



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Krid Chourouk

Le : dimanche 7 juillet 2019

Lixiviation du minerai du phosphate Djebel El-Onk (Tébessa)

Jury :

Dr.	Almi.Sana	MCA	Université de Biskra	Président
Pr.	Barkat.Djamel	Pr	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Laiadi.Djemoui	MCB	Université de Biskra	Examineur

Remerciements

D'abord je remercie Dieu le tout puissant pour m'avoir donné toutes

Les forces pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Djamel Barkat mon encadreur, qui m'a guidé et suivi tout le long de la réalisation de ce travail. Son assistance précieuse dont il a fait preuve durant mon encadrement, l'intérêt constant qu'il a manifesté à l'égard de mon travail, ses conseils, et la confiance qu'il m'a constamment témoignée, ont été pour moi très motivants.

Je remercie également les membres de jury composé de Madame Almi Sana et monsieur Laiadi Djemoui qui ont aimablement accepté de faire partie de cette soutenance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Chettibi Ammar pour son assistance.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette Mémoire en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années.

J'espère que ce travail leur témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards. Finalement je remercie toute ma famille et Mes amis.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail,

À

Mes parents,

À

Mes beaux parents,

À

Mon mari Alla,

À

Mes frères et sœurs,

À

Toute ma famille,

À

Mes amis et mes collègues,

À

Toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste de figures

Liste de tableaux

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur le minerai de phosphate

I. Introduction.....	3
I. 1.Généralités sur le minerai de phosphate.....	3
I. 1. 1. Historique.....	3
I. 1. 2. Conditions géologiques de la formation des gisements phosphates.....	4
I. 1. 3. Origine et formation des gisements du phosphate.....	5
I. 1. 3. 1. Phosphate d'origine sédimentaire.....	5
I. 1. 3. 2. Les phosphates magmatiques ou ignés.....	5
I. 1. 4. Les différents types de phosphates.....	6
I. 1. 5. Caractéristiques générales des minerais de phosphates.....	7
I. 1. 5. 1. Caractéristique pétrographique.....	7
I. 1. 5. 2. Caractéristiques minéralogiques	7
I. 1. 5. 3. Caractéristiques morphologiques.....	8
I. 1. 6. Domaine d'utilisation.....	8
I.2. Généralités sur l'acide phosphorique	9
I.2. 1. Présentation.....	9
I. 2. 2. Propriétés de l'acide phosphorique	10
I. 2. 3. Utilisations principales de l'acide phosphorique.....	11
I. 2. 4. Procédés de fabrication de l'acide phosphorique	12
a) Procédé par voie sèche	12
b) Procédés par voie humide	14
I. 3. Généralité sur le gisement de Djebel Onk.....	16
I. 3. 1. Historique et méthodologie des recherches géologiques.....	16
I. 3. 2. Situation géographique de Djebel Onk.....	17
I. 3. 3. Les différents gisements de phosphate de Djebel Onk.....	18
Conclusion.....	20

Chapitre II : Généralités sur la lixiviation

Introduction.....	21
II. 1. Généralités sur la lixiviation	21
II. 1. 1. Généralités sur la lixiviation	21
II. 1. 2. Séparation du minerai	22
II. 1. 3. Les procédés de séparation physique	22
II. 1. 4. Procédés de séparation chimique.....	23
II. 1. 5. Définitions de lixiviation chimique	24
II. 1. 6. Paramètres de lixiviation.....	24
II. 1. 7. Types de lixiviations	25
II.1.8. Techniques de lixiviation	28
II. 1. 8. 1. Par percolation	28
<i>a)</i> Lixiviation en place (in situ).....	28
<i>b)</i> Lixiviation en tas.....	28
<i>c)</i> Lixiviation en stalles.....	29
II. 1. 8. 2. Par agitation	29
II. 1. 8. 3. Lixiviation sous pression	29
II. 1. 9. Mécanisme de la lixiviation	30
II. 1. 10. Approche cinétique	30

Chapitre III : Étude de la lixiviation du minerai de Djebel –Onk

III. 1. Partie Expérimentale.....	34
III. 1. 1. Technique et appareillages	34
III. 1. 2. Mode opératoire	34
III. 1. 2. 1. Lixiviation chimique.....	34
III. 1. 2. 2. Le dosage de l'acide phosphorique	35
III. 2. Lixiviation chimique par l'acide sulfurique	36
III. 2. 1. Préparation des solutions.....	36
a) Préparation d'une Solution de mer d'acide sulfurique.....	36
b) Préparation de la solution de lixiviation.....	38
III. 3. Lixiviation chimique par l'acide nitrique	38
III. 3. 1. Préparation des solutions.....	39
a) Préparation d'une Solution de mer d'acide nitrique	39
b) Préparation de la solution de lixiviation.....	40
III. 4. Dosage des solutions lixiviées	41
III. 4. 1. Dosage de solution H_3PO_4 seule	41
III. 4. 2. Dosage de solution H_3PO_4 en présence de HNO_3	42
III. 4. 3. Dosages des solutions lixiviées par H_2SO_4	43
III. 4. 4. Dosages des solutions lixiviées par HNO_3	48
III. 4. 5. Comparaison de la lixiviation entre le milieu sulfurique et nitrique	52
Conclusion générale.....	54
Référence bibliographique.....	55

Résumé

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur le minerai de phosphate

Figure I. 1.	Les roches phosphatées	6
Figure I. 2.	Formule de l'acide phosphorique	9
Figure I. 3.	Flowsheet simplifié d'un procédé par voie sèche	14
Figure I. 4.	Flowsheet simplifié d'un procédé par voie humide	15
Figure I. 5.	Situation géologique des gisements de phosphate de la région de Djebel Onk	18
Figure I. 6.	Les gisements de Djebel Onk	19

Chapitre II : Généralités sur la lixiviation

Figure II. 1.	Schéma les activités habituelles dans les mines	22
----------------------	---	----

Chapitre III : étude de la lixiviation du minerai de Djebel -Onk

Figure III. 1.	Les étapes de lixiviation et dosage.	35
Figure III. 2.	Dosage de la solution de H_3PO_4 seule (0.1N) par NaOH (0.1N).	41
Figure III. 3.	Dosage de la solution de H_3PO_4 (0.1N) en présence de HNO_3 (0.1N) par NaOH (0.1N).	42
Figure III. 4.	Comparaison de la solution de H_3PO_4 seule et H_3PO_4 en présence de HNO_3 .	43
Figure III. 5.	Dosage de solution lixiviées par H_2SO_4 le rapport (1/20).	44
Figure III. 6.	Dosage de solution lixiviées par H_2SO_4 le rapport (1/40).	44
Figure III. 7.	Dosage de solution lixiviées par H_2SO_4 le rapport (1/60).	45
Figure III. 8.	Dosage de solution lixiviées par H_2SO_4 le rapport (1/70).	45
Figure III. 9.	Dosage des solutions lixiviées par H_2SO_4 pour les différents rapports.	46
Figure III. 10.	Courbe de la variation de H_3PO_4 en fonction de rapport S/L.	47

	Milieu sulfurique.	
Figure III. 11.	Dosage de solution lixivies par HNO ₃ le rapport (1/20).	48
Figure III. 12.	Dosage de solution lixivies par HNO ₃ le rapport (1/40).	49
Figure III. 13.	Dosage de solution lixivies par HNO ₃ le rapport (1/60).	49
Figure III. 14.	Dosage de solution lixivies par HNO ₃ le rapport (1/70).	50
Figure III. 15.	Dosage des solutions lixivies par HNO ₃ pour les différents rapports.	50
Figure III. 16.	Courbe de la variation de H ₃ PO ₄ en fonction de rapport S/L. Milieu nitrique.	51
Figure III. 17.	Comparaison de la concentration de H ₃ PO ₄ dans les milieux sulfurique et nitrique dans le rapport (1/60)	52

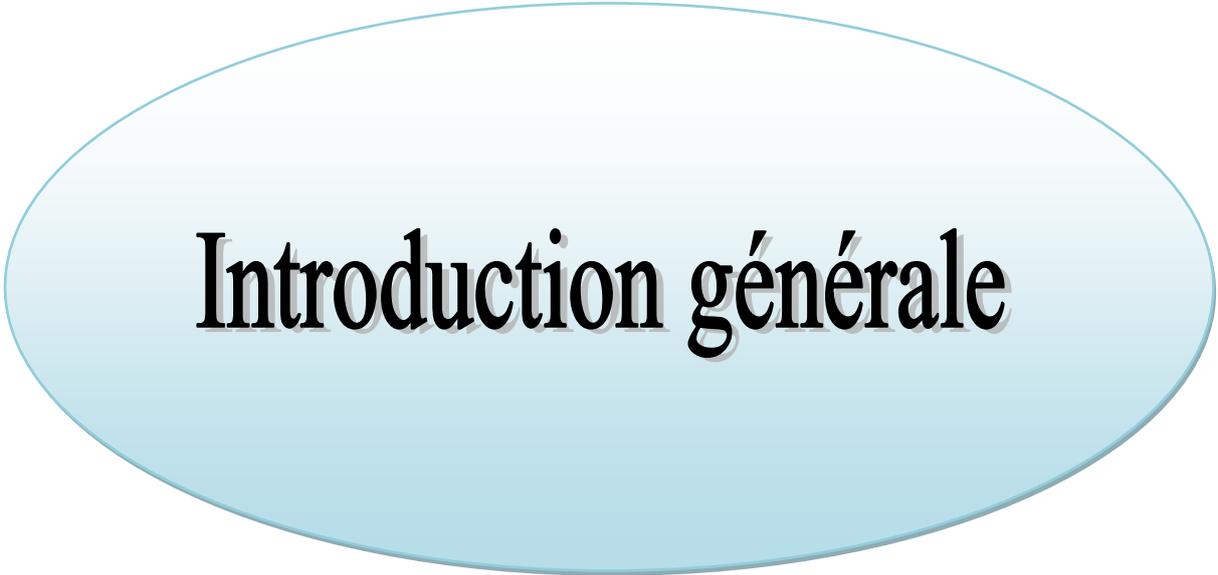
Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur le minerai de phosphate

Tableau I. 1.	Principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique	11
----------------------	--	----

Chapitre III : étude de la lixiviation du minerai de Djebel –Onk

Tableau III. 1.	Les paramètres des essais de lixiviation par l'acide sulfurique. Pour la roche de Djebel-Onk.	36
Tableau III. 2.	Les paramètres des essais de lixiviation par l'acide nitrique Pour la roche de Djebel-Onk.	38
Tableau III. 3.	Concentrations de H_3PO_4 dans les différents rapports en milieu sulfurique.	46
Tableau III. 4.	Concentrations de H_3PO_4 dans les différents rapports en milieu nitrique.	51
Tableau III. 5.	Comparaison de la concentration de H_3PO_4 dans les deux milieux sulfuriques et nitriques dans le rapport (1/60).	52



Introduction générale

Introduction générale

L'acide phosphorique est un composé chimique classé en deuxième position dans la production mondiale des acides après l'acide sulfurique, il présente une grande importance au niveau industriel telles que la fabrication des fertilisants (85 % environ), le traitement de surface des métaux, dans l'industrie pharmaceutique et de la fermentation, dans le traitement des eaux usées, pour les produits de nettoyage, dans les liants pour réfractaires, pour la chimie minérale et aussi dans l'industrie alimentaire, etc.....[1,2]

L'acide phosphorique est essentiellement obtenu à partir de la roche de phosphate qui est une roche sédimentaire ou magmatique suivant la provenance. Généralement il peut être produit selon deux voies principales. La première est connue comme étant le procédé humide qui consiste dans la mise en solution de minerais de phosphates par de l'acide suffisamment fort: acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique. En générale, c'est l'acide sulfurique qui est le plus utilisé. Cela ne peut pas dû uniquement a des raisons économiques mais surtout du fait que les produits de la réaction à savoir l'acide phosphorique en solution et le sulfate de calcium peuvent être séparés facilement par filtration. De plus, les frais d'entretien sont moins élevés dans les installations utilisant l'acide sulfurique, c'est le procédé le plus utilisé, tandis que la deuxième est connu comme étant une voie basée sur un procédé thermique dans lequel la roche de phosphate est réduite à des éléments qui sont ensuite oxydés et hydratés pour obtenir l'acide phosphorique [2,3].

La lixiviation est l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé. La majorité parmi eux sont des sulfures, des oxydes, des chlorures ou des carbonates. Cette technique est souvent utilisée pour des métaux lourds et précieux comme le cuivre, le zinc et l'uranium; elle est basée sur des réactions chimiques visant à absorber spécifiquement la substance à extraire [4].

