.3 Le charbon

Le charbon est une matière en carbone qui est assez couramment utilisé comme réducteur dans le processus de Carbo-Réduction de la silice. Les Propriétés du charbon sont déterminées par des matières organiques dont il existe. Les propriétés du charbon influent sur le processus de Carbo-Réduction et la pureté du produit obtenu (silicium grade métallurgique).

1.1.2.4 Le coke

Coke métallurgique est le résidu solide après une carbonisation contrôlée de charbon bitumineux. Comme la plupart du coke métallurgique est utilisé dans la combustion dans les fours pour la production de la fonte, ces principales caractéristiques sont ; haute résistance et faible réactivité à CO_2 . Le coke métallurgique est différencié par le niveau de l'anisotropie, avec le charbon qui est isotrope tandis que le second est caractérisé par un fort degré d'anisotropie [48].

1.1.2.5 Le charbon de bois

Le charbon de bois est un matériau de réduction biologique. Charbon de bois est produit par pyrolyse et de carbonisation du bois ,il est moins utilisé dans la production de silicium métallique.

Selon Pinheiro et al.(2001),le processus peut être divisé en plusieurs étapes :

<110 ° C Chauffage et séchage ;

110 à 270 ° C Décomposition endothermique de bois ;

270 à 400 ° C Décomposition exothermique des bois ;

400 ° C Charbon de bois contenant quelques goudron ;

500 ° C Carbonisation complète ;

500 - 1000 ° C la dégradation de la gazéification du charbon de bois.

Du fait de son prix élevé, sauf dans certains pays ou le bois et la main d'œuvre sont abondante, comme le cas du Brésil, sa porosité (79-83 %) augmente la surface de contact entre la silice et le réducteur ce qui favorise du fait l'accélération procédé de réduction [49].

1.1.2.6 Le coke de pétrole

Le coke de pétrole est souvent appelé « pet.coke » ou coke de pétrole et comme son nom l'indique, le coke du pétrole est un sous-produit du raffinage du pétrole. Il est généré dans un processus appelé cokéfaction retardée. Dans ce processus, les lourds fractions de la distillation du pétrole brut est chauffé à environ 500 ° C générant des hydrocarbures de faible poids moléculaire, et un résidu solide qui est le coke de pétrole. Des informations supplémentaires sur

cokéfaction retardée, les paramètres influençant le processus et les propriétés des différents types de coke de pétrole (éponge, shot, et coke aiguille).

1.1.2.7 Les copeaux de bois

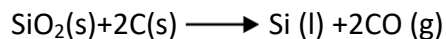
L'ajout de copeaux de bois dans la charge de la matière première donne une plus grande perméabilité dans le four contribuant ainsi à une meilleure distribution du flux gazeux à travers la charge et de minimiser la consommation d'énergie.

Pour produire une tonnes de silicium, il faut fournir : 2.9 tonnes de silice, 1.58 tonnes de copeaux de bois, 0.74 tonnes de coke de pétrole, 0.59 tonnes de charbon bitumineux, 0.15 tonnes d'électrode en carbone et 11000 à 14000kwh d'énergie.

Le choix des réducteurs doit donc se faire en fonction de quatre critères :

- L'analyse : on vérifie l'humidité, les matières volatiles, la cendre, les impuretés et le carbone fixe total ;
- La dureté il faut éviter les produits très friables qui au cours des manutentions et sous l'effet pression de la charge ont tendance à produire des fines particules ;
- la granulométrie, les produits très fines (inférieur à 2 mm) entraînent de perte par enlevement et par combustion en surface du four, les produits fins (2 à 400mm) améliorent la résistance électrique du four et les produits gros (supérieur à 40 mm) n'ont pas suffisamment de temps pour réagir dans le four et peuvent provoquer des dépôts de carbure à l'intérieur de ce dernier ;
- La réactivité : c'est la vitesse d'un réducteur en carbone peut être un oxyde ; son augmentation favorise la cinétique de la réaction donc une Carbo-Réduction meilleure.

Le procédé de Carbo-Réduction de la silice pour l'obtention du silicium grade métallurgique peut s'écrire sous forme de l'équation suivante:



Les caractéristiques d'un four électrique à arc submergé destiné à la carbo – réduction de la silice sont :

La puissance varie entre 1-2 MW jusqu'à plus de 40 MW. La taille du four est généralement jusqu'à 2 m de diamètre et 3,5 m de profondeur (Pers. Com Tveit, 2008). Figure 1.8 illustration d'une installation typique pour la production du silicium grade métallurgique (Schei et al., 1998).

L'énergie électrique est fournie par trois phases en courant alternatif par trois électrodes immergées dans le fond de four

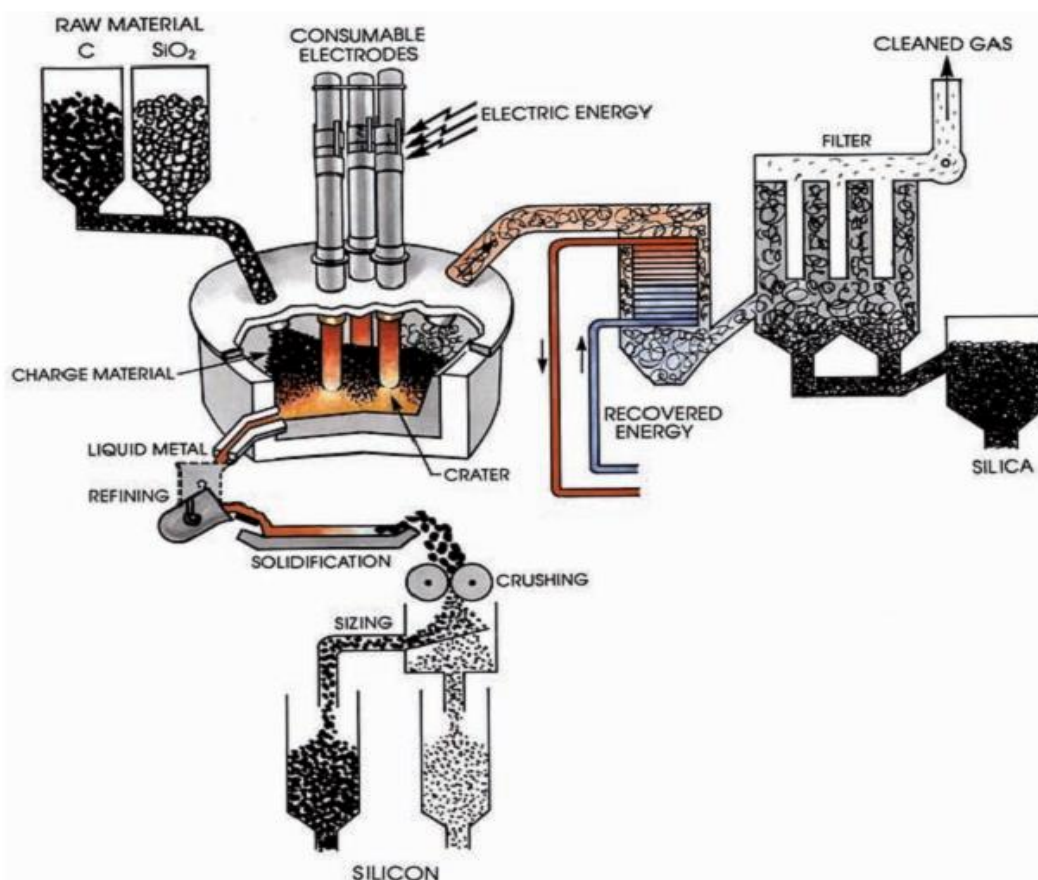


Figure 1.8 : Installation typique pour la production du silicium grade métallurgique (Schei et al.1998) [50]

Selon la pureté du silicium produit, il est généralement classé selon leurs applications. Les trois principales applications du silicium grade métallurgique sont

suivantes:

- ✓ Formation d'alliages (le plus souvent comme un élément d'alliage dans l'aluminium) ;
- ✓ Matières premières pour l'industrie chimique (production des silicones) ;
- ✓ Matières premières pour l'industrie des semi-conducteurs. (selon le taux d'impuretés pour les composantes électroniques et des cellules photovoltaïques sont respectivement de l'ordre ppm [50]).

1.2.3. Le comportement de la silice dans le four à arc

La charge est formée principalement de la silice (quartz, grès ou sable siliceux) et des réducteurs en carbone destinée à la production du silicium grade métallurgique par le procédé de carbo –réduction. La température en haut du four (la charge de surface) est avoisine la fourche 700-1300 C (Grådahl et al, 2000).

Si la matière première introduite est sous formes de morceaux (après broyage). Un profil de température calculée par le logiciel SIMOD (Foss et al, 2000) ont été réalisés sur la silice (quartz) montre que le temps de fusion moyen pour le quartz dans le four est d'environ 5,7 heures (Figure 1.9). Cependant, le temps de fusion minimale (expérimental) est 6 heures [51].

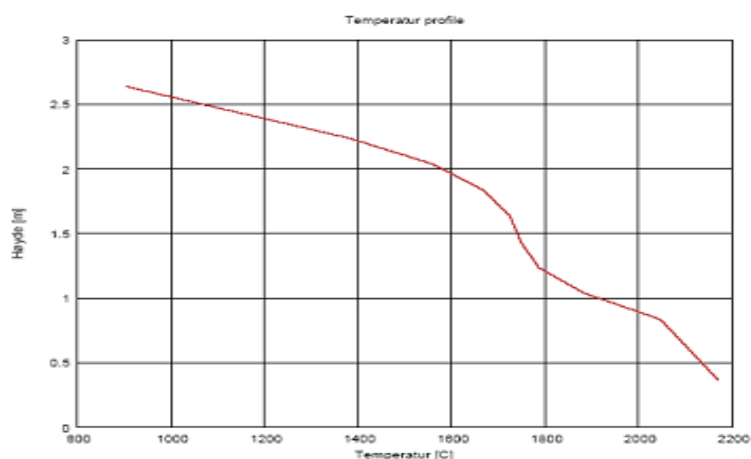


Figure 1.9 : Profil de température pour le quartz dans un four à arc électrique de 25 MW (com pers. Myrhaug E.2005) [51]

Schei et al. (1998) ont proposé un schéma pour décrire l'intérieur du four à arc électrique pour la réduction de la silice comme l'illustre dans la figure 1.10. La figure montre un bain fondu de la silice en contact avec une électrode dans un four à arc électrique. La principale caractéristique du four est la cavité entourant l'électrode. Les parois de la cavité sont formées de cristaux de SiC fritté dans les parties basses partiellement mélangés avec du silicium en fusion (liquide).

Les parties supérieures des parois de la cavité sont en contact avec des agglomérats en carbone (avant la fusion complète du carbone), la silice fondue, où les morceaux de carbone seront converti en SiC. A l'extérieur de la paroi de la cavité, les constituants les plus proches de la cavité sont le plus réactifs, mais à l'extérieur de la cavité, la température n'est pas assez élevée pour maintenir les charges réactives. Comme le haut de la surface de la cavité est saturé aucune réaction n'aura lieu dans la charge supérieure]. Les principales réactions dans le four à prendre place dans la cavité (zone inférieure), où la température dépasse 2000 °C., le silicium se forme et des réactions auront lieu.

La réduction de la silice produit un flux de gaz (CO et SiO) à l'intérieur du four

La circulation des gaz CO et SiO se fait dans la charge ; le bain liquide (Si liquide) réagit avec le carbone pour former dans la zone supérieure le SiC à une température d'environ 1600°C à 1800°C.

Le volume de monoxyde carbone CO formé est 5000 m³ par tonne de silicium .Toutefois, le gaz SiO dégagé sera collecté et condensé par un système à gaz, il passe par des filtres et récupérer sous forme de poussière.

La silice amorphe récupérée à une dimension de l'ordre de 0.1 µm. Elle peut être employée comme additif pour les bétons, céramiques, réfractaires, caoutchoucs...etc

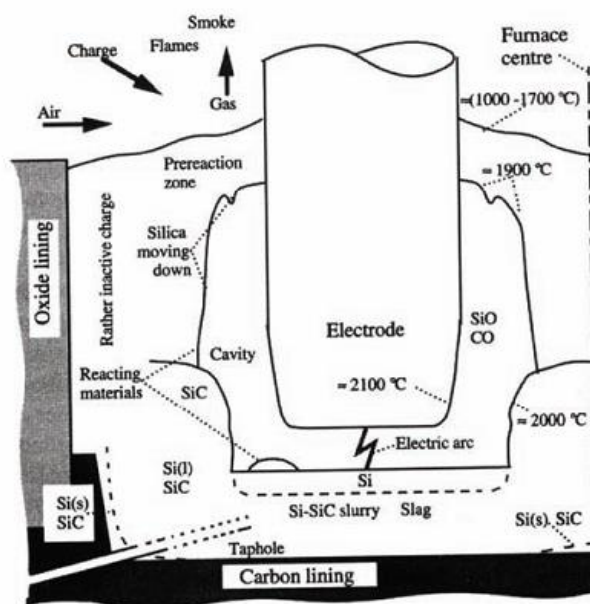


Figure 1.10 : La structure interne d'un four à arc électrique illustré par Schei et al. (1998) [52]

1.2.4. Principales phases et réactions chimiques

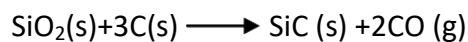
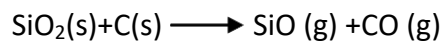
La réaction fondamentale de la réduction de la silice par des réducteurs en carbone est décrite par la réaction (1.1).

La réaction (1.1) ne se réalise pas directement, en réalité elle résulte d'un grand nombre de réactions chimiques intermédiaires, il y a lieu la formation de plusieurs phases, principalement le carbure de silicium SiC et le monoxyde de silicium SiO.

Les oxydes des différents éléments dans la charge peuvent être réduits au moment de réduction et ils restent dans le silicium et peuvent former des différentes compositions chimiques d'après l'étude de HUNT sur les réactions chimiques thermodynamiques possibles dans le silicium métallique peuvent atteindre 150 réactions. La quantité de carbone dans la charge a une corrélation directe avec le silicium obtenu.

La quantité de carbone peut, selon Schei et Halvorsen (1991), être définie par X ; paramètre en réaction avec la silice $\text{SiO}_2 + \text{XC}$.

La quantité de carbone détermine le type de réaction qui aura lieu au cours de la réduction



La réaction fondamentale de la réduction de la silice par le carbone est décrite par la réaction (1.1).

Si la charge est caractérisée par une quantité faible de carbone se traduira par la formation excessive de gaz et par conséquent une diminution de production de silicium due à la perte de gaz SiO. Cela est exprimé en posant x égal à 1 en réaction 1.2.

Ajout d'une grande quantité de carbone entraîne une charge sursaturée en carbone qui est exprimé par réaction 1.3 avec X qui est égal à 3.

La quantité élevée du carbone qui dépasse l'optimale se traduira par accumulation de SiC dans le four qui provoque également une diminution de la quantité du silicium produit [53]. La relation entre la quantité du carbone et le silicium de grade métallurgique obtenu par le Carbo –réduction est illustré dans la figure 1.11.

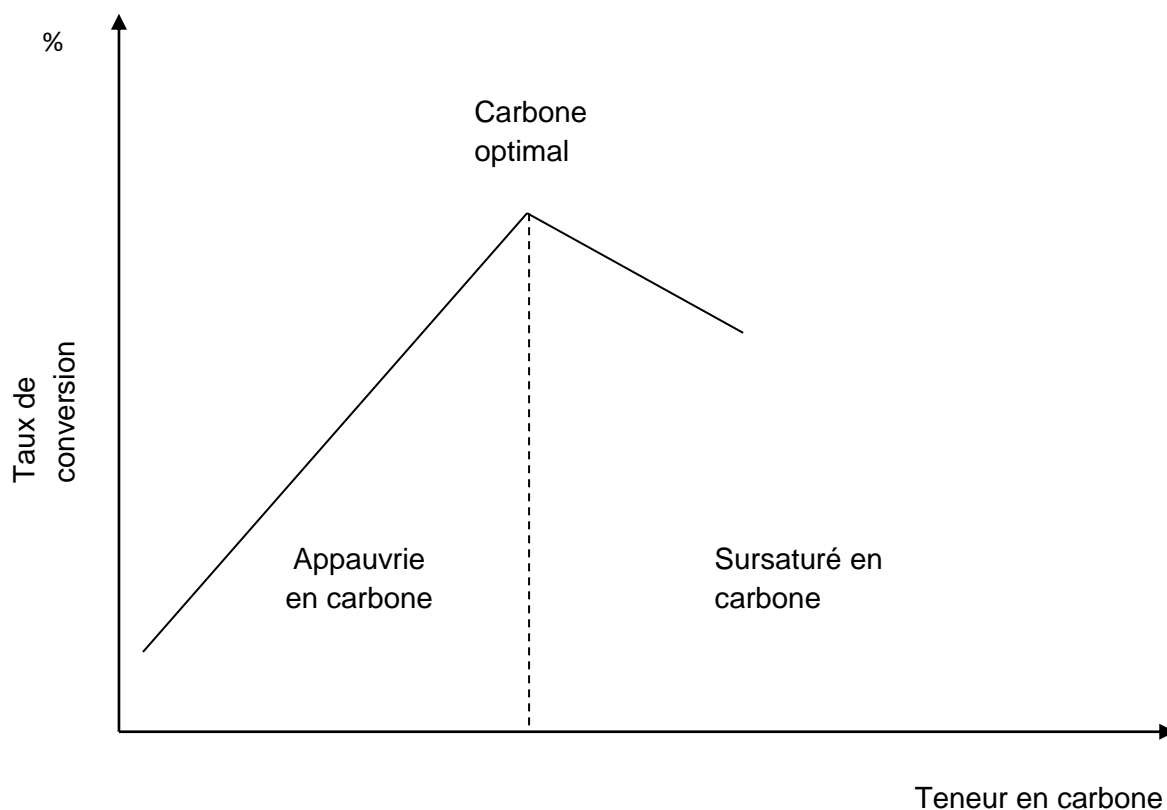
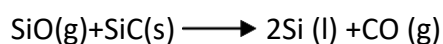
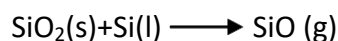
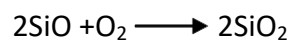


Figure 1.11 : Taux de conversion en fonction de la teneur en carbone dans la charge.

Les réactions intermédiaires mises en jeu dans le procédé sont :



Ces réactions se déroulent à pression atmosphérique.

1.2.5. Raffinage de silicium

Le silicium liquide après la fusion dans un four à arc électrique subit plusieurs changements physicochimiques

Comme notre objectif principal est de produire un silicium grade métallurgique hautement pur, Il est nécessaire d'éliminer ou réduire les impuretés qui existent dans le bain. Le silicium à l'état liquide contient de 1 à 3% des impuretés ; le taux de ces impuretés est en fonction de la pureté de la charge (matières première) et le type d'électrodes [54].

Les principales impuretés sont :

Fe:0,2-1%.

Al:0,4-0,7%

Ca:0,2-0,6%

Ti:0.1-0.02%

C: 0,1-0,15%

Pour extraire les éléments nuisible existe dans le silicium à l'état liquide on procure à une technique dite raffinage, cette technique consiste a versé dans des poches légèrement coniques ou récipient de transfert le silicium liquide suivie d'une opération d'injection de gaz généralement l'oxygène figure 8.

Il est constaté que les dimensions et la construction de la poche joue un grand rôle dans l'efficacité du procédé de raffinage dans la figure 1.12 on présente une poche utilisé dans l'industrie par ELKEM, parmi les problèmes rencontrés dans l'utilisation des poches est la cristallisation et l'interaction du silicium fondu avec les parois interne de la poche pendant la coulé, ce qui accélère la dégradation des réfractaire utilisés dans les poches.

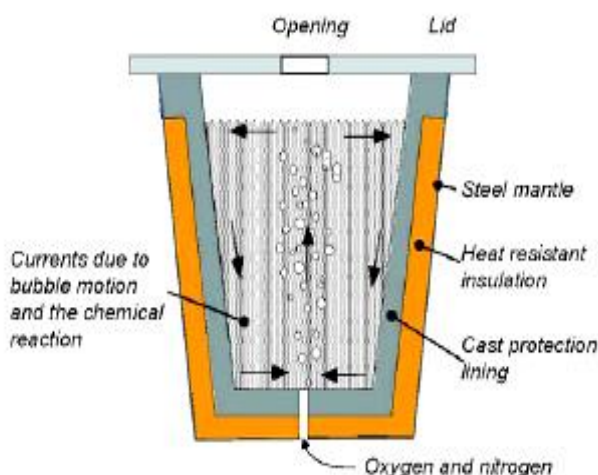


Figure 1.12 : Principe de raffinage de silicium [54].

L'oxygène remue le métal et Ce gaz réagit avec les impuretés du Silicium, principalement Aluminium (Al) et Calcium (Ca), mais également avec le silicium (Si), en donnant la formation d'un mélange des oxydes appelé : scorie, la densité de Cette dernière est moins que la densité du silicium, ce que veut dire, que les scorie va flotter sur la surface avec une viscosité supérieur de silicium, la scorie est une mixture des trois oxydes CaO, Al₂O et SiO₂. Les propriétés physiques d'une telle mixture dépendent des quantités d'oxydes. Le raffinage n'influe pas sur la teneur de Fe , mais réduit la teneur en Ca de 0.03 % ; la réduction du Ca et Al apparaît comme étant le point le plus important dans le raffinage[55].

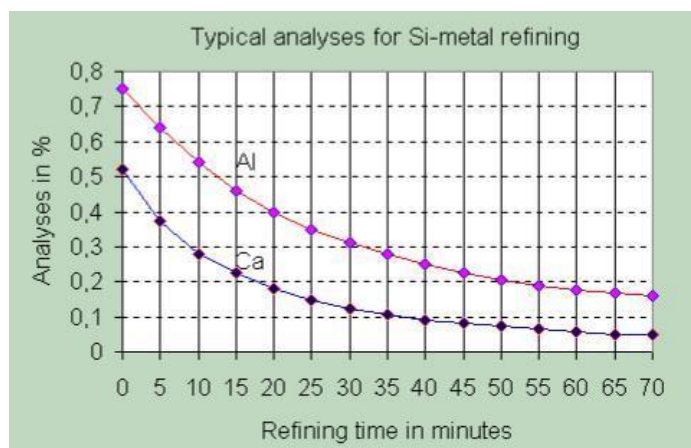


Figure1.13 : Analyse de raffinage du Si liquide [55]

Oxydation ajoute de la chaleur au silicium et aide à maintenir la température élevée du métal en fusion, pendant son transfert vers les moules pour la solidification.

On note que :

Au regard de ce qui précède, quelques constatations peuvent être avancées :

- ✓ Les transitions de phase n'ont aucune influence sur la fracturation thermique si le stress thermique est modéré ;
- ✓ les propriétés électriques n'ont pas de rôle à jouer dans le procédé électrométallurgie. Par ailleurs, les impuretés chimiques ont un rôle très important à jouer. Elles agissent sur la cristallographie et la thermodynamique du quartz lors des montées en température quand elles sont intégrées au réseau. Les teneurs en aluminium et en alcalins doivent être particulièrement surveillées ;
- ✓ les discontinuités mécaniques ont un rôle non négligeable. Les plans d'inclusions fluides peuvent être réactivés sous stress thermique violent au même titre que les fractures partiellement ou totalement cicatrisées par des phases minérales secondaires ;
- ✓ La pureté de quartz doit être supérieure ou égale à 98% SiO_2 , ceci afin d'assurer une pureté suffisante au métal.

CHAPITRE 2

L'HYDROMÉTALLURGIE: LE PROCÉDE DE LIXIVIATION CHMIQUE

Introduction :

L'hydrométallurgie est un procédé industriel d'élaboration de métaux mis en œuvre à différentes étapes du cycle d'un métal (figure 2.1 page 59). C'est d'abord un procédé de métallurgie consistant à extraire un élément métallique - généralement à l'état oxydé - d'un minerai et à le réduire sous forme d'un métal possédant la pureté souhaitée.

L'hydrométallurgie implique l'utilisation de solutions aqueuses pour extraire des métaux ou des composés de leurs minerais. Certains des procédés hydrométallurgiques comprennent la lixiviation, la précipitation de composés insolubles, la réduction de pression. Elle intervient. Le terme d'hydrométallurgie est également employé pour des procédés de traitement de minerais ne conduisant pas nécessairement au métal mais s'arrêtant, à l'obtention d'un oxyde de pureté donnée, (SiO_2) comme le cas de la lixiviation de la silice.

L'hydrométallurgie n'est pas un concurrent de la pyrométallurgie : en effet les procédés pyrometallurgiques (le cas de la Carbo-Réduction) et hydrométallurgiques (le cas de lixiviation) sont très souvent combinés dans la pratique d'exploiter les meilleurs caractéristiques de deux afin d'enterrer un produit de valeur pur.

