

**République algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère De l'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique**

N° d'ordre:.....

N° de série:.....



جامعة صالح بونيدر  
قسنطينة 3  
**Université**  
**Salah Bounider**  
**Constantine 3**

**FACULTE DE GENIE DES PROCEDES**

**DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**

**OPTION: GENIE CHIMIQUE**

**THESE**

**Présentée En Vue De L'obtention Du Diplôme De Doctorat En Sciences**

**PAR : AMIRECH ABDELKRIM**

**ETUDE DU MECANISME D'ACTION DE NOUVEAUX COLLECTEURS  
POUR L'INTENSIFICATION DE LA FLOTTATION DU MINERAL DE  
PHOSPHATE DE DJEBEL ONK.**

**Devant Le Jury :**

|                   |                        |                   |  |
|-------------------|------------------------|-------------------|--|
| <b>Président</b>  | <b>: A.H. MENIAI</b>   | <b>Professeur</b> | <b>Université de Constantine 3</b>     |
| <b>Rapporteur</b> | <b>: M. BOUHENGUEL</b> | <b>Professeur</b> | <b>Université de Oum El Bouaghi</b>    |
| <b>Examineurs</b> | <b>: A. IDRES</b>      | <b>Professeur</b> | <b>Université Badji Mokhtar-Annaba</b> |
|                   | <b>M .BOUNOUALA</b>    | <b>Professeur</b> | <b>Université Badji Mokhtar-Annaba</b> |
|                   | <b>M .CHETTIBI</b>     | <b>Professeur</b> | <b>Université Badji Mokhtar-Annaba</b> |
|                   | <b>M. CHIKHI</b>       | <b>Professeur</b> | <b>Université de Constantine 3</b>     |

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2018/2019**

## **REMERCIEMENTS**

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon Directeur de thèse, Monsieur M .BOUHENGUEL. Professeur de l'université de Oum El Bouaghi Tout au long de ce travail, il a su m'apporter un soutien constant, une disponibilité, une écoute, une confiance et des conseils précieux et avisés à la hauteur de ses compétences et de ses réelles qualités humaines.

Mes remerciements s'adressent aussi Monsieur A.H. MENIAI, Professeur de l'université de Constantine 3, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de soutenance de cette thèse et pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont également aux Professeurs A. IDRES, M .BOUNOUALA, M. CHETTIBI de l'université Badji Mokhtar-Annaba et au Professeur M. CHIKHI de l'université de Constantine 3, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs de ce travail de recherche, membres du jury et pour le temps consacré à la lecture de cette thèse.

Je remercie vivement le staff dirigeant de la faculté de génie de procédés en particulier Monsieur **A.H. MENIAI** le doyen, Madame **OUTILI vice doyenne** chargée de la post-graduation, de la recherche scientifique et des relations extérieures, et le chef de département de génie chimique, pour leurs patiences, leur efficacité et leur professionnalisme.

Je remercie chaleureusement tous les membres du Laboratoire d'analyse chimique de Bir El Ater , que j'ai eu beaucoup de plaisir à côtoyer durant l'élaboration de cette these.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive et je renouvelle toute mon amitié et ma sympathie à ceux qui m'ont accordé du temps et m'ont témoigné un soutien constant dans ce long travail de recherche.

Je souhaite ici rendre hommage et exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et à son aboutissement.

**AMIRECH ABDELKRIM**

## **RESUME.**

Les phosphates naturels constituent une ressource vitale et ils sont absolument indispensables car ils constituent la matière première qui est essentielle pour la fabrication des engrais et des détergents, utilisés dans l'industrie pharmaceutique, chimique et autres.

Dans un but d'améliorer la qualité du concentré des phosphates obtenu dans l'usine de traitement de Djebel-Onk dans la wilaya de Tébessa et pour qu'il soit utilisé dans la fabrication des produits chimiques. Le minerai de phosphate de Djebel-Onk contient divers minéraux de gangue, notamment des silicates et des carbonates, dont la teneur doit être réduite afin de répondre aux exigences de l'industrie chimique. La flottation en mousse fait désormais partie intégrante du processus de concentration des phosphates. Dans cette étude, la double flottation inverse a été appliquée.

Les essais de flottation du phosphate, dolomite, calcite et quartz dans les différentes conditions de pH et de concentration des solutions d'acides gras, ont été réalisés en se basant sur les données d'adsorption et de l'analyse spectrale. Lors de la flottation des minéraux du phosphate dans un milieu basique ou un milieu acide, on a constaté une flottabilité variable des minéraux dans différentes valeurs du pH de la solution, c'est-à-dire lors du passage du milieu basique vers le milieu acide. La flottabilité du phosphate est altérée, par contre celle des autres minéraux est nettement améliorée.

Les acides gras et les amines ont été ajoutés respectivement en tant que capteurs des carbonates et des silicates. Un protocole expérimental conçu pour optimiser la teneur et la récupération du phosphate en utilisant une méthode anionique et cationique s'est révélée efficace. En conséquence, un concentré de phosphate de haute qualité requis contenant 30,1% de  $P_2O_5$  a été obtenu, avec une récupération de 94%.

**Mots clés :** Phosphate, Flottation, Caractérisation, Acide gras, Amine.

## **ABSTRACT**

Natural phosphates are a vital resource and they are absolutely indispensable because they constitute the raw material which is essential for the manufacture of fertilizers and detergents, used in the chemical, pharmaceutical and other industry.

With the aim of improving the quality of the phosphate concentrate obtained at the Djebel-Onk processing plant in the province of Tebessa and for its use in the manufacture of chemicals. Djebel-Onk phosphate ore contains various gangue minerals, including silicates and carbonates, the content of which must be reduced to meet the requirements of the chemical industry. Foam flotation has become an integral part of the phosphate concentration process. In this study, reverse double flotation was applied.

Phosphate, dolomite, calcite and quartz flotation tests under different pH and concentration conditions of fatty acid solutions were performed based on adsorption data and spectral analysis. During the flotation of the phosphate minerals in a basic environment or an acid environment, we observed there was a variable buoyancy of the minerals in different pH values of the solution, that is to say during the passage from the basic environment to the environment acid. The buoyancy of phosphate is impaired, while that of other minerals is significantly improved.

Fatty acids and amines have been added respectively as carbonates and silicates sensors. An experimental protocol designed to optimize phosphate content and recovery using an anionic and cationic method has been shown to be effective. As a result, a required high quality phosphate concentrate containing 30.1 %  $P_2O_5$  was obtained, with a recovery of 94 %.

**Key words:** Phosphate, Flotation, Characterization, Fatty Acid, Amine.

## ملخص

الفوسفات الطبيعية هي مورد حيوي وأنها لا غنى عنها تماماً لأنها تشكل المواد الخام التي هي ضرورية لتصنيع الأسمدة و مواد التنظيف و مستخدم في الصناعة الدوائية، الكيميائية والصناعات الأخرى.

بهدف تحسين جودة مركز الفوسفات الذي تم الحصول عليه في معمل المعالجة بجبل العنق بولاية تبسة و استخدامه في تصنيع الكيماويات. يحتوي خام الفوسفات لكاف-إسنون على معادن مختلفة من الشوائب ، بما في ذلك السيليكات والكربونات ، والتي يجب تخفيض محتواها لتلبية متطلبات الصناعة الكيميائية. أصبح تعويم بالرغوة جزءاً لا يتجزأ من عملية تركيز الفوسفات. في هذه الدراسة ، تم تطبيق التعويم المزدوج العكسي.

تم إجراء اختبارات التعويم للفوسفات و الدولوميت و الكالسيوم و الكوارتز تحت ظروف مختلفة من درجة الحموضة والتركيز لمحاليل الأحماض الدهنية على أساس بيانات الامتزاز و التحليل الطيفي. أثناء تعويم معادن الفوسفات في وسط قاعدي أو وسط حامض ، تم ملاحظة طفو متغير للمعادن في قيم pH مختلفة للمحلول ، أي خلال المرور من الوسط الأساسي إلى الوسط حامض. و تعطل طفو الفوسفات ، في حين أن المعادن الأخرى يتحسن طفوها بشكل ملحوظ.

قد أضيفت الأحماض الدهنية و الأمينات على التوالي لاستقطاب الكربونات و السيليكات. اتضح أن البروتوكول التجريبي، الذي صمم لتحسين كمية الفوسفات و استعادته باستخدام طريقة أنيونية و كاتيونية ، فعال. ونتيجة لذلك ، تم الحصول على فوسفات مركز عالي الجودة ومطلوب يحتوي على 30.1% من  $P_2O_5$  ، مع استرداد قدره 94%.

**الكلمات المفتاحية:** الفوسفات ، التعويم ، التوصيف ، الأحماض الدهنية ، الأمينات.

## Notations et Symboles

|            |   |
|------------|---|
| TPL        | triphosphate of lime  |
| BPL        | Bone Phosphate Lime   |
| SSP        | Le superphosphate simple  |
| ESP        | Le superphosphate enrichi   |
| TSP        | Le superphosphate triple  |
| MAP        | Phosphate monoammonique   |
| DAP        | Phosphate diammonique   |
| NPK        | engrais renfermant du phosphore (P), du potassium (K) de l'azote (N)          |
| PNAD       | Phosphate Naturel pour Application Directe                                    |
| PN         | Phosphate Naturel   |
| USGS       | United States Geological Survey: Institut d'études géologiques des États-Unis |
| HT         | Le phosphate haute teneur   |
| MT         | Le phosphate moyenne teneur   |
| BT         | Le phosphate basse teneur   |
| TBT        | Le phosphate très basse teneur  |
| Atm        | Atmosphère  |
| $Q_{\min}$ | Masse minimale de l'échantillon en Kg   |
| <b>K</b>   | Coefficient de proportionnalité.  |
| <b>a</b>   | Indice de degré   |
| <b>d</b>   | Diamètre maximal des morceaux de matière en mm                                |
| DRX        | diffraction par les rayons X  |
| IR         | Spectroscopie Infrarouge  |
| ICDD       | données de diffraction du Centre international                                |
| IRTF       | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier                             |

## SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| <b>Liste des figures.</b> .....   | i  |
| <b>Liste des tableaux.</b> .....  | iv |
| <b>Introduction Générale.</b> .....                                       | 1  |
| <b>CHAPITRE I</b>   |    |
| <b>I.1. Introduction.</b> .....   | 3  |
| <b>I.2. Historique.</b> .....   | 3  |
| <b>I.3. Les phosphates.</b> .....   | 4  |
| I.3.1. Les phosphates naturels. ....                                      | 5  |
| I.3.2. Les apatites. ....   | 7  |
| I.3.3. La gangue. ....  | 8  |
| <b>I.4. Aspects techniques de la prospection des phosphates.</b> .....    | 8  |
| <b>I.5. Ressources naturelles de phosphate.</b> .....                     | 9  |
| <b>I.6. Domaines d'utilisation des phosphates.</b> .....                  | 11 |
| <b>I.7. Fabrication de produits phosphatés.</b> .....                     | 12 |
| I.7.1. Fabrication des engrais phosphatés. ....                           | 12 |
| I.7.2. Fabrication de l'acide phosphorique. ....                          | 14 |
| I.7.2.1. Différents procédés de fabrication de l'acide phosphorique. .... | 14 |
| A. Voie thermique. ....   | 14 |
| B. Voie humide. ....  | 15 |
| <b>I.8. Le phosphates et l'environnement.</b> .....                       | 17 |
| <b>I.9. Conclusion.</b> .....   | 17 |
| <b>CHAPITRE II</b>  |    |
| <b>II.1. Introduction.</b> .....  | 18 |
| <b>II.2. Production mondiale du phosphate.</b> .....                      | 18 |
| <b>II.3. Consommation du phosphate.</b> .....                             | 21 |
| <b>II.4. Réserves mondiales du phosphate.</b> .....                       | 22 |

|   |    |
|---|----|
| <b>II.5. Traitement du minerai de phosphate.</b> .....                                    | 24 |
| II.5.1. Schéma de traitement du phosphate de Khouribga (Maroc). .....                     | 24 |
| II.5.2. Schéma de traitement à sec de Khouribga (Maroc). .....                            | 25 |
| II.5.3. Schéma de traitement du phosphate de Youssoufia (Maroc). .....                    | 26 |
| II.5.4. Schéma de traitement du phosphate de Floride (USA). .....                         | 28 |
| II.5.5. Schéma de traitement des phosphates à gangue siliceuse. ....                      | 28 |
| II.5.6. Schéma d'enrichissement du minerai d'apatite de Kola (Russie). ....               | 30 |
| II.5.7. Schéma de traitement du phosphate de Taiba du Sénégal. ....                       | 31 |
| II.5.8. Schéma de traitement du phosphate d'Angico Dos Dias de Caracol du<br>Brésil. .... | 32 |
| <b>II.6. Procédé de flottation.</b> .....   | 34 |
| II.6.1. Principe de la flottation. ....   | 35 |
| II.6.2. Flottation des minerais. ....   | 36 |
| II.6.2.1. Machines de flottation. ....  | 37 |
| II.6.2.1.1. Cellules de flottation. ....  | 38 |
| II.6.2.1.2. Colonne de flottation. ....   | 38 |
| II.6.3. Réactifs de flottation. ....  | 40 |
| II.6.3.1. Les collecteurs. ....   | 40 |
| II.6.3.2. Les moussants. ....   | 41 |
| II.6.3.3. Les déprimants. ....  | 42 |
| II.6.3.4. Les activants. ....   | 42 |
| II.6.3.5. Les agent modificateur du pH. ....  | 42 |
| II.6.4. Stratégie d'ajout des réactifs. ....  | 42 |
| II.6.5. Les conditions exigées aux réactifs de flottation. ....                           | 43 |
| <b>II.7. Conclusion.</b> .....  | 43 |

## CHAPITRE III

|  |    |
|--|----|
| <b>III.1. Introduction.</b> .....                      | 44 |
| <b>III.2. Description de la zone d'étude.</b> .....    | 44 |
| III.2.1. Historique. ....                              | 44 |
| III.2.2. Situation géographique. ....                  | 45 |
| III.2.3. Stratigraphie. ....                           | 48 |
| III.2.3.1. Définition et but de la stratigraphie. .... | 48 |

|  |    |
|--|----|
| III.2.3.2. Définition d'une couche géologique ou strate. ....                | 49 |
| III.2.3.3. Stratigraphie de Djebel-Onk. ....                                 | 49 |
| III.2.4. Structure géologique des gisements. ....                            | 52 |
| <b>III.3. Réserves exploitables.</b> .....                                   | 53 |
| <b>III.4. Traitement actuel de Djebel-Onk.</b> .....                         | 54 |
| III.4.1. Schéma de préparation mécanique de Djebel-Onk. ....                 | 54 |
| III.4.2. Schéma d'enrichissement du minerai du phosphate de Djebel-Onk. .... | 55 |
| III.4.2.1. Traitement par voie sèche (dépoussiérage). ....                   | 57 |
| III.4.2.2. Traitement par voie humide (Débourbage). ....                     | 59 |
| <b>III.5. Conclusion.</b> .....  | 61 |

## CHAPITRE IV

|   |    |
|---|----|
| <b>IV.1. Introduction.</b> .....  | 62 |
| <b>IV.2. Caractérisation.</b> .....   | 62 |
| IV.2.1. Echantillonnage. ....   | 62 |
| IV.2.1.1. Préparation des échantillons. ....  | 65 |
| IV.2.1.2 Analyse de tamisage. ....  | 66 |
| IV.2.1.3. Préparation de l'échantillon pour l'analyse de tamisage. ....                                   | 67 |
| IV.2.1.4. Procédure opératoire de l'analyse de tamisage. ....   | 67 |
| IV.2.2. La diffraction des rayons X. ....   | 69 |
| IV.2.2.1. Identification du minerai de phosphate. ....  | 69 |
| IV.2.2.1.1. Analyses minéralogiques. ....   | 70 |
| A. Phase 1 - 45 $\mu\text{m}$ . ....  | 70 |
| B. Phase 45 – 125 $\mu\text{m}$ . ....  | 72 |
| IV.2.2.1.2. Diagrammes DRX des produits obtenus dans l'usine du<br>Djebel-Onk. ....                       | 74 |
| A. Concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie sèche. ...                                     | 74 |
| B. Concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie humide.  | 75 |
| C. Rejets solides du phosphate de Djebel-Onk. ....  | 76 |
| IV.2.3. Microscopie optique. ....   | 78 |
| IV.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). ....                                    | 78 |
| IV.2.4.1. Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras par<br>spectroscopie infrarouge. .... | 79 |

## Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| IV.2.4.2. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur la calcite, le phosphate et quartz. .... | 80        |
| A. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur la calcite. ..                                  | 80        |
| B. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur le phosphate. ....                              | 82        |
| C. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur le quartz. ...                                  | 83        |
| IV.2.5. Analyse chimique. ....   | 84        |
| <b>IV.3. Application de la flottation.</b> .....   | <b>85</b> |
| IV.3.1. Essais de flottation. ....   | 86        |
| IV.3.1.1. Réactifs de flottation utilisés. ....  | 87        |
| IV.3.1.1.1. Flottation de la dolomite et de l'apatite à l'aide d'acides gras. ..                           | 87        |
| IV.3.1.1.2. Flottation de quartz et d'apatite à l'aide d'amines. ....                                      | 89        |
| IV.3.1.1.3. Circuit fermé de flottation du minerai de phosphate. ....                                      | 90        |
| IV.3.2. Schéma de flottation proposé. ....   | 92        |
| <b>IV.4. Conclusion.</b> .....   | <b>94</b> |
| <hr/>  |           |
| <b>Conclusion Générale.</b> .....  | <b>96</b> |

## Référence Bibliographique.

## Annexe

## LISTE DES FIGURES

| <b>Chapitre I</b>  |  |    |
|--------------------|--|----|
| Figure I.1:        | Localisation des principaux types de gisements de phosphates dans le monde. ....                     | 9  |
| Figure I.2:        | Photos représentant nodules de phosphorites. ....  | 10 |
| Figure I.3:        | Fabrication des principaux engrais phosphatés. ....  | 13 |
| Figure I.4:        | Schéma de fabrication du phosphore blanc en four électrique. ....                                    | 15 |
| Figure I.5:        | Procédé de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide. ....                                 | 16 |
| <b>Chapitre II</b> |  |    |
| Figure II.1:       | Représentation graphique des parts mondiale des pays producteurs du phosphate. ...                   | 20 |
| Figure II.2:       | Consommation mondiale d'engrais phosphatés. ....   | 22 |
| Figure II.3:       | Carte des réserves mondiales des phosphates en 2016. ....  | 23 |
| Figure II.4:       | Schéma de traitement du phosphate de Khouribga (Maroc). ....   | 24 |
| Figure II.5:       | Schéma de traitement à sec de Khouribga (Maroc). ....  | 26 |
| Figure II.6:       | Schéma de traitement du phosphate par lavage et flottation de l'usine de<br>Youssoufia (Maroc). .... | 27 |
| Figure II.7:       | Schéma de traitement de phosphate de Floride (USA). ....   | 29 |
| Figure II.8:       | Schéma de traitement des phosphates à gangue siliceuse. ....   | 30 |
| Figure II.9:       | Schéma d'enrichissement du minerai d'apatite de Kola (Russie). ....                                  | 31 |
| Figure II.10:      | Schéma de traitement du phosphate de Taiba (Sénégal). ....   | 33 |
| Figure II.11:      | Schéma de traitement du phosphate D'angico (Brésil). ....  | 34 |
| Figure II.12:      | Schéma du Principe de la flottation. ....  | 36 |
| Figure II.13:      | Photo de l'écume: Bulles d'airs chargés lors de la flottation. ....                                  | 37 |
| Figure II.14:      | Coupe d'une cellule de flottation (Larousse). ....   | 38 |
| Figure II.15:      | Schéma d'une colonne de flottation. ....   | 39 |
| Figure II.16:      | Mode d'action d'un collecteur. ....  | 40 |
| Figure II.17:      | Classification des collecteurs. ....   | 41 |
| Figure II.18:      | Mode d'action d'un moussant. ....  | 41 |
| Figure II.19:      | Ordre d'ajout des différents réactifs pour le procédé de flottation. ....                            | 42 |

### Chapitre III

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Figure III.1: | Carte de situation géographique de Djebel Onk. ....  | 46 |
| Figure III.2: | Carte de situation géographique des gisements de phosphates de la région de Djebel Onk. .... | 47 |
| Figure III.3: | Schéma de la superposition de 3 couches sédimentaires de faciès différents. ....             | 49 |
| Figure III.4: | Colonne stratigraphique de la région de Djebel Onk. Algérie orientale. ....                  | 50 |
| Figure III.5: | Schéma technologique de préparation mécanique de l'usine de Djebel-Onk. ....                 | 55 |
| Figure III.6: | Schéma Technologique de l'atelier dépoussiérage. ....  | 58 |
| Figure III.7: | Schéma technologique de l'atelier de débourage. ....   | 60 |

### Chapitre IV

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Figure IV.1:  | Différentes étapes de caractérisation d'un minerai. ....   | 63 |
| Figure IV.2:  | Séparation d'un ensemble de particules en plusieurs tranches granulométriques. ....                                | 66 |
| Figure IV.3:  | Analyse de tamisage à sec. ....  | 67 |
| Figure IV.4:  | Courbe d'analyse de tamisage du tout-venant. ....  | 69 |
| Figure IV.5:  | Diagramme DXR du minerai de phosphate de 1 – 45 µm. ....   | 70 |
| Figure IV.6:  | Diagramme DRX de la phase du minerai de phosphate 1-45 µm montrant la chlorapatite. ....                           | 71 |
| Figure IV.7:  | Diagramme DRX de la phase de minerai de phosphate 45 – 125 µm. ....  | 72 |
| Figure IV.8:  | Diagramme DRX de la phase de minerai de phosphate 45 – 125 µm montrant la dolomie et la fluorapatite. ....         | 73 |
| Figure IV.9:  | Diagramme DRX du concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie sèche. ....                               | 74 |
| Figure IV.10: | Diagramme DRX du concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie humide. ....                              | 75 |
| Figure IV.11: | Diagramme DRX des rejets solides du phosphate de Djebel-Onk. ....  | 76 |
| Figure IV.12: | Microphotographie d'un minéral d'hématite de couleur rouge foncé dans le minerai de phosphate étudié (× 400). .... | 78 |
| Figure IV.13: | Spectres IR de calcite. ....   | 81 |
| Figure IV.14: | Spectres IR de calcite traitée par les acides gras avant lavage. ....  | 81 |
| Figure IV.15: | Spectres IR de calcite et calcite traitée par les acides gras après lavage. ....                                   | 82 |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure IV.16: Spectre IR de phosphate. ....  | 83 |
| Figure IV.17: Spectre IR de phosphate traité par les acides gras. ....   | 83 |
| Figure IV.18: Spectres IR de quartz. ....  | 84 |
| Figure IV.19: Spectres IR de quartz traité par les acides gras. ....   | 84 |
| Figure IV.20: Effet de la concentration en acides gras sur la récupération de dolomite et d'apatite à pH 4,8–5,2 en présence de $H_3PO_4$ . ....   | 88 |
| Figure IV.21: Effet du pH sur la récupération de la dolomite et de l'apatite à l'aide du $H_3PO_4$ et du CaO à une concentration de 150 mg/l d'acides gras. ....                                 | 88 |
| Figure IV.22: Effet du pH sur la récupération du quartz et de l'apatite à l'aide de $H_3PO_4$ , CaO à une concentration en amine mixte de 30 mg/l. ....  | 89 |
| Figure IV.23: Effet de la concentration d'amines mixtes sur la récupération du quartz et de l'apatite à un pH de 7,8 à 8,5 en utilisant du CaO comme régulateur. ....                            | 90 |
| Figure IV.24: Effet du dosage des acides gras sur la récupération du $P_2O_5$ lors de la flottation en circuit fermé du minerai de phosphate en présence de $H_3PO_4$ à un pH de 4,8 à 5,2. .... | 89 |
| Figure IV.25: Effet du dosage d'amines sur la récupération du $P_2O_5$ lors de la flottation en circuit fermé du minerai de phosphate en présence de CaO à un pH compris entre 7,8 et 8,5. ....  | 92 |
| Figure IV.26: Flottation en circuit fermé pour l'élimination des carbonates et des silicates du minerai de phosphate. ....   | 93 |
| Figure IV.27: Schéma de flottation dans circuit fermé avec utilisation en qualité de régulateur du milieu $H_3PO_4$ ou CaO. ....   | 93 |

## LISTE DES TABLEAUX

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Chapitre I</b>   |  |    |
| Tableau I.1:        | Les différents types de phosphates. ....   | 6  |
| <b>Chapitre II</b>  |  |    |
| Tableau II.1:       | Production mondiale de Phosphate naturel en 2015. ....   | 19 |
| Tableau II.2:       | Les réserves mondiales de phosphate selon l'(USGS) en 2015. ....   | 23 |
| <b>Chapitre III</b> |  |    |
| Tableau III.1:      | Composition chimique du minerai brut. ....   | 54 |
| Tableau III.2:      | Composition minéralogique du minerai de Djebel-Onk. ....   | 54 |
| Tableau III.3:      | Composition chimique du concentré de la voie sèche. ....   | 57 |
| Tableau III.4:      | Analyse chimique du concentré de la voie humide. ....  | 59 |
| <b>Chapitre IV</b>  |  |    |
| Tableau IV.1:       | Analyse de tamisage. ....  | 67 |
| Tableau IV.2:       | La phase de minerai de phosphate 1- 45 $\mu\text{m}$ . ....  | 70 |
| Tableau IV.3:       | Valeurs mesurées de la chlorapatite dans la phase de minerai de phosphate 1-4 $\mu\text{m}$ . ....   | 71 |
| Tableau IV.4:       | La phase du minerai de phosphate 45 à 125 $\mu\text{m}$ . ....   | 72 |
| Tableau IV.5:       | Valeurs mesurées et valeurs de configuration de la dolomite et de la fluorapatite dans la phase du minerai de phosphate de 45 à 125 $\mu\text{m}$ . .... | 72 |
| Tableau IV.6:       | Identification des phases. ....  | 76 |
| Tableau IV.7:       | Composition chimique du minerai de phosphate étudié. ....  | 83 |
| Tableau IV.8:       | Résultats de la flottation du minerai de phosphate en circuit fermé. ....  | 92 |

## INTRODUCTION GENERALE

Le phosphate est parmi les richesses naturelles les plus importantes en Algérie, avec près de deux milliards de tonnes de réserves principalement localisées à l'Est du pays. Le grand gisement du Djebel Onk, au Sud de Tébessa, est exploité depuis 40 ans dans le complexe minier de Djebel-Onk, renferme environ la moitié de ces réserves. Les réserves géologiques du phosphate de Kef-Essnoun sont de 218 Mt à 26,53 %  $P_2O_5$  et de 2 à 3 % MgO.

Le schéma actuel de traitement du phosphate au niveau de Djebel-Onk ne permet pas d'obtenir un concentré de bonne qualité qui sera utilisé pour la fabrication des produits chimiques. La teneur en  $P_2O_5$  dans les différents rejets obtenus varie entre 20 et 23 % avec un rendement avoisinant les 50 % de la production totale ce qui constitue une alimentation pour un éventuel traitement.

Le but principal de notre travail est d'arriver à élaborer un nouveau schéma de traitement du minerai de phosphate de Kef-Essenoun, qui permettra d'obtenir un concentré de très bonne qualité riche en  $P_2O_5$  qui sera utilisé dans l'industrie chimique.

Pour atteindre ce but, le choix de la méthode de traitement sera porté sur la flottation qui est un procédé performant et économique. Plusieurs étapes seront étudiées avant d'arriver à un concentré qui répond aux normes et aux exigences qualitatives de l'industrie chimique. Ces étapes sont:

- Analyse et étude du schéma technologique actuel de Djebel-Onk;
- Etude de la flottabilité des minéraux composant le minerai de phosphate (dolomite, calcite et quartz) et voir le comportement du collecteur choisi sur la surface de ces derniers;
- Elaboration d'un nouveau schéma technologique d'enrichissement du minerai de phosphate;

Afin d'atteindre ces objectifs, cette thèse est structurée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré à une étude générale sur les phosphates naturels dans le monde avec les diverses utilisations, les différentes productions et les consommations du phosphate;

## Introduction générale

- Le deuxième chapitre concerne une étude bibliographique sur les différentes techniques de traitement du minerai de phosphate.
- Le troisième chapitre présente un aperçu sur la géologie des différents gisements de phosphate de Djebel-Onk, et une étude sur le schéma d'enrichissement actuel.
- Le quatrième chapitre porte sur la préparation et la caractérisation par les différentes méthodes d'analyses des échantillons de phosphate et application d'un nouveau schéma de traitement par la méthode de flottation.

# CHAPITRE I

## Généralités sur les phosphates

## I.1. Introduction.

Le phosphore est un élément largement distribué dans la nature et est indispensable aux organismes vivants car il est essentiel à la croissance et au développement de tous ces derniers.

Initialement, l'utilisation du phosphore était limitée à l'agriculture comme source d'engrais minéral pour enrichir les sols et assurer la nutrition des plantes, ce qui permet d'obtenir un bon rendement que ce soit du point de vue quantité ou de la qualité. Jusqu'à dans les années 1960, les ressources en phosphore (P) étaient limitées, elles étaient principalement composées par le guano et le fumier, donc renouvelables.

Suite à l'évolution dans les différents domaines, entre autre les différents secteurs de l'industrie et l'agroalimentaire, l'accroissement de la population et ses demandes en nourriture, on s'est tourné vers les minerais et les fonds marins, d'où la ressource en phosphore n'est plus inépuisable.

Les travaux de recherche qui ont été menés, tentent d'augmenter la durée de vie des différentes ressources en phosphore, ceci en améliorant la qualité du minerai brut par enrichissement ou en fabricant de produits dérivés à partir du produit naturel.

Au cours de ce premier chapitre, on donnera un aperçu général sur les phosphates, les sources de production et son utilisation.

## I.2. Historique. [1]

Le phosphate est utilisé en tant que fertilisant depuis l'antiquité par différentes civilisations, puis s'est répandu peu à peu pour devenir universellement utilisé. Les dates les plus marquantes depuis la découverte du phosphore sont:

- **1669**- au cours de ses recherches sur la pierre philosophale, l'alchimiste allemand **Brandt**, découvre du phosphore après évaporation de grandes quantités d'urine humaine.
- **1769**- le chimiste suédois **Gahn** a confirmé la présence de phosphore dans les os.
- **1779**- **Gahn** identifie du phosphore dans le minéral pyromorphite et grâce à la méthodologie développée par **Scheele**, il a pu obtenir du phosphore par dissolution d'os dans l'acide nitrique.
- **1840**- le chimiste allemand **Von Liebig** formula la base scientifique de l'industrie des engrais phosphatés basée sur l'attaque sulfurique de produit phosphaté.

- **1842-** l'anglais **Lawes** a établi le processus d'acidification de nodules phosphatés, issus de gisements connus d'Angleterre et d'Espagne, donnant à son produit le nom de superphosphate, terme encore utilisé de nos jours.
- **1857-** **Von Liebig** a procédé à la dissolution du coprolithes (déchets des êtres vivants pluricellulaires minéralisé ou fossilisé) par le  $H_2SO_4$  et en appliquant le produit résultant au sol, il a mis en évidence l'efficacité de son absorption par les plantes.
- **1870-** des roches de faible teneur en phosphore (inappropriées pour la production de superphosphate) sont traitées par de l'acide sulfurique pour produire de l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , ce dernier est utilisé dans l'acidification de roches phosphatées afin d'obtenir un concentré superphosphate, connu aujourd'hui sous le nom de triple superphosphate.
- **La fin du 19<sup>ème</sup> siècle** coïncide avec le début de la production industrielle des engrais phosphatés, qui sont devenus des facteurs prépondérants du développement agricole et de la lutte contre la faim. La course constante entre la croissance explosive de la population mondiale et l'augmentation de la production agro-alimentaire oblige, de plus en plus, à recourir aux engrais.
- **Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle;** de très gros gisements ont été découverts aux Etats-Unis et en Afrique du Nord. La consommation des phosphates ne cesse de croître d'une année à l'autre.

### I.3. Les phosphates. [2]

Le phosphore (P) est considéré, avec l'azote (N) et le potassium (K), comme un constituant fondamental de la vie de tous les organismes vivants.

Le phosphore est absorbé principalement pendant la croissance végétative et sera transféré dans les fruits et les graines pendant les étapes de reproduction.

Les déficiences en phosphore montrent :

- Un retard de croissance (réduction de la croissance des cellules et des feuilles, de la respiration et de la photosynthèse),
- Souvent une couleur vert foncé (concentration plus élevée en chlorophylle),
- Une coloration rougeâtre (augmentation de la production d'anthocyanes).

Les animaux et les êtres humains en bonne santé demandent également des quantités adéquates de phosphore dans leur nourriture pour que leurs processus métaboliques soient normaux.

La physico-chimie du phosphore dans la plupart des sols minéraux est assez complexe, ceci étant dû à l'existence de séries de réactions instantanées et simultanées telles que :

- Dissolution,
- Précipitation,
- Rétention,
- Oxydation/Réduction.

Quand aux composés phosphatés solubles, ils ont :

- Une réactivité très élevée,
- Des indices de solubilité bas,
- Une faible mobilité.

En d'autres termes, quand un engrais phosphaté hydrosoluble est appliqué au sol, il réagit rapidement avec les composants qui s'y trouvent. Les produits en résultant sont des composés phosphatés modérément solubles et du phosphore adsorbé sur les particules colloïdales du sol.

Une faible concentration en phosphore dans la solution du sol est suffisante pour la croissance normale des plantes. Cependant, pour que les plantes absorbent les quantités totales de phosphore nécessaires pour un bon rendement, la concentration en phosphore de la solution du sol en contact avec les racines doit être maintenue pendant tout le cycle de croissance.

Ceci dit, des apports de phosphore, en engrais hydrosolubles, doivent être effectués pour maintenir le statut phosphaté des sols fertiles ou augmenter celui des sols ayant une faible fertilité phosphatée naturelle.

Par conséquent, le sol, la culture, l'eau, les méthodes de gestion des engrais phosphatés, les conditions climatiques, sont des facteurs importants à considérer en formulant des recommandations de fertilisation phosphatée et obtenir des résultats adéquats des rendements des cultures.

### **I.3.1. Les phosphates naturels. [5]**

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate  $(\text{PO}_4)^{3-}$ .

En plus du minéral principal, les gisements de phosphate naturel renferme également des minéraux accessoires ou des impuretés de gangue.

Dans ce sens, La diversité des gisements permet d'obtenir différents type de phosphate naturel présentant des caractéristiques et des compositions différentes. Parmi les diverses formes de la roche de phosphate se formant dans des milieux géologiques divers, on comptabilise plus de 200 espèces minéralogiques dont on présente certains dans le tableau suivant :

**Tableau I.1 : Les différents types de phosphates.**

| N° | Désignation            | Poids spécifique | Dureté  | Couleur                 | Formule Chimiques  |
|----|------------------------|------------------|---------|-------------------------|--|
| 01 | Xenotime               | 4,4-5,1          | 4-5     | Brun, jaunâtre          | YPO <sub>4</sub>   |
| 02 | Monazite               | 4,6-5,4          | 5-5,5   | Brun, rouge, vert       | (Ce, La, Th)PO <sub>4</sub>  |
| 03 | Ambylgonite            | 2,9-3,1          | 5,5-6,5 | Blanc à lait            | (Li,Na)Al.(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Fe,OH)  |
| 04 | Apatite                | 3-3,2            | 5       | Vert, bleu, Transparent | Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F, Cl, OH)                                    |
| 05 | Pyromorphite           | 6,5-7,1          | 3,5-4   | Variable                | Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl   |
| 06 | Turquoise              | 2,6-2,8          | 5-6     | Bleu ciel, vert         | Cu,Al <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OM) <sub>8</sub> 5H <sub>2</sub> O         |
| 07 | Chalcosiderite         | 3,25             | 4,5     | Vert, Transparent       | CuFe <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) 8H <sub>2</sub> O                       |
| 08 | Libethentite           | 3,90             | 4       | Vert olive              | PO <sub>4</sub> OH   |
| 09 | Iazulite               | 3,1              | 5-6     | Bleu azure              | (Mg,Fe)<br>Al <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O |
| 10 | Wavelline              | 2,3              | 3,5-4   | Incolore, blanc         | Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O            |
| 11 | Childrenite            | 3,2              | 5       | Brun , jaune            | (Fe,Mn)Al(PO <sub>4</sub> )(OH)2H <sub>2</sub> O   |
| 12 | Pseudomalachite        | 4-4,3            | 4,5-5   | Vert                    | Cu <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)4H <sub>2</sub> O                          |
| 13 | Vaniscite<br>strengite | 2,6-2,9          | 3,5-4,5 | Vert pale               | Al(PO <sub>4</sub> )2H <sub>2</sub> O,Fe(PO <sub>4</sub> )2H <sub>2</sub> O                    |
| 14 | Lithiophylite          | 3,3-3,5          | 4-5     | Gris ,bleuatre          | Li(Fe,Mn)PO <sub>4</sub>   |
| 15 | Ludlomite              | 3,1-3,2          | 3,5     | Vert                    | (Fe,Mg,Mn) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O                      |
| 16 | Vivanite               | 2,6-2,7          | 1,5-2   | Transparent             | Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )8H <sub>2</sub> O  |

On rencontre aussi un grand nombre de produits dérivés du phosphate qui découle des exigences imposées par les différents domaines d'utilisation en particulier celui de l'agriculture.

Parmi les dérivés du phosphate on peut citer:

- Le poly phosphates de sodium;
- Le pyrophosphate di sodique;
- Le pyrophosphate dit neutre;
- Le tripolyphosphate  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ;
- Phosphates de potassium;
- Ortho phosphates;
- Méta phosphates;
- Phosphates de chaux;
- Le phosphate mono calcique;
- Le phosphate bi calcique di hydraté;
- Le phosphate tricalcique.

Toutefois, les minéraux phosphatés les plus abondamment répandus appartiennent à la famille de l'apatite

### I.3.2. Les apatites. [1,3]

L'apatite est le phosphate le plus abondant sur terre, c'est le principal minerai pour le phosphate qui est utilisé pour la fabrication d'engrais et dans l'industrie chimique. Ils appartiennent au système hexagonal, et sont caractérisées par la formule générale suivante :



Avec :

M : cation divalent (alcalino-terreux) ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ...),

XO : oxyanion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ),

Y : anion monovalent (F, Cl, OH-...).

Donc l'apatite désigne un groupe de minéraux phosphatés de composition variable donnée comme suit :

- Chlorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- Hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
- Fluorstrophite  $\text{SrCaSr}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Les minéraux apatitiques se forment facilement dans la nature et sont stables pour de très longues périodes, et dans des environnements géologiques différents. Les apatites les plus

souvent rencontrées sont les phosphocalciques car les phosphates de calcium évoluent spontanément vers leur forme la plus stable, l'apatite.

### **I.3.3. La gangue.**

La gangue d'un minerai correspond au minerai sans valeur qui l'accompagne et l'entoure. La gangue associée aux éléments phosphatés peut être soit extérieure aux grains phosphatés (éxogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). Les minéraux de la gangue sont très nombreux, les plus répandus sont :

- Les carbonates sous deux formes principales : la calcite  $\text{CaCO}_3$  et la dolomite  $(\text{Ca},\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$ ;
- Les minéraux siliceux sous différentes formes: quartz ( $\text{SiO}_2$ ), l'opale ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium ;
- Les sulfates représentés par le gypse  $\text{CaSO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  et l'anhydrite  $\text{CaSO}_4$ ;
- Le fer sous forme oxyde ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou hydroxyde ;
- La matière organique généralement en faible abondance 0,1% à 0,6% résultant de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques divers enfouis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit de bitumes, d'acides humiques.

La taille, la nature, et la quantité de la gangue influent fortement sur les propriétés de l'apatite phosphatée.

## **I.4. Aspects techniques de la prospection des phosphates. [4]**

La reconnaissance du phosphate n'est pas toujours aisée sur le terrain. L'aspect extérieur varie d'où il peut passer inaperçu; il est donc nécessaire de pratiquer sur le terrain une méthode qualitative. La réaction suivante est préconisée par G.I.BUSHINSKY.

Le réactif est une solution de molybdate d'ammonium acide, dans l'acide nitrique pour la préparation de laquelle on dissout le molybdate acide d'ammonium dans de l'eau chaude jusqu'à saturation ; puis on le verse lentement, en mélangeant, dans un volume égale d'acide nitrique concentré. Une ou deux gouttes du réactif sur une roche à teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dépassant 1,5% provoquent un dépôt de teinte jaune vif. La réaction est contrariée par de la substance organique qui réduit le molybdène avec formation d'une teinte bleue. Dans ce cas, il faut employer un excès de réactif, c'est-à-dire quelques gouttes. Les échantillons

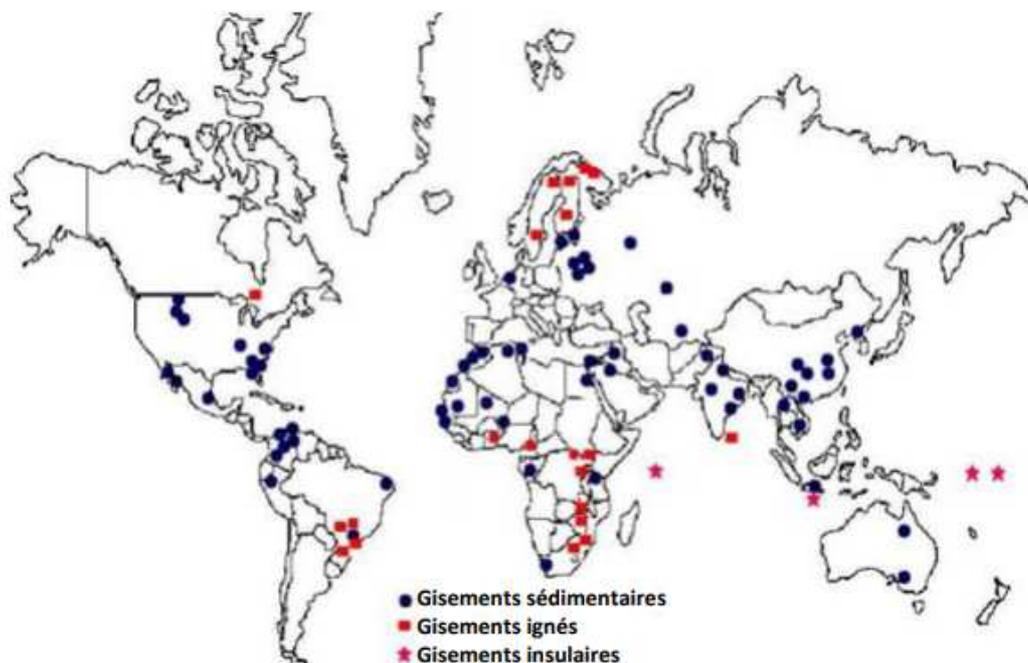
de roches donnant une réaction positive sont transmis au laboratoire pour analyse quantitative.

Il est important, de déterminer sur le terrain les caractères de la couche, les passages latéraux, ceux du toit et du mur. L'étude en plaque mince, permettant de préciser les conditions de genèse, et l'étude aux rayons X sont un complément nécessaire d'une étude complète.

### I.5. Ressources naturelles de phosphate.

L'industrie mondiale des phosphates est basée sur l'exploitation commerciale de certains gisements de phosphate naturel. Malgré leur composition extrêmement variable, les phosphates naturels sont utilisés comme matière première pour la fabrication des engrais phosphatés et de certains autres produits chimiques.

Les gisements de phosphate naturel sont répartis géographiquement et géologiquement dans le monde entier comme présenté sur la figure I.1, et les très grandes ressources existantes sont capables de satisfaire à la demande calculée pour un avenir prévisible.



**Figure I.1: Localisation des principaux types de gisements de phosphates dans le monde.[5]**

Parmi les différents types de gisements existants dans le monde, on a : [6]

- **Les gisements d'origine magmatique dits ignés:** Ce sont les gisements dont la production est environ 12% de la production mondiale. Ce type de gisement n'est pas nombreux, le plus important est situé à l'extrême Nord-ouest de la Russie, d'autres gisements de carbonatite à apatite se trouvent au Canada, Brésil, Finlande et en Afrique du sud.
- **Les gisements sédimentaires:** Ce type de gisement représente la plus grande part des réserves mondiales. Ils incarnent les différentes époques géologiques. Les gisements les plus importants sont Cambrien (Chine, Vietnam, Mongolie), Permien (Utah, Montana, Idaho, Wyoming aux États-Unis), Crétacé supérieur (Moyen-Orient, Égypte), Eocène (Afrique du nord, Afrique noire), Miocène (Floride, Caroline du nord aux États-Unis)
- **Les gisements de type « guano »:** Ce sont des gisements superficiels, l'acide phosphorique des excréments des oiseaux, sous l'effet des pluies, attaque les calcaires sous-jacents et crée des dépôts de phosphate de calcium. Ce type de gisements sont presque épuisés ou ne sont pas exploités pour des raisons environnementales, dont on cite l'atoll corallien de Maitaiva en Polynésie.
- **Des phosphorites:** Constituées de nodules de dimensions variables (Figure I.2). On les trouve le long de certaines côtes sur le plateau continental.



**Figure I.2 : Photos représentant des nodules de phosphorites.**

- **Origine sédimentaire marine:** Aussi appelé des gisements insulaires, dans le cycle du phosphore, la sédimentation de cet élément dans les zones profondes

marines n'autorise pas son retour sur les continents. Le cycle du phosphore est donc maintenu ouvert par la sédimentation.

La valeur d'un gisement est proportionnelle à sa teneur en phosphate du phosphate naturel qui est par convention exprimée en pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ). Dans l'industrie des phosphates, cette teneur est habituellement exprimée en tant que phosphate tricalcique et est désignée sous le nom de TPL ou BPL (Bone Phosphate Lime) tels que : [5]

$$1 \text{ TPL} = 1 \text{ BPL} = P_2O_5 \times 2,1853 \quad (\text{I.2})$$

## I.6. Domaines d'utilisation des phosphates.

Vue l'importance du phosphore pour toutes formes de vie, le développement actuel de l'industrie des phosphates et la diversité des produits phosphorés qu'elle génère est légitime. Les applications actuelles du phosphore et ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels qu'on peut regrouper en quatre grands domaines à savoir:

- **Agriculture:** Un engrais phosphaté, qui peut être produit sous forme solide ou liquide est un fertilisant enrichi en phosphore, ce dernier intervient dans divers processus métaboliques des plantes et toute carence en phosphore a un effet particulièrement négatif sur le rendement des cultures.
- **Agroalimentaire:** Les phosphates sont utilisés dans le traitement de la viande, du poisson, etc. Ils préservent les qualités nutritionnelles et améliorent la stabilité microbologique de certains produits alimentaires. Ils servent aussi de supplément minéral à l'alimentation du bétail. Leur degré de pureté, notamment vis à vis de certains éléments (arsenic, fluor, métaux lourds), est très rigoureux.
- **Industrie:** L'acide phosphorique purifié et les phosphates sont des composants essentiels des produits de la détergence industrielle. Ils sont utilisés, également, dans le traitement des métaux. Ils permettent, en effet, de réduire les risques de corrosion des métaux et de favoriser l'adhérence de la peinture à la surface. Par ailleurs, Ils servent de produits de nettoyage acide pour les tôles, les appareils de laiterie et dans les textiles et la teinture de la soie. Enfin, il y a des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, etc.
- **Médical :** L'acide phosphorique purifié entre dans la synthèse de produits pharmaceutiques. l'industrie des phosphates se situe aussi dans le domaine

médical de pointe, celui des biomatériaux. Le développement de biocéramiques apatitiques ou de polymères chargés en apatite comme matériau pour des os de remplacement ou des implants dentaires est à l'étude. L'hydroxyapatite, quant à elle, sert à recouvrir les parties métalliques des prothèses osseuses.

## I.7. Fabrication de produits phosphatés.

Parmi les différents produits phosphatés fabriqués, les plus utilisés sont les engrais, ceci est justifié par la production des engrais (90% du phosphate mondial).

### I.7.1. Fabrication des engrais phosphatés. [1]

Les besoins en phosphore varient en fonction des espèces, des plantes ont des besoins très élevés en phosphore, tandis que d'autres ont des besoins relativement faibles.

Il existe une large gamme d'engrais phosphatés, Selon la teneur en phosphore quantifiée en  $P_2O_5$  (pentoxyde de phosphore), on distingue notamment :

- **Le superphosphate simple (SSP)** est obtenu par attaque chimique acide d'une roche phosphatée (comme l'apatite) par de l'acide sulfurique comme présenté par la réaction chimique ci-dessous. Il a été le premier engrais à être synthétisé mais il est actuellement moins utilisé. Il contient 16 à 24 % de  $P_2O_5$ . En plus du phosphate, Le SSP apporte à la plante du soufre et du calcium. Il est Immédiatement assimilable par les plantes.



- **Le superphosphate enrichi (ESP)** est obtenu par l'attaque combinée des deux acides: l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. Sa teneur en  $P_2O_5$  est de l'ordre de 25 à 35 %. Utilisé dans tous les sols, en particulier les sols neutres ou calcaires où les engrais phosphatés sont parfois moins efficaces. Son principal constituant étant le phosphate monocalcique  $Ca(H_2PO_4)_2$ .
- **Le superphosphate triple (TSP)** est obtenu par attaque chimique acide d'une roche phosphatée par de l'acide phosphorique comme présenté par la réaction chimique ci-dessous. Il s'agit de la forme de superphosphate la plus efficiente. Sa teneur en  $P_2O_5$  est de l'ordre de 36 à 48 %. Vue sa teneur en phosphate et sa très grande solubilité, le TSP est un engrais très utilisé. Vue sa vitesse d'action, il est employé en couverture ou en localisation en cours de culture.



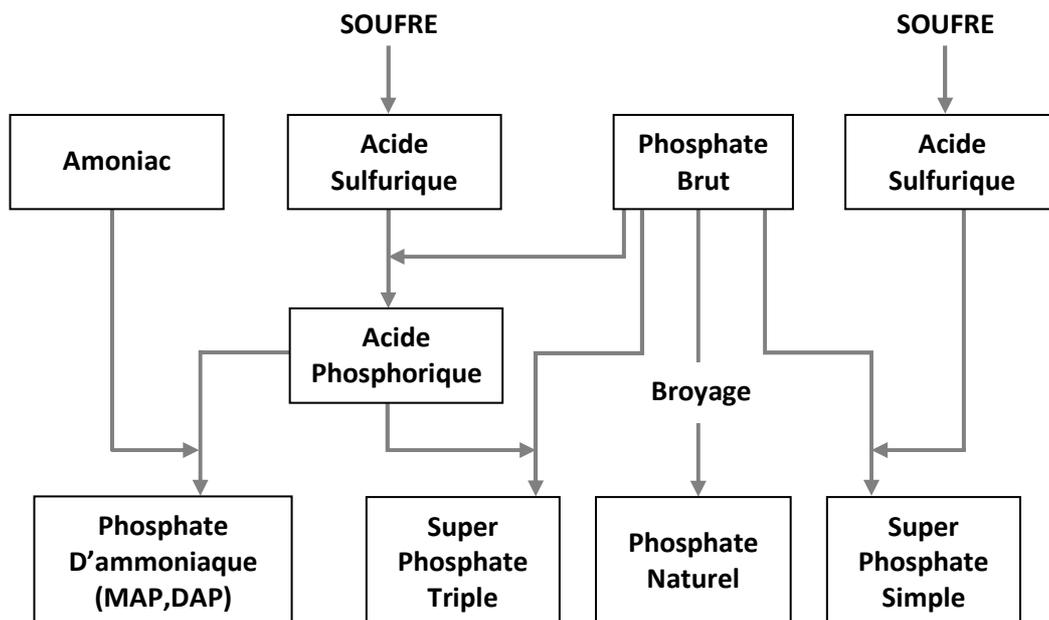
- **Les phosphates d'ammonium (MAP, DAP)**, le mono- et le di-ammonium phosphate sont obtenus après ajout de l'ammoniac (liquide ou gazeux) à l'acide phosphorique faible.
  - **Phosphate monoammonique (MAP)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$** : obtenu après neutralisation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par  $\text{NH}_3$  à pH 4. La réaction chimique est la suivante :



- **Phosphate diammonique (DAP)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$** : phosphate solide le plus concentré disponible sur le marché et la principale source de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de l'agriculture mondiale, obtenu après neutralisation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par  $\text{NH}_3$  à pH 6. La réaction chimique est:



La production des principaux engrais phosphatés est représenté par le diagramme suivant :



**Figure I.3: Fabrication des principaux engrais phosphatés.**

- **Formulations NPK** (désignations commerciales): Un engrais NPK renferme, outre des composés phosphorés (P), du potassium (K) (catalyseur de la conversion des nutriments complexes en leurs formes simples), de l'azote (N) (agent responsable de la croissance des plantes) et divers éléments accessoires. Un engrais 5-10-5 doit contenir 5% d'azote (sous la forme d'un composé chimique),

10% de  $P_2O_5$  disponible (pourcentage de  $P_2O_5$  soluble dans une solution de citrate d'ammonium) et 5 % de  $K_2O$  soluble.