Introduction générale

Dans ce cadre global, que s'inscrit notre étude qui a pour objectif d'extraire l'acide phosphorique en utilisant la technique de lixiviation à partir de roche de Djebel El-Onk. Ce mémoire s'articule principalement sur trois chapitres:

Le premier chapitre, concerne les généralités sur le minerai de phosphate.

Le deuxième chapitre, concerne les généralités sur la lixiviation.

Le troisième chapitre, concerne l'étude de la lixiviation du minerai de Djebel –Onk, et le dosage acido-basique classique d'acide phosphorique.

Chapitre I :

Généralités sur le minerai de
phosphate.

Introduction :

Désigné en chimie par la lettre P, le phosphore est un élément vital présent dans tous les organismes vivants. Le corps humain contient environ 1% en masse de cet élément, présent à plus de 85% dans les os et les dents sous formes de phosphates de calcium.

Il est également à la base de certains produits pharmaceutiques et peut être utilisé dans l'alimentation animale, dans la fabrication de détergents, la conservation des aliments et bien d'autres applications encore. C'est principalement pour la fertilisation des terres que les phosphates minéraux présentent une importance primordiale, on les utilise comme engrais. En quantité appropriée, le phosphore contribue à développer les racines de la plante, à faciliter son alimentation et à la rendre plus résistante face aux maladies. Autant de vertus qui permettent d'augmenter les récoltes, tant sur le plan quantitatif que qualitatif [5].

Le phosphore de masse atomique 30.87 existe sous la forme d'un isotope stable ${}_{31}\text{P}$ au spin nucléaire $\frac{1}{2}$. La structure électronique du phosphore $[\text{Ne}] 3\text{S}^2 3\text{P}^3$ avec trois électrons non appariés lui permet d'être formellement trivalent ou pentavalent en utilisant seulement 3 électrons ou tous les électrons de sa couche de valence [5].

I. 1. Généralités sur le minéral de phosphate**I. 1. 1. Historique :**

L'intérêt pour la nature des minéraux utiles est apparu chez l'homme, il y a longtemps, à l'aube de la préhistoire de l'humanité. De tout temps et chez tous les peuples, le développement de la géologie n'a connu son essor que lorsque cette science s'est trouvée intimement liée aux besoins de la société humaine [6].

En 1669, un alchimiste de Hambourg, *Henning Brandt* découvrit une extra ordinaire substance. Le hasard de patient travaux, orientés vers la recherche de la pierre philosophale, l'avait mis en présence de phosphore. Ce mot fut rapidement adopté pour désigner un corps mystérieux, capable de luire dans l'obscurité et de s'enflammer spontanément au contact de l'air [6].

En 1769, *Scheele* montra que le phosphore est un constituant de l'os, et dès l'année suivante, il mit au point un procédé de préparation.

A partir de la fin de XXVIII^{ème} siècle, le phosphore joua un rôle essentiel dans le développement de l'industrie et de l'agriculture. Dans le même temps, l'importance du phosphore s'affirme dans les phénomènes de la vie.

Un synchronisme heureux s'établit entre l'apparition de nouveaux besoins de découvertes de nouvelles ressources et la possibilité de leur faire subir divers traitements pour les rendre plus efficaces. Des explorations et des prospections font découvrir d'immenses gisements de phosphates que l'industrie chimique transforme en une gamme de produits dont l'agriculture, l'industrie et même la médecine tire un profit grandissant [6,7].

Il existe sous 3 formes allotropiques : le phosphore blanc ou jaune, très toxique qui s'enflamme spontanément à 34°C en présence d'oxygène, le phosphore rouge obtenu à partir du précédent par chauffage prolongé et le phosphore noir ou violet par chauffage très intense sous pression élevées ; les dernières formes ne sont pas toxiques [8].

I. 1. 2. Conditions géologiques de la formation des gisements phosphates :

Les gisements phosphatés se forment aux cours de processus de différenciations des masses minérales dans un tourbillon des cycles sédimentaires, magmatiques et métamorphiques de formation des roches et des structures géologiques. Divers hypothèses ont été émises pour expliquer la formation des gisements de phosphate. Les innombrables débris d'animaux marins qui sont présents dans les phosphates sont longtemps fait croire que les dépôts étaient constitués par la lente accumulation des squelettes et d'ossements dans les fonds d'eau calme. Puis la dimension de certains gisement sa orienté cette hypothèse vers la superposition des cadavres de poissons à la suite d'hécatombes consécutives de brusques changements des conditions de milieu (température, salinité, Ets...) [9].

Aujourd'hui, la formation des gisements de phosphates se fond sur une hypothèse chimique et biologique ou le plancton joue le rôle d'accumulateur de phosphore dans les niveaux superficiel des sédiments riches en matière organique, des faciès de calcaires ou éventuellement de la silice leur sont associés [9].

I. 1. 3. Origine et formation des gisements du phosphate :

Les phosphates naturels tiennent leur source des dépôts des déchets d'espaces marins sur le fond océanique ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées. Selon l'origine géologique, les gisements du phosphate se répartissent en deux groupes : ignée et sédimentaire [10].

I. 1. 3. 1. Phosphate d'origine sédimentaire :

Cette catégorie de phosphates fournit plus de 85% de la production mondiale. Elle est très répandue et se rencontre dans des étages géologiques très variés, mais tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables à cause de leur situation géographique, leur richesse en phosphate tricalcique et leur dimension. Les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand limitent l'exploitation actuelle des phosphates sédimentaires à un nombre restreint de gisements [10].

I. 1. 3. 2. Les phosphates magmatiques ou ignés :

Les gisements d'origine ignée sont les moins nombreux actuellement, ils fournissent 12 % de la production mondiale de phosphate. Ces gisements contiennent jusqu'à 35 % et 37 % de phosphore exprimé en P_2O_5 . On le rencontre dans des terrains très anciens où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Dans ce genre de gisement, le phosphate est sous forme d'apatite bien cristallisée. Les apatites d'origine ignée se caractérisent en usine par une attaque acide qui comporte quelques difficultés. Si leur richesse élevée en P_2O_5 permet d'obtenir aisément du super phosphate (20 % en P_2O_5) soluble dans l'eau, leur inconvénient, c'est qu'ils exigent des précautions et des traitements en cours de fabrication et de mûrissement que les phosphates sédimentaires habituels ne réclament pas [11].

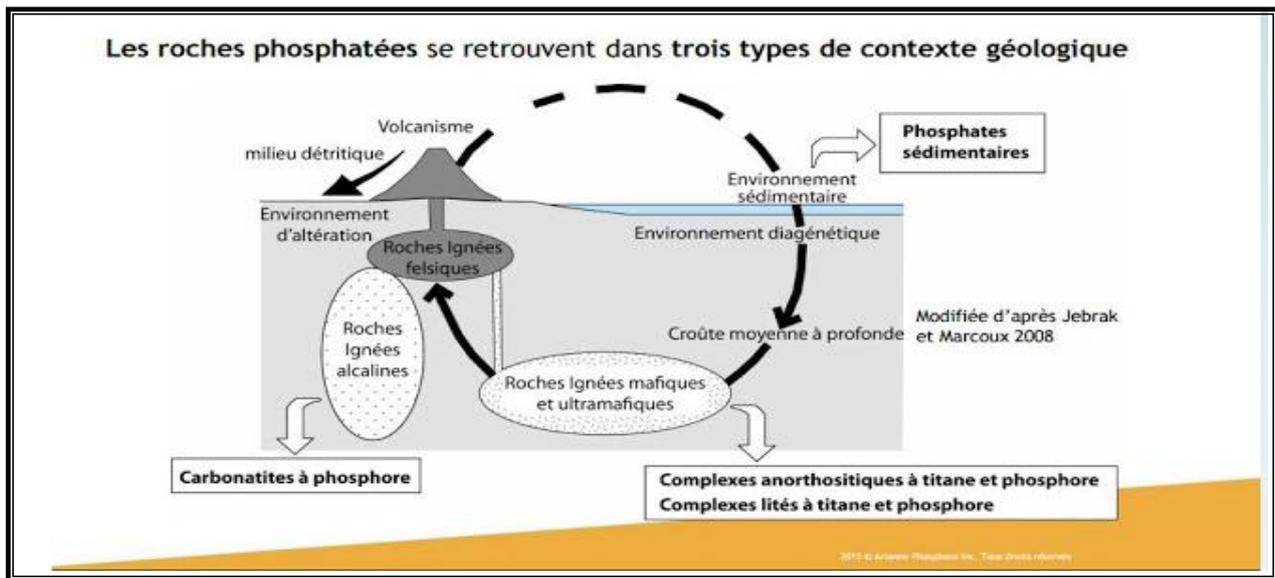


Figure I. 1. : Les roches phosphatées [11].

I. 1. 4. Les différents types de phosphates :

Différentes variété de phosphate peuvent se répartir sous plusieurs formes :

- **Phosphate en grains:** Ce sont les plus répandus. La taille des grains est variable : en moyenne de quelques millimètres. La forme est également variable, la couleur la plus répandus est le jaune ou le brun. Les grains peuvent être amorphes ou cristallisés.
- **Phosphate en débris:** C'est le type de phosphate le plus frappant, mais relativement rare, il est formés de débris phosphaté : dents, écailles de poissons,...etc. la structure initiale est aisément reconnaissable au microscope. Ces débris peuvent être soit amorphe, soit cristallisés, les grains sont emballé dans un ciment, plus ou moins abondant.
- **Phosphate en nodules:** Le phosphate épigénie une partie de la roche dans laquelle il est inclus, on trouve ainsi des nodules de couleur jaune dans la craie de l'Artois. Au lessivage de cette craie phosphatés à donné lieu à de petite concentration superficielle de sable phosphatés qui ont été exploités, vers l'utilisation du phosphate [12].

I. 1. 5. Caractéristiques générales des minerais de phosphates :

Les caractéristiques pétrographique, minéralogique et morphologique de ces minerais, ainsi que la compréhension des règles de répartition de différents constituants à travers des gisements, sont des appuis très précieux dans ce domaine [13].

I. 1. 5. 1. Caractéristique pétrographique :

Les roches peuvent avoir plus au moins métamorphosés remaniés, altérées ou lessivées. Les phosphates se trouvent sous différentes formes géométriques et se divisent en 3 types de granulométrie qui sont :

- Fine et homogène (100 à 20 µm phospharénites fines).
- Moyenne et hétérogène (300 à 50 µm phospharénites).
- Grossière et hétérogène (800 µm à 0,3 mm phospharénorudites) [13].

I. 1. 5. 2. Caractéristiques minéralogiques :

Une analyse de P₂O₅ total d'un minerai potentiel n'est pas un critère sûr pour estimer la teneur en apatite et évaluer un gisement de phosphate. Les minéraux accessoires non phosphatés les plus communs liés aux phosphates naturels (PN) sédimentaires sont le quartz, les argiles et les carbonates (dolomie et calcite). Les PN à ciment carbonaté sont particulièrement remarquables en raison de leur abondance. Le quartz peut se rencontrer en tant que grains détritiques ou en tant que variétés microcristallines. Il peut être particulièrement difficile de détecter un ciment siliceux dans des échantillons en utilisant la microscopie optique en raison de sa nature anisotrope et de son apparence similaire à la francolite microcristalline [14].

Les minéraux argileux et silicatés trouvés dans les PN sédimentaires comprennent des feldspaths et des micas (biotite et muscovite), l'illite, la kaolinite, les smectites ainsi que des zéolites. Les minéraux fréquemment liés à l'apatite magmatique comprennent l'amphibole. Par contre, la calcite, la dolomie et la magnétite sont des minéraux souvent liés aux gisements d'apatite carbonatée [14].

I. 1. 5. 3. Caractéristiques morphologiques :

Les fractions évoquées ci-dessous sont les plus fréquentes dans les exogangues des phosphatites qui peuvent éventuellement contenir encore, en plus ou moins grande quantité, du fer sous forme de sulfures, de carbonates ou d'oxydes, du gypse et parfois de la barytine. En absence d'oxydation secondaire trop forte, l'exogangue est souvent riche en matière organique, surtout lorsqu'elle est argileuse.

L'endogangue : L'endogangue est constituée par l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés. Les minéraux les plus fréquents sont :

• **Le quartz :** Il peut être fréquent dans l'endogangue des pellets phosphatés. Un pellet peut contenir plusieurs grains de quartz mais le plus souvent, il n'en contient qu'un seul autour duquel l'apatite est répartie en une ou plusieurs couches [15].

• **La matière organique :** C'est une endogangue constante des pellets qui n'ont pas subi une oxydation secondaire trop vive. Elle est répartie de manière quelconque, au contraire, à la périphérie ou en couches concentriques [15].

L'exogangue : Présente dans la nomenclature des phosphatites une importance comparable à celle de la taille des grains phosphatés. Elle est caractérisée par sa composition minérale, la taille de ses grains ou cristaux et son abondance relative dans la roche [15].