2.1 L'amant de l'hydrométallurgie

2.1.1 Les minerais

Les éléments extraits par hydrométallurgie sont à l'origine inclus dans un minéral qui peut être défini comme une roche naturelle contenant un ou plusieurs des éléments susceptibles d'en être extraits dans des conditions économiques satisfaisantes. La formation des gisements de minerais résulte de processus géologiques variés (commandés en grande partie par les lois de la chimie) qui ont conduit à une accumulation importante de certains éléments en un lieu donné. Ces processus concernent, en général, des éléments chimiquement proches (et en conséquence, les minerais sont des mélanges complexes de divers éléments, en général à l'état oxydé en ce qui concerne les éléments métalliques, présents dans des composés variés (sulfures, oxydes, carbonates, sulfates, chlorures, phosphates...). Parmi ces éléments certains sont intéressants, d'autres inutiles (ils se retrouveront dans les stériles ou gangue) ou toxiques (mercure, arsenic, radon...). Les teneurs sont extrêmement variables : de 65 % en masse pour le fer à quelques ppm pour l'or.

2.1.2 La minéralurgie ou concentration des minerais

Pour des raisons principalement économiques, il est généralement nécessaire de traiter le minerai, sur le lieu d'extraction, afin d'augmenter sa teneur en éliminant la plus grande partie possible de la gangue. Cela va du simple tri manuel comme dans les mines de charbon du XIX^e siècle jusqu'au tri automatique par luminescence induite par les rayons X employé actuellement dans des mines de diamants [56].

Traditionnellement l'extraction des métaux à partir du minerai qui les contiennent se fait par une série d'opérations impliquant :

- l'extraction du minerai du gisement
- la concentration des minéraux de valeur contenus dans le minerai
- la fonte de ces concentrés pour obtenir des métaux

- l'affinage de ces métaux pour atteindre des standards de puretés attendues.

L'étape de la concentration est cruciale vue qu'elle détermine si le reste de la chaîne de production peut être accompli de façon rentable à partir du concentré produit c'est-à-dire à partir d'un produit ayant une pureté requise pour l'économie du procédé. C'est le traitement du minerai ou minéralurgie.

Les techniques de séparation (concentrations) font appel, en général, aux différences de propriétés physiques entre les éléments valorisables du minerai et la gangue. Parmi ces techniques on peut citer la gravimétrie, le magnétisme, la radioactivité et surtout la flottation – qui met en jeu des différences de tension superficielle - principale technique de concentration des minerais sulfurés. Afin de séparer, il est nécessaire, au préalable, de concasser puis de broyer le minerai afin d'atteindre « la dimension de libération » des éléments valorisables, souvent de quelques centaines de μm . Lors de ces traitements l'élément métallique valorisé reste, le plus souvent, sous la forme chimique qu'il possédait dans le minerai.

Lors des opérations d'hydrométallurgie, les minerais ou les concentrés grillés subissent, dans des séries de bacs, des successions de traitements chimiques. Selon les minerais, les traitements varient mais, dans de nombreux cas, ils peuvent être regroupés en trois opérations successives : **lixiviation**, purification et électrolyse.

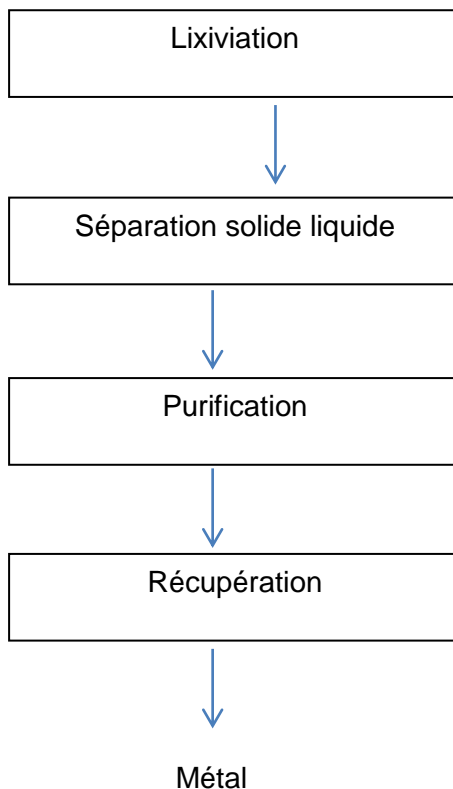


Figure2.1: Les principales étapes de l'hydrométallurgie

2.2 La lixiviation

La lixiviation est un processus de dissolution chimique des minéraux désirés dans des solutions aqueuses. En raison de la différence dans les vitesses de dissolution, il est possible de séparer les composés de différents métaux. Souvent, certains réactifs oxydants doivent être ajoutés pour favoriser la lixiviation. C'est le début des opérations d'hydrométallurgie proprement dites. Elle consiste à dissoudre le maximum (en nombre et quantité) d'éléments valorisables en entraînant le minimum d'éléments gênants.

Dans le cas des minerais pauvres, par exemple pour les gisements oxydés de cuivre, celle-ci peut s'effectuer à l'intérieur de la mine [57]: c'est la lixiviation in situ. Elle peut également être réalisée « en tas » à l'extérieur de la mine, par percolation, sur des blocs simplement concassés, dans le cas de

minerais pauvres de cuivre, d'uranium, ou d'or. Les tas de minerais sont arrosés par la solution de lixiviation qui, par percolation au sein du minerai, dissout partiellement les éléments valorisables. La solution, recyclée de façon continue, s'enrichit progressivement. Les rendements d'extraction varient de 50 à 90 % pour des durées de traitement qui peuvent atteindre de plusieurs mois à plusieurs années [58, 59, 60].

La lixiviation en tas est maintenant réalisée sur du minerai broyé et aggloméré sous forme de granulés à l'aide de ciment. Les durées de traitement peuvent ainsi être réduites à quelques semaines. Dans le cas des minerais sulfurés, qui sont difficilement solubles, la dissolution peut être facilitée par une activité bactérienne (cette opération est appelée biolixiviation) qui transforme les sulfures en sulfates solubles. Les bactéries employées [61] (*thiobacillus ferrooxidans*, *thiobacillus thio-oxidans*...) catalysent, en présence du dioxygène de l'air et d'eau, la transformation de la pyrite (FeS_2 , toujours présente dans les gisements sulfurés) en sulfate ferreux et l'oxydation de Fe (II) en Fe (III). Ce dernier, très oxydant, oxyde les sulfures en soufre puis, par catalyse bactérienne, en sulfate. En définitive, les différents sulfures, peu solubles, sont transformés en sulfates beaucoup plus solubles [62].

Ces oxydations, lentes, sont mises en œuvre lors des lixiviations «in situ» ou « en tas ».

Dans notre cas c'est la lixiviation dans des réacteurs qui a été choisi vue ses avantages technologiques.

Le minerai ou le concentré est introduit sous forme de suspension ou de pulpe dans la cuve de lixiviation où il est mélangé avec un lixiviant, habituellement une solution aqueuse, qui agit comme un solvant. La durée de l'opération de lixiviation peut aller de quelques heures à cinq jours.

La lixiviation des cuves peut être effectuée par lots, mais elle est effectuée en continu. La lixiviation est généralement effectuée dans une série de réservoirs. Dans un réacteur à réservoir agité continu (CSTR), la lixiviation est co-courante, c'est-à-dire qu'une pulpe de minerai / concentré et des réactifs de lixiviation sont pompés dans le premier réacteur puis déversés dans les

réservoirs suivants dans la série de réacteurs [63].

Les processus de lixiviation des cuves nécessitent des minerais / concentrés fins et sont plus coûteux à exploiter que les opérations de lixiviation in situ, en tas. Le lessivage dans des cuves est donc effectué sur des matériaux ayant des teneurs en métaux plus élevées. Les conditions de traitement peuvent être soigneusement contrôlées

Les conditions de traitement sont soigneusement contrôlées afin d'obtenir l'efficacité de lixiviation requise.

Avantages

La lixiviation en cuve permet un bon contrôle du processus et un bon contact entre le réactif de lixiviation et le matériau à lessiver, ce qui entraîne une cinétique de lixiviation plus rapide et une meilleure récupération et récupération rapide du métal désiré.

Inconvénients

Des coûts en capital et d'exploitation plus élevés que la lixiviation en tas

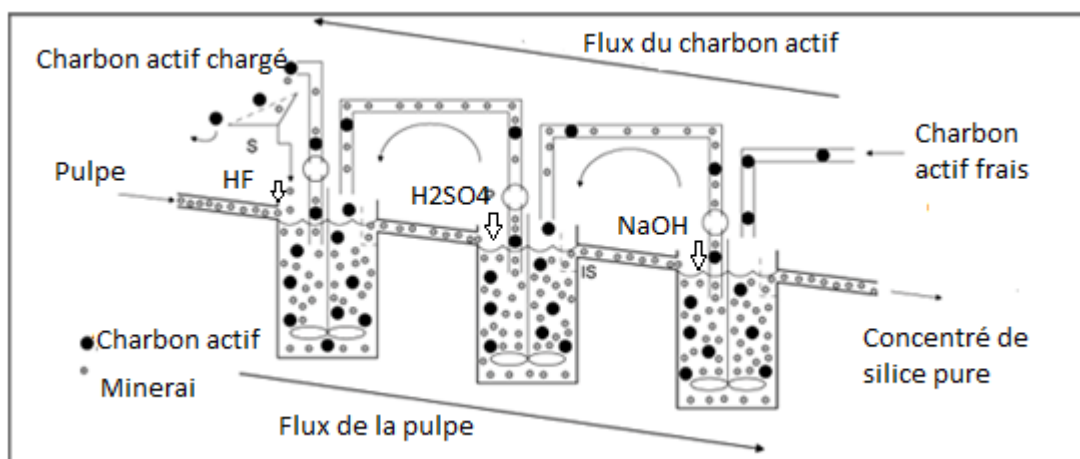


Figure 2.2 : Diagramme schématisé du processus de lixiviation en cuve de la silice [64]

2.2.1 Réactifs de lixiviation

La mise en solution des ions métalliques d'intérêt requiert un agent de lixiviation dont l'objectif est de créer ou de maintenir un degré adéquat de

solubilité. Plusieurs facteurs doivent être considérés lors du choix de l'agent lixiviant :

- Habilité à dissoudre le métal désiré, en termes de la vitesse et de l'étendue de la dissolution,
- Sélectivité : idéalement, il ne devrait solubiliser que le métal cherché ;
- Compatibilité de la solution produite avec les opérations subséquentes ;
- Corrosion des équipements : si l'agent de lixiviation requiert des matériaux de construction complexes, le coût d'investissement peut monter en flèche et son utilisation serait moins intéressante.
- Disponibilité et coût ;
- Régénération et recyclage : il devrait être possible de régénérer le réactif de lixiviation pour permettre son recyclage en diminuant ainsi le coût de l'opération ;
- Toxicité : il n'est pas recommandé l'utilisation des réactifs dont la manipulation peut engendrer des risques pour les opérateurs ou pour l'environnement.

2.2.1.1 Agents de lixiviation acides

Ils sont les produits les plus utilisés et leur action peut varier selon les conditions dans lesquelles ils sont utilisés. Parmi les acides les plus utilisés on trouve l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique.

2.2.1.2 Agents de lixiviation basiques

Ce type d'agent de lixiviation est utilisé principalement lorsque le minerai contient des quantités appréciables de gangue acidivore (dolomite, calcaire). En général, la lixiviation basique est plus sélective que celle en milieu acide, ce qui donne lieu à des opérations de purification des solutions moins compliquées. Parmi les agents de lixiviation alcalins le plus utilisés on trouve l'hydroxyde de sodium (NaOH), employé dans la lixiviation [65].

2.2.1.3 Méthodes et équipements

Une fois que l'agent de lixiviation a été déterminé, la prochaine étape est le choix du type d'appareil ou de méthode qui sera utilisée pour effectuer la lixiviation. La méthode à utiliser dépendra du minerai et de la facilité avec laquelle le minéral recherché se dissout dans le réactif choisi. Les méthodes plus utilisées sont décrites par la suite.

2.2.1.4 La lixiviation in-situ

Cette méthode, consistant en la lixiviation directe du minerai dans le gisement même, est utilisée lorsque la teneur en minéral de valeur est tellement faible qu'elle ne justifie pas le minage et le transport vers la surface. Dans ce cas on utilise deux approches :

1. Par irrigation ; lorsque le gisement est exposé
2. Par injection lorsqu' il est enterré.

Dans la première approche, l'agent de lixiviation est carrément arrosé sur le dessus du gisement. Il percolera à travers la roche dissolvant sur son passage les minéraux de valeurs*. Le solution riche (pregnant solution) est collectée en bas du gisement et pompée vers la surface où elle est traitée pour en récupérer le métal et régénérer, si possible, l'agent de lixiviation pour réutilisation

Dans la deuxième approche, l'agent de lixiviation est injecté dans le gisement à travers un système de tuyaux perforés verticaux, arrangés de forme préétablie. Pout une ensemble de tuyaux d'injection, il y a un puits de récupération permettant la montée de la solution riche [66].

2.2.1.5 La lixiviation en tas

Dans ce type d'opération, le matériel extrait de la mine est disposé sur une surface préalablement nettoyée et rendue imperméable, ayant une certaine pente pour permettre l'écoulement de la solution riche vers l'extérieur du tas. L'agent de lixiviation est aspergé (tuyaux perforés) sur le dessus du tas et percole à travers le tas en même temps qu'il solubilise le minérale de valeur. La solution riche est recueillie à l'extrémité inférieure de la surface pour être

pompée aux bassins de récupération. Deux actions de ce type d'opération se distinguent :

- La lixiviation en vrac « dump » leaching
- La lixiviation en tas proprement dite « heap leaching »

La première est utilisée lorsque la teneur du minerai est très faible. La roche n'est même pas concassée en surface. La période de lixiviation est de l'ordre de plusieurs années;

Dans la deuxième méthode, le minerai est concassé avant d'être déposé sur le tas. Des fois, il est aussi aggloméré et imbibé (cured) d'agent de lixiviation avant d'être placé dans le tas.

Parmi les problèmes rencontrés lors d'une opération de lixiviation en tas, on peut mentionner le blocage des trous des tuyaux de collecte avec de l'argile fine, des sulfates ou de l'hydroxyde ferrique, les pertes par évaporation sur la surface du tas ou par fissures dans la toile du fond et finalement, la canalisation de l'agent de lixiviation réduisant ainsi son efficacité [66.67].

2.2.1.6 Lixiviation par percolation (vat leaching)

Dans cette méthode, le matériel à traiter est placé dans un réservoir rectangulaire (allant jusqu'à 20Mx60mx6m de hauteur) muni d'un faux plancher couvert d'une toile poreuse. Le minerai concassé est placé sur la base du réservoir et l'agent de lixiviation est ajouté continuellement sur la surface minérale, pouvant percoler à travers le lit lixiviant le minéral recherché. La solution riche est continuellement recueillie et retirée du réservoir. On agence plusieurs de ses appareils en contre-courant (la solution fraîche est ajoutée au premier tank, tandis que le solide frais est ajouté au dernier).

La solution enrichie est transférée de réservoir en réservoir rencontrant toujours le minerai plus riche (moins lixivé). Le temps nécessaire pour épuiser le minerai contenu dans le tank varie entre 2 et 4 jour, après lesquels le

matériel est retiré et remplacé par du nouveau minerai (environ 1200 tonnes par tank) [68].

2.2.1.7 Lixiviation dans des réservoirs agités

Etant la méthode la plus utilisée dans le monde, elle consiste à disperser le minerai finement broyé avec l'eau dans un réservoir muni de système d'agitation. La pulpe ainsi produite contient entre 40 et 70% (poids) de solide, l'agitation servant principalement à éviter la sédimentation des particules, mais aussi à accélérer la lixiviation (étant donné que ces réactions sont hétérogènes, le transfert de matière, donc l'agitation, joue un rôle déterminant) et à bien disperser les bulles de gaz. L'agitation peut être faite de deux façons principales :

- Mécanique, par action d'un rotor mû par énergie électrique; l'équipement utilisé est plutôt dispendieux et requiert beaucoup d'entretien.
- Pneumatique, en utilisant de l'air comprimé ou de la vapeur à haute pression (lorsqu'on veut chauffer la pulpe en même temps.). cette méthode requiert moins d'investissement et peu d'entretien, car elle n'implique pas de parties mobiles, mais cependant sous certaines conditions :
- Le minerai à une teneur moyenne ou élevée en minéral de valeur ;
- Le minéral recherché est finement disséminé dans la roche porteuse, nécessitant un broyage poussé pour permettre l'accès des réactifs à la surface minérale.
- Le taux de dissolution est plutôt faible, une forte agitation étant alors nécessaire afin d'augmenter le transfert de la matière.
- La lixiviation par agitation peut être accomplie à pression ambiante ou sous pression. Dans le premier cas, elle peut se faire à température modérée dans des réservoirs ouverts ou fermés ou bien à des températures élevées quelquefois proches du point d'ébullition de la solution (le réservoir doit être muni de condensateur à reflux pour éviter les pertes de vapeurs) [69.70.71].

2.2.2 Rendement (récupération)

Comme dans le cas des procédés de séparation physique, (flottation, gravimétrie, ect..), on peut définir le rendement de l'opération comme étant le rapport entre la matière récupérée (lixivée) et celle alimentée. Cette définition peut être appliquée à une seule unité (réacteur) ou un ensemble d'unité (tout le circuit)

2.2.3 La séparation solide-liquide

Les opérations de séparation solide-liquide constituent une partie essentielle des usines de lixiviation car elles permettent de séparer la solution riche des résidus solides sans valeur. L'efficacité des opérations subséquentes de purification (extraction par solvant et échange ionique) dépend fortement de la présence de particules dans la solution d'alimentation. Malheureusement, l'obtention de solutions claires requiert des opérations de séparation solide-liquide assez complexes.

Le degré de finesse des particules utilisées dans certaines opérations de lixiviation ne facilite pas la tâche de séparation solide-liquide en raison de la faible vitesse de sédimentation de ces particuliers, du besoin d'agents de floculation et de la vitesse de percolation des liquides à travers un lit de particules trop fines. Deux techniques sont principalement utilisées pour la séparation solide-liquide : l'épaississement et la filtration [72].

2.2.4 L'épaississement

Il permet d'obtenir un premier niveau de concentration avec un produit de sous-verse de 60% solides: leurs sédimentation est plus lente d'où la grande dimension des appareils utilisés.

2.2.5 La filtration

Lors de la filtration on fait passer la pulpe ou le liquide turbide à travers une membrane poreuse ou un lit de particules (milieu filtrant) qui retient les particules solides, laissant par contre passer le liquide (filtrat).

2.2.6 La purification des solutions de lixiviation

La solution de lixiviation clarifiée sortant de l'étape de séparation solide-liquide, doit être soumise à des étapes de purification et/ou de concentration avant d'être utilisée pour récupérer le métal connu. Normalement la solution riche provenant de la lixiviation (solution mère ou chargée) contient donc des ions (métalliques ou autres) qui peuvent constituer une nuisance lors de l'étape de récupération du métal. Plusieurs techniques sont disponibles pour accomplir la purification ou/et la concentration des solutions :

- a) extraction par solvant,
- b) échange ionique,
- c) adsorption sur charbon actif,
- d) précipitation,
- e) réduction.

2.2.7 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est un des plus puissants agents utilisés pour la récupération, la séparation et la purification de plusieurs matériaux. Bien que l'efficacité du charbon pour l'épuration d'eau soit bien connue depuis longtemps, les propriétés du charbon actif et son utilisation industrielle et scientifique ne date que de quelques décennies. A l'heure actuelle, presque toutes les usines utilisent le charbon actif pour extraire l'or des solutions des cyanures. Comparé aux résines d'échange ionique, le charbon actif a un pouvoir d'adsorption inférieur et il est applicable seulement à des anions, par contre c'est un matériel beaucoup moins dispendieux [73].

2.2.8 Nature de l'adsorption des pores

Le pouvoir d'adsorption du charbon actif peut être expliqué en termes de tensions superficielle exercée par son immense surface. Les molécules à l'intérieur des particules sont soumises à des forces égales dans toutes les directions, tandis que celles se trouvant à la surface sont soumises à des forces non équilibrées.

Le charbon actif, à différence du charbon ordinaire, présente un certain degré de polarité en raison de l'existence de certains complexe carbone-oxygène qui y sont présents. La nature poreuse du charbon actif et la structure de ces pores sont responsables d'une bonne partie de la capacité d'adsorption du charbon actif. On rencontre deux types de pores : les micropores ($d > 1000 \text{ \AA}$), qui agissent comme voie d'accès pour la diffusion de matériel du ou vers le charbon. Et les micropores ($10-100 \text{ \AA}$), distribués à partir des macropores et responsables de la grande surface spécifique du charbon ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces micropores sont le résultat direct du processus d'activation.) [74]

2.2.9 Récupération des métaux/minéraux

Après l'étape de la lixiviation, où l'élément de valeur est extrait du minéra qui le contient par mise en solution avec un réactif approprié, et l'étape de purification de la solution de lixiviation ; où l'élément de valeur est séparé des autres ions aussi solubilisés, on dispose d'une solution pure de l'ion métallique, dans notre cas la silice pure. A partir de cette solution, il est possible de récupérer le produit de valeur, soit sous forme de métal [75].

2.2.10 Précipitation

La précipitation chimique consiste à déplacer l'élément d'intérêt du composé qui le contient par l'ajout d'un autre réactif (attrition).

2.2.11 Cristallisation

La cristallisation ou précipitation physique ; à partir d'une solution aqueuse est une méthode simple utilisée pour récupérer les métaux de valeurs à partir de solution de lixiviation. C'est une méthode purement physique qui ne requiert pas de réactifs chimique, seulement la concentration et la température de la solution doivent être ajustées pour obtenir des cristaux du produit recherché.

On note que :

Le présent chapitre s'est consacré au volet théorique du procédé hydrométallurgique, à savoir, la lixiviation chimique et son rôle pour valoriser les métaux de valeurs en général et la silice en particulier.

La lixiviation est l'une des opérations les plus efficaces pour réduire les impuretés d'un minerai de valeur pour le rendre pur (concentré, métal). Au cours de ce processus, des acides et des bases moyens et forts agissant sur la nature du minerai sont utilisés à des températures élevées.

La lixiviation est l'extraction d'un constituant (soluté) soluble à partir d'un solide à l'aide d'un solvant. Ce procédé peut être utilisé soit pour la production d'une solution concentrée d'un matériau solide de valeur, soit dans le but d'éliminer une ou plusieurs impuretés afin de purifier un matériau défini. La méthode utilisée est déterminée par la proportion des constituants solubles présents, sa distribution dans le solide, la nature du solide et le volume des particules.

Le procédé de lixiviation se déroule en 3 étapes :

- Premièrement, le changement de phase du soluté lors de sa solvatation.
- En second lieu, sa diffusion à travers le solvant dans les pores de la même particule, jusqu'à l'extérieur de cette dernière.
- Et troisièmement, le transfert du soluté de la solution en contact avec le solide vers la solution extérieure.

L'emploi des acides et/ou bases (HCl, H₂SO₄, HF et NaOH) comme agents de lixiviation est très répandu. Dans notre cas :

1. L'acide sulfurique est largement employé au traitement des minerais, soit dans le but de l'enrichissement du minerai ou d'améliorer sa porosité.
2. L'acide chlorhydrique dissout le calcium, le fer et le manganèse et produit de l'acide tungstique qui est traité, par la suite, par l'ammoniac, il présente le désavantage de lixivier la chaux souvent présente dans les déchets, ce qui provoque une surconsommation de réactifs.
3. L'acide fluorhydrique HF est un acide utilisé généralement dans l'industrie photovoltaïque et électronique, il a l'avantage de dissoudre tous les oxydes des métaux et même la silice .Dans notre cas Le rôle de HF comme le solvant dans le processus de lixiviation est double; le premier il purifie et extrait les impuretés de la silice, dans ce contexte HF est bien connu par son efficacité. Le deuxième c'est l'augmentation de la porosité de la silice ce qui augmente et facilite l'extraction des impuretés vers la solution extérieure.
4. La soude NaOH :

Dans notre cas, l'emploi de la base NaOH peut être utile pour éliminer les impuretés résiduelles tel que ; Al₂O₃, ZnO, MgO, CrO.

On, notera aussi l'utilisation du charbon actif pour ses pouvoirs d'adsorption la récupération, la séparation et la purification de plusieurs matériaux (pores).

CHAPITRE 3

METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Introduction :

Au chapitres précédents on a pris connaissance sur les différentes types de la silice et ces différents propriétés, de l'enrichissement par 'lixiviation et les différents facteurs qui surgissent sur procédé d'enrichissement. On constate alors qu'un nombre importants de tests est nécessaire afin de mesurer par conséquent les résultats obtenus sous l'effet des paramètres prévus. Ce test permet de donner des résultats dont le nombre dépend directement du nombre d'expériences à effectuer. Donc pour comprendre ce comportement dans sa globalité, il faut effectuer suffisamment de tests. Dans la majorité des cas, il est évidemment impossible à réaliser vu le temps et le coût d'expérimentation très élevé.