- **Le PNAD** (désignations commerciales): C'est le Phosphate Naturel pour Application Directe. Beaucoup de pays ne classent pas les PNAD comme engrais et les statistiques de consommation peuvent ne pas les inclure. L'efficacité agronomique du PN pour l'application directe dépend de nombreux facteurs et de leurs interactions spécifiques. Les réglementations pour les PNAD devraient considérer trois facteurs principaux: la réactivité du PN (solubilité), les propriétés des sols (principalement le pH) et l'espèce cultivée. La législation actuelle sur le PN pour application directe considère seulement la qualité du PN, à savoir: teneur totale en pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), distribution de la taille des particules et solubilité.

### **I.7.2. Fabrication de l'acide phosphorique. [1,3]**

Plus de 75 % des phosphates calciques naturels  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ . (fluorapatites) extraites dans le monde sont utilisées pour fabriquer le  $H_3PO_4$ . La matière première nécessaire à la fabrication de l'acide phosphorique est le soufre qui donne l'acide sulfurique.

#### **I.7.2.1. Différents procédés de fabrication de l'acide phosphorique. [3]**

Pour produire de l'acide phosphorique à partir de la roche phosphatée, Il existe deux voies à savoir la voie humide et la voie thermique.

##### **A. Voie thermique :**

La pureté de l'acide phosphorique élaboré par voie thermique est nettement supérieure à celle de l'acide phosphorique dit de voie humide, Ceci explique sa destination à la fabrication des phosphates alimentaires.

L'élaboration de l'acide phosphorique par voie thermique, comme présenté sur la figure I.4, est obtenu par réduction du phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique à une température de  $2000^{\circ}C$ . Le phosphore obtenu est oxydé en  $P_2O_5$  puis hydraté en acide.

Cette technique, qui donne un acide de très haute pureté, est peu à peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification.

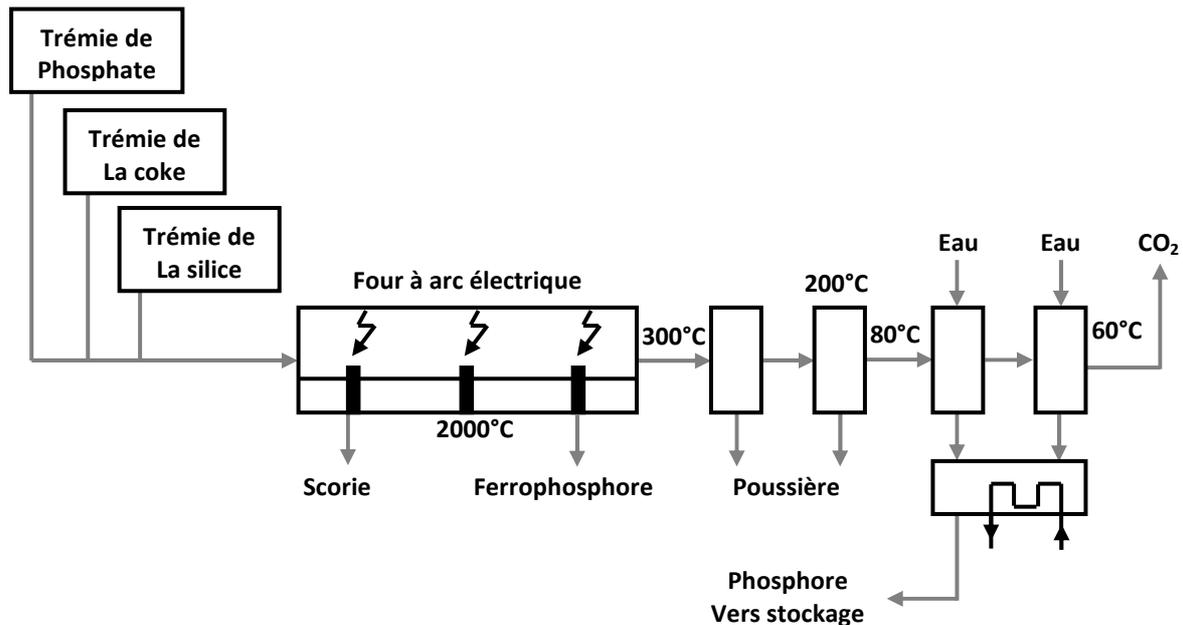


Figure I.4: Schéma de fabrication du phosphore blanc en four électrique.

### B. Voie humide :

Le procédé par voie humide est de loin le plus répandu. Le traitement consiste à attaquer la roche phosphatée par un acide fort (en général sulfurique même si les acides chlorhydriques ou nitriques peuvent également être utilisés). Avec ces deux derniers acides, il y a formation de sels solubles pouvant rendre la séparation de l'acide phosphorique difficile ou économiquement impraticable.

La teneur en acide phosphorique est exprimée en pourcentage de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le procédé de fabrication est essentiellement composé de trois sections (Figure I.5):

- **Section d'attaque:** La production de l'acide phosphorique est réalisée par l'attaque des phosphates (broyé sec ou en pulpe, granulométrie de l'ordre de 200µm) par l'acide sulfurique à pression atmosphérique. Le milieu réactionnel est donc un mélange complexe d'acide phosphorique, sulfurique et fluosilicique (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) en solution aqueuse et de solides :
  - Certains en cours de dissolution (phosphate),
  - D'autres en cours de formation (sulfate de calcium, et fluosilicates de sodium et de potassium principalement).

Cette opération complexe est conduite dans un réacteur, constitué par des cuves doté d'agitateurs (turbulence importante) pour assurer le renouvellement du milieu réactionnel autour des grains de phosphate. Le temps de séjour des produits de la

réaction dans le réacteur peut être très variable, essentiellement fonction de la réactivité des phosphates mais rarement inférieur à 2 heures.

- **Section de filtration:** Opération essentielle dans le procédé. Les tonnages à filtrer sont importants car, pour une tonne de  $P_2O_5$  produite, on génère environ 12 à 15 t de bouillie d'où sont extraites 4,5 à 5 t de gypse et 3 t d'acide formant la production, ce qui implique un lavage méthodique.

La filtration de la bouillie de réaction est effectuée sur des filtres plans sous vide. Les unités qui ont une grande capacité de production, ont installé des filtres sous vide à table circulaire horizontale possédant des surfaces de filtration très importantes.

- **Section de concentration:** Pour concentrer le produit obtenu, on a recours à une technique usuelle d'évaporation sous pression réduite. L'acide phosphorique avec une teneur de 28 à 32%, est réchauffé dans un échangeur fonctionnant avec de la vapeur saturée entre 120 et 150°C, il est ainsi porté à sa température d'ébullition entre 80 et 95°C afin de le concentrer jusqu'à une teneur principale de 40 à 54% en  $P_2O_5$  et ceci dans le but de l'utiliser dans la formulation de certains types d'engrais.
- **Décoloration, purification :** L'acide obtenu est beaucoup moins pur que l'acide "thermique". Il peut contenir des impuretés qui étaient présentes soit dans le minerai de départ soit entraînées par les réactifs utilisés dans le procédé de préparation. Certaines peuvent être valorisées comme l'uranium, le vanadium et les terres rares. D'autres au contraire sont gênantes et doivent être éliminées comme l'arsenic, le molybdène et les métaux lourds ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  .....ect).

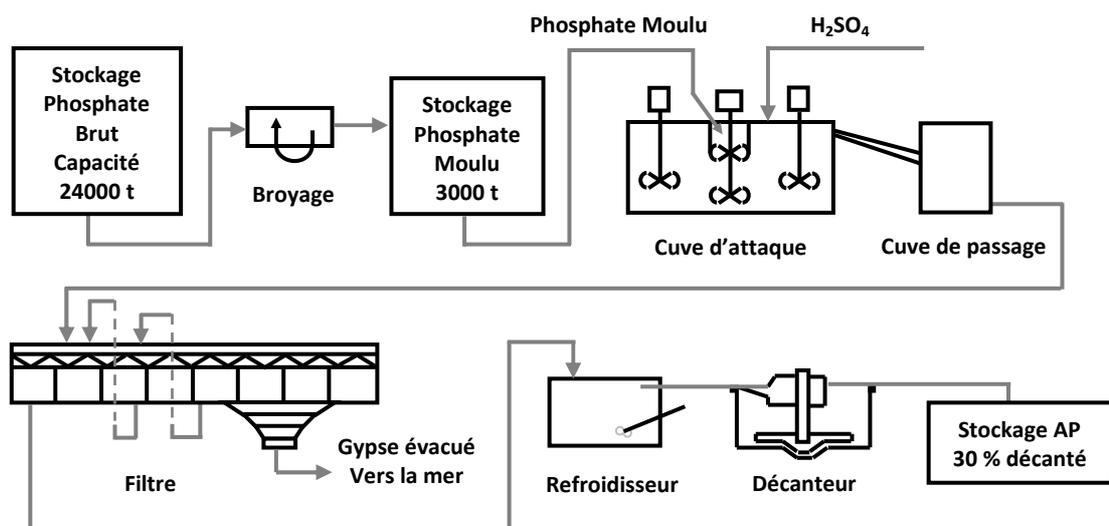


Figure I.5: Procédé de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide.

### **I.8. Les phosphates et l'environnement. [3]**

Les phosphates naturels contiennent des cations métalliques qui peuvent être valorisés en tant que sous-produits (U, TR, V, Ti...) ou qu'il convient d'éliminer parce qu'ils constituent un danger pour l'environnement (U, Cd, Mo, Se, As...) par suite de l'utilisation des engrais phosphatés.

Un autre problème environnemental est que les terrils de phosphogypse découlant de la production industrielle d'engrais contiennent des éléments radioactifs. Pour cela des études de valorisation et de dépollution des phosphates ont été effectuées, dans le but de récupérer certains éléments, tel que l'uranium, ou d'éliminer certains éléments toxiques ou nuisibles tels que le cadmium et les métaux lourds.

### **I.9. Conclusion.**

Le phosphore est un élément indispensable à notre vie Il est obtenu après traitement des minerais contenant du phosphore issu de l'exploitation des gisements de phosphate. Les phosphates obtenus sont utilisés dans différents domaines comme l'agriculture, l'industrie, l'agroalimentaire et le domaine médical.

Face aux demandes de production et de consommation, sans cesse élevées des produits phosphatés qui se répartissent actuellement vers différents secteurs (les engrais : 80%, les détergents : 12%, les aliments pour animaux : 5%, et les applications spéciales 3%), l'exploitation et la recherche de gisements de phosphate ne cesse de croître. La technologie utilisée diffère en fonction de la nature des gisements.

Dans le chapitre suivant, on va présenter quelques gisements de certains producteurs ainsi que des méthodes de traitement des minerais de phosphate.

# CHAPITRE II

**Technologie de traitement  
du  
Minerai de phosphate dans le monde.**

## II.1. Introduction.

Le minerai de phosphate extrait des gisements, n'est pas un produit marchand, il doit passer par un ensemble de procédés de traitement physiques et chimiques.

En fonction des caractéristiques minéralogiques et chimiques du minerai, ce dernier peut subir quelques opérations simples ou passer par des procédés d'enrichissements complexes, afin d'éliminer un certain nombre d'impuretés et d'augmenter sa concentration en phosphate (teneur en  $P_2O_5$ ), pour devenir un produit commercialisable et utilisable dans des secteurs appropriés.

Les méthodes de traitement ou d'enrichissement appliquées, sont multiples et donnent des résultats souvent très différents.

Dans ce chapitre, est présenté un aperçu sur les procédés de valorisation des phosphates, mais dans un premier temps, nous présentons un inventaire des ressources minières en phosphates dans le monde, en mettant l'accent sur la production, la consommation et les réserves.

## II.2. Production mondiale du phosphate. [7]

Dans les années 80, la productivité agricole a connu une stagnation dans le monde occidental due à des questions environnementales posées par l'utilisation massive des engrais. D'un autre côté, plusieurs pays dont l'économie est basée sur l'agriculture et avec une démographie qui continue d'augmenter, considèrent leurs rendements et production agricole en nette augmentation ce qui exige une forte demande en engrais, alors que les pays occidentaux réduisent la leur.

Par suite, les données de consommation se sont inversées entre ces deux mondes, car un transfert important de phosphates a eu lieu entre les pays riches vers les pays moins riches ce qui a stabilisé la demande mondiale en phosphates.

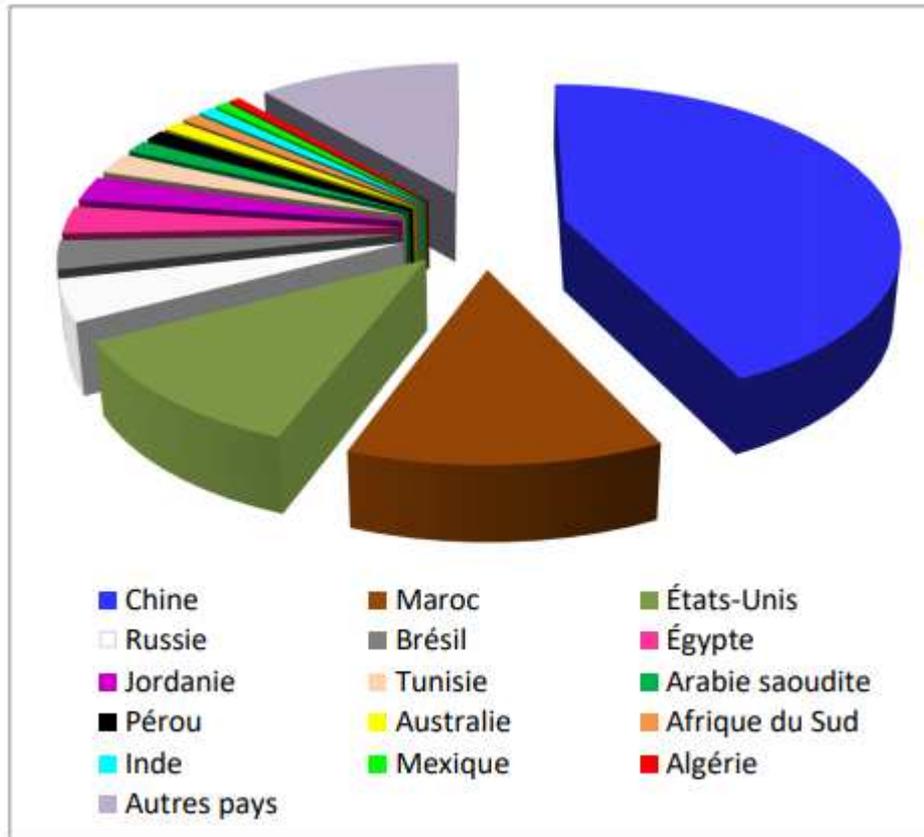
Le tableau II.1 et la figure II.1, montrent la production mondiale de phosphate en 2015, année pour laquelle des données sûres sont disponibles.

Les quatre principaux producteurs sont: Etats-Unis, Chine, Maroc, et Fédération de Russie produisent plus de 75 pour cent du total mondial.

La production mondiale de phosphate naturel a augmenté durant la période de 2010 à 2011 de 181 millions de tonnes à 198 Mt et a atteint vers les 210 Mt en 2012 et environ 257 Mt en 2017.

**Tableau II.1: Production mondiale de Phosphate naturel en 2015.**  
( USGS; United States Geological Survey.)

| <b>Pays</b>     | <b>Production<br/>x(1000 tonne)</b> | <b>Part mondiale<br/>(%)</b> |
|-----------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Chine           | 100 000                             | 45,45                        |
| États-Unis      | 27 100                              | 12,31                        |
| Maroc           | 30 000                              | 13,63                        |
| Russie          | 10 000                              | 4,45                         |
| Jordanie        | 6 000                               | 2,72                         |
| Brésil          | 6 750                               | 3,06                         |
| Tunisie         | 5 000                               | 2,27                         |
| Égypte          | 6 500                               | 2,95                         |
| Syrie           | 1 000                               | 0,46                         |
| Australie       | 2 600                               | 1,18                         |
| Pérou           | 2 600                               | 1,18                         |
| Afrique du Sud  | 2 200                               | 1,00                         |
| Arabie saoudite | 3 000                               | 1,4                          |
| Inde            | 2 100                               | 0,98                         |
| Mexique         | 1 700                               | 0,78                         |
| <b>Algérie</b>  | 1 500                               | 0,70                         |
| Togo            | 1 200                               | 0,56                         |
| Sénégal         | 700                                 | 0,32                         |
| Irak            | 250                                 | 0,12                         |
| Autres pays     | 9 800                               | 4,57                         |
| <b>Total</b>    | <b>220 000</b>                      | <b>100</b>                   |



**Figure II.1: Représentation graphique des Parts mondiales des pays producteurs du phosphate.**

Les grands gisements du phosphate au monde se trouvent dans les continents suivants: [8]

- a. **Les gisements d'Europe:** Le gisement le plus important est celui de la péninsule de Kola (Russie) d'une production journalière de 20 000 tonnes.
- b. **Les gisements d'Amérique:** Les états Unis d'Amérique, avec les gisements de la Floride et de la Caroline du Nord. Ils produisent 150 000 tonnes/an de phosphate.
- c. **Les gisements d'Asie:** Les principaux producteurs sont : la Jordanie, le Vietnam et la Chine.
- d. **Les gisements d'Afrique:**
  - **L'Afrique du sud:** Principalement le dépôt phosphaté de la baie de Saldanha.
  - **Le Sénégal:** Avec les gisements de Taïba et de Thiès dont les réserves sont estimées à plus de 500 000 tonnes.
  - **L'Égypte:** Produit des phosphates tricalciques dont la teneur en  $P_2O_5$  varie de 22% à 25%.

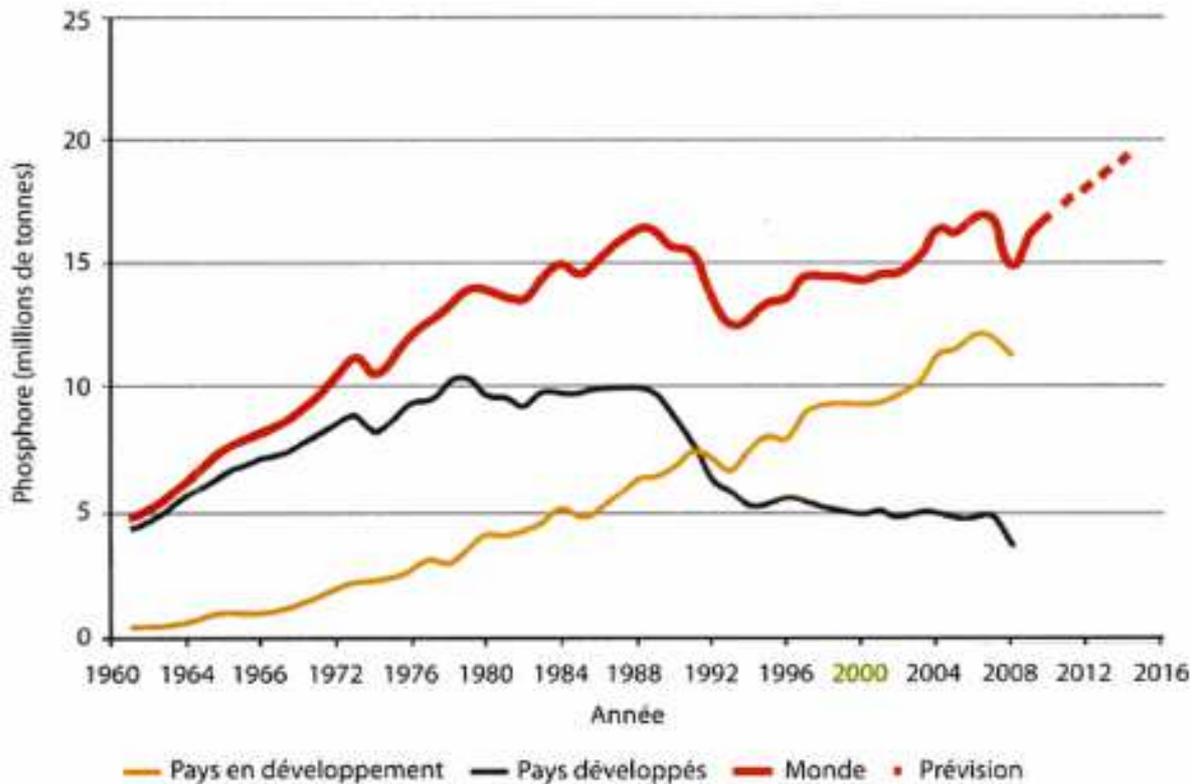
- **La Tunisie:** Le groupe de mine de Gafsa exploitait régulièrement 1 million de tonnes par an. La Tunisie était en effet le premier exportateur mondial de phosphate pendant de nombreuses années et c'est en 1930 qu'elle atteignait son record de production. Les phosphates tunisiens sont moins riches 25 à 27%  $P_2O_5$  que ceux du Maroc, par contre leur solubilité critique est meilleure d'où une utilisation directe en agriculture.
- **Le Maroc:** Le sous-sol du Maroc recèle les plus grands et les plus riches gisements du monde. Les réserves sont estimées à 75 % des ressources mondiales et la quasi-totalité de ces réserves est localisée dans le centre du pays. La capacité pratique de production des mines avoisine actuellement 30 millions de tonnes de phosphate marchand qui se répartissent ainsi: 18 millions pour Khouribga, 10 millions pour Benguérir et Youssoufia et 2 millions pour Boucraa.
- **L'Algérie:** Les gisements de phosphate en Algérie sont exploités depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. C'est la mine de M'Zaïta près de Sétif qui fut la première ouverte en 1889, son exploitation durant de nombreuses années avec une production de 400 000 à 800 000 tonnes/an, a conduit à son épuisement. Djebel-Onk, situé à environ 100 Km de Tébessa, près de la frontière tunisienne, présente une capacité de réserves d'environ deux milliards de tonnes titrant 53 à 61 % en TPL.

### II.3. Consommation du phosphate.

Plus de 90% de la production mondiale du phosphate est utilisée dans l'agriculture sous forme des produits additifs et alimentaires, mais surtout comme engrais phosphatés. La consommation du phosphate augmente avec une démographie mondiale galopante et une demande alimentaire qui augmente aussi. D'une manière générale, La consommation du phosphate accroît suivant la production alimentaire mondiale qui ne cesse d'augmenter.

La consommation mondiale du phosphate naturel a connu plusieurs baisses dans le passé, une diminution de 1,66 million de tonnes de  $P_2O_5$  à 0,57 million de tonnes. Il faut noter qu'il est difficile de donner la valeur exacte de la consommation. Cette dernière est inférieure à 2 millions de tonnes de produit par an. [9]

La figure II.2, montre la variation de la consommation mondiale d'engrais phosphatés jusqu'à l'année 2010.



**Figure II.2: Consommation mondiale d'engrais phosphatés. [10]**

#### II.4. Réserves mondiales du phosphate. [7]

Les réserves de phosphate ont été stables ou en expansion, même rapidement à certains moments, malgré une production continue et sans cesse croissante. L'offre future de la roche phosphatée dépend à la fois de la taille des réserves disponibles de la roche de phosphate et des projets d'exploration qui peuvent découvrir de nouvelles réserves.

Jusqu'en 2010 l'Institut d'études géologiques des États-Unis (USGS) a fonctionné comme la principale source de projections sur les réserves et les ressources de phosphate.

En 2012 l'USGS a estimé les réserves mondiales de phosphate à 71 milliards de tonnes.

En 2016 par l'USGS a publié un rapport mentionnant que les réserves mondiales de roches phosphatées sont évalué à environ 69 milliards de tonnes.

En 2017 l'USGS a estimé que les réserves mondiales de roches phosphatées économiquement extractibles étaient 68 milliards de tonnes, tandis que la production minière globale en 2016 était de 0,261 milliards de tonnes.

Les pays ayant les plus grandes réserves de roches phosphatées commerciales (en milliards de tonnes) sont présentés sur le tableau suivant:

**Tableau II.2: Les réserves mondiales de phosphate selon l'(USGS) en 2015.**

| Pays           | Réserve mondiale<br>x (1000Tonne) |
|----------------|-----------------------------------|
| Maroc          | 50 000 000                        |
| Chine          | 3 700 000                         |
| Algérie        | 2 200 000                         |
| Syrie          | 1 800 000                         |
| Afrique du Sud | 1 500 000                         |
| Jordanie       | 1 500 000                         |
| États-Unis     | 1 400 000                         |
| Russie         | 1 300 000                         |
| Pérou          | 820 000                           |
| Australie      | 490 000                           |
| Autres pays    | 2 020 000                         |
| Totale         | 67 000 000                        |

La carte, présentée sur la Figure II.3 est réalisée par le département d'études des Etats Unis en janvier 2016, montre les réserves des différents producteurs du phosphate sachant que les réserves mondiales, selon l'USGS, est estimé à 69 milliards de tonnes.

**Figure II.3 : Carte des réserves mondiales des phosphates en 2016.**

## II.5. Traitement du minerai de phosphate.

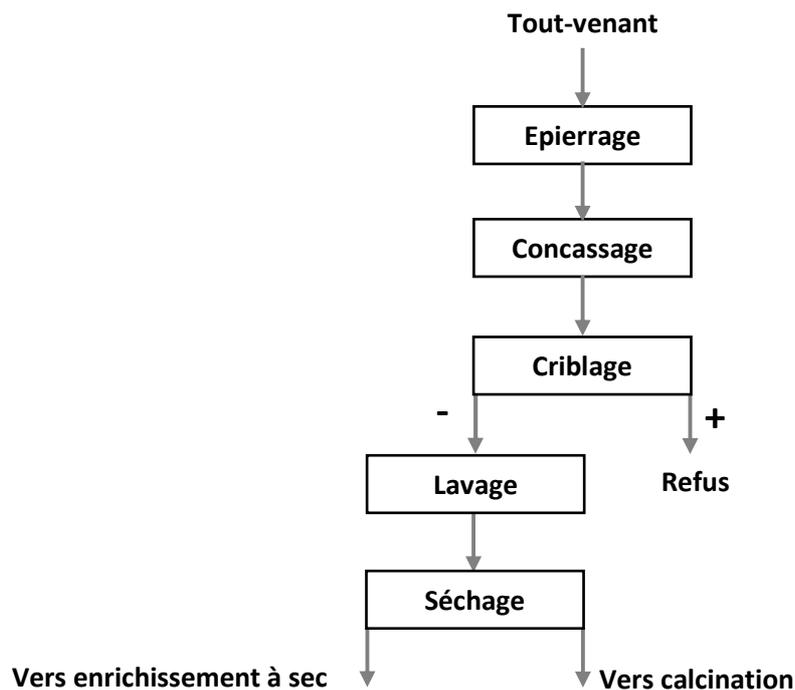
Le traitement ou l'enrichissement des minerais de phosphate, permet d'augmenter leur teneur en  $P_2O_5$ , par élimination ou réduction des minéraux de la gangue. Il est effectué par des opérations simples (réduction granulométrique, attrition, simple séchage ...) et parfois, par d'autres procédés d'enrichissement différents et plus complexes.

Parmi les différents procédés de traitement, on distingue:

### II.5.1. Schéma de traitement du phosphate de Khouribga (Maroc).

Les principales opérations de traitement, comme présenté sur la Figure II.4, sont:

- Epierrage ;
- Concassage ;
- Criblage ;
- Lavage ;
- Séchage.



- **Figure II.4: Schéma de traitement du phosphate de Khouribga (Maroc).**

Après son extraction, le phosphate épierré est stocké avant d'être repris pour alimenter les usines de traitement. En fonction de sa teneur en BPL (Bone Phosphate of Lime), le minerai est classé en quatre catégories :

- Le phosphate haute teneur (HT)
- Le phosphate moyenne teneur (MT)
- Le phosphate basse teneur (BT)
- Le phosphate très basse teneur (TBT)

Les phosphates HT et MT ont des teneurs en BPL égal à 68% et sont considérés comme des produits marchands sans enrichissement, par contre les phosphates BT et TBT doivent subir un enrichissement avant leur utilisation dans la fabrication des qualités marchandes. Ces derniers peuvent subir différents modes de traitements, à savoir :

- Le lavage: Il permet l'enrichissement du phosphate de basse teneur (BT) par lavage à l'eau.
- L'enrichissement à sec: Il vise le même objectif que le lavage, mais sans utilisation d'eau, il s'agit d'un traitement pneumatique sur le phosphate séché.
- La flottation: Elle permet l'enrichissement du phosphate de très basse teneur (TBT).
- La calcination: Elle élimine les matières organiques contenues dans les phosphates HT ou BT.
- Le séchage: Il permet de réduire l'humidité du phosphate à 2% de tous les produits (HT, MT, BT enrichie et TBT enrichie).

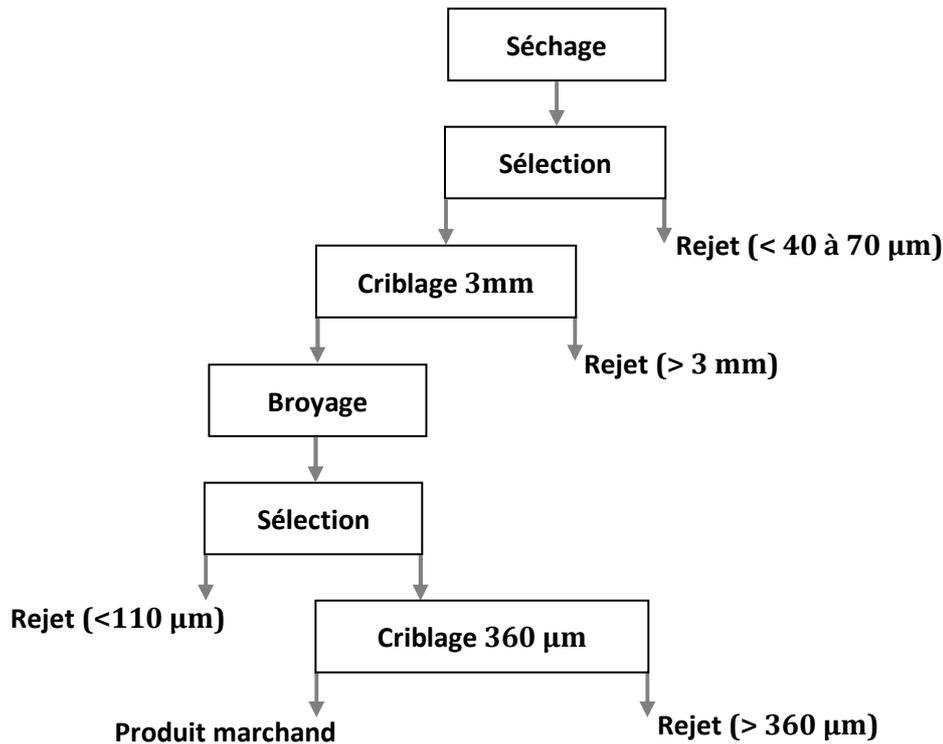
### **II.5.2. Schéma de traitement à sec de Khouribga (Maroc).**

Le schéma (Figure II.5) de traitement à sec de Khouribga comprend :

- La sélection.
- Le criblage 3mm.
- Le broyage 1 mm.
- La sélection.
- Le criblage 360  $\mu\text{m}$ .

Le minerai carbonaté brut a une teneur très variable comprise entre 57 et 68 % de TPL. C'est un minerai qui est principalement caractérisé par une forte teneur en  $\text{CO}_2$  (9 à 12 %).

A partir d'un tout venant titrant 60 à 68 % de TPL, le traitement à sec consiste à obtenir un produit de 70 à 72 % de TPL, avec un rendement poids de 60 à 70 %.



**Figure II.5: Schéma de traitement à sec de Khouribga (Maroc).**

### II.5.3. Schéma de traitement du phosphate de Youssoufia (Maroc). [11,12]

Il existe trois procédés de traitement du phosphate :

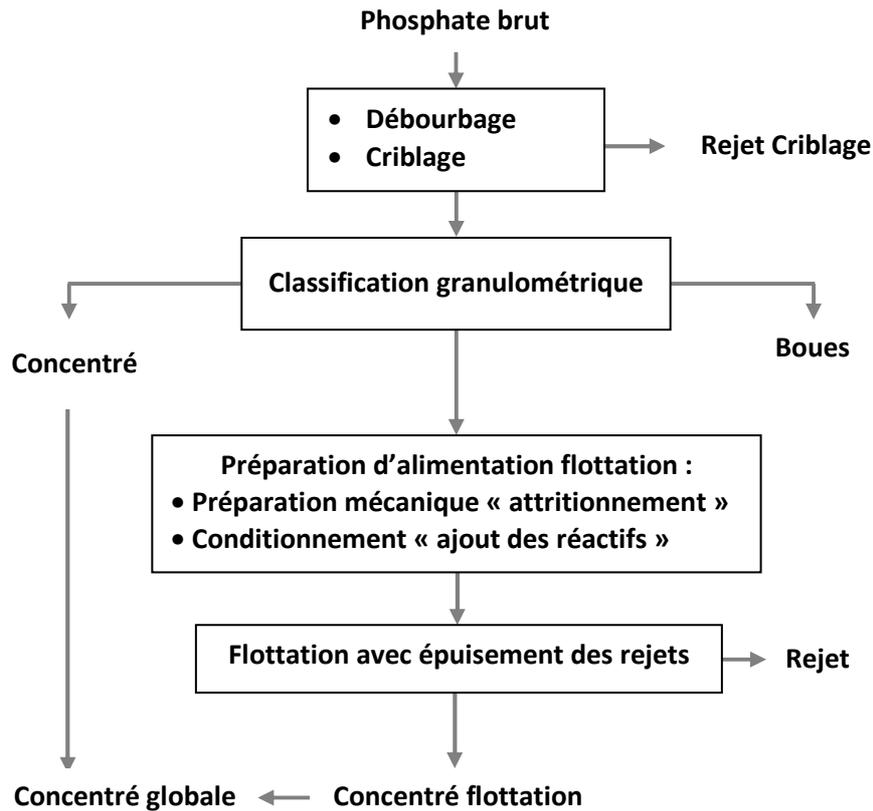
- Calcination
- Séchage
- Lavage et flottation

Le procédé de traitement de phosphate à basse teneur par le lavage et la flottation est présenté par la figure II.6.

Le traitement suit les étapes suivantes :

- Elimination par criblage humide de la tranche supérieure à 3,150 mm,
- Elimination par hydro classification des tranches inférieures à 40  $\mu\text{m}$ ,
- Elimination par flottation des silicates et carbonates contenues dans les tranches [40,160  $\mu\text{m}$ /180  $\mu\text{m}$ ].

Les opérations utilisées sont: le débouage, le criblage, l'hydro classification, l'attrition, le conditionnement et la flottation.



**Figure II.6: Schéma de traitement du phosphate par lavage et flottation de l'usine de Youssoufia (Maroc).**

L'usine d'enrichissement est constituée de:

- A.** Trois lignes de lavage constituées d'un débourbeur, crible, hydro-cyclones (classificateur, épaisseur), bacs de récupération et des convoyeurs séparateurs.
- B.** Trois lignes de flottation constituées des bacs de récupération, hydro-cyclones (classificateur, épaisseur), attritionneurs, cellules de flottation, bac de stockage et des convoyeurs séparateurs.

Les opérations de lavage et de flottation consistent essentiellement à isoler, par coupures granulométriques:

- La fraction de grande dimension « stérile » pauvre en  $P_2O_5$ .
- La fraction médiane, riche en  $P_2O_5$  et ayant les spécifications requises d'un phosphate marchand.

#### **II.5.4. Schéma de traitement du phosphate de Floride (USA). [14]**

Les principales phases d'enrichissement des phosphates de la Floride (Figure II.7) sont:

- Récupérer les pebbles par lavage, attrition, criblage;
- Elimination des schlamms de dimension moins 0.1mm ;
- Enrichissement par flottation pelliculaire avec épuisage du non flotté en cellules des particules +0.5-1mm;
- Enrichissement par flottation directe aux acides gras, suivie d'une phase de désorption des réactifs collecteurs de la surface des particules flottés, puis d'une flottation inverse aux amines en cellule conventionnelles du + 0.1 -0.5mm;
- Les concentrés sont égouttés, filtrés et séchés ;
- Stockage des rejets (schlamms et rejets de flottation) dans des zones d'épandage et suivi adéquat pour la réhabilitation du site.

La consommation de réactifs pour la flottation directe est de 400 à 800 g par tonne d'alimentation de la flottation d'un mélange de tall oil et d'acides gras, 500 à 2000 g/t de gazole, 50 à 100 g/t de soude ou ammoniac. Le temps de flottation est de 3 à 5 minutes de la pulpe à 25 % de solides conditionnée préalablement pendant 5 minutes.

La flottation cationique, pour éliminer le quartz résiduel (deuxième flottation), consomme environ 100 g/t d'un collecteur aminé. La flottation dure 5 minutes environ.

#### **II.5.5. Schéma de traitement des phosphates à gangue siliceuse. [13]**

Pour les minerais de phosphate à gangue carbonatée siliceuse, on applique le schéma de traitement combiné qui inclue les méthodes de flottation et gravitationnelles.

Employée seule, la méthode de concentration par milieu dense n'est pas d'une grande importance car elle ne permet pas d'obtenir des concentrés conditionnés avec un degré d'extraction suffisant, son avantage c'est d'extraire des rejets sans valeur et un produit intermédiaire qui exige l'enrichissement par flottation (Figure II.8).

Le schéma permet d'obtenir de hauts indices technologiques et économiques vu l'extraction de 50 % du composant utile par une méthode à bas prix. Dans ce cas 40 % seulement du produit est traité par flottation.

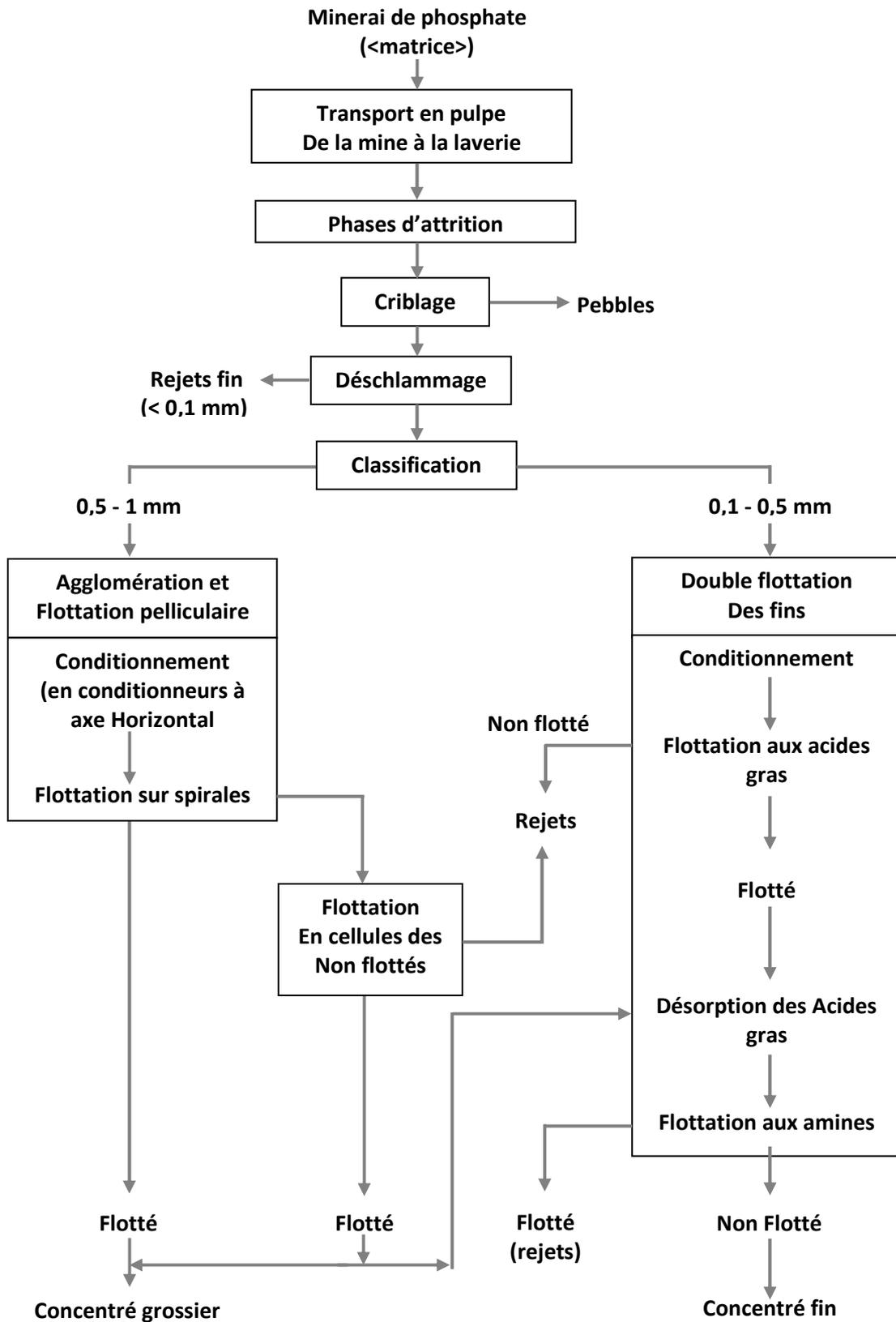


Figure II.7: Schéma de traitement de phosphate de Floride (USA).

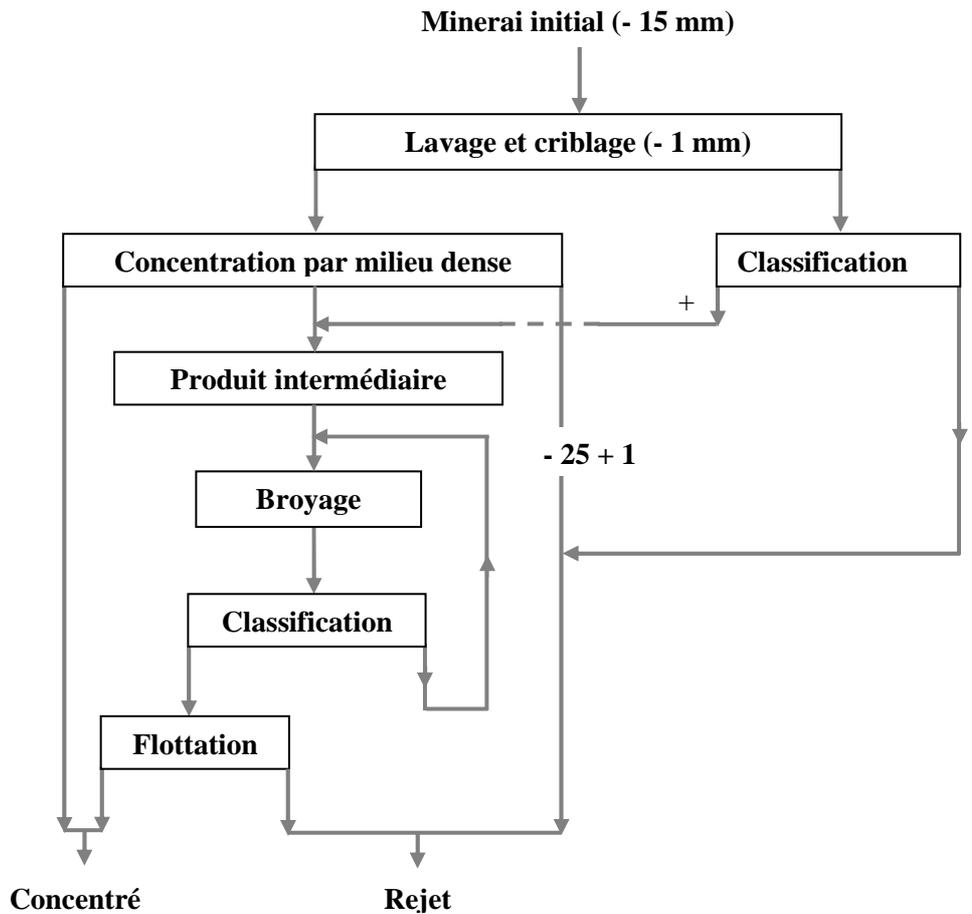


Figure II.8: Schéma de traitement des phosphates à gangue siliceuse.

#### II.5.6. Schéma d'enrichissement du minerai d'apatite de Kola (Russie). [15]

Le minerai d'apatite de Kola est une syénite néphelinique à fluorapatite. La Figure II.9 représente l'enrichissement de ce minerai. La teneur en  $P_2O$  dans le concentré obtenu est de 39 %.

Les réactifs utilisés pendant la flottation de ce minerai sont :

- Mélange de tall-oïl: environ 110 g/t distillé et brut, dérivé d'un alkylphénol (15 g/t) ou un produit de base de goudron (50 g/t) comme collecteur ;
- Silicate de sodium (45 g/t) comme dispersant et déprimant de la gangue ;
- Soude à 42 % (60 g/t) comme régulateur du milieu.

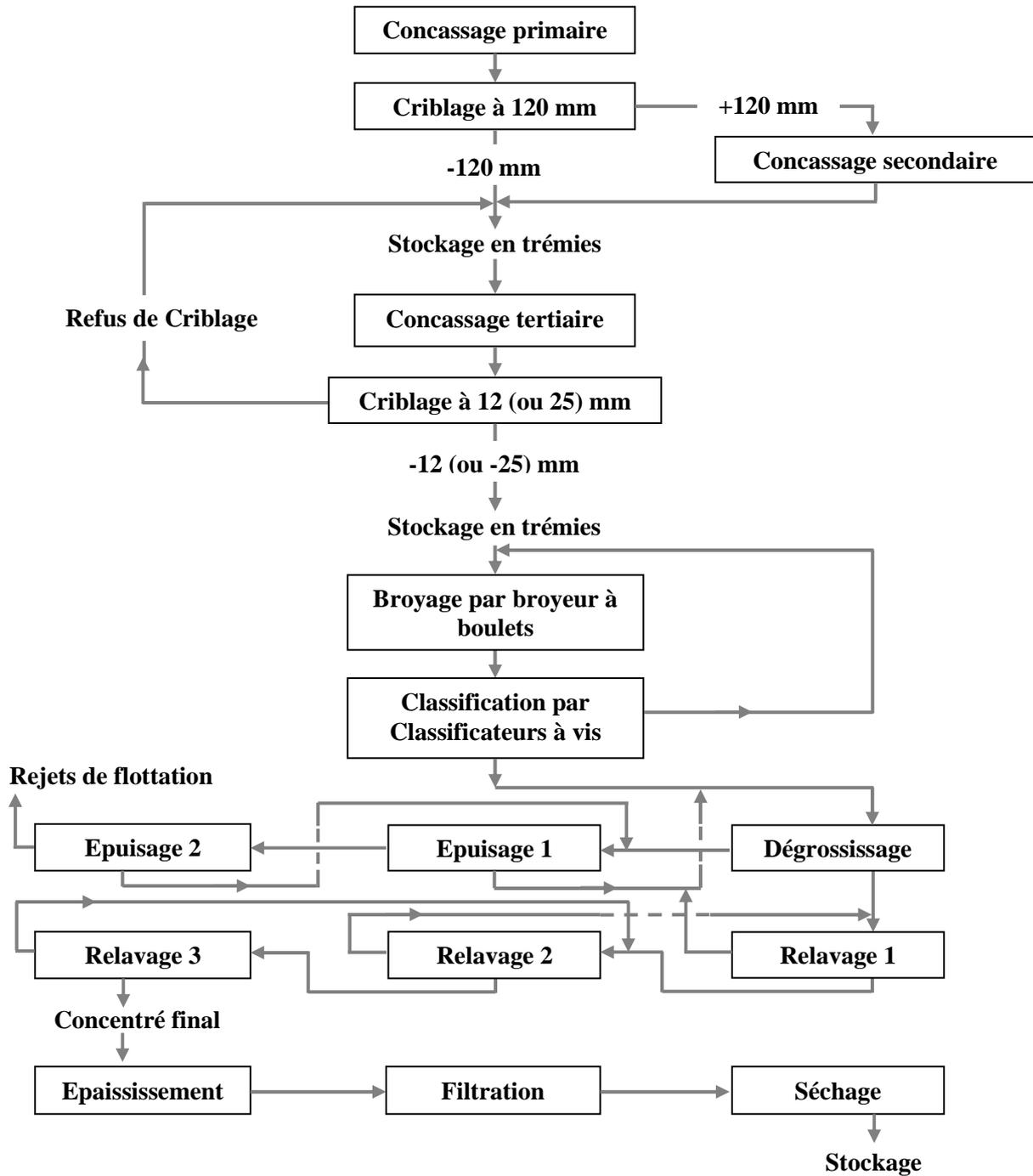


Figure II.9: Schéma d'enrichissement du minerai d'apatite de Kola (Russie).

### II.5.7. Schéma de traitement du phosphate de Taiba du Sénégal. [16]

Le minerai de phosphate de Taiba du Sénégal est une combinaison des minéraux phosphatés entourés d'argiles, il y'a aussi présence de la silice et du quartz.

Les éléments du phosphate tricalcique sont les plus dominants, leur teneur en  $P_2O_5$  est égale à 39 %.

Le minerai de phosphate de Taïba contient aussi de l'alumine et du fer et des mixtes phosphatés. Les composants non phosphatés sont essentiellement:

- La silice: en forme de silex d'une dimension supérieure à 200  $\mu\text{m}$ ;
- Le quartz : très dominant d'une dimension comprise entre 40 et 600  $\mu\text{m}$ ;
- Minéraux argileux: particulièrement de la montmorillonite avec de la kaolinite;
- La teneur en phosphate dans le minerai initial est de 24 % de  $P_2O_5$ .

Après l'élimination des gros silex, l'enrichissement a pour but la dispersion des éléments fins, leur élimination et le nettoyage par voie humide. Les particules sont soumises à une opération de flottation (Figure II.10). Cette dernière nécessite les réactifs suivants:

- Tall oil : Comme collecteur, La consommation en poids des réactifs collecteurs est de l'ordre de 5 Kg/t;
- Soude de sodium; pour la dépression du quartz.

#### **II.5.8. Schéma de traitement du phosphate D'Angico Dos Dias de Caracol du Brésil.**

[1]

Le minerai phosphaté est traité par séparateur magnétique, la distribution en  $P_2O_5$  dans la fraction non magnétique est de 60.08 %. L'attrition n'a aucun effet sur la récupération du phosphate.

Ce concentré à une teneur en  $P_2O_5$  légèrement plus importante et des teneurs en  $Fe_2O_3$  et  $Al_2O_3$  plus faibles suivant les exigences liées à la production d'acide phosphorique. L'enrichissement du minerai D'Angico représenté par la Figure II.11, se fait à sec compte tenu de l'indisponibilité d'eau dans la région où se trouve le gisement phosphaté d'Angico Dos Dias de Caracol.

D'après la recherche bibliographique, on remarque que les usines d'enrichissement, qui utilisent les procédés granulométriques et gravimétriques ou des schémas combinés pour traiter les minerais de phosphates à gangue carbonatée, n'arrivent pas à avoir des résultats satisfaisants en terme de qualité et sur le plan économique.