I. 1. 6. Domaine d'utilisation :

Les applications actuelles du phosphore et de ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels. Parmi les nombreuses applications des phosphates dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent. Ils présentent environ 80% de la consommation mondiale des phosphates [16,17].

- dans les engrais, il apporte ses fertilisants particuliers.
- dans l'alimentation, il est employé pour les propriétés spécifiques de P_2O_5 apportées dans le métabolisme.
- dans les détergents, on l'utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5
- dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois. P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation.

- en chimie est dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivé intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc.)
- le pouvoir de dispersion des phosphate a conduit a leur utilisation dans de multiples industries séparer ou combiner des très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments allumettes, émailleries, etc.

En plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds et des colorants [16,17].

1. 2. Généralités sur l'acide phosphorique :

I. 2. 1. Présentation :

L'acide phosphorique (**Figure I.2**) pur ou phosphate d'hydrogène ou encore acide ortho phosphorique est une substance solide blanche. Il contient le phosphore P, qui est un élément nécessaire dans tous les phénomènes de croissance animale ou végétale .Il fond à 42,4°C pour former un liquide incolore visqueux. Il est très soluble dans l'eau [2,18].

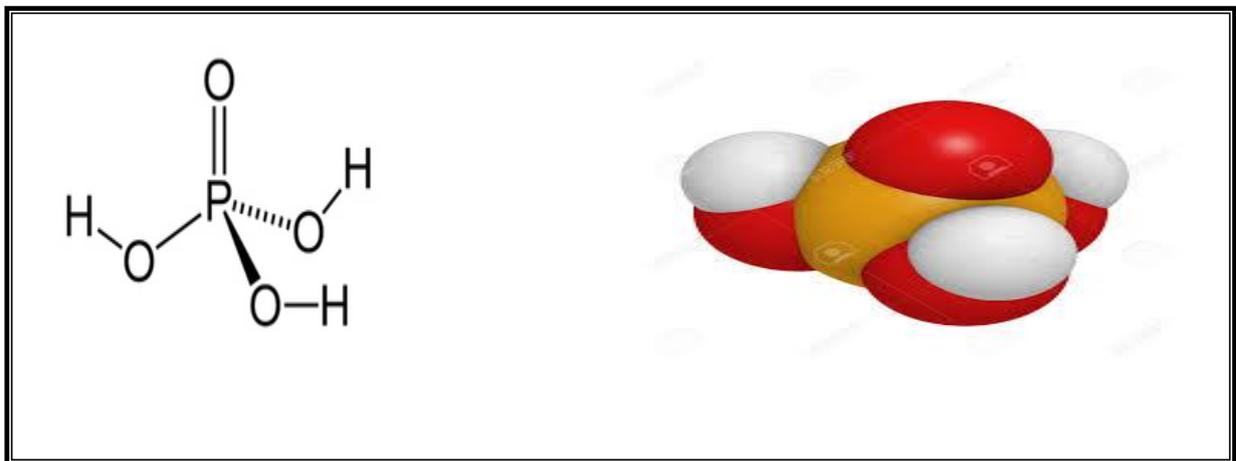
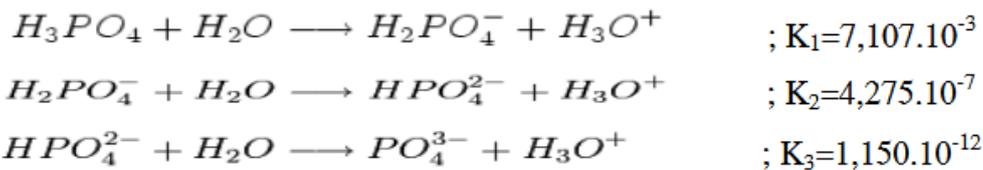


Figure I. 2. : Formule de l'acide phosphorique [2,18].

I. 2. 2. Propriétés de l'acide phosphorique :

- A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore et hygroscopique.
- C'est un triacide capable de céder trois protons H^+ pour former des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate selon les réactions de dissociation suivantes [2,19]:



Les constantes d'équilibres des réactions de dissociation sont données à 25°C.

- L'acide phosphorique est inflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est, lui, très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air. L'acide phosphorique peut également donner des mélanges inflammables ou explosibles avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium [20].
- H_3PO_4 est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'aluminium. L'acier inoxydable, le cuivre, le bronze, le laiton résistent bien à l'acide pur, mais sont attaqués par l'acide industriel ou technique. Seuls résistent bien le plomb, le carbone et le graphite, certains élastomères et l'ébonite (température limite : 100 à 110°C) [20].
- Les principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique pur et de certaines solutions commerciales sont les suivantes :

Masse molaire	98 g/mol
Point de fusion	42,35°C (pur) 21 °C (a 85%) 17,5°C (a 75%)
Point d'ébullition	213°C (pur) 158°C (a 85%) 135°C (a 75%)
Densité (D_4^{25})	1,874 (pur) 1,685 (a 85%) 1,574 (a 75%)
Pression de vapeur	4 Pa à 20°C (pur) 200 Pa à 20°C (a 85%) 75 Pa à 20°C (a 75%)

Tableau I.1. : Principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique [21].

I. 2. 3. Utilisations principales de l'acide phosphorique :

L'acide phosphorique ou surtout sa forme moléculaire P_2O_5 est parmi les matières importantes de l'industrie chimique et c'est souvent le deuxième acide le plus utilisé après H_2SO_4 . Sa production annuelle se situe aux alentours de 65 MT, elle était de 40 MT vers la fin des années 70 [22].

L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est essentiellement utilisé dans les applications suivantes [22] :

- La fabrication d'engrais superphosphates ;
- La synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates ;
- Le décapage et le traitement antirouille de surfaces de métal ;

- Le nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les tuiles et la porcelaine ;
- Le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire ;
- Les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques ;
- L'industrie alimentaire, comme agent acidifiant, notamment dans le cola ;
- Le traitement des eaux usées ;
- La coagulation du latex de caoutchouc ;
- Les catalyses acides en pétrochimie ;
- La synthèse de produits pharmaceutiques ;
- Agent régulateur d'acidité, antioxydant ;
- Teinture dans l'industrie textile ;
- La fabrication des fertilisants.

I. 2. 4. Procédés de fabrication de l'acide phosphorique :

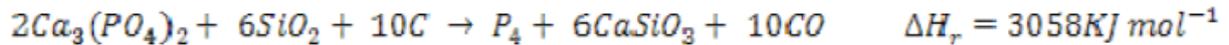
L'acide phosphorique est produit de deux manières: par voie sèche et par voie humide ;

a) Procédé par voie sèche :

Les procédés industriels par voie sèche sont plutôt basés sur des réactions en phase gazeuse. La première étape est naturellement d'obtenir le phosphore sous forme élémentaire (P₄ par ailleurs ou phosphore blanc, T_f=33°C et T_b=280°C). Pour extraire le phosphore sous sa forme élémentaire à partir de minéral, (soit par exemple Ca₃(PO₄)₂), on doit d'abord faire une réduction de ce minéral dans un four électrique. Comme en métallurgie, on utilise du coke comme réducteur et la réaction se passe dans le four à une température moyenne supérieure à 1500°C (voir jusqu'à 2000°C). Le phosphore obtenu est ensuite oxydé par l'oxygène (1200-1300°C) dans un autre réacteur, puis absorbé par de l'eau.

Les étapes et réactions successives sont [2] :

-Réduction :



La silice joue un rôle de fondant, elle retient les métaux sous forme de silicates et elle conduit à la formation d'un laitier facile à séparer.

-Combustion- Peroxydation :



Réaction en phase gazeuse avec un excès d'air (pour avoir au moins 4% d'oxygène à la sortie) pour garantir une conversion complète et éviter la formation d'anhydride phosphoreux. Remarquable dans le sens où la réaction est pratiquement unique.

-Absorption:



L'absorption par de l'eau se fait dans une ou plusieurs colonnes selon le degré de pureté désiré. L'acide obtenu peut avoir un grand degré de pureté. La (**figure I.3**) montre un « flowsheet » simplifié du procédé où l'on retrouve les étapes qui viennent d'être décrites ci-dessus.

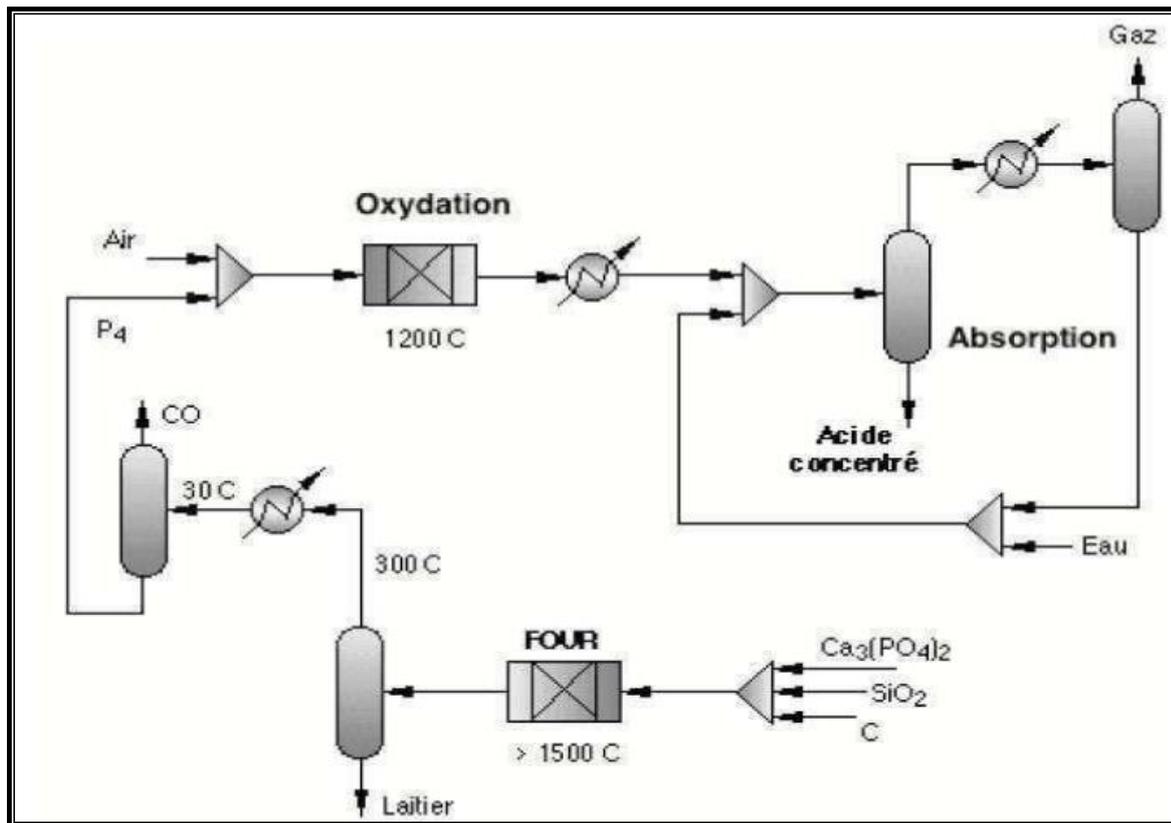


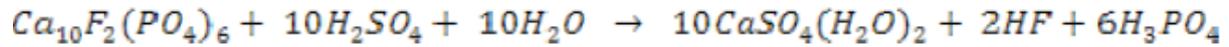
Figure I. 3. : Flowsheet simplifié d'un procédé par voie sèche [2].

Le procédé est plus cher mais une compensation vient de l'obtention d'acide phosphorique plus concentré qui peut titrer presque 90% en H_3PO_4 (soit 65% de P_2O_5) et il est possible d'aller jusqu'à l'obtention d'acide pur. Ce procédé produit aussi de plus petites quantités (dizaines de tonnes par jour). L'acide ainsi synthétisé trouve des utilisations dans des procédés où une grande pureté (plus grande concentration) est exigée. C'est le cas des applications de chimie fine comme la pharmaceutique [2].

b) Procédés par voie humide :

Les procédés industriels humides sont basés sur l'attaque de minerais naturels contenant du phosphore par de l'acide sulfurique concentré (75-98%). En général, les minerais sont du type fluorophosphate de calcium carbonaté, accompagné souvent par du fer et de l'aluminium, la formule chimique est du genre $Ca_{10}F_2(PO_4)_{6-n}F_2(F, CO_3)_n$. Le chlore ou l'hydroxyde remplace parfois le fluor. Un minerai très utilisé est la fluoroapatite ou $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ facilement trouvé en Asie, en Afrique et en Amérique mais assez peu en Europe.