Dans ce travail, c'est le procédé de lixiviation chimique est ciblé en tant que procédé d'enrichissement de la silice dans le but d'augmenter sa teneur en SiO_2 pour application PV. Pour cela, on a choisi trois paramètres qui influent directement sur ce dernier, à savoir : **la taille des grains, la concentration en HF et le temps de lixiviation.**

Afin de connaître l'influence ces paramètres, il est nécessaire d'introduire la modélisation de ces phénomènes à l'aide d'un modèle mathématique qui décrit ce comportement.

La méthode des plans d'expériences va être exposée dans ce chapitre. Le but n'est pas d'expliquer la totalité de la méthode, mais de présenter ses fondements pour mettre en évidence son intérêt, mais aussi pour que son utilisation dans les chapitres suivants soit compréhensible

3.1. Définition

Les plans d'expériences sont des moyens qui permettent d'obtenir un maximum d'informations en réduisant au minimum le nombre d'expériences à réaliser sur un procédé donné. Parmi ses avantages l'efficacité, l'exactitude et l'analyse des interactions entre les facteurs influençant directement ou indirectement sur le procédé [76].

L'idée essentielle que doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on mette en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées.

On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum. Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- Définitions des objectifs et critères,
- Définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse des résultats,
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- Validation des résultats,
- Conclusion de l'étude.

A l'issue de cette procédure, on pourra conclure sur les résultats donnés par des plans. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle de l'espace expérimental et de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [77].

3.2. Élément de méthodologie et de terminologie

Avant d'aller plus loin, il est important de bien définir les principales notions dans la méthodologie des plans d'expériences.

3.2.1 Notion de l'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 3.1). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [79].

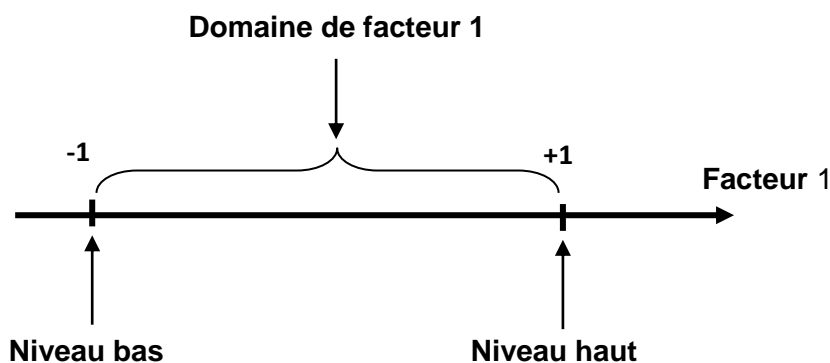


Figure 3.1 : Présentation du domaine de variation d'un seul facteur.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$. S'il y a un second facteur, il est représenté, lui

aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions [80]. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 3.2).

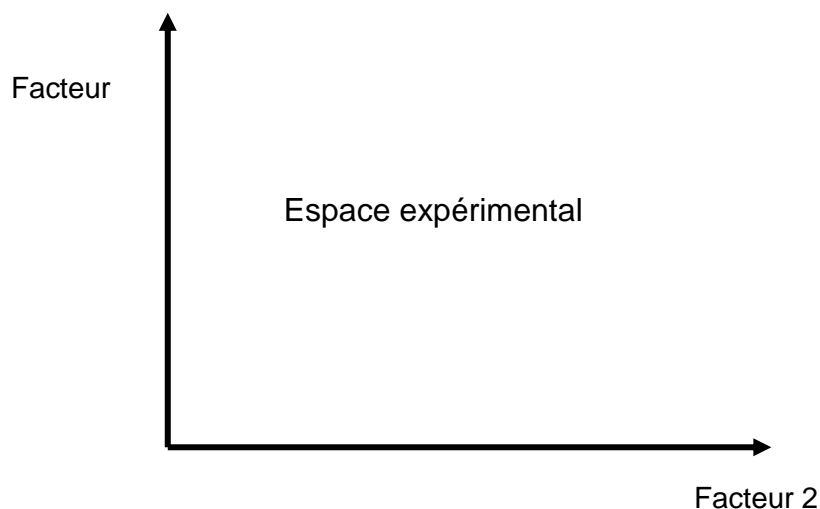


Figure 3.2 : Schéma d'un espace expérimental

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 3.3).

Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

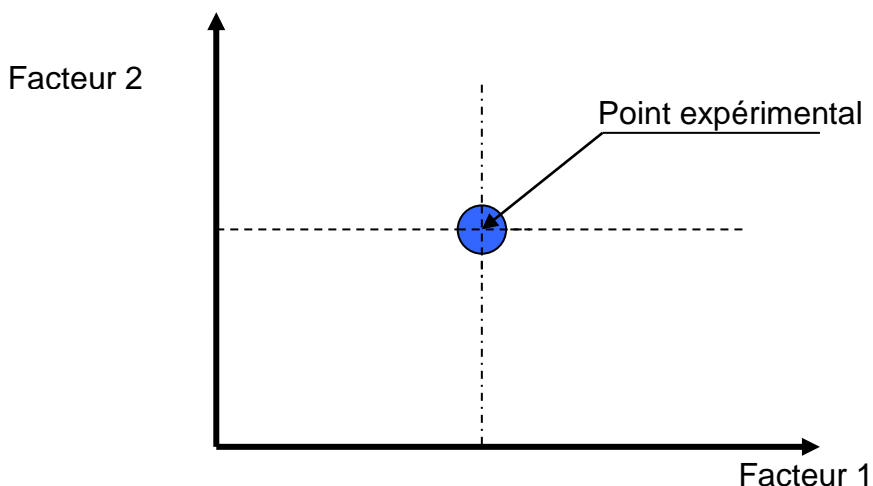


Figure 3.3 : Positionnement d'un point expérimental

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 3.4).

Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude. Une autre représentation d'une étude sera introduite au paragraphe qui suit [81].

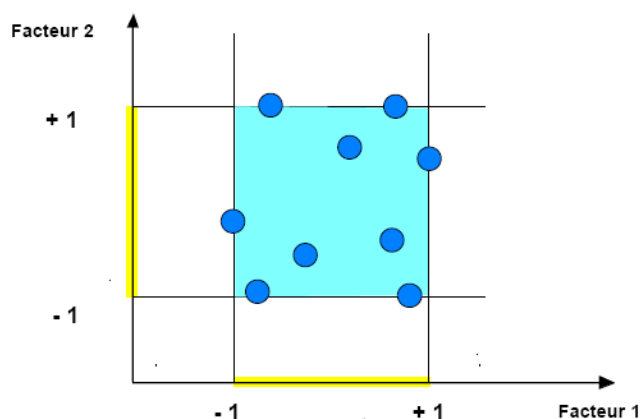


Figure 3.4 : Représentation graphique codée des points expérimentaux

Les définitions qui ont été données s'appliquent bien aux variables continues. Mais il existe d'autres types de variables. Il y a les variables discrètes comme par exemple les noms des personnes. On peut encore parler d'espace expérimental mais il n'aura pas les mêmes propriétés que l'espace des variables continues. Il y a également les grandeurs ordonnables comme, par exemple, des distances qui peuvent être courtes, moyennes et longues. Là aussi, la notion d'espace expérimental existe toujours mais cet espace possède des propriétés différentes des deux premiers.

3.2.1.1 Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental.

Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 3.5). Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [82].

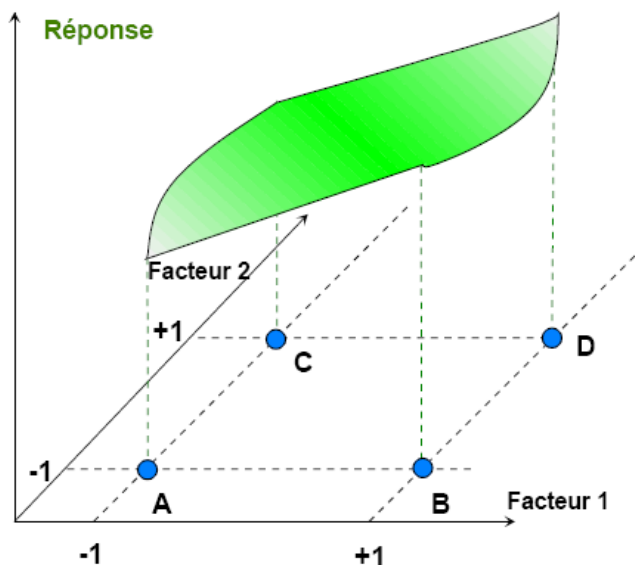


Figure 3.5 : Représentation d'une surface de réponse [82].

3.2.1.2 Notion de modélisation mathématique

On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin [83]. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y_i = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z \quad (3.1)$$

Où

- y_i est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle à priori". Expérimentalement, les polynômes de premier et deuxième ordre sont les modèles les plus couramment envisagés : ils sont en effet faciles à établir et à manipuler et représentent de manière satisfaisante le phénomène étudié [84].

3.2.1.3 Le modèle de l'expérimentateur

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit.

Le premier complément est le "manque d'ajustement". Cette expression traduit le fait que le modèle à priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement « lack of fit ».

Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse. En effet, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat. Les résultats sont dispersés. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs expérimentales.

Ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée e . Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors :

$$y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z + e \quad (3.2)$$

3.2.1.4 Systeme d'équations

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système

de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi à priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{e} \quad (3.3)$$

Avec :

\mathbf{y} : est le vecteur des réponses.

\mathbf{X} : est la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé.

\mathbf{a} : est le vecteur des coefficients.

\mathbf{e} : est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et $p + n$ inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note : \mathbf{a}

Le résultat de ce calcul est :

$$\mathbf{a} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (3.4)$$

Formule dans laquelle la matrice \mathbf{X}^t est la matrice transposée de \mathbf{X} . De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients.

Deux matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

La matrice d'information. $\mathbf{X}^t \mathbf{X}$.

La matrice de dispersion. $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$.

3.2.1.5 Les principaux types de plans d'expériences

Il est maintenant possible d'appliquer les notions et les propriétés que nous venons de décrire aux plans d'expériences les plus classiques. Nous citons ci-dessous les principaux types de plans d'expériences:

- Plans factoriels complets à deux niveaux.
- Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux.
- Autres plans à deux niveaux.
- Plans à plusieurs niveaux.
- Plans pour surfaces de réponse.
- Plans de mélanges.
- Plans booléens.
- Plans optimaux.
- Plans pour simulations numériques.

Les différents plans d'expériences sont basés sur des modèles mathématiques. Ils couvrent la plupart des besoins des expérimentateurs lors d'une étude. Les plans factoriels complets et fractionnaires sont les plus employés dans la majorité des cas, mais il existe encore d'autres qui ont été mis au point pour répondre à des situations particulières. Nous exposerons en bref deux exemples des plans déjà connu, factoriel et non conventionnel.

3.2.1.6 Plan Factoriel

Un plan factoriel est obtenu lorsqu'au moins un essai pour chaque combinaison de facteur est réalisé. Il faut déterminer quelles sont les combinaisons des facteurs qui feront l'objet d'expérience. Le choix doit être fait pour obtenir des expériences faites la meilleure information possible. On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs [85].

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (3.5)$$

En présence de deux facteurs, et chaque facteur prend deux niveaux, c'est-à-dire le niveau bas et le niveau haut. Donc le nombre d'expériences à réaliser se calcule par :

$$\text{Nombre d'expérience} = 2^2$$

Telle que :

Le 2 en exposant signifie qu'il y a deux facteurs étudiés.

L'autre 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux.

Donc en présence de deux facteurs, pour deux niveaux à chaque un, l'expérimentateur doit faire 4 expériences. Donc comme règle générale, en présence de plusieurs facteurs de nombre « P », et chaque facteur prend deux niveaux, le nombre d'expérience à réaliser se calcule par :

$$N = 2^P \quad (3.6)$$

Il est maintenant possible d'introduire la matrice d'expérience qui permet de déterminer les essais ou les simulations à réaliser. Le tableau (3.1) présente une matrice d'expérience pour 2 facteurs à 2 niveaux, d'où si en appliquant la formule (3.6) on aura 4 expériences à réaliser.

Tableau 3.1 : Matrice d'expérience pour 2 facteurs à 2 niveaux.

N° Essai	Facteur 1	Facteur 2	Réponse
1	-1	-1	y ₁
2	+1	-1	y ₂
3	-1	+1	y ₃
4	+1	+1	y ₄

A chaque essai, l'expérimentateur mesure la réponse qu'il a choisie. Par exemple, la réponse de l'essai n°=1 est y₁, celle de l'essai n°=2 est y₂, et ainsi de suite. Ces réponses sont indiquées en face de chaque essai et sont rassemblées dans la colonne « Réponse ». La réalisation de la matrice

d'expérience, permet à l'expérimentateur de calculer l'effet de chaque facteur (coefficient).

3.2.1.7 Plan Non Conventionnel

Tous les plans précédemment cités cherchent à répondre à ces objectifs, mais les contraintes expérimentales ne permettent pas toujours d'être dans ces conditions idéales [86]. Par exemple, les réglages de l'appareil ne permettent pas d'atteindre les niveaux préconisés par la théorie ou des combinaisons de niveaux peuvent se révéler dangereuses : réaction explosive pour les chimistes, concentration toxique pour les médecins, etc.

Dans ce cas, il a été montré par Goupy, que des plans qui ne s'éloignent pas trop des plans optimaux sont encore de bons plans et que les erreurs sur les coefficients du modèle et sur les réponses prédites sont, dans la plupart des cas, tout à fait acceptables et peu différentes de la plus basse valeur. Ces plans peuvent avoir autant de points expérimentaux que l'on veut et les facteurs peuvent prendre n'importe quelle valeur.

Cependant, il est essentiel de calculer les erreurs de chaque coefficient et de s'assurer que les corrélations entre coefficients ne sont pas trop grandes. La figure ci-après illustre un plan non conventionnel.

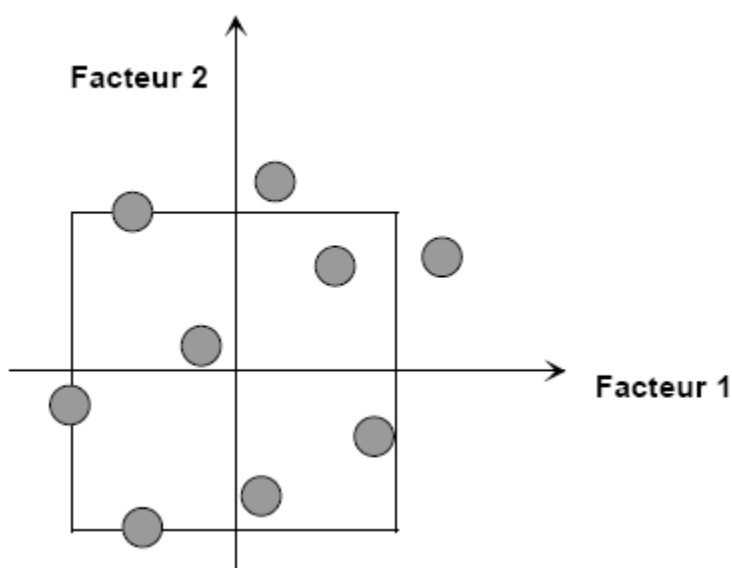


Figure 3.6 : Plan non conventionnel

Si la position des essais s'éloigne des plans classiques, les erreurs sur les coefficients peuvent être importantes et on ne pourra pas utiliser le modèle pour faire des prévisions. Dans ce dernier cas il est possible de réparer l'expérimentation en faisant de nouveaux essais bien placés par rapport à ceux qui avaient été déjà réalisés. Les calculs nécessaires au choix de ces nouveaux points sont prévus dans les bons logiciels de plans d'expériences [87].

3.2.2 Notion sur l'effet d'un facteur

Les quatre points d'expériences donnés au tableau (3.1) apportent un système de quatre équations à quatre inconnues.

$$y_1 = a_0 + a_1X_{1,1} + a_2X_{1,2} + a_{12}X_{1,1}X_{1,2} + e_1 \quad (3.7)$$

$$y_2 = a_0 + a_1X_{2,1} + a_2X_{2,2} + a_{12}X_{2,1}X_{2,2} + e_2 \quad (3.8)$$

$$y_3 = a_0 + a_1X_{3,1} + a_2X_{3,2} + a_{12}X_{3,1}X_{3,2} + e_3 \quad (3.9)$$

$$y_4 = a_0 + a_1X_{4,1} + a_2X_{4,2} + a_{12}X_{4,1}X_{4,2} + e_4 \quad (3.10)$$

La résolution de ce système donne la valeur des coefficients :

$$a_0 = \frac{1}{4}[+y_1 + y_2 + y_3 + y_4] \quad (3.11)$$

$$a_1 = \frac{1}{4}[-y_1 + y_2 - y_3 + y_4] \quad (3.12)$$

$$a_2 = \frac{1}{4}[-y_1 - y_2 + y_3 + y_4] \quad (3.13)$$

$$a_{12} = \frac{1}{4}[+y_1 - y_2 - y_3 + y_4] \quad (3.14)$$

Connaissant les coefficients, on peut écrire le modèle de régression qui servira à faire des prévisions [88].

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1 X_2 \quad (3.15)$$

Avec la connaissance des coefficients qu'on vient de déterminer, on peut écrire le modèle de régression (Formule 3.5) qui servira à faire des prévisions. Maintenant après avoir estimé les valeurs des coefficients, on donne la signification de chaque coefficient.

3.2.3 Signification de (a_0)

Si l'on donne à X_1 et à X_2 la valeur zéro, on définit le centre du domaine d'étude. La relation (3.15) devient alors :

$$y_0 = + a_0 \quad (3.16)$$

Le coefficient (a_0) est la valeur calculée de la réponse au centre du domaine d'étude.

3.2.4 Signification de (a_1)

Plaçons nous maintenant au niveau moyen du facteur 2, pour cela donnons la valeur zéro à x_2 . La relation (3.15) devient :

$$\hat{y} = + \hat{a}_0 + \hat{a}_1X_1 \quad (3.17)$$

Cette relation permet de tracer l'évolution de la réponse prédite dans un plan de coupe ($x_2 = 0$) (Figure 3.6). L'effet du facteur 1 apparaît comme la variation de la réponse quand on passe du niveau zéro au niveau haut du facteur 1.

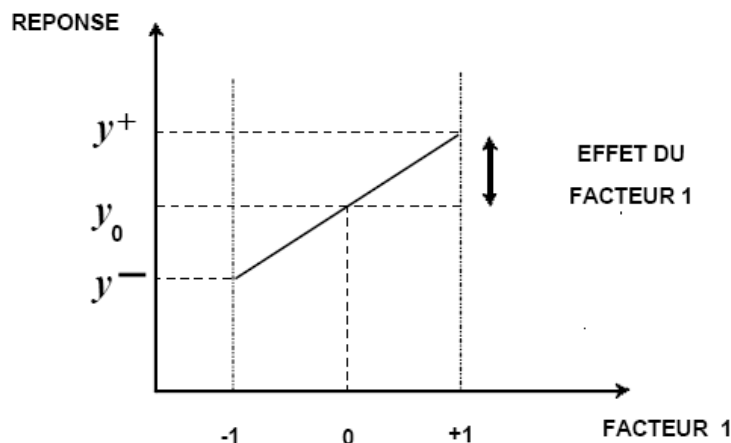


Figure 3.7 : Représentation de l'effet d'un facteur dans le plan vertical.

3.2.5 Signification de a_{12}

La relation (3.14) peut s'écrire :

$$a_{12} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (y_4 - y_3) - \frac{1}{2} (y_2 - y_1) \right] = \frac{1}{2} [+ef^+ - ef^-] \quad (3.18)$$

L'interaction apparaît comme la demi différence entre l'effet du facteur 1 au niveau haut du facteur 2 (effet noté ef^+) et l'effet du facteur 1 au niveau bas du facteur 2 (effet noté ef^-). Elle traduit une variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau d'un autre facteur.

L'interaction (a_{12}) entre les deux facteurs 1 et 2 est une interaction d'ordre 2.

3.2.6 Interaction entre les facteurs

A travers les résultats de la matrice d'expériences donnée au (Tableau.3.1) on remarque que l'effet d'un facteur a été défini au niveau zéro de l'autre facteur comme il est montré sur la figure (3.7). Mais on peut aussi définir l'effet d'un facteur pour un autre niveau de l'autre facteur. En particulier, on peut introduire l'effet d'un facteur soit au niveau -1, soit au niveau +1 de l'autre facteur. L'effet du facteur 1 au niveau -1 de facteur 2 est la demi-différence entre y_2 et y_1 . Et l'effet du facteur 1 au niveau +1 du facteur 2 est la demi-différence entre y_4 et y_3 . Si ces deux effets sont égaux, on dit qu'il n'y a pas

d'interaction entre les facteurs. Si ces deux effets sont différents, on dit qu'il y a interaction entre les deux facteurs [89].

Il y a donc interaction lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur.

Par définition, la valeur de l'interaction, notée E_{12} , est la demi-différence entre l'effet du facteur 1, e_+ , au niveau haut du facteur 2 et l'effet du facteur 1, e_- au niveau bas du facteur 2.

On a :

$$E_{12} = \frac{1}{2} (e_+ - e_-)$$

$$E_{12} = \frac{1}{2} [\frac{1}{2} (+y_4 - y_3) - (+y_2 - y_1)]$$

En développant :

$$E_{12} = \frac{1}{4} (+y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (3.19)$$

Si l'on compare la valeur de E_{12} à celle de (a_{12}) , relation (3.14), on constate qu'elle lui égale. Si l'on faisait le même calcul pour le facteur 2, en prenant les niveaux haut et bas du facteur 1, on trouverait que l'interaction est la même et qu'elle est égale, elle aussi, à (a_{12}) . Ce coefficient (a_{12}) est donc la mesure de l'interaction entre les deux facteurs.

3.3 Méthodologie des surfaces de réponse

Historiquement, la méthode des plans d'expériences s'est appuyée sur l'usage de modèles de nature polynomiale. La méthodologie des surfaces de réponse constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Dans ce cadre,

le placement des points d'expériences dans le domaine d'étude possible a été pensé afin de conférer les meilleures propriétés à ces surfaces de réponse [90].

Lorsque cette restitution consiste à construire une surface de réponse (Figure 3.8.a) des courbes iso réponses (Figure 3.8.b), les utilisateurs des plans d'expériences admettent assez facilement que le résultat de leur démarche provient de la projection d'un modèle polynomial dans un espace approprié.

La méthode des surfaces de réponses, développée à partir de 1950, suppose qu'un modèle polynomial du second degré représente une approximation suffisante pour décrire la variation d'une réponse au sein du domaine expérimental.

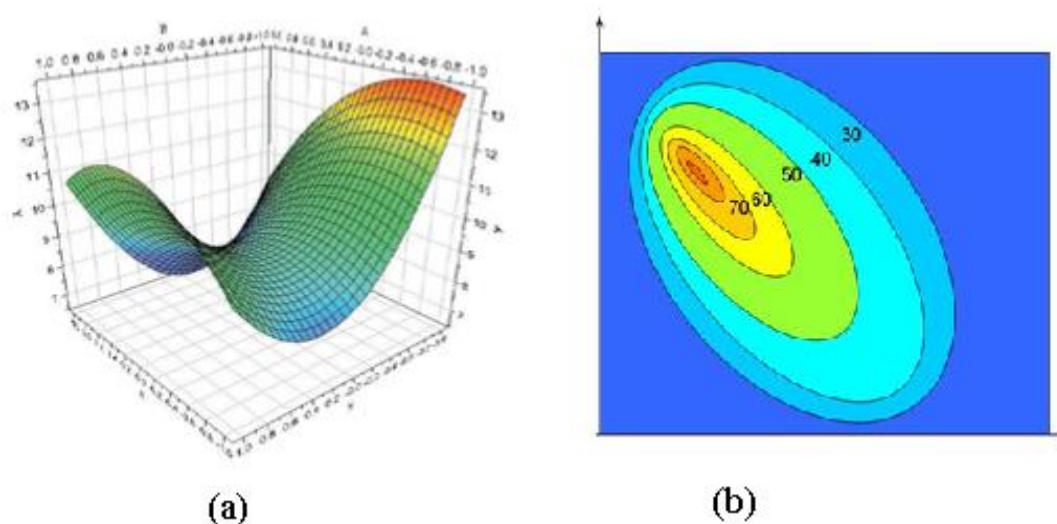


Figure 3.8 : (a) Exemple de surface de réponse

(b) Exemple de courbe iso réponse [91].

3.3.1 Codage associe aux modèles polynomiaux

Les plans à deux niveaux sont très utilisés parce qu'ils sont économiques en nombre d'essais. Mais il n'y a aucune raison de ne pas considérer des plans ayant des facteurs prenant plus de deux niveaux. Il faut donner à chaque facteur le nombre de niveaux nécessaires aux exigences de l'étude. Comme on l'a déjà appris, établir une surface de réponse nécessite de disposer de facteurs quantitatifs à variation continue. Comme les facteurs traduisent des grandeurs différentes et/ou s'expriment dans des unités différentes, il est nécessaire de procéder à une normalisation à partir de la relation de codage suivante [91] :

$$x_i = \frac{U_i - \left(\frac{U_{\min i} + U_{\max i}}{2}\right)}{\left(\frac{U_{\min i} - U_{\max i}}{2}\right)} \quad (3.20)$$

Avec :

u_{\min} : représente la borne inférieure des niveaux;

u_{\max} : représente la borne supérieure des niveaux;

u_i : représente la valeur sur laquelle on va effectuer le codage;

x_i : représente la valeur codé;

Il s'agit d'une relation de centrage et réduction. Ainsi dans l'espace mathématique, les variations de chaque facteur appartiennent à l'intervalle [-1 ; +1].