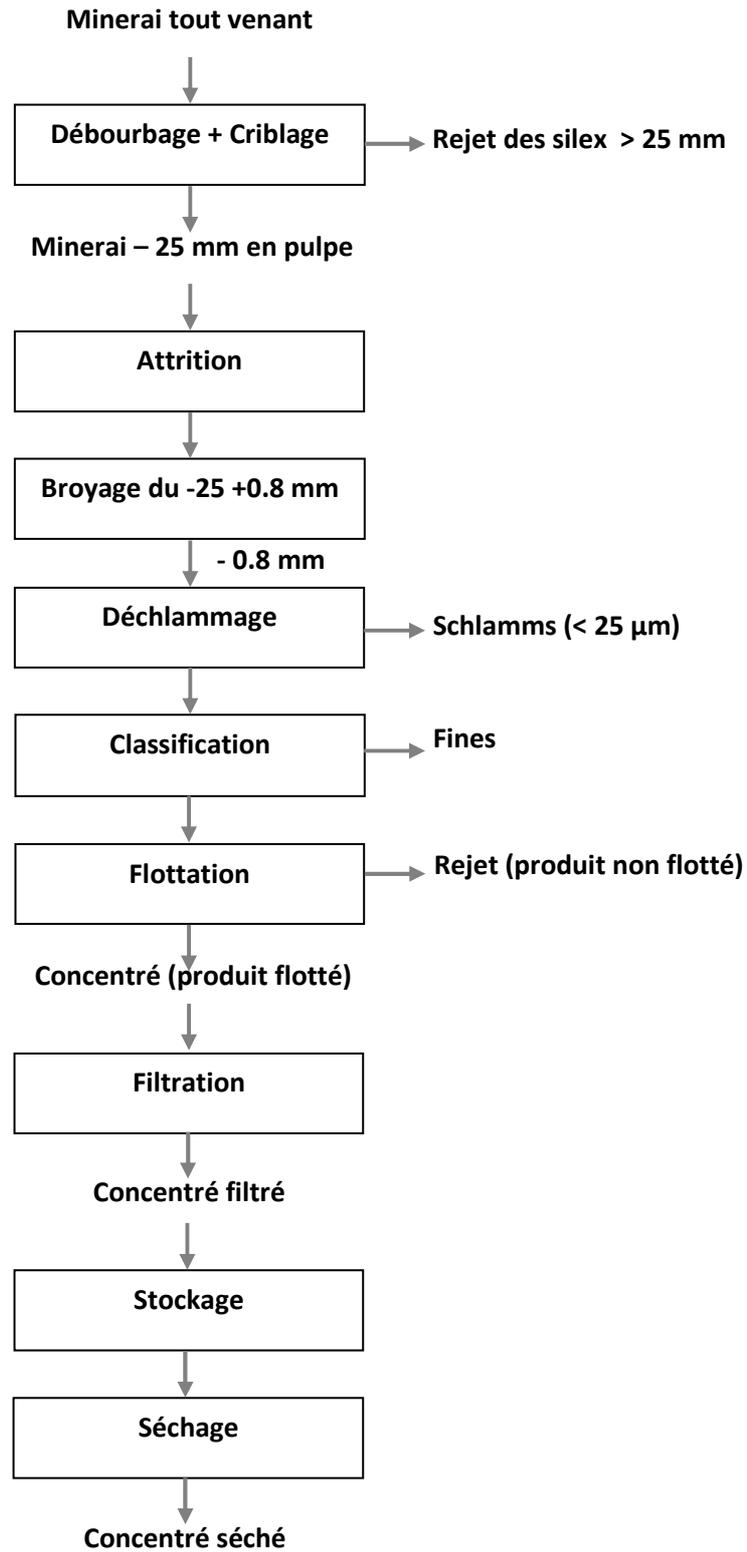
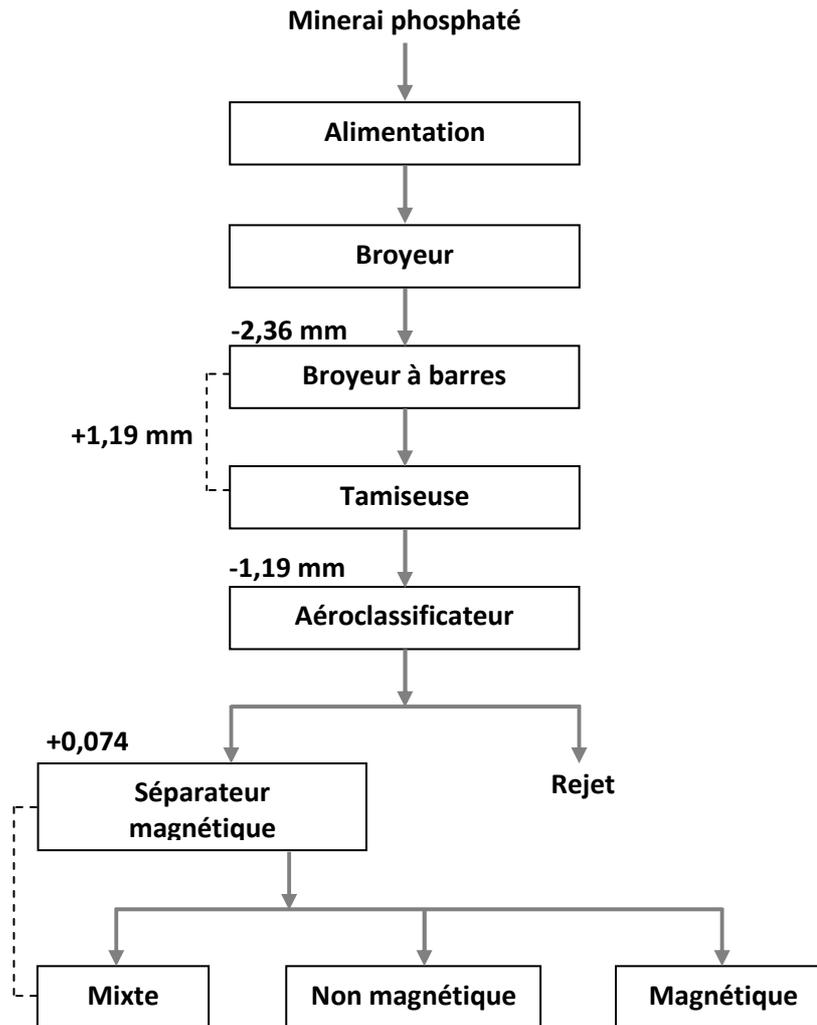


Figure II.10: Schéma de traitement du phosphate de Taiba (Sénégal).



**Figure II.11: Schéma de traitement du phosphate D'angico (Brésil).**

L'enrichissement par méthodes gravimétriques, appliquées aux minerais de phosphate, donne des concentrés d'une teneur en  $P_2O_5$  qui ne dépassent pas 22 %. L'enrichissement par table à secousses permet d'obtenir des concentrés de phosphates dont la teneur en  $P_2O_5$  ne dépasse pas 28 % et qui reste insuffisant pour la fabrication des produits chimiques.

Les grandes usines d'enrichissement traitent le minerai de phosphate par la méthode de flottation en général et en particulier la flottation inverse, par cette dernière on arrive à obtenir un concentré très riche en  $P_2O_5$  avec un faible taux de pertes.

### **II.6. Procédé de flottation. [17]**

Le procédé de flottation est très ancien puisque il a été appliqué dans l'industrie minière depuis le XIXème siècle.

Les gisements métalliques à minéralisation fine et dispersée ont rendu les méthodes d'enrichissement basées sur les propriétés massiques des minéraux difficilement applicables.

Le procédé de flottation qui est mis en application et qui se base sur les propriétés superficielles des surfaces minérales en milieu aqueux, permet de fournir des concentrés marchands à la métallurgie à partir des quantités de minerais de plus en plus importante.

Le développement de ce procédé est lié à la mise de grandes quantités, sur le marché industriel, des réactifs appelés collecteurs, qui attribuent une hydrophobicité nécessaire aux surfaces minérales. Pour faire flotter les sulfures dans un premier temps, on utilisait des acides gras naturels avec de grandes consommations. C'est vers les années 1920 – 1930, qu'on synthétisa des collecteurs de type dithiocarbonates et dithiophosphates, possédant une grande affinité pour les sulfures avec de faibles consommations. Finalement arrivèrent sur le marché d'autres collecteurs de synthèse tels que les amines, les alkylsulfonates et les alkylsulfates, permettant de flotter des oxydes et des sels. La sélectivité a nécessité des travaux scientifiques et techniques pour la compréhension des phénomènes de surface jusqu'à la découverte de réactifs nouveaux.

La flottation qui était réservée uniquement à la minéralurgie, a rapidement été appliquée à d'autres domaines de séparations industrielles. Ceci est lié à la diversification des procédés de génération des bulles et à l'apparition, sur le marché, de toute une gamme de réactifs chimiques.

Plusieurs industries utilisent actuellement la flottation comme moyen de séparation à grande échelle. La méthode de flottation, s'est développée dans d'autres applications en particulier l'industrie papetière pour le désencrage des vieux papiers, et le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et des matières en suspension.

### **II.6.1. Principe de la flottation.**

La flottation est un procédé utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue).

Le principe de la flottation tire parti de l'aptitude qu'ont certaines particules solides (ou liquides) à s'attacher à des bulles de gaz pour former des agrégats «particule-gaz» moins denses que le liquide dont elles constituent la phase dispersée et monter à la surface, où ils seront retenus dans une mousse qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage.

Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases en présence, ce qui nous amène à différents types de flottation :

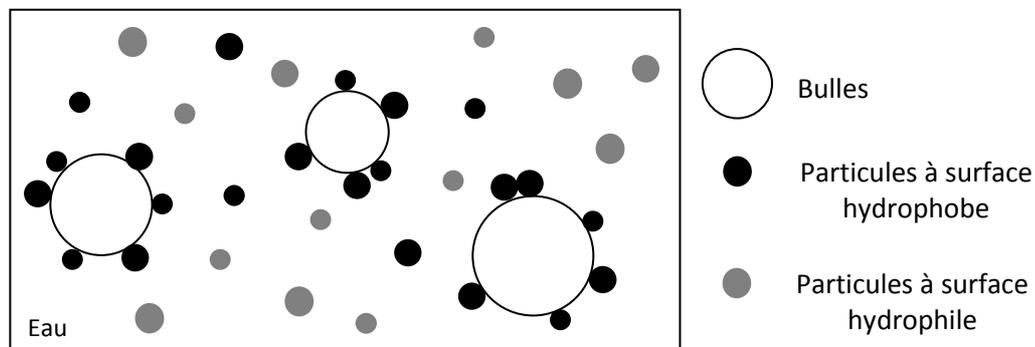
- **Flottation naturelle** : la différence de masse volumique est naturellement suffisante pour la séparation.

- **Flottation assistée** : elle consiste en une insufflation de bulles d'air au sein de la masse liquide pour améliorer la séparation des particules naturellement flottables.
- **Flottation provoquée** : dans ce cas la masse volumique de la particule est, au départ, supérieure à celle du liquide. Elle est artificiellement réduite grâce à des bulles de gaz (l'air en général). En effet certaines particules solides ou liquides peuvent s'unir à des bulles pour former des attelages " particule-bulle " moins dense que le liquide.

### II.6.2. Flottation des minerais. [17]

La flottation est une technique d'enrichissement des minerais basée sur la différence d'aptitude que présentent les corps à se laisser mouiller par l'eau. En présence de la phase liquide et de la phase gazeuse, les particules, finement dispersées, suivant leur nature et leur «mouillabilité», choisissent l'élément qui les attire plus. Cette affinité pour l'air ou pour l'eau est modifiée par des réactifs chimiques, de sorte que la séparation sélective des constituants d'un minerai (Figure II.13) peut être opérée aisément, ainsi on a:

- Particules à surface hydrophobe : ont tendance à repousser les molécules d'eau.
- Particules à surface hydrophile : ont tendance à attirer les molécules d'eau



**Figure II.12: Schéma du Principe de la flottation.**

Lors de la flottation des minerais, les particules solides sont mises en suspension par agitation dans de l'eau après qu'un broyage humide, plus ou moins poussé, ait libéré de la gangue l'espèce minérale valorisable. Ce mélange solide-eau (ou pulpe) est conditionné avec un réactif chimique appelé collecteur, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter, afin de lui conférer une plus grande affinité pour la phase gazeuse que pour la phase liquide.

L'obtention d'une action sélective du collecteur est réalisée avec des modificateurs, les déprimants et les activants, qui modifient son affinité pour certaines surfaces minérales.

La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des machines générant des bulles d'air en les dispersant. Les particules rendues hydrophobes se fixent sur la surface des bulles d'air qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe donnant ainsi une mousse appelée écume (Figure II.14) laquelle est recueillie par débordement. La taille des bulles et la durée de vie de la mousse sont réglées par l'ajout d'un moussant.



**Figure II.13: Photo de l'écume : Bulles d'airs chargés lors de la flottation.**

On peut donc définir les opérations du processus de flottation:

- Conditionnement des surfaces des solides par des modificateurs de l'adsorption du collecteur ;
- Adsorption du collecteur sur la surface d'un solide déterminé ;
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- Ascension de l'ensemble bulles-particules vers la surface de la pulpe ;
- Formation et récupération de l'écume.

#### **II.6.2.1. Machines de flottation.**

L'opération de flottation est réalisée dans différents types machines:

### II.6.2.1.1. Cellules de flottation.

La cellule de flottation (Figure II.12) est une cuve munie d'un agitateur, d'un système d'injection d'air et d'un dispositif de raclage de l'écume.

Les bulles d'air vont se fixer sur les particules dont la surface est hydrophobe. L'ensemble particule-bulle remonte à la surface de la cellule où ils vont être évacués hors de la cellule par des raclettes.

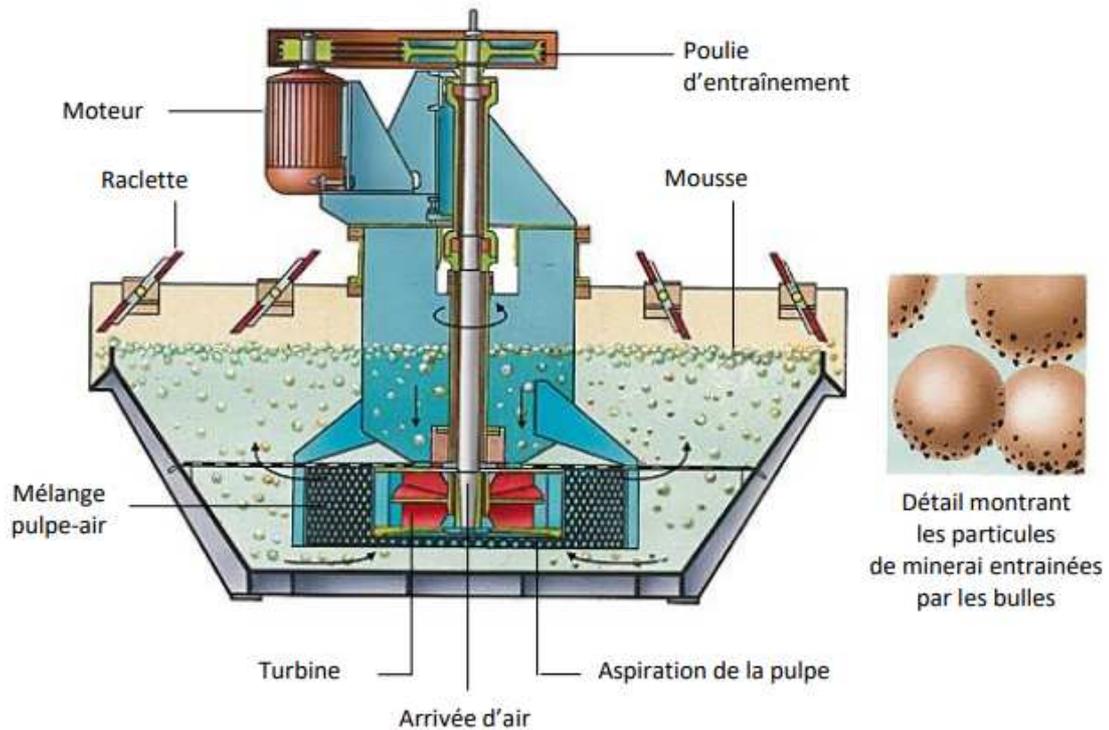


Figure II.14: Coupe d'une cellule de flottation (Larousse).

### II.6.2.1.2. Colonne de flottation.

La colonne de flottation a été découverte par Pierre Boutin et Rémi Tremblay au début des années 60 au Canada et son utilisation a été largement répandue dans les années 80. Actuellement la flottation en colonne est utilisée dans les technologies de traitement de minerais, pour effectuer la séparation du zinc, l'argent, cuivre, fer, plomb, phosphate etc.

Cet appareil a une hauteur plus grande que sa surface transversale. Il n'y a pas de partie mobile à l'intérieur de la colonne. Cette dernière (Figure II.15) est généralement constituée d'un tube de dimension variable placé verticalement. La colonne de flottation présente une zone de collection et une zone d'écume. Les deux zones sont séparées par l'interface pulpe-écume, qui détermine la longueur de chacune d'elles.

Le contenu d'air dans la zone de collection varie de 10 à 25% et il est supérieur à 60% dans la zone d'écume.

Les colonnes industrielles ont généralement une hauteur de 9 à 15 m et un diamètre de 0.5 à 3 m. La zone de collection est approximativement de 75 à 90% de la longueur totale. Un système de génération de bulles d'air est inclus à la base de la colonne et un débit d'eau de lavage est additionné au sommet pour pouvoir effectuer un nettoyage de la mousse (concentré) [18].

La pulpe est acheminée dans la colonne à l'aide de pompes, l'entrée d'air qui se trouve sous la colonne et l'agitation provoque la formation des bulles d'air et leur collision ce qui permet aux particules accrochées sur les bulles de monter dans la colonne.

Elles comportent également une zone de lavage, un système externe est mis en fonction dès que la mousse atteint le haut de la colonne. Le concentré, est récupéré dans la partie supérieure de la colonne tandis que le rejet est récupéré par le bas [19].

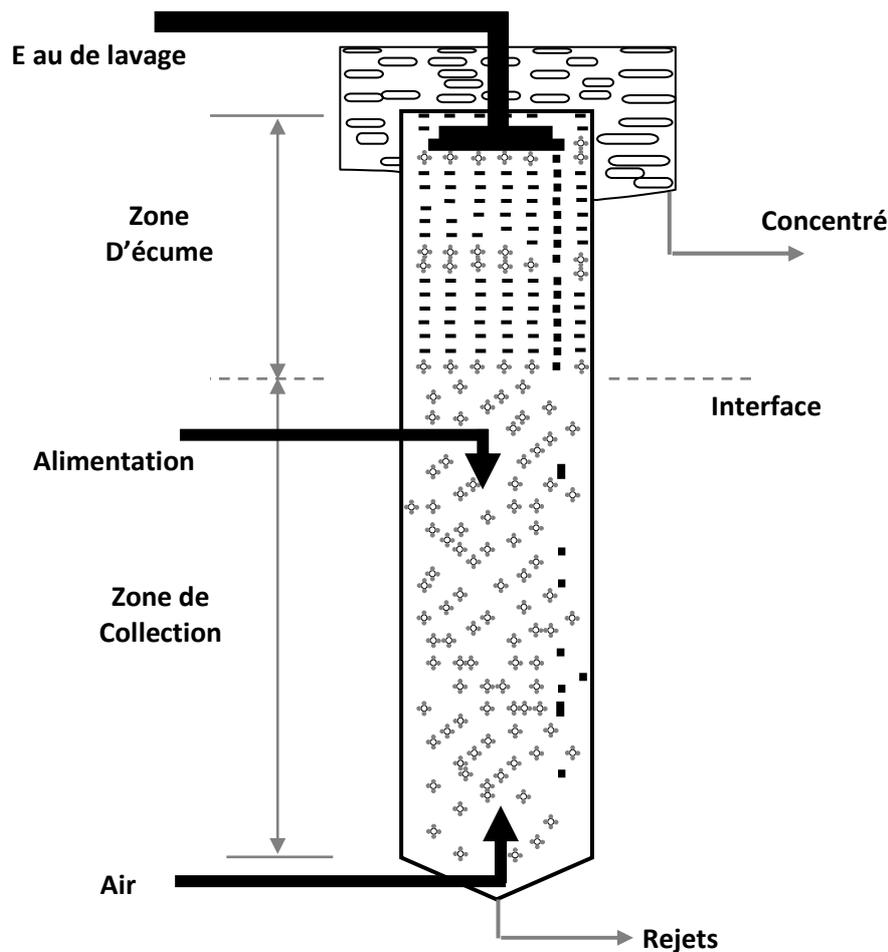


Figure II.15 : Schéma d'une colonne de flottation.

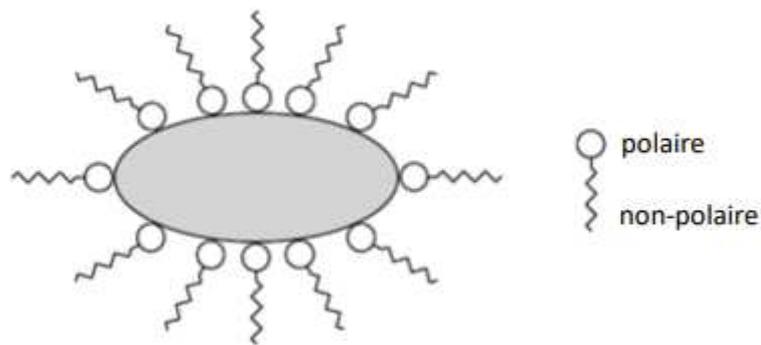
### II.6.3. Réactifs de flottation. [17, 20]

La flottation a fait un saut dans le domaine de traitement des minéraux avec la découverte des réactifs chimiques de flottation qui représentent une partie importante du coût du processus de traitement.

Selon la composition du minerai à traiter, les stratégies d'addition des réactifs peuvent être très diversifiées. La flottation fait appel à 5 types de réactifs classés suivant leurs propriétés:

#### II.6.3.1. Les collecteurs.

Les collecteurs sont adsorbés sélectivement par certaines surfaces des particules afin de les rendre hydrophobes. Ils sont généralement des composés hétéropolaires. Les collecteurs possèdent une partie polaire qui est adsorbée à la surface de la particule et une partie non polaire orientée vers l'extérieur afin d'exposer une surface hydrophobe (Figure II.16).



**Figure II.16: Mode d'action d'un collecteur.**

L'activité des collecteurs varie en fonction du pH. Ce dernier doit être ajusté en ajoutant un acide ou une base. Le pH doit avoir une valeur optimale qui dépend de la nature du minéral et du collecteur utilisé pendant la flottation.

Les collecteurs se divisent suivant leurs caractères non-ioniques ou ioniques, ces derniers peuvent être cationiques ou anioniques et sont très utilisés vu leur leur sélectivité [21].

La classification des collecteurs peut être résumée sur le schéma suivant :

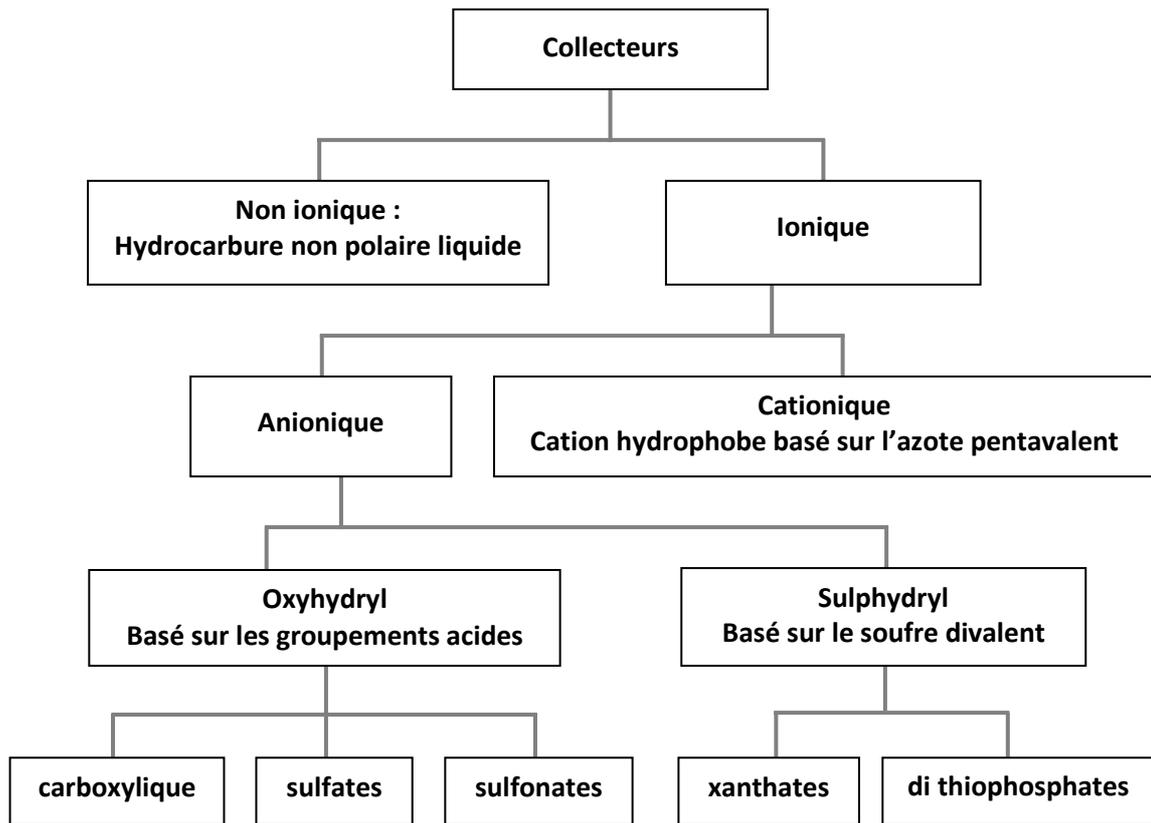


Figure II.17 : Classification des collecteurs. [22]

### II.6.3.2. Les moussants.

Le moussant est un produit chimique qui n'a pas une grande solubilité dans l'eau. L'ajout de moussant avantage la production de bulles d'air fines et les disperse et assure une écume stable qui flotte à la surface de la pulpe dans le but d'éviter le détachement des particules hydrophobes de leurs bulles. Il ne réagit pas avec la surface des particules. Les molécules des moussants possèdent une tête polaire dirigée vers l'eau et une queue non-polaire vers l'air (Figure II.18). Ils sont des agents tensioactifs hétéropolaires, organiques et sont adsorbés par les interfaces air/eau (bulle).

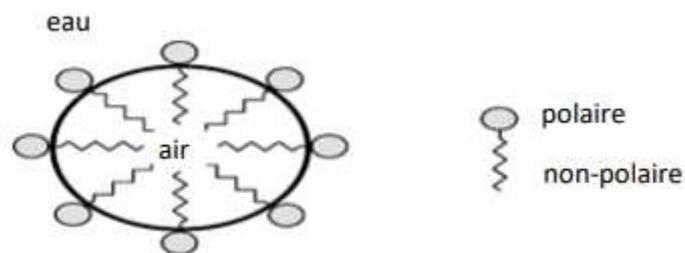


Figure II.18: Mode d'action d'un moussant.

### II.6.3.3. Les déprimants.

Les déprimants sont des composés inorganiques, ils sont utilisés pour couvrir les surfaces d'une façon sélective et les rendre plus hydrophiles. Ils sont utilisés aussi pour diminuer leur affinité pour les collecteurs et ils augmentent la sélectivité de la flottation. L'activité des déprimants varie en fonction du pH de la pulpe.

### II.6.3.4. Les activants.

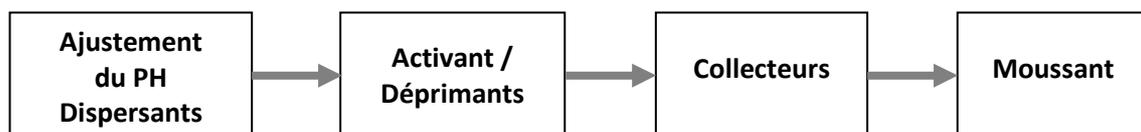
Ce sont généralement des sels solubles qui réagissent avec les surfaces pour favoriser l'adsorption du collecteur. Les activants sont utilisés lorsque les collecteurs et les moussants ne parviennent pas à accomplir une flottation adéquate. L'activité des activants varie aussi en fonction du pH du milieu.

### II.6.3.5. Les Agents modificateur du pH.

Les modificateurs ou régulateurs de pH sont des produits utilisés pour modifier les interactions des particules minérales et le collecteur. D'après le pH de la pulpe, de nouveaux composés se forment sur la surface des minéraux et activent ou diminuent l'adsorption des collecteurs.

## II.6.4. Stratégie d'ajout des réactifs

Les différents réactifs de flottation peuvent être ajoutés simultanément dans la cuve de conditionnement. Cependant L'efficacité de la flottation augmente lorsque l'ajout de chaque réactif est effectué par étapes successives en suivant un ordre bien définie comme présenté sur la figure suivante :



**Figure II.19: Ordre d'ajout des différents réactifs pour le procédé de flottation.**

Lors de l'ajout d'un réactif de flottation, le temps de conditionnement doit être assez long afin de permettre aux différentes réactions chimiques d'avoir lieu.

### II.6.5. Les conditions exigées aux réactifs de flottation

L'utilisation des différents réactifs de flottation doit respecter, en plus des normes de la protection de l'environnement, certaines conditions dont on cite :

- Sélectivité d'action (le réactif doit être sélectif) ;
- La quantité des réactifs doit être standardisé ;
- Le prix doit être économique;
- Ils doivent être stables pendant le stockage;
- Ils doivent être solubles dans l'eau ;

### II.7. Conclusion.

L'enrichissement des minerais englobe toutes les opérations qu'on applique sur les minerais de phosphate pour obtenir des concentrés qui seront commercialisés et utilisés dans différents secteurs spécifiques. La connaissance et l'étude des différentes propriétés physiques et chimiques sont la première étape avant l'enrichissement de ces minerais.

Les procédés d'enrichissement, utilisés pour le traitement du minerai de phosphates, sont :

- Enrichissement par simple séchage et par voie sèche: Utilisés pour les minerais de phosphate riche en  $P_2O_5$  c'est un traitement qui permet l'élimination de l'eau et aussi la dissociation des carbonates, l'inconvénient de ce procédé est l'utilisation de plusieurs opérations d'ou la consommation de l'énergie;
- Enrichissement par voie humide: Utilisé pour la réduction du taux des silicates et l'élimination des argiles qui se trouvent dans les phosphates. La libération des minéraux se fait par une mise en pulpe, ce traitement ne permet pas d'obtenir des concentrés de bonne qualité à partir des minerai pauvres;
- Enrichissement par calcination: C'est un procédé thermique, il détruit les matières organiques et dissocie les carbonates. L'utilisation des fours pour ce genre de traitement exige une très grande consommation de l'énergie.
- Enrichissement par flottation: C'est une méthode qui est utilisée pour tous les types de minerais, permet de séparer les minerais pauvres et d'obtenir des concentrés très riches sur le plan qualité et sur le plan économique, c'est un procédé qui n'est pas couteux.

# CHAPITRE III

**Caractéristiques des gisements  
De Djebel-Onk  
Et schéma de traitement actuel**

### III.1. Introduction.

La région de Tébessa représente un district minier, car elle renferme un grand nombre des gisements métalliques et de substances utiles.

Parmi ces substances, on cite les phosphates naturels, ils se concentrent au sud de Tébessa en particulier, du bassin minier du Djebel-Onk dont les réserves peuvent atteindre deux milliards de tonnes

La formation du Djebel-Onk constitue le plus important gisement de phosphates Algérien, tant par ses réserves que par sa facilité d'accès et d'exploitation.

Dans ce chapitre, on aborde les principales caractéristiques des gisements de Djebel-Onk, ainsi qu'une synthèse des différentes méthodes de traitement actuel du phosphate au niveau du complexe minier du Djebel-Onk.

### III.2. Description de la zone d'étude.

#### III.2.1. Historique. [23]

Il y a lieu de rappeler que l'histoire de l'Algérie avec les phosphates remonte à loin, notamment avec les gisements de Tébessa. Les dates les plus importantes de cet historique sont les suivantes :

- en **1873**, Les phosphates Algériens ont été découverts par PH.THOMAS.
- Durant la période **1907 à 1908**, L. JOLEAU a découvert le gisement du Djebel-Onk avec la mise en évidence de deux couches phosphatées dans un ravin de l'Oued de Djemi-Djema au Sud du Djebel-Onk.,
- En **1912**, M.D. Dussert a présenté les premières informations sur les gisements phosphatés algériens avec des coupes lithologiques détaillées des gîtes de la zone de Djebel-Onk.
- En **1930** La Compagnie des Phosphates de Constantine a débuté les travaux prospection systématique et avait confirmé l'existence des réserves considérables, ce qui a donné naissance à la Société de Djebel-Onk (S.D.O) en **1936**.
- En **1948**, Flandrin contribua à ajouter des nouvelles plus détaillées sur le gisement de Djebel-Onk.
- En **1951**, Visse a étudié les phosphates du Djebel-Onk et a calculé les réserves. Selon ses calculs, les réserves étaient de 600 millions de tonnes ; dont 110 millions de tonnes appartenant à l'anticlinale de Djemi-Djema. Il a établi la carte géologique aux 1/10000 ainsi que les coupes géologiques de la région.

- En **1960**, des campagnes de prospection géophysique et radiométrique ont été faites. Durant cette même année, le projet d'exploitation des phosphates devenait prioritaire.
- De **1961** à **1963**, des essais de prospections radio métriques aéroportées sont effectués au-dessus du gisement de Djebel-Onk.
- En **1963**, des études géologiques et minières précédant l'exploitation du gisement de Djemi-Djema sont réalisées par la société SERMI. [24]
- De **1971** à **1974**, les travaux de recherche et de prospection sur les phosphates dans l'Est de l'Algérie qui ont été relancé par la SONAREM (Société nationale des recherches géologiques et minières), sont suivis par une campagne de prospection et d'évaluation du district minier du Djebel-Onk.
- De **1985** à **1987**, l'EN.FERPHOS (Entreprise nationale du fer et du phosphate) a confié à l'EREM (Études et Réalisation d'Ensembles Mécaniques) des travaux de recherche et d'évaluation des ressources en phosphate de tous les gisements potentiels de la région du Djebel-Onk, notamment le gisement de Kef-Essenoun qui a été reconnu en détail par l'EREM au cours de l'année **1986**, grâce à 32 sondages carottés.
- En novembre **1989** l'EN.FERPHOS fait connaître son cahier des charges pour des études de développement du complexe minier du Djebel-Onk.
- En avril **1992**, signature du contrat entre l'EN-FERPHOS et le consultant BRGM/SOFREMINES concernant le rassemblement des éléments techniques et économiques permettant d'arrêter un projet de développement de l'exploitation des gisements de phosphates du Djebel-Onk.
- En **1993**, BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) a fourni un rapport d'expertise géologique de tous les gisements du Djebel-Onk. [25]
- En **2003**, début d'exploitation d'un nouveau gisement qui est Kef-Essenoune.
- FERPHOS group achève l'année **2006**, avec une production de plus d'un million cinq cent mille (1 500 000) tonnes de phosphate. Ce record de production et d'exploration n'a jamais été égalé dans l'histoire du phosphate en Algérie.

### III.2.2. Situation géographique. [25]

Les gisements du Djebel-Onk, sont situés dans la partie orientale des monts de Némamcha appartenant à l'Atlas saharien, ils se trouvent à 80 Km au sud de Tébessa et à 20 Km de la frontière Algéro–Tunisienne (Figure III.1).



Ce bassin minier renferme plusieurs indices et quatre gisements (Figure III.2), les plus importants sont:

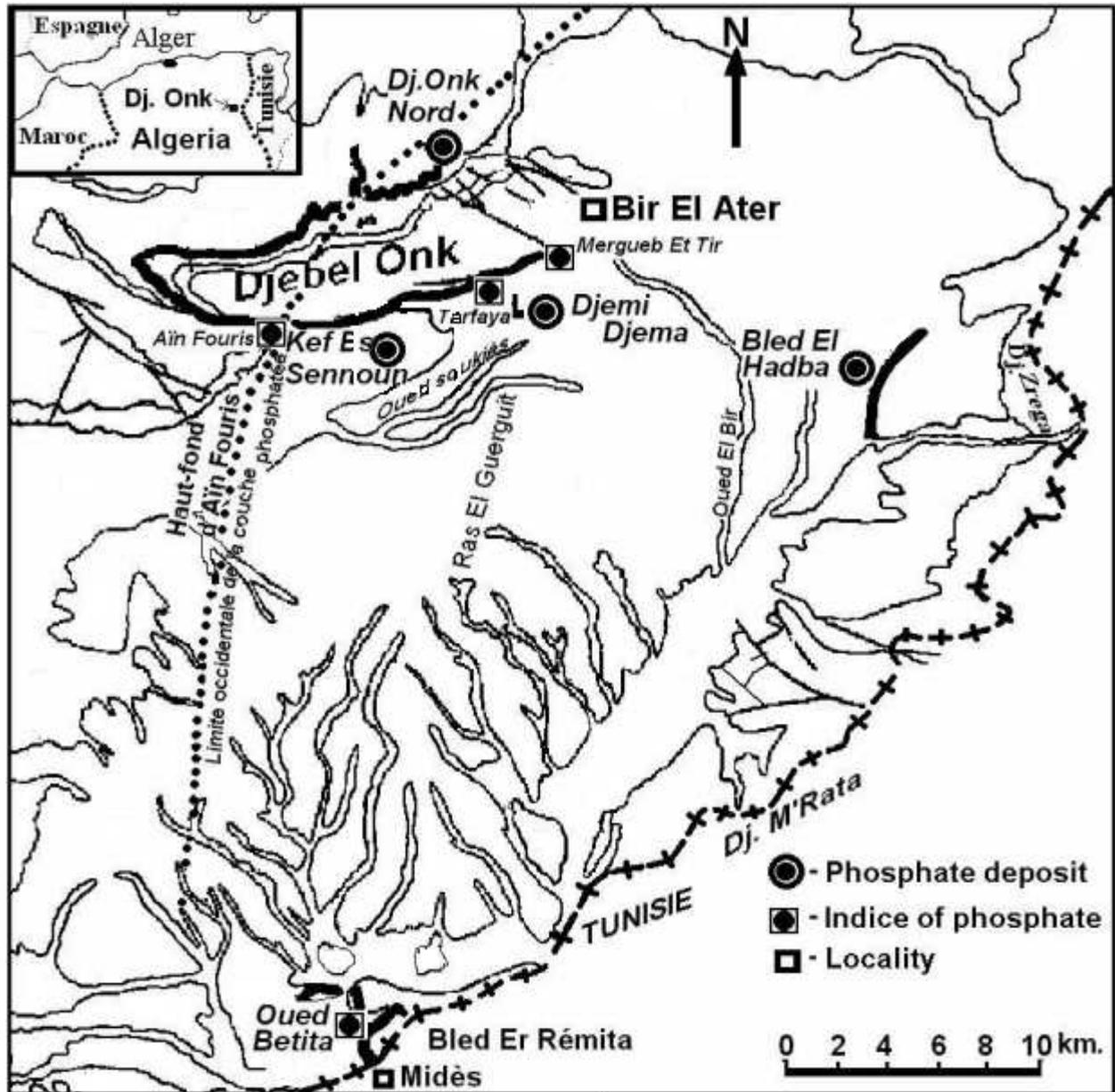


Figure III.2: Carte de situation géographique des gisements de phosphates de la région de Djebel Onk.[27]

- Gisement de **Djemi-Djema**: Il est situé à 5 Km au sud-ouest de la ville de Bir El Ater sur la frontière Algéro-Tunisienne.
- Gisement de **Djebel-Onk Nord**: Situé à 14 Km du gisement de Djemi-Djema. Il se trouve sur la bordure Ouest du bassin phosphate du Djebel-Onk. Il ne présente pas des

caractéristiques aussi régulières et favorables que celle des gisements de Djemi-Djema et Kef-Essnoun.

- Gisement de **Bled Hadba**: Il se trouve à l'extrémité orientale de l'Atlas Saharien qui est représenté par les monts de Tébessa au Nord et ceux des Nementcha et de Negrine au Sud. Il est situé à environ 100 Km au Sud de la ville de Tébessa, sur la route qui relie Tébessa à El Oued, à 14 Km au Sud-Est des gisements Sud de Djebel-Onk et à 6 Km de la frontière Algéro-Tunisienne.
- Gisement de **Kef-Essennoun** : Il est situé à environ 2 Km à l'Ouest du gisement de Djemi-djema. Il s'étend sur une longueur de 2,7 Km et une largeur de 0,8 Km, ce qui correspond à une superficie de 2,1 Km<sup>2</sup>.
- Le gisement de **Tarfaya** : représente les affleurements de la couche productive au niveau du flanc Sud de Djebel-Onk. Les cotes topographiques varient de 720 m au Sud-Ouest à 810 m au Nord-Est (dressant Nord).
- Le gisement de **Oued Bétita** est le plus éloigné des gisements étudiés. Il est situé à 45 Km au Sud-Est du centre minier du Djebel Djemi-Djema. Du Nord vers le Sud, les gisements sont traversés par un réseau enchevêtré d'Oueds comblés par des alluvions torrentiels du quaternaire tel que: Oued el Biod et Oued el Bir.

Le complexe minier du Djebel-Onk est distant de 7 Km de la ville de Bir el Ater et de 340 Km des installations portuaires d'Annaba.

### III.2.3. Stratigraphie.

#### III.2.3.1. Définition et but de la stratigraphie. [27]

La stratigraphie est l'étude de la succession chronologique et de la répartition géographique des formations sédimentaires généralement stratifiées et arrangées en couches ou strates, souvent riches en fossiles. Il ne suffit pas de savoir s'il est le vestige d'une mer ou d'un lac, d'un climat chaud ou froid, il faut savoir à quel niveau se situe le dépôt et quel est son âge.

Le but de la stratigraphie est d'étudier ces strates afin d'identifier les phénomènes géologiques qui ont causé leur formation, elle permet, aussi, de reconstituer l'histoire géologique de la croûte terrestre et de définir la nature des différents dépôts renfermés par l'échantillon de l'écorce terrestre étudié.

### III.2.3.2. Définition d'une couche géologique ou strate. [27]

C'est un dépôt sédimentaire continu, limité par deux surfaces approximativement parallèles, dont l'épaisseur peut atteindre la centaine de mètres. La limite supérieure est dénommée, le toit, et la limite inférieure, le mur (Figure III.3).

Ces limites de couches marquent un changement lithologique, c'est-à-dire de la nature de la roche (calcaires, argiles, grès...) ou encore un changement de faciès. Ce dernier c'est l'ensemble des caractères lithologiques (nature pétrographique) et paléontologiques (présence de fossiles animal et végétale) d'un dépôt sédimentaire.

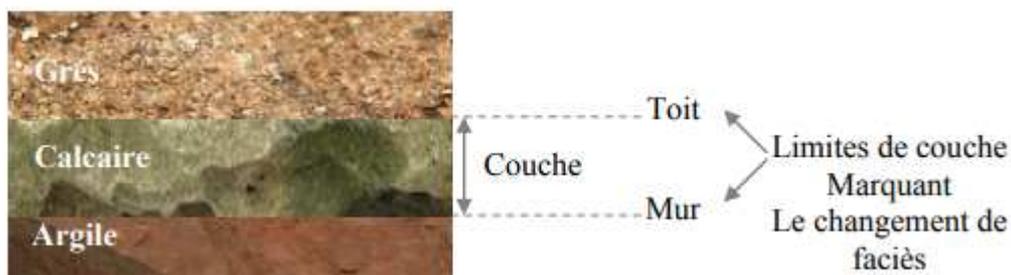


Figure III.3 : Schéma de la superposition de 3 couches sédimentaires de faciès différents.

### III.2.3.3. Stratigraphie de Djebel-Onk. [28]

La stratigraphie de la région du Djebel Onk a été établie par Visse (1952). La série sédimentaire affleurant est exprimée par une succession stratigraphique allant du crétacé supérieur (maastrichtien) à l'éocène moyen (lutétien), surmontée par une série sabloargileuse continentale datée du miocène et du quaternaire.

La stratigraphie de la région du Djebel-Onk (figure III.4), dans l'ordre de sa formation, est présentée sur la figure III.4:

- a. **Maastrichtien:** Au cœur du Djebel-Onk, les sédiments de cet âge sont représentés par des calcaires à silex de couleur blanche et des intercalations de marnes.
- b. **Danien:** Il est constitué par un puissant complexe marneux où on note la séparation entre le danien supérieur et le danien inférieur.
  - **Le Danien inférieur:** Ce sont des argiles marneuses schisteuses, de couleur grise foncée à brun vert, intercalé par des marnes dures et irrégulières. La série est traversée par des filons de gypses de différentes orientations.

- **Le Danien supérieur:** est représenté par des calcaires durs blancs et des intercalations de marnes tendres, argileuses dont l'épaisseur varie d'une dizaine de centimètres à un mètre.

| Chrono-stratigraphie          | hauteur | niveau | Lithologie | Description  |
|-------------------------------|---------|--------|------------|--|
| <b>QUATERNAIRE</b>            |         |        |            | Eboulis et formations alluvionnaires sableuses   |
| <b>MIOCENE</b>                | 350 m   | SUP    |            | Sables, grès à grains grossiers  |
|                               | 250 m   | MOY    |            | Argiles, schistes argileux de couleur marron, bronze avec intercalation de sables blancs |
|                               | 100 m   | INF    |            | Sables blancs avec couches de grès et argiles  |
| <b>LUTETIEN</b>               | 100 m   | SUP    |            | Gypses avec interlits de marnes (évaporites)   |
|                               | 40 m    | INF    |            | Calcaires et dolomies avec géodes de quartz  |
| <b>YPRESIEN</b>               | 70 m    | SUP    |            | Calcaires et dolomies avec silex   |
|                               |         | INF    |            | Calcaires avec lentilles de silex et calcaire phosphaté                                  |
| <b>THANETIEN</b>              | 80 m    | SUP    |            | Phosphates pseudoolitiques, coprolitiques, gris et noirs                                 |
|                               |         | INF    |            | Marnes sombres schistifiées  |
| <b>MONTIEN</b>                | 100 m   |        |            | Minéralisation en Baryto-Célécitrine<br>Calcaires avec bancs à Ostrea                    |
| <b>DANIEN</b>                 | 80 m    | SUP    |            | Alternances de calcaires et de marnes claires  |
|                               | 35 m    | INF    |            | Argiles noires avec fibre de gypse   |
| <b>MAESTRICHIEN SUPERIEUR</b> | 200 m   |        |            | Calcaires, calcaires noduleux de couleur blanche   |

Figure III.4 : Colonne stratigraphique de la région de Djebel Onk. Algérie orientale. [28]

- Montien:** Cet étage est marqué par la présence d'une série de calcaire, avec des intercalations de marnes. Ces sédiments se caractérisent par une absence ou une faible quantité de silex. Les huîtres sont abondantes, en bancs gris à noire.
- Thanétien:** C'est l'horizon porteur de la minéralisation. Il est visible sur le flanc de l'anticlinal du Djebel-Onk avec une épaisseur de 72 m. Il se subdivise en deux parties:

- **Thanétien inférieur:** caractérisé par des marnes gris foncé à noire schistifiées. Dans la partie inférieure, on note la présence des conglomérats et de minces passées phosphatées, ainsi que deux niveaux de marnes à faune caractéristique riche en matière organique.
- **Thanétien supérieur:** Il débute par un niveau dolomitique à Gastéropodes, sous-jacent à une couche phosphatée d'une épaisseur moyenne de 30 m à Djebel-Onk et Bled El Hadba et qui diminue jusqu'à disparition vers le Nord. L'Ouest et le Sud de ce gisement se terminent généralement par un niveau lumachéllique. C'est essentiellement cette couche qui est exploitée à Kef-Essennoun.
- e. **Yprésien:** Il repose directement sur les dépôts du thanétien et affleure dans la carrière de Djemi-djema et au Nord du Djebel-Onk, on note :
  - **Yprésien inférieur:** représenté à la base, par une couche à alternance de calcaire, marne, dolomie et couche phosphatée. On note la présence de couches minces de silex dans les calcaires.
  - **Yprésien supérieur:** constitué par l'alternance de calcaires, calcaire dolomitique avec silex et marnes.
- f. **Lutézien:** Les formations de cet étage recouvrent en concordance les séries Yprésiennes; elles sont répandues dans la région du Djebel-Onk, on distingue :
  - **Lutézien inférieur:** Il est marqué par des changements de faciès où les marnes blanches, crayeuses, à géodes de quartz et à silex remplacent le calcaire, il est assez riche en matière organique.
  - **Lutézien supérieur:** Ce faciès est évaporitique (roches chimiques salines); Il est constitué de gypse et d'argile verdâtre, argile phosphatée verte et bancs de calcaire.
- g. **Miocène:** La datation des roches de miocène a été faite grâce à la découverte des rares fossiles, il est formé par un complexe de roches terrigènes composées de conglomérats, d'argiles, de sables et de schistes. Le miocène est subdivisé en trois :
  - **Miocène inférieur:** débute par de conglomérats, de sable à gros grains et sables blancs à grains moyens avec de minces couches d'argiles siliceuses.
  - **Miocène moyen:** Il est essentiellement argileux de couleur marron, parfois schisteux, avec des intercalations de sables à grains fins et moyens.
  - **Miocène supérieur:** Il est constitué de roches sablo-argileuses, grès à bancs de graviers.

- h. Quaternaire:** Les formations quaternaires couvrent de vastes surfaces dans la région. Elles sont essentiellement représentées par des éboulis de pente, des dépôts sableux; dépôts éoliens, des graviers, des blocs, des dépôts alluvionnaires et fluviaux.

#### **III.2.4. Structure géologique des gisements.**

Le gisement étant identifié, le rôle du géologue n'est pas de découvrir de nouveaux minerais. Il est de gérer le défragement de la réserve en terre c'est-à-dire de veiller à éviter les ruptures de production pouvant découler du déficit en un minerai entrant dans la composition d'un produit. L'étude géologique est une étape primordiale dans le cycle de vie d'un gisement.

Toute la succession lithologique du Djebel-Onk est rencontrée à Kef-Essennoun mais se différencie, cependant par une épaisseur verticale plus importante du faisceau phosphaté localisé au niveau du thanétien qui est l'horizon porteur de la minéralisation.

Le gisement de Kef-essenoun présente la succession lithologique suivante :

- Le mur du faisceau phosphaté est représenté par des marnes sombres à intercalations irrégulières de calcaire du thanétien inférieur.
- La couche productive est représentée par des phospharénites grises noires, au-dessus de la couche productive, la dolomite phosphatée sommitale a une épaisseur irrégulière. Elle est exprimée généralement dans tout le gisement. Cette formation est de faible épaisseur au Sud-ouest et plus épaisse au Nord-Est.
- Au-dessus de la couche sommitale, apparaît la série calcaro-dolomitique silex de l'ypresien, au-dessus de laquelle se déposent localement les calcaires du lutétien, puis les sables du miocène et les dépôts récents (alluvions) du quaternaire.

#### **A. Gisement Djebel Onk Nord.**

Le gisement Djebel-Onk Nord se trouve sur la bordure Ouest du bassin phosphate de Djebel-Onk, il ne présente pas des caractéristiques aussi régulières et favorables que celle des gisements de Djemi-Djema et Kef-Essnoun mais se caractérise par une bonne teneur en  $P_2O_5$  de 23 à 26%, l'épaisseur maximale de la couche de phosphate est de 14 à 18 m.

#### **B. Gisement de Djemi-djema.**

Le gisement de Djemi-djema se caractérise par une couche de minerai de 25 m à 28 m d'épaisseur surmonté par une couche de phosphocalcaire de 5 m. Il est limité au Nord par la fameuse faille (Visse). La teneur en  $P_2O_5$  est de 25-26 %.

### **C. Le gisement de Kef-Essenoun.**

Le gisement de Kef-Essenoun, principale source d'alimentation de l'usine de traitement, est situé sur le flanc méridional de l'anticlinal crétacé du Djebel-Onk.

Lithologiquement, le gisement de Kef-Essenoun est identique à celui de Djemi-djema, il se distingue de ce dernier par l'importance de la puissance de la couche phosphate (couche productive) qui peut atteindre jusqu'à 43 m.

Les phosphates de la couche productive du gisement de Kef-Essenoun titrent de 25,05 à 27,94 % en  $P_2O_5$  (moyenne de 26,53%) et de 2 à 3% en MgO (moyenne de 2,61%).

Le gisement de Kef-Essenoun se distingue par la qualité du minerai, l'absence de sable, ses grandes réserves et l'accès facile vers les autres parties (extension et avancement).

### **D. Le gisement de Bled el Hadba.**

Présente des caractéristiques moins favorables que celle des gisements de Djemi-Djema et Kef-Essenoun. Il est hétérogène et se caractérise par des compositions variables, basses teneurs en  $P_2O_5$  de 14 à 19 % et une forte teneur en MgO de 6 à 10%.

### **E. Le gisement de Tarfaya.**

L'épaisseur de la couche minéralisée ne dépasse pas 24 m avec des teneurs de 25.62% à 26.54% en  $P_2O_5$ , ce changement est dû principalement à l'altération de la couche en affleurement.

Compte tenu des difficultés d'exploitation, Tarfaya n'est pas considéré comme une source importante de produit mais plutôt comme un petit chantier annexe qu'on exploite au fur et à mesure.

### **F. Le gisement de Oued Bétita.**

Ce gisement se caractérise par une teneur en  $P_2O_5$  de 25.5 à 27.5 % et moins de 1% MgO, leur épaisseur maximale de la couche de phosphate est de 35 à 45 m.

## **III.3. Réserves exploitables.**

Les réserves du Djebel-Onk prouvées et probables en minerai de phosphate sont considérables:

- Plus de 1 milliard de tonnes à 25 %  $P_2O_5$  dans la zone du Djebel-Onk.
- Plus de 100 millions de tonnes dans les autres gisements connus.

### **a. Djemi-Djema Ouest**

- Réserves en phosphate du gisement: 83 millions de tonnes à 24,64 %  $P_2O_5$  (52 Mt prouvées et 31 Mt probables).

- Ressources possibles du flanc sud de l'anticlinal de Djemi-Djema: 109 Mt à 24 25 %  $P_2O_5$ , (couche de phosphate vertical sous un taux de découverte de 4 à 6,5).

**b. Djemi-Djema Est**

- 62 Mt de minerai à teneur en  $P_2O_5$  variant entre 24,3 et 26,2 %.