Dans le cas du minerai de fluoroapatite, la réaction chimique globale de base avec l'acide sulfurique est :



Cette réaction est globalement exothermique et elle se déroule dans un grand réacteur cuve parce que tout se passe en phase liquide vu que l'acide d'attaque est liquide. Ce réacteur cuve sera parfaitement mélangé pour faciliter les transferts physiques de matières, favoriser les réactions chimiques et les transferts de chaleur. Après la réaction, on passe à une phase de filtration qui sert à éliminer les sulfates non solubles comme CaSO_4 . Le mélange filtré, contenant l'acide phosphorique, n'est pas très riche en phosphore (30% de P_2O_5 ou 41.4% de H_3PO_4) et les traitements ultérieurs visent à séparer et purifier l'acide obtenu. On peut passer de 42% en poids de H_3PO_4 à 62%, voire 75%, mais cela dépend typiquement des procédés. La (figure I.4) montre un "flowsheet" simplifié d'un procédé par voie humide, où le réacteur cuve et la filtration du mélange représentent les étapes clés et donc les gros investissements.

[2]

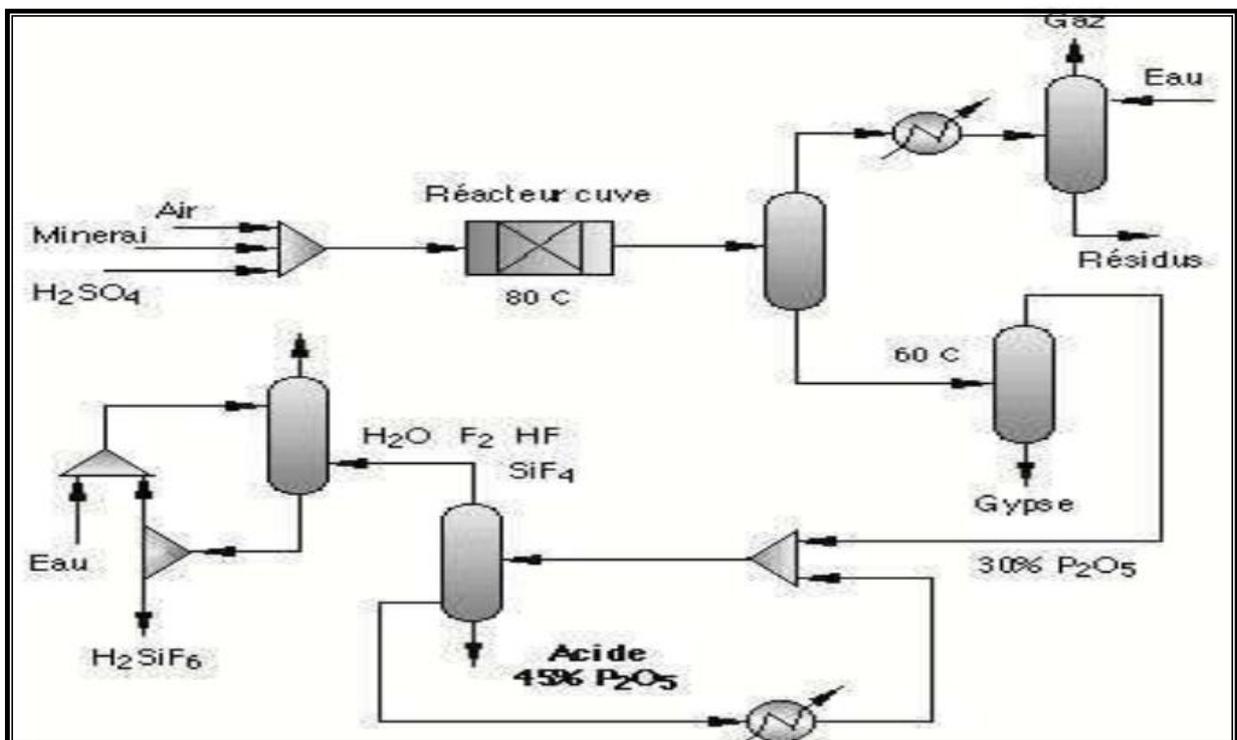


Figure I. 4. : Flowsheet simplifié d'un procédé par voie humide. [2]

En faite, ce procédé d'obtention n'est pas trop cher mais il ne fournit pas non plus un acide très concentré (75% en H_3PO_4 maximum). Par contre, les tonnages journaliers dépassent les milliers de tonnes. Dans ce procédé, on obtient également en grande quantité, un sous-produit valorisable qui est le gypse ou $CaSO_4(H_2O)_2$. Cette matière est notamment utilisée pour faire du plâtre, c'est-à-dire $(CaSO_4)2H_2O$, à condition bien sûr que le marché soit capable d'absorber ce sous produit car dans le cas contraire, il pose un gros problème d'élimination (le stockage en terril devient une solution de plus en plus rejetée). D'autres sous-produits comme les dérivés du fluor ont actuellement trouvé des débouchés (fabrication de cryolithe, pâtes dentifrices, CFC, traitement de surface, etc.) et sont traités à part entière. L'introduction de silice permet d'obtenir l'acide fluosilicique ou H_2SiF_6 , qui conduit plus facilement à la cryolithe [2].

I. 3. Généralité sur le gisement de Djebel Onk :

I. 3. 1. Historique et méthodologie des recherches géologiques :

Les phosphates Algériens ont été découverts à Bokhari par Ph. Thomas (1873), un peu avant les phosphates de Gafsa (1855). Dans la période 1906 / 1907, Joleau a découvert le gisement de Djebel Onk avec la mise en évidence de deux couches phosphatées dans un ravin de l'Oued de Djemi Djema au Sud de Djebel Onk. En 1912, Dusert a présenté les premières informations sur les gisements phosphatés algériens avec des coupes lithologiques détaillées des gîtes de la zone de Djebel Onk. La prospection systématique a été débuté par « la compagnie des Phosphates de Constantine » en 1930 et avait confirmé l'existence des réserves considérables, ce qui amené à la création de la société de Djebel Onk (S.D.O), en 1936 ; mais l'éloignement de la mer, la désertification de la région, le manque de l'eau et de l'énergie et les méthodes de l'exploitation reflètent une exploitation irrationnelle [23].

La connaissance sur la géologie régionale et des gisements progresse avec les études de R. Laffitte (1939), L. Cayeux (1939 –1941 – 1950), et R.Flandrin (1948) .En 1951, L. Visse a étudié le gisement de phosphate du Djemi Djema dont il reprend avec beaucoup de détails la stratigraphie et évalué les réserves (110 Mt de minerai à 24.80 –25.20 % P_2O_5 , soit 54 – 55 % TPL, pour un total de 600 Mt dans toute la zone de Djebel Onk. A partir de 1960, dans le cadre de l'industrialisation de l'Algérie (plan de Constantine), le projet d'exploitation des

phosphates devient prioritaire. De 1961 à 1963, des essais de prospection radio métrique aéroportée effectués au-dessus du gisement du Djebel Onk pour tester la méthode utilisée avec succès par le BRGM dans l'Atlas Tellien le long des affleurements de l'Eocène (Vogt et Belhadj, 1963)[23,24,25].

Les études ont été reprises par Ranchin (1963) qui avait établi les cartes géologiques à l'échelle 1/5000. Ce n'est qu'au Février 1965 que l'exploitation de Djemi Djema a débuté (société de Djebel Onk) en basant sur les données prévisionnelles de Servajeau. A la suite de l'aménagement de la carrière, l'intérêt porté à la géologie de Djebel Onk s'accroît. Ces terrains devenaient, alors, l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels ceux de Kettouche(1970), Berats, Fur (1982) et Mezghache (1991). De 1971 à 1974, les travaux de recherches et de prospection sur les phosphates de l'Est Algérien ont été relancés par la SONAREM en s'appuyant sur un levé aéro –radiométrique (Rudowicz, 1975). De 1985 à 1987, L'E.N. FERPHOS a confié à l'EREM des travaux de recherche et d'évaluation des ressources en phosphate de tous les gisements potentiels de la région de Djebel Onk, ces importants travaux, réalisés avec la coopération soviétique, ont vu en particulier la réalisation de 97 sondages carottés, totalisant 10732 m de série, ainsi que d'un important programme de tranchés. En novembre 1989, l'E.N. FERPHOS fait connaître son cahier de charges pour l'étude de développement du complexe phosphaté de Djebel Onk.

En Avril 1992, c'est la signature du contrat entre l'E.N. 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 de Djebel Onk [23,25, 26, 27,28].

I. 3. 2. Situation géographique de Djebel Onk :

La région de Djebel Onk est située au Sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 km de longueur qui culmine à 1198m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts des Nememcha qui prolongent vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de djebel Onk sont d'environ 635 m [29, 30,31].

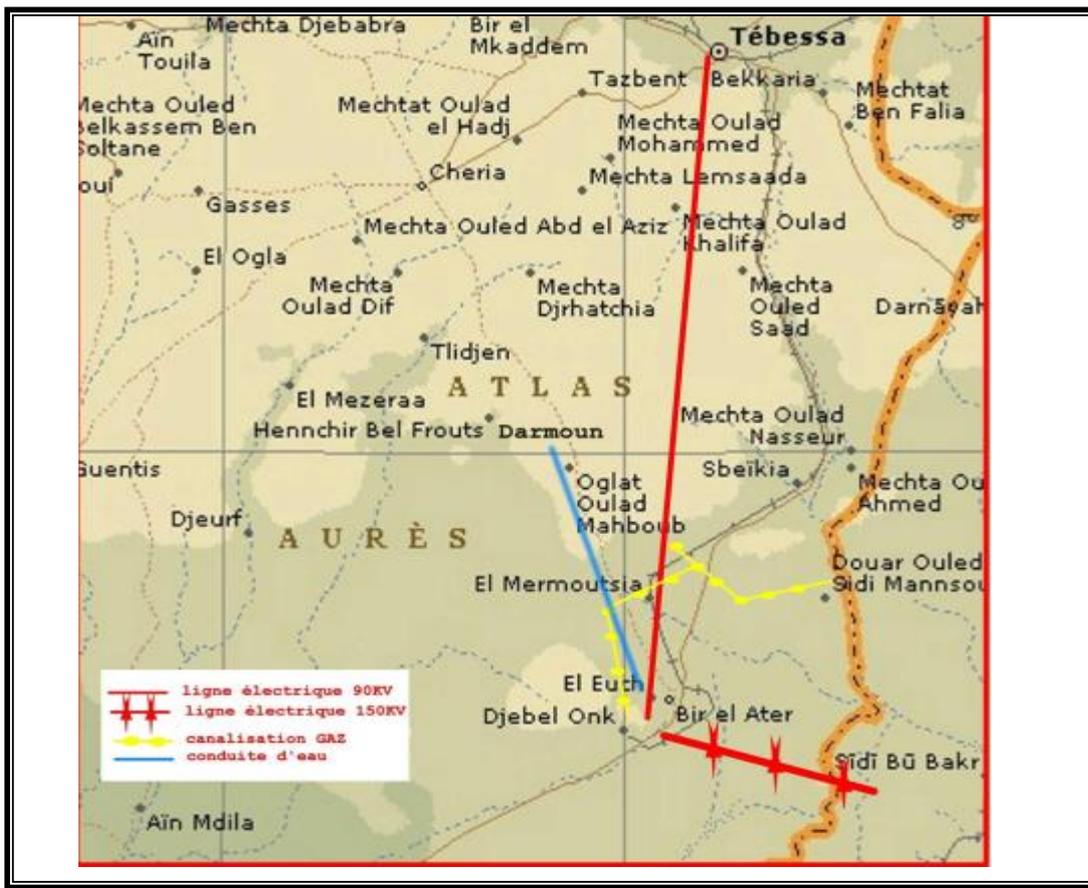


Figure I. 5. : Situation géologique des gisements de phosphate de la région De Djebel Onk [29,32].

I. 3. 3. Les différents gisements de phosphate de Djebel Onk:

La région de Djebel Onk présente une série de sept gisements :

- Le gisement de Djemi Djema: exploité depuis 1965 par l'EN Ferphos est situé à 7 km à l'ouest de la ville de Bir El Ater, ville située à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne.
- Les gisements de Djemi Djema Est et Ouest: ils s'étendent jusqu'à environ 1 km au Nord-Ouest de celle-ci.

- Le gisement de Kef Es Sennoun: est situé à 2 km de l'ouest de Djemi Djema et à 1Km de l'extrémité occidentale de la carrière du gisement de Djemi Djema ouest.
- Le gisement de Djebel Onk nord: est situé à 6 km au nord du centre minier de Djemi Djema. Il présente les meilleures ressources en phosphates dans tout le bassin phosphaté de Djebel Onk.
- Le gisement de Oued Betita: est le plus éloigné de tous les gisements étudiés, il est situé à 45 km du sud est du centre minier du Djebel Djemi Djema et n'est distant que 2 à 4 km du gîte Midès en Tunisie.
- Le gîte de Bled El Hadba: situé à 14 km au sud est des gisements du flanc de Djebel Onk (Djemi Djema et Kef Es Sennoun) et à 6 km de la frontière Algéro-tunisienne. Le phosphate qui fait l'objet de ce travail provient du gisement Kef Es Sennoun actuellement exploité en carrière par l'Entreprise SOMIPHOS [29, 30,31].