L'objet « surface de réponse » devient alors un support de connaissance, à partir duquel une étude plus complète de la fonction réponse peut être menée.

3.3.2 Estimation des coefficients des modèles polynomiaux

On utilise les notations présentées au début de la partie traitant de la modélisation. L'expérimentateur qui réalise un essai en un point expérimental, obtient une réponse y_i qu'il peut modéliser. S'il y a deux facteurs influents et qu'un modèle du second degré peut expliquer la réponse, on écrira « modèle de l'expérimentateur » [92]:

$$y_1 = a_0 + a_1x_{1,1} + a_2x_{2,1} + a_{12}x_{1,1}x_{2,1} + a_{11}x_{1,1}^2 + a_{22}x_{2,1}^2 + e_1 \quad (3.21)$$

Avec :

➤ y_1 : Représente la valeur observée de la réponse pour l'essai 1 ;

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

➤ La matrice des coefficients (matrice p, 1) :

$$a = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \\ a_{11} \\ a_{22} \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

➤ La matrice X (matrice n, p) est obtenue à partir du plan d'expérience et du modèle choisi à priori par l'expérimentateur :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{2,1} & x_{1,1}x_{2,1} & x_{1,1}^2 & x_{2,1}^2 \\ 1 & x_{1,2} & x_{2,2} & x_{1,2}x_{2,2} & x_{1,2}^2 & x_{2,2}^2 \\ 1 & x_{1,3} & x_{2,3} & x_{1,3}x_{2,3} & x_{1,3}^2 & x_{2,3}^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{1,n} & x_{2,n} & x_{1,n}x_{2,n} & x_{1,n}^2 & x_{2,n}^2 \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

➤ La seule matrice nouvelle est la matrice des écarts (matrice n, 1) :

$$e = \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ \dots \\ \dots \\ e_n \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

Ces quatre matrices permettant d'écrire le système de n équations sous la forme simple :

$$Y = X.a + e \quad (3.28)$$

3.3.3 Qualité du modèle

Il est primordial de connaître la qualité de la modélisation obtenue. Comme pour l'analyse de variance, il y a comparaison du vecteur des réponses mesurées Y avec celui des réponses calculées $Y_{estimer}$. Dans tous les cas, la somme des carrés des écarts sert de support.

On note que :

On note que l'étude de la méthode des plans d'expérience est très vaste, d'où un seul chapitre ne suffit pas pour entamer l'étude de tous les plans existants, on s'est contenté dans ce chapitre d'exposer le principe de la méthode des plans d'expérience, et par conséquent l'obtention des surfaces de réponses et des courbes iso réponses.

Cette méthode constitue une meilleure approche pour modéliser le déroulement du procédé d'enrichissement de la silice par méthode de lixiviation chimique. Ce modèle peut être résumé sous des formes graphiques qui va nous permettre d'évaluer l'influence des paramètres agissant sur ce procédé, où tous les facteurs sont indépendants les uns des autres. Le résultat obtenu est un modèle prédictif indiquant l'influence des facteurs définis de la lixiviation et de leurs interactions.

CHAPITRE 4

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction :

Dans ce chapitre nous proposons de présenter les différentes nuances de la silice utilisées dans cette étude et les méthodes techniques utilisées, en l'occurrence, la caractérisation quantitative et qualitative de la silice, les tests d'éclatement et l'enrichissement de la silice étudiée par méthode chimique de lixiviation.

Il faut noter que, mis à part la caractérisation, uniquement le quartz et les grès ont fait l'objet de tests d'éclatement. Tandis que les sables ont fait l'objet d'un enrichissement

4.1. Les échantillons de minerais de silice étudiée

Trois type d'échantillons de silice (grès, quartz et sable siliceux) ont fait l'objet d'étude. Le tableau ci-dessous résume les différents types de nuances utilisées dans cette étude

Tableau 4.1 : Type de la silice étudiée

Type de la silice	Quartz	Grès quartzeux	Sable siliceux
Localisation du gisement	Amesmessa (Hoggar)	El Taref	Touilila (Djelfa)

Le choix de ces gisements relève exclusivement de leurs qualités ainsi que leurs quantités. On notera en terme de qualité lesdits gisements ont une teneur initiale brute qui avoisine les 98% de SiO_2 ce qui représente le point de départ de son utilisation dans le domaine photovoltaïque en tant que matière premières en amont dans la chaîne de valeur.

En ce qui concerne les gisements déjà exploités, on citera le gisement aurifère du Hoggar (Amesmassa) avec comme produit secondaire dans la gangue le quartz pur. Ce gisement est de l'ordre de 120 Millions de tonnes (Source : ORGM).

En deuxième lieu on citera l'important gisement de sable de Touilila 60 MT (Source : ORGM) destiné à la production du verre plat, ainsi que le gisement du grès d'El Taref 20 MT (Source : ORGM) qui est destiné à la production du verre.

Le but de notre travail est de valoriser ces gisements afin de produire le silicium en Algérie à forte valeur ajoutée pour application photovoltaïque.

4.2. Caractérisation quantitative et qualitative de la silice

Concernant l'étape de caractérisation physico-chimique de la silice, les techniques de caractérisation utilisées sur les échantillons de silice algérienne sont :

4.2.1. Spectroscopie Raman couplée au microscope à lumière réfléchie et transmise

Nous avons d'abord analysé la silice brute au microscope optique à lumière réfléchie et transmise, afin de définir la minéralogie, mettre en évidence, d'un côté, les structures et la textures minérales de la silice étudiée, et d'un autre côté, de trouver des impuretés possibles inter-ou intra-cristallines dans les échantillons. Quand l'analyse optique n'était pas suffisante, on choisit des inclusions minérales sur les lames minces pour examen par spectroscopie Raman afin de déterminer la nature de l'impureté. Les analyses de Raman ont été réalisées dans le Laboratoire de Géologie de Lyon, à Ecole Normale Supérieure de Lyon utilisant un Jobin-Yvon Horiba LabRam HR800 VIS

spectromètre, équipé de microscope focal et détecteur CCD. Nous avons utilisé deux longueurs d'ondes à 514 et 532 nm et les lentilles de 50 et 100[93].

4.2.2. La spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La fluorescence X (X Ray Fluorescence) est l'une des techniques les plus importantes dans la détermination multi-élémentaire dans une grande variété de minéraux, de roches et de minerais. Elle permet des analyses qualitatives et quantitatives ainsi que la détermination des éléments chimiques existants dans le minerai de silice. Les échantillons de silice ont été broyés et analysés par fluorescence X, en utilisant un Philips Sequential PW2 spectromètre, pour déterminer la teneur en impuretés d'oxydes présents dans la silice.

4.2.3. La spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS)

Elle permet une analyse qualitative et quantitative sur tous les matériaux, synthétique ou composite. Elle permet aussi la détection d'anomalies ou de transformation de matériaux (usure, mélange, pénétration d'impuretés...). La sonde ionique est un outil de choix pour la microanalyse à l'échelle de μm^2 . Elle est très efficace sur le réseau du quartz. Elle s'adresse plus aux inclusions in situ solides. Nous avons utilisé la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) pour estimer la quantité et la pureté des surfaces de grain en utilisant un IMS Spectromètre de masse 4F-E7 (Cameca, CRTSE-ALGERIE) à 15 kV O2p faisceau d'ions primaires et un angle d'incidence de 37° par rapport à la surface normale.

4.2.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La résolution spatiale de l'analyse et la profondeur analysée sont de l'ordre du μm , ce qui peut poser des problèmes particuliers pour analyser et étudier la morphologie et inclusion solide de la silice.

4.2.5. La Cathodo-luminescence

Les relations texturales entre les grains de quartz et les modèles de déformation ont été étudiées en utilisant la cathodo-luminescence, réalisée au Laboratoire de Minéralogie (Lithos Center) à l'Université de Bucarest. L'appareil est composé de cathode froide (CL 8200 MK 3A), d'un vide moyen de 0,5 Torr pression, une tension 15-17kV et d'une intensité de courant 350-400 mA, monté sur un microscope optique Nikon E400.

4.3. Test d'éclatement de la silice

Ce test a pour but de déterminer la capacité de la silice (quartz, grès) à éclater et à produire des fines particules. C'est un test qualitatif et comparatif en même temps, qui nous permet de classifier la silice selon ses qualités.

L'objectif visé par ce test est de déterminer trois paramètres à savoir : l'indice de chaleur HI, l'indice de friabilité FI et l'indice de la résistance thermique TSI.

Pour ce faire, ces tests ont nécessité deux équipements à savoir : le four à moufle et le tambour de Hanover.

4.3.1. Four à moufle

Les tests d'éclatement sur la silice ont été effectués dans un four à moufle de la marque L7/11/P320 température max 1500°C 7 litres NABERTHERM.



Figure 4.1. Four à moufle

4.3.2. Tambour de Hannover

C'est une enceinte en acier fermé qui tourne autour de son axe avec une vitesse angulaire 40 Tr/m utilisé pour le traitement mécanique de la silice



Figure 4.2 Tambour de Hannover

4.3.3. Détermination des Indices

4.3.3.1. L'indice de chaleur HI

On introduit une quantité de silice (quartz, grès) broyé d'environ 400 - 500 g correspondant à 20 - 30 morceaux de 20 - 25 mm de longueur dans le four à moufle à 1300°C pendant une heure. Après refroidissement à la température ambiante, les échantillons sont soigneusement posés sur une série de tamis (20mm, 10mm, 4mm, et 2 mm). Le pourcentage de poids de la silice (quartz, grès) qui est supérieure à +20mm est le HI [94]

4.3.3.2. L'indice de la force thermique TSI

On introduit la même quantité de la silice (quartz, grès) dans un four à moufle à 1300°C pendant une heure, puis on introduit cette quantité de la silice dans le tambour de HANNOVER avec une vitesse de 40 tours par minute pendant 2.5 minute [95]. Le TSI est donné par la relation suivante :

$$\text{TSI \%} = \frac{(+ 20\text{mm}) \% - (- 20\text{mm} + 10\text{mm}) \% - (- 20\text{mm} + 4\text{mm}) \% - (- 20\text{mm} + 2\text{mm})}{4}$$

4.3.3.3. L'indice de friabilité FI

L'indice de friabilité (FI) mesure de la résistance mécanique de la silice (quartz, grès)

Cette méthode d'épreuve est la même que le critère de la STI, seulement on utilise la silice sans traitement thermique (chauffage). La silice est introduite dans le tambour de HANNOVER qui sert à mélanger les échantillons avec une vitesse angulaire de 40 tr / min pendant 2.5 minutes. On procède aux tamisages avec la même série de tamis et de la même formule, le calcul de l'indice de friabilité avec la même formule qui était utilisé pour la STI.

Le FI est Le pourcentage de poids de la silice (quartz, grès) qui est inférieure à +2mm [96].

La silice peut être répartie en classes de qualité. Cette méthode facilite la distinction entre le «bons» et le «mauvais» minéral.

Il est noté que les indices HI, TSI et FI sont exprimés en %.

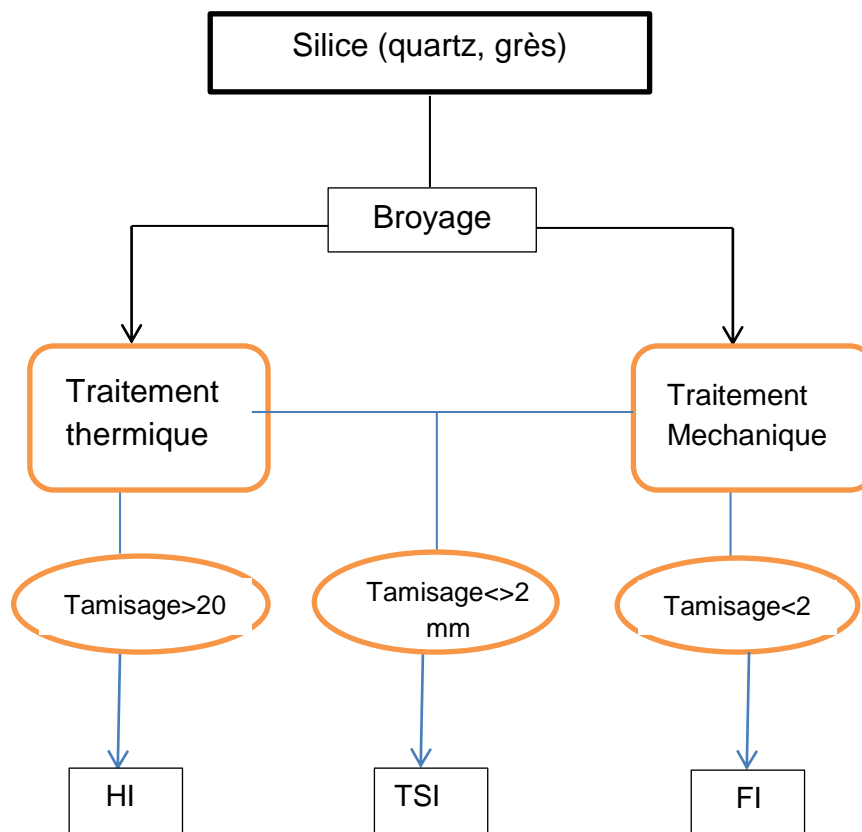


Figure 4.3 : Diagramme technologique des tests d'éclatement

4.4. L'enrichissement de la silice par méthode chimique de lixiviation

La lixiviation est l'extraction d'un constituant (soluté) soluble à partir d'un solide à l'aide d'un solvant. Ce procédé peut être utilisé soit pour la production d'une solution concentrée d'un matériau solide de valeur, soit dans le but d'éliminer une ou plusieurs impuretés afin de purifier un matériau défini. La méthode utilisée est déterminée par :

- la proportion des constituants solubles présents,
- la distribution dans le solide,
- la nature du solide
- le volume des particules.

Le procédé de lixiviation se déroule en 3 étapes :

Etape 1 : le changement de phase du soluté lors de sa solvatation.

Etape 2 : sa diffusion à travers le solvant dans les pores de la même particule, jusqu'à l'extérieur de cette dernière.

Etape 3 : le transfert du soluté de la solution en contact avec le solide vers la solution extérieure.

La sélection de l'équipement pour un procédé de lixiviation (extraction) est régit par les facteurs limitant le taux d'extraction, la diffusion du soluté entre les pores de structure du solide résiduel est le facteur contrôlant l'extraction. Le minerai utilisé doit être fragmenté en petits grains pour que la distance parcourue par le soluté soit petite, par ailleurs il existe quatre (04) facteurs importants ;

- 1. La taille des particules** : l'influence de la taille sur la lixiviation est importante. Plus la taille est petite plus la surface du contact solide/liquide est grande, par conséquent plus le taux de l'extraction est élevé.
- 2. Le temps** : généralement, la solubilité des solutés à faire extraire augmente avec l'augmentation du temps, ce qui améliore le taux de lixiviation. Dans certain cas, la durée de lixiviation est déterminée par un besoin, le risque de destruction de la matrice de la silice à une durée élevée [97].
- 3. L'emploi des acides et bases** : (HF, HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH) comme agents de lixiviation et d'attrition est très répandu :
 - a) L'acide fluorhydrique (HF)** : est un acide utilisé généralement dans l'industrie photovoltaïque et électronique, il a l'avantage de dissoudre

tous les oxydes des métaux et même la silice [97]. Dans notre cas Le rôle de HF comme étant un solvant dans le processus de lixiviation est double; le premier rôle, il s'agit de purifier et extraire les impuretés de la silice, dans ce contexte HF est bien connu par son efficacité. Le deuxième c'est l'augmentation de la porosité de la silice ce qui augmente et facilite l'extraction des impuretés vers la solution extérieure.

- b) L'acide chlorhydrique (HCl) :** dissout le calcium, le fer et le manganèse et produit de l'acide tungstique qui est traité, par la suite, par l'ammoniac, il présente le désavantage de lessiver la chaux souvent présente dans les déchets, ce qui provoque une surconsommation de réactifs
- c) L'acide sulfurique (H₂SO₄) :** est largement employé au traitement des minerais, soit dans le but de l'enrichissement du minerai ou d'améliorer sa porosité [98]. Ayant un faible coût et une faible corrosivité sert surtout à solubiliser les oxydes comme l'oxyde de zinc. Il trouve de nombreuses applications dans l'hydrométallurgie de cuivre, nickel, titane, mais il présente, par contre, l'inconvénient de réagir avec les carbonates, le fer et la chaux, d'où une surconsommation de réactifs, mais il ne permet pas d'extraire le plomb.
- d) l'hydroxyde de sodium et de potassium (NaOH) :** ils sont utilisés pour éliminer les impuretés résiduelles telles que: Al₂O₃, ZnO, MgO, Cr₂O₇, FeS₂.
- e) Le charbon actif :** La lixiviation utilise aussi le charbon actif pour l'absorption des métaux lourds déposés. Le processus de lixiviation a été effectué en continu en utilisant du charbon actif dans une cascade de réservoirs agités, qui ont été largement utilisés pour récupérer le concentré de minerai de silice de haute qualité. Grâce au procédé, la lixiviation à l'acide et l'adsorption sur charbon se produisent simultanément. Le charbon actif est déplacé d'un réservoir à l'autre à contre-courant avec la pulpe de minerai jusqu'à la récupération du

carbone chargé avec des impuretés (métaux lourds) dans le premier réservoir.

4.4.1. Enrichissement des sables siliceux de Touilila (El Djelfa) par lixiviation

Le mode de la lixiviation utilisée dans le présent travail est la lixiviation dans un tank. Cette technique est réalisée dans un réservoir agitateur (tank) à l'aide d'un rotor servant à faciliter le contact solide/liquide, et permet d'accélérer les phénomènes de transfert.

La lixiviation est généralement utilisée dans les industries minières. Le minerai broyé ou le concentré est lessivé dans des tanks munis d'un système d'agitation pneumatique et/ou mécanique. Pour obtenir une liqueur claire après lixiviation, une séparation solide liquide est appliquée. La séparation solide liquide peut se faire par décantation à contre-courant, par filtration. L'alimentation pourrait être un minerai oxydé, lixiviation acide dans des tanks agités, (le cas de la lixiviation des sables de la région de Touilila).

Le minerai concassé et broyé, est lessivé dans des réservoirs agités. La récupération du concentré pur se fait en peu de temps (quelques heures à quatre jours)

Dans notre cas, le minerai utilisé est la silice de la région de Touilila (Djelfa) utilisée est un sable siliceux, qui a fait l'objet au préalable d'un prétraitement une préparation (tamisage, lavage, filtrage) selon le schéma technologique présenté ci-dessous :

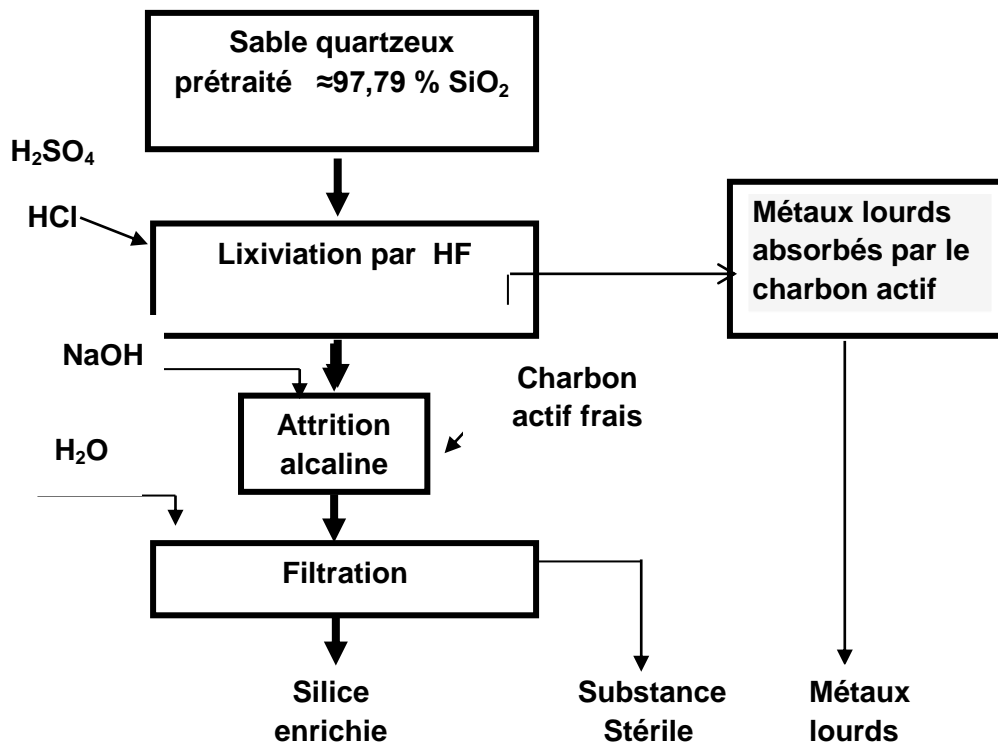


Figure 4.4 : Flow-seet du procédé de lixiviation des sables de Touilila

Cependant malgré l'efficacité de procédé utilisé afin de purifier la silice jusqu'à une pureté acceptable, il en demeure pas moins que ladite technique connaît des inconvénients par rapport à la matrice SiO_2 . Il s'agit du problème de la perte de masse en utilisant les acides cités. En effet la concentration des acides influence directement sur la perte de masse de la silice ce qui nous ramène à optimiser ces trois paramètres cités, à savoir :

- Le temps de lixiviation
- La concentration des acides
- la taille des grains.

Dans le présent chapitre nous avons étudié aussi l'effet de la gravure en fonction de la concentration de l'HF à 20% et 30% pendant 4 et 8 H sur la granulométrie des particules de silice locale durant la première étape du procédé chimique de lixiviation. Par conséquent, une nouvelle classification granulométrique du sable est notée, les particules avec la taille proportionnellement élevée sont les dernières influencées et la perte de masse a augmenté avec le temps de la lixiviation. Cette étude a été appuyée par une

approche numérique en employant une méthode du plan d'expériences, qui a approuvé les résultats expérimentaux obtenus.

La classification granulométrique est faite avec une tamiseuse de laboratoire afin de déterminer la distribution des taille de particules du sable non trait et les sable lessivé pendant 4, 6 et 8 heures respectivement.

On note que :

Ce chapitre s'est consacré à la caractérisation physico-chimique de trois types d'échantillons du minerai de silice, à savoir les sables siliceux, quartz et grès tous issus de gisements nationaux (quartz de Hoggar, grès de Taref et sable siliceux de Touilila Dejlfa).

Différentes techniques de caractérisation étaient mises en évidences dans le but de révéler et quantifier les impuretés existantes dans la matrice et en surface de la silice étudiée.

Concernant les tests d'éclatement ils ont touchés les grès d'El-Taref et le quartz du Hoggar. Ces tests ont pour but exclusivement d'étudier le comportement de la silice à haute température et la production des fines particules lors de des tests d'éclatement. Cette étude nous a permis, d'un côté, de vérifier le comportement de la silice à haute température et les interactions entre la texture et la microstructure et la silice étudiée, et d'un autre côté de prédire une fois cette relation établie la silice adéquate destinée exclusivement à l'électrométallurgie.

Dans la continuité de ce travail, un autre volet aussi important que celui des tests d'éclatement à fait l'objet d'investigations. Il s'agit du procédé hydrométallurgie d'enrichissement de la silice par lixiviation chimique. Ce dernier a été choisi pour sa vaste utilisation par les industriels ainsi que sa grande efficacité par rapport à d'autres technologiques hydrométallurgiques. Cette technique a fait ses preuves durant la valorisation du minerai issu des procédés conventionnels d'enrichissement comme la séparation magnétique et

électrique ainsi que la flottation qui ont montré leurs limites d'atteindre une pureté requise.

Cette technique est donc utilisée pour rehausser la teneur des métaux de valeurs en se basant sur les réactifs. Elle consiste à dissoudre le maximum (en nombre et quantité) d'éléments valorisables en entraînant le minimum d'éléments gênants, autrement dit, valoriser le minerai de silice afin d'éliminer, les impuretés incrustées dans le réseau cristallin, et atteindre une pureté nécessairement élevée pour l'électrométallurgie en optimisant les paramètres d'enrichissement avec moins de perte de masse (gravure) et une meilleure pureté.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Introduction :

Ce chapitre résume les résultats obtenus et leurs interprétations concernant la partie expérimentale qui s'est focalisée, dans un premier temps, sur la caractérisation physico-chimique de la silice en tant que matière première destinée à l'électrométallurgie. Dans un autre volet, une série de tests d'éclatement sur des échantillons de quartz et de grès afin d'évaluer leur comportement à haute température et déterminer les limites de formation des fines particules qui constituent un obstacle technique pour le procédé de Carbo-Réduction (électrométallurgie). Dans un deuxième temps, on a mis en exergue les résultats d'enrichissement des échantillons de sables siliceux de la région de Touilila (Djelfa) par lixiviation dans le but d'atteindre une pureté photovoltaïque requise de 99% SiO₂.