**c. Kef-Essennoun**

- Réserves : 218 Mt à 26,53 %  $P_2O_5$  (2 à 3 % MgO) sur 3,16 Km<sup>2</sup>.

**d. Djebel-Onk Nord**

- Réserves : supérieures à 100 Mt à 20-26 %  $P_2O_5$  sur une superficie de 5 Km<sup>2</sup>.

### III.4. Traitement actuel de Djebel-Onk.

Le traitement actuel du minerai de phosphate au niveau de l'usine de Djebel-Onk est réalisé en deux étapes bien définies :

- Étape 1 : Préparation mécanique.
- Étape 2 : Enrichissement du minerai de phosphate.

#### III.4.1. Schéma de préparation mécanique de Djebel-Onk. [29]

La préparation mécanique comporte les trois opérations suivantes:

- Concassage,
- Broyage,
- Criblage.

**A. Concassage.**

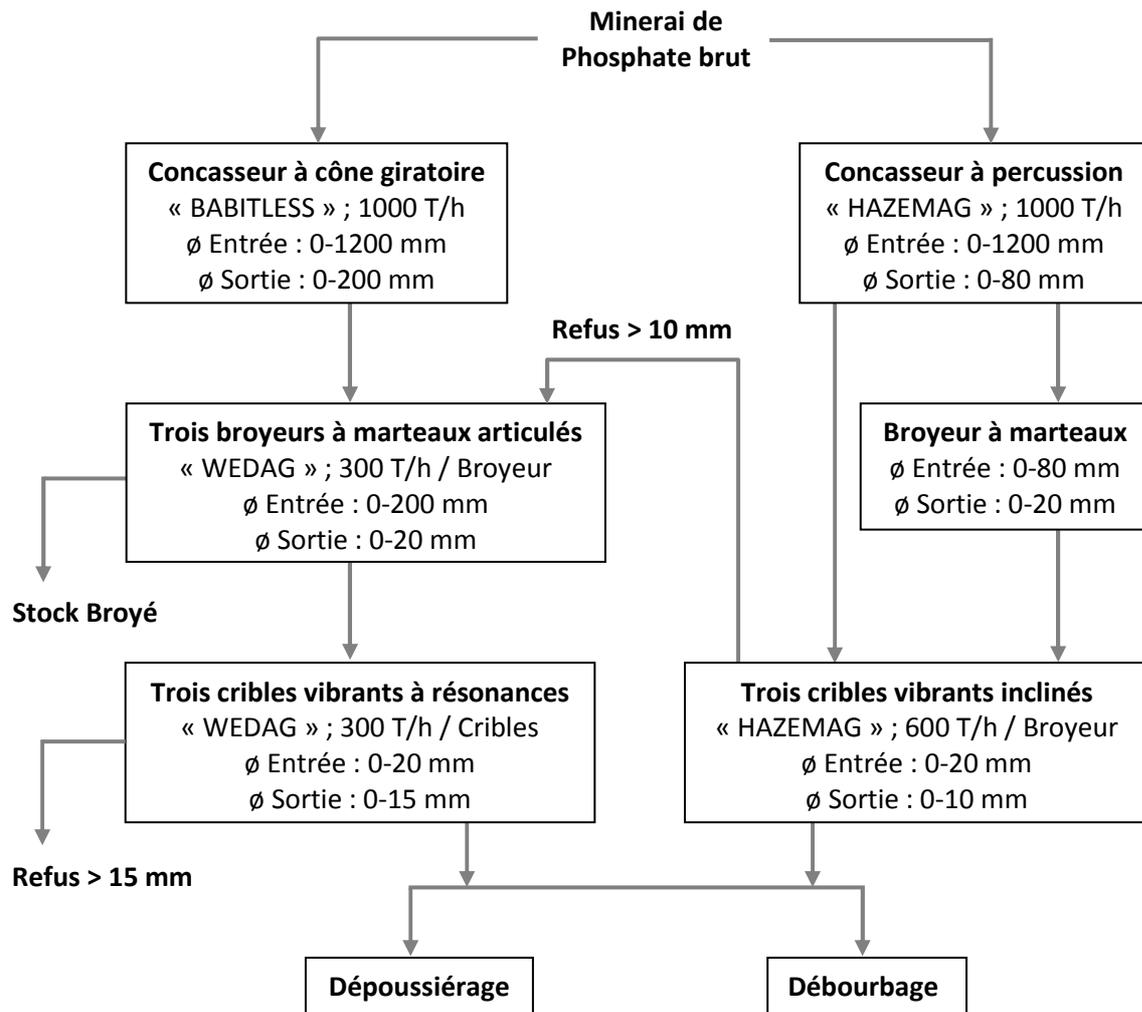
Cette opération a pour but de réduire la taille des blocs de 1200 mm à 80 mm au maximum à l'aide de concasseurs (à cône giratoire ou à percussion) d'une capacité de 1000 t/h.

**B. Broyage.**

Son principe est réduire la taille du produit concassé jusqu'à une dimension de 20 mm à l'aide de broyeurs (marteaux articulés ou à marteaux). Le produit broyé sera ensuite acheminé vers l'atelier de criblage.

**C. Criblage.**

Il consiste à éliminer le produit dont la dimension est supérieure à 10 et 15 mm au moyen de cribles (cribles vibrants à résonances ou cribles vibrants inclinés), le produit de dimension supérieure à 15mm, sont recyclés pour revenir aux broyeurs.



**Figure III.5: Schéma technologique de préparation mécanique de l'usine de Djebel-Onk. [29]**

L'analyse chimique et l'analyse minéralogique du minerai brut ont été réalisées au laboratoire de l'usine de traitement du Djebel-Onk. L'échantillon utilisé pour les deux analyses a été prélevé du minerai de phosphate du gisement de Kef-Essenoun:

L'Analyse chimique du minerai brut présenté sur le tableau Tableau III.1 montre que le minerai est riche en  $P_2O_5$  dont la teneur est comprise entre 27 % et 27.5 %, avec une grande teneur en CaO, MgO et  $SiO_2$  ce qui influe sur la qualité des phosphates.

**Tableau III.1: Composition chimique du minerai brut.**

| Elément                        | Teneur %        |
|--------------------------------|-----------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 27,00 --- 27,50 |
| CaO                            | 46,75 --- 47,50 |
| MgO                            | 2,00 --- 2,35   |
| CO <sub>2</sub>                | 8,8 --- 9,1     |
| SiO <sub>2</sub>               | 5,4 --- 6,0     |
| SO <sub>3</sub>                | 2,70 --- 3,00   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,46 --- 0,50   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,31 --- 0,45   |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,13 --- 1,25   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,17 --- 0,20   |
| F                              | 3,15 --- 3,50   |
| H <sub>2</sub> O               | 1,95 --- 2,00   |

L'Analyse minéralogique du minerai brut est présentée sur le tableau suivant :

**Tableau III.2: Composition minéralogique du minerai de Djebel-Onk.**

| Eléments                             | Symbole   |
|--------------------------------------|---|
| Phosphate tricalcique                | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
| Carbonate de calcium                 | CaCO <sub>3</sub>                               |
| Carbonate de magnésium               | MgCO <sub>3</sub>                               |
| Dolomie                              | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             |
| Oxyde de fer                         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  |
| Gypse                                | CaSO <sub>4</sub>                               |
| Sulfate de soude                     | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 |
| Chlorure de calcium                  | CaCl <sub>2</sub>                               |
| Quartz                               | SiO <sub>2</sub>                                |
| Alumine                              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  |
| Sulfate, fluore et matière organique | S,F,C   |

Le minerai du Djebel-Onk est un minerai de phosphate à gangue carbonatée, les carbonates sont représentés par la calcite et la dolomite.

L'analyse chimique du refus +15 mm montre que sa teneur en  $P_2O_5$  varie entre 20 et 23% donc ce sont des phosphates riches qui nécessitent une valorisation.

### **III.4.2. Schéma d'enrichissement du minerai du phosphate de Djebel-Onk.**

Les procédés d'enrichissement des minéraux permettent d'augmenter la teneur en composant utile (teneur en  $P_2O_5$ ) du minerai de phosphate.

L'enrichissement au niveau de l'usine du Djebel-Onk est réalisé par deux voies :

- La voie sèche : Dépoussiérage.
- La voie humide : Débourage.

#### **III.4.2.1. Traitement par voie sèche (dépoussiérage).**

Les différentes opérations de la voie sèche sont présentées sur la figure III.6.

##### **A. Séchage.**

Le produit de dimension inférieure à 15mm et qui présente une humidité de 7 % doit être séché pour avoir une bonne désagrégation.

Le produit criblé est acheminé vers le haut d'un four sécheur avec lit fluidisé à une température de  $105^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$  où il subit deux opérations en même temps, une déshydratation pour éliminer l'eau dans le produit et une élimination des fines particules par attrition avec un frottement des grains de phosphate entre eux.

Le mélange, des fines particules, qui résulte de la fluidisation est dirigées vers une batterie de cyclones primaires (02) pour récupérer les grains phosphatés. Les particules fines seront acheminées dans une deuxième batterie de cyclones secondaires (04) pour la récupération des particules inférieures à 80  $\mu m$  dans une trémie des refus et les particules ultras fines, inférieures à 40  $\mu m$ , seront évacuées vers l'atmosphère.

##### **B. Le criblage à 2mm.**

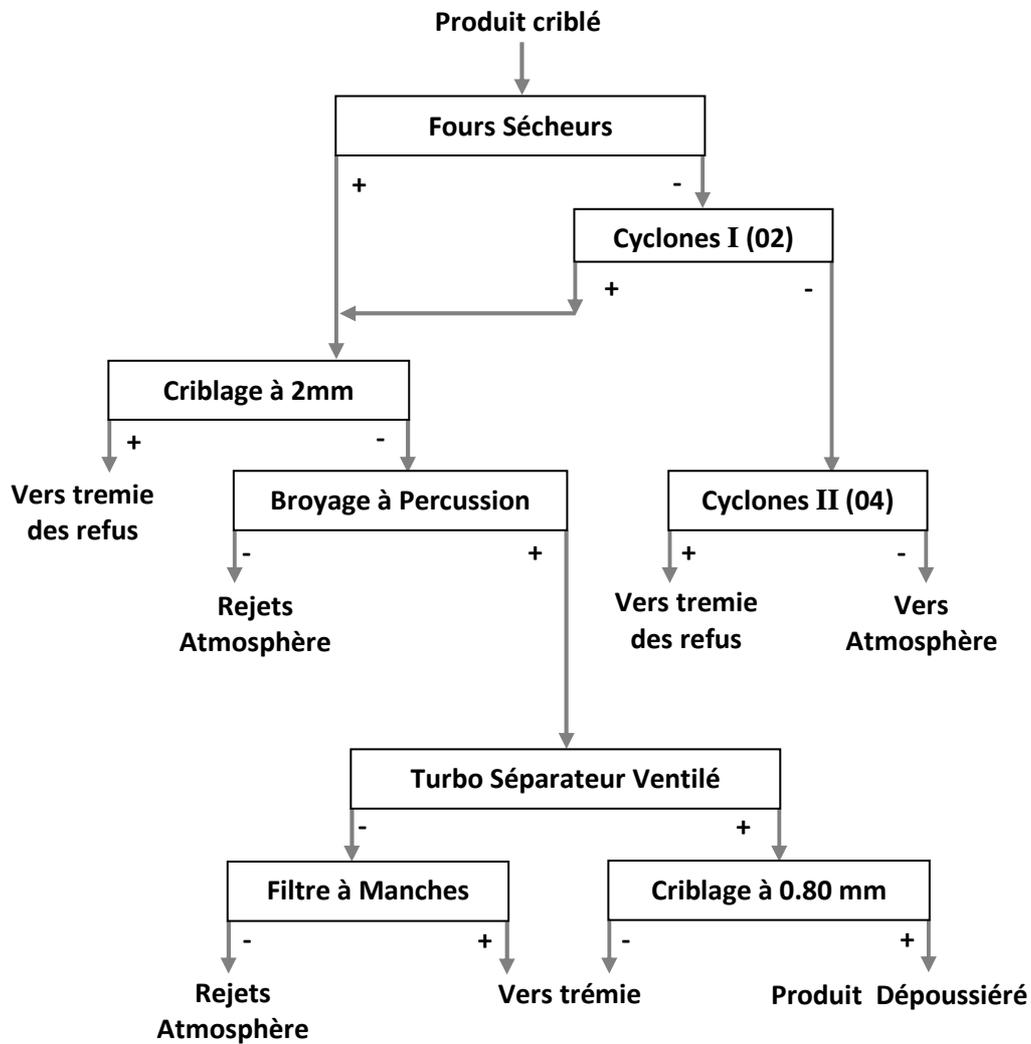
Le produit séché est tamisé dans l'atelier de criblage au moyen de quatre cribles vibrants à résonances de 2mm. Le passant subira une opération de broyage et les refus des cribles seront stockés dans la trémie des refus.

##### **C. Broyage à Percussion.**

Les grains de phosphate se libèrent des fines particules qui les enveloppent au moyen de (03) broyeurs à percussion entraînant un frottement des particules entre elles (attrition). Les fines de ces broyeurs seront collectées et évacuées vers l'atmosphère.

**D. Sélection pneumatique (Turbo Séparateur Ventilé).**

Le but de cette opération est d’obtenir, par une sélection pneumatique, une augmentation de la production et une amélioration de la qualité du produit fini.



**Figure III.6: Schéma Technologique de l’atelier dépeussierage.**

**E. Criblage à 0,8mm.**

Cette opération permet d’obtenir un produit final par (04) quatre cribles vibrants à résonances d’une maille de 0,8 mm.

Le produit dépoussiéré obtenu est un produit marchand d'une granulométrie comprise entre 800µm et +90 µm d'une teneur de 63 % en TPL, les refus sont acheminés vers une trémie de déchargement.

Les résultats de l'analyse chimique du concentré de phosphate obtenus par la voie sèche, réalisée au laboratoire de l'usine de traitement du Djebel-Onk, sont représentés sur le tableau suivant:

**Tableau III.3 : Composition chimique du concentré de la voie sèche.**

| Elément                        | Teneur en % |
|--------------------------------|-------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 28,5 – 29,5 |
| CaO                            | 49 – 50,5   |
| MgO                            | 1,0 – 1,2   |
| CO <sub>2</sub>                | 6,8 – 7,5   |
| SiO <sub>2</sub>               | 2,0 – 3,0   |
| SO <sub>3</sub>                | 2,5 – 3,5   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,3 – 0,4   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,35 – 0,40 |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,1 – 1,3   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,10 – 0,15 |
| F                              | 3,5 – 3,7   |
| H <sub>2</sub> O               | 0,8 – 1,0   |

L'analyse chimique a montré une augmentation de la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (28.5% – 29.5%), mais reste inférieure à 30%, teneur minimale nécessaire à la fabrication des produits chimiques, ce qui rend ce produit inapproprié comme matière première.

#### **III.4.2.2. Traitement par voie humide (Débourbage).**

Le traitement par voie humide comprend les opérations suivantes:

##### **A. Débourbage.**

C'est une opération qui permet d'éliminer les argiles, les silicates, et les matières organiques ainsi que les sels. Le débourbage comprend une mise en pulpe, un criblage humide (grilles courbes), une classification, l'hydro cyclonage et une filtration.

Le passant criblé -15 mm subit une mise à pulpe dans un rapport solide/liquide de 2/3 (t/m<sup>2</sup>), alimente les grilles courbes. Les hydrocyclones récupèrent le passant grilles courbes pour éliminer la tranche inférieure à 0,8 mm. Les particules fines pauvres en phosphate seront acheminées vers l'épaississeur tandis que la tranche riche subit un essorage et le produit débourbé sera ensuite filtré.

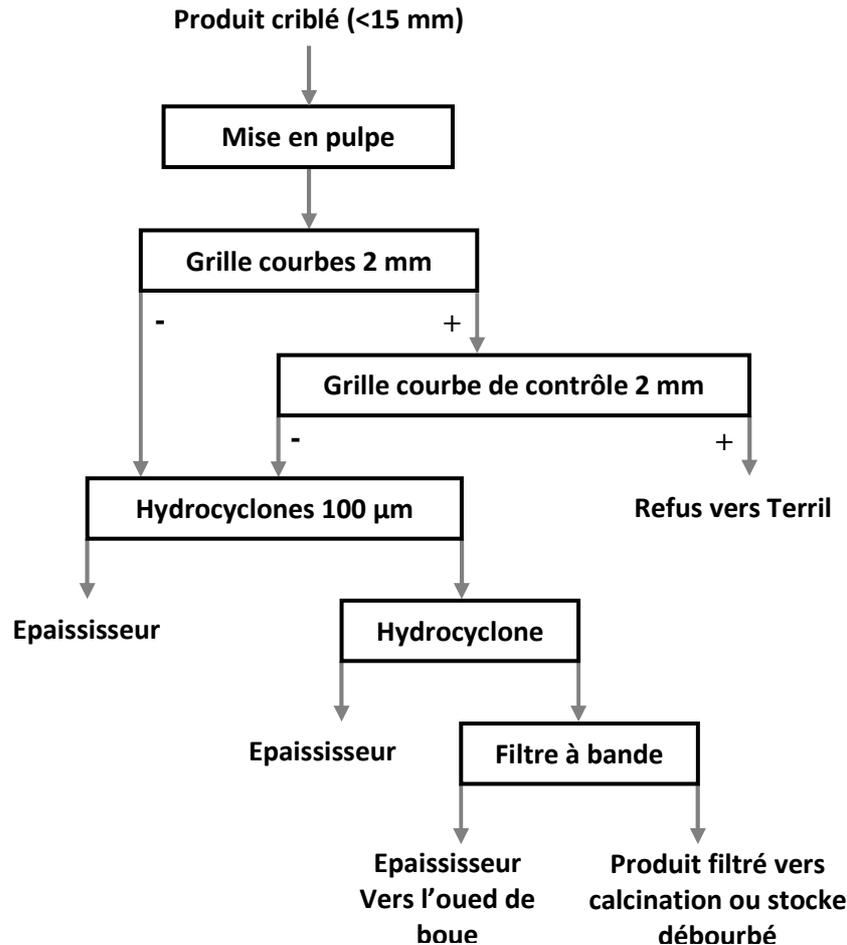


Figure III.7: Schéma technologique de l'atelier de débourbage.

### B. Séchage.

Le produit débourbé contient de l'eau ce qui nécessite une déshydratation jusqu'à une humidité de 1%. Le séchage se fait soit par four de calcination soit par four horizontal.

- **Séchage par four de calcination.**

Le processus de calcination a été remplacé par un four de séchage vertical avec une température de 100°C.

- **Séchage par four horizontal.**

Deux fours horizontaux rotatifs dont la température est de 105 °C ± 5 °C. Ces derniers ont un mouvement rotatif, le produit débourbé est séché dans une chambre de fluidisation en formant un lit fluidisé en suspension et le produit subit une évaporation.

L'analyse chimique du concentré de phosphate obtenu par la voie humide, réalisée au laboratoire de l'usine de traitement du Djebel-Onk, est représentée sur le tableau suivant:

**Tableau III.4: Analyse chimique du concentré de la voie humide.**

| Elément                        | Teneur en % |
|--------------------------------|-------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 28.5 – 29   |
| CaO                            | 55 – 56     |
| MgO                            | 1,0 – 1,2   |
| CO <sub>2</sub>                | 1,0 – 1,5   |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,0 – 2,0   |
| SO <sub>3</sub>                | 2,0 – 2,5   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,3 – 0,4   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,3 – 0,4   |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,1 – 1,3   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,10 – 0,15 |
| F                              | 3,8 – 4,0   |
| H <sub>2</sub> O               | 0,2 – 0,4   |

Les résultats d'analyse ont montré que la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (28.5% – 29%) reste insuffisante pour que ce concentré soit utilisé pour la fabrication des produits chimiques.

La voie humide est utilisée pour la réduction du taux des silicates et l'élimination des argiles, les matières organiques et des sels. La teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reste insuffisante pour que ce concentré soit utilisé pour la fabrication des produits chimiques.

### III.5. Conclusion.

L'enrichissement actuel des phosphates du Djebel-Onk se fait par deux voies, l'une sèche qui permet la dissociation des carbonates et l'obtention d'un concentré ayant une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui varie de 28,5 % à 29,5 %, l'autre humide titrant à peu près 28,5 % à 29 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permettant la réduction du taux des silicates et l'élimination des argiles.

Le concentré obtenu par le schéma de traitement actuel du minerai de phosphate de Djebel-Onk ne peut être utilisée pour la fabrication des produits chimiques à cause de sa mauvaise qualité.

Les différents rejets obtenus par ce schéma sont très riche (la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenu varie entre 20 et 23%) avec un rendement avoisinant les 50% de la production total, ce qui constitue une alimentation pour un éventuel traitement.

# CHAPITRE IV

**Caractérisation et flottation  
Du  
Phosphate de Djebel-Onk**

## **IV.1. Introduction.**

Toutes les méthodes d'enrichissement sont précédées par une caractérisation des minerais à séparer. L'obtention des concentrés de bonne qualité repose essentiellement sur une étude détaillée de toutes les propriétés physico-chimiques des minéraux composant le minerai à enrichir. Les méthodes et les analyses qui seront appliquées sur le minerai du phosphate de Kef-Essenoun englobent toutes les opérations de l'échantillonnage, des analyses de tamisage, analyses chimiques, analyses minéralogiques et des essais de flottation.

## **IV.2. Caractérisation.**

La caractérisation des minerais repose généralement sur l'analyse de plusieurs paramètres chimiques et physiques. Dans le domaine de l'enrichissement, elle se base principalement sur la distribution des minéraux dans les différentes tranches granulométriques, sur la composition minéralogique et sur l'évaluation de leur degré de libération.

Après avoir acquis l'assurance que les échantillons prélevés pour la caractérisation sont représentatifs, trois étapes majeures sont à suivre pour la caractérisation du minerai avant son enrichissement. La figure IV.1 expose ces étapes accompagnées des procédures à accomplir et des objectifs visés. [19]

### **IV.2.1. Echantillonnage.**

L'échantillonnage est un procédé de choix et d'analyse. Il est la première et l'une des plus importantes étapes de la caractérisation, car il permet de réduire la dimension de la fraction d'un lot et garantir la représentativité. [17]

Quelle que soit la précision des méthodes analytiques utilisées, si l'échantillon n'est pas représentatif, l'appréciation et les conclusions qui seront tirées risquent de ne pas être en adéquation avec le lot à étudier.

L'échantillonnage dans le processus de caractérisation peut être en différents aspects dans la nature, dont les minerais représentent les sources les plus utilisées dans l'industrie minière, ce qui nécessite de disposer d'informations pour une éventuelle étude. [30]

L'analyse a pour but, la détermination des propriétés physico-chimiques, la composition minéralogiques et la teneur en minéral utile dans la matière à contrôler.

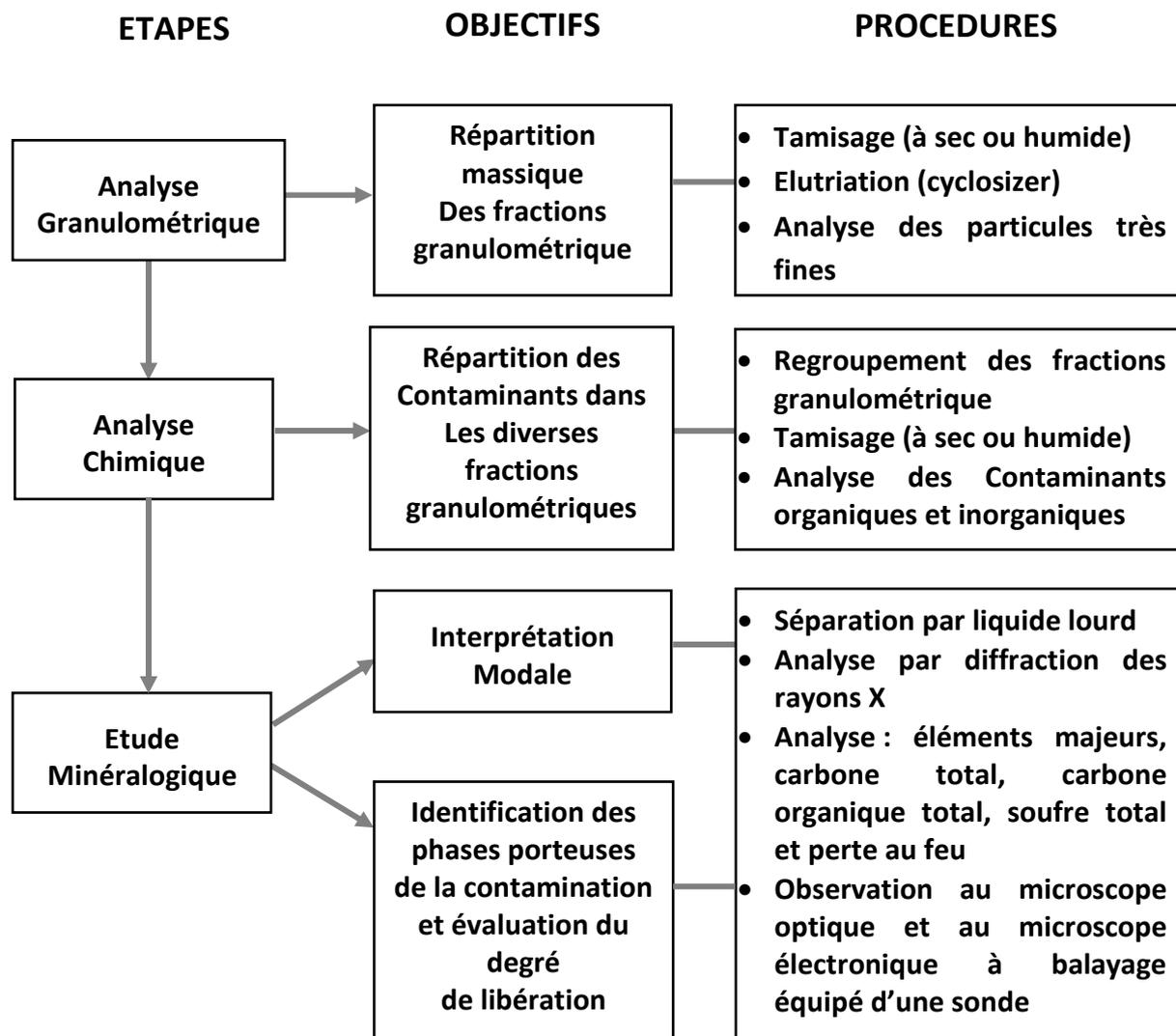


Figure IV.1 : Différentes étapes de caractérisation d'un minéral.

Un échantillon est une partie de substance qui possède les caractéristiques de la matière analysée (la densité, la teneur en composants, etc.). Il existe plusieurs types d'échantillons :

- a. **L'Echantillon primaire** : Composé des échantillons partiels près de la matière initiale.
- b. **L'Echantillon de laboratoire** : Destiné pour les analyses qui se réalisent dans le laboratoire et la préparation de l'échantillon analytique. On obtient ce dernier au cours du traitement de l'échantillon primaire.
- c. **L'échantillon analytique** : Sert à déterminer la composition chimique des minéraux utiles.

- d. L'échantillon minéralogique :** Se divise en deux types : l'échantillon qualitatif et l'échantillon quantitatif.
- **Les échantillons minéralogiques qualitatifs :** Expriment la composition qualitative, les particularités texturales et structurales des minéraux utiles,
  - **Les échantillons minéralogiques quantitatifs :** Sont utilisés lors des analyses minéralogiques et pendant le contrôle des produits finaux et intermédiaires d'enrichissement et du minerai initial.
- e. L'Echantillon technologique:** Sert à l'analyse des minerais afin d'établir les schémas technologiques de traitement, obtenir les données d'utilisation complexe et économique de ces minerais et d'avoir des indices technologiques élevés et un prix de revient minimal.

La masse de l'échantillon technologique, en dépendance de l'analyse, est comprise entre 20 et 100 Kg et même jusqu'à quelques tonnes.

Les procédés d'enrichissement actuels sont complexes et instables ce qui exige un échantillonnage permanent. Il existe une quantité de matière qui conserve les caractéristiques physiques et chimiques de la substance initiale, on dit que cet échantillon est représentatif. La masse de l'échantillon influe sur la complexité et sur la valeur de son traitement. Selon les exigences, on doit choisir la masse minimale de l'échantillon pour déterminer les caractéristiques les plus exactes des minéraux utiles, des produits intermédiaires et finaux. On fait le calcul de la masse de l'échantillon d'après la formule suivante :

$$Q_{min} = K \cdot d^a \quad (IV.1)$$

Avec :

$Q_{min}$  : Masse minimale de l'échantillon en Kg.

**K** : Coefficient de proportionnalité qui dépend des propriétés des minéraux utiles.

**K** = 0,1 d'après l'expérience.

**a** : Indice de degré qui dépend de l'hétérogénéité de la matière, nombre des particules et dimension des morceaux. La valeur de « **a** » varie entre 1,1 et 1,3. on prend **a** = 1,3.

**d** : Diamètre maximal des morceaux de matière en mm.

Avec **d** = 1200 mm on a  $Q_{min} = K \cdot d^a = 1006,78 \text{ g}$

Le travail expérimental est réalisé en deux étapes :

**Etape 1** : A l'usine de Djebel-Onk, l'échantillonnage se fait manuellement et consiste à prendre une prise toutes les 15 minutes pendant une durée de 4 heures.

**Etape 2** : Au laboratoire de Djebel-Onk, on réalise l'analyse chimique.

#### **IV.2.1.1. Préparation des échantillons.**

Avant la préparation de l'échantillon, le prélèvement a été effectué sur les stocks du minerai brut du gisement de Kef-Essenoun avant concassage et sur le minerai concassé.

La préparation de l'échantillon est réalisée selon les étapes suivantes :

- Séchage de l'échantillon ;
- Quartage ;
- Réserve de la moitié de l'échantillon ;
- Analyse granulométrique par tranche ;
- Broyage de chaque tranche ;
- Analyse chimique du global des éléments  $P_2O_5$ , CaO,  $CO_2$ , MgO ;
- Analyse chimique des éléments  $P_2O_5$ , CaO,  $CO_2$ , MgO de chaque tranche.

Le prélèvement de l'échantillon a été fait suivant la méthode du quartage. Les deux échantillons choisis pour les analyses et les essais, sont acheminés au laboratoire de préparation des échantillons pour les sécher et les diviser (diviseur à deux rifles) jusqu'à l'obtention de 1 à 2 Kg. Cette quantité d'échantillon servira pour toutes les analyses à effectuer dans le laboratoire, en plus des échantillons des concentrés obtenus par les deux voies et celui des rejets solides.

Pour la caractérisation du minerai de Kef-Essenoun, on va appliquer les techniques d'analyses qualitatives et quantitatives à savoir:

- La diffraction par les rayons X (DRX);
- La spectroscopie Infrarouge IR;
- Le microscope optique polarisant.

Pour avoir une meilleure représentativité de l'échantillon, ce dernier doit subir des opérations de concassage, d'homogénéisation, de quartage et de tamisage:

##### **a. Concassage.**

Le concassage sert à réduire la dimension des particules jusqu'à l'obtention d'un diamètre inférieur à 2mm.

**b. Homogénéisation.**

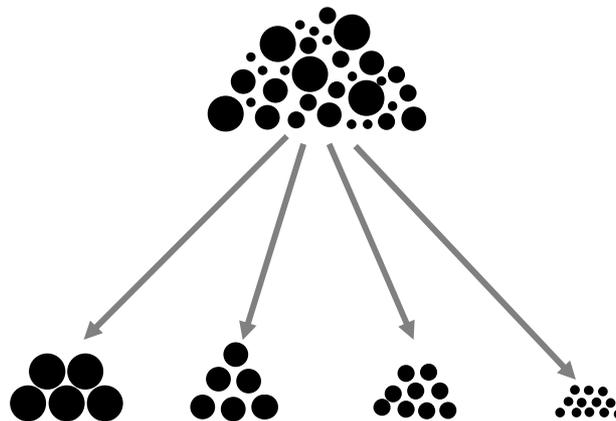
L'homogénéisation est une opération indispensable pour l'obtention d'un bon mélange et une bonne répartition des particules à travers toute la masse de. Pour cela on a utilisé un diviseur mécanique de laboratoire.

**c. Quartage.**

L'échantillon homogénéisé est divisé en quatre parties égales, deux parties opposées sont éliminées et les deux autres sont mélangées. L'opération est répétée autant de fois jusqu'à l'obtention d'un échantillon représentatif.

**IV.2.1.2. Analyse de tamisage. [17]**

L'analyse de tamisage est un classement dimensionnel d'un ensemble de particules en fonction de leur grosseur afin d'obtenir des tranches granulométriques (Figure IV.2).



**Figure IV.2 : Séparation d'un ensemble de particules en plusieurs tranches granulométriques.**

Ce type de classement permet de voir la répartition suivant la grosseur des particules qui composent le minerai. Ce classement permet aussi de voir l'efficacité et les performances de l'opération du concassage. Le schéma d'enrichissement sera ensuite élaboré à partir de ces données.

Les particules constituant le minerai, sont généralement de formes irrégulières et leur dimension ne peut être définie avec précision. Le diamètre équivalent est utilisé pour définir la particule comme étant une sphère qui aurait le même comportement d'une particule de forme irrégulière soumise à une opération de tamisage ou de centrifugation.

#### IV.2.1.3. Préparation de l'échantillon pour l'analyse de tamisage.

Les échantillons qui subiront l'analyse de tamisage doivent être homogènes et exempts de toute agglomération et de morceaux de minerai de grande dimension.

#### IV.2.1.4. Procédure opératoire de l'analyse de tamisage.

Pendant le tamisage à sec, la série de tamis sélectionnés est disposée verticalement selon le diamètre des ouvertures de façon décroissante.

L'échantillon sec est introduit sur le tamis supérieur et la série entière des tamis est soumise à des mouvements de secousses horizontaux et verticaux grâce à un secoueur spécialement conçu à cette fin. La figure IV.3 illustre de façon simplifiée la procédure de tamisage à sec. Après le tamisage, toutes les tranches granulométriques ainsi formées doivent être pesées séparément.

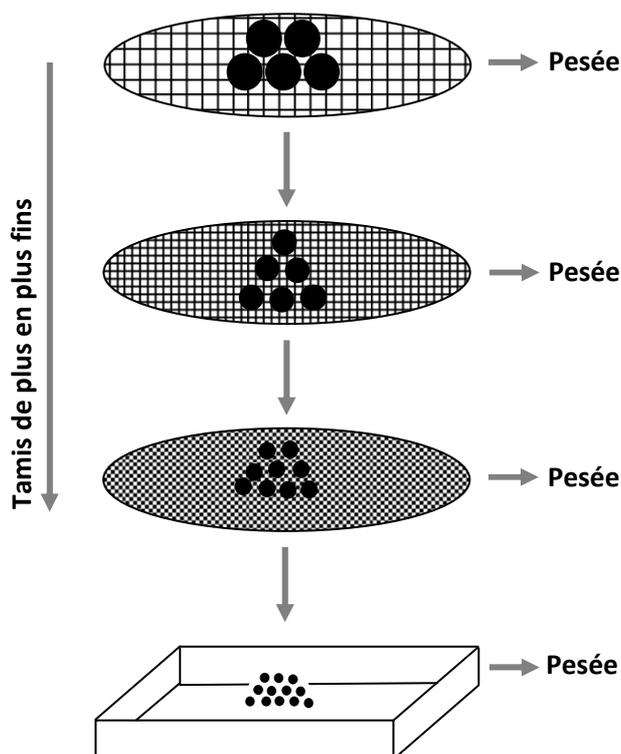


Figure IV.3: Analyse de tamisage à sec.

L'analyse de tamisage, est réalisée au laboratoire de l'usine sur un échantillon sec prélevé du minerai de phosphate de Kef-Essenoun. Les résultats de l'analyse sont portés sur le tableau IV.1 et la figure IV.4.

**Tableau IV.1: Analyse de tamisage.**

| <b>Classe de grosseur (mm)</b> | <b>Poids De la classe (g)</b> | <b>Rendement partiel (%)</b> | <b>Rendement cumulé du refus (%)</b> | <b>Rendement cumulé du passant (%)</b> |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--|
| +2,000                         | 261,90                        | 42,53                        | 42,53                                | 100                                    |
| -2,000 +1,000                  | 32,10                         | 5,21                         | 47,74                                | 57,46                                  |
| -1,000 +0,800                  | 7,70                          | 1,25                         | 48,99                                | 52,25                                  |
| -0,800 +0,630                  | 5,40                          | 0,88                         | 49,87                                | 51,00                                  |
| -0,630 +0,500                  | 10,80                         | 1,75                         | 51,62                                | 50,12                                  |
| -0,500 +0,400                  | 24,70                         | 4,01                         | 55,63                                | 48,37                                  |
| -0,400 +0,315                  | 47,00                         | 7,63                         | 63,26                                | 44,36                                  |
| -0,315 +0,250                  | 58,20                         | 9,45                         | 72,71                                | 36,73                                  |
| -0,250 +0,200                  | 61,60                         | 10,00                        | 82,71                                | 27,28                                  |
| -0,200 +0,160                  | 35,60                         | 5,78                         | 88,49                                | 17,28                                  |
| -0,160 +0,125                  | 23,50                         | 3,82                         | 92,31                                | 11,50                                  |
| -0,125 +0,100                  | 12,00                         | 1,95                         | 94,26                                | 7,68                                   |
| -0,100 +0,080                  | 5,80                          | 0,94                         | 95,20                                | 5,73                                   |
| -0,080 +0,040                  | 19,10                         | 3,10                         | 98,30                                | 4,79                                   |
| -0,040 +0,000                  | 10,40                         | 1,69                         | 100                                  | 1,69                                   |
| <b>Total</b>                   | <b>615,80</b>                 | <b>100</b>                   | -                                    | -                                      |

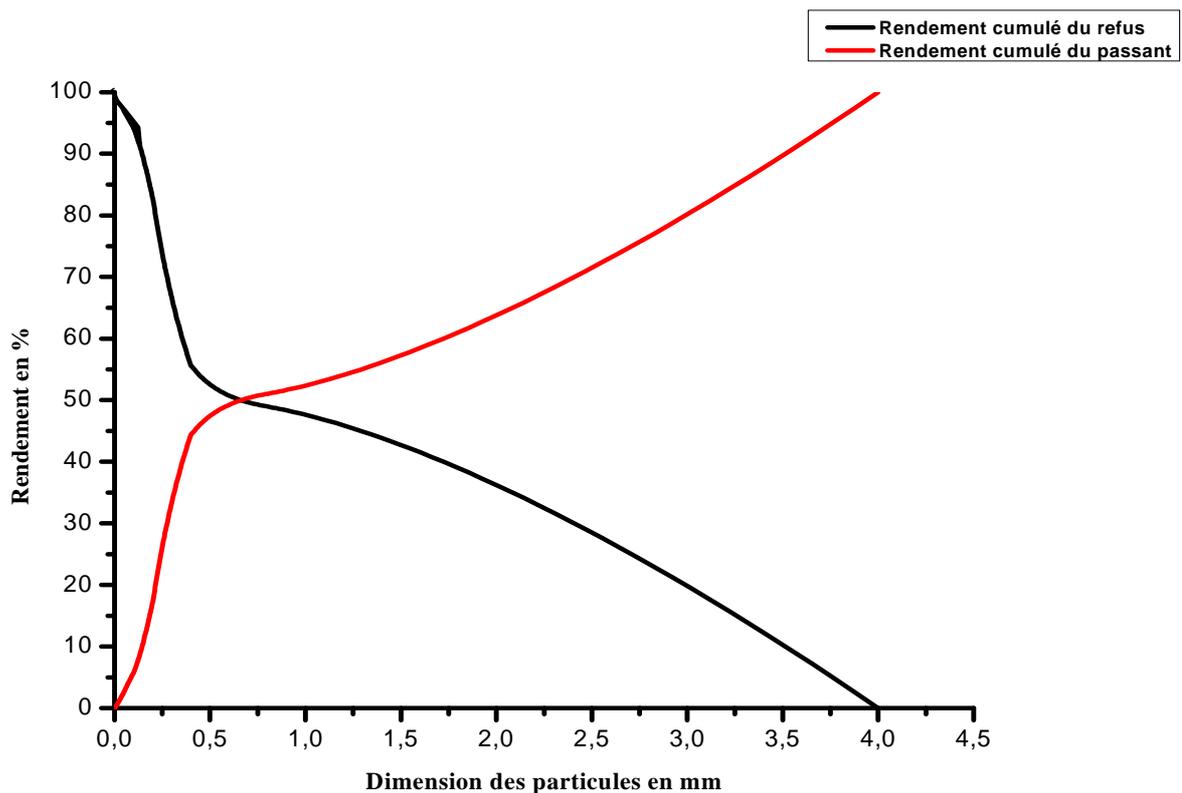


Figure IV.4: Courbe d'analyse de tamisage du tout-venant.

#### IV.2.2. La diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est une technique pour identifier les phases minéralogiques des matériaux cristallins. L'appareil de diffraction des rayons X fonctionne selon le principe de la relation de « Wulff-Bragg ». En effet, des rayons X monochromatiques, habituellement ceux d'une raie «  $\text{CuK}\alpha$  », sont diffractés par des plans atomiques suivant la loi de Bragg pour donner des pics de diffraction sur un diffractogramme. [31]

Le diffractogramme obtenu est un spectre des intensités en fonction des angles de déviation  $2\theta_{\text{DRX}}$ . Chaque phase minérale cristallisée est caractérisée par un ensemble de pics  $2\theta_{\text{DRX}}$  correspondant à la périodicité de la distance réticulaire. La méthode Rietveld permet une interprétation quantitative d'un diffractogramme. [32]

##### IV.2.2.1. Identification du minerai de phosphate.

L'identification des minéraux dans le minerai de phosphate brut a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre « XRD Bruker (AXS-8D) » fonctionnant à 45 KV et 40 mA avec un rayonnement «  $\text{CuK}\alpha$  (15406 Å) ».

L'échantillon du minerai de phosphate et des minéraux purs tels que l'apatite, la dolomie et le quartz ont été broyés à une dimension inférieure à 0,16 mm pour servir à l'étude de flottation. Le phosphate a une teneur de 24,7% en  $P_2O_5$  et 9,4% de matières insolubles.

#### IV.2.2.1.1. Analyses minéralogiques.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon de minerai de phosphate présenté à la figure IV.5, montre une différence significative entre les phases. Les principales phases minéralogiques identifiées sont des apatites. Sur la base des données de diffraction du Centre international (ICDD) [33, 34, 35] et en utilisant le logiciel « X'Pert HighScore », nous avons pu identifier la composition minéralogique du minerai de phosphate brut. Toutes les indications portées sur les diagrammes de rayon X concernent deux phases, la phase de 45-125  $\mu\text{m}$  et la phase de 1–45  $\mu\text{m}$ ; la dimension de 20  $\mu\text{m}$  a été retirée.

##### A. Phase 1 - 45 $\mu\text{m}$ .

La phase étudiée sur moins 45  $\mu\text{m}$  a montré l'existence de plusieurs phases contenant de la calcite, du quartz, de l'hématite, du cinabre vert, de la fluorite, de la bornite et du phosphate de chlorure de calcium (Tableau IV.2 et IV.3 et Figures IV.5 et IV.6).

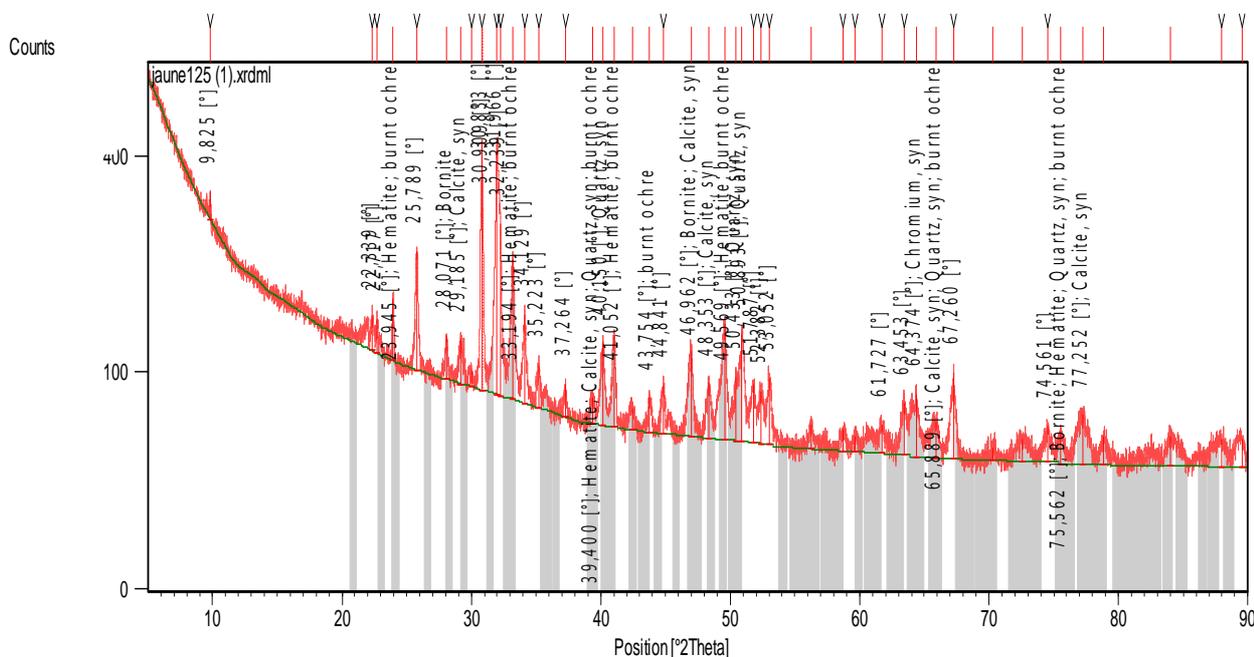
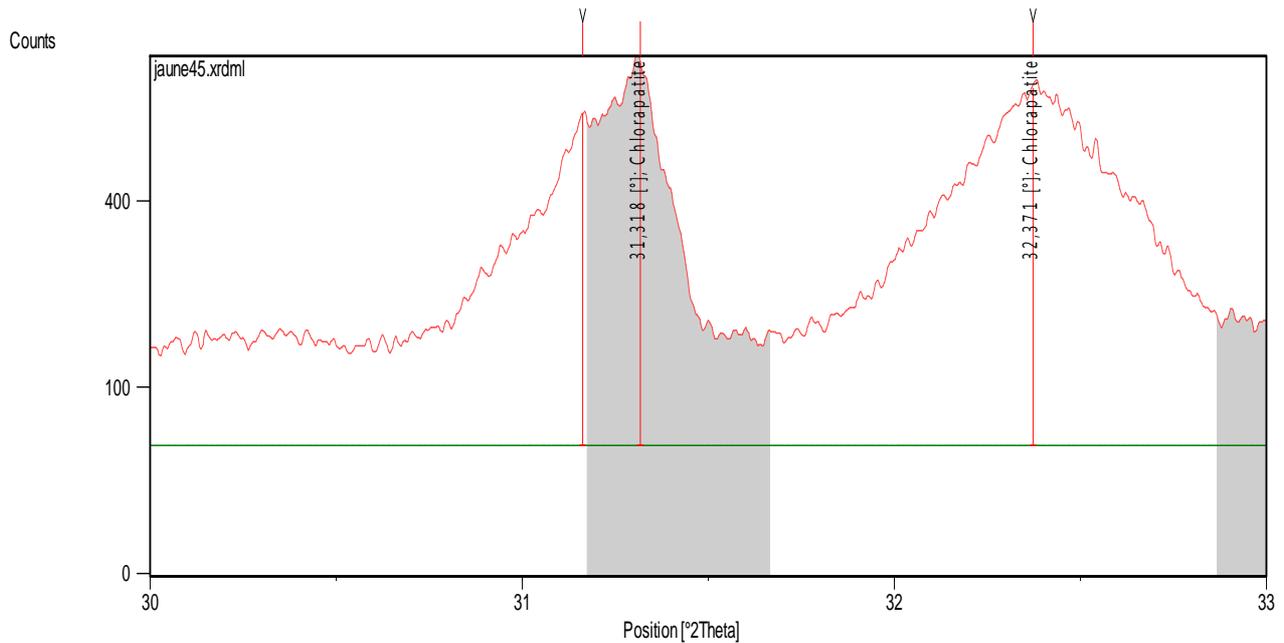


Figure IV.5: Diagramme DXR du minerai de phosphate de 1 – 45  $\mu\text{m}$ .

**Tableau IV.2: La phase de minerai de phosphate 1- 45 µm.**

| N° | Nom du composé | Formule chimique                 | Code de référence | Score | Facteur d'échelle |
|----|----------------|----------------------------------|-------------------|-------|-------------------|
| 01 | Quartz         | SiO <sub>2</sub>                 | 27-1402           | 27    | 0.143             |
| 02 | Calcite        | CaCO <sub>3</sub>                | 05-0586           | 11    | 0.105             |
| 03 | Hématite       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 33-0664           | 19    | 0.192             |
| 04 | Cinabre vert   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 38-1479           | 15    | 0.228             |
| 05 | Bornite        | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> | 73-1667           | 11    | 0.104             |

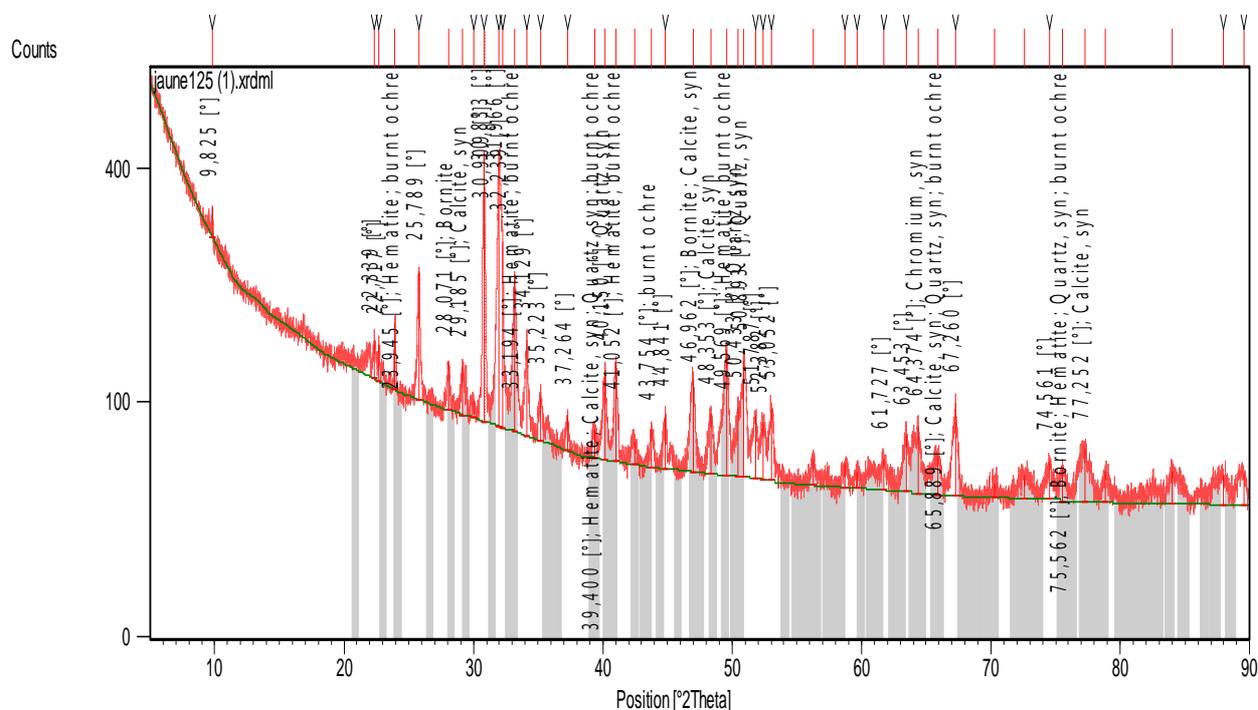
**Figure IV.6: Diagramme DRX de la phase du minerai de phosphate 1-45 µm montrant la chlorapatite.**

**Tableau IV.3: Valeurs mesurées de la chlorapatite dans la phase de minerai de phosphate 1–45 µm.**

| Nom du composé                          | Formule chimique                                   | Position [°2Theta] |           | Espacement d [Å] |           | ICCD Reference |
|---|--|--------------------|-----------|------------------|-----------|----------------|
|   |  | Mesuré             | Référence | Mesuré           | Référence |                |
| Chlorapatite-calcium chloride phosphate | Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl | 31.31–100%         | 31.353–   | 2.854            | 2.853     | 24-0214        |
|   |  | 32.371–86%         | 100%      | 2.765            | 2.770     |                |
|   |  |                    | 32.26–55% |                  |           |                |

### B. Phase 45 – 125 µm.

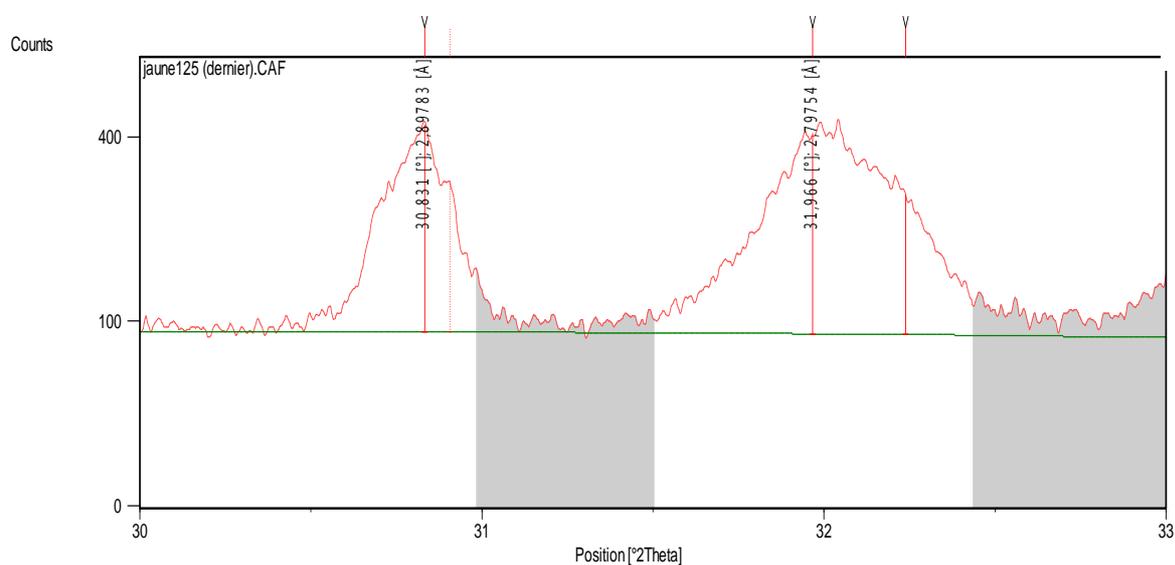
La gamme de dimension 45 –125 µm contient du phosphate de fluorure de calcium [34]; La dolomie a été proportionnellement plus répandue que les autres minéraux secondaires par rapport à celle présentée sur les Figures IV.7 et Figure IV.8 et les tableaux IV.4 et IV.5.