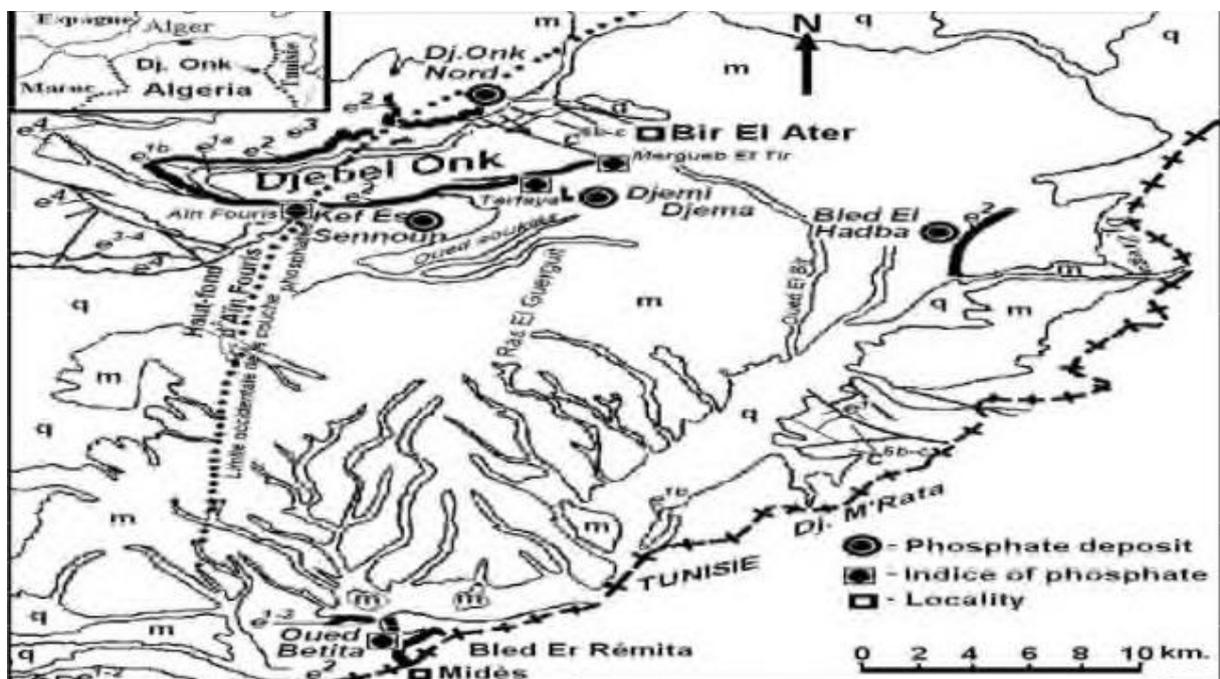


Figure I. 6. : Les gisements de Djebel Onk [33].

Conclusion :

Le complexe minier de Djebel Onk est spécialisé dans l'exploitation et le traitement des phosphates. Il joue un rôle de plus en plus important dans le développement économique national, et la promotion des échanges extérieurs de l'Algérie. Les réserves algériennes sont considérées énormes et s'élèvent à quelques milliards de tonnes avec une production de 1,5 millions de tonne par an. Actuellement, le problème qui se pose au niveau de l'usine de traitement de Djebel-Onk est celui des rejets de station de criblage +15 mm, considérés pauvres en phosphates et elle occupe des surfaces énormes dans la région. Ce qui influe négativement sur l'environnement. Certains rejets de ce phosphate peuvent probablement contenir de métaux lourds qui infectent naturellement l'eau et le sol [34,35].

A cet effet, l'objectif principal de notre étude consiste à redonner une valeur marchande à ce rejet. Elle s'effectue par divers moyens. Tous les procédés à des économies de matière première en même temps qu'ils contribuent de façon directe au respect et à la sauvegarde de l'environnement voire compenser ces impacts. Dans notre travail qui suit, on a opté pour la caractérisation physico-chimique de ces rejets pour les réutilises dans le domaine des céramiques (biocéramiques) vue qu'ils contiennent une teneur très importante de HAP [34,36].



Chapitre II :
Généralités sur la lixiviation

Introduction :

La lixiviation est l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé. La majorité parmi eux sont des sulfures, des oxydes, des chlorures ou des carbonates. Cette technique est souvent utilisée pour des métaux lourds et précieux comme le cuivre, le zinc et l'uranium; elle est basée sur des réactions chimiques visant à absorber spécifiquement la substance à extraire. Dans ce chapitre en va présenter une généralité sur la lixiviation [34].

II. 1. Généralités sur la lixiviation :**II. 1. 1. Généralités sur la lixiviation :**

Les mines existent depuis la préhistoire. À partir du XIXe siècle surtout, les évolutions techniques et de la géologie ont permis d'exploiter plus rapidement des gisements de plus en plus profonds. Le gisement extrait de la mine subit un traitement qui permet de récupérer les minéraux de valeur.

Généralement, le gisement a des petites quantités de minéraux nécessaires mélangés à des quantités beaucoup plus grandes de résidus minéraux sans valeur économique (gangue).

La préparation du gisement consiste à séparer (ou libérer) les minéraux nécessaires de la gangue. Parmi les principales étapes du traitement du gisement, mentionnons : le concassage et le broyage, la séparation chimique ou physique.

Le concassage et le broyage du gisement visent à libérer physiquement les minéraux nécessaires avant de les séparer des résidus par des procédés physiques et chimiques. Le concassage, effectué à sec, sert à simplifier le gisement en particules primitives. Le broyage, effectué pour obtenir des particules plus minces, se fait en milieu humide, parfois avec l'ajout de substances chimiques comme le carbonate de sodium, le cyanure de sodium et le dioxyde de soufre dans le circuit de broyage, en vue de la séparation du minerai [35].

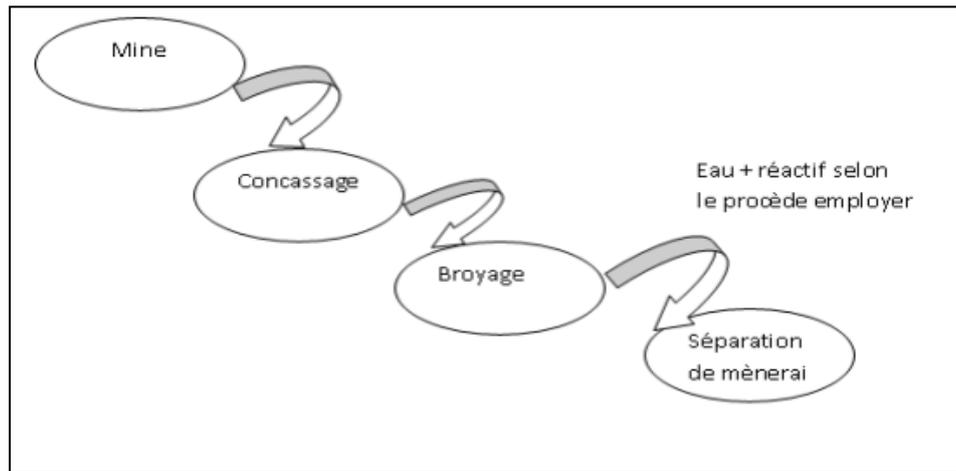


Figure II. 1. : les activités habituelles dans les mines [35].

II. 1. 2. Séparation du minerai :

La séparation du minerai fait intervenir des procédés physiques ou chimiques. Après la séparation, certains concentrés subissent d'autres traitements, comme la fusion, qui produisent des métaux purs.

La séparation du minerai engendre des sous-produits, appelés résidus miniers. Les résidus miniers renferment parfois des minéraux métallifères ou des résidus des réactifs employés dans le traitement du minerai [35].

II. 1. 3. Les procédés de séparation physique :

Les procédés de séparation physique exploitent les différences entre les propriétés physiques ou le comportement des diverses particules de minéraux, par exemple la taille, la densité et l'énergie superficielle. L'ensemble du minerai ne subit aucune transformation chimique, mais on utilise parfois des réactifs chimiques pour faciliter le procédé de séparation.

➤ *La séparation par gravité :*

On peut séparer les minéraux en exploitant leurs différentes densités. On le fait surtout pour le minerai de fer et l'or, mais aussi pour le tungstène, le tantale et le niobium. La séparation par gravité peut en outre servir à pré-concentrer les minéraux métallifères avant leur traitement ultérieur, on utilise divers procédés physique, dont les suivants : [36]

➤ *La séparation magnétique :*

On peut séparer les minéraux en exploitant leurs différentes susceptibilités magnétiques, la séparation magnétique requiert en général une quantité de réactifs moindre que certaines autres méthodes de séparation [36].

➤ *La séparation par flottation :*

On utilise la flottation pour séparer une grande variété de minéraux en fonction des différentes propriétés superficielles des minéraux en contact avec l'air et l'eau. Il s'agit du procédé le plus souvent employé pour récupérer les minerais de métaux communs bien qu'il soit aussi utilisé dans les opérations de procédés pour l'uranium et l'or [36].

II. 1. 4. Procédés de séparation chimique:

La séparation chimique se fait par lixiviation d'un ou de plusieurs minéraux, en particulier pour récupérer l'or, l'argent, l'uranium et, dans certains cas, le cuivre. Pour séparer les minéraux, on utilise divers procédés chimiques, dont les suivants :

➤ *La lixiviation au cyanure :*

La lixiviation au cyanure constitue la principale méthode employée pour récupérer l'or et l'argent. Pour dissoudre le métal, on emploie une solution diluée de calcium ou de cyanure de sodium. Après la lixiviation, on récupère les métaux dans la solution par adsorption directe à partir de la pulpe de lixiviation, au moyen de granules de charbon activé ou par l'ajout de poussière de zinc à la solution, ce qui entraîne la précipitation des métaux précieux dans la solution [36].

➤ *La lixiviation à l'acide sulfurique:*

Le traitement du minerai d'uranium se fait à l'aide d'acide sulfurique qui est utilisé pour dissoudre l'uranium. L'uranium est ensuite extrait de la solution par échange d'ions ou par solvants, ce qui entraîne l'adsorption de l'uranium par une résine ou un solvant organique. Enfin, l'uranium est retiré de la résine ou du solvant. Dans certains cas, l'acide sulfurique peut aussi servir à la lixiviation du minerai de cuivre [36].

II. 1. 5. Définitions de lixiviation chimique :

La lixiviation permet d'extraire des éléments constitutifs de minéraux en faisant passer une solution aqueuse à travers le sol permettant la dissolution des matières solides qui y sont contenues. Cette technique est couramment utilisée dans le secteur minier pour récupérer des métaux de valeur (argent, or, cuivre, uranium, zinc...) à partir de matériaux géologiques.

La lixiviation est une réaction de formation de complexes entre les éléments des lixiviants de la solution et le métal contenu dans la roche. C'est une réaction lente limitée par la distribution des réactifs dans le solide et des produits de la réaction dans la solution [35].

II. 1. 6. Paramètres de lixiviation:

Les réactions de lixiviation sont des réactions hétérogènes qui dépendent fortement de la finesse du minerai; plus le minerai est fin, plus grande est la surface de contact et la lixiviation s'accélère proportionnellement à cette surface de contact, l'agitation qui permet de renouveler la surface de contact entre le solide et la solution lixiviante. Les paramètres de lixiviation consistent à définir les conditions donnant un bon rendement de solubilisation pour un coût minimum.

Les paramètres les plus importants sont :

- La température ;
- L'agitation ;
- Le pourcentage des solides ;
- Le pH ;
- La concentration des réactifs ;
- La granulométrie ;
- Le temps de réaction [37].

II. 1. 7. Types de lixiviations :

L'hydrométallurgie présente plusieurs variantes selon les conditions chimiques ou physiques réalisées. La dissolution doit être sélective, c'est-à-dire que le métal valorisable doit être complètement dissous tandis que la gangue doit rester quasi inattaquée cela pour économiser les réactifs et pour éviter une contamination de la solution. [38]

Les différents types de lixiviation habituellement utilisés sont les suivants :

➤ **LIXIVIATION ACIDES :**

Généralement appliquée aux minerais oxydés ou carbonatés à gangues non dolomitiques. Les conditions de cette lixiviation peuvent être examinées sur le diagramme de M. POURBAIX (tension -pH).