En suivant le même protocole, l'enrichissement dans un réservoir agitateur a été effectué afin de cerner les paramètres les plus influents sur ce procédé.

Les résultats d'enrichissement ont fait l'objet d'une modélisation mathématique en se basant sur trois paramètres fondamentaux à savoir, le temps de lixiviation, la granulométrie des grains et la concentration des acides utilisés. Cette approche nous a permis d'optimiser le procédé de lixiviation et d'étudier l'influence des paramètres régissant ce procédé et l'interaction entre eux sans passer par l'expérimental

5.1. Spectroscopie Raman couplée au microscope à lumière réfléchie et transmise

Dans ce cadre deux types de silice ont fait l'objet d'investigation microscopique. Il s'agit des grès de la région d'El Taref et du quartz de la région du Hoggar.

5.1.1. Aperçu général du quartz du Hoggar

Le quartz du gisement de Hoggar a révélé une origine métamorphique primaire (réf ORGM). La taille des cristaux varie de quelques micromètres de 5 à 6 μm , avec une granulométrie moyenne de l'échantillon étudié d'environ 0,5-1 mm. Les cristaux développent des recristallisations communes se produisant pendant le métamorphisme prograde (figure 5.1). Les zones compactes dans le quartz alternent avec les zones fortement affectées par la déformation fragile. On remarque la présence de nombreuses fractures et fissures à différentes échelles, marquées par la circulation du fluide hydrothermal. La déformation ductile affecte également la roche. La plupart des cristaux sont aplatis, présentent des bandes de déformation et une extinction ondulatoire (figure 5.1).

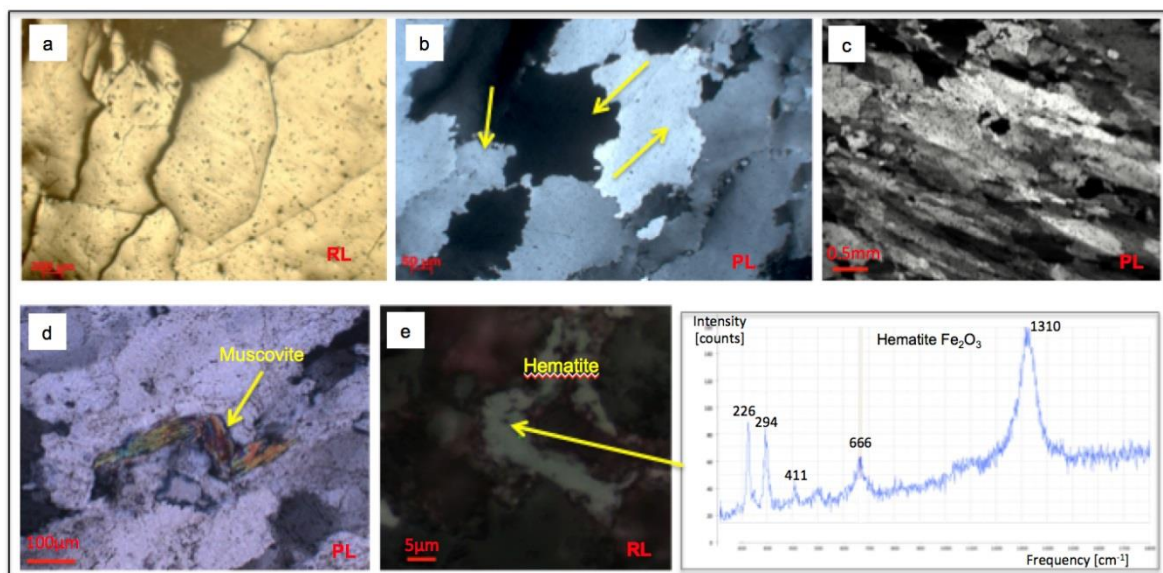


Figure 5.1 : Aperçu sur le quartz du gisement de Hoggar

Suite à la description du quartz, on peut remarquer aussi aisément qu'il est généralement pauvre en inclusions minérales, cependant on peut apercevoir par endroits de petites quantités de muscovite ou d'oxydes de fer comme l'hématite (Fe_2O_3), de dimensions allant de 5-10 μm . Quelques inclusions rares de graphite avec des tailles d'environ 30-40 μm peuvent également être associées au quartz. Les petites inclusions solides qu'on n'a pas pu déterminer leur nature par microscopie optique ont fait l'objet d'analyses par spectroscopie Raman

Par ailleurs, le quartz est très riche en inclusions fluides. Les dimensions sont variables et la plupart ne dépassent pas 30 μm .

Concernant les analyses de cathodo-luminescence (Figure 5.2), on remarque que la luminescence du quartz est quasiment inexistante. Ce qui permet de dire que les impuretés sont moindres dans le quartz et confirme les observations microscopiques.

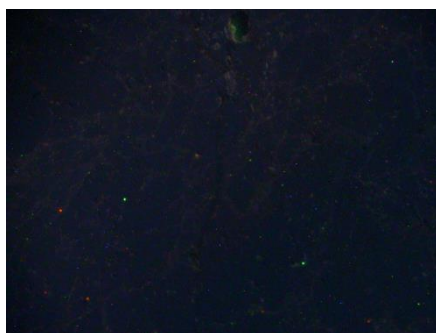


Figure 5.2 : Cathodoluminescence du quartz du Hoggar

5.1.2. Aperçu général du gisement des grès d'El-Taref

Les observations microscopiques sur les grès ont mis en évidence la présence des différents types de granoclastes et de lithoclastes. Les granoclastes de quartz représentent plus de 97% de la composition de la roche. Ils sont associés à de petites quantités de muscovite ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$), de zircon (ZrSiO_4) et de tourmaline ($(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{V})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}, \text{Al}, \text{B})_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{F})_4$) avec des tailles d'environ 50 - 60 μm

(figure 5.3 a). Les inclusions de zircon sont également présentées comme minéral accessoire dans les granoclastes de quartz (figure 5.3b). Les fragments lithiques (lithoclastes) constituent un autre composant du matériau détritique. Les lithoclastes ont des origines différentes, mais les fragments les plus communs sont les lithoclastes métamorphiques. Ils présentent un très haut degré d'arrondi [99].

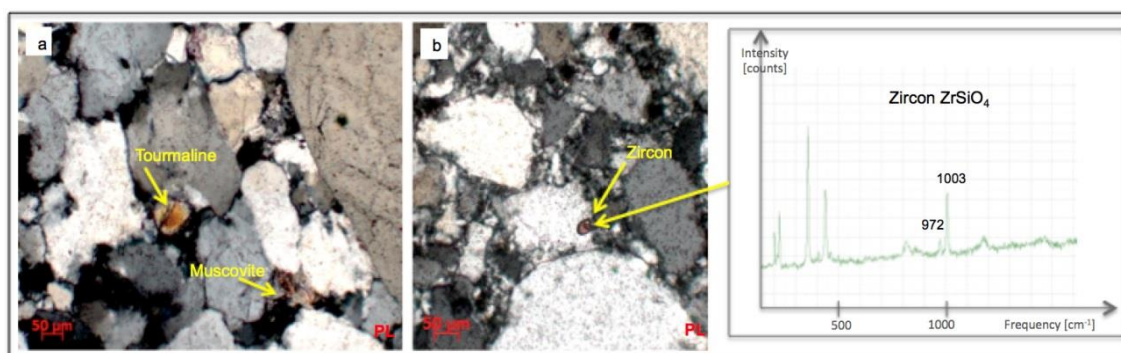


Figure 5.3: Inclusion minéral dans les grès du gisement d'El Taref

Le gisement El Taref est constitué de grès quartzeux et de conglomérats. La roche est très mal triée avec des tailles de grains variant entre 4 à 5 μm. Ces dimensions sont les caractéristiques des catégories rudite - arénite (figures 5.4- a, b).

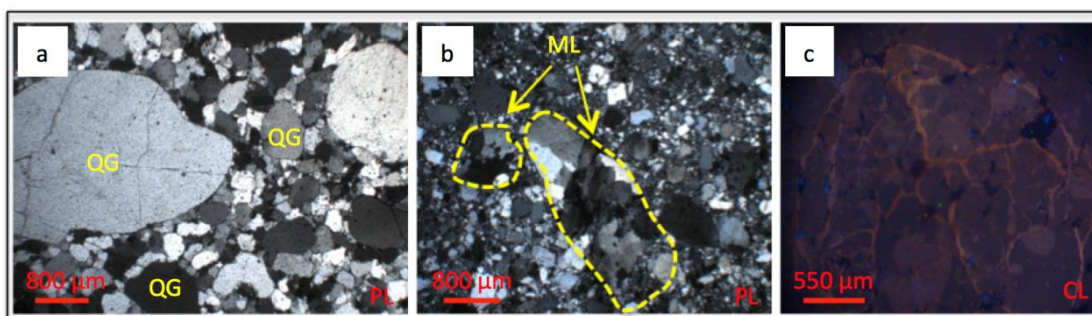


Figure 5.4 : Aperçu général du grès de gisement El Taref

On remarque l'arrondi intense des grains (arrondi à semi-arrondi) Ce qui reflète que cette matière a été affecté par des sollicitations externe tel- que le

transport, l'érosion, la corrosion, etc. La roche est également très compactée; le développement des minéraux authigènes étant très limité.

Par ailleurs, l'analyse par cathodo-luminescence (Fig5.4.c) faite sur les grès montre certaines bandes discrètes de ciment de quartz qui se développent sur les fissures (post-dépôt). On remarque une faible luminescence au niveau des fissures (figure 5.4c). La déformation fragile est principalement marquée par des fractures survenant lors du transport du matériau. Ces fractures peuvent être la source de dépôts des impuretés

5.1.3. Caractérisation de la silice par XRF

Les tableaux ci-dessous représentent les résultats de l'analyse XRF des échantillons étudiés.

Tableau 5.1 : Résultats des analyses par fluorescence des rayons X (XRF) des échantillons de quartz massif du Hoggar (DL5, DL7) et des grès d'El-Taref (DL1, DL2).

Ech	Analyse des oxydes %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO
DL1	96.95	0.11	1.43	0.07	<0.05	0.06	0.01
DL2	96.89	<0.05	1.79	<0.05	<0.05	0.05	0.03
DL5	97.72	<0.05	1.46	0.06	<0.05	<0.05	0.01
DL7	97.78	<0.05	1.58	<0.05	<0.05	<0.05	0.01

D'après les résultats obtenus mentionnés dans le tableau 5.1 sur les échantillons de quartz massif du Hoggar et le grès d'El-Taref, on constate que le quartz possède la plus grande concentration en SiO₂ avec un taux d'oxyde

de fer atteignant 1,58% ainsi que la présence d'autres oxydes à faible teneur (Al_2O_3 , MnO , CaO ect..).

Concernant les grès on constate qu'ils possèdent une teneur relativement faible en SiO_2 (96% SiO_2) en comparaisant à celle du quartz. Il est donc nécessaire de prévoir un enrichissement préalable avant usage pour l'électrométallurgie. On constate par ailleurs, que le taux d'oxyde de fer dépasse dans certains échantillons les 1.5% en masse. Concernant les autres oxydes (impuretés) leurs taux est plus ou moins tolérables.

Dans un autre contexte, et afin d'analyser les trois type de silice, des échantillons des sables de la région de Touilila (Djelfa) ont fait l'objet d'analyse par XRF (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Quantification par fluorescence X des échantillons des sables siliceux du gisement de Touilila

Echs	Analyse des oxydes %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	ZnO	SO_3	K_2O	TiO_2
S1	97.79	0.58	0.23	0.37	0.57	0.01	0.15	0.05	0.05
S2	98.60	0.57	0.16	0.24	0.20	0.06	0.01	2.14	0.92

Il ressort d'après ces analyses, que les échantillons S1 et S2 présentent un taux assez élevé en silice. Cependant les échantillons contiennent, un taux élevé d'alumine ce qui nécessitera un pré-lavage et un éventuel enrichissement avant usage.

5.1.4. Caractérisation du quartz du Hoggar et des grès d'El-Taref par la sonde ionique (SIMS)

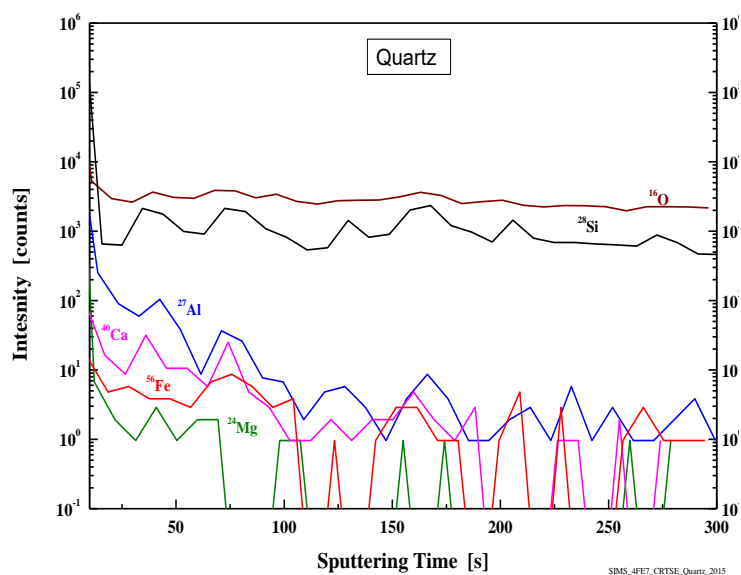


Figure 5.5 : Profile SIMS de l'échantillon de quartz du Hoggar

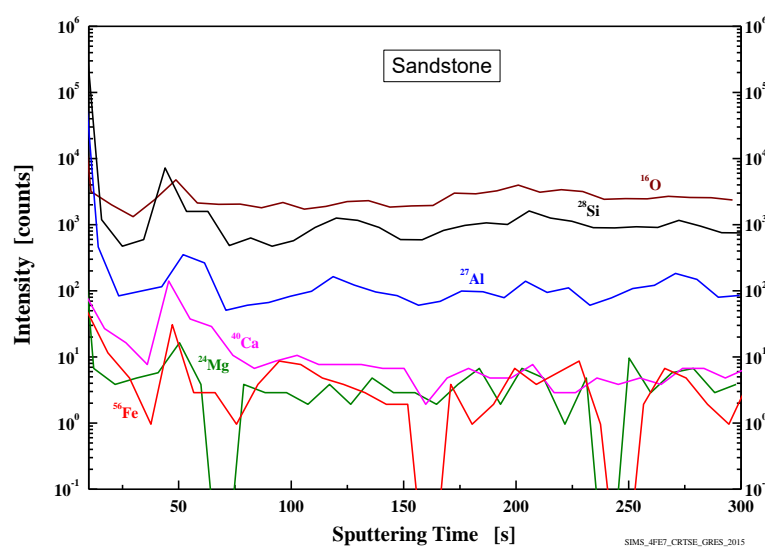


Figure 5.6 : Profile SIMS de l'échantillon des grès siliceux d'El-Taref

Les figures. 5.5 et 5.6 représentent une mesure de profil SIMS sur les échantillons de grès et de quartz obtenus dans une zone d'analyse de 150 x150 mm². Les éléments nuisibles visés sont O, Al, Fe, Ca et Mg. Chaque courbe d'élément représente un cumul d'intensité dite totale (TI) obtenue à partir d'environ 100 nm de profondeur à l'intérieur l'échantillon après le temps de pulvérisation de 300 s. Dans le cas des échantillons de grès, l'intensité totale (TI) pour chaque élément (figure 5.5.a) représente: O (TI: 27,94 10²), Si (TI: 9,88 10²), Al (TI: 4,45 10²), Ca (TI: 2,15 10²), Mg (TI: Non) et Fe (TI: Non). Pour les échantillons de quartz (figure 5.5.b) les valeurs sont: O (TI: 25.09 10²), Si (TI:9,64 10²), Al (TI: 0,93 10²), Ca (TI: 0,74; 10²), Mg (TI:0,044 10²) et Fe (TI: 0,023 10²).

On remarque que dans l'ensemble, l'intensité de chaque ion est restée relativement constante après environ 100 s de pulvérisation cathodique. L' Al, Ca et Fe présents dans les deux échantillons indiquent que les profils SIMS sont en accord avec les résultats XRF et par conséquent, les échantillons en question nécessitent un enrichissement préalable pour atteindre la pureté requise.

Il ressort d'après les résultats d'analyses préliminaires, que les échantillons de silice étudiés présentent une pureté satisfaisante mais toujours pas suffisante pour être utilisé directement en tant que matière première pour l'électrométallurgie

5.1.5. Imagerie MEB sur échantillons du gisement Touilila

Pour ce type d'analyse il a été utilisé l'imagerie d'électron secondaire. Des échantillons de sables siliceux du gisement de Touilila à savoir S1, S2 ont été sélectionnés afin de définir leur structure et leur morphologie.

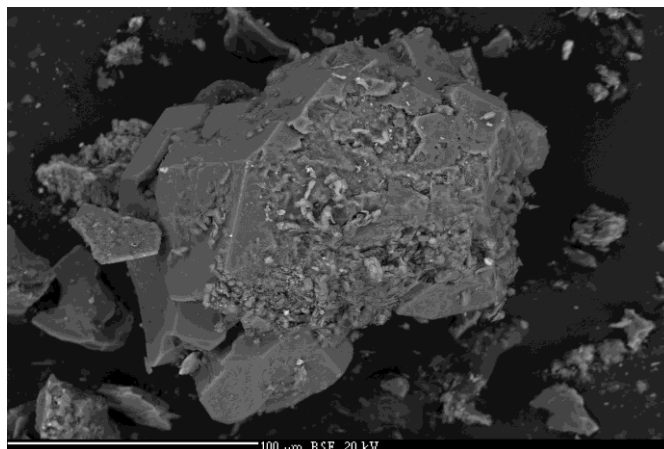


Figure 5.7 : Image MEB sur l'échantillon S1 des sables siliceux du gisement de Touilila (Djelfa).

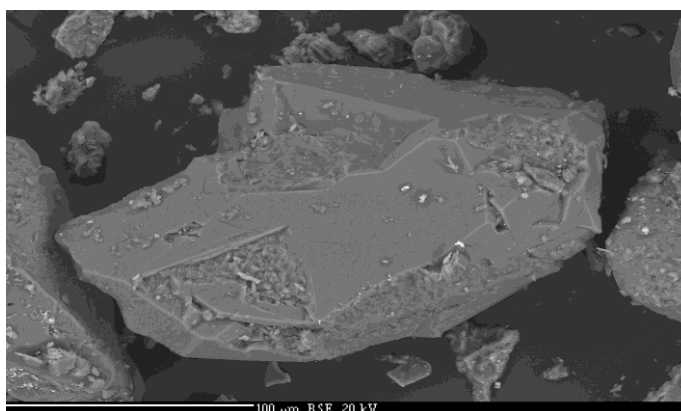


Figure 5.8 : Image MEB sur l'échantillon S2 des sables siliceux du gisement de Touilila (Djelfa)

On constate que la forme des grains n'est pas complètement arrondie, elle présente des fissures où sont cloîtrées les impuretés (Présence de probables inclusions) figure 5.7.

On remarque, d'après ces images, que le sable possède de fines particules qui entourent les grains de sable. En conclusion, ce sable doit subir un prétraitement avant usage. Figure 5.8.

5.2. Test d'éclatement de la silice

Une série de tests dits « d'éclatement » de la silice à haute température a été effectuée afin de déterminer d'une part, son comportement et sa résistance à éclater et d'autre part, de déterminer les limites de formation des fines particules qui constituent un obstacle technique pour le procédé de Carbo-Réduction (électrométallurgie).

Ces tests ont été effectués sur les grès et le quartz (figures 5.9, 5.10 et 5.11). Différents indices ont été calculés en l'occurrence : l'Indice de chaleur, l'indice de friabilité ainsi que l'indice de la résistance thermique, qui sont portés sur le tableau récapitulatif ci-dessous :

Tableau 5.3 : Paramètres mécanique et thermo-mécanique calculé de la silice

Ech.	Indice de chaleur HI	Indice de friabilité FI	indice de résistance thermique STI
Grès DL1	73.5%	7.75 %	23.31%
Grès DL2	67.5%	6.5 %	23.93%
Quartz DL5	52.75 %	11.25%	19.25 %
Quartz DL7	56.75 %	8.75%	21.87%

Les propriétés mécanique, thermique et thermomécanique de la silice sont en fonction de la microstructure, l'existence des défauts comme les microfissures et les inclusions que ce soit fluides ou minérales favorisent sa rupture et la désintégration lorsque elle subit un chauffage à haute température.

L'initiation de la rupture de la silice commence à une Température de 573°C [100]. Les causes les plus probables favorisant cette rupture est l'existence des inclusions, la présence des microfissures et la friabilité des joints de grains. Tous les échantillons subissent une transformation à 573 °C (transformation de phase de α vers la phase β), dans la plus part des cas, la silice se fragmente.

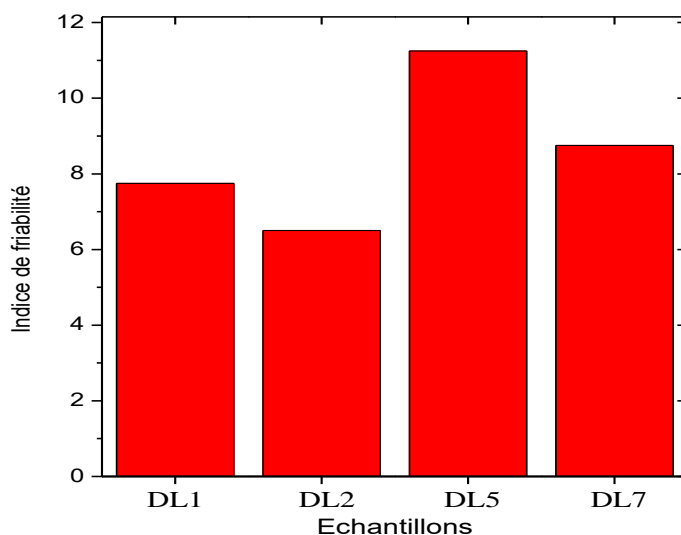


Figure 5.9 : Variation de l'indice de friabilité dans la silice (grès, quartz)

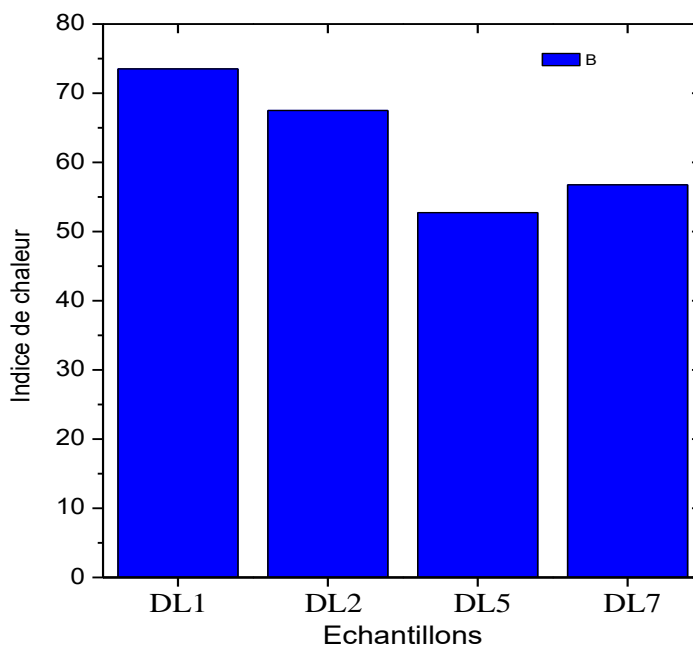


Figure 5.10 : Variation de l'indice de chaleur dans la silice (Grès, Quartz)

La plupart des échantillons introduits dans le four à moufle sont fragmentés en petits morceaux. Ceci est dû au phénomène de dilatation thermique engendré par la montée de température jusqu'au 1300 °C. Il est noté que pendant le test d'éclatement on a remarqué en plus de la fracturation de la silice, des effets sonores sont produits, dues aux éclatements de la silice. Dans notre cas, la fracturation la plus ressentie est celle concernant les échantillons de quartz DL5 et DL7 par rapport aux restes des échantillons de grès DL1 et DL2, où elle est sensiblement faible. Ces observations sont en accord avec le paramètre calculé (indice de friabilité FI) pour les quatre échantillons.

Par ailleurs, après refroidissement des échantillons à l'air ambiant, la fragmentation et la désintégration continuent causées par la fatigue thermique. Ce phénomène est interprété par Birkeland et Carstens (1969) par le fait que la fatigue thermique provoque l'ouverture des joints de grains dans la silice, accompagnée en même temps par le développement des microfissures [101].