**Figure IV.7: Diagramme DRX de la phase de minerai de phosphate 45 – 125 µm.**

**Tableau IV.4: La phase du minerai de phosphate 45 à 125 µm.**

| N° | Nom du composé | Formule chimique                 | Code de référence | Score | Facteur d'échelle |
|----|----------------|----------------------------------|-------------------|-------|-------------------|
| 01 | Bornite        | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> | 73-1667           | 20    | 0.183             |
| 02 | Hematite       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 24-0072           | 16    | 0.157             |
| 03 | Calcite        | CaCO <sub>3</sub>                | 35-0816           | 32    | 0.121             |
| 04 | Chromium       | Cr                               | 06-0694           | 18    | 0.093             |
| 05 | Quartz         | SiO <sub>2</sub>                 | 46-1045           | 03    | 1.538             |

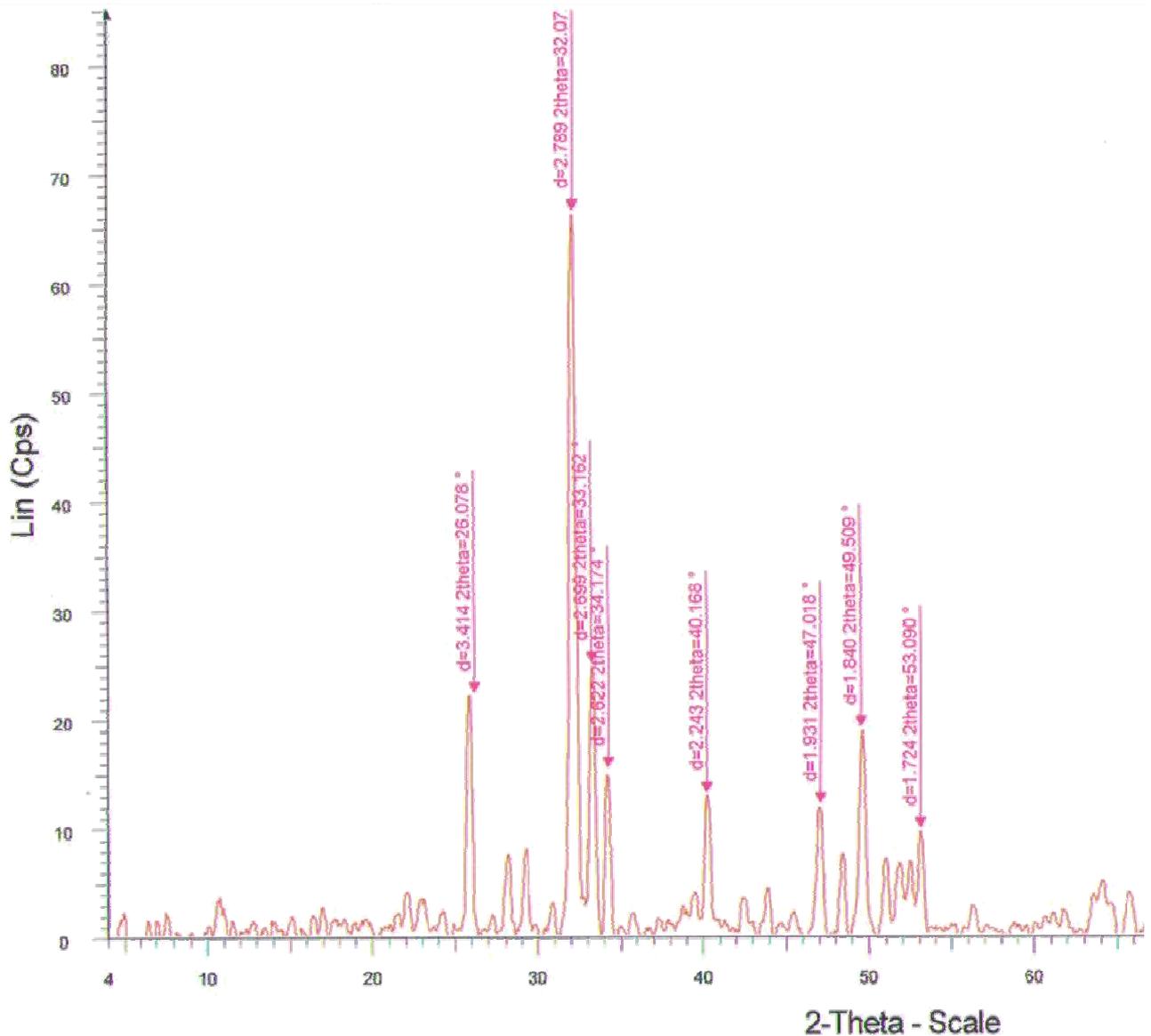
**Figure IV.8: Diagramme DRX de la phase de minerai de phosphate 45 – 125 µm montrant la dolomie et la fluorapatite.****Tableau IV.5: Valeurs mesurées et valeurs de configuration de la dolomite et de la fluorapatite dans la phase du minerai de phosphate de 45 à 125 µm.**

| Nom du composé                                  | Formule chimique                                  | Position [°2Theta] |             | Espacement d [Å] |                | ICCD Référence |
|---|---|--------------------|-------------|------------------|----------------|----------------|
|   |   | Mesuré             | Référence   | Mesuré           | Référence      |                |
| Carbonate de fer dolomie, calcium, magnésium    | Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>          | 30.831             | 30.84       | 2.897            | 2.899 Å        | 34-0517        |
| Fluorapatite – phosphate de fluorure de calcium | Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F | 31.966–100%        | 31.936–100% | 2.797            | 2.796<br>2.772 |                |
|   |   | 32.239–59%         | 32.26–55%   | 2.774            |                |                |
|   |   | 33.196–44%         | 33.127–60%  | 2.696            |                |                |

#### IV.2.2.1.2. Diagrammes DRX des produits obtenus dans l'usine du Djebel Onk.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon des concentrés obtenus par la voie sèche, la voie humide et des rejets solides présentés par les Figures IV.9, IV.10 et IV.11 montrent une différence significative entre les phases.

##### A. Concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie sèche.



**Figure IV. 9: Diagramme DRX du concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie sèche.**

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon du concentré obtenu par la voie sèche présente des pics intenses des carbonates (de calcite et de dolomite ainsi que du quartz). Cette présence en quantité importante est due à une exogangue formée par ces

minéraux qui emprisonnent les particules de l'apatite.

La méthode d'enrichissement dite la voie sèche, est composée par l'opération de séchage dans un four de fluidisation pour éliminer une certaine quantité de la silice fine, l'opération de criblage à 2mm pour éliminer les particules pauvres en phosphate, ainsi que des opérations de broyage, tamisage et séparation par des sélecteurs afin d'éliminer les gros grains riches en exogangue.

On remarque que cette méthode de traitement comporte plusieurs opérations qui consomment beaucoup d'énergie et qui éliminent une grande quantité de grains de l'exogangue qui renferment du phosphate.

### B. Concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie humide.

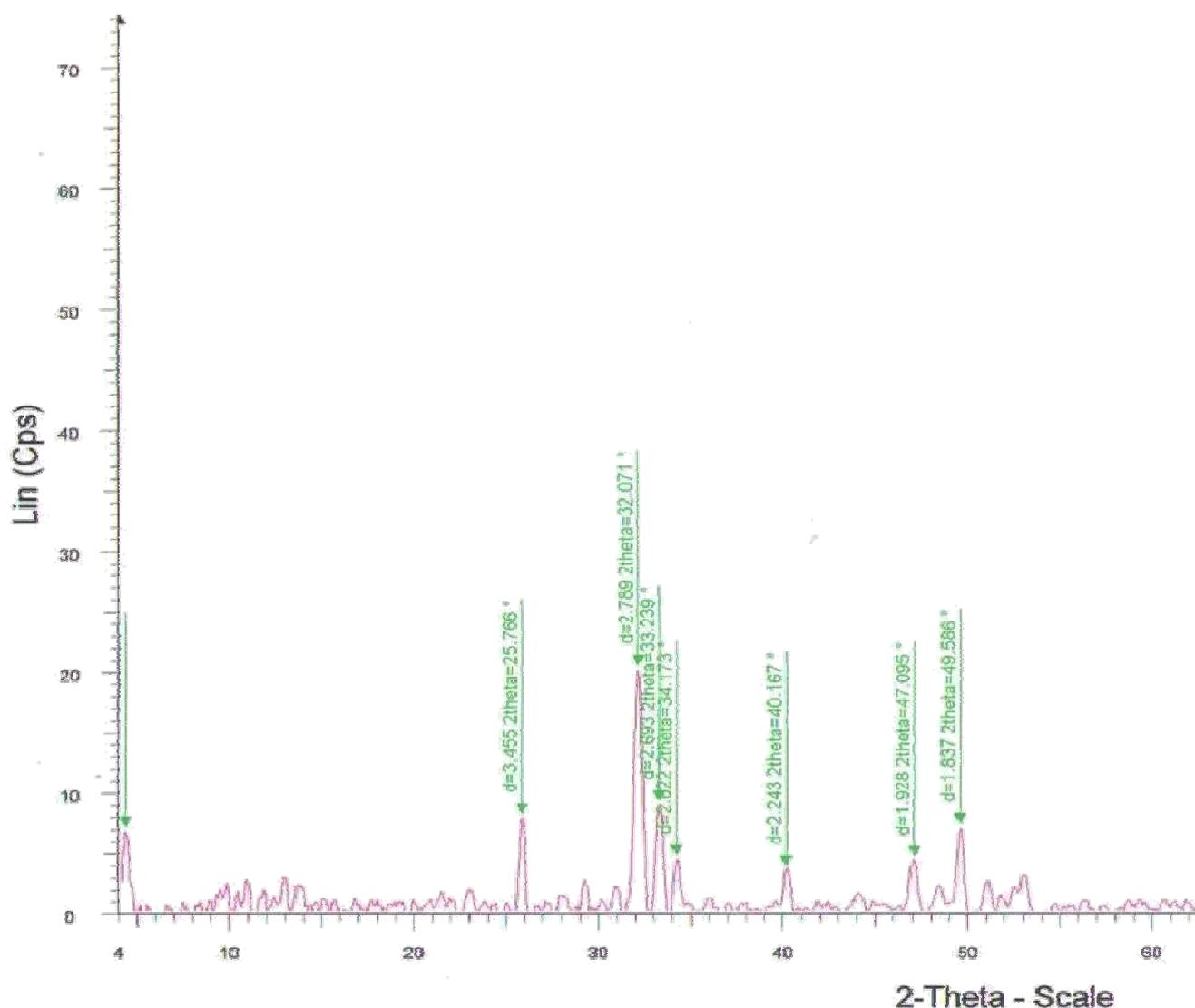


Figure IV.10 : Diagramme DRX du concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie humide.

Le diagramme de diffraction des rayons X du concentré obtenu par la voie humide montre la présence d'importants pics de calcite, dolomite, quartz et du carbofluorapatite. La présence de ces minéraux dans le minerai de phosphate en grande quantité est due à la méthode d'enrichissement. La voie humide est utilisée pour la réduction du taux des silicates et l'élimination des argiles. Les résultats d'analyse ont montré que la teneur en  $P_2O_5$  (28,5% – 29%) reste insuffisante pour que ce concentré soit utilisé pour la fabrication des produits chimiques.

### c. Rejets solides du phosphate de Djebel-Onk.

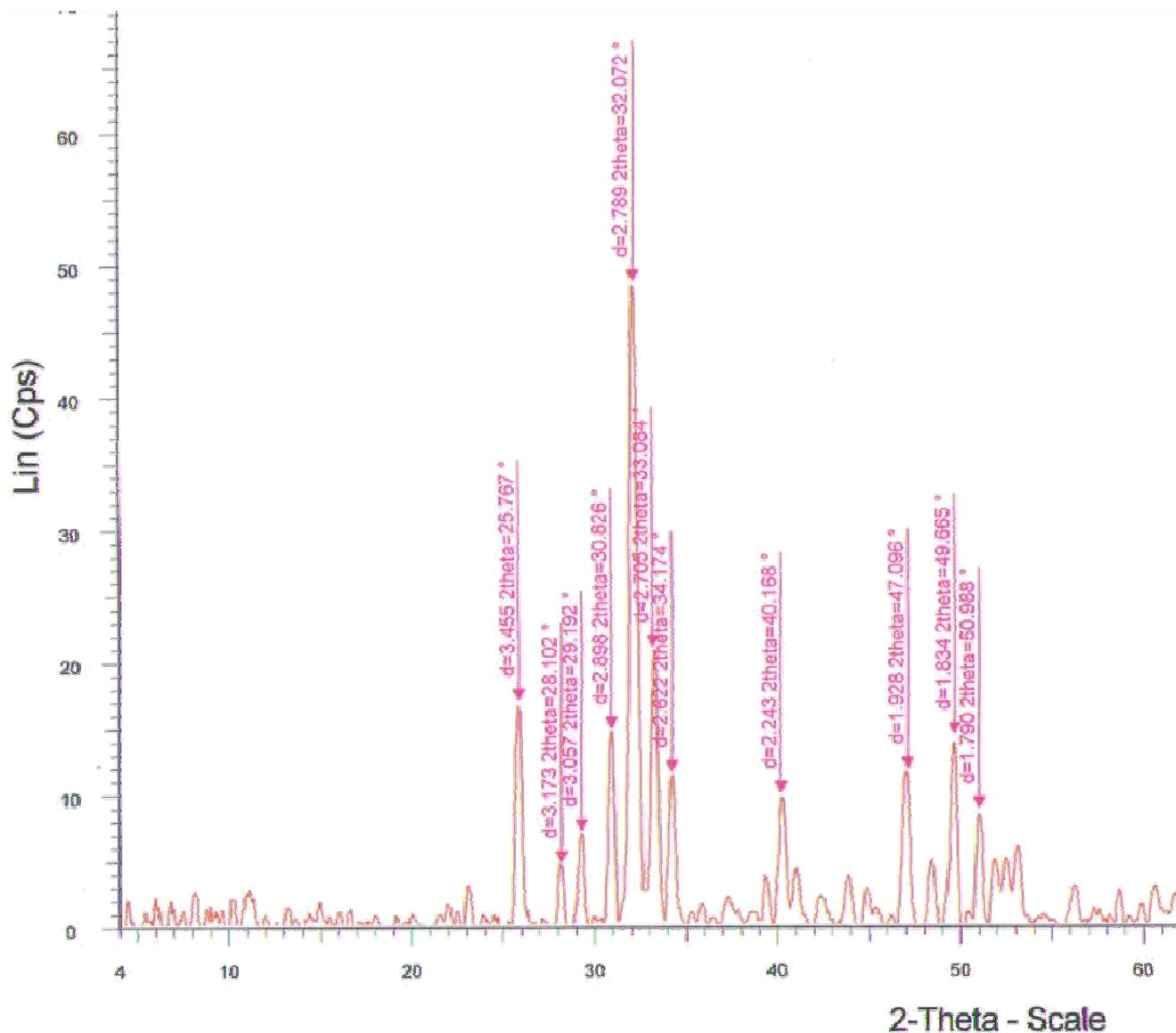


Figure IV.11: Diagramme DRX des rejets solides du phosphate de Djebel-Onk.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon des rejets solides (+15mm, 2mm) de l'usine de traitement, montre des pics très différents, le plus intense est celui de la fluoapatite, l'échantillon renferme aussi du quartz, de la dolomite, de la calcite et du carbonate fluorapatite,

L'échantillon en question est un minerai phosphaté à exogangue carbonatée qui contient en grande proportion de la calcite et de la dolomite. Cette dernière est la plus répandue que les autres minéraux, on peut dire que la méthode d'enrichissement par la voie sèche et la voie humide génère des rejets très riches en phosphate. Pour récupérer cette importante quantité de rejets, on doit concasser et broyer le minerai jusqu'à une dimension inférieure à 1 mm afin de libérer les particules du phosphate qui sont entourées par les carbonates et appliquer la flottation qui est une méthode d'enrichissement qui donne de très bons résultats.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon des concentrés obtenus par la voie sèche et la voie humide et des rejets solides ont permis d'identifier les minéraux représentés dans le tableau suivant:

**Tableau IV.6: Identification des phases.**

| Identification         | 2 Téta |
|------------------------|--------|
| Argile                 | 10.898 |
| Quartz                 | 25.733 |
| Carbonate fluorapatite | 28.104 |
| Calcite                | 29.270 |
| Dolomite               | 30.754 |
| Fluorapatite           | 32.079 |
| Carbonate fluorapatite | 33.194 |
| Carbonate fluorapatite | 34.171 |
| Calcite                | 40.168 |
| Fluorine               | 47.002 |
| Dolomite               | 49.722 |
| Quartz                 | 53.139 |

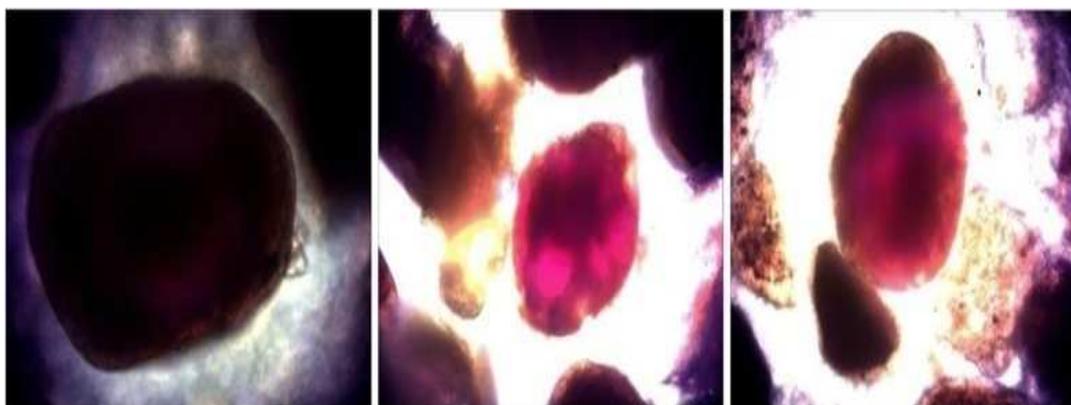
On peut conclure que la chaîne de traitement du minerai de phosphate de Djebel-Onk utilise des méthodes d'enrichissement qui donnent des concentrés de phosphate dont la teneur en  $P_2O_5$  est limitée, ce qui rend difficile leur utilisation dans la fabrication des produits chimiques. La présence des carbonates et des silicates dans les concentrés obtenus par les deux voies est le résultat d'un enrichissement par broyage et criblage qui est basé sur la différence de dureté entre les grains phosphatés et ceux de la gangue carbonatée et siliceuse, dans ce cas un taux important riche en  $P_2O_5$  de la fraction +2mm et +15 mm est considéré comme rejet.

Les techniques utilisées actuellement à Djebel-Onk pour enrichir le minerai de phosphate en éliminant ou en réduisant cette gangue riche en dolomite et en calcite ne donnent pas de bons résultats car ces minéraux ont une certaine ressemblance sur le plan des propriétés physico-chimiques. La méthode de flottation est fortement recommandée pour valoriser ce type de minerai.

### V.2.3. Microscopie optique.

L'identification des principaux minéraux contenus dans le minerai de phosphate a été réalisée à l'aide d'un microscope optique polarisant de marque OPTECH.

Nous nous sommes concentrés sur les grains de minerai de phosphate de différentes tailles (45 à 180 $\mu$ m). Certaines inclusions de minéraux sphériques rouge foncé sur la figure IV.12 indiquent la présence du minéral de l'hématite.



**Figure IV.12: Microphotographie d'un minéral d'hématite de couleur rouge foncé dans le minerai de phosphate étudié ( $\times 400$ ).**

### IV.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative des groupements fonctionnels des matières minérales et

organiques. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériau [35].

Le principe de cette technique repose sur l'illumination d'une molécule par des radiations infrarouges. Certaines d'entre elles sont absorbées à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques fonctionnels de la molécule.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristique permettant d'identifier le matériau.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre cas, est de marque japonaise JASCO 460 avec une résolution  $2\text{ cm}^{-1}$  et une accumulation automatique des spectres.

Les échantillons examinés sont des solides. Ces derniers sont les principaux minéraux qui composent le minerai de phosphate : la dolomite, la calcite, le quartz et le phosphate. L'enregistrement des spectres est réalisé dans un intervalle de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ . On prépare un mélange finement broyé de 3 à 10 mg de substance à analyser avec 100 mg de KBr. Le mélange de poudres ainsi obtenu, est placé dans une matrice d'acier inoxydable qui est soumise à une très forte pression. Le pastillage se fait à l'aide d'une presse hydraulique.

#### **IV.2.4.1. Détermination qualitative de l'adsorption de l'acide gras par spectroscopie infrarouge.**

L'application de la flottation en tant que méthode d'enrichissement des minerais, est toujours précédée par une étude qualitative d'adsorption du collecteur sur la surface des minéraux étudiés qui composent le minerai. Lors de la flottation anionique des oxydes ou des silicates, leurs surfaces chargées sont capables d'adsorber des collecteurs ayant une charge de signe opposé sur la partie polaire.

La charge de la surface du minéral qu'on veut flotter, doit être positive, ce qui permet d'avoir une sélectivité entre les différents minéraux qui composent la pulpe se trouvant dans la cellule de flottation. Pendant la flottation du minerai de phosphate, on utilise comme collecteur les acides gras (acide oléique) pour la dissociation et la séparation des carbonates qui se trouvent dans le minerai étudié (les phosphates).

L'étude de l'adsorption de ces acides sur les surfaces de la calcite et de la dolomite nécessite la préparation d'une solution standard ayant une concentration de 1 g/l.

La préparation de cette solution se fait de la manière suivante:

1. On met 250 mg d'acide gras dans un bécher de 250 ml;
2. On ajoute 10 ml d'eau distillée ayant une température de 80°C;
3. On ajoute 2 ml de solution de NaOH;
4. Après refroidissement, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au niveau de 250 ml.

Plusieurs expériences de l'adsorption des acides gras ayant différentes concentrations ont été réalisées sur la surface de la calcite et de la dolomite, avec une concentration de 500 mg/l en milieu acide ou faiblement acide avec un PH de 4,5÷5,2. [38,39]

Pour réaliser une bonne flottation de la calcite et de la dolomite, il faut obtenir un milieu acide qui est créé par l'acide phosphorique et qui peut être utilisé aussi pour déprimer les phosphates. [40]

Les échantillons de la dolomite et de la calcite qui sont traités avant et après le lavage à l'eau chaude dans les conditions citées ci-dessus, ont été filtrés puis séchés à une température ambiante afin de subir un examen spectroscopique infrarouge [41].

#### **IV.2.4.2. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur la calcite, le phosphate et quartz.**

##### **A. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur la calcite.**

Les spectres infrarouges des carbonates sont plutôt simples. La calcite est un minéral qui présente trois bandes caractéristiques du radical (Figure IV.13): 1438-1394  $\text{cm}^{-1}$ , 875  $\text{cm}^{-1}$  et 710  $\text{cm}^{-1}$ . Ces trois dernières caractérisent les carbonates du système rhomboédrique.

Pour la calcite traitée par l'acide gras (Figure IV.14), on remarque :

1. Au voisinage de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , on constate une raie d'adsorption du groupe C=O, ce qui explique qu'il y'a une forme d'adsorption moléculaire.
2. A 1650  $\text{cm}^{-1}$ , présence d'une raie qui correspond à une déformation asymétrique du groupe carboxylate, ce qui montre la présence d'une forme d'adsorption ionique de l'acide gras sur la surface de la calcite.

Pour la calcite traitée par l'acide gras et suivie d'un lavage à l'eau chaude (Figure IV.14), on remarque :

1. Aucun changement de la bande  $1650\text{ cm}^{-1}$ ;
2. Disparition d'une manière progressive de la bande au voisinage de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , ce qui explique que l'adsorption de l'acide gras sur la surface de la calcite, est avantagée par une action mixte d'adsorption moléculaire et ionique.

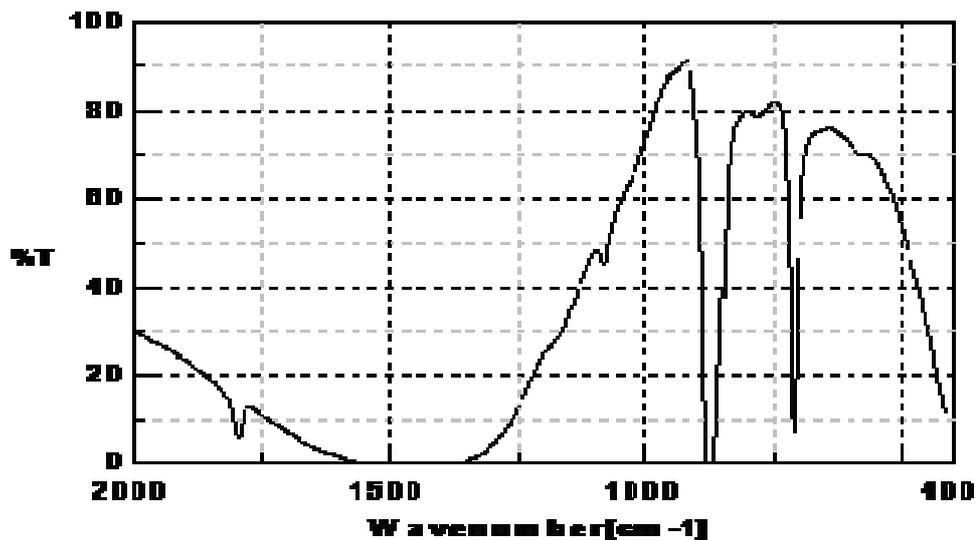


Figure IV.13: Spectres IR de calcite.

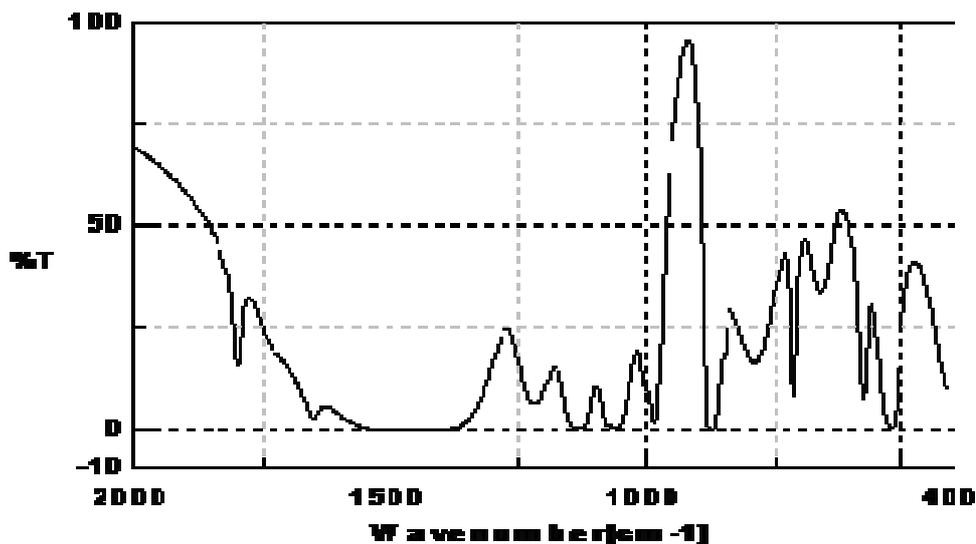


Figure IV.14: Spectres IR de calcite traitée par les acides gras avant lavage.

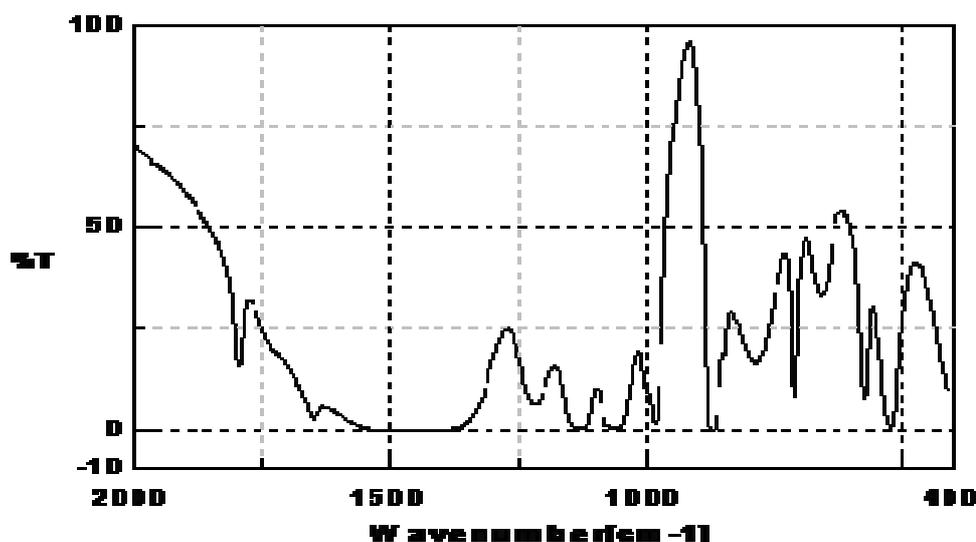


Figure IV.15 : Spectres IR de calcite et calcite traitée par les acides gras après lavage.

### B. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur le phosphate.

Les spectres infrarouges du phosphate (Figure IV.16) présentent des bandes caractéristiques d'absorption des vibrations de déformation de la liaison P-O de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  dans l'intervalle  $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ; les bandes d'intensité moyenne ; dans l'intervalle  $1456\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$  et l'intervalle  $1637\text{-}1616\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des compositions de magnésium ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ ) et de carbonates; les bandes de faible intensité dans l'intervalle  $758\text{-}793$  et  $644\text{ cm}^{-1}$  caractérisent les vibrations de déformation du groupe  $\text{OH}^-$ ; de même pour les doublets d'intensité moyenne dans l'intervalle  $600$  et  $568\text{ cm}^{-1}$ ; et les bandes d'intensité sans importance, toutes les caractéristiques des vibrations de la liaison P-O de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Sur les spectres IR de phosphate (Figure IV.16).et phosphate traité par les acides gras, on ne constate aucune bande additionnelle caractérisant les groupements fonctionnels des acides gras (Figure IV.17).

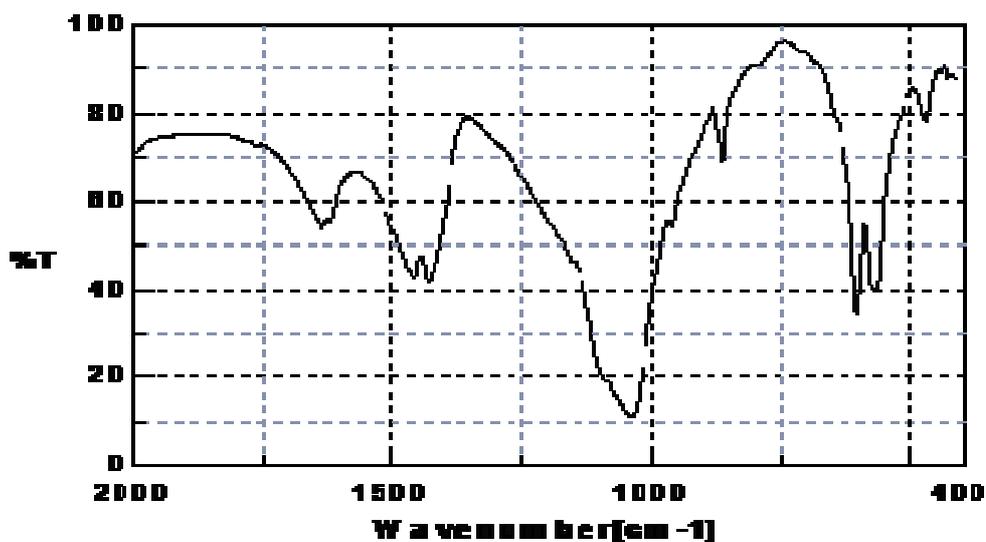


Figure IV.16 : Spectre IR de phosphate.

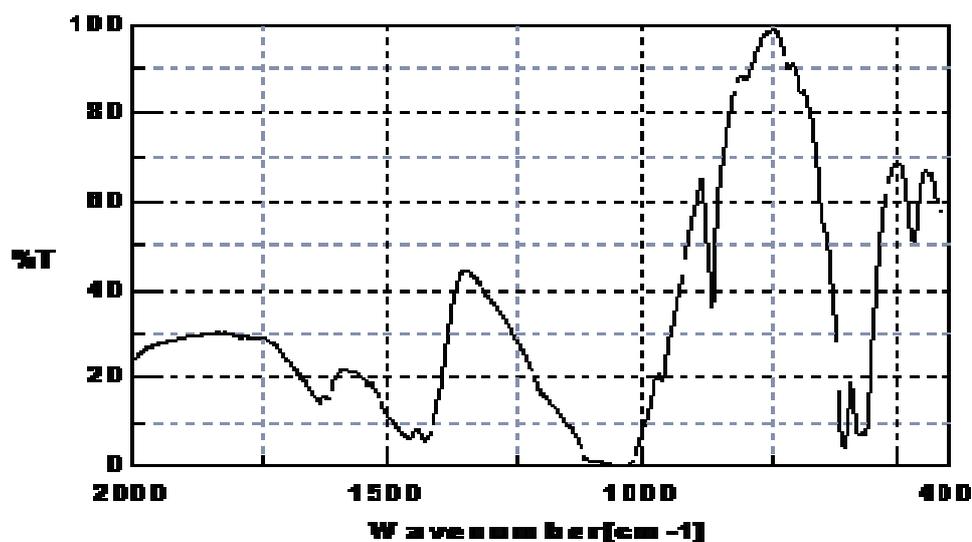


Figure IV.17 : Spectre IR de phosphate traité par les acides gras.

### C. Analyse qualitative de l'adsorption de l'acide gras sur le quartz.

Dans l'intervalle  $1280-900\text{ cm}^{-1}$  le spectre infrarouge du quartz (Figure IV.18) présente une large bande. Cette dernière indique des vibrations d'élongation de la liaison Si-O. Les trois bandes dans l'intervalle  $800-400\text{ cm}^{-1}$  à savoir celle à  $795\text{ cm}^{-1}$  et  $779\text{ cm}^{-1}$  et la bande de faible intensité à  $694\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la fréquence d'élongation de la

liaison Si-O-Si. Egalement la bande intense à  $458\text{ cm}^{-1}$  caractérise des vibrations de déformation du groupe O-Si-O.

De même pour le quartz, on constate l'absence des bandes caractéristiques des acides gras (Figure IV.19).

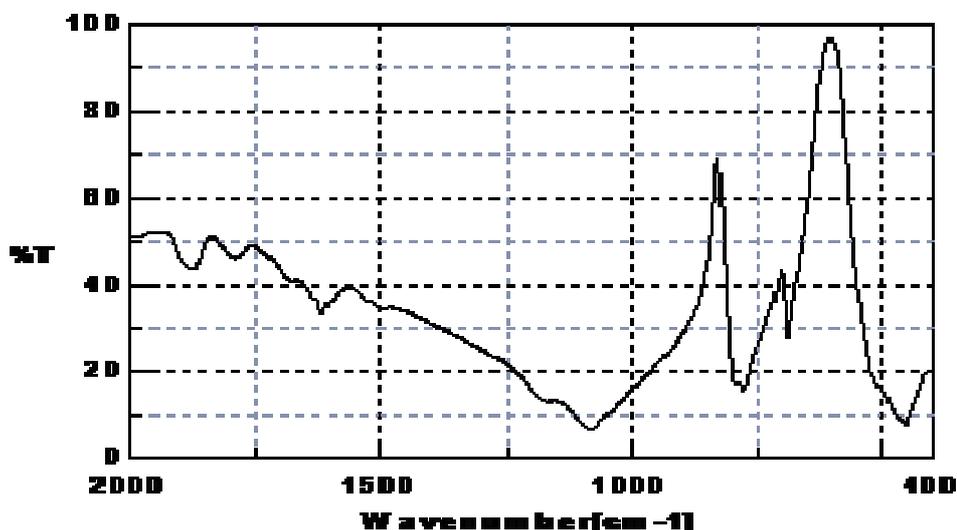


Figure IV.18 : Spectres IR de quartz.

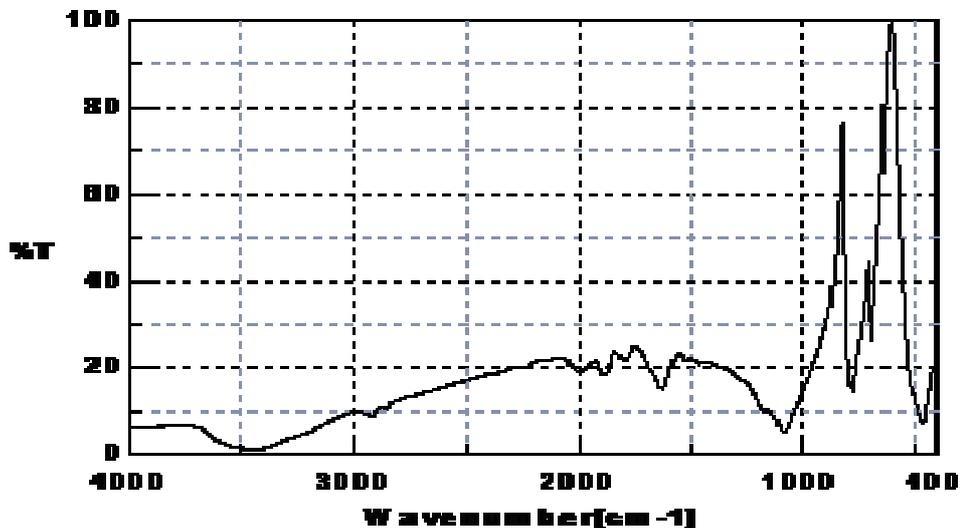


Figure IV.19 : Spectres IR de quartz traité par les acides gras.

#### IV.2.5. Analyse chimique.

L'analyse chimique des différentes tranches granulométriques du minerai de phosphate étudié a donné les résultats présentés dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 : Composition chimique du minerai de phosphate étudié.**

| Tranches granulométriques<br>( mm) | Teneur en %                   |                 |       |      |                  |
|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|------|------------------|
|                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | SiO <sub>2</sub> |
| - 0.160 + 0.125                    | 29.8                          | 6.50            | 50.66 | 0.89 | 2.36             |
| - 0.125 + 0.100                    | 28.8                          | 7.70            | 48.96 | 1.25 | 3.46             |
| - 0.100 + 0.080                    | 25.4                          | 11.50           | 43.18 | 3.30 | 6.81             |
| - 0.080 + 0.040                    | 23.8                          | 12.60           | 40.46 | 4.11 | 7.03             |
| < 0.040 mm                         | 22.4                          | 13.90           | 38.08 | 4.88 | 7.12             |

Les résultats de l'analyse chimique des différentes tranches prouvent que ce minerai est riche entre 0.160 et 0.100 mm. Les grains du phosphate dont la dimension est comprise entre 0.080 et 0.040 mm sont entourés par une gangue fortement carbonatée (Calcite et dolomite).

Donc il est recommandé d'élaborer un schéma de préparation mécanique qui permet de réduire les grains à une dimension inférieure à 0,16 mm et assurer une certaine libération des grains du phosphate de ceux des autres minéraux. Le minerai ainsi préparé, sur le plan dimensionnel, va alimenter le schéma de flottation qu'on va proposer pour l'enrichissement des phosphates de djebel-Onk.

### IV.3. Application de la flottation.

Les minerais phosphatés sont principalement accompagnés de divers minéraux de gangue tels que les argiles, la silice, les minéraux calcaires (principalement la calcite et la dolomite), la matière carbonée et les oxydes de fer.

Diverses méthodes de séparation ont été développées pour les minerais phosphatés; cependant, la plupart d'entre elles ont posé des problèmes pour valoriser les minerais en raison des similitudes entre l'apatite et les minéraux de gangue associés en termes de propriétés physiques (densité, dimension des particules, forme des particules, etc.) et des propriétés physico-chimiques des minéraux carbonatés et apatitiques. [42,43].

Divers procédés d'enrichissement ont été mis en place pour améliorer la teneur en phosphate [44,45,46,47,48,49], notamment :

- Le lavage,
- La classification dimensionnelle,
- La séparation par gravité,
- La séparation magnétique
- La flottation.

La réussite de la méthode d'enrichissement est étroitement liée avec le pouvoir d'augmenter la teneur en  $P_2O_5$  au-dessus de 30%. On applique la flottation inverse en deux stades pour éliminer les carbonates dans un premier temps et ensuite les silicates à l'aide de collecteurs anioniques et cationiques. Pour atteindre ce but, on va appliquer la flottation en mousse qui est une technique d'enrichissement largement utilisée dans l'industrie de traitement des minerais. Elle est appliquée pour séparer un mélange finement broyé composé de minéraux et de la gangue [50, 51].

L'efficacité d'un circuit de flottation dépend de plusieurs facteurs liés à la nature et à la structure des minéraux associés, ainsi qu'au type d'instrumentation et aux variables opérationnelles qui ont fait l'objet de recherches approfondies. [47,48,49,50,51,52]

Le présent travail vise à illustrer l'effet des concentrations ou du dosage du collecteur et du pH sur les performances de flottation des carbonates et du quartz à partir de phosphate.

#### **IV.3.1. Essais de flottation.**

L'échantillon de minerai de phosphate et des minéraux purs tels que l'apatite, la dolomite et le quartz ont été broyés en dessous de 0,16 mm pour des études de flottation. Le phosphate a analysé 24,7% de  $P_2O_5$  avec 9,4% de matières insolubles.

Des tests de microflottation d'un échantillon de 2 g des minéraux purs (dolomite, quartz et apatite) ont été effectués dans un tube Hallimond mono bulle. Le nombre de Reynolds de la bulle produite dans le tube est supérieur à 385, ce qui indique un écoulement presque turbulent dans la couche d'eau située derrière la bulle et une vitesse verticale des bulles de 13,1 cm/s [58].

Les expériences de flottation avec 300 g de minerai de phosphate prélevé du gisement de Kef-Essenoun, ont été menées dans une cellule de flottation d'une capacité de 1 litre munie d'un agitateur tournant à une vitesse de rotation de 1200 tr/min. On a constaté un certain taux d'élimination des particules avec des bulles dans la cellule de flottation [54,55]. Cependant, l'effet de la dimension de la bulle, de l'efficacité de la fixation et de la vitesse ont montré que la vitesse de la bulle est égale à 18 cm/s [61,62].

#### IV.3.1.1. Réactifs de flottations utilisées.

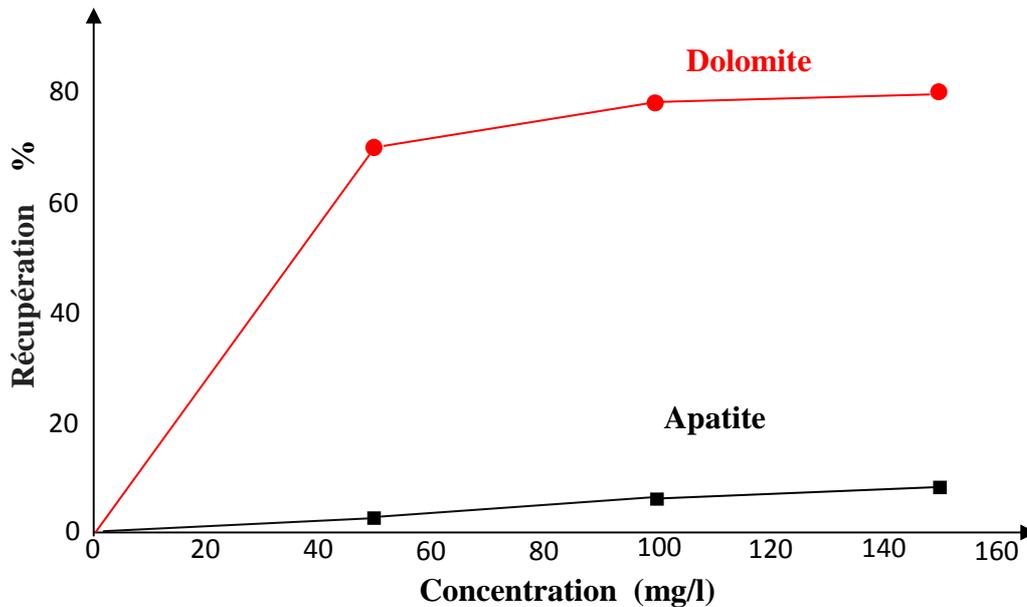
Les réactifs de flottation utilisés dans les deux stades sont :

- **Stade 1** : Les réactifs de flottation sont des fractions d'acides gras synthétisées à partir de l'huile de paraffine par oxydation catalytique au moyen du permanganate de potassium [63]. La composition de l'acide gras utilisée, est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, elle contient un pourcentage significatif d'atomes de carbone dans la molécule. Les acides gras ont été utilisés sous forme d'émulsion avec de l'acide phosphorique en tant que dépresseur du phosphate et modificateur de pH.
- **Stade 2** : Les réactifs utilisés sont un collecteur cationique à base d'amine contenant de dodécylamine, de tétradécylamine, d'hexadécylamine et quelques autres fractions en faible proportion avec le CaO comme modificateur de pH.

##### IV.3.1.1.1. Flottation de la dolomite et de l'apatite à l'aide d'acides gras.

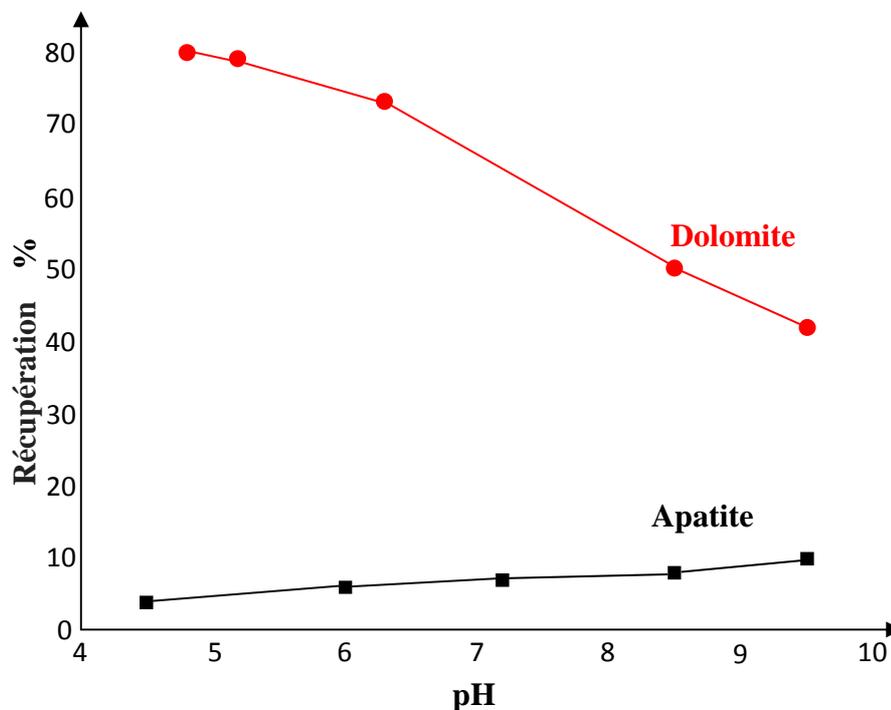
Dans le système  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ , le passage entre le milieu basique, le milieu neutre et le milieu acide se fait à un pH inférieur à 6, la solubilité du phosphate augmente de 0,003 à 0,15 g/l [64]. Dans ce cas, il y a un transfert de cations  $\text{Ca}^{2+}$  vers la phase liquide, ce qui réduit le nombre de sites actifs, entraînant une diminution significative de l'adsorption des collecteurs anioniques. D'autre part, la dissolution des carbonates dans le milieu acide augmente le nombre de sites actifs, ce qui augmente l'adsorption des collecteurs anioniques. La chimie en solution des acides gras est un facteur important de la flottation anionique où le  $\text{Ca}^{2+}$  est présent dans la solution. La dépression du phosphate est probablement due à la formation de  $\text{CaHPO}_4$  aqueux. La flottation sélective des carbonates de phosphate en milieu acide peut être améliorée en minimisant le  $\text{Ca}^{2+}$  libre en solution. [65,66].

La flottation de la dolomie et de l'apatite, dans diverses conditions de pH et des différentes concentrations d'émulsions d'acide gras, est illustrée sur les figures IV.20 et IV.21. Les essais de flottation de ces minéraux ont été effectués à des concentrations de 50, 100 et 150 mg/l d'acides gras et à un pH constant de 4,8 à 5,2 ajusté par l'acide phosphorique. Comme le montre la figure IV.20, alors que l'apatite flottait à des quantités négligeables, la dolomite flottait bien avec une augmentation de la concentration en acide gras. La concentration à 150 mg/l a été choisie comme concentration optimale du collecteur et l'effet du pH a été étudié bien avant cette concentration particulière en acides gras.



**Figure IV.20 : Effet de la concentration en acides gras sur la récupération de dolomite et d'apatite à pH 4,8-5,2 en présence de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.**

La flottation des minéraux de la dolomite et de l'apatite avec un pH compris entre 4,8 et 9,5, une concentration de 150 mg/l du collecteur en présence du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et du CaO afin d'ajuster le pH et d'abaisser l'apatite est présentée sur la figure 21.



**Figure IV.21 : Effet du pH sur la récupération de la dolomite et de l'apatite à l'aide du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et du CaO à une concentration de 150 mg/l d'acides gras.**

De toute évidence, il existe une différence considérable entre la flottabilité des deux minéraux à un pH acide et neutre, mais elle diminue à un pH alcalin. En conséquence, le milieu acide du pH 4,8–5,2 a été choisi pour permettre la séparation apatite – dolomite à l'aide d'acides gras (Figure IV.21). Donc, il est établi que la sélectivité de la séparation par flottation de la dolomite de l'apatite est assurée par l'utilisation d'acide phosphorique et d'acides gras comme collecteur en milieu acide, ce qui contribue en partie à l'action de dépression de l'apatite.

#### IV.3.1.1.2. Flottation de quartz et d'apatite à l'aide d'amines.

La flottation du quartz et de l'apatite a été réalisée à l'aide d'un collecteur d'amine. Les amines ont été utilisées avec addition de l'acide phosphorique et du CaO pour former respectivement un milieu basique et un milieu acide.

Les résultats de la flottation sont présentés sur la figure IV.22 qui montre que le quartz en milieu acide est relativement moins flottant et atteint sa valeur maximale à un pH de 8,5 ; puis décroît lorsque le pH augmente à 10,5. Il est intéressant de noter que l'intervalle de la valeur du pH entre 7,8 et 8,5 semble être la meilleure flottation du quartz et qu'au-delà de 9, l'hydrolyse de l'amine a entraîné une dépression du quartz. D'autre part, la flottabilité de l'apatite comme le montre la figure IV.22, diminue progressivement avec l'augmentation du pH de 4,5 à 7,8, puis reste presque constante en milieu alcalin.