On utilise une solution acide (particulièrement H_2SO_4) pour attaquer les concentrés ou minerais oxydés, carbonatés ou sulfurés préalablement grillés.

➤ **LIXIVIATION ACIDES OXYDANTE :**

Il y a lixiviation oxydante lorsqu'il y a montée d'état d'oxydation de l'élément dans la solution que dans le solide. Ce type de lixiviation s'applique aux minerais mixtes (oxyde et sulfures). L'acide sulfurique est le solvant le plus utilisé.

Les conditions oxydantes peuvent être réalisées par l'air (oxygène) ou par les ions ferriques présents (provenant des minerais ou ajoutés intentionnellement) [38].

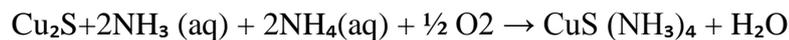
➤ **LIXIVIATION RÉDUCTRICE :**

Dans ce types de lixiviation, la solution lixiviante est rendue réductrice par un agent réducteur tels que le SO₂, le fer ferreux, le NO₂, le métabisulfite de sodium. La réduction permet la dissolution des oxydes tels que MnO₂ et CO₂O₃ qui ne sont pas solubles dans l'acide sulfurique dilué [38].

➤ **LIXIVIATION AMMONIACALE :**

Elle s'applique aux minerais à gangues dolomitiques pour extraire les métaux tels que le cuivre , le Nickel,... sous forme de complexes. On utilise généralement le (NH₄)₂CO₃ et NH₄OH. Ce procédé est sélectif car les impuretés ne forment pas de complexes avec le NH₃.

On peut donner à titre d'exemple quelques réactions principales de lixiviation du cuivre :



➤ **LIXIVIATION ALCALINE (BASIQUE) :**

Elle peut être directement réalisée par la soude en autoclave pour des oxydes légèrement acides ou amphotères (Al₂O₃, WO₃...).

➤ **LIXIVIATION PAR CYANURATION :**

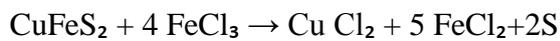
Ce type de lixiviation est appliqué essentiellement au traitement des métaux précieux. On utilise une solution diluée de cyanure de potassium (KCN) en milieu basique pour éviter l'hydrolyse du cyanure [38].

➤ **LIXIVIATION AVEC DU CHLORURE OU CHLORURANTE :**

Dans certains cas il peut être intéressant de passer par un chlorure soluble. Toutes fois on évite généralement de faire cette lixiviation compte tenu des difficultés technologiques en matière de corrosion et du cout de l'acide (HCl).

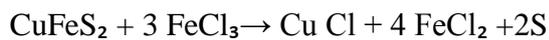
On utilise souvent une solution de chlorure de Fer (III).Voici quelques exemples dans le cas du cuivre : [38]

- **Procédé cuprex :**



La réaction se passe en solution aqueuse à 65°C.

- **Procédé Duval-Cominco :**



➤ **LIXIVIATION PAR LES BACTÉRIES :**

Elle est souvent utilisée pour en solution des minerais complexes. Ici l'agent oxydant le plus important est le Fe³⁺. Ce dernier est généré par la présence des bactéries et de l'oxygène de l'air. Les micro-organismes, qui font d'office d'agent lixiviations, jouent le rôle de catalyseur. Au-dessus de 40°C ils meurent, mais à pH=2,3 ils sont actifs, en dehors de pH 1 à 5, la croissance bactérienne est La température a une influence très notable car leur activité devient nulle en dessous de 0°C et arrêtée.

A titre d'exemples on a :



Et Catalyse par bactérie (thiobacillus thiooxydant)



Et Catalyse par bactérie (thiobacillus ferrooxydant) [38].

II.1.8. Techniques de lixiviation :

La lixiviation demande la mise en contact d'un fluide avec un solide, les techniques de lixiviation dépendent de la teneur en éléments utile ainsi que de la facilité de dissolution. On tient à signaler que toutes ces techniques citées ci-dessous se font soit dans les cuves ayant des différentes formes ou dans les fossés préparés [39,40].

II. 1. 8. 1. *Par percolation :*

Dans cette technique le contact est réalisé par circulation de la solution lixiviante à travers un lit fixe des solides en couches de grain relativement perméable.

a) *Lixiviation en place (in situ)*

Cette technique est utilisée lorsque la teneur en minéraux utiles est faible ou pour des minéraux pauvres, elle consiste en la lixiviation directe du minerai en place vu que les opérations de minages et de transport n'est pas rentable.

Pour réaliser cette lixiviation, on introduit dans le gisement le solvant et la solution est récupérée à l'aide d'un drain soit par irrigation ; lorsque le gisement est exposé, ou soit par injection lorsqu'il est enterré.

Cette technique exige :

- Une bonne fragmentation du gisement pour permettre un contact efficace entre le réactif et le minerais.
- Un bon isolement du gisement vis-à-vis de l'hydraulique souterrain afin d'éviter la pollution de l'eau et une dilution des solutions obtenue.

b) *Lixiviation en tas*

Cette technique est utilisée pour des minerais très pauvres, l'opération se fait sur une surface plane inclinée préalablement nettoyée et imperméable, au-dessus de cette surface on dépose les minerais grenus en tas et on asperge ensuite le réactif.

La solution riche est recueillie à l'extrémité inférieure de la surface afin d'être pompée aux bassins de récupération, lorsque la surface est naturellement imperméable on parle de DUMP LEACHING et lorsqu'elle est préparée artificiellement on parle de HEAP LEACHING.

c) *Lixiviation en stalles*

Le minerai à traiter est placé dans un réservoir rectangulaire et est placé sur la base de ce réservoir, l'agent de lixiviation est ajouté continuellement à la surface du minerai de manière ascendant. La solution riche est continuellement recueillie et évacuée du réservoir [39,40].

II. 1. 8. 2. Par agitation :

L'agitation permet un meilleur contact entre l'agent de lixiviation et solides à lixivier. On distingue :

- Agitation pneumatique : elle se fait dans les Pachuca (réacteur cylindrique) munit d'une tubulure centrale à travers laquelle une injection d'air comprimé détermine un mouvement ascendant de la pulpe.
- Agitation mécanique : le réacteur de lixiviation est agité mécaniquement afin de permettre un bon contact [39,40].

II. 1. 8. 3. Lixiviation sous pression :

Cette technique permet de l'accélérer la mise en solution des éléments utiles qui sont lentes à pression atmosphérique, elle a lieu dans les autoclaves et la pulpe est injecté sous pression. Étant donné que la cinétique réactionnelle des sulfures est lente, cette technique est recommandable pour ce type de minerais [40].

II. 1. 9. Mécanisme de la lixiviation :

Après une étude approfondie du mécanisme de lixiviation, la transformation physico-chimique s'opère en cinq étapes :

- ❖ Le transfert des réactifs en solution vers l'interface solide-liquide.
- ❖ L'absorption des réactifs à la surface.
- ❖ La désorption des produits solubles de la réaction.
- ❖ Le transport des produits de l'interface solide-liquide vers la solution [41,42].

II. 1. 10. Approche cinétique :

La cinétique chimique nous renseigne sur la vitesse de réaction qui inclut le mécanisme des transformations chimiques ainsi que leurs vitesses.

Dans le modèle de base interviennent plusieurs hypothèses. Dans les deux premières hypothèses, on considère que les particules solides ont une forme sphérique et gardent leur forme lors de la réaction. La troisième hypothèse suppose que la réaction chimique est effectuée dans une interface nette entre les particules solides primaires et le produit de la réaction [40,43]. A cela s'ajout d'autres hypothèses concernent l'étape de contrôle de la vitesse de dissolution.

Les modèles de lixiviation sont prévus pour mettre une relation entre la vitesse de dissolution et toute distinct variable d'une part (fraction de dissolution), et les données essentiels du minerai (le rayon initial de particule) et les paramètres opératoires d'autre part (temps de lixiviation).

Pour découvrir l'influence de différents paramètres sur lixiviation ; on justifiée sur l'hypothèse du mécanisme réactionnel qui étudier des équations décrit les points expérimentaux.

Conséquent, la conception du mécanisme d'un système de lixiviation est une forme important de cette étude, tandis que la connaissance de la cinétique du processus de contrôle de la vitesse et de la réaction solide produits sont essentiels pour une compréhension complète du système en tant que confirme par Aydogan et al [40,43].

La modèle cinétique de lixiviation est valorisée par la vitesse de réaction dans les systèmes de fluide-solide, qui peut être déterminée par un modèle non catalytique hétérogène qui a un certain nombre d'applications dans des procédés chimiques et hydrométallurgiques.

Le modèle de base de réduction est la plus fréquemment utilisé. Le modèle de base agissante tant que diminution de la lixiviation est contrôlé soit par la diffusion du réactif à travers la couche limite de solution, ou par l'intermédiaire d'une couche de produit solide, ou par le taux de la réaction chimique de surface [43,44].

Les caractéristiques des réactions hétérogènes sont :

- Nature de l'interface solide-liquide ;
- Présence d'une interface entre les réacteurs ;
- La géométrie de l'interface ;
- L'aire de l'interface [43,44].

Le contact solide-liquide est recouvert d'une couche de liquide immobile liée à l'adhésion du liquide à la surface et à la vitesse de déplacement de la couche par suite de la viscosité du liquide, au travers laquelle les réactants de lixiviation doivent diffuser avant d'atteindre l'interface. L'étape la plus lente est celle qui impose la cinétique globale de la réaction hétérogène, trois cas sont possibles :

y' La réaction est contrôlée par la diffusion lorsque la vitesse de réaction à l'interface est plus rapide que la diffusion des réactants à l'interface.

y' La réaction est contrôlée chimiquement lorsque la vitesse de la réaction chimique est plus lente que la vitesse de diffusion.

y' Le contrôle mixte est observé lorsque la vitesse de la réaction chimique est du même ordre que celle de la diffusion. Facteurs qui influencent la cinétique de lixiviation :

- La nature de la surface solide :

La nature de la surface des solides réactants joue un rôle sur la cinétique de la réaction mettant en jeu des solides, ceci est dû à la présence des défauts tels que les dislocations, les impuretés chimique et les atomes interstitiels.

- La température :

La température a une influence sur les processus chimique car la constante cinétique k , dans l'expression de la vitesse ($v = k \cdot A \cdot C_i$) varie exponentiellement avec la température selon la relation d'Arrhenius

$$k = A_e \frac{-E_a}{RT}$$

Avec:

k ($m^2 \cdot m^{-1}$): est la constante de vitesse,

A ($m^2 \cdot m^{-1}$): facteur de fréquence

E_a : l'énergie d'activation,

T ($^{\circ}C$):est la température de réaction.

R : la constante des gaz parfaits ($8,314 J/mol.K$).

- L'agitation :

La diffusion est très sensible à l'agitation ; l'augmentation de la vitesse d'agitation permet de réduire l'épaisseur de la couche limite, ce qui augmente la vitesse de réaction.

- La granulométrie :

La taille des particules augmente la surface de contact entre les solides et le liquide, ce qui augmente la vitesse de réaction.

- La densité de la pulpe :

L'augmentation du rapport phase aqueuse sur phase solide tout en maintenant la constance de la concentration de l'espèce lixivante provoque l'augmentation de la vitesse de lixiviation.

- La concentration de l'espèce lixivante en solution ou la pression de gaz :

La solubilité du gaz dans le liquide est favorisée par l'augmentation de la pression des gaz, ce qui conduit à une augmentation de la concentration de l'espèce lixivante en solution. Ainsi la vitesse de la réaction s'agrandie. [45]

Chapitre III :

Étude de la lixiviation du minerai
de Djebel -Onk

III. 1. Partie Expérimentale :

III. 1. 1. Technique et appareillages :

- Le broyage est réalisé à l'aide d'un broyeur manuel ;
- Le tamisage avec un appareil automatique Sieve Shaker D407 ;
- l'agitation est réalisé à l'aide d'un Agitateur magnétique chauffant ;
- Thermomètre pour les températures ;
- Un pH-mètre muni d'une sonde de température pour mesurer les pH des solutions;
- Le dosage d'acide phosphorique dans les solutions lixiviés est réalisé par titrage acido-basique classique.

III. 1. 2. Mode opératoire :

III. 1. 2. 1. Lixiviation chimique :

Les échantillons de la roche de la région de Tébessa djebel-El ONK sont broyés à l'aide d'un broyeur manuel, suivis du tamisage pour séparer plusieurs tailles des particules

(Figure III. 1.).

Les essais de lixiviation chimique par l'acide sulfurique et l'acide nitrique ont été réalisés dans un bécher à l'air libre pour que l'oxygène se dissous à l'intérieur sur un agitateur magnétique à commande thermostatique.