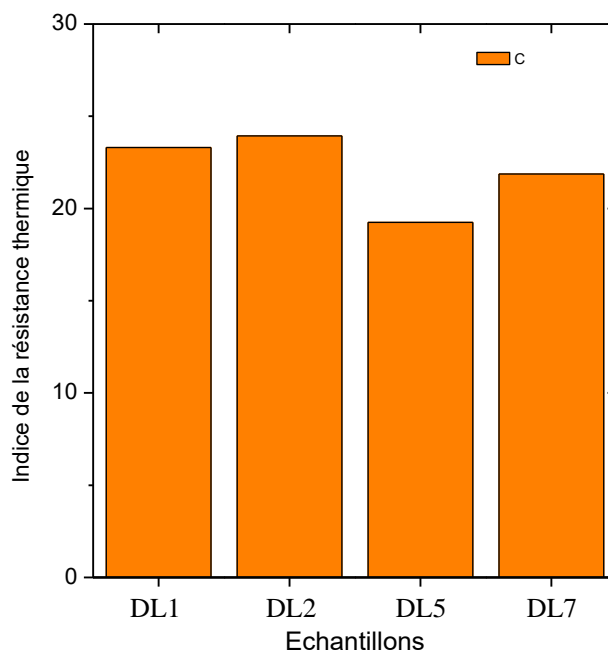


Figure 5.11 : Variation de l'indice de résistance thermique TSI dans la silice (Grès, Quartz)

Concernant l'indice de chaleur on remarque qu'il atteint sa valeur maximale pour l'échantillon DL1, Cela signifie que cet échantillon a une meilleure résistance à la désintégration sous l'effet de la température par rapport aux restes des échantillons

Par ailleurs, l'échantillon DL5 présente la plus grande valeur d'indice de friabilité calculée. Par conséquent, ce dernier est le plus friable relativement aux autres échantillons. On notera également que ce même échantillon (DL5) présente une valeur de l'indice de résistance thermique la plus faible.

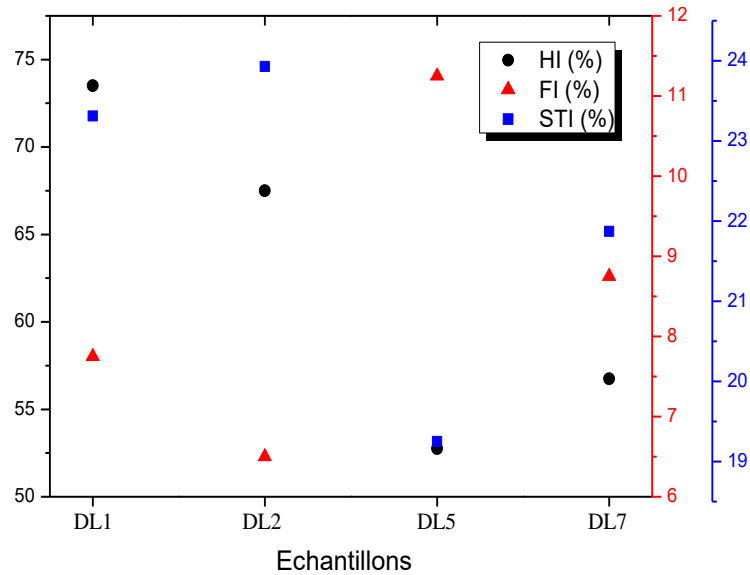


Figure 5.12 : Variation des propriétés thermo-mécaniques de la silice à haute température

En vertu des résultats cités dessus, l'échantillon (DL5) représente l'échantillon le plus qui répond aux paramètres requis pour une silice destinée au procédé de Carbo-Réduction, en vue de ses meilleures caractéristiques mécanique, thermique et thermomécanique, et sa bonne tenue au four.

5.3. Enrichissement du sable par lixiviation

Dans cette thèse l'étude du quartz et du grès se sont limitées à leur description microscopique et une caractérisation assez physico-chimique. Dans ce chapitre en termes d'enrichissement, nous nous sommes intéressés aux sables siliceux de Touilila qui représente un gisement assez important (60 millions de tonnes) avec une pureté intéressante.

5.3.1. Lixiviation du sable avec HF

Dans un premier temps le sable siliceux du gisement de Touilila a fait l'objet d'une caractérisation par fluorescence X. les résultats sont mentionnés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Quantification par XRF sable siliceux brut (Touilila-Djelfa).

Oxydes	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
%	97.79	0.23	0.58	0.37	0.05

Les sables en question ont été échantillonnés et sélectionnés en deux échantillons mentionnés 1 et 2 qui ont fait l'objet d'attaque acide à différentes concentrations et durées de lixiviation.

Les échantillons du sable siliceux 1 et 2 respectivement (Tableau 5.5) ont subi un premier traitement à l'HF à différentes concentrations et pour différentes durées, 20% pendant six (6) heure pour l'échantillon 1 et 30% pendant une demi (1/2) heure pour l'échantillon 2. Les résultats des analyses XRF sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5.5 : Quantification par XRF des échantillons 1 et 2 après traitement HF.

Echantillon	Concentration HF (%)	Temps (heure)	Oxydes (%)				
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
1	20	6	98.80	0.08	0.20	0.13	0.02
2	30	1/2	98.04	0.10	0.30	0.20	0.04

D'après les tableaux 5.4 et 5.5, On constate qu'il y a une augmentation absolue d'environ 1% du taux de SiO₂ pour l'échantillon 1 traité par HF à 20% pendant 6 h, et une augmentation de 0.25% pour l'échantillon 2 traité par HF à 30% pendant 1/2h. On peut conclure dans un premier temps, que l'usage de HF à 20% pendant 6h donne un rendement meilleur que celui avec HF à 30 % pendant 1/2h. On remarque que l'oxyde de fer dans les deux cas a diminué. Cela s'explique par sa présence massique sur toutes les surfaces de la silice brute.

L'extraction d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) a été presque similaire pour les deux échantillons et est estimée à 0.3 et 0.2% respectivement. Concernant l'oxyde de calcium (CaO), une diminution de 0.45% a été enregistrée pour l'échantillon 1 et 0.38% pour l'échantillon 2, tandis que pour l'oxyde de Titane (TiO₂) on observe une extraction 0.03 et 0.01 respectivement pour les échantillons 1 et 2.

5.3.1.1. Lixiviation du sable pré-traité avec les acides HCl et H₂SO₄

Après avoir traité le sable avec HF à 20 ou 30%, une deuxième étape a été programmée dans le protocole sur les échantillons 1 et 2 suivant le schéma technologique d'enrichissement. Les deux échantillons subissent une deuxième attaque par (HCl et H₂SO₄) avec les mêmes concentrations de 20% et les mêmes durées (1 et 7 jours) et ce dans le but d'extraire d'avantage les impuretés résiduelles sur les surfaces de la silice.

5.3.1.2. Lixiviation avec les acides HCl et H₂SO₄ de l'échantillon 1

i. **Pendant un jour**

Dans cette partie on a étudié l'effet des acides secondaires utilisés (HCl et H₂SO₄) sur l'enrichissement de la silice pré-traité au préalable à l'HF à 20% (échantillon 1). On a fixé la durée de lixiviation à une journée (24h).

Les échantillons 3 et 4 sont respectivement, les sables traités par HCl et H₂SO₄. Le tableau 5.6 présente la quantification des échantillons par XRF.

Tableau 5.6: Quantification des échantillons 3 et 4.

Echantillon	Acide	Oxydes (%)				
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
1	HF	98.80	0.08	0.20	0.13	0.02
3	HCl	98.92	0.075	-	0.10	0.01
4	H ₂ SO ₄	99.03	0.07	-	0.08	0.01

On remarque que les échantillons 3 et 4 présentent une augmentation absolue de SiO_2 d'environ 0.23% et 0.12% respectivement par rapport à l'échantillon de départ (échantillon 1).

Par ailleurs, l'oxyde d'aluminium a été totalement éliminé de la matrice du sable après enrichissement. Par contre, l'oxyde de calcium ainsi que de titanium ont été éliminés à des proportions faibles. On peut conclure d'après les premiers résultats obtenus que la lixiviation par acide H_2SO_4 est plus efficace par rapport à la lixiviation par HCl .

ii. Pendant sept jours

Pour cette étape, la durée de traitement par les deux acides HCl et H_2SO_4 a été fixée à sept jours (7 jours), Le tableau 5.7 présente les quantités d'éléments d'oxydes métalliques résiduelles dans les échantillons 5 et 6 traités par HCl et H_2SO_4 respectivement.

Tableau 5.7 : Composition chimique des échantillons 5 et 6 par XRF.

Echantillon	Acide	Oxydes (%)				
		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	TiO_2
1	HF	98.80	0.08	0.20	0.13	0.02
5	HCl	98.50	0.07	-	0.08	0.01
6	H_2SO_4	98.20	0.07	-	0.09	0.03

On remarque que l'enrichissement par les acides HCl et H_2SO_4 durant cette durée présente sensiblement le même rendement. Dans ce cas, on peut dire que la concentration du SiO_2 a atteint son seuil maximal.

5.3.1.3. Lixiviation avec les acides HCl et H₂SO₄ de l'échantillon 2

Nous avons effectué par la suite un traitement du sable siliceux pré-traité par HF à 30 %, avec HCl et H₂SO₄ pendant un et sept jours.

i. Pendant un jour

L'échantillon déjà traité avec HF à 30 %, subit par la suite un traitement avec les acides (HCl et H₂SO₄ à 20 %) pendant une journée, le tableau 5.8 représente la composition des oxydes obtenus

Tableau 5.8: Quantification des échantillons 7 et 8 par XRF.

Echantillon	Acide	Oxydes (%)				
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
2	HF	98.04	0.10	0.30	0.20	0.04
7	HCl	98.5	0.075	-	0.10	0.03
8	H ₂ SO ₄	99.15	0.07	-	-	-

A l'issu de ces résultats on constate que l'enrichissement de la silice est meilleur pour l'échantillon 8 traité par H₂SO₄ où le taux absolu du SiO₂ a atteint 99.15%. En même temps un taux de 98.5 % est enregistré avec HCl. Quant aux impuretés, on remarque que Al₂O₃ est totalement lessivé. Les oxydes TiO₂ et CaO ont été fortement éliminés par H₂SO₄ alors que le traitement avec HCl ne fait que réduire le taux de TiO₂ à 0.03% et CaO à 0.1 %.

ii. Pendant sept jours

Pour varier le temps de lixiviation, une durée de sept jours a été fixée. Le tableau suivant présente les résultats quantitatifs effectués par XRF.

Tableau 5.9 : Quantification des échantillons traités par XRF.

Echantillon	Acide	Oxydes (%)				
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
2	HF	98.04	0.10	0.30	0.20	0.04
9	HCl	98.20	0.08	-	0.10	0.03
10	H ₂ SO ₄	99.00	0.075	-	-	-

L'extraction des impuretés TiO₂ et CaO a été similaire à celle enregistrée pendant la durée d'un jour, mais le taux de SiO₂ est plus important. Il est estimé à 98.2 % avec l'usage de HCl et de 99.00 % avec H₂SO₄.

Les résultats présentés ci-dessus, se résument comme suit :

La première étape de lixiviation avec HF montre qu'avec une concentration de 20% et une durée de 6 heures (échantillon 1) présente le meilleur résultat en termes de pureté de la silice par rapport au test effectué à 30% de concentration avec une durée de 1/2 heure.

Concernant la deuxième étape d'enrichissement avec les acides HCl et H₂SO₄, les résultats des travaux effectués présentent un meilleur rendement avec l'acide H₂SO₄. La durée de traitement d'une (1) journée est plus efficace que celle de sept (7) jours.

L'oxyde d'aluminium est partiellement lessivé lors de la première étape d'enrichissement en utilisant l'HF à 20 et 30 %, tandis que son élimination est totale. Lors de la deuxième étape où les acides employés sont HCl et H₂SO₄.

Une diminution importante du taux d'oxyde de fer (Fe₂O₃) est constatée durant la première étape. Quant aux impuretés TiO₂ et CaO, leurs extraction a été réalisée lors de la deuxième étape on utilisant H₂SO₄ et HCl.

Dans ce même cadre on a effectué une lixiviation sur l'échantillon 1 avec HCl à 20% pendant trois (3) jours où on a eu les résultats suivants :

Tableau 5.10 : Quantification de l'échantillon 1 traités par XRF

Oxydes	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
%	99.22	0.075	0.135	0.017	-

Un taux de concentration de SiO₂ d'une valeur de 99.22% est observé cela est dû, à notre avis, à la période de lixiviation de 3 jours en comparaison avec 1 et 7 jours et aussi que la concentration de l'acide de l'HCl de 20% durant cette période a atteint son optimum de son efficacité à enrichir la silice.

Dans le but d'optimiser le temps d'enrichissement, on recommande d'effectuer le même travail avec des concentrations de l'HF qui varie entre 20 et 30% avec différentes durées de lixiviation pour trouver le temps optimum en restant dans des pertes de la silice tolérables avec une pureté meilleure.

5.4. Modélisation du comportement de lixiviation de la silice par la méthode des plans d'expériences

Dans le cadre de l'enrichissement de la silice par lixiviation chimique, et suivant le protocole établi, le minerai en question est lavé préalablement trois fois de suite par l'eau désionisée pour éliminer les impuretés hydrosolubles, puis il est filtré et séché.

L'expérience de lixiviation en tas est réalisée dans un réservoir agitateur. Le minerai subit une agitation mécanique de vitesses de 200 tr/mn dans une température ambiante figure.5.13. Le rapport de solide/liquide est fixé à 10g/20 ml.

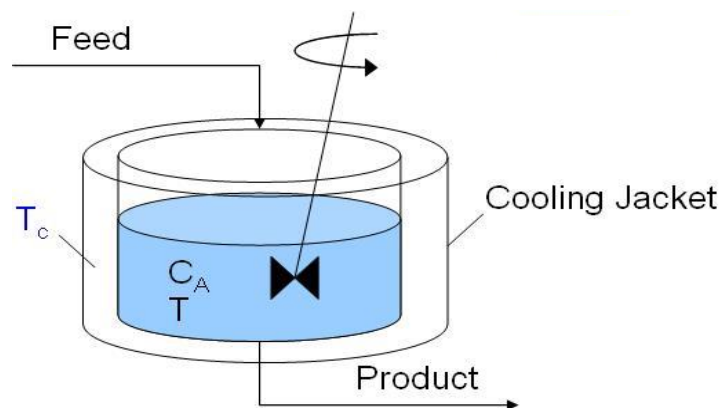


Figure 5.13: Lixiviation dans un réservoir agitateur

Le procédé de lixiviation est mis en marche en mélangeant le sable et l'acide fluorhydrique aqueux à 20% et 30 % pendant 4 et 8 heures, ensuite le sable est lavé et séché.

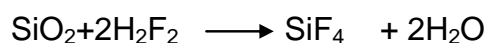
La classification granulométrique est faite avec une tamiseuse de laboratoire de marque RETSH, afin de déterminer la distribution de taille des particules du sable lessivé pendant 4, 6 et 8 heures. Les résultats sont représentés dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 : Taux de granulométrie du sable brut lessivé à 20% HF

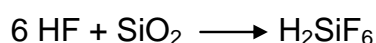
Granulométrie	Sable brute	4 heures	6 heures	8 heures
250<Ø<315 µm	7.8%	6.6%	5.1%	3.5%
200<Ø<250 µm	66.2%	56.8%	42.6%	21.4%
100<Ø<160 µm	6.4%	7.5%	13%	6.1%
20<Ø<100 µm	1.8%	5.6%	12.5%	20%
Ø<20 µm	0	12%	16.5%	18.4%

En général, la granulométrie du sable destiné à la lixiviation est situé entre $100 < \varnothing < 600 \mu\text{m}$. Les particules de taille inférieure à $20 \mu\text{m}$ ($\varnothing < 20 \mu\text{m}$) se perdent pendant le lavage à l'eau. Ainsi on le considère comme une perte de masse fonctionnelle pour la lixiviation. Le sable étudié dans cette expérience de silice est pesé après chaque expérience où une réduction de poids est notée.

L'acide fluorhydrique est connu par sa haute réactivité avec SiO_2 qui pouvant l'éroder, le graver et le dissoudre partiellement [102]. Par conséquent, le grain de silice peut être érodé pendant ce procédé, et la distribution de taille de particules de sable à tendance de changer selon le temps de lixiviation par HF. Le mécanisme de gravure de la silice pendant la lixiviation par HF est représenté par les réactions suivantes:



Avec l'excès de HF



La lixiviation pendant 4 heures a mené à une fraction significative de grain pour des gammes de tailles de particules du $100 < \emptyset < 160 \mu\text{m}$ et du $200 < \emptyset < 250 \mu\text{m}$. Cette gamme du $200 < \emptyset < 250 \mu\text{m}$ est plus influencée par rapport aux gammes supérieures $\emptyset > 250 \mu\text{m}$, qui a légèrement changées pendant 4 heures de lixiviation. Par conséquent, les particules de taille élevée du $\emptyset > 250 \mu\text{m}$ demeurent très peu rompu. Ceci signifie que les particules de petite taille sont préférentiellement rompues.

Pendant la même durée, des particules de la taille inférieure $\emptyset < 160 \mu\text{m}$ ne sont pas influencées, due premièrement, aux nouvelles particules partielles venant d'une classe de taille supérieure, et deuxièmement, à la rupture des particules existantes dans la même gamme granulométrique.

Tableau 5.12 : Taux de granulométrie du sable brut lessivé à 30% HF

Classification granulométrie	Sable brute	4h	6 h	8 h
250< \emptyset <315 μm	7.1%	5.6%	4.9%	3.0%
200< \emptyset <250 μm	59.8%	52.6%	39.8%	19.7%
100< \emptyset <160 μm	5.8%	7.4%	11.5%	5.5%
20< \emptyset <100 μm	1.4%	4.9%	10.8%	18.7%
$\emptyset < 20 \mu\text{m}$	0	10.8%	14.4%	16.9%

La lixiviation pendant 6 heures a plus d'influence sur la gamme de taille de particules se trouvant entre $200 < \emptyset < 250 \mu\text{m}$. Un taux de 39.8% de conversion de taille est noté. Les particules de taille $> 250 \mu\text{m}$ sont moins cassées que la classe inférieure. D'autre part, le comportement des particules plus fines est irrégulier pour les raisons citées précédemment.

. La perte de masse fonctionnelle est montrée dans la figure.5.14 en fonction du temps de lixiviation.

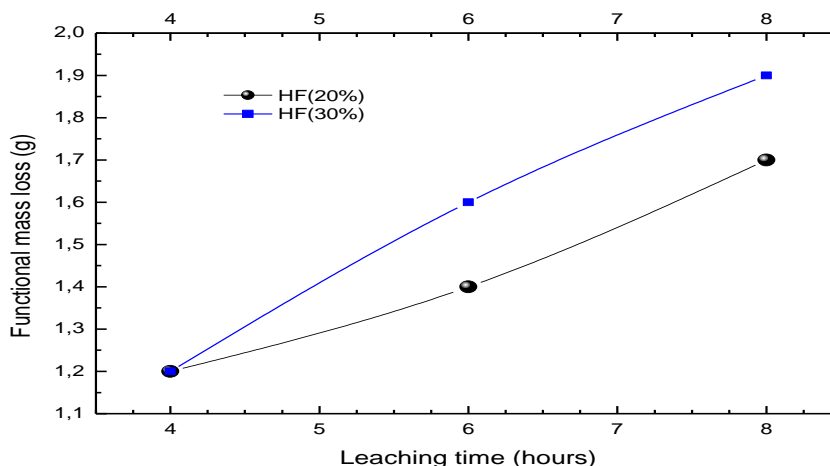


Figure 5.14 : Perte de masse fonctionnelle en fonction du temps de lixiviation

La lixiviation pendant 8 heures est suffisante pour éroder intensivement les particules de taille $\varnothing > 250 \mu\text{m}$. Environ 3% de la conversion de taille de particules est noté. Ceci signifie que le taux de gravure augmente pour les particules de taille élevée en augmentant la durée de la lixiviation par HF.

5.4.1. Modélisation de la perte de masse de la silice

Ce résultat de gravure peut être expliqué par la réactivité de l'HF sur les particules. Les particules de moindre taille sont plus divisées. En augmentant le temps de lixiviation, les particules de taille élevée peuvent être atteintes et subiront l'effet de gravure par HF.

L'existence de beaucoup de gammes de classes granulométriques dans le même sable rendent difficile l'étude du comportement granulométrique de particules pendant la lixiviation par HF. Cela est dû à la conversion interactive

des tailles de particules. Une modélisation mathématique pourra dans ce cas-là apporter des clarifications.

La résolution de cette équation a été développée mathématiquement en détail dans le chapitre 3.

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^k a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 \quad (5.1)$$

Les résultats expérimentaux, obtenus dans le présent travail, conduisent au modèle en unités codées montré dans le tableau ci-dessous.

Afin d'optimiser les paramètres, nous introduisons la méthode de modélisation par plan expérience factoriel qui considère un système physique ou un processus comme une boîte avec diverses intrants et sortants, appelées facteurs et réponses. Dans le tableau 5.13 ont été décrits les paramètres opératoires du processus de l'enrichissement par lixiviation

Tableau 5.13 : Facteurs influençant la perte de masse

Paramètre	Niveau bas	Niveau haut
Temps	4h	8h
Granulométrie	20<Ø<160 µm	160< Ø<315 µm
Concentration de l'acide	HF 20%	HF 30 %

Ce modèle peut être décrit à partir de l'équation 5.1

$$y = 1.5 + 0.15x_1 + 0.075x_3 - 0.025 x_1 x_2 - 0.25 x_1 x_2 x_3 \quad (5.2)$$

La figure 5.15 représente l'histogramme des coefficients modèles étudiés, appelés aussi effets principaux des facteurs. L'influence du temps de lixiviation, de la concentration de l'HF et de la taille des grains est évaluée par les coefficients a_1 , a_2 et a_3

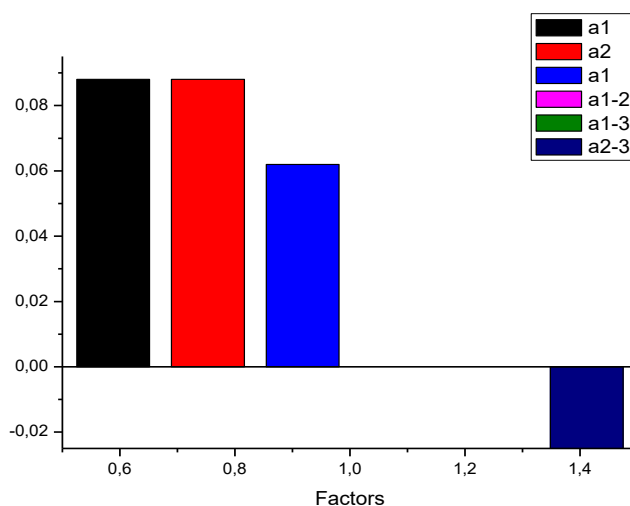


Figure 5.15 : Histogramme des paramètres du modèle

La représentation de l'histogramme permet de voir l'importance relative de ces coefficients et donc de comparer l'influence des trois facteurs (temps, concentration de l'acide HF et la taille des grains) sur la réponse (la perte de masse) Δm (g).

L'influence de chaque facteur est obtenue à partir des coefficients du modèle linéaire $a_1 = 0,15$, $a_2 = 0,075$ et $a_3 = 0,1$. Plus la valeur absolue des coefficients est grande, plus le facteur correspondant affecte d'avantage la réponse.

L'histogramme montre que l'effet de l'acide HF est plus important que celle de la taille des grains qui, à son tour est plus importante que le temps de lixiviation. Dans le cas où les signes de a_1 , a_2 et a_3 sont de signes positif, cela signifierait que les facteurs varient positivement, d'où la valeur de la réponse

augmentait (une relation proportionnelle), Un signe négatif signifierait que les facteurs et la réponse correspondante varient inversement [103].

L'interaction entre HF et la taille des grains est relativement plus faible par rapport à l'interaction entre la taille de grain et le temps de lixiviation.

Le secteur donne une valeur numérique de l'effet de chaque facteur. (Figure 5.16.). Cette représentation donne une mesure pour chaque coefficient et de son influence sur le procédé de lixiviation.

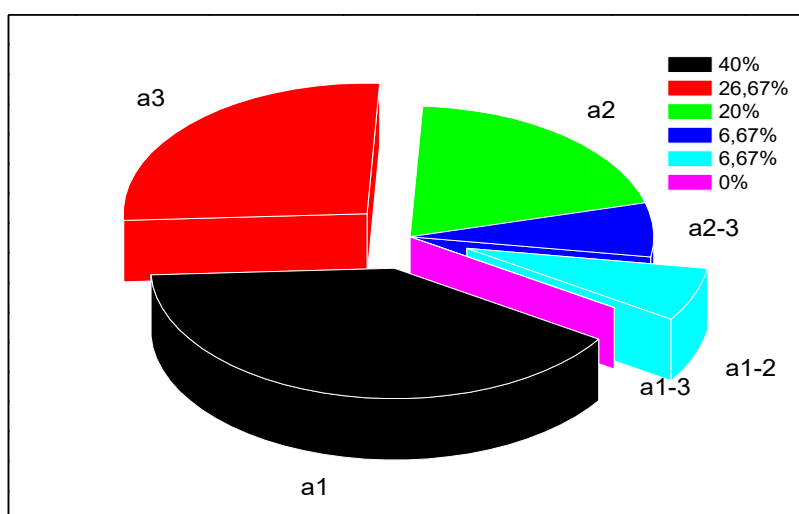


Figure 5.16 : Représentation sectorielle des paramètres de modèle

Le paramètre concentration de l'acide influe plus sur la lixiviation. Cette dernière a atteint 40% par rapport aux autres effets. La taille des grains (granulométrie) est représentée à 26.67% de tous les facteurs. Par contre le temps de lixiviation ne représente que 20%.