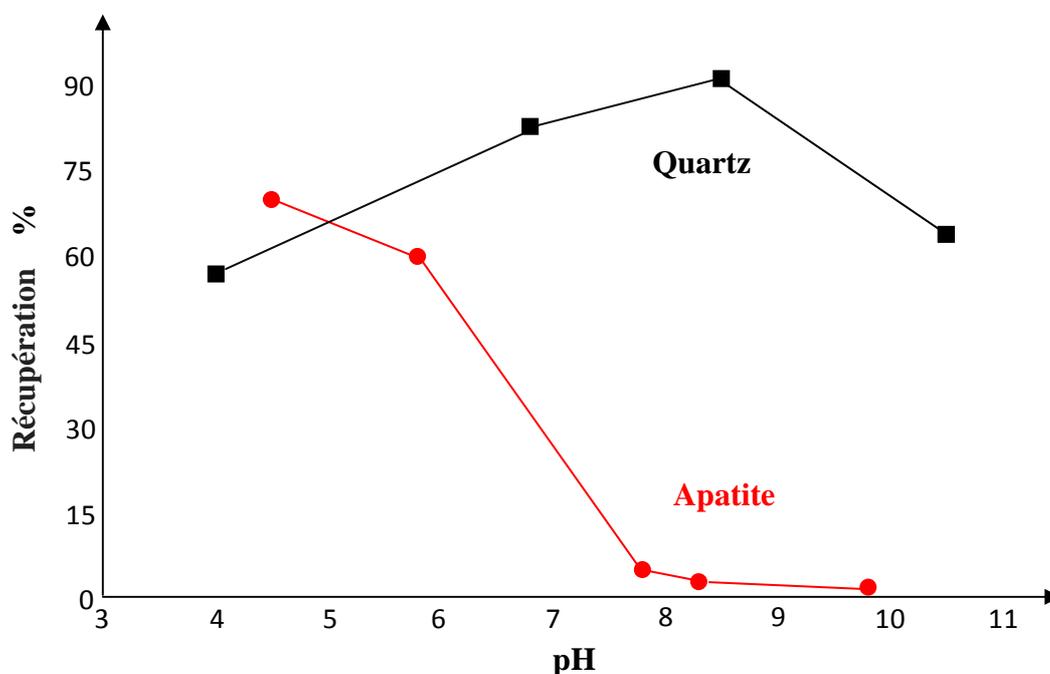
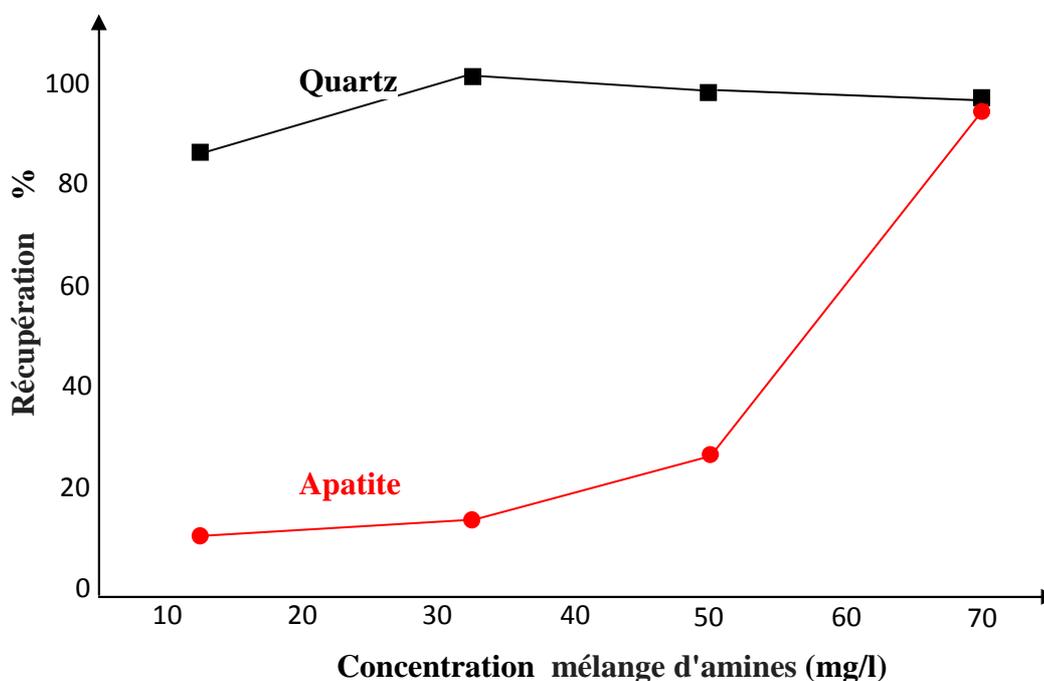


Figure IV.22 : Effet du pH sur la récupération du quartz et de l'apatite à l'aide de  $H_3PO_4$ , CaO à une concentration en amine mixte de 30 mg/l.

La concentration du mélange d'amines à 30 mg/l représente une valeur optimale pour atteindre une sélectivité entre le quartz et l'apatite à un pH compris entre 7,8 et 8,5. Des expériences supplémentaires ont montré qu'en fonction de la concentration en amine révèlent que la concentration choisie de 30 mg/l, offre effectivement la meilleure sélectivité entre les minéraux de quartz et d'apatite (Figure IV.23).



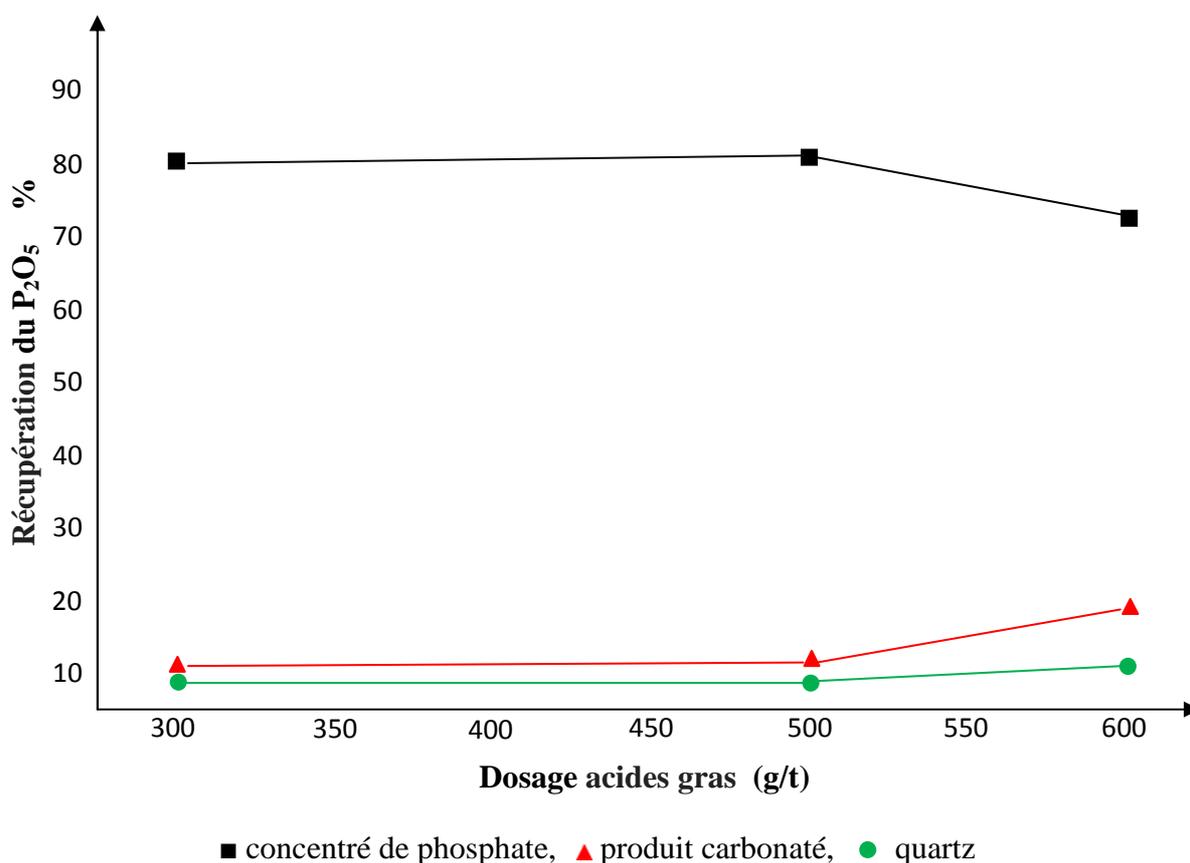
**Figure IV.23 : Effet de la concentration d'amines mixtes sur la récupération du quartz et de l'apatite à un pH de 7,8 à 8,5 en utilisant du CaO comme régulateur.**

#### IV.3.1.1.3. Circuit fermé de flottation du minerai de phosphate.

La difficulté d'enrichir des minerais de phosphates carbonatés, d'une composition minéralogique complexe, réside dans la forte dispersion de l'apatite. L'existence des carbonates de calcium et de magnésium ayant une flottabilité similaire à celle de l'apatite montre une difficulté de séparation de la dolomite.

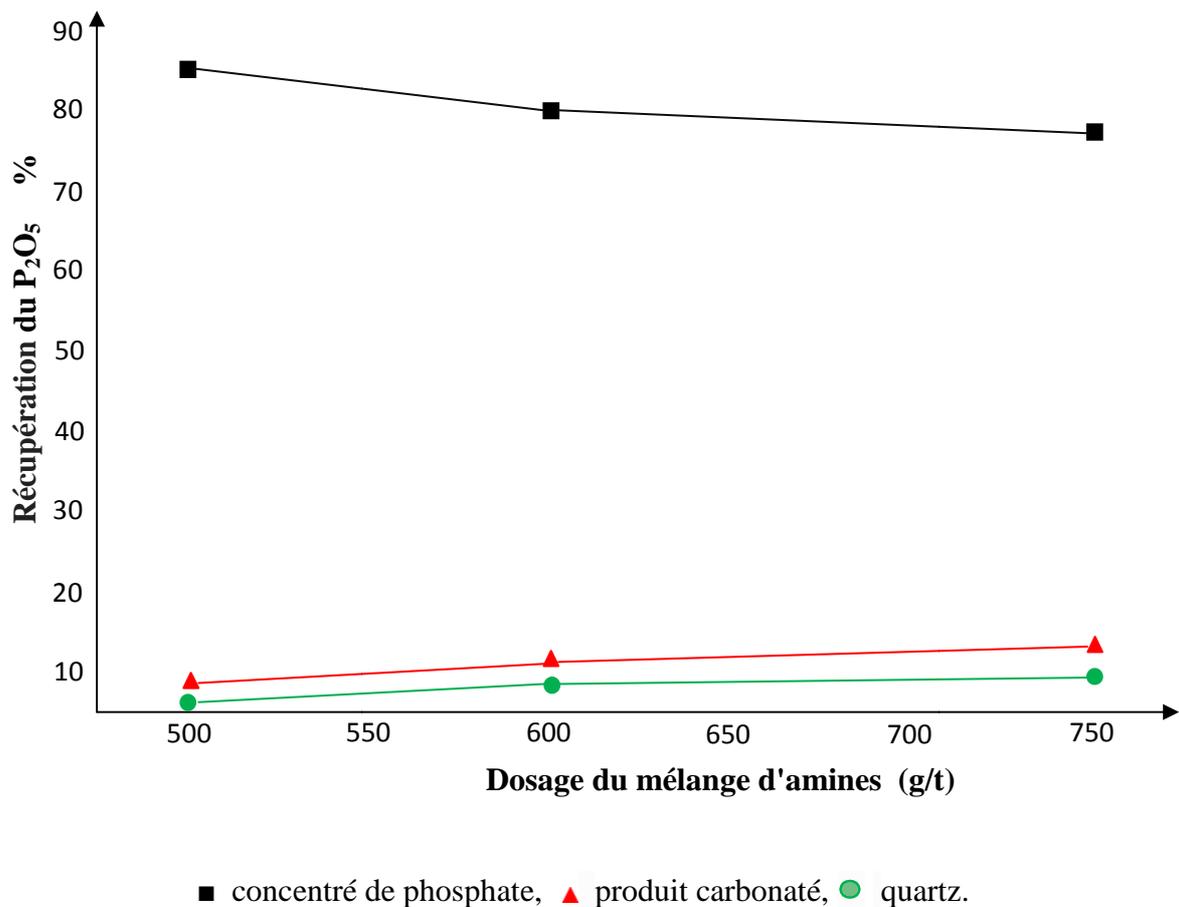
Le minerai de phosphate étudié contient des oxydes qui non seulement réduisent la différence de flottabilité des minéraux, mais se retrouvent également dans le concentré de phosphate et influent d'une manière négative sur sa qualité. Ils contiennent également des impuretés comme l'argile qui produit une grande quantité de boue qui a une grande influence sur le processus de flottation.

La figure IV.24 montre les résultats obtenus en présence de 5 Kg/tonne de  $H_3PO_4$  à un pH de 4,8 à 5,2 au premier stade de flottation en utilisant des acides gras avec des concentrations de 300, 400 et 500 g/tonne. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsqu'on utilise 5 Kg/tonne de  $H_3PO_4$ , 500 g/tonne d'acides gras avec un minerai ayant une tranche granulométrique comprise entre -160 et + 20  $\mu m$  dans l'alimentation.



**Figure IV.24 : Effet du dosage des acides gras sur la récupération du  $P_2O_5$  Lors de la flottation en circuit fermé du minerai de phosphate en présence de  $H_3PO_4$  à un pH de 4,8 à 5,2.**

La figure IV.25, montre les résultats obtenus en utilisant des amines à des quantités de 500, 600 et 750 g/tonne en présence de CaO comme régulateur avec un pH de 7,8 à 8,5 au deuxième stade de flottation. L'augmentation de la consommation des amines entraîne une diminution de la récupération du  $P_2O_5$  dans les concentrés du phosphate et une augmentation des produits flottants à base de quartz et de carbonate. La phase cationique (flottation des minéraux silicatés-quartz) utilisant un collecteur d'amines a ensuite été réalisée et le concentré de phosphate final a été obtenu.



**Figure IV.25 : Effet du dosage d'amines sur la récupération du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lors de la flottation en circuit fermé du minerai de phosphate en présence de CaO à un pH compris entre 7,8 et 8,5.**

#### IV.3.2. Schéma de flottation proposé.

Le schéma de flottation a été proposé sur la base des essais de flottation réalisés en utilisant des réactifs qui ont permis une bonne séparation du phosphate des autres des minéraux, et qui ont permis une bonne récupération du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le concentré de phosphate.

La flottation est composée par deux stades : on flotte tout d'abord les carbonates et on déprime les silicates et les phosphate, et dans le deuxième stade, on flotte le quartz et on déprime le phosphate. Le schéma global en circuit fermé est présenté sur la figure IV.26.

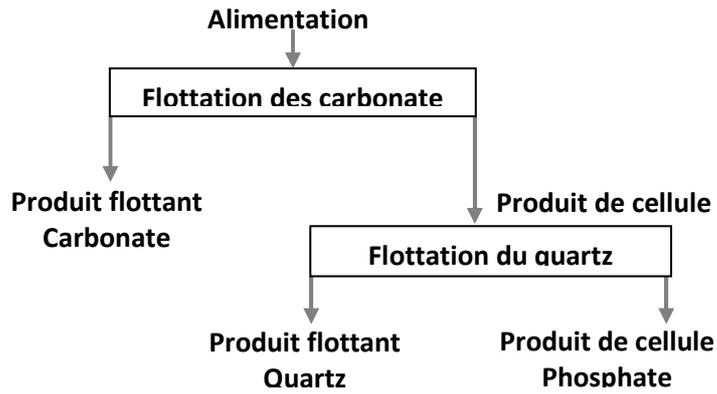


Figure IV.26 : Flottation en circuit fermé pour l'élimination des carbonates et des silicates du minerai de phosphate.

Le schéma détaillé en circuit fermé avec consommation des réactifs est présenté sur la figure IV.27 suivante :

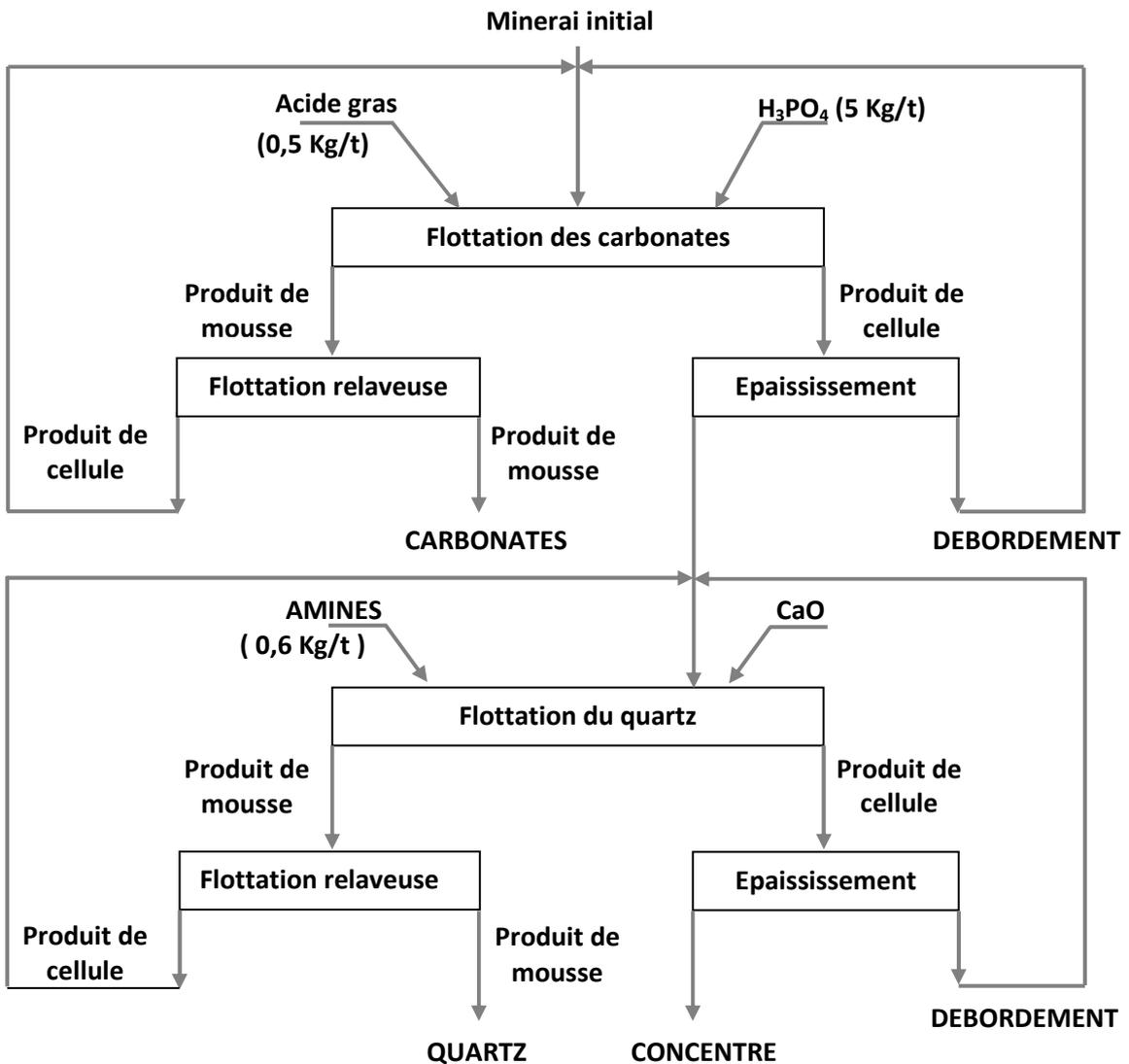


Figure IV.27 : Schéma de flottation dans le cycle fermé avec utilisation en qualité de régulateur du milieu  $H_3PO_4$  ou  $CaO$ .

Les résultats de la flottation en circuit fermé présentés sur le tableau IV.8, montrent que l'on peut obtenir un concentré de phosphate avec une teneur élevée dépassant les 30% en  $P_2O_5$  et une teneur relativement faible en MgO qui est comprise entre 0,8 et 1,05 % et un résidu insoluble de 11,7 %.

**Tableau IV.8: Résultats de la flottation du minerai de phosphate en circuit fermé.**

| Produit                     | Poids % | Teneur % |      |                  | Récupération % |       |                  |
|-----------------------------|---------|----------|------|------------------|----------------|-------|------------------|
|                             |         | $P_2O_5$ | MgO  | Résidu insoluble | $P_2O_5$       | MgO   | Résidu insoluble |
| Concentré du phosphate      | 77.1    | 30.1     | 1.05 | 11.7             | 94.00          | 28.90 | 60.1             |
| Produit flottant: carbonate | 11.7    | 4.0      | 15.8 | 3.7              | 1.90           | 66.10 | 2.90             |
| Produit flottant: Quartz    | 11.2    | 9.0      | 1.25 | 49.6             | 4.1            | 5.00  | 37.00            |
| Alimentation                | 100     | 24.70    | 2.80 | 15.0             | 100            | 100   | 100              |

#### IV.4. Conclusion.

La méthode de flottation proposée donne des résultats expérimentaux satisfaisants pour la flottation d'un minerai de phosphate riche en carbonates et silicates. Dans ce cas, la flottation est réalisée en deux étapes :

La double flottation inverse anionique-cationique s'est avérée être une méthode appropriée pour valoriser les phosphates naturels. Le processus en deux étapes consiste à faire flotter les carbonates à un pH de 4,8 à 5,2 ;

La deuxième étape comprend la flottation du quartz à un pH de 7,8 à 8,5.

L'utilisation d'acides gras (0,5 Kg/tonne) au premier stade de flottation et d'amines mixtes (0,5 Kg/tonne) au deuxième stade de flottation a donné de bons résultats, le concentré dosé à 30,1  $P_2O_5$  % avec une récupération de 94%. Le concentré de phosphate ainsi obtenu, sera utilisé comme matière première pour la fabrication des produits chimiques.

L'efficacité de la flottation dépend des facteurs suivants

1. Grosseurs du minerai à flotter.
2. Densité de la pulpe.

3. Régime des réactifs de flottation.
4. Intensité d'aérage et d'agitation de la pulpe.
5. Intensité de déchargement de la mousse.
6. Température de la pulpe.
7. Durée de la flottation
8. Schéma de la flottation.
9. Débit de la pulpe qui entre dans la machine de flottation.

## **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

### CONCLUSION GENERALE

Le but principal de notre étude est l'élaboration d'un nouveau schéma de traitement du minerai de phosphate de Kef- Essenoun de la région de Djebel Onk qui est située au Sud – Est de l'Algérie, à 100 km de la Wilaya de Tébessa. L'objectif a été atteint par le choix d'un procédé de traitement qui est la flottation inverse.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse portent sur la caractérisation et l'enrichissement du phosphate.

Plusieurs étapes ont été étudiées afin de réduire le taux des carbonates et des silicates contenus dans le minerai et d'obtenir un concentré de très bonne qualité riche en  $P_2O_5$  qui peut être utilisé dans la fabrication des produits chimiques. La démarche expérimentale adoptée pour cette étude, consistait en une caractérisation physico-chimique pour enrichir le minerai par flottation.

On remarque que le schéma actuel de traitement du phosphate au niveau de Djebel-Onk est très limité sur le plan qualitatif, car le concentré de phosphate obtenu par ce schéma a une teneur en  $P_2O_5$  qui reste insuffisante, ce qui ne permet pas son utilisation dans la transformation. Les différents rejets obtenus dans l'usine de traitement de Djebel-Onk ont une teneur en  $P_2O_5$  qui varie entre 20 et 23 % avec un rendement avoisinant les 50 % de la production totale ce qui constitue une alimentation pour un éventuel traitement.

Dans un premier temps, l'étude du contexte général a permis de voir les diverses utilisations, les différentes productions et les consommations du phosphate. Le travail s'est par la suite orienté vers l'étude de la flottabilité des minéraux composant le minerai (phosphate, dolomite, calcite et quartz) pour voir le comportement du collecteur choisi sur la surface de ces derniers.

Les essais de flottation du phosphate, dolomite, calcite et quartz dans les différentes conditions de pH et de concentration des solutions d'acides gras ont été réalisés en se basant sur les données d'adsorption et de l'analyse spectrale. Lors de la flottation dans un milieu basique ou dans un milieu acide, on a constaté une flottabilité variable des minéraux pendant la variation du pH de la solution, c'est-à-dire lors du passage du milieu basique vers le milieu acide, la flottabilité du phosphate est altérée, par contre celle des autres minéraux est nettement améliorée.

Pendant la flottation du phosphate et de la dolomite avec utilisation des acides gras dans les différentes conditions de concentration et un pH constant créé par l'acide phosphorique, il a été

## Conclusion générale

constaté, une grande activité de la flottation de la dolomite, par contre le phosphate flotte d'une manière insignifiante. On peut dire que la sélection de la dolomite par rapport au phosphate peut être atteinte avec utilisation des acides gras synthétiques en milieu acide, conditionnée par une forme physique d'adsorption de l'agent de flottation par la dolomite.

Les essais de flottation du phosphate et du quartz, dans les différentes conditions de concentration et du pH, ont montré une très bonne flottation du quartz par contre, le phosphate a une petite activité à une concentration bien déterminée de l'agent de flottation.

Pour assurer une flottation sélective de la dolomite, du phosphate et du quartz dans le cas d'un minerai de phosphate à gangue carbonatée, il est nécessaire d'utiliser des acides gras pour la flottation des carbonates et un collecteur cationique à base d'amine pour la flottation du quartz. L'analyse granulométrique, minéralogique et chimique, du minerai de Djebel-Onk, ont favorisé l'application de la méthode de flottation. Les essais de flottation inverse exécutés dans le laboratoire ont débouché sur un concentré de phosphate dont la teneur en  $P_2O_5$  a dépassé les 30 % avec un taux de récupération de 94 %. Les résultats obtenus, concordent avec les données expérimentales de plusieurs chercheurs.

En se basant sur les résultats de la flottation, on peut élaborer un nouveau schéma de flottation inverse pour le traitement du minerai de phosphate de Kef-Essenoun à gangue carbonatée. Au premier stade d'enrichissement, on élimine les carbonates en milieu acide, et au deuxième stade la flottation du quartz dans un milieu basique. Le concentré de phosphate ainsi obtenu, sera utilisé comme matière première pour la fabrication des produits chimiques.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Fernando PEREIRA, 2003, Production d'acide phosphorique par attaque chloridrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produit. Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet De Saint-Etienne. p 10 p 15-16, p 31-35, p 94.
- [2] BOULAHBEL Hani, 2010, Etude de la réaction de formation du superphosphate simple fabriqué à partir des phosphates de Djebel-Onk. Mémoire Magister, Université Badji Mokhtar , Annaba, p 3-4
- [3] DASSAMIOUR MOHAMED, 2012, Eléments en traces et valorisation des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale). Thèse de Doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba, p 9-11, p 15-19, p 21
- [4] André Vatan, 1967, Manuel de sédimentologie. Editions Technip, Paris, Chapitre XIII, p 218.
- [5] FAO : Organisation Des Nations Unies Pour L'alimentation Et L'agriculture Rome, 2004, Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable. Chapitre I.
- [6] Hamid EL HADDI, 2014, Les silicifications de la série phosphatée des Ouled Abdoun (Maastrichtien-Lutétien, Maroc) : Sédimentologie, Minéralogie, Géochimie et Contexte Génétique. Thèse de Doctorat en Géologie, Université Hassan II, Casablanca, Chapitre 2, p 17.
- [7] KHELALFA Assia ; 2016, Élimination du chrome du minerai de phosphate par lixiviation chimique: Étude du système binaire Cr(III)/acid, Étude du système binaire Cr(III)/acide carboxylique. Thèse de doctorat en sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba. p 11. p 16.
- [8] NASRI-MOUSSAOUI Fadila, 2011, Étude comparative des minerais de phosphate naturels noir et beige de la région de Djebel Onk (Tébessa). Mémoire Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, p10-11.
- [9] FAO : Organisation Des Nations Unies, 2004, Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable. Pour L'alimentation Et L'agriculture Rome, chapitre II.
- [10] Keith Syers, 2011, Programme des nations unies pour l'environnement, phosphore et production alimentaire. PNUE, Annuaire questions émergentes dans notre environnement mondial, p 39.
- [11] A. Arafan, M.Erraji,Groupe, Hassani et A. Chik 1998, OCP, Maroc-Phosphore., Groupe OCP, Cerphos.

## Bibliographie

- [12] EL IRAOUI Noumane, NASSEH Mohammed, 2012, Etude du fonctionnement des pompes à pulpe afin de prolonger la durée de vie du revêtement interne et des roulements de son ensemble de palier, Ecole Mohammadia d'ingénieurs, Université Mohammed V Agdal, , p 14.
- [13] V.A.Ratobilskaia, 1976, Enrichissement du minerai de phosphate. Moscou.
- [14] Livre Mémento des mines et des carrières, 1996, Aide-mémoire de l'exploitation; société de l'industrie minière. p 362.
- [15] Jébrak, M. et Sustrac, G, 1985, Les gisements d'apatite des complexes alcalins de la presqu'île de Kola, URSS. Chronique de la Recherche Minière, p 480.
- [16] Industrie chimique de Sénégal, [www.brgm.fr](http://www.brgm.fr).
- [17] Pierre Blazy, El Aid Jdid, 2000, Flottation Mécanisme et réactif. Technique de l'ingénieur, Ref J 3350,
- [18] Jocelyn Bouchard, René del Villar, Véronique Aubé, André Desbiens, 2002, On-line bias and froth depth measurement in flotation columns: a promising tool for automatic control and real-time optimization metallurgical and materials engineering, p 1-8.
- [19] Anne Gosselin, Denis Blackburn, Mario Bergeron, 1999, Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques, catalogue N°En 40-542/5-1997F ISVN : 0-662-82406-7, Canada, p 92-94. p18-20, p 133.
- [20] Melanie Proulx, 2000, Amélioration du rendement des particules grossières par la stratégie d'addition des réactifs dans un banc de flottation, Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Département de Mines et Métallurgie Faculté Des Sciences Et Génie, Université LAVAL, Canada, p 8-11.
- [21] François TURGEON, 2001, Optimisation d'un procédé de flottation en colonne à des fins environnementales pour la récupération de particules fines et ultra fines et ultrafines de chalcopirite, Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du QUEBEC (INRS Géo-Ressources), p 15.
- [22] René HUPPE, 2001, Évaluation, optimisation et comparaison des cellules et des colonnes de flottation afin de retirer des contaminants organiques de sédiments portuaires, Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du QUEBEC (INRS Géo-Ressources), p 22
- [23] Boulahbel hani, 2010, Etude de la réaction de formation du superphosphate simple fabriqué à partir des phosphates de Djebel-Onk. Mémoire Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba. p 07
- [24] Etude géologique et minière du gisement de Djebel-Onk. Rapport s.e.r.m.i. Paris.
- [25] Prian et Cortiel, 1993, Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel-Onk (Algérie). Rapport d'expertise géologique, b.r.g.m. France.

## Bibliographie

- [26] Rabah kechiched, 2017, Mise en évidence d'un enrichissement des éléments de terres rares dans les minerais de phosphates de la couche principale du gisement de kef-essenoun (djebel-onk) (tébessa, algérie orientale), the third international symposium on mineral industry and environment-annaba
- [27] Graïne-Tazerout Khadîdja, 2018, Stratigraphie aperçu sur la paléontologie, cours géologie. Snv/lmd, cours n°11, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, Bab Ezzouar, Alger. p 01.
- [28] Ferrag dit alleg samir, 2010, Recyclage des eaux et récupération des schlamms phosphatés issus des procédés de classification gravimétrique. Mémoire Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, p 17.
- [29] Brochures établie au niveau de département d'étude et développement DED de l'entreprise SOMIPHOS Bir el Ater ; 2017.
- [30] Chaabia Raouf, 2016, Caractérisation physico-chimique et enrichissement des minerais de fer : cas du gisement d'Anini, Thèse de doctorat en mines, Université 29de Annaba,. p 55.
- [31] Jean Marie KANDA NTUMBA, 2012, Etude de la flottabilité de la malachite à l'aide de l'amyloxanthate de potassium et des acides gras. Cas d'étude : Flottation du minerai oxydé de Kamfundwa au Katanga en RD Congo. Doctorat en sciences de l'ingénieur, Université de Liège, p 47.
- [32] R. A. Young, 1993, The Rietveld Method. Oxford Science Publications, IUCr.
- [33] Hounslow AW, Chao GY, 1970, Monoclinic chlorapatite from Ontario. Can Mineral, 10: 252 – 259.
- [34] Brophy GP, Nash JT, 1968, Compositional, infrared, and X ray analysis of fossil bone. Am Mineral 53: 445–454.
- [35] Hendricks SB, Jefferson V, Mosley Z, 1932, Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys, Kristallchem 81: 325-369.
- [36] Howie RA, Broadhurst FM, 1958, X-ray data for dolomite and ankerite. Am Mineral 43:1210–1216.
- [37] F.ROUESSAC, A.ROUESSAC, 2007, Méthodes et techniques instrumentales modernes. Analyse Chimique, DUNOD, 6eme édition, Aout.
- [38] Ratobylskaya L.D, 1975, Valorisation des phosphates pauvres à gangue carbonatée. Inter. Congr. Minéral Processing , p 17-39.
- [39] Lawendy, T.A.B , et Al, 1993 ,Beneficiation of phosphate: Theory and practice, CO.
- [40] Snow R, Zhang P, 2002, Surface modification for improved phosphate flotation. J Colloid Interface Sci 256(1):132 – 136.

## Bibliographie

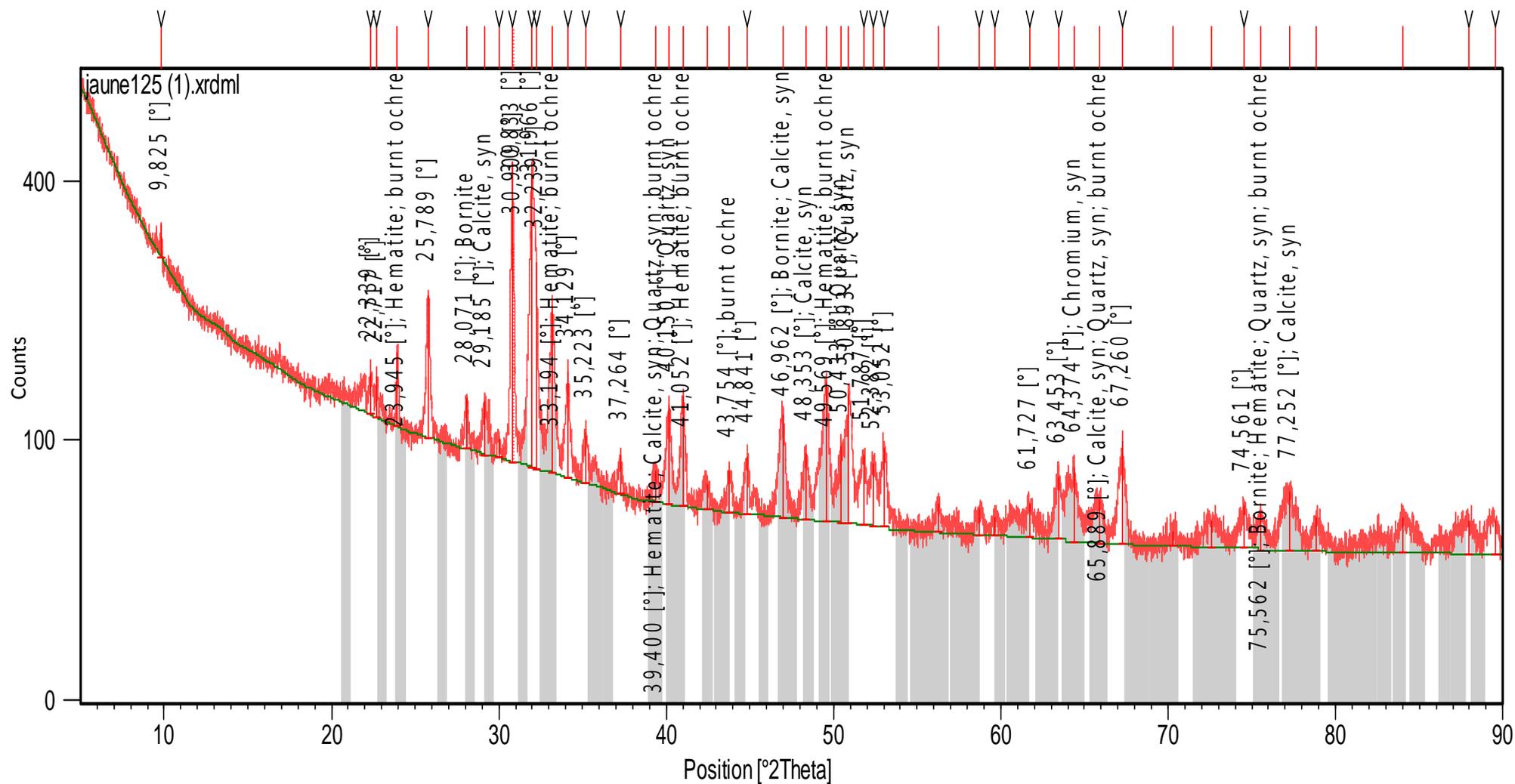
- [41] Boukraa Aissam, Etude de l'adsorption des acides gras des fractions C10-C16 et des triazamines sur les surfaces minérales de la calcite, la dolomite et le quartz par spectroscopie infrarouge. Mémoire de Magister. Centre universitaire Larbi Ben Mhidi .Oum El Bouaghi, p15.
- [42] Abouzeid A-ZM, Negm AT, Elgillani DA, 2009, Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: effect of ore characteristics. *Int J Miner Process* 90:81–89.
- [43] Bogdanov OS, Maximov II, 1990, Theory and technology of ores flotation. Nedra, Moscow.
- [44] Al-Fariss TF, Ozbelge HO, Abdulrazik AM, 1991, Flotation of carbonate rich sedimentary phosphate rock. *J Fertilizer research*, 29:203–208.
- [45] Al-Fariss TF, Abd El Aleem FA, El-Nagdy KA, 2013, Beneficiation of Saudi phosphate ores by column flotation technology. *J King Saud, University – Eng Sci*, 25:113–117
- [46] Unkelbach KH, Wasmuth HD, 1991, A High intensity drum-equipped magnetic separator with superconducting magnet. *Industrial Minerals Supplement*, 48–54.
- [47] Abu-Eishah SI, El Djallad IS, Muthaker M, Touqan M, Sadeddine W, 1991, Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute Acetic acid solutions. *Int J Miner Process*, 31:115–126.
- [48] Abdel-Khalek NA, 2000, Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues. *J Miner Eng* 13:789–793.
- [49] Deghani A, Azizi A, Mojtahedzadeh SH, Ghribi K, 2012, Optimizing Rougher flotation parameters of the Esfordi phosphate ore. *Miner Process Extr Metall Rev* 33:260–268.
- [50] Wills BA, Nappier-Munn T, 2006, Wills mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, Butterworth-Heinemann, Elsevier
- [51] Miller JD, Xuming W, Minhua LA, 2002, Selective collector for phosphate flotation. Univ. Of Utah, Florida Institute of Phosphate Research.
- [52] Ralston J, Dukhin SS, 1999, The interaction between particles and bubbles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 151:3–14.
- [53] Lima OA, Deglon DA, Leal Filho LS, 2009, A comparison of the critical Impeller speed for solids suspension in a bench-scale and a pilot-scale mechanical flotation cell. *Miner Eng* 22: 1147–1153.
- [54] Dos Santos MA, Ricardo CS, Fabiano C, Carlos HA, Marcos ASB, 2012, Influence of the water composition on the selectivity of apatite flotation. *Sep Sci Technol* 47: 606–612.

## Bibliographie

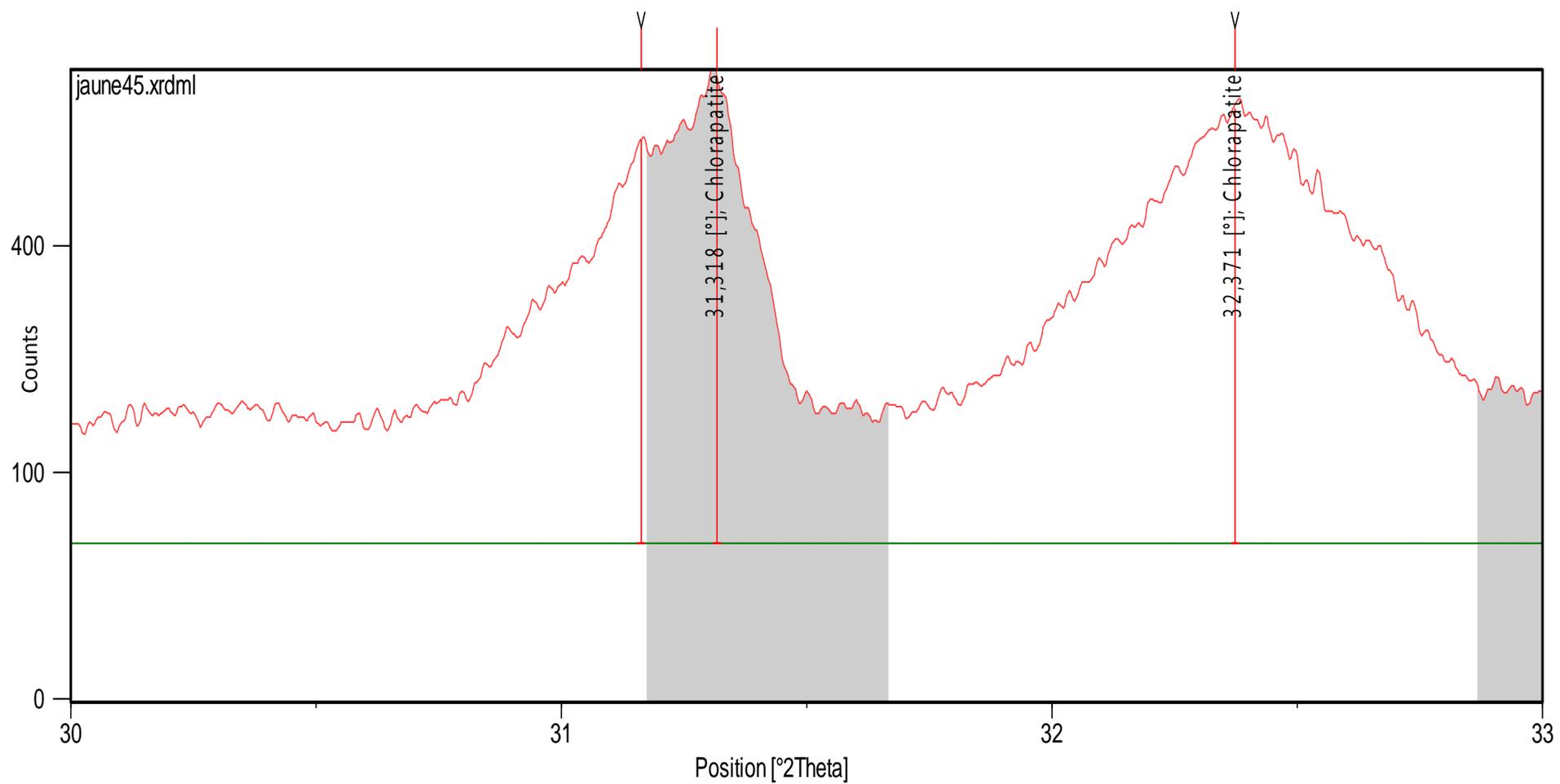
- [55] Feng D, Aldrich C, 2004, Influence of operating parameters on the flotation of apatite. *Miner Eng* 17: 453–455.
- [56] Eigels MA, 1967, Principles of flotation of non-sulphide minerals. Moscow.
- [57] Liu WG, Wei DZ, Cui BY, 2011, Collecting of N-dodecylethylene-diamine and its adsorption mechanism on mineral surface. *Trans Nonferrous Metals Soc China* 21: 1155–1160.
- [58] Drzymala J, 1991, Characterization of materials by Hallimond tube. Part 1: maximum size of entrained particles. *Int J Miner Process* 42:139 – 152
- [59] Ralston J, Laskowski JS, 1992, Ed. Chapter in colloid chemistry in minerals processing. Elsevier.
- [60] Pyke B, Fornasiero D, Ralston J, 2003, Bubble particle heterocoagulation Under turbulent conditions. *J Colloid Interface Sci* 265: 141–151
- [61] Reay D, ratcliff ga, 1973, removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency. *Can J Chem Eng* 51: 178–185.
- [62] Kouachi S, Bouhenguel M, Amirech A, Bouchemma A, 2010, Yoon-Luttrell collision and attachment models analysis in flotation and their application on general flotation kinetic model. *Desalination* 264: 228–235.
- [63] Doudenkov SV, Choubov LY, 1969, Principles of theory and practice of use of flotation reagents. Nedra, Moscow
- [64] Shuvalova NK, Ratobilskaya LD, 1984, Study of flotation properties after treatment with sulfuric acid under phosphorite enrichment conditions. *J Colloid Chemistry, Russia* 1693–1698.
- [65] Mohammad khani M, Noaparast M, Shafae SZ, Amini A, Amini E, Abdollahi, H, 2011, Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. *Int J Miner Process* 100: 157–165.
- [66] Snow R, Zhang P, 2002, Surface modification for improved phosphate flotation. *J Colloid Interface Sci* 256(1): 132–136.

# **ANNEXES**

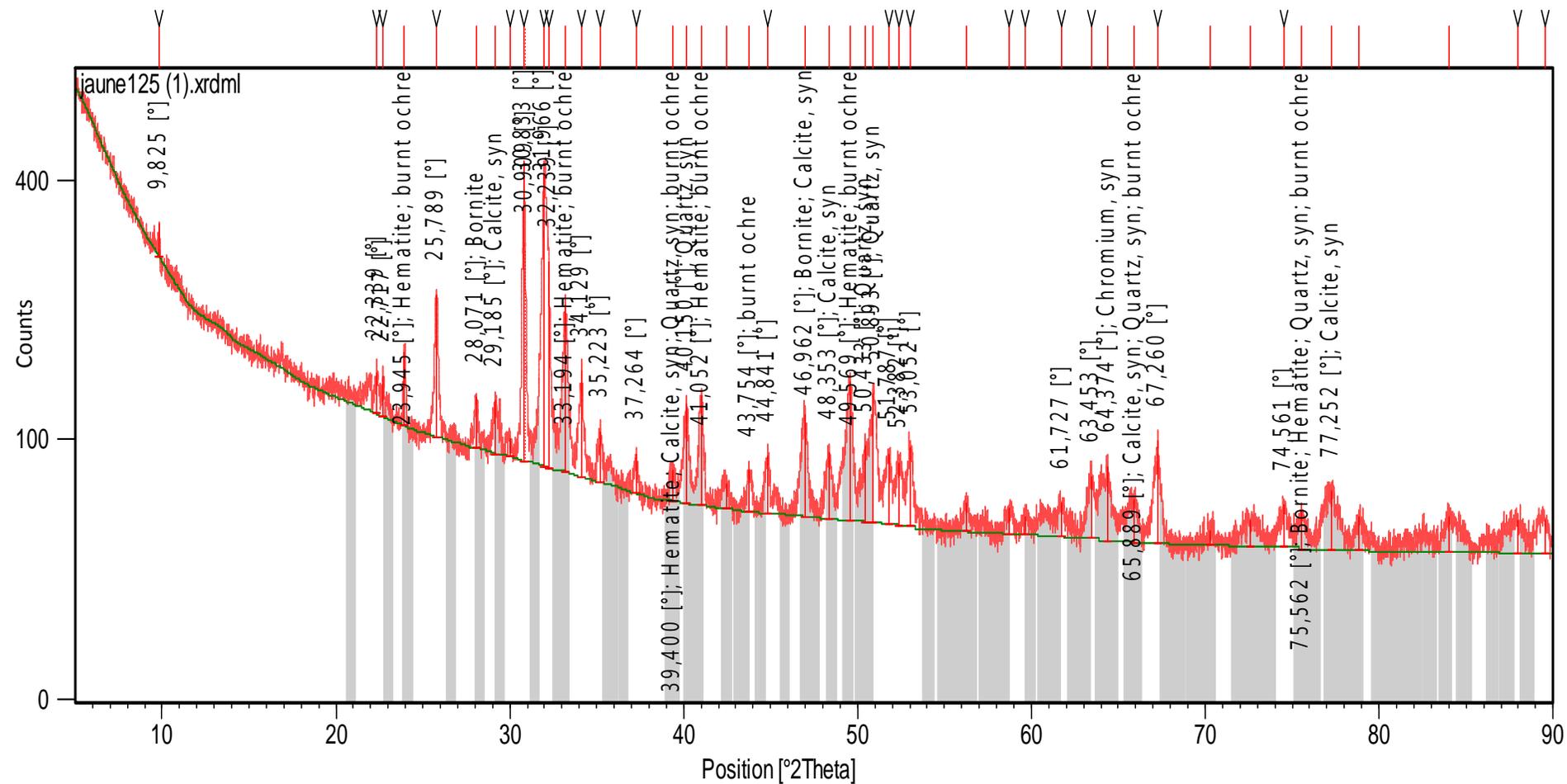
Annexe A: Diagramme DXR du minerai de phosphate de 1 – 45 µm.