La température de la solution a été contrôlée à une valeur constante à 60 C° en continu par un thermomètre.

Différentes rapports solide-liquide ont été employés pour les deux acides sulfuriques et nitriques à une vitesse d'agitation (300 rpm), pendant 120 minutes.

A la fin de la lixiviation L'échantillon a été décanté et filtré pendant une période de temps spécifique dans des tubes à essais.

III. 1. 2. 2. Le dosage de l'acide phosphorique :

Le dosage de l'acide phosphorique de la solution lixiviée à été réalisée à l'aide d'un titrage acido-basique classique (**Figure III. 1.**).

Dans un bécher on ajoute à 15 ml de solution lixivié quelques gouttes de NaOH (2N) pour voir le pH, puis on fait le titrage acido-basique par NaOH (0,1N).

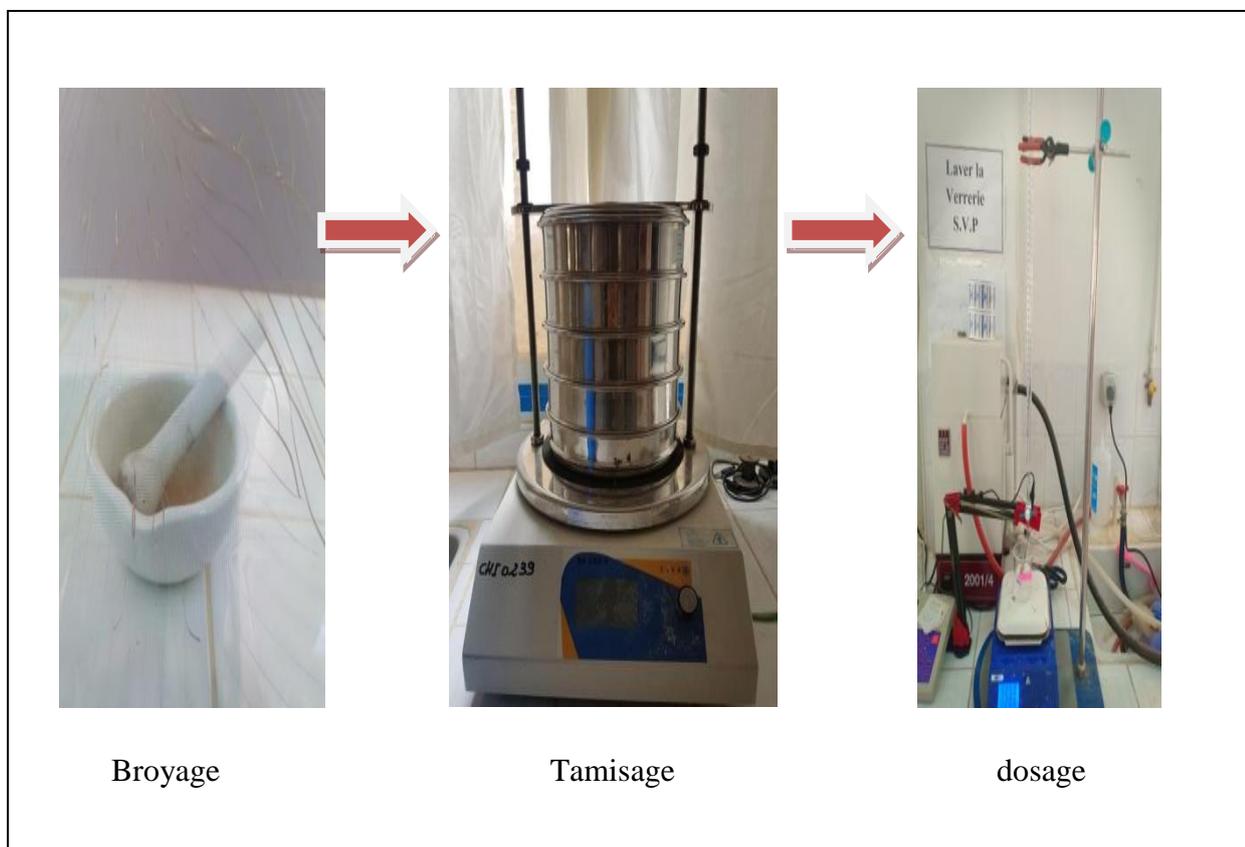


Figure III. 1. : Les étapes de lixiviation et dosage.

III. 2. Lixiviation chimique par l'acide sulfurique :

Les paramètres des essais de lixiviation par l'acide sulfurique pour la roche de Djebel-Onk sont présentés dans le **Tableau III. 1.** :

Tableau III. 1. : Les paramètres des essais de lixiviation par l'acide sulfurique.
Pour la roche de Djebel-Onk.

Essais	1	2	3	4
[H ₂ SO ₄] (mol/l)	2	2	2	2
Température(C°)	60	60	60	60
Taille (µm)	90	90	90	90
Temps (min)	120	120	120	120
S/L	1/20	1/40	1/60	1/70

S/L : rapport solide/liquide.

III. 2. 1. Préparation des solutions :

a) Préparation d'une Solution de mer d'acide sulfurique :

La masse moléculaire =98.07g/mol

La densité =1.84 Kg/l,

La pureté =95 %,

Volume de flacon =2.5L

Calcul la masse d'acide sulfurique :

$$C = n/v = m/M.V = \rho.P/MV$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ L} \quad \longrightarrow \quad 1.84 \text{ kg} \\ 2.5 \text{ L} \quad \longrightarrow \quad m \end{array}$$

$m = 4.6 \text{ Kg}$

Calcul la masse d'acide sulfurique pur :

$$\begin{array}{l} 95 \quad \longrightarrow \quad 100 \\ m' \quad \longrightarrow \quad 4.6 \text{ Kg} \end{array}$$

$m' = 4.37 \text{ Kg}$

Calcul de la concentration d'acide sulfurique:

On a : $C = n/V$ et $n = m' / M$

Donc : $C = m' / M.V = 4.37.10^3 / (2,5.98,07) = 17.82 \text{ mol/l}$

Dilution d'acide sulfurique :

Exemple (essai 1) :

On a : $V_1 = 20 \text{ ml}$, $C_1 = 2 \text{ mol/l}$

$V_2 (\text{H}_2\text{SO}_4) = ? \quad C_2 = 17.82 \text{ mol/l}$

Donc: $V_2 (\text{H}_2\text{SO}_4) = (C_1. V_1) / C_2 = (20.2) / 17.82 = 2,24 \text{ ml}$

Chapitre III ÉTUDE DE LA LIXIVIATION DU MINÉRAI DE Djebel -Onk

C'est le volume de prélèvement pour préparer une solution diluée d'acide sulfurique 2M à partir de la solution mère.

b) Préparation de la solution de lixiviation :

Dans un bécher on a dissous 1g de la poudre de la roche, dans 20 ml d'acide sulfurique dilué, et on a fait l'agitation à une vitesse d'agitation (300 rpm) pendant 2 heures. Après l'agitation, la solution à lixiviée est restée en décantation, puis filtrée et laissée dans un tube à essai.

III. 3. Lixiviation chimique par l'acide nitrique :

Les paramètres des essais de lixiviation par l'acide nitrique pour la roche de Djebel-Onk sont présentés dans le **Tableau III. 2.** :

Tableau III. 2. : Les paramètres des essais de lixiviation par l'acide nitrique
Pour la roche de Djebel-Onk.

Essais	1	2	3	4
[HNO ₃] (mol/l)	2	2	2	2
Température (C°)	60	60	60	60
Taille (µm)	90	90	90	90
Temps (min)	120	120	120	120
S/L	1/20	1/40	1/60	1/70

S/L : rapport solide/liquide.

III. 3. 1. Préparation des solutions :

a) Préparation d'une Solution de mer d'acide nitrique :

La masse moléculaire =63.01 g/mol ;

La densité =1.37 Kg/l ;

La pureté =69 % ,

Volume de flacon =2.5L

Calcul la masse d'acide nitrique :

$$C=n/v = m/M.V = \rho.P/MV$$

$$1 \text{ L} \quad \longrightarrow \quad 1.37 \text{ kg}$$

$$2.5 \text{ L} \quad \longrightarrow \quad m$$

$m=3,425 \text{ Kg}$

Calcul la masse d'acide nitrique pur :

$$69 \quad \longrightarrow \quad 100$$

$$m' \quad \longrightarrow \quad 3.425 \text{ Kg}$$

$m'=2.363 \text{ Kg}$

Calcul de la concentration d'acide nitrique:

On a : $C=n/V$ et $n= m' /M$

Donc : $C = m' /M.V = 23,63.10^3/(2,5.63,01) =15 \text{ mol/l.}$

Chapitre III ÉTUDE DE LA LIXIVIATION DU MINÉRAI DE Djebel -Onk

Dilution d'acide nitrique :

Exemple (essai 1) :

On a : $V_1=20 \text{ ml}$, $C_1=2 \text{ mol/l}$

$V_2 (\text{HNO}_3) = ?$ $C_2= 15 \text{ mol/l}$

Donc : $V_2 (\text{HNO}_3) = (C_1 \cdot V_1) / C_2 = (20 \cdot 2) / 15 = 2,66 \text{ ml}$

C'est le volume de prélèvement pour préparer une solution diluée d'acide nitrique 2M à partir de la solution mère.

b) Préparation de la solution de lixiviation :

Dans un bécher on a dissous 1g de la poudre de la roche, dans 20 ml d'acide nitrique dilué, et on a fait l'agitation à une vitesse d'agitation (300 rpm) pendant 2 heures. Après l'agitation, la solution à lixiviée est restée en décantation, puis filtrée et laissée dans un tube à essai.



III. 4. 2. Dosage de solution H_3PO_4 en présence de HNO_3 :

Sur la **Figure III. 3.** nous représentons la variation de pH en fonction de volume de NaOH .

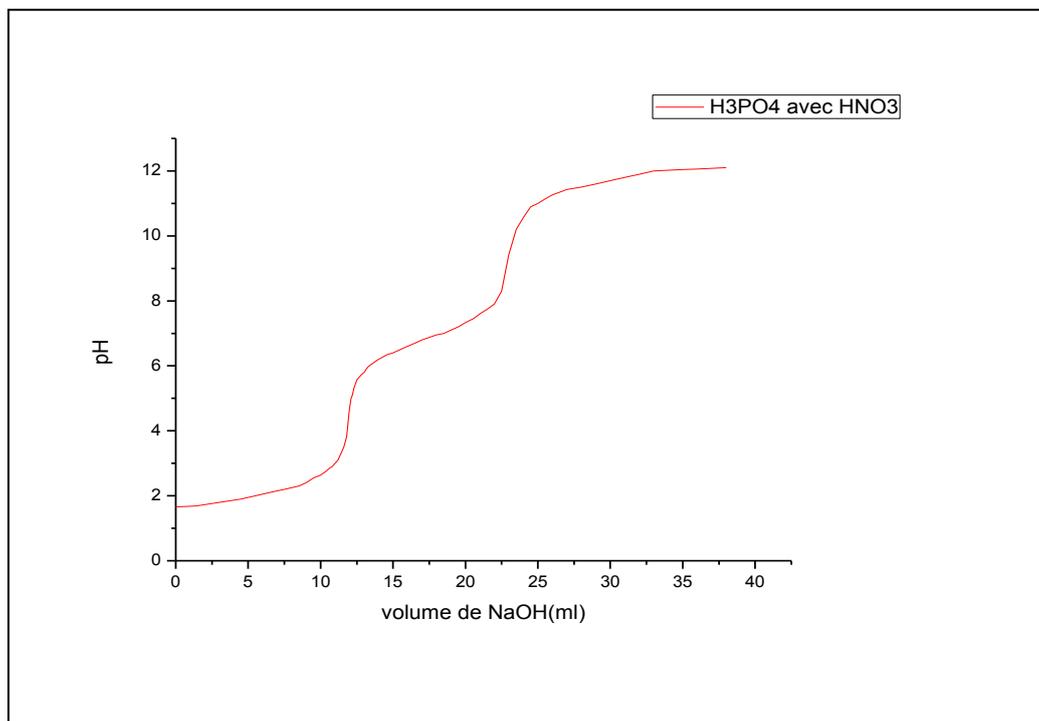


Figure III. 3.: Dosage de la solution de H_3PO_4 (0.1N) en présence de HNO_3 (0.1N)
par NaOH (0.1N).

Sur la **Figure III. 4.** nous représentons la comparaison de la courbe de H_3PO_4 seule et H_3PO_4 en présence de HNO_3 .

Par comparaison les deux courbes, on obtenu la deuxième courbe se décale à la première, ceci est due à la neutralisation de HNO_3 ajoutée.