Poussons notre analyse plus loin et voyons maintenant quel est l'effet de la variation des paramètres sur la réponse. Afin de connaître l'influence de ces paramètres, on fait appel à la représentation graphique 3D par les surfaces de réponse.

L'obtention des surfaces de réponse ainsi que des lignes iso-réponse ont été obtenues en utilisant le logiciel "MATLAB" (Figure 5.17 et 5.18). Cet outil a été utilisé pour tracer ces courbes en se basant sur la matrice d'expérience.

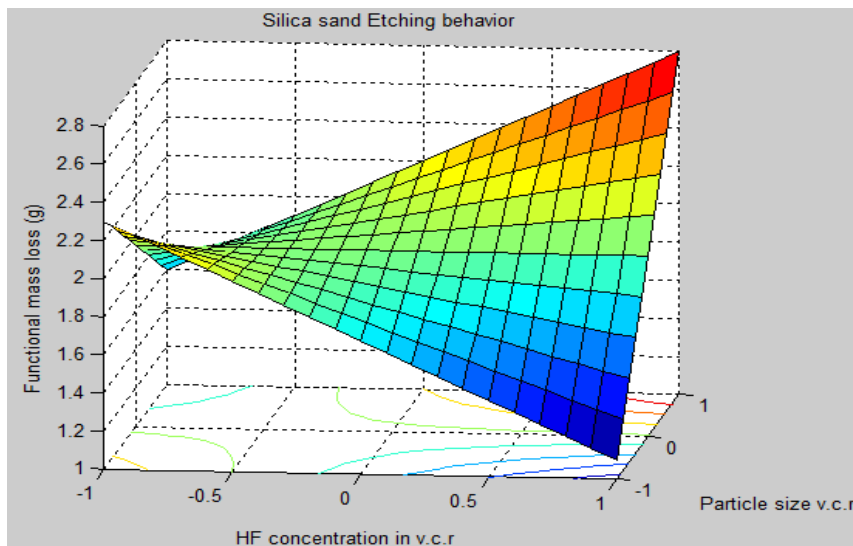


Figure 5.17 : La surface de réponse de la perte de masse

Chaque point du domaine d'étude correspond à une réponse. Tous les points du domaine d'étude correspondent à un ensemble de réponses situées sur une surface. Nous appelons cela « la surface de réponse ». Élaborer la surface de réponse permet d'atteindre l'objectif qui est la localisation de la solution optimale.

La perte de masse maximale peut être atteinte lorsque le temps atteint son niveau haut ($x_1 = +1$), ainsi que la granulométrie et la concentration de l'acide HF à leurs niveaux haut, $x_2 = +1$; $x_3 = +1$ La valeur optimale de Δm (g) dans le domaine d'étude est donc calculée avec l'équation 5.3 suivante:

$$y = \Delta m = 1.5 + 0.15x_1 + 0.075x_3 - 0.025x_1x_2 - 0.025x_1x_2x_3 \quad (5.3)$$

Tel que

$$\Delta m_{\max} = 1.675 \text{ g}$$

Les courbes iso-réponse, qui constituent une projection de la surface de réponse dans un plan horizontal (Figure 5.18). Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux dessinées sur une carte topographique. Une courbe iso-réponse représente le résultat d'une coupe de la surface de réponse

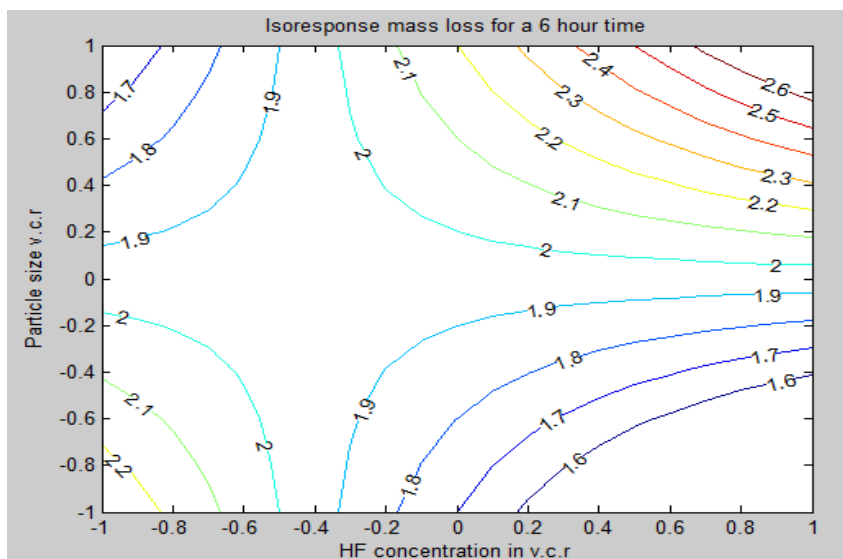


Figure 5.18 : Iso réponse de la perte de masse avec le temps égal à 6 heure

Les iso réponses de la perte de masse; montre clairement que le temps ainsi que la concentration de l'acide HF ne sont pas négligeables et qu'il faut en tenir compte lors de l'interprétation des résultats, Les courbes de contour soulignent la dépendance de Δm (g)

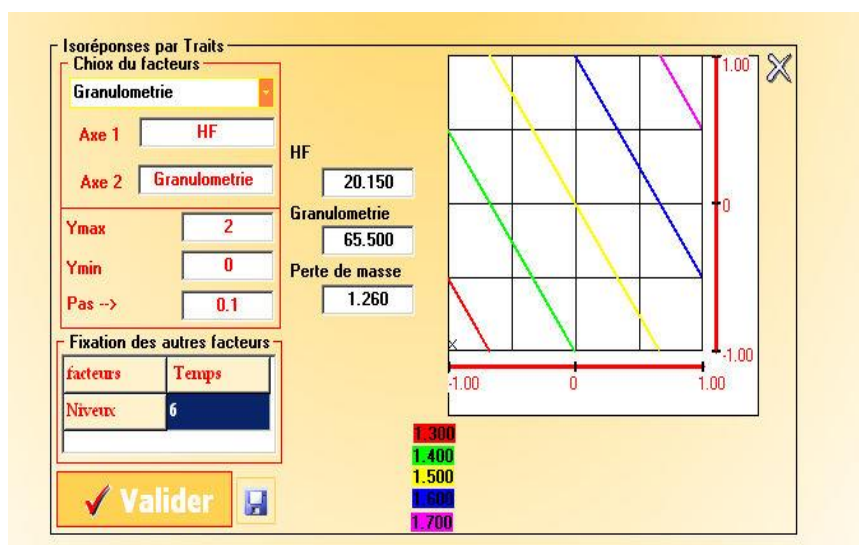


Figure 5.19 : Préviation du comportement de la silice pendant lixiviation :
paramètre de réponse perte de masse

Pour le processus d'enrichissement par lixiviation, en utilisant le logiciel HIDE, nous notons que pour une réponse optimale, (Δm) la perte de masse devrait être de 1,260 g, la granulométrie 65,5 μm et la concentration de l'acide (HF) est 20,15%.

Nous pouvons vérifier la validité du modèle en comparant les réponses prédites ou calculées aux valeurs initiales expérimentales ou observées au même point (figure 5.20). L'écart entre les valeurs initialement mesurées et les valeurs calculées montre que le modèle donne une estimation juste dans l'erreur expérimentale [103].

Le graphe suivant montre que le modèle est correct et acceptable.

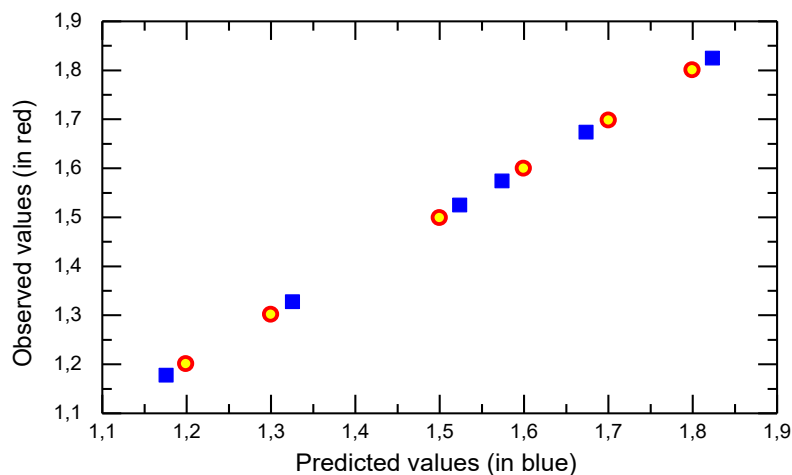


Figure 5.20 : La comparaison entre les valeurs observées et prédites pour la perte de masse de la silice

L'analyse de la variance est utilisée pour valider le modèle (un bon ou un mauvais modèle de prédiction) plus le coefficient de corrélation multiple R^2 s'approche de 1, le modèle est bon, dans notre cas $R^2 = 0.9844$ [19-20].

5.4.2. Modélisation par plan d'expériences factoriel de la pureté de la silice

La pureté de la silice est un facteur primordial dans notre étude. Elle augmente en fonction du temps de lixiviation (figure 5.21). Cependant, il est impératif de connaître la limite du processus et avoir une meilleure pureté de la silice. En même temps, les impuretés sont progressivement éliminées. D'où la nécessité d'optimiser les facteurs directs intervenants à son évolution.

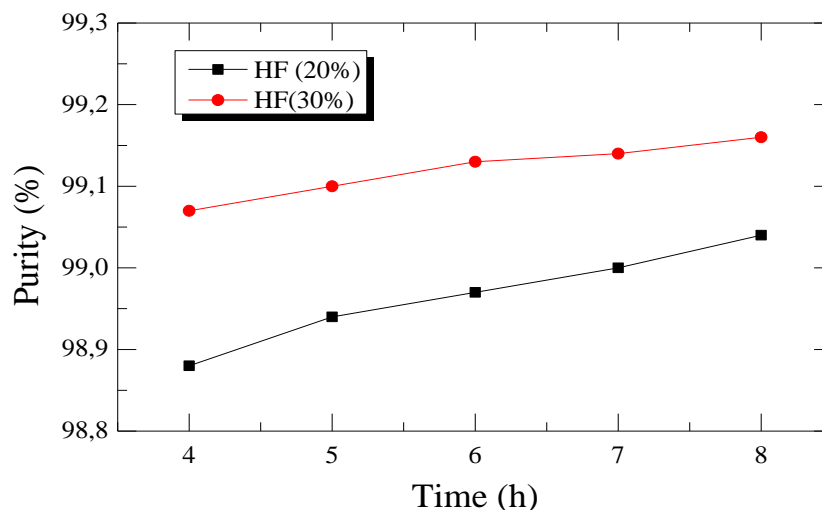


Figure 5.21 : Pureté de la silice en fonction du temps de lixiviation

Le tableau 5.14 montre la pureté des sables de silice $\Delta P\%$. Les essais expérimentaux peuvent être planifiés sous forme de tableau, en utilisant les mesures expérimentales ou les unités codées. Dans ce cas, les niveaux supérieur et inférieur de chaque facteur sont définis et les valeurs des réponses mesurées ont été obtenues pour ΔP_{max} .

Tableau 5.14 : Schéma du plan d'expérience et les résultats expérimentaux

Expérience	HF(x_1)	T (x_2)	G(x_3)	Y $\Delta P(\%)$
1	-1	-1	-1	98.88
2	+1	-1	-1	98.94
3	-1	+1	-1	98.97
4	+1	+1	-1	99.0
5	-1	-1	+1	99.04
6	+1	-1	+1	99.10
7	-1	+1	+1	99.14
8	+1	+1	+1	99.16

$HF(x_1)$, $T(x_2)$, $G(x_3)$: concentration de l'acide HF, temps de lixiviation et la taille de grain (granulométrie) respectivement

Paramètres intrants (input)

$Y \Delta P(\%)$: pureté de la silice après lixiviation.

L'utilisation des résultats empiriques dans les tableaux 5.14. La méthode des plans d'expérience factoriel (DOE) prend en compte trois facteurs principaux: concentration de l'acide, le temps de lixiviation et la taille des grains (Comme lors du calcul de la perte de masse).

5.4.2.1. Modèles numériques pour la pureté de la silice (ΔP)

En suivant la même approche que celui du calcul numérique de la perte de masse, on peut calculer de la même façon la pureté de silice suivant l'équation :

$$y = 98.5 + 0.0875x_1 + 0.0875x_2 + 0.0625x_3 - 0.025x_2x_3 \quad (5.4)$$

La figure 5.22 représente l'histogramme des coefficients du modèle étudié, appelés « effets principaux des facteurs » ou « coefficients des termes du premier degré ».

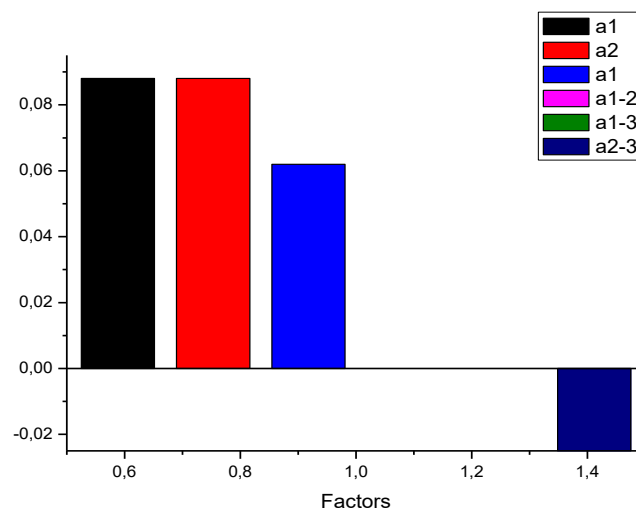


Figure 5.22 : Histogramme des paramètres du modèle

L'influence du temps de lixiviation, de la concentration en acide et de la taille des grains est évaluée à l'aide des coefficients a_1 , a_2 et a_3 .

La représentation de l'histogramme nous donne un aperçu de l'importance de ces coefficients et de l'influence des trois facteurs (temps, concentration de l'acide et la taille des grains) sur la réponse (la pureté de la silice AP %).

L'influence de chaque facteur est obtenue à partir des coefficients du modèle linéaire $a_1 = 0,088$, $a_2 = 0,088$ et $a_3 = 0,062$. Plus la valeur absolue est élevée, plus le facteur correspondant est important. L'histogramme montre que l'effet de HF et la taille de grain du sable ont la même influence sur le processus d'enrichissement.

Nous notons que ces paramètres sont plus importants que le temps de lixiviation. Dans le cas où les signes a_1 , a_2 et a_3 sont positifs, ces facteurs varient de bas en haut et la réponse augmente. Un signe négatif signifie que le facteur et la réponse correspondante varient inversement [105].

Cependant, l'interaction entre la concentration de l'HF et la taille des grains est relativement faible.

Selon les valeurs des coefficients a_1 , a_2 et a_3 . On peut remarquer que le paramètre de concentration en acide a une influence importante sur la lixiviation de la silice. Il atteint 33.33%. Le paramètre de taille des grains représente la même influence sur le procédé, c'est-à-dire 33,33%, alors que le temps de lixiviation ne représente que 23,81% de tous les paramètres. Le reste de l'influence des paramètres d'études sur le processus est d'environ 10%, représente l'influence entre eux (figure 5.23). Chaque secteur nous donne une valeur numérique de l'effet de facteur.

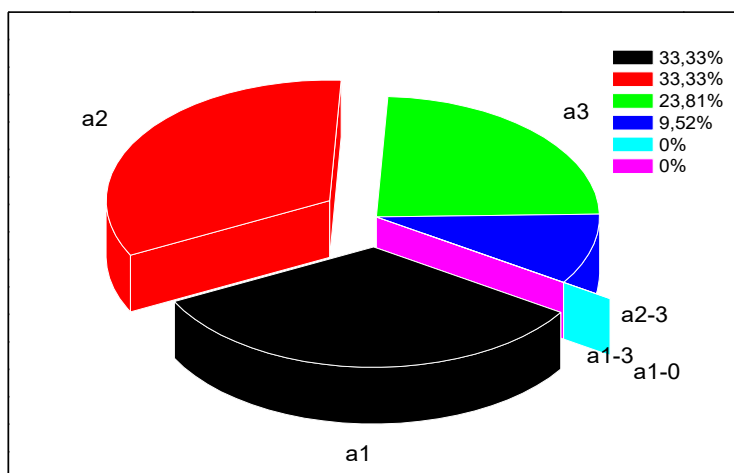


Figure 5.23 : Représentation sectorielle des paramètres du modèle

La représentation graphique de l'équation du modèle constitue le second volet intéressant de la méthode des plans d'expériences, elle donne une autre vision d'analyse pour restituer de manière interprétable l'équation du modèle empirique.

Afin de visualiser l'évolution de la fonction réponse (pureté) en fonction des facteurs à savoir la taille de grain, la concentration de l'acide et le temps de lixiviation, nous avons tracé à l'aide du MATLAB la surface de réponse de la pureté.

La figure 5.24 représente la variation de la surface de réponse de la pureté

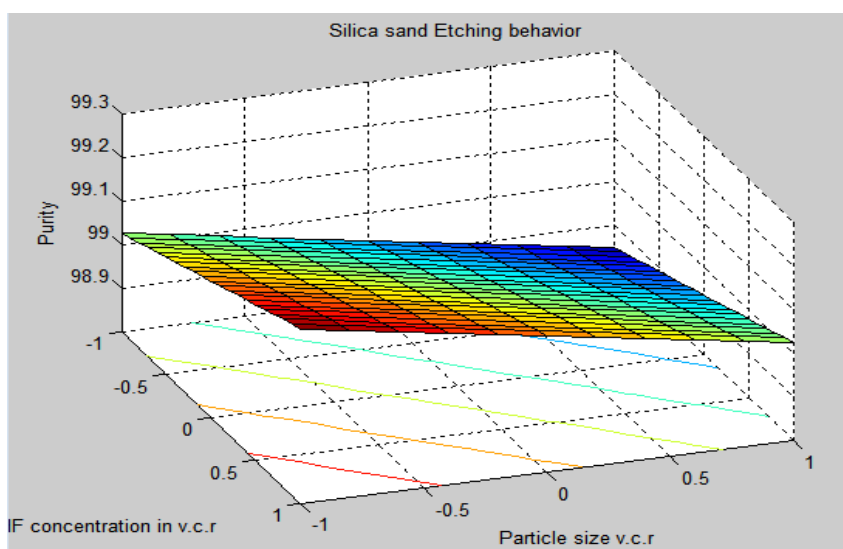


Figure 5.24 : La surface de réponse de la pureté

La pureté maximale de la silice peut être atteinte lorsque le temps atteint son niveau le plus bas ($x_1 = -1$) alors que la taille des grains et la concentration de lixiviation acide doivent atteindre le niveau supérieur ($x_2 = +1, x_3 = +1$). La valeur maximale de ΔP (%) dans le domaine d'étude peut donc être calculée avec l'équation suivante :

$$y = \Delta P = 98.5 + 0.0875x_1 + 0.0875x_2 + 0.0625x_3 - 0.025x_2x_3 \tag{5.5}$$

$\Delta P_{max} = 99.53 \%$

Les courbes de niveau (iso réponse) sont d'autres diagrammes utiles pour une meilleure compréhension de l'influence des facteurs. Ils illustrent comment la réponse varie avec la granulométrie, le temps et la concentration de l'acide HF.

Nous remarquons que les influences du temps de lixiviation et des concentrations en acides sont relativement non négligeables (Figure 5.25).

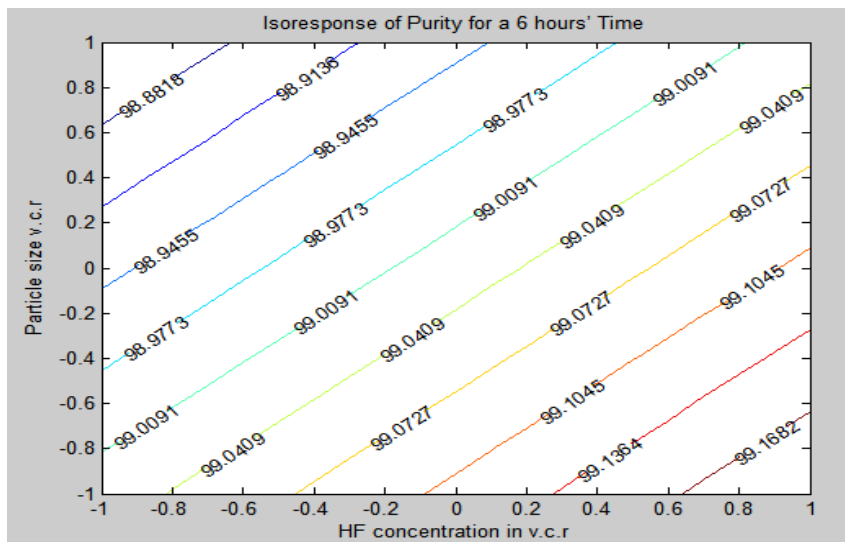


Figure 5.25 : Iso réponse de la pureté avec un temps de lixiviation égale à 6 heures

En utilisant le logiciel HIDE pour prédire le comportement de la silice et les paramètres régissant le processus de lixiviation sur le sable siliceux, nous notons que pour une réponse optimale (ΔP) de 98,48%, les granulométries de sable et la concentration en acide sont respectivement de 276,9 μm et 21,15%, temps de lixiviation de 6 heures (figure 5.26)

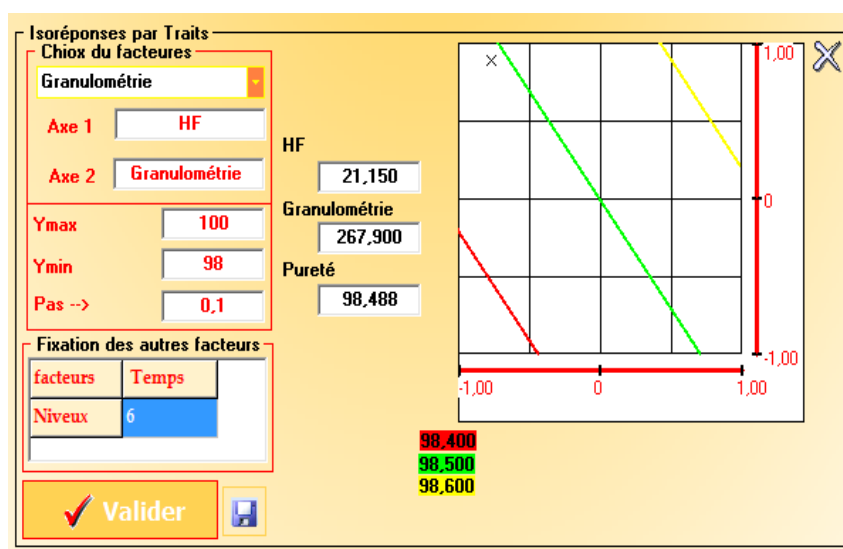


Figure 5.26 : Prédiction du comportement de la silice pendant lixiviation : paramètre de réponse pureté

Nous avons pu prédire à travers ce modèle les paramètres externes des tests expérimentaux (paramètres d'entrée) et optimiser à la fin la pureté de la silice comme réponse sans faire de mesures expérimentales.

Afin d'évaluer la qualité de l'approche choisie, nous vérifions la validité du modèle en comparant les réponses prédites ou calculées aux valeurs expérimentales initiales dans le même point (figure 5.27). La différence entre valeurs initialement mesurées et calculées montre que le modèle nous donne une juste estimation dans les limites de l'erreur expérimentale [106].

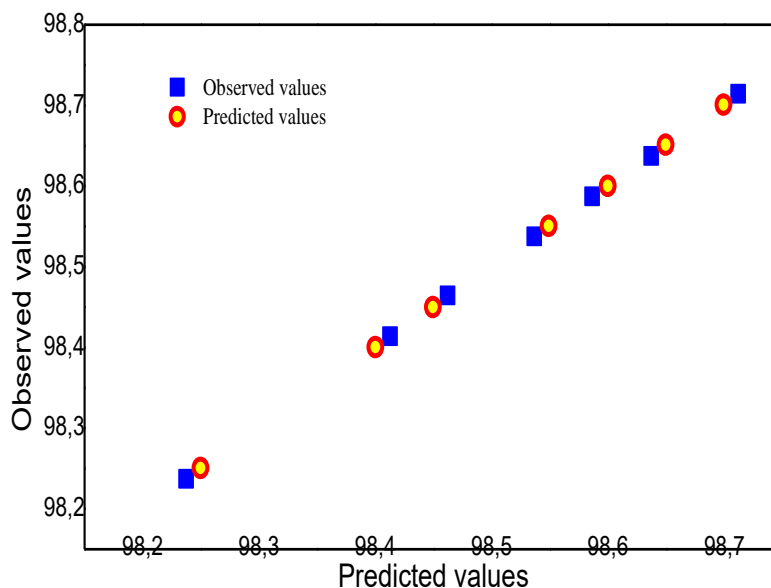


Figure 5.27 : La comparaison entre les valeurs observées et prédites pour la pureté de la silice

La figure 5.27 prouve que le modèle est correct et acceptable. Nous utilisons l'analyse de variance pour valider le modèle (bon ou mauvais modèle de prédiction). Plus le coefficient de corrélation multiple R^2 est proche de 1, le modèle est bon, dans notre cas $R^2 = 0.979$, donc le modèle est correct [107].