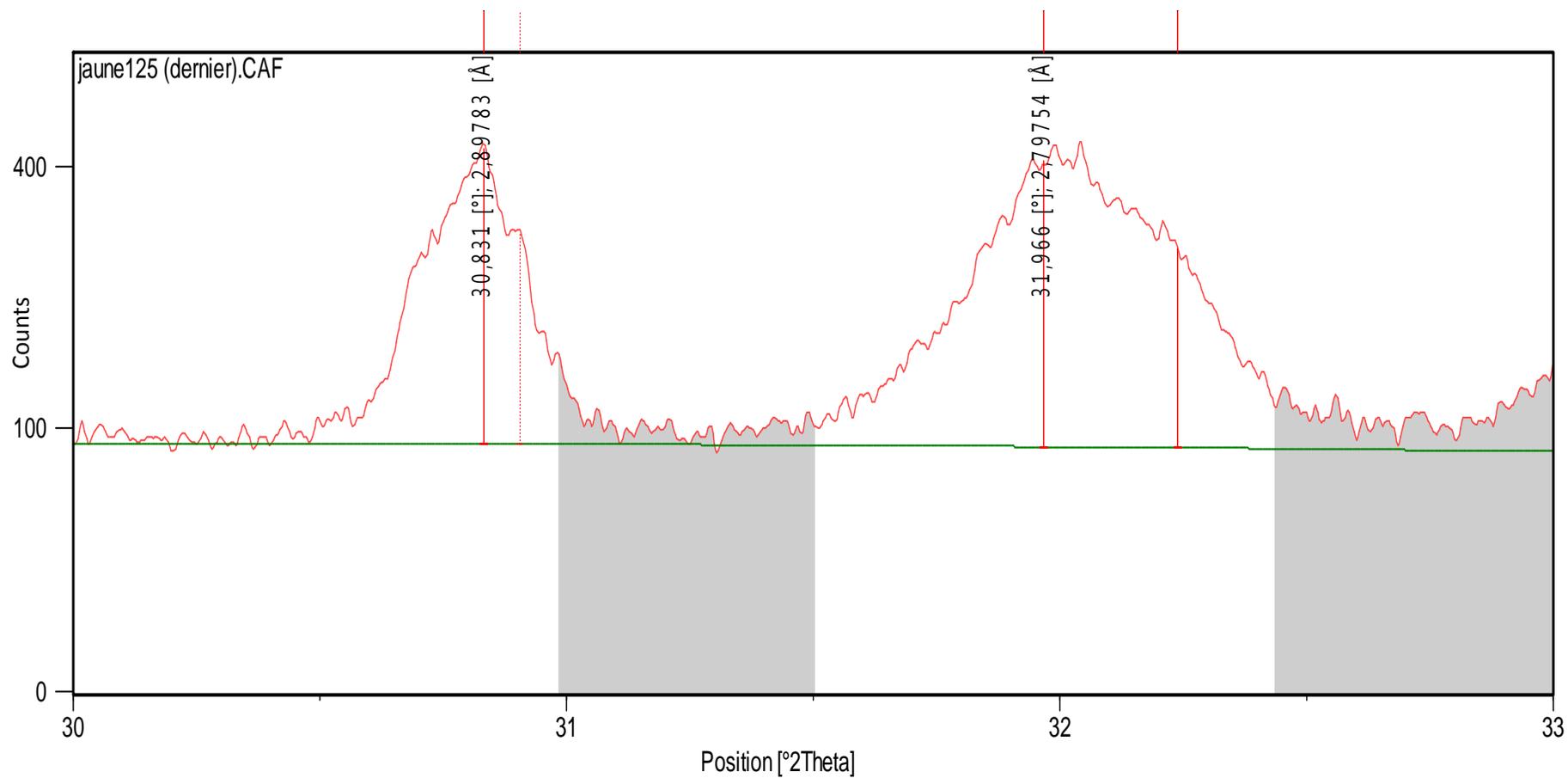
**Annexe B: Diagramme DRX de la phase du minerai de phosphate 1 - 45  $\mu\text{m}$  montrant la chlorapatite.**



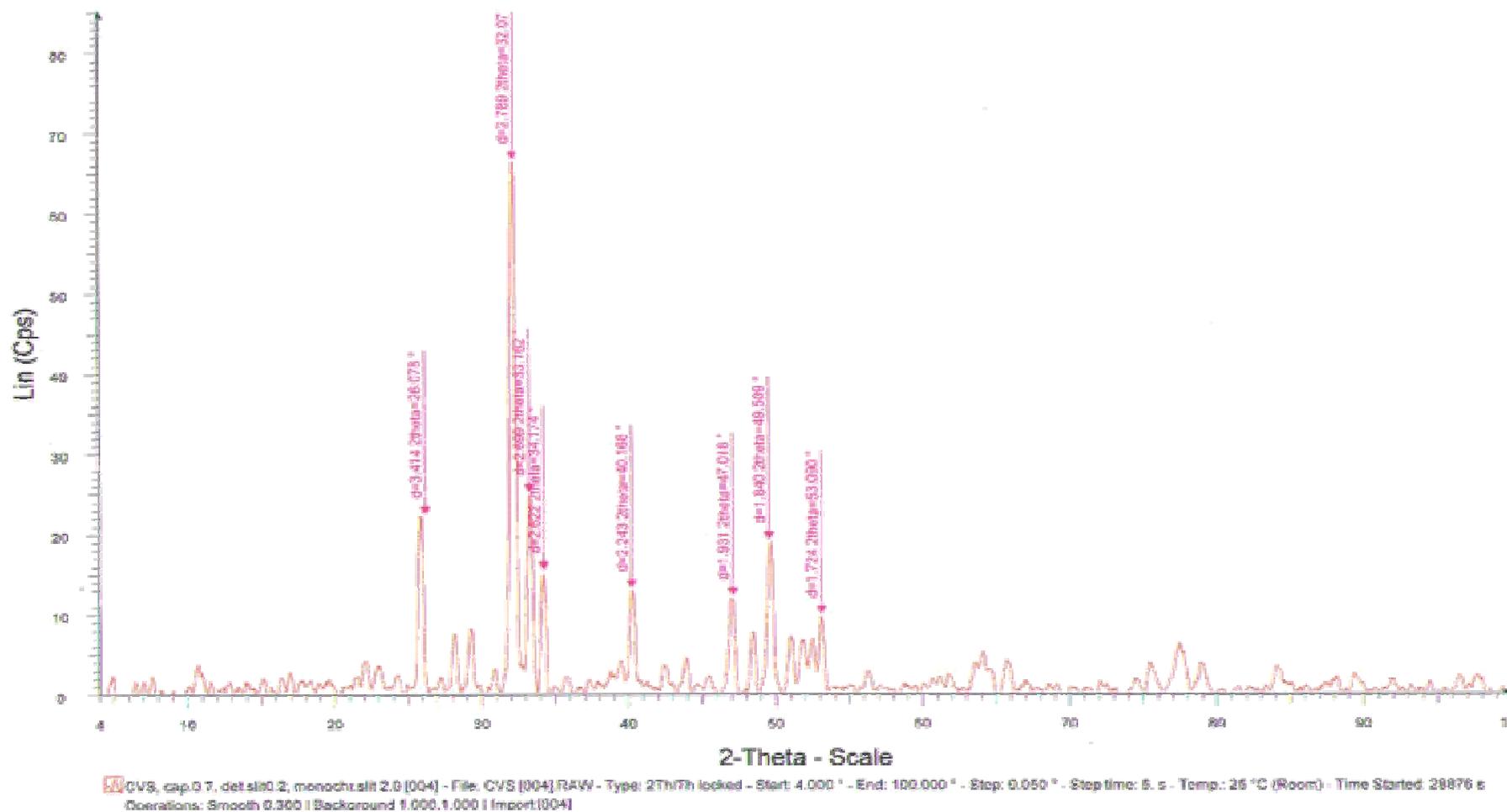
### Annexe C: Diagramme DRX de la phase de minerai de phosphate 45 – 125.



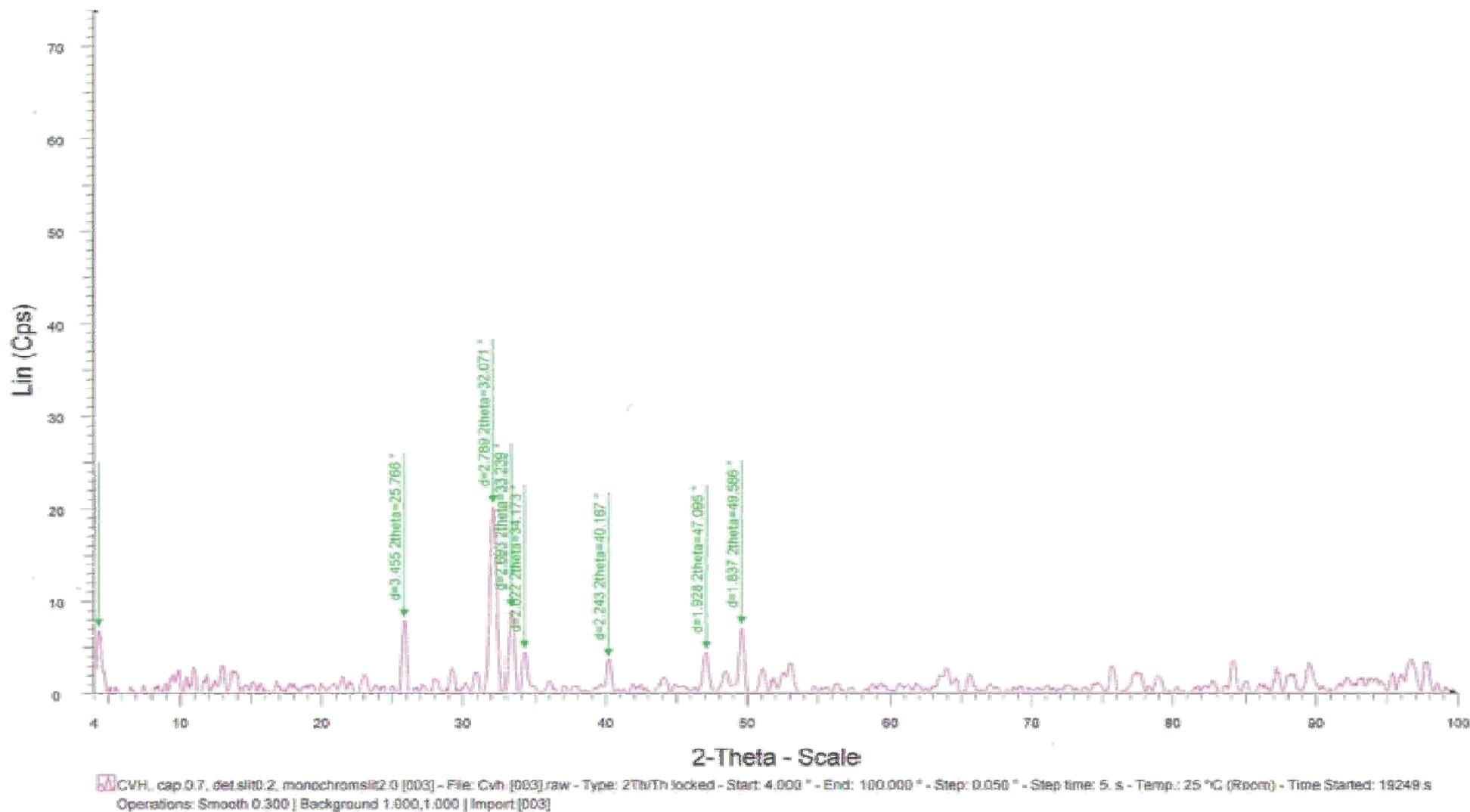
**Annexe D: Diagramme DRX de la phase de minerai de phosphate 45 – 125 montrant la dolomie et la fluorapatite.**



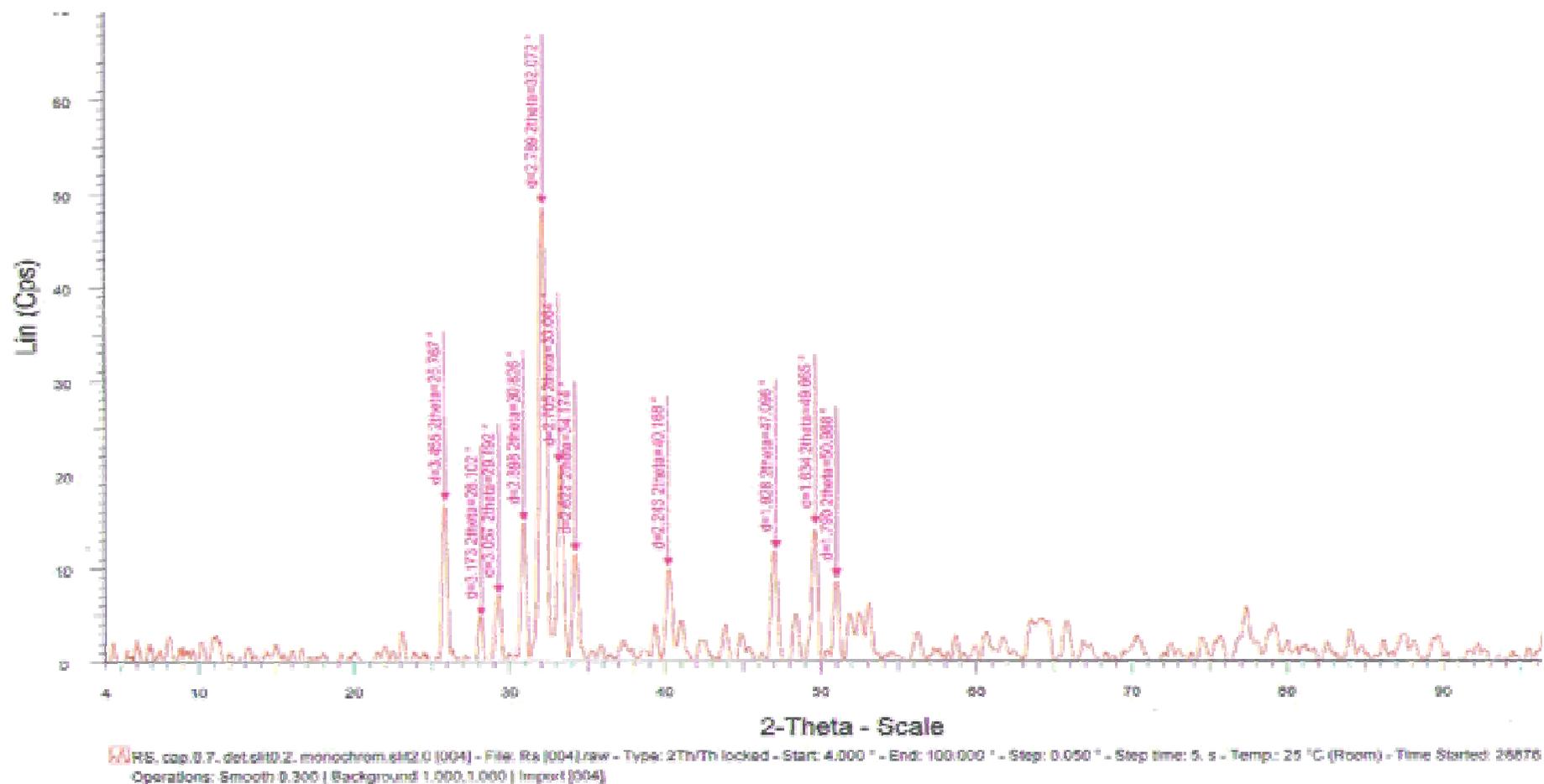
Annexe E: Diagramme DRX du concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie sèche.



Annexe F : Diagramme DRX du concentré de phosphate de Djebel-Onk obtenu par la voie humide.



Annexe G : Diagramme DRX des rejets solides du phosphate de Djebel-Onk.



# **PUBLICATIONS**



# Two-stage reverse flotation process for removal of carbonates and silicates from phosphate ore using anionic and cationic collectors

Abdelkrim Amirech<sup>1</sup> · Mustapha Bouhenguel<sup>2</sup> · Sabri Kouachi<sup>2</sup>

Received: 24 April 2018 / Accepted: 24 September 2018  
© Saudi Society for Geosciences 2018

## Abstract

Phosphate rock contains various gangue minerals including silicates and carbonates which need to be reduced in content in order to meet the requirements of the phosphate industry. Froth flotation has become an integral part of phosphate concentration process. In this study, double reverse flotation was applied to recover apatite from phosphate ore.  $H_3PO_4$  and CaO were used as phosphate depressants, in acidic and alkaline conditions. Fatty acids and amines were added as carbonate and silicate collectors respectively. An experimental protocol devised to optimize the grade and recovery of phosphate using anionic–cationic method was found effective. Consequently, a required high quality of phosphate concentrate containing 30.1%  $P_2O_5$  was obtained, with a recovery of 94%. X-ray diffraction and optical microscopy studies were performed to define the main minerals.

**Keywords** Phosphate ore · Characterization · Fatty acids · Amines · Flotation

## Introduction

Phosphates are some of the most important minerals on Earth as they are the indispensable fertilizing raw material for agriculture and also the essential feedstock of chemical industries such as cleaning agents, dental creams, and flame retardants. A large proportion of the world's phosphate reserves are sedimentary deposits containing a considerable amount of carbonate minerals. Phosphate beneficiation from carbonate-rich sedimentary phosphate deposits is not effortless and requires further investigation (Al-Fariss et al. 1991). Phosphate ore processing techniques are dependent on the type of phosphate minerals and associated gangue. Froth flotation is a widely used physicochemical beneficiation technique in mineral processing industry for separating finely ground valuable minerals from a mixture of gangue minerals (Wills and Nappier-Munn 2006; Miller et al. 2002). The efficiency of a flotation circuit operation depends on several factors related to nature and structure of associated minerals together

with the type of instrumentation and operational variables which have been extensively investigated (Ralston and Dukhin 1999; Lima et al. 2009; Dos Santos et al. 2012; Feng and Aldrich 2004; Eigels 1967; Liu et al. 2011).

Phosphate ores are mainly accompanied with various associated gangue minerals like clays, silica, calcareous minerals (mainly calcite and dolomite), carbonaceous matter, and iron oxides. Various separation methods have been developed for phosphate ores; however, most of them have posed problems for upgrading the ores due to similarities in the apatite and associated gangue minerals in terms of physical properties (density, particle size, particle shape, etc.) and physico-chemical properties of carbonate and apatite minerals (Abouzeid et al. 2009; Bogdanov and Maximov 1990). Various beneficiation schemes have been established for improving phosphate grade including scrubbing/washing and size classification, gravity separation, magnetic separation, and flotation (Al-Fariss et al. 1991, 2013; Unkelbach and Wasmuth 1991; Abu-Eishah et al. 1991; Abdel-Khalek 2000; Deghani et al. 2012). In order to be considered successful; the beneficiation method must be able to increase  $P_2O_5$  content above 30%. Applying a two-stage reverse flotation process for removal of carbonates and silicates from phosphate ore using anionic and cationic collectors, this work aims at illustrating the effect of collector's concentrations or dosage and pH on flotation performance of carbonates and quartz from phosphate ore.

✉ Mustapha Bouhenguel  
mbouhenguel@yahoo.fr

<sup>1</sup> Constantine 3 University, La Nouvelle Ville Ali Mendjeli, Algeria

<sup>2</sup> Applied Chemistry and materials technology Laboratory, Larbi Ben Mhidi University, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

## Materials and methods

### Materials

**Phosphate ore and pure minerals** The samples were collected from Djebel Onk deposits in Algeria. The phosphate ore sample and pure minerals such apatite, dolomite, and quartz were ground below 0.16 mm for flotation studies. The phosphate analyzed 24.7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with 9.4% insolubles.

**Flotation reagents** The flotation reagents used in the first stage are fatty acid fractions of C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub> synthesized from the paraffin oil by catalytic oxidation using potassium permanganate (Doudenkov and Choubov 1969). The composition of the used fatty acid, determined by gas chromatography, contains a significant percentage of carbon atoms in the molecule, from C<sub>10</sub> to C<sub>17</sub> equals 89.8% and the remaining C<sub>7</sub> to C<sub>9</sub>; C<sub>18</sub> to C<sub>20</sub> equals 10.2%. The fatty acids were used in emulsion form, with phosphoric acid as depressant for phosphate and pH modifier.

The reagent scheme in the second stage flotation included an amine-based cationic collector containing 50% dodecylamine (C<sub>12</sub>), 19% tetradecylamine (C<sub>14</sub>), 14% hexadecylamine (C<sub>16</sub>), and some other fractions in small proportions with CaO as pH modifier.

### Methods

#### Flotation tests

Microflotation tests of pure minerals (2 g)—dolomite, quartz, and apatite—were conducted in a monobubble Hallimond tube. The Reynolds number of the bubble produced in monobubble Hallimond tube is more than 385 indicating a near turbulent flow in the layer of water behind the bubble and vertical velocity of the bubbles was found to be within 13.1 cm/s (Drzymala 1994).

Flotation experiments for phosphate ore (300 g) were conducted in a flotation cell of 1-L capacity at the impeller rate of 1200 rpm. The rate of removal particles with bubbles in flotation cell is given by Ralston and Laskowski (1992), Pyke et al. (2003). However, the effect of bubble size attachment, attachment efficiency, and velocity given by Reay and Ratcliff (1973), Kouachi et al. (2010) has shown that the bubble velocity equal 18 cm/s.

### Spectroscopic methods

FTIR spectroscopy was used for the characterization of studied phosphate ore. The FTIR spectra were measured by Jasco 460 Plus spectrometer (Tokyo, Japan) with resolution 2 cm<sup>-1</sup>.

### c-X-ray diffraction and optical microscopy

Identification of the minerals in the raw phosphate ore was performed using XRD Bruker diffractometer (AXS-8D) operating at 45 kV and 40 mA with CuK $\alpha$  radiation (1,5406 Å) and also a microscope equipped with a trinocular head, infinitely corrected lenses with transmitted and reflected light, and a 360° rotating polarizer.

## Results and discussion

### Characterization of phosphate ore

#### Mineralogical analyses

The X-ray diffraction pattern of the phosphate ore sample presented in Fig. 1 shows a significant difference between phases. The main mineralogical phases identified are apatites. On the basis of International Centre for Diffraction Data (ICDD)

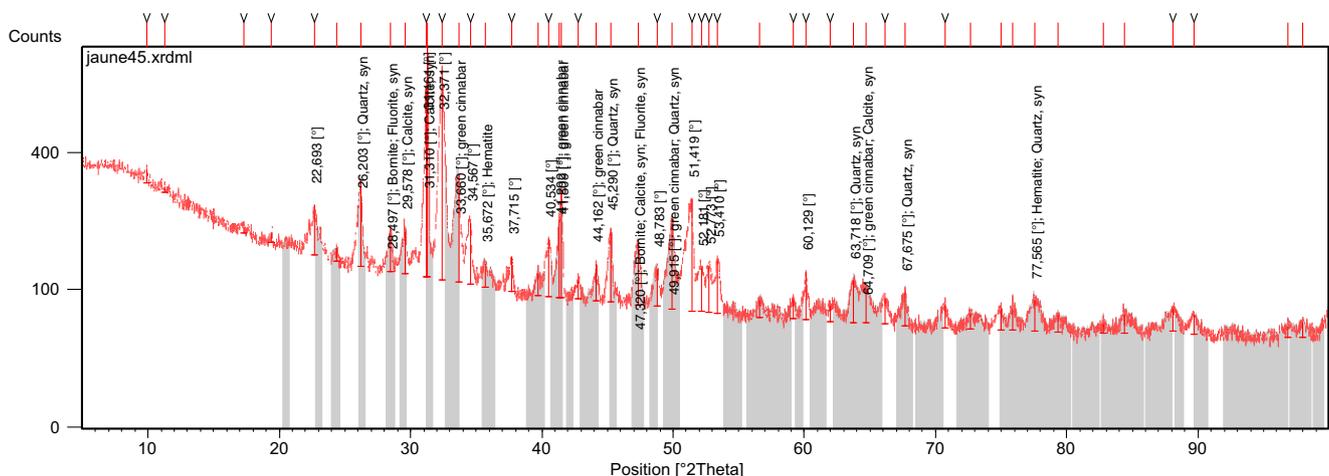


Fig. 1 XRD diagram of phosphate ore 1–45  $\mu$ m size

**Table 1** Candidates patterns of phosphate ore phase 1–45 μm

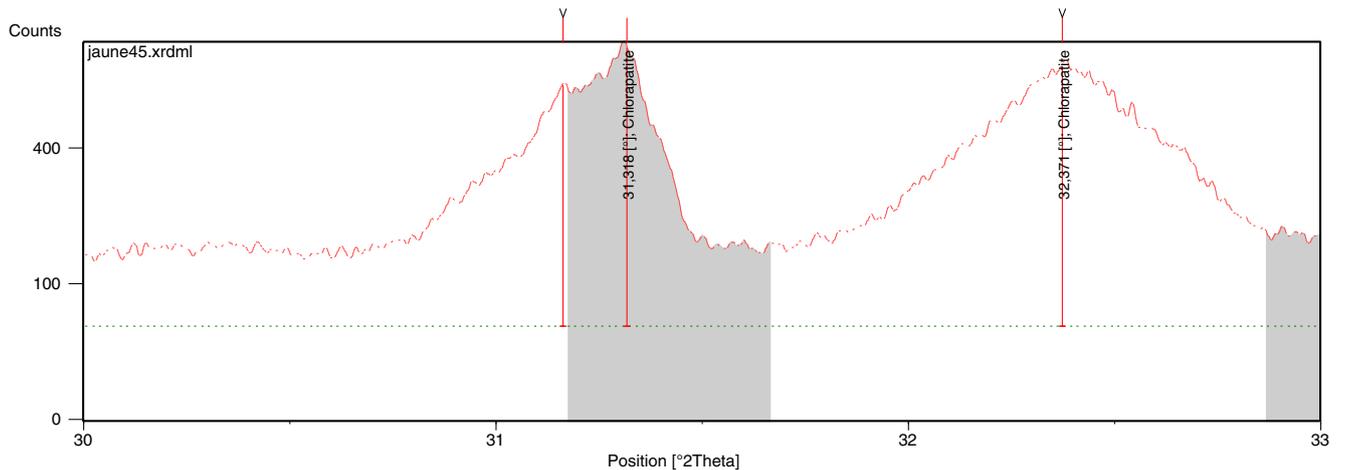
| No. | Compound name  | Chemical formula                 | Reference code | Score | Scale factor |
|-----|----------------|----------------------------------|----------------|-------|--------------|
| 01  | Quartz         | SiO <sub>2</sub>                 | 27-1402        | 27    | 0.143        |
| 02  | Calcite        | CaCO <sub>3</sub>                | 05-0586        | 11    | 0.105        |
| 03  | Hematite       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 33-0664        | 19    | 0.192        |
| 04  | Green cinnabar | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 38-1479        | 15    | 0.228        |
| 05  | Bornite        | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> | 73-1667        | 11    | 0.104        |

**Table 2** Measured values and pattern values of chlorapatite in phosphate ore phase 1–45 μm

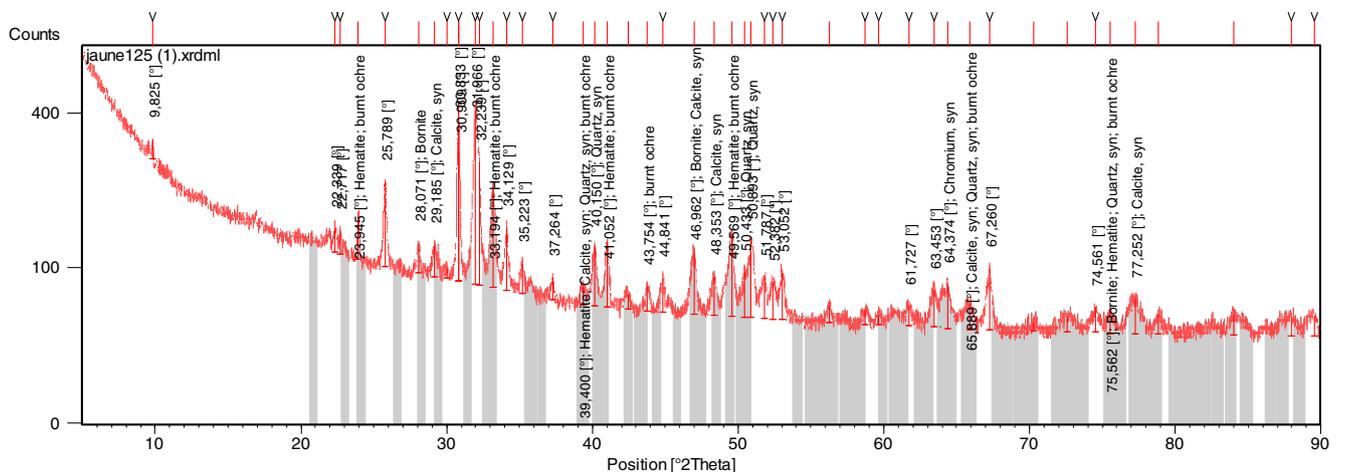
| Compound name                           | Chemical formula                                   | Position [°2Theta] |             | d-Spacing [Å] |           | ICCD Reference |
|---|--|--------------------|-------------|---------------|-----------|----------------|
|   |  | Measured           | Reference   | Measured      | Reference |                |
| Chlorapatite–calcium chloride phosphate | Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl | 31.31–100%         | 31.353–100% | 2.854         | 2.853     | 24-0214        |
|   |  | 32.371–86%         | 32.26–55%   | 2.765         | 2.770     |                |

(Hounslow and Chao 1970; Brophy and Nash 1968; Hendricks et al. 1932) and using the X’Pert HighScore software, we were

able to identify the mineralogical composition of the raw phosphate ore. All the indications shown in the X-ray diagrams con-



**Fig. 2** XRD diagram of phosphate ore phase 1–45 μm shows chlorapatite



**Fig. 3** XRD diagram of phosphate ore 45–125-μm size

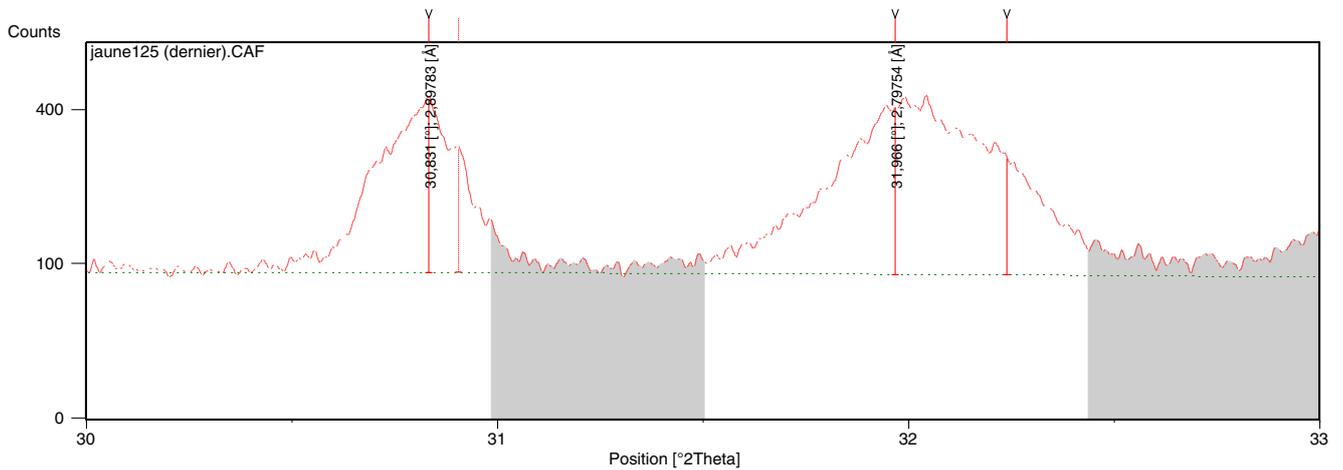


Fig. 4 XRD diagram of phosphate ore phase 45–125 shows dolomite and fluorapatite

Table 3 Candidates reference patterns of phosphate ore 45 to 125 μm

| No. | Compound name | Chemical formula                 | Reference code | Score | Scale factor |
|-----|---------------|----------------------------------|----------------|-------|--------------|
| 01  | Bornite       | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> | 73-1667        | 20    | 0.183        |
| 02  | Hematite      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 24-0072        | 16    | 0.157        |
| 03  | Calcite       | CaCO <sub>3</sub>                | 35-0816        | 32    | 0.121        |
| 04  | Chromium      | Cr                               | 06-0694        | 18    | 0.093        |
| 05  | Quartz        | SiO <sub>2</sub>                 | 46-1045        | 03    | 1.538        |

Table 4 Measured values and pattern values of dolomite and fluorapatite in phosphate ore phase 45 to 125 μm

| Compound name                             | Chemical formula                                  | Position [°2Theta] |             | d-Spacing [Å] |             | ICCD Reference |
|---|---|--------------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
|   |   | Measured           | Reference   | Measured      | Reference   |                |
| Dolomite–calcium magnesium iron carbonate | Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>          | 30.831             | 30.84       | 2.897         | 2.899 Å     | 34-0517        |
| Fluorapatite–calcium fluoride phosphate   | Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F | 31.966–100%        | 31.936–100% | 2.797 2.774   | 2.796 2.772 | 15-0876        |
|   |   | 32.239–59%         | 32.26–55%   | 2.696         | 2.702       |                |
|   |   | 33.196–44%         | 33.127–60%  |               |             |                |

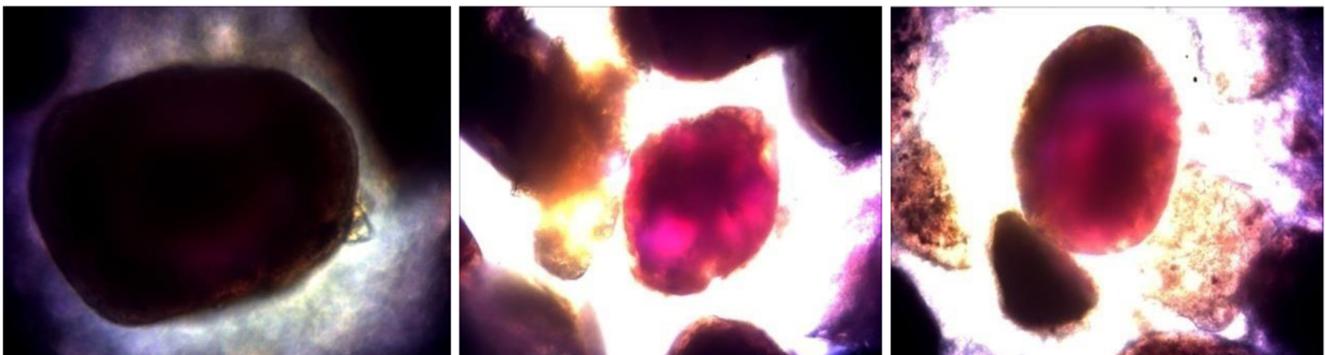


Fig. 5 Microphotography of a dark red spherical hematite mineral in the studied phosphate ore (× 400)

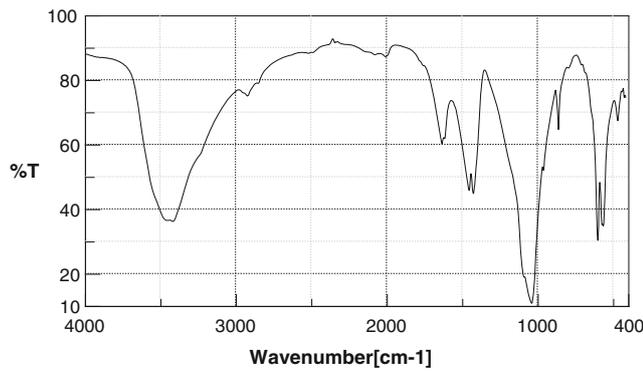


Fig. 6 Infrared spectrum of studied phosphate ore

cern two phases of the phosphate ore, the 45–125 μm phase and the 1–45 μm phase; – 20-μm size was removed.

**Phase 1—45 μm** The studied phase on minus 45 μm showed the existence of several phases containing calcite, quartz, hematite, green cinnabar, fluorite, bornite, and calcium chloride phosphate (Tables 1 and 2 and Figs. 1 and 2).

**Phase 45–125 μm** On the other hand, the 45–125-μm size range contained calcium fluoride phosphate (Howie and Broadhurst 1958); dolomite was proportionally found more prevalent than other secondary minerals than that shown on Figs. 3 and 4 and Tables 3 and 4.

**Optical microscopy**

The identification of the major contained minerals in the phosphate ore has been done with the use of an optical microscope. We focused on the phosphate ore particles of different sizes (45–180 μm). Some inclusions of magnetic dark red spherical minerals in Fig. 5 indicate the presence of hematite mineral.

**Infrared spectroscopy characterization of phosphate ore**

The infra-red phosphate spectrum (Fig. 6) shows bands in the interval of 1100–950 cm<sup>-1</sup>, characterizing the deformed oscillations of P–O of bonds PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; bands of

Table 5 Chemical composition of the phosphate ore studied

| Feed size, mm  | Content, %                    |                 |       |      |                  |
|----------------|-------------------------------|-----------------|-------|------|------------------|
|                | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | SiO <sub>2</sub> |
| –0.160 + 0.125 | 29.8                          | 6.50            | 50.66 | 0.89 | 2.36             |
| –0.125 + 0.100 | 28.8                          | 7.70            | 48.96 | 1.25 | 3.46             |
| –0.100 + 0.080 | 25.4                          | 11.50           | 43.18 | 3.30 | 6.81             |
| –0.080 + 0.040 | 23.8                          | 12.60           | 40.46 | 4.11 | 7.03             |
| < 0.040 mm     | 22.4                          | 13.90           | 38.08 | 4.88 | 7.12             |

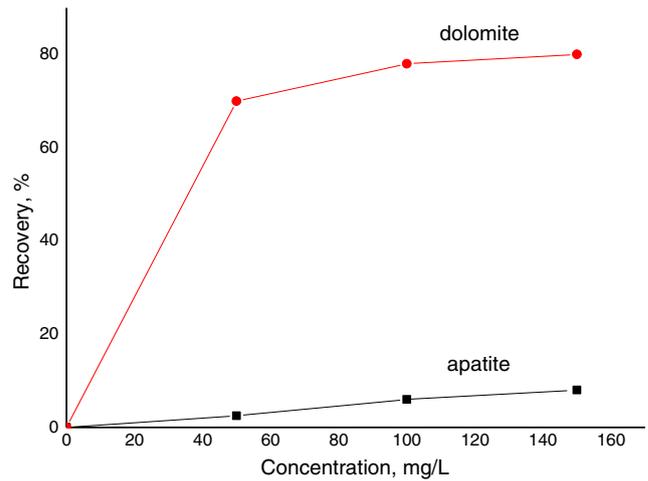


Fig. 7 Effect of fatty acid concentration on recovery of dolomite and apatite at pH 4.8–5.2 in the presence of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

average intensity in the interval 1440–1420 cm<sup>-1</sup> confirm the existence of magnesium compounds; bands of low intensity in the interval of 858–793 cm<sup>-1</sup> and 644 cm<sup>-1</sup> characterize the deformed oscillations of groups OH of the hydrogen bond; and doublets of average intensity in the interval 600–568 cm<sup>-1</sup> and the bands between 465 and 420 cm<sup>-1</sup> of relatively insignificant intensity characterize the oscillations P–O of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> bonds.

**Chemical analyses**

The chemical analysis of the studied phosphate ore is presented in Table 5.

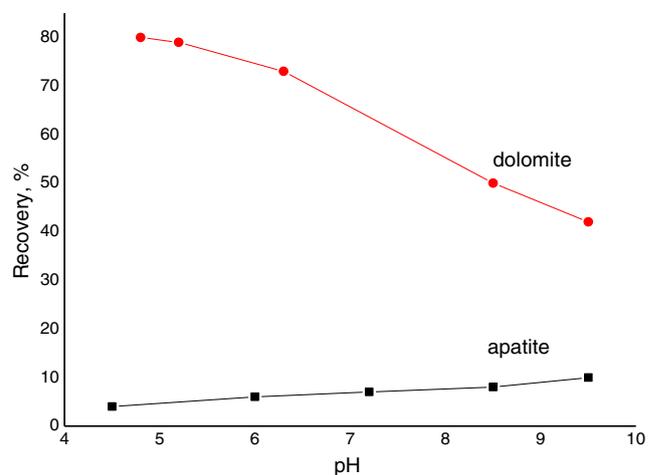
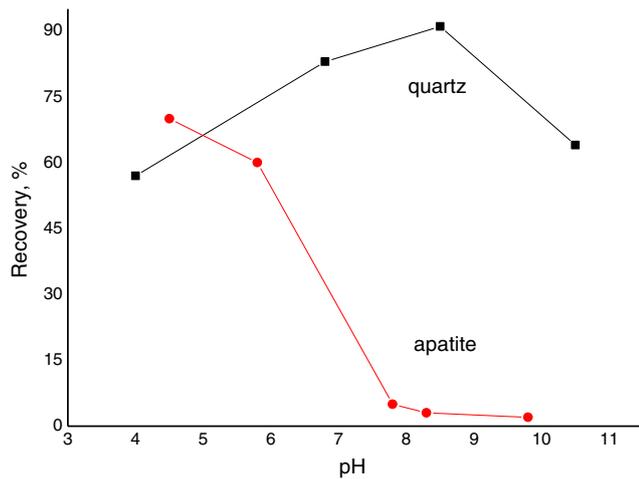


Fig. 8 Effect of pH on recovery of dolomite and apatite using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and CaO at concentration of fatty acids 150 mg L<sup>-1</sup>



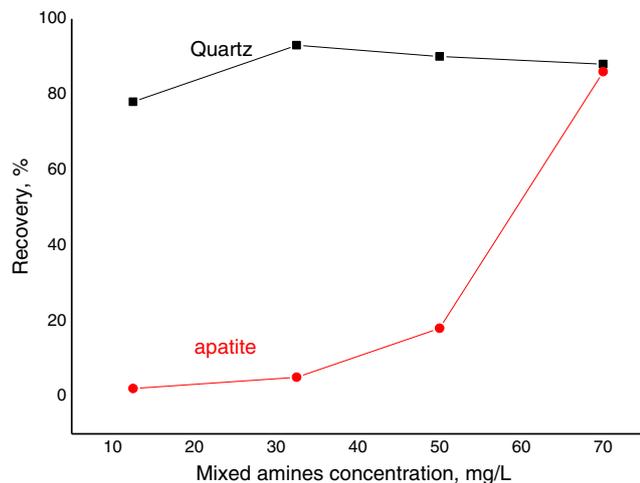
**Fig. 9** Effect of pH on recovery of quartz and apatite using  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , CaO at mixed amine concentration of  $30 \text{ mg.L}^{-1}$

## Micro-flotation of pure minerals with fatty acids and amines

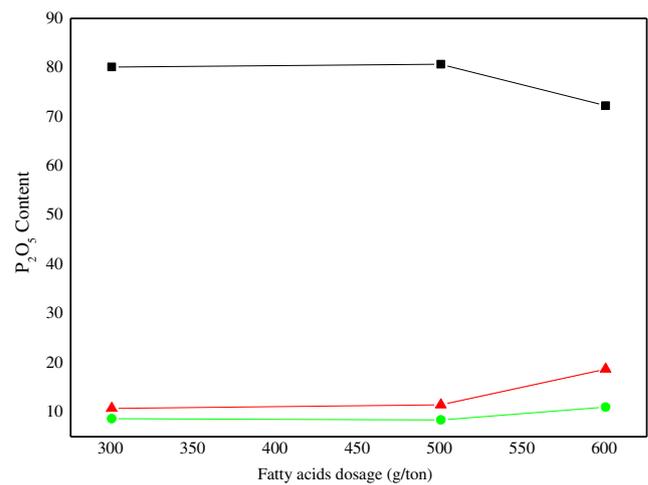
### Flotation of dolomite and apatite using fatty acids

In the system  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  system, the passage from the basic and neutral medium to the acid medium of less than 6, the solubility of the phosphate increases from 0.003 to 0.15 g/L (Shuvalova and Ratobilskaia 1984). In this case, there is a transfer of  $\text{Ca}^{2+}$  cations to the liquid phase, which reduces the number of active sites causing a significant decrease in the adsorption of anionic collectors. On the other hand, the dissolution of the carbonates in the acid medium increases the number of active sites, which increases the adsorption of anionic collectors.

The solution chemistry of fatty acids is an important factor in anionic flotation where  $\text{Ca}^{2+}$  is present in the solution. The depression of phosphate is possibly due to formation of aqueous  $\text{CaHPO}_4$ . The selective flotation of carbonates from phosphate in



**Fig. 10** Effect of mixed amines concentration on recovery of quartz and apatite at pH = 7.8–8.5 using CaO as regulator

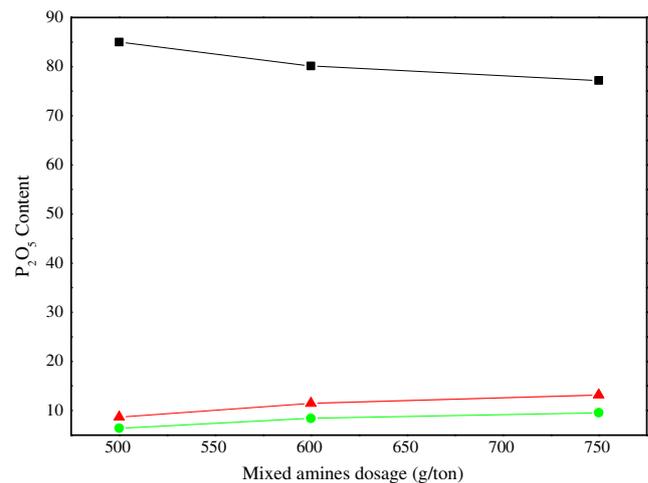


**Fig. 11** Effect of fatty acids dosage on  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in closed circuit flotation of phosphate ore using  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 5 \text{ kg/ton}$  at pH = 4.8–5.2 ■ phosphate concentrate, (▲) carbonate product, (●) quartz product

acidic media can be enhanced by minimizing free  $\text{Ca}^{2+}$  in solution (Mohammadkhani et al. 2011; Snow and Zhang 2002).

Flotation of dolomite and apatite under various conditions of pH and different concentrations of fatty acid emulsions is illustrated in Figs. 7 and 8. The flotation tests of these minerals was carried out at 50, 100, 150 mg/L concentrations of fatty acids and constant pH of 4.8–5.2 adjusted by phosphoric acid. As seen in Fig. 7, while apatite floated at negligible amounts, dolomite floated well with increasing the concentration of fatty acid. The concentration of 150 mg/L was selected as an optimum collector concentration and the effect of pH was further investigated at this particular fatty acid concentration.

The flotation of dolomite and apatite minerals against the pH range of pH 4.8–9.5 is presented in Fig. 8 at 150 mg/L of collector concentration in the presence of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and CaO to both adjust the pH and depress apatite. Evidently, there is a considerable difference between the floatability of the two



**Fig. 12** Effect of amines dosage on  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in closed circuit flotation of phosphate ore using CaO at pH = 7.8–8.5 ■ phosphate concentrate, (▲) carbonate product, (●) quartz product

**Table 6** Results of phosphate ore flotation in closed circuit

| Product                 | Weight (%) | Content in %                  |      |                    | Recovery %                    |       |                    |
|-------------------------|------------|-------------------------------|------|--------------------|-------------------------------|-------|--------------------|
|                         |            | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MgO  | Insoluble deposits | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MgO   | Insoluble deposits |
| Phosphate concentrate   | 77.1       | 30.1                          | 1.05 | 11.7               | 94.00                         | 28.90 | 60.1               |
| Float product—carbonate | 11.7       | 4.0                           | 15.8 | 3.7                | 1.90                          | 66.10 | 2.90               |
| Float product—quartz    | 11.2       | 9.0                           | 1.25 | 49.6               | 4.1                           | 5.00  | 37.00              |
| Feed                    | 100        | 24.70                         | 2.80 | 15.0               | 100                           | 100   | 100                |

minerals at acidic and neutral pH but decreased at alkaline pH. Accordingly the acid medium of pH 4.8–5.2 was selected to achieve apatite–dolomite separation using fatty acids (Fig. 8).

Therefore, it is established that the selectivity of separation by flotation of dolomite from apatite is induced with the use of phosphoric acid and fatty acids as collector in acidic medium created part of the depressing action of apatite.

#### Flotation of quartz and apatite using amines

Flotation of quartz and apatite was carried out with the use of amine collector. The amines were used with the addition of phosphoric acid and CaO to make acidic basic medium, respectively. The flotation results presented in Fig. 9 show that quartz in acidic medium is relatively less floatable and reaches its peak value at pH 8.5 and then decrease upon increasing pH to 10.5. Interestingly, the pH range of 7.8–8.5 appears to be the best for flotation of quartz and beyond pH 9 the hydrolysis of amine resulted in the depression of quartz. On the other hand, the floatability of apatite in Fig. 9 steadily decreased with increasing pH from 4.5 up to 7.8 and then remained almost constant all the way in alkaline medium. The concentration of the mixture of amines at 30 mg/L represents an optimum to reach a window of selectivity between quartz and apatite at pH 7.8–8.5. Further experiments shown in Fig. 10 as a function of amine concentration reveal that indeed the selected concentration of 30 mg/L provides indeed the best selectivity between quartz and apatite minerals.

#### Closed circuit of phosphate ore flotation

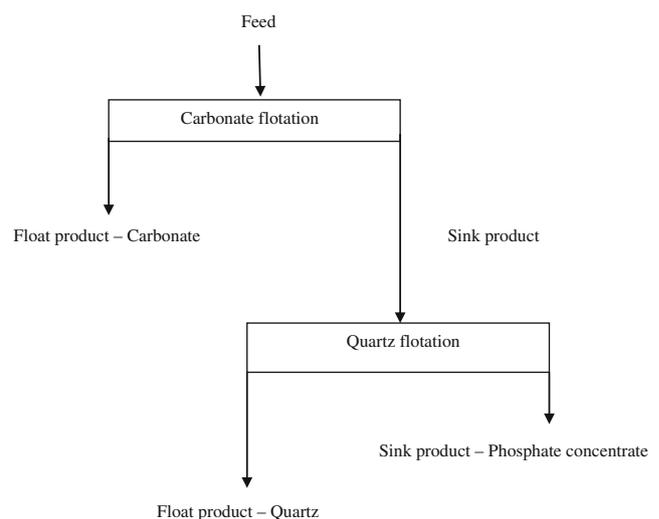
The difficulty of enriching carbonated phosphate ores, having a complex mineralogical composition, lies in the high dispersion of apatite; the existence of calcium and magnesium carbonates with similar floatability to that of apatite with a difficulty of separation of dolomite. The studied phosphate ore contains some oxides that not only decrease the difference in floatability of minerals but are found in the phosphate concentrate and reduce its quality. They also contain clay impurities

which give rise to a large quantity of slimes having a great influence on the flotation process.

Figure 11 shows the results obtained in presence of 5 kg/ton H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at pH 4.8–5.2 at first flotation stage using fatty acids 300, 400, 500 g/ton. Best results were obtained when 5 kg/ton of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 500 g/ton fatty acids were used with feed size fraction—160 + 20 μm.

Figure 12 shows the results obtained using amines at 500, 600, and 750 g/ton in the presence of CaO as regulator at pH 7.8–8.5 at second flotation stage. The increase in the consumption of amines causes a decrease in recovery of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in phosphate concentrate and an increase in float products of quartz and carbonate. The cationic stage (flotation of silicate minerals—quartz) using amine collector was then carried out and final phosphate concentrate obtained.

The results in closed flotation circuit are displayed in the Table 6 and Fig. 13 shows that one can obtain a phosphate concentrate with a high content of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> up to 30% with a relatively low MgO content of about 0.8–1.05% and insoluble residue of 11.7%.

**Fig. 13** Closed circuit flotation for the removal carbonates and silicates from phosphate ore

## Conclusion

The flotation method proposed give satisfactory experimental results for the flotation of a carbonate and silicates rich phosphate ore. Flotation in this case is carried in two stage operation. Anionic–cationic double reverse flotation was found to be an appropriate method to upgrade grade phosphate rocks. The two steps process is to float the carbonates at pH = 4.8–5.2; the second stage includes flotation of the quartz at pH = 7.8–8.5. Using fatty acids (0.5 kg/ton) in the first flotation stage and mixed amines (0.5 kg/ton) in the flotation second stage gave good results, concentrate assayed 30.1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>% at a recovery of 94%.

## References

- Abdel-Khalek NA (2000) Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues. *J Miner Eng* 13:789–793
- Abouzeid A-ZM, Negm AT, Elgillani DA (2009) Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: effect of ore characteristics. *Int J Miner Process* 90:81–89
- Abu-Eishah SI, El Djallad IS, Muthaker M, Touqan M, Sadeddine W (1991) Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions. *Int J Miner Process* 31:115–126
- Al-Fariss TF, Ozbelge HO, Abdulrazik AM (1991) Flotation of carbonate rich sedimentary phosphate rock. *J Fertilizer research* 29:203–208
- Al-Fariss TF, Abd El Aleem FA, El-Nagdy KA (2013) Beneficiation of Saudi phosphate ores by column flotation technology. *J King Saud University - Eng Sci* 25:113–117
- Bogdanov OS, Maximov II (1990) Theory and technology of ores flotation. Nedra, Moscow
- Brophy GP, Nash JT (1968) Compositional, infrared, and X ray analysis of fossil bone. *Am Mineral* 53:445–454
- Deghani A, Azizi A, Mojtahedzadeh SH, Ghribi K (2012) Optimizing rougher flotation parameters of the Esfordi phosphate ore. *Miner Process Extr Metall Rev* 33:260–268
- Dos Santos MA, Ricardo CS, Fabiano C, Carlos HA, Marcos ASB (2012) Influence of the water composition on the selectivity of apatite flotation. *Sep Sci Technol* 47:606–612
- Doudenkov SV, Choubov LY (1969) Principles of theory and practice of use of flotation reagents. Nedra, Moscow
- Drzymala J (1991) Characterization of materials by Hallimond tube. Part 1: maximum size of entrained particles. *Int J Miner Process* 42:139–152
- Eigels MA (1967) Principles of flotation of non-sulphide minerals. Moscow
- Feng D, Aldrich C (2004) Influence of operating parameters on the flotation of apatite. *Miner Eng* 17:453–455
- Hendricks SB, Jefferson V, Mosley Z (1932) *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem* 81:325–369
- Hounslow AW, Chao GY (1970) Monoclinic chlorapatite from Ontario. *Can Mineral* 10:252–259
- Howie RA, Broadhurst FM (1958) X-ray data for dolomite and ankerite. *Am Mineral* 43:1210–1216
- Kouachi S, Bouhenguel M, Amirech A, Bouchemma A (2010) Yoon-Luttrell collision and attachment models analysis in flotation and their application on general flotation kinetic model. *Desalination* 264:228–235
- Lima OA, Deglon DA, Leal Filho LS (2009) A comparison of the critical impeller speed for solids suspension in a bench-scale and a pilot-scale mechanical flotation cell. *Miner Eng* 22:1147–1153
- Liu WG, Wei DZ, Cui BY (2011) Collecting of N-dodecylethylenediamine and its adsorption mechanism on mineral surface. *Trans Nonferrous Metals Soc China* 21:1155–1160
- Miller JD, Xuming W, Minhua LA (2002) Selective collector for phosphate flotation. Univ. Of Utah, Florida Institute of Phosphate Research
- Mohammadkhani M, Noaparast M, Shafae SZ, Amini A, Amini E, Abdollahi H (2011) Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. *Int J Miner Process* 100:157–165
- Pyke B, Fornasiero D, Ralston J (2003) Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions. *J Colloid Interface Sci* 265:141–151
- Ralston J, Dukhin SS (1999) The interaction between particles and bubbles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 151:3–14
- Ralston J, Laskowski JS (1992) Ed. Chapter in colloid chemistry in minerals processing. Elsevier
- Reay D, Ratcliff GA (1973) Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency. *Can J Chem Eng* 51:178–185
- Shuvalova NK, Ratobilskaia LD (1984) Study of flotation properties after treatment with sulfuric acid under phosphorite enrichment conditions. *J Colloid Chemistry Russia* 1693–1698
- Snow R, Zhang P (2002) Surface modification for improved phosphate flotation. *J Colloid Interface Sci* 256(1):132–136
- Unkelbach KH, Wasmuth HD (1991) A High intensity drum-equipped magnetic separator with superconducting magnet. *Industrial Minerals Supplement* 48–54
- Wills BA, Nappier-Munn T (2006) Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, Butterworth-Heinemann, Elsevier



## Yoon–Luttrell collision and attachment models analysis in flotation and their application on general flotation kinetic model

S. Kouachi, M. Bouhenguel\*, A. Amirech, A. Bouchemma

Applied Chemistry and Materials Technology Laboratory, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 November 2009

Revised 22 June 2010

Accepted 23 June 2010

Available online 31 July 2010

#### Keywords:

Flotation

Collision

Attachment

Rate constant

Inertial effect

### ABSTRACT

We theoretically used the models of Yoon and Luttrell for collision and attachment efficiencies to show the effect of fluid flow condition, the effect of bubble size and velocity and particle surface hydrophobicity in flotation system, and in order to demonstrate the effect of particle density on the attachment behavior we incorporate the correct expression for the maximum collision angle developed by Dukhin collision model in the Yoon–Luttrell attachment efficiency applied for two minerals species such as the quartz and chalcopyrite. Then we used the expression of the analytical model that enables the calculation of the flotation rate constant of particles derived by Pyke et al., developed under turbulent condition and with including the efficiency of collision using the generalized Sutherland equation (GSE), the attachment efficiency using modified Dobby–Finch model, and stability of bubble–particle aggregate includes the various forces acting between the bubble and the attached particle. Some results are obtained revealing the positive inertial effect for the quartz and galena particles under defined flotation data conditions by incorporating in the flotation rate constant mentioned above, the collision and attachment efficiency models of Yoon–Luttrell developed for potential flow condition with assuming that the bubble surface is completely mobile and the particle inertia is ignored. The results show also the influence of the increasing of the bubble velocity to determine the particle size range between the models considering the inertial effect and those who ignored the particle inertia.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The capture of particles by rising bubbles is the central process in froth flotation. In order for this process, collision must occur in the first instance when particles move under the action of hydrodynamic forces, gravitational forces, inertial forces of the particle as well as the drag forces and the static buoyancy of the fluid [1]. Collision has been studied most extensively by many investigators, and it is commonly measured in terms of the probability of collision ( $P_c$ ), or the collision efficiency ( $E_c$ ).