On notera que :

Dans ce chapitre les résultats obtenus et leurs interprétations concernant la partie expérimentale qui s'est focalisée, en premier lieux, essentiellement sur la caractérisation de la silice en tant que matière première destinée à la électrométallurgie ; en, deuxième partie il a été mis en exergue les résultats d'enrichissement par lixiviation des sables de la région de Touilila (Djelfa) pour atteindre la pureté requise. Dans un autre volet des tests d'éclatement de la silice ont fait l'objet d'investigations. A travers ces tests on a pu déterminer que l'échantillon de quartz massif du Hoggar (DL5) est le plus adéquat pour le procédé de Carbo-Réduction, vu ses caractéristiques mécaniques, thermiques et thermomécanique qui répondent aux exigences photovoltaïques d'une matière première, par conséquent sa bonne tenue au four.

Grâce à une modélisation mathématique en se basant sur trois paramètres fondamentaux à savoir, le temps de lixiviation, la granulométrie des grains et la concentration des acides, on a pu confirmer les résultats expérimentaux du procédé de lixiviation utilisée. Cette approche nous a permis d'optimiser le procédé et d'étudier l'influence des paramètres régissant le procédé et l'interaction entre eux sans passer par l'expérimental et d'obtenir la valeur optimale de la pureté ΔP (%) ainsi que celle de la perte de masse ΔM (g). Ces deux valeurs sont primordiales pour la future utilisation de la silice en tant que matière première en électrometallurgie.

CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier en premier lieu la silice pure algérienne destinée à la Carbo-Réduction (obtention du silicium grade métallurgique). Cette étude multidisciplinaire s'est focalisée sur la caractérisation, le traitement et l'enrichissement. En deuxième lieu l'étude du comportement de la silice à haute température afin d'assurer une qualité meilleure pour son utilisation en électrométallurgie (la Carbo-Réduction).

A l'heure actuelle, aucune étude détaillée et approfondie n'est répertoriée sur la nature et la disponibilité de la silice destinée au domaine PV à l'échelle nationale. Paradoxalement le pays possède de par son sous-sol d'abondants gisements de silice de pureté élevée atteignant en moyenne 97 % de SiO_2 .

Pour ce faire et afin d'atteindre les objectifs sus cités, un ensemble d'échantillons de silice algérienne (quartz, grès, sable) ont fait l'objet d'études et d'investigations par différentes techniques de caractérisation de pointe telles que : la microscopie à lumière réfléchie et transmise, l'XRF, le SIMS ainsi que la cathodo-luminescence.

Cependant, les résultats des tests d'éclatement sur la silice (grès, quartz) ont bien montré que le quartz massif qui provient du gisement Hoggar possède les meilleures caractéristiques thermiques, mécaniques et thermo-mécaniques ainsi qu'une bonne tenue au four, ce qui le place en première position en plus de sa teneur élevée en SiO_2 98% en moyenne pour être utilisé ultérieurement dans le procédé de Carbo-Réduction. Par ailleurs, une interaction entre la microstructure de la silice et son comportement à haute température a été révélée à travers cette étude.

Après caractérisation les échantillons n'ayant pas atteints la teneur requise suscitée ont fait l'objet d'un enrichissement chimique par méthode de lixiviation, où les réactifs acides HF, HCl et H_2SO_4 , la granulométrie des grains

ainsi que le temps de lixiviation ont joué un rôle déterminant pour l'optimisation du procédé et l'obtention d'une silice pure.

Les résultats obtenus à partir des techniques de caractérisations effectuées pour les échantillons de la silice étudiée (quartz, grés, sable) ont révélé une pureté en moyenne de 98 % avec la présence de quelques impuretés qui sont nuisible pour le procédé de Carbo-Réduction et l'obtention du silicium

Tandis que les résultats des échantillons issus du procédé d'enrichissement chimique par lixiviation ont montré la réduction conséquente d'un taux élevé des éléments nuisibles (impuretés : Fe, Al, Ti et Ca).

En appliquant le plan d'expérience factoriel pour l'optimisation du processus de l'enrichissement par lixiviation, on a déterminé l'influence des paramètres régissant ce procédé tels que la concentration en acide, le temps de lixiviation et la taille des grains de sable ainsi que l'interaction entre eux à l'aide de cette méthode nous avons pu prédire le comportement de ce procédé et déterminer ses paramètres optimale.

Pour une réponse représentée par la pureté, les paramètres optimaux sont :

En tant que paramètres intrant au modèle, la taille des grains d'environ 276,9 μm et la concentration de l'HF de 21,15%, nous avons obtenu une pureté optimale de silice (ΔP) de 98,48%.

Pour une réponse représentée par la perte de masse optimale = 1,260 g Δm , les paramètres optimaux sont :

La granulométrie = 65,5 μm et la concentration de l'acide HF = 20,150%.

Comme recommandations et afin d'améliorer la qualité de la silice destinée à une application photovoltaïque nous comptons faire des recherches sur d'autres gisements de silice ultra-pure sur le territoire algérien afin d'établir une fiche technique sur lesdits gisements destinées exclusivement à l'électrometallurgie. Nous essayerons de développer d'autres techniques de caractérisation et d'enrichissement qui vont dépendre entièrement de la nature

de la silice brute. Une fois la nature connue, nous envisageront les traitements adéquats, non couteux et sain vis-à-vis l'environnement afin d'obtenir la pureté requise. Ce travail sera accompagné d'une étude technico-économique qui définira la rentabilité du procédé développé pour obtenir une silice pure destinée à la Carbo-réduction.

REFERENCES

1. Deferne J. "Presque tout sur le quartz", 18 juillet 2007 2-5.
2. Barthelemy F, Coumoul A, Henry C. "Panorama des activités minières en France ", 2000, 2-10.
3. Rudnick R. L et Gao S, "Treatise on Geochemistry ", vol. 3: « Composition of the Continental Crust ». *The Crust*, Elsevier, 2005 (ISBN 978-0-08-044847-3).
4. Boudeul M, Chemette A, David D et al. Quartz, "silice : minéralogie, gemmologie et Industrie ", in CR, Abs, rég, paléontal, préhist. Amis du murs, Lyon, 1979, 3.
5. Désindes. L. " Silice ultra-pure pour l'électrométallurgie : gîtologie et caractéristiques physiques et chimiques du minerai quartz ", septembre 2004, 433.
6. Heaney P. J. "Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. In SILICA: physical behavior, geochemistry and materials applications ". *Reviews in Mineralogy*, N°29, Washington, D.C, (1994), 1-40.
7. Department of Geology and minerals resources Engenering, IGBT, NTNU. (Norway). Strategic University Programme at Department of Geology and Minerals Resources Engineering. "The value chain from mineral deposit to beneficiated product with phasis on quartz" (2005), 4-10.

8. Navrotsky A. "Thermochemistry of crystalline and amorphous silica. In SILICA: physical behavior, geochemistry and materials applications ". Reviews in Mineralogy, vol. n°29, Washington, D.C, 9, (1994), 309-329.
9. Cesbron F., Lebrun P., Le Cléac'h J.-M., Deville J. "Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux et fossiles ", Hors série n°1, (2000) 100.
10. Klein C. and Hurlbut C.S. Jr. "manuel of mineralogy ", 20th édition, John Wiley and sons, USA, (1985).
11. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. "Rock-forming minerals ", vol. 4: framework silicates, London, (1967), 435
12. Dennen, W.H. Stoichiometric "substitution in natural quartz ", Geochimica et Cosmochimica Acta, n° 30. (1966), 1235-1241.
13. Weil J. "A review of the EPR spectroscopy of the point defects in α -quartz " : the decade 1982-1992, in : The Physics and Chemistry of SiO₂ Interface 2, C. R. Helms and B. E. Deal (eds.), New York, Plénum Press. 2, (1993), 131-144.
14. Plötze M. "Investigation of quartz, scheelite and fluorite from hydrothermal rare-metal deposits by RPE (in german) ", TU Bergakademie Freiberg, (1995), 141.
15. Wenden H.E. " Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity ", American Mineralogist, vol.42, (1957), 859-888.

16. Kruhl J.H., Nega M. "The fractal shape of sutured quartz grain boundaries: application as a geothermometer ", International Journal of Earth Sciences, Vol. 85, (1996), 38-43.
17. Keith MX. And Tuttle O.F. "Significance of variation in the high-low inversion of quartz ", American journal of Science, vol Bowen, (1952) 203-280.
18. Hand R.J, Stevens S.J Sharp J.H. " Charactersation of fired silica ". Thermochemica Acta,(1998),115-123.
19. Yasuhico, Sakaguchi and al. "Production of high purity silicon using Ac arc furnace with by carbothermic reduction of heath shaft ", ISIJ International. Vol 32,N° 5, (1992), 643-649.
20. Banza A.N, Quindt J, et Gock E. " Improve lent of quartz sand processing at Hohenbocka ".Int. J. Miner Process, (2006) 76-82.
21. Schulz G, Kohl S. " New approaches in the beneficiation of glass sands "Proceeding of the XVII International Mineral Processing Congress, Dresden, September 23-28, vollV, (1991), 361-372.
22. Boaqi S, Zhengbing Ch. "Chemical purification of industrial minerals ". Proceedings of the XIX International Mineral Processing Congress, vol 2, Ch39, (1995), 207-211.
23. Kheloufi A, Berbar Y, Kefaiifi A et Drouiche N. "Silica sand eatching behavior during a primary step of its leaching process ", AIP journal, 1315), (2011).

24. Banza A.N, Quindt J, Gock E. "Improvement of the quartz sand " processing at Hohenbocka,; *Int.J.Minral.Processing*.79 (2006).
25. Hemechinova N.V, Klets V.E., Chernia kovski. " Les silicates de sodium comme liants pour la formation des briquettes lors de la fusion de la silice ". *Svetnaya metallurgia journal* N°2, Russie. (1999).
26. Karabanov S.M.. " Study of solar grade silcon by the method of carbothermic reduction "; Ryazanmetal ceramics instrumentation plant JSC 17thEPVSEC, 2001; Germany.
27. Sakaguchi Y, Ishisaki M. "Production of high purity silicon silica using AC-arc furnace with by carbothermic reduction of heated shaft " , *ISIJ International* .vol,32,N°.5, (1992).
28. Kurt A . " Properties and behavior of quartz for the silicon process ". Thèse présenté pour l'obtention du grade de docteur de Université norvégienne de Science et Technologie NTNU .août 2008.
29. Viktor M. " Analyses and Characterization of Fossil Carbonaceous Materials for Silicon Production ".Thèse présenté pour l'obtention du grade de docteur de Université norvégienne de Science et Technologie NTNU janvier 2008.
30. Bruland, A. 1998: "Hard rock tunnel boring. " *Department of Civil and Transport Engineering*, 1998:81, p. 10 b. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim
31. Chaklader, A. C. D. 1963: " X-Ray Study of Quartz-Cristobalite Transformation ". *J.Amer. Ceram. Soc.*, 46, 66-71.

32. Chaklader, A. C. D., and Roberts, A. L. 1961: " Transformation of Quartz to Cristobalite ". *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 35-41
33. Evans, A. M. 1997: "An introduction to economic geology and its environmental impact ". IX. Blackwell Science, Oxford.
34. Fitting, H. J., Barfels, T., Trukhin, A. N., and Schmidt, B. 2001: "Cathodoluminescence of crystalline and amorphous SiO₂ and GeO₂ ". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279, 51-59.
35. Floerke, O. O. W. 1957: "Structural anomalies in tridymite and cristobalite ". *Amer.Ceram. Soc. Bull.*, 36, 142-148.
36. Götze, J., Plötze, M., Fuchs, H., and Habermann, D. 1999: "Defect structure and luminescence behaviour of agate - results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL) studies ". *Mineralogical Magazine*, 63, 149-163.
37. Götze, J., Plötze, M., and Habermann, D. 2001: Origin, "spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz " , a review. *Mineralogy and Petrology*, 71, 225-250.
38. Götze, J., Plötze, M., and Trautmann, T. 2005: " Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites ". *American Mineralogist*, 90, 13-21.
39. Holmquist, S. B. 1961: "Conversion of Quartz to Tridymite ". *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 82-86.

40. Malvik, T. 1988: "Relations between mineralogical texture and comminution characteristics for rocks and ore ". In E. Forsberg, Ed. XVI International Mineral Processing Congress, XVI, p. 257-270. Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam.
41. Malvik, T., and Lund, B. 1990: "Problems involved with quartzite as a raw material for FeSi and Si metal production ". Process Mineralogy IX, The Minerals, Metals & Materials Society, IX, 499-508.
42. Mitra, S. 1977: " Kinetics of Quartz-Cristobalite Transformation ". Brit Ceram TransJ, 76, 71-74.
43. Müller, A., Lennox, P., and Trzebski, R. 2002: "Cathodoluminescence and microstructural evidence for crystallisation and deformation processes of granites in the Eastern Lachlan Fold Belt (SE Australia) ". Contributions to Mineralogy and Petrology, 143, 510-524.
44. Müller, A., Seltmann, R., and Behr, H. J. 2000: " Application of cathodoluminescence to magmatic quartz in a tin granite - case study from the Schellerhau Granite Complex, Eastern Erzgebirge, Germany ". Mineralium Deposita, 35, 169-189.
45. Nielsen, K., and Malvik, T. 1999: "Grindability enhancement by blast-induced microcracks ". Powder Technology, 105, 52-56.
46. Nielsen, K. O. 1999b: "Economic effects of blasting on the crushing and grinding of ores ". South African Institute of Mining and Metallurgy, 251-255.

47. Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., and Ohnenstetter, D. 2000b: "Cathodoluminescence in Geoscience : " An Introduction, Eds ". Cathodoluminescence in Geoscience, p. 1-21. Springer Verlag, Berlin.
48. Rink, W. J., Rendell, H., Marseglia, E. A., Luff, B. J., and Townsend, P. D. 1993: "Thermoluminescence Spectra of Igneous Quartz and Hydrothermal Vein Quartz ". *Physics and Chemistry of Minerals*, 20, 353-361.
49. Senapati, D., Uma Maheswar, E. V. S., and Ray, C. R. 2007: "Ferro Silicon Operation at IMFA - A Critical Analysis ". *INFACON XI*, 1,371-380. MacMillan, New Delhi, India.
50. Shoval, S., Champagnon, B., and Panczer, G. 1997: "The quartz-cristobalite transformation in heated chert rock composed of micro and crypto-quartz by micro-Raman and FT-IR spectroscopy methods ". *J Therm Anal*, 50, 203- 213.
51. Skuja, L. 1998: "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide ". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239, 16-48.
52. Stevens K, M. A., Phillips, M. R., Moon, A. R., and Kalceff, W. 2000: "Cathodoluminescence Microcharacterisation of Silicon Dioxide Polymorphs." "Cathodoluminescence in Geoscience.". Springer Verlag, Berlin Heidelberg
53. Stevens, S. J., Hand, R. J., and Sharp, J. H. 1997: " Polymorphism of silica ". *J MaterSci*, 32, 2929-2935.
54. Takakura, M., Notoya, S., and Takahashi, H. 2005: "*Application of Cathodoluminescence to EPMA* ". Retrieved January 2005, from

<http://www.jeol.se/JEOL%20News/news36E/NEWSHOME/News%20home/35/index.html>.

55. Townsend, P. D., and Rowlands, A. P. 2000: "Information Encoded in Cathodoluminescence Emission Spectra ". Eds. Cathodoluminescence in Geoscience.,. 41-58. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
56. Watt, G. R., Wright, P., Galloway, S., and McLean, C. 1997: "Cathodoluminescence and trace element zoning in quartz phenocrysts and xenocrysts ". *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61, 4337-4348.
57. Agarwal A. and Pal U., "Influence of pellet composition and structure on carbothermic reduction of silica." *Metallurgical and materials transactions B* 30B: 295-305, 1998.
58. Albinati A. and Willis B.T.M., "The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction." *J. Appl. Cryst.* 15: 361-374, 1982.
59. Amick J.A. and Dismukes J.P., "Improved High-Purity Arc-Furnace Silicon for Solar Cells." *J Electrochem Soc* 132(2): 339-345, 1985. Andres U., "Development and prospects of mineral liberation by electrical pulses." *International Journal of Mineral Processing* 97(1-4): 31-38, 2010.
60. Andres, U. "Electrical disintegration of rock." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 14: 87-110, 1995.
61. Balek V., Fusek J., Križ J. and Murat M., "Differences in the thermal behaviour of natural quartz before and after mechanical grinding as observed by emanation thermal analysis." *Thermochim Acta* 262: 209-214, 1988.

62. Burkin V.V., Kuznetsova N.S. and Lopatin V.V., "Formation of a spall cavity in a dielectric during electrical explosion." *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* 51(1): 137-144, 2010.
63. Chen C.Y. , Lin C.I. and Chen S.H., "Kinetics of synthesis of silicon carbide by carbothermal reduction of silicon dioxide." *British Ceramic Transaction* 99(2): 57-61, 2000.
64. De Elio de Bengy S., Rodriguez-Avello A.S., Bonilla A.B. and Rosaldo I.A., " New fragmentation system using height voltage" . National Congress of Industrial Minerals, Zaragoza, 2010.
65. Fabris P., Pirazzi R., Margadonna D. and Rsutioni M., "Method of producing metallic silicon particularly for use in the photovoltaic industry", Patent 85112506.2, Italy, 1984
66. Fein J.B., Hemly J.J, D'Angelo W.M., Komninou A. and Sverjensky D.A., "Experimental study of iron-chloride complexing in hydrothermal fluids." *Geochim Cosmochim Ac* 56: 3179-3190, 1992.
67. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. and Warta W., "Solar cell efficiency tables (version 37)." *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19: 84-92, 2011.
68. Gribov B.G. and Zinov'ev K.V., "Preparation of high-purity silicon for solar cells." *Inorg Mater*, 39: 653-662, 2003.
69. Hammouda T. and Pichavant M., "Kinetics of melting of fluorphlogopite quartz pairs at atmosphere." *Eur. J. Mineral.* 11: 637-653, 1999.

70. Hand R.J., Stevens S.J. and Sharp J.H., "Characterisation of fired silicas." *Thermochim. Acta* 318: 115-123, 1998.
71. Henderson G.S., "The structure of silicate melts: a glass perspective." *The Canadian Mineralogist* 43: 1921-1958, 2005.
72. Joesten R., Ed. "Grain-boundary diffusion kinetics in silicate and oxide minerals. Diffusion, Atomic Ordering, and Mass Transport": Selected Topics in Geochemistry. New York, Springer-Verlag, 1991.
73. Kronenberg A.K. and Kirby S.H. , "Ionic conductivity of quartz: DC time dependence and transition in charge carriers." *Am Mineral* 72: 739- 747, 1987
74. Larsen R.B. , Henderson H. , Ihlen P.M. and Jacamon F. , "Distribution and petrogenic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from granite from South Norway." *Contrib Mineral Petr* 147: 615-628, 2004.
75. Lee Y.E. and Kozak D.S., "The Role of Zinc in the Eruption of High Carbon FeMn Smelting Furnace." *Electric Furnace Conference Proceedings*: 145-150, 1993.
76. Müller A., B.J. Williamson and Smith M., "Origin of quartz cores in tourmaline from Roche Rock, SW England." *Mineralogical Magazine* 69(4): 381-401, 2005
77. Myrhaug E.H. and Tveit H., "Material Balance of trace elements in the Ferrosilicon and Silicon Processes." *Electric furnace conference proceedings* 58, 2000.

78. Tuset J.K. and Raaness O., " Reactivity of reduction materials for the production of silicon, silicon-rich ferroalloys and silicon carbide". *Electr Furn Proc Metall Soc AIME Iron Steel Div* 34: 101-107,1976.
79. Van der Kerkhof A.M. , Kronz A. , Simon K. and Scherer T. , "Fluid controlled quartz recovery in granulite as revealed by cathodoluminescence and trace elements analysis " *Contrib Mineral Petr* 146: 637-652, 2004.
80. Wang Q., Qiu Jianrong., Liu Y. and Zheng C., "Effect of atmosphere and temperature on the speciation of mineral in coal combustion." *Fuel Process. Technol.* 85: 1431-1441, 2004.
81. Zhu B.-z., Sun Y.l. and Xie C.-w., "Spectroscopy research on the Guizhou Xingyi gangue of different calcined temperatures." *Journal of china coal society*: 1049-1052, 2008.
82. Antal Jr, M. J. and Grønli, M. "The Art, Science and Technology of Charcoal Production", *Ind.Eng.Chem.Res.* vol. 42, pp. 1619 – 1640. (2003).
83. EIA "Energy Information Administration (EIA), Official Energy Information from the U.S Government." Retrieved 2007-07-11, from: <http://www.eia.doe.gov/cneaf/coal/page/acr/table1.html>
84. EIA (2007). "Energy Information Administration (EIA), Official Energy Information from the U.S Government." Retrieved 2007-07-11, from <http://www.eia.doe.gov/pub/international/iea2003/table82.xls>

85. ENS (2007). "European Nuclear Society." Retrieved 2007-08-21, 2007, from <http://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/coalequivalent.htm>
86. Evans, J. W. and Song, S. "Application of a Porous Pellet Model to Fixed, Moving, and Fluidized Bed Gas-Solid Reactors" *Ind.Eng.Chem., Process Des.Develop.*, Vol. 13, 146-152 (1974).
87. Grigore, M., Sakurovs, R. and Sahajwalla, V. "Influence of Mineral Matter on Coke Reactivity with Carbon Dioxide" *Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) International*, Vol. 46 (4), 503 – 512. (2006).
88. Michaelsen, P. "Mass extinction of peat-forming plants and the effect on fluvial styles across the Permian-Triassic boundary, northern Bowen Basin, Australia." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Vol. 179 (3-4). 173 – 188 (2002).
89. Gautam NK, Kaushika ND. "An efficient algorithm to simulate the electrical performance of solar photovoltaic arrays". *Energy* ; 27: 347-361 2002
90. Jain A, Sharma S, Kapoor A. "Solar cell array parameters using Lambert function". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90: 25-31. 2006
91. Joyce A, Rodrigues C, Manso R. "Modelling a PV system. *Renewable Energy*"; 22: 275-280. 2001
92. Picault D, Raison B, Bacha S, De La Casa J, Aguilera J. " Forecasting photovoltaic array power production subject to mismatch losses". *Solar Energy* 84: 1301-1309. 2010;

93. Mialhe P, Khoury A, Charles JP. "A review of techniques to determine the series resistance of solar cells". *Physica Status Solidi (a)* 83: 403-409. 1984
94. Charles JP, Mekkaoui AI, Bordure G, Mialhe P. "A critical study of the effectiveness of a single and double exponential models for I-V characterization of solar cells". *Solide State Electronics* 1985; 28; 8: 807-820.
95. Zegaoui A, Aillerie M, Petit P, Sawicki JP, Charles JP, Belarbi AW. "Dynamic behaviour of PV generator trackers under irradiation and temperature changes". *Solar Energy* 85: 1240-1246. 2011
96. Kaushika ND, and al. " An investigation of mismatch losses in solar photovoltaic cell networks". *Energy* 32: 755-759. 2007;
97. Goupy J, Creighton L. "Introduction to design of experiments with jmp". Third edition 2007; SAS Institute.
98. Goupy J. "Unconventional experimental designs theory and application". *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 1996; Elsevier.
99. Montgomery DC. "Design and analysis of experiments". 5th Edition 2001; Wiley and sons.
100. G.F. Piepel, R.D. Hicks, J.M. Loepky, J.L. Loepky, "Methods for assessing curvature and interaction in mixture experiments", *J. Technometrics*, Vol.44, N°2.161-172, 2002.
101. A. Khuri et J. Cornell, Réponse Surface, "Designs and Analyses", Marcel Dekker, seconde édition, 1999

102. George E P BOX William G HUNTER J Stuart HUNTER" Statistics for experimenters an introduction to design data analysis and model building", New York : J. Wiley & Sons, c1978, ISBN : 0-471-09315-7
103. HOPKINS D. W. " Aspects physico-chimiques de l'élaboration des métaux". Dunod, 1958
104. VIGNES J.-L., A BDRABAH M. et B ABYJ.-M. Une vie de zinc. les minerais de zinc et leur alliages. Bull. Un. Phys., juillet-août 1994, vol. 88, n° 766.1193- 1206.