The next event is the attachment of the particle to the bubble surface, and it is one of the important substeps of particle–bubble interaction in mineral flotation. Particle–bubble attachment depends on hydrodynamics and surface forces (depend on the chemistry and physical chemistry of the surface of solid particle and bubble). Finally, the third requirement is the stability of the bubble–particle aggregate, which means that the particle will stay attached to the bubble until it enters the froth.

As a particle moves through a flotation cell, it must travel close enough to a bubble for it to be captured. This process is also referred to as collision.

Particles which approach a rising bubble within a streaming tube of limiting capture radius  $R_c$  can collide with or be intercepted by a bubble (Fig. 1). The collision efficiency or capture ( $E_c$ ) is defined as the ratio of the number of the particles encountering a bubble per unit time, to the number of particles approaching the bubble at a great distance in a flow tube with a cross-sectional area equal to the projected area of the bubble  $\pi R_B^2$  [2].

$$E_c = \left(\frac{R_c}{R_B}\right)^2 \quad (1)$$

The denominator of the equation should actually be  $(R_B + R_p)$  but for density reasons in order to have flotation, the basis assumption is that the bubble diameter is much greater than particle diameter.  $E_c$  is determined by the hydrodynamics of the system, which is strongly affected by the particle size, bubble size and the turbulence of the system.

Sutherland [3] was the first to derive an expression for  $E_c$  from fluid stream function,

$$E_c = 3 \left(\frac{R_p}{R_B}\right). \quad (2)$$

In this model Sutherland assumed that, particles are inertialess, and therefore follow the streamlines of the fluid so that the particle

\* Corresponding author.

E-mail address: [mbouhenguel@yahoo.fr](mailto:mbouhenguel@yahoo.fr) (M. Bouhenguel).

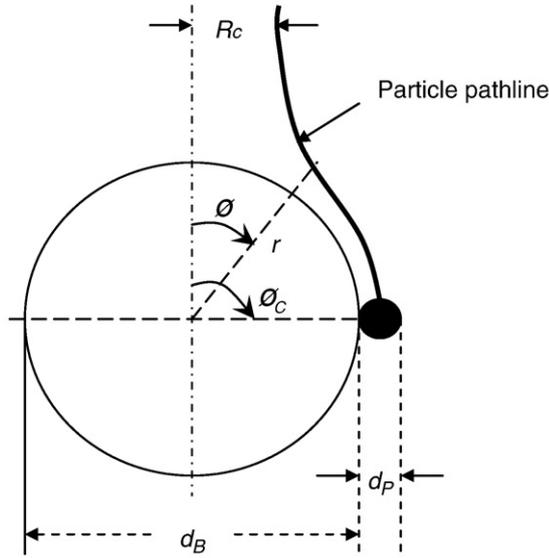


Fig. 1. Schematic representation of a particle collision and attachment interaction in flotation according to Yoon-Luttrell model.

trajectories can be characterized by the stream function of the fluid, the bubble surface is completely unretarded, or mobile; and the fluid flow regime at the bubble surface is potential, i.e. the Reynolds number of the bubble,  $Re_B$ , is very large ( $Re_B \gg 1$ ).

The Reynolds number is defined as:

$$Re_B = \frac{\rho_l v_B d_B}{\mu_l} \quad (3)$$

where  $v_B$  is the bubble rise velocity,  $d_B$  and  $d_p$  are the bubble and particle diameter,  $\rho_l$  is the liquid density, and  $\mu_l$  is the liquid dynamic viscosity.

The Yoon-Luttrell collision model [4] was developed on the basis of similar assumptions to the Sutherland model. For the potential flow conditions, the expression for the collision efficiency of Yoon and Luttrell model is identical to that in the Sutherland model.

For Stokes flow conditions, where the Reynolds number is much less than 1, the streamlines are described by the Stokes stream function, and the collision efficiency is given by:

$$E_C \approx \frac{3}{2} \left( \frac{R_p}{R_B} \right)^2 \quad (4)$$

And by combining the Stokes and potential stream functions, i.e. at extremely low and high Reynolds numbers, a new stream function was developed for intermediate Reynolds numbers. Through this stream function, a formula for collision efficiency at intermediate Reynolds numbers was derived [5]:

$$E_C \approx \left( \frac{3}{2} + \frac{4Re_B^{0.72}}{15} \right) \left( \frac{R_p}{R_B} \right)^2 \quad (5)$$

This equation, valid for particles smaller than 100  $\mu\text{m}$  and bubbles smaller than 1 mm, shows that  $E_C$  varies as  $R_p^2$ . The collision efficiency varies as  $R_B^{-2}$  for small bubbles where  $Re_B$  is much less than 1.

In the Yoon-Luttrell collision efficiency model it is considered that bubble-particle collision can occur evenly over the upper half of the bubble surface, i.e.,  $\varphi_C = 90^\circ$  (Fig. 1).

The attachment of solid particles to gas bubbles during flotation is the result of a complex interaction process between hydrodynamic and interparticular forces [6].

The attachment efficiency is defined as the ratio between the number of particles that attach to the bubble and the number of particles in the bubble path. Sutherland (1948) introduced the concepts of sliding time and induction time [3]. Sliding time is the interval during which the particle slides over the bubble surface after collision [7]. It is a function of both the liquid velocity around the bubble and the bubble size. The induction time is defined as the minimum time required for the thinning and drainage of the liquid film existing between the bubble and particle while the latter slides over the bubble. The probability of attachment has been linked to the magnitudes of these parameters since attachment cannot occur unless the induction time is shorter than the sliding time. For the analytical study of the probability of attachment a limiting region around the bubble was defined, which is characterized by the specific collision angle  $\varphi_a$  based on their sliding time model, where if a particle collides at this angle, its sliding time is just equal to the induction time, termed the adhesion angle and the maximum possible collision angle  $\varphi_C$ . The attachment efficiency is defined as:

$$E_a = \frac{\sin^2 \varphi_a}{\sin^2 \varphi_C} \quad (6)$$

By applying the corresponding stream functions, Yoon and Luttrell derived an expressions for attachment efficiency dependent on the particle and bubble sizes, the bubble Reynolds number and the induction time and thus, proposed for fine particles which do not deform the bubble surfaces, the expressions for  $E_a$  for the potential, Stokes and intermediate flow conditions as follows [4]:

$$E_a^{(P)} = \frac{\sin^2 \left( 2 \arctan \left( \exp \left[ \frac{-3v_B t_i}{d_p + d_B} \right] \right) \right)}{\sin^2 90} \quad (7)$$

$$E_a^{(S)} = \frac{\sin^2 \left( 2 \arctan \exp \left[ \frac{-3d_p v_B t_i}{d_p(d_p + d_B)} \right] \right)}{\sin^2 90} \quad (8)$$

$$E_a^{(I)} = \frac{\sin^2 \left( 2 \times \arctan \left( \exp \left[ \frac{-d_p v_B t_i (45 + 8Re_B^{0.72})}{15d_p(d_p + d_B)} \right] \right) \right)}{\sin^2 90} \quad (9)$$

Where the superscripts (P), (S) and (I) stand for Stokes, intermediate and potential flow conditions, successively. The  $\sin^2 90$  in the denominator of these equations implies the assumption that the collision occurs evenly over the upper half of the bubble surface.

The parameter  $t_i$  represents the induction time, and he is a function of the particle hydrophobicity. The attachment efficiency was shown to increase with decreasing particle size and bubble size. However, if the bubble keeps getting smaller, it will reach a value at which  $E_a$  starts decreasing. For very fine particles, there seems to be a consensus in the literature that  $E_a$  tends to unity independent of particle hydrophobicity, which means that selectivity is lost [4].

## 2. General flotation model developed under turbulent flow condition

The rate of removal of particles by bubbles in a flotation cell is given by [8]:

$$\frac{dN_p}{dt} = kN_p = -Z_{PB} \cdot E_{coll} \quad (10)$$

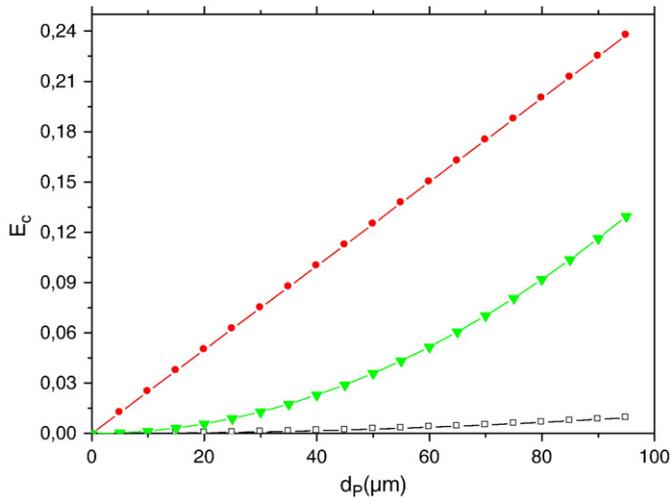


Fig. 2. Collision efficiency for Yoon–Luttrell model under different flow conditions (□ Stokes, ▲ intermediate, ● potential) with  $d_B = 0.077$  cm.

where  $k$  is the flotation rate constant and  $E_{coll} = E_C \cdot E_a \cdot E_{stab}$ , the efficiency of the stability of aggregate  $E_{stab}$ , addresses the stabilization/destabilization of a bubble–particle aggregate.  $Z_{PB}$  is the collision frequency per unit volume between particles and bubbles of diameters  $d_p$  and  $d_B$ , respectively.

The flotation rate constant can be expressed as [9,10]:

$$k = 2.39 \frac{G_{ff}}{d_B \cdot V_{cell}} \left[ \frac{0.33 \varepsilon^{4/9} d_B^{7/9}}{\nu^{1/3}} \left( \frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_L} \right)^{2/3} \cdot \frac{1}{v_B} \right] \cdot E_C \cdot E_a \cdot E_{stab} \quad (11)$$

Where  $\nu$  is kinematic viscosity,  $\rho_p$  is the particle density,  $G_{ff}$  is the gas flow rate,  $\varepsilon$  is the turbulent dissipation energy and  $V_{cell}$  is the volume of the flotation cell. The consecutive sub-processes of particle–bubble collision, attachment and stability are represented by efficiencies  $E_C$ ,  $E_a$ ,  $E_{stab}$ , respectively.

It was found that this model was in good agreement with the experimental data that incorporated the generalized Sutherland equation collision model taking into account the particle inertia and the modified Dobby–Finch attachment model developed for potential flow conditions over a mobile bubble surface. We tempt to incorporate

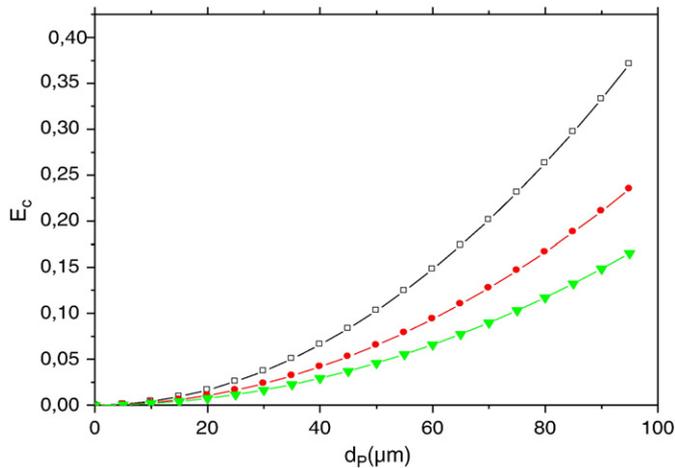


Fig. 3. Collision efficiency as a function of quartz particle size (□  $d_B = 0.075$  cm, ●  $d_B = 0.077$  cm, ▲  $d_B = 0.10$  cm) for intermediate condition flow, Eq. (5) has been used to calculate  $E_C$ .

in this model the Yoon–Luttrell equation for collision and attachment efficiency developed for potential flow conditions and with assuming that the particle inertia is ignored.

### 3. Results and discussion

Fig. 2 describes the variation of the collision efficiency as a function of particle sizes and showing the influence of fluid flow regime in the flotation cell. Potential flow predicts the highest values for  $E_C$ , revealing the importance of turbulence in the system of flotation and it result in increases in the bubble path volume and consequently greater efficiency of particle–bubble collision.

#### 3.1. Effects of bubble size on collision efficiency

In Fig. 3, an increase in bubble size is shown to result in increases in the collision efficiency of the quartz particles. A decrease in bubble size results in increases in the number of particles collected per bubble as a function of the cross-sectional area of the bubble [11]. The cross-sectional area of the small bubble is greater than that of the large bubble.

#### 3.2. Attachment efficiency

For a given induction time, the attachment efficiency in Figs. 4, 6–8 decreases with increasing particle size, and thus favoring the attachment of small particles.

In Fig. 4, the effect of fluid flow conditions on the attachment efficiency is shown. The attachment efficiency for Stokes flow is greater than the other regime. The significance of this result is due to the fact that for Stokes flow the value of the angle of adhesion is greater than the value of the intermediate and potential flow as indicated in Fig. 5.

##### 3.2.1. Effect of size and bubble velocity

In Fig. 6, the increase in attachment efficiency, as a result of an increase in bubble size, is due to an increase in the adhesion angle, and in Fig. 7, the decrease in attachment efficiency due to increases in bubble velocity is a result of a decrease in the angle of adhesion.

##### 3.2.2. Effect of advancing contact angle of particle

In Fig. 8, the effect of hydrophobicity on the attachment efficiency of quartz particles is shown. Clearly the increase in the attachment efficiency

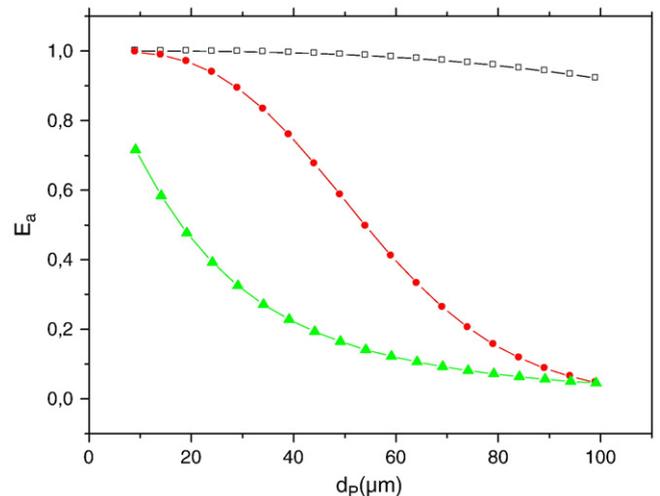


Fig. 4. Attachment efficiency as a function of particle size for different fluid flow conditions (□ Stokes, ● intermediate, ▲ potential), parameters  $d_B = 0.077$  cm.

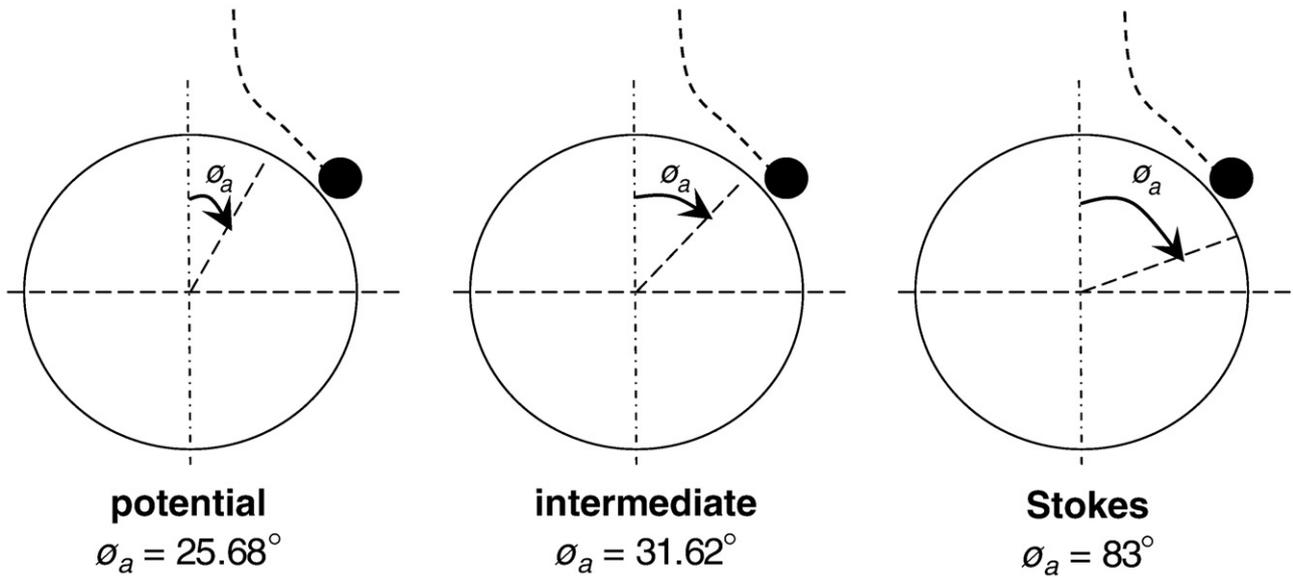


Fig. 5. Effect of fluid flow regime on the adhesion angle.

is due to an increase in the contact angle. The more hydrophobic the particle surface, the stronger is the strong hydrophobic attraction between the bubble and particle and its influence on film drainage, rupture and TPLC expansion, i.e., on induction time (shorter induction time for more hydrophobic particle).

3.2.3. Effect of maximum collision angle  $\varphi_c$

The original concept of the Dobby and Finch original model and the Yoon–Luttrell model is very similar, the main difference being the value of the maximum collision angle  $\varphi_c$ . This difference has been eliminated by using the correct expression for the maximum collision angle developed by Dukhin  $\varphi_t$  taking into account the inertial effect of the particle bubble collision interaction.

The maximum collision angle used by Yoon–Luttrell is  $\varphi_c = 90^\circ$ , and it is different from the one used in the Dobby and Finch original model, and the original Dukhin collision model [12]. The maximum collision angle in the last model (Dukhin collision model) is defined as

a complex function of the bubble Reynolds number and satisfies the equation:

$$\varphi_t = \arcsin \left[ 2\beta \left( (1 + \beta^2)^{1/2} - \beta \right) \right]^{1/2} \tag{12}$$

Where the dimensionless number  $\beta$ , is defined as

$$\beta = \frac{12d_B\rho_L}{d_P(\rho_P - \rho_L)Re_B} \tag{13}$$

If we apply Eq. (12) in the model of the attachment efficiency developed by Yoon and Luttrell for potential flow condition, using two minerals species a difference in the results of attachment efficiency is showed (Figs. 9 and 10).

In Figs. 9 and 10, the predicted effect of maximum collision angle is shown. The attachment efficiency calculated using Eq. (12) is much

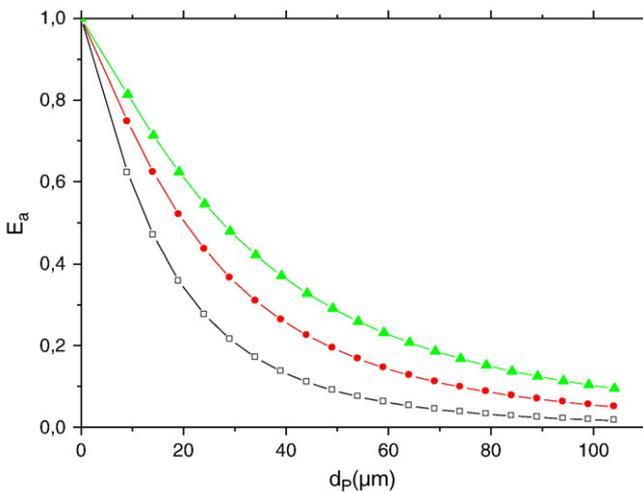


Fig. 6. Theoretical effect of bubble size ( $\square$   $d_B = 0.077$  cm,  $\bullet$   $d_B = 0.10$  cm,  $\blacktriangle$   $d_B = 0.12$  cm) on the attachment efficiency of quartz particle. Parameters  $\theta = 80^\circ$ , Eq. (7) has been used to calculate  $E_a$ .

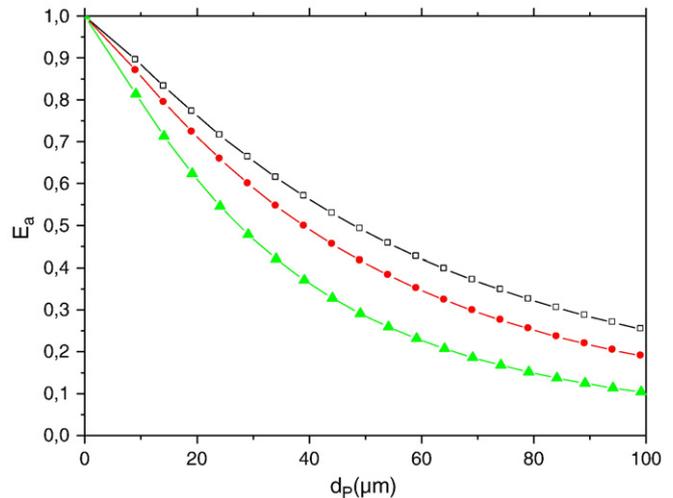


Fig. 7. Theoretical effect of bubble velocity ( $\square$   $v_B = 16$  cm/s,  $\bullet$   $v_B = 20$  cm/s,  $\blacktriangle$   $v_B = 22$  cm/s) on the attachment efficiency of quartz particle. Parameters ( $d_p = 0.12$  cm,  $\theta = 80^\circ$ ), Eq. (7) has been used to calculate  $E_a$ .

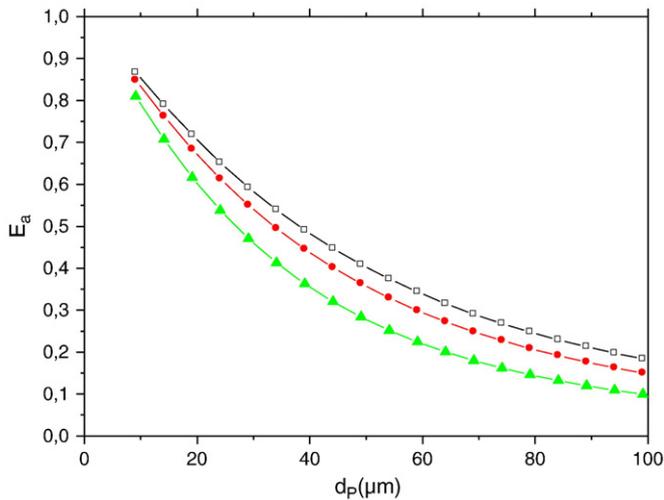


Fig. 8. Theoretical effect of particle advancing water contact angle, ( $\square \theta = 74^\circ$ ,  $\bullet \theta = 57^\circ$ ,  $\blacktriangle \theta = 42^\circ$ ) on the attachment efficiency of quartz particle. Parameters ( $d_B = 0.12$  cm), Eq. (7) has been used to calculate  $E_a$ .

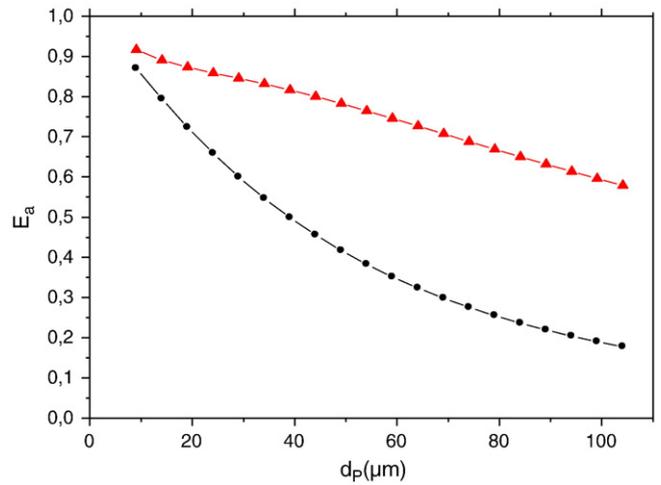


Fig. 10. Theoretical effect of maximum collision angle on attachment efficiency of chalcopyrite particle using Yoon-Luttrell attachment model for potential flow condition ( $\blacktriangle$  Eq. (12),  $\bullet \varphi_c = 90^\circ$ ) as parameters,  $d_B = 0.12$  cm,  $\theta = 80^\circ$ .

greater than using the model of Yoon-Luttrell above all in the case of the chalcopyrite particle.

The maximum collision angle developed by Dukhin (Eq. (12)) takes into account the influence of the inertial forces, but the model of Yoon-Luttrell ignores the influence of particle inertia, and does not account for, though inertial forces have a strong influence on collision efficiency even when they are weak.

In Fig. 10, the attachment efficiency calculated for chalcopyrite taking into account the effect of particle inertia (Eq. (12)) is much greater than in Fig. 9 calculated for quartz particle (Eq. (12)). The reason for this difference for attachment efficiency response of chalcopyrite particles is due to the effect particle density has on the angle of tangency ( $\varphi_t$ ).

And according to Dobby and Finch the maximum collision angle ( $\varphi_c$ ) can be determined by the following equations which are the results of curve fitting to the experimental data of Jowett [13].

$$\phi_c = 78.1 - 7.37 \log Re_B \quad \text{Pour } 20 < Re_B < 400 \quad (14)$$

$$\phi_c = 85.0 - 2.50 \log Re_B \quad \text{Pour } 0.1 < Re_B < 1 \quad (15)$$

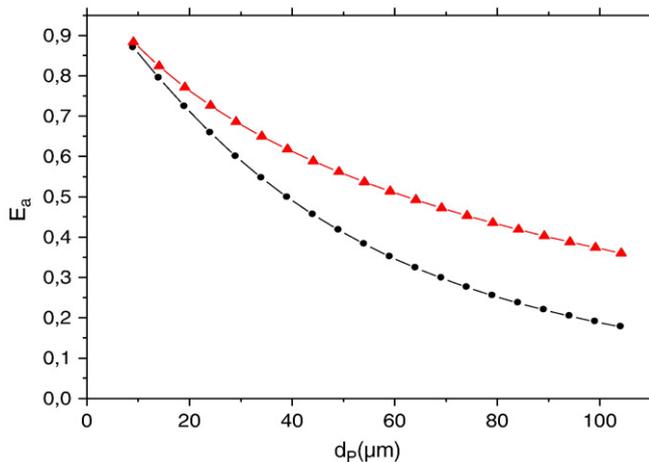


Fig. 9. Theoretical effect of maximum collision angle on attachment efficiency of quartz particle using Yoon-Luttrell attachment model for potential flow condition ( $\blacktriangle$  Eq. (12),  $\bullet \varphi_c = 90^\circ$ ) as parameters,  $d_B = 0.12$  cm,  $\theta = 80^\circ$ .

If we apply Eqs. (14) and (15) in the Yoon-Luttrell attachment model for potential and Stokes flow, we can predict that the larger  $\varphi_c = 90^\circ$  used in this model results in smaller attachment efficiency since the denominator as seen in Figs. 11 and 12.

### 3.3. Flotation rate constant calculation using Yoon-Luttrell collision and attachment efficiency models

The flotation rate constant calculated with the generalized Sutherland equation collision model and the modified Dobby-Finch attachment model give a good agreement between theory and experiment [9,10]. We tempt to incorporate in the expression of flotation rate constant the collision and attachment models developed by Yoon-Luttrell for potential flow condition and with assumption that the particle inertia is ignored.

All of the curves (Figs. 13–17) predicted that the flotation rate constants show a characteristic shape of the flotation rate constant versus particle size, with a maximum appearing at intermediate particle size. The low flotation rate constants result from the low efficiency of collision for fine particles and low efficiencies of attachment and

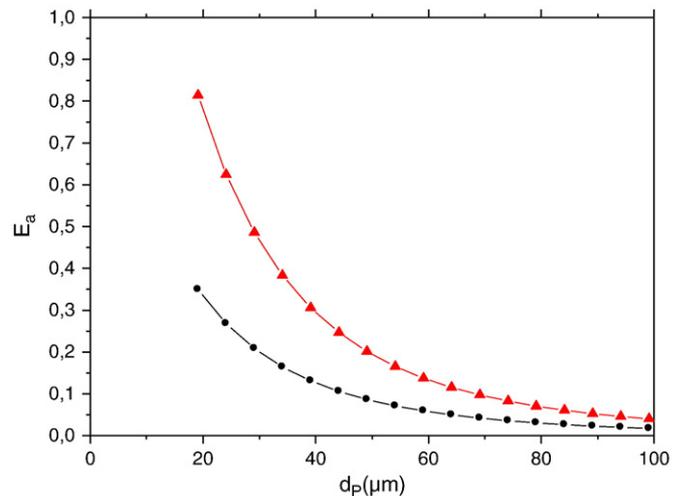


Fig. 11. Theoretical effect of maximum collision angle on attachment efficiency using Yoon-Luttrell attachment model for potential flow regime ( $\blacktriangle$  using Eq. (14),  $\bullet \varphi_c = 90^\circ$ ), parameters,  $d_B = 0.077$  cm,  $\theta = 42^\circ$ .

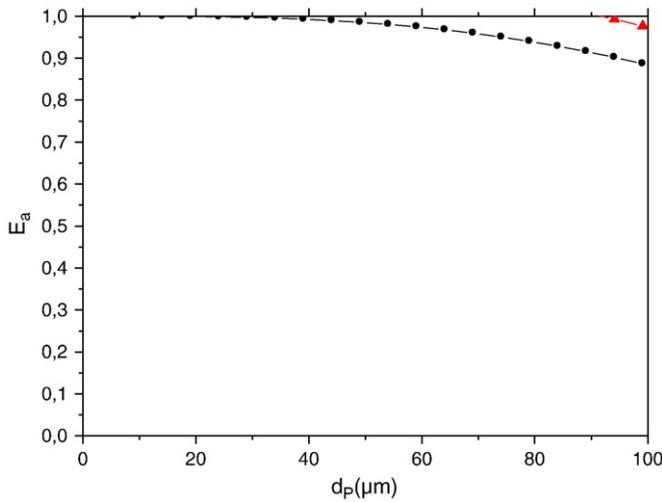


Fig. 12. Theoretical effect of maximum collision angle on attachment efficiency using Yoon–Luttrell attachment model for Stokes flow regime (▲ using Eq. (15), ●  $\phi_c = 90^\circ$ ), parameters,  $d_B = 0.077$  cm,  $\theta = 42^\circ$ .

stability for coarse particle, although there are other factors that influences on this flotation rate constant.

The influence of the surface hydrophobicity appears clear in Fig. 13. The larger the contact angle is the larger is the flotation rate constant. In kinetic point of view in the case of the strongly hydrophobic particles, the liquid films drain quickly, and the expansion of three-phase contact line (TPC) is immediately formed and shorter induction time and the attachment would be immediate. In thermodynamic point it was showing that the hydrophobic force plays the most important role in decreasing the energy barrier for particle–bubble interaction and, hence, increasing the flotation rate constant [14]. The hydrophobic force is the major driving force for bubble–particle adhesion [15]. Therefore, modeling flotation without considering contributions from the hydrophobic force would be unrealistic.

In Fig. 14, increasing the bubble size results in increases in the flotation rate constant of coarse particles, but decreases in the flotation rate constant of fine particles.

Fig. 15 shows the effect of bubble velocities on the flotation rate constant. The collision efficiency decreases with increasing bubble

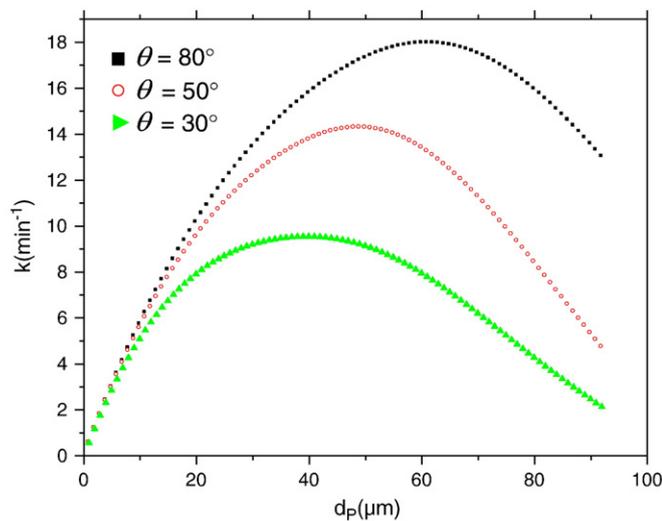


Fig. 13. Flotation rate constant versus particle size for the flotation of quartz particles showing the effect of advancing contact angle with  $d_B = 0.15$  cm,  $v_B = 18$  cm/s, gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min,  $\epsilon = 38$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>.

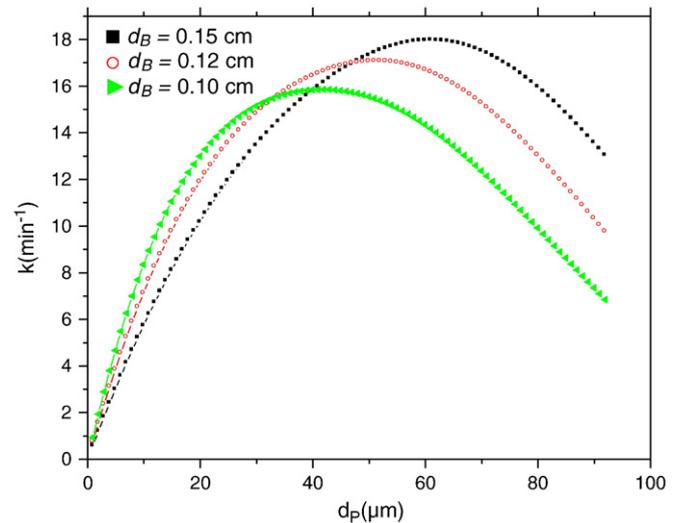


Fig. 14. Flotation rate constant versus particle size for the flotation of quartz particles showing the effect of bubble diameter with  $\theta = 80^\circ$ ,  $v_B = 18$  cm/s, gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min,  $\epsilon = 38$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>.

velocity, due to decreases in the maximum possible collision angle, and decreases the attachment efficiency as a result of a decrease in the angle of adhesion (Fig. 6).

The flotation rate constant for fine and intermediate sized galena particles is substantially higher than that of chalcopyrite or quartz particles showed in Fig. 16 resulting that the importance of inertial effect on the flotation rate constant. Only at larger particle sizes ( $d_p > 60$   $\mu$ m) does the particle–bubble aggregate stability significantly diverge from unity revealing therefore the influences of the particle size on this aggregate. This would explain the decreases in flotation rate constant, with increasing size for galena particle greater than  $60$   $\mu$ m and  $80$   $\mu$ m for chalcopyrite particle.

Fig. 17 shows the effect of dissipation energy on these efficiencies and flotation rate constant. With increasing dissipation energy, the particle–bubble aggregate stability efficiency decreases as a result of a larger acceleration force on the particle–bubble aggregate while the flotation rate constant increases because of increased particle–bubble collision frequency.

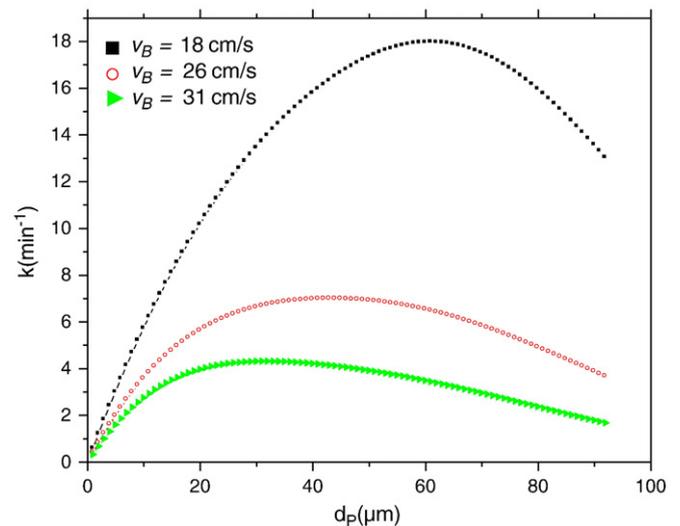


Fig. 15. Flotation rate constant versus particle size for the flotation of quartz particles showing the effect of bubble velocity with  $d_B = 0.15$  cm,  $\theta = 80^\circ$ , gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min,  $\epsilon = 38$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>.

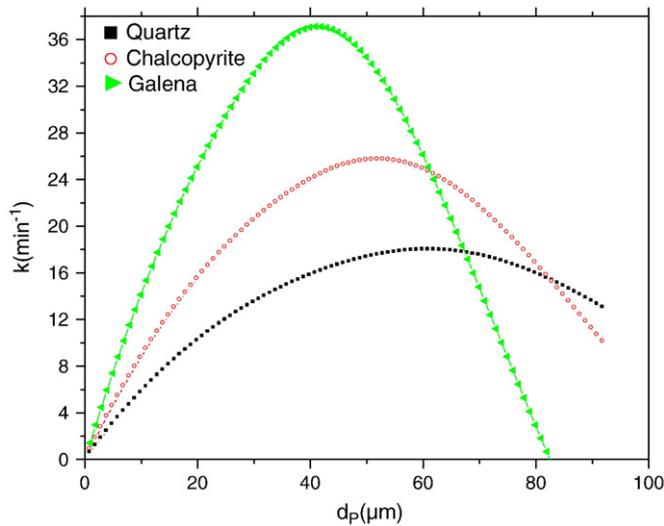


Fig. 16. Flotation rate constant versus particle size for the flotation of particles showing the effect of particle density with  $d_B = 0.15$  cm,  $\theta = 80^\circ$ ,  $v_B = 18$  cm/s, gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min,  $\varepsilon = 38$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>.

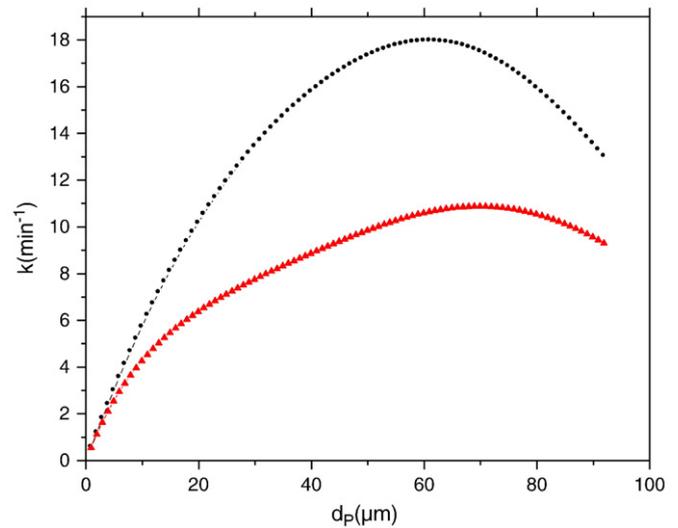


Fig. 18. Flotation rate constant versus quartz particle size with  $\theta = 80^\circ$ ,  $d_B = 0.15$  cm,  $v_B = 18$  cm/s, gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min,  $\varepsilon = 38$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup> (● using Yoon-Luttrell models, ▲ attachment model of Dobby Finch, GSE collision model).

### 3.4. Models comparison

In Fig. 18, the flotation rate constant of the quartz particle calculated using Yoon-Luttrell collision and attachment models is much higher than that calculated using GSE collision model and Dobby-Finch attachment model for all the range of particle size i.e. between 10 and 100  $\mu\text{m}$ .

In Fig. 19, the flotation rate constant calculated using Yoon-Luttrell collision and attachment models is higher than that calculated using GSE collision model and Dobby-Finch attachment model for fine galena particles i.e. in the range of the particle size between 0 and 48  $\mu\text{m}$ . Above this range the flotation rate constant calculated using GSE collision model and Dobby-Finch attachment model becomes much higher than the rate constant using the of Yoon-Luttrell models.

This difference reveals that the effect of the particle density on flotation rate constant is also very significant. For fine galena particles (with diameter smaller than 48  $\mu\text{m}$  under these conditions i.e.  $d_B = 0.15$  cm,  $v_B = 18$  cm/s), the flotation rate constant calculated

using GSE collision model is small due to the negative effect of the inertia of the water flow at the slip surface of air bubbles. Above galena particle size of 48  $\mu\text{m}$  i.e. intermediate particles, the flotation rate constant increases, due to the positive effect of the particle inertia who overcome the negative inertial effect.

The influence of the positive inertial effect is observed for the galena particles, in the size range between 48 and 80  $\mu\text{m}$ , but for the quartz particle this influence is distinguished when the particles exceed 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 18) because the density is much smaller than the galena particle.

For small particle sizes with the same densities i.e. at smaller Stokes number, the negative inertial force influence predominates and causes the collision efficiency to decrease and can obstruct the deposition of the particle on the air bubble, as they will not have practically any effect on the movement of the particle, for that the negative inertial effect prevails thus influencing on the rate flotation constant incorporating the collision efficiency calculated by the GSE, as shown in Fig. 18. The effect of particle density on the flotation rate

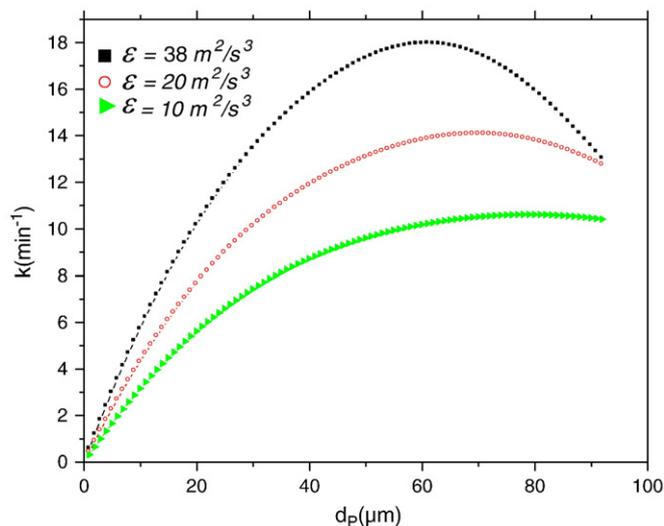


Fig. 17. Flotation rate constant versus particle size for the flotation of quartz particles showing the effect of turbulence with  $d_B = 0.15$  cm,  $\theta = 80^\circ$ ,  $v_B = 18$  cm/s, gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min.

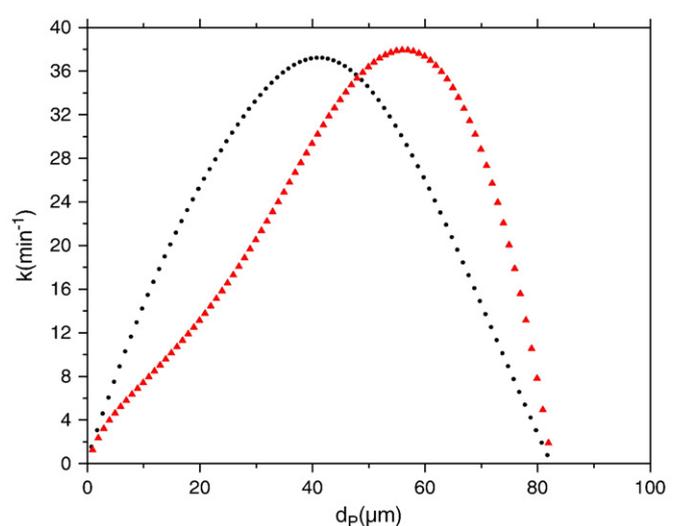
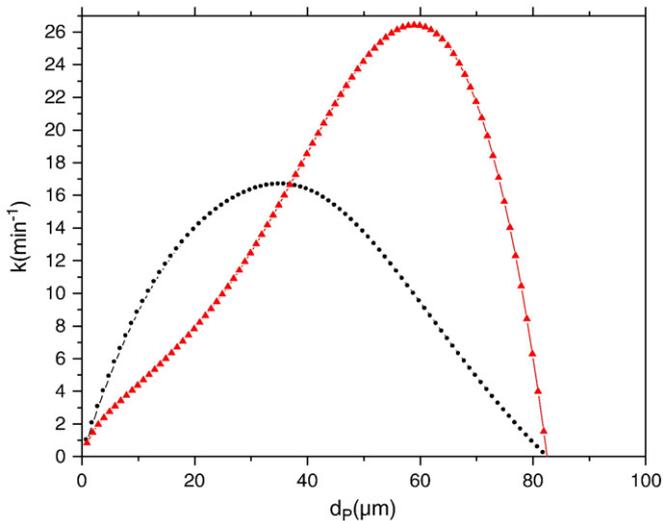
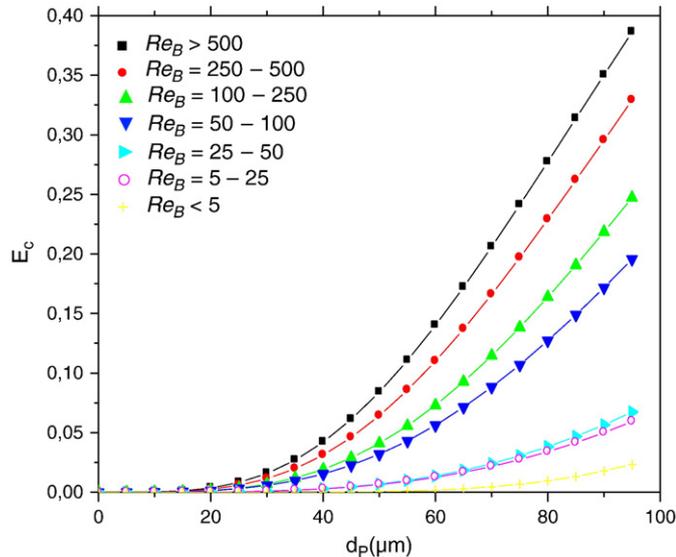


Fig. 19. Flotation rate constant versus galena particle size with  $\theta = 80^\circ$ ,  $d_B = 0.15$  cm,  $v_B = 18$  cm/s, gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min,  $\varepsilon = 38$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup> (● using Yoon-Luttrell models, ▲ Attachment model of Dobby Finch, GSE collision model).



**Fig. 20.** Flotation rate constant versus galena particle size showing the effect of the increasing bubble velocity with  $\theta = 80^\circ$ ,  $d_B = 0.15$  cm,  $v_B = 26$  cm/s, gas flow rate =  $5.5$  dm<sup>3</sup>/min,  $\varepsilon = 38$  m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup> (● using Yoon-Luttrell models, ▲ attachment model of Dobby Finch, GSE collision model).



**Fig. 21.** Influence of the Reynolds numbers values of the bubbles on the collision efficiency according to the model of Schulze developed for the inertial effect.

constant was very significant and could counterbalance the negative effect of the inertial forces on the particle (Fig. 19).

In Figs. 19 and 20, the effect of bubble velocity is shown. In Fig. 19, the positive inertial effect starts at particle size equal to  $48 \mu\text{m}$ , i.e. the flotation rate constant calculated using GSE collision model and Dobby-Finch attachment model becomes much higher than the rate constant using the of Yoon-Luttrell models with the bubble velocity equal to  $18$  cm/s, and with the bubble velocity equal to  $26$  cm/s the effect of the positive inertial effect is showed at the galena particle size equal to  $37 \mu\text{m}$  as seen in Fig. 20 and the influence is very significant. The higher the air bubbles velocity the larger Stokes number and more the inertial effect increases as shown in the collision model of Schulze [2] developed for inertial effect for different bubble Reynolds numbers

who predict that increases in the bubble velocity result in increase in the inertial effect as seen in Fig. 21.

#### 4. Conclusion

In this paper we theoretically calculate the collision and attachment efficiency developed by Yoon-Luttrell model under various fluid flow regimes, the effect of this showed the difference between various conditions in the flotation system. The correct maximum collision angle developed in the original Dukhin collision model is strongly influenced by the inertial effect. A larger  $\varphi_c = 90^\circ$  is used in the Yoon-Luttrell model, which results in smaller attachment efficiency since the denominator, and which incorporates the expression of the maximum collision angle developed by Dukhin in the attachment model of Yoon-Luttrell. The results obtained show the importance of the inertial forces in the development of flotation models using different mineral species.

The comparison between flotation rates constant calculated using Yoon-Luttrell models and this using Dobby-Finch attachment model, and GSE collision model indicates that the influence of the positive inertial forces observed for each minerals species, in a very determined class or range of size and under conditions of flotation such as the influence of bubble velocity and it is found that this influence starts for quartz particle at over the diameter equal to  $100 \mu\text{m}$ , but for galena particle this effect starts at range of size equal to  $30 \mu\text{m}$  depending on the flotation cell work condition, such as the increasing of bubble velocity the positive inertia effect becomes more significant in the defined particle size range depending on the conditions data in the flotation machine.

#### References

- [1] Z. Dai, S. Dukhin, D. Fornasiero, J. Ralston, The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surface, *J. Colloid Interface Sci.* 197 (1998) 275–292.
- [2] H.J. Schulze, Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 5 (1989) 43–76.
- [3] K.L. Sutherland, Physical chemistry of flotation XI. Kinetics of the flotation process, *J. Phys. Chem.* 52 (1948) 394–425.
- [4] R.H. Yoon, G.H. Luttrell, The effect of bubble size on fine particle flotation, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 5 (1989) 101–122.
- [5] G.H. Luttrell, Hydrodynamic studies and mathematical modeling of fine coal flotation, Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 1986.
- [6] J. Theodore Heindel, Frederrick Bloom, Exact and approximate expressions for bubble particle collision, *Journal of Colloid and Interface Science* 213 (1999) 101–111.
- [7] H.J. Schulze, Probability of particle attachment on gas bubbles by sliding, *Advances in Colloid and Interface Science* 40 (1992) 283–305.
- [8] J. Ralston, in: J.S. Laskowski (Ed.), Chapter 6 in *Colloid Chemistry in Minerals Processing*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 203–223.
- [9] J. Duan, D. Fornasiero, J. Ralston, Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite particles in an ore, *Int. J. Miner. Process.* 72 (2003) 227–237.
- [10] B. Pyke, D. Fornasiero, John Ralston, Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions, *Journal of Colloid and Interface Science* 265 (2003) 141–151.
- [11] D. Reay, G.A. Ratcliff, Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 51 (1973) 178–185.
- [12] S.S. Dukhin, Role of inertial forces in flotation of small particles, *Coll. J.* 44 (1982) 388–397.
- [13] G.S. Dobby, J.A. Finch, Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process, *International Journal of Mineral Processing* 21 (1987) 241–260.
- [14] R.H. Yoon, L. Mao, Application of extended DLVO theory, IV, derivation of flotation rate equation from first principles, *Journal of Colloid and Interface Science* 181 (1996) 613–626.
- [15] R.H. Yoon, Proceedings, XVII Int. Mineral Processing Congr., Dresden, Germany, vol. II, 1991, p. 17.