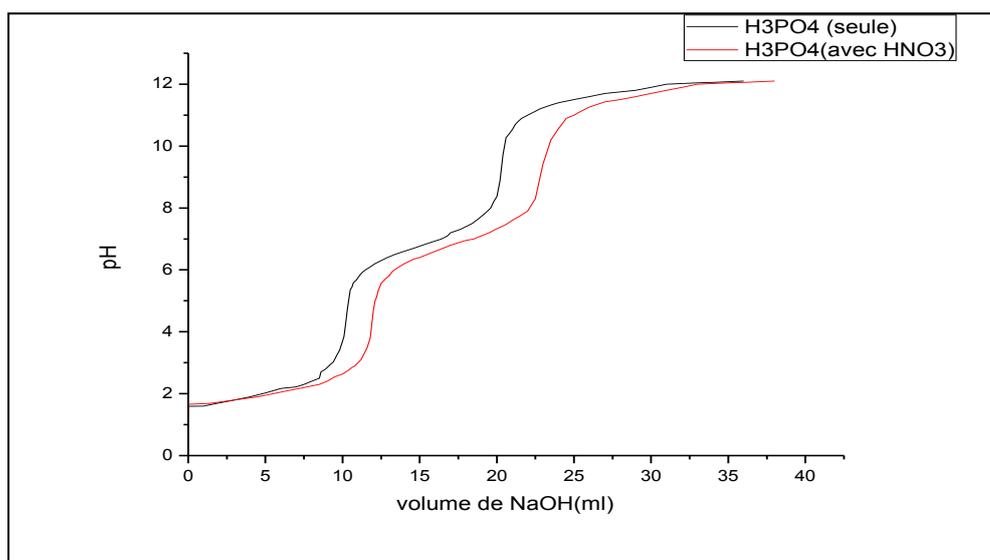


Figure III. 4. : Comparaison de la solution de H_3PO_4 seule et H_3PO_4 en présence de HNO_3 .

III. 4. 3. Dosages des solutions lixiviées par H_2SO_4 :

Sur les figures (III. 5-8), nous représentons les courbes de dosage de solutions lixiviées par H_2SO_4 à différents rapports (1/20,1/40,1/60,1/70). Toutes les courbes présentent les deux vagues d'acidité de H_3PO_4 . Sur la **Figure III. 9**, on représente les 4 courbes pour les différents rapports (1/20,1/40,1/60,1/70).

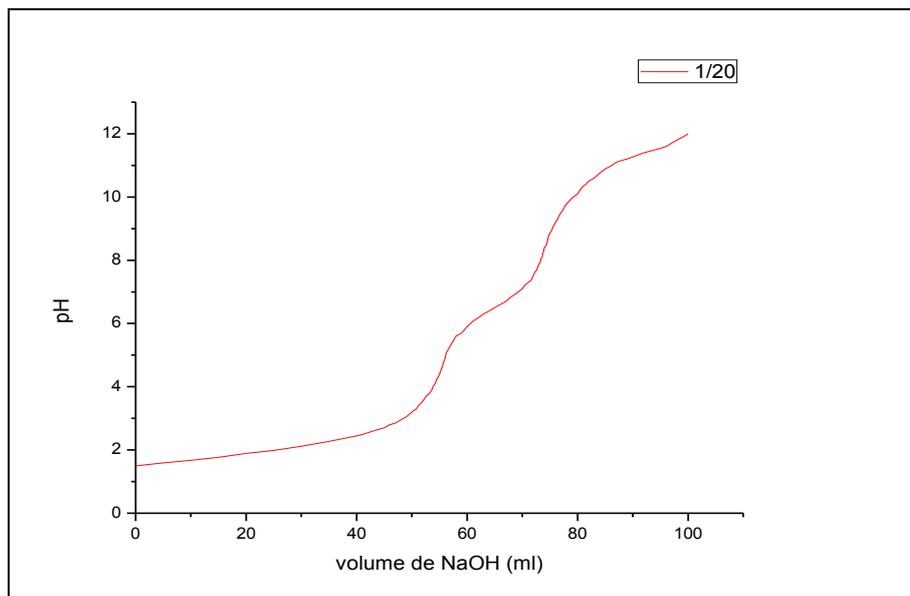


Figure III. 5. : Dosage de solution lixiviée par H_2SO_4 le rapport (1/20).

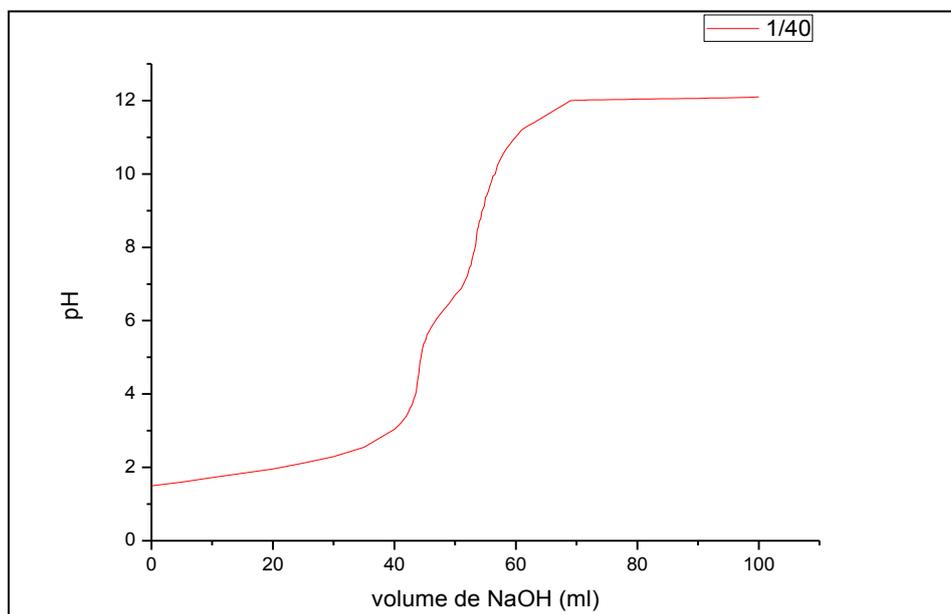


Figure III. 6. : Dosage de solution lixiviée par H_2SO_4 le rapport (1/40).

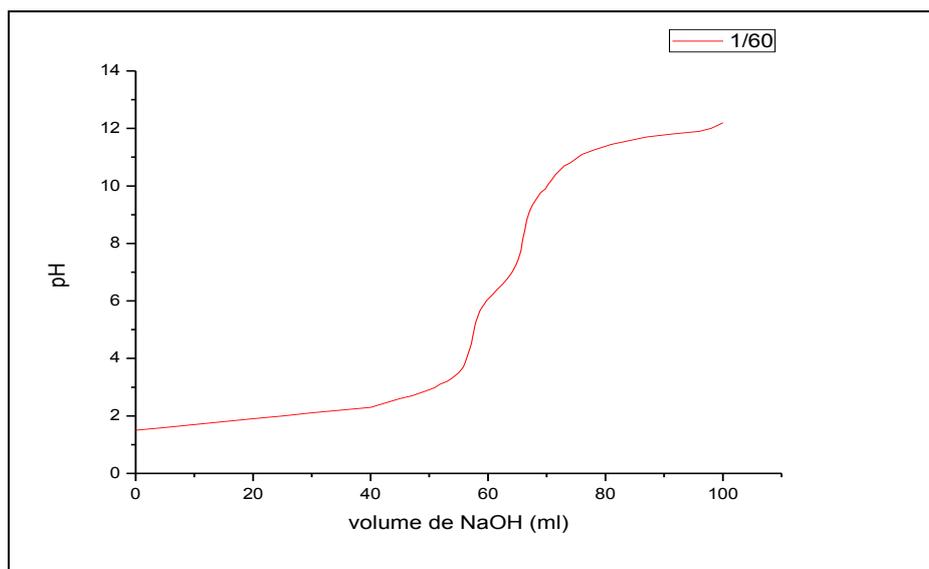


Figure III. 7. : Dosage de solution lixiviée par H_2SO_4 le rapport (1/60).

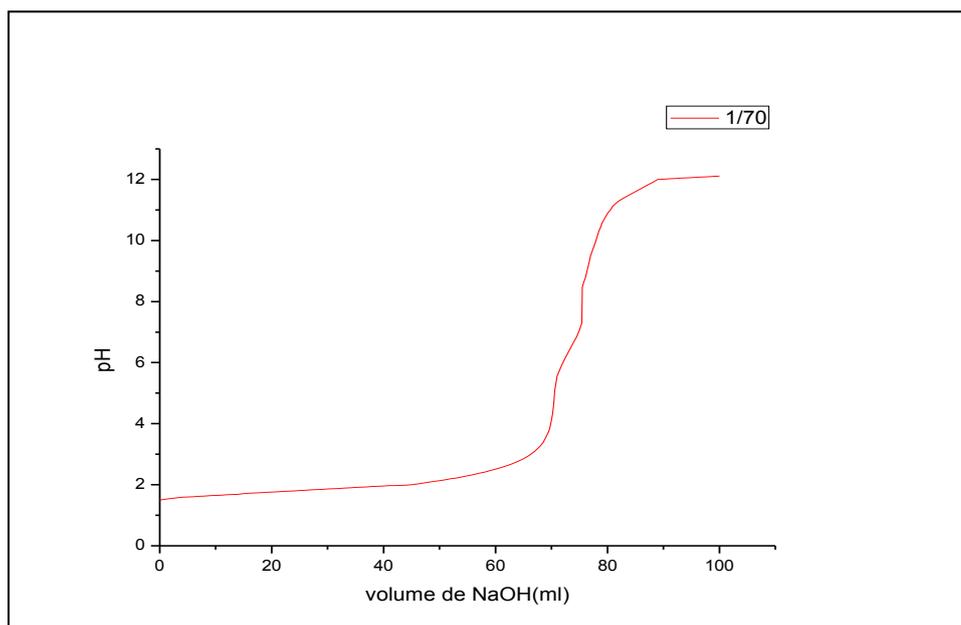


Figure III. 8. : Dosage de solution lixiviée par H_2SO_4 le rapport (1/70).

A l'exception du rapport 1/20, le dosage le plus rapide est celui du rapport 1/40, vient 1/60 et en suite 1/70. Ce ci veut-dire que la concentration la plus important du H_3PO_4 après l'opération de lixiviation par H_2SO_4 est celui du rapport 1/70.

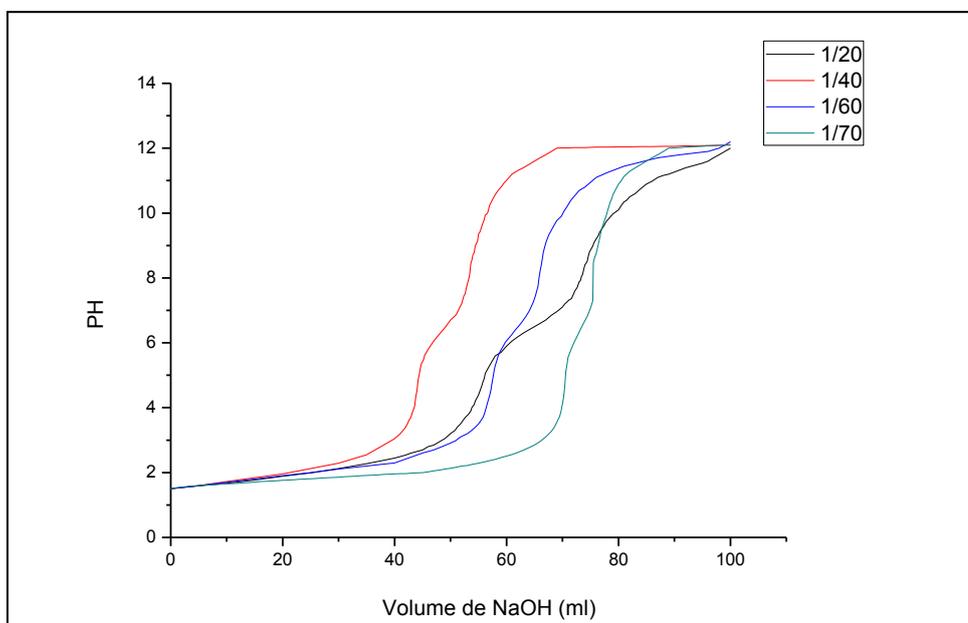


Figure III. 9. : Dosage des solutions lixiviés par H_2SO_4 pour les différents rapports.

Dans le **Tableau III. 3**, on résume les valeurs de différents rapports avec les concentrations de H_3PO_4 après les opérations de lixiviation, on remarque que la concentration est meilleure dans le cas du rapport 1/70.

Tableau III. 3. : Concentrations de H_3PO_4 dans les différents rapports en milieu sulfurique.

Rapports	1/20	1/40	1/60	1/70
$[H_3PO_4]$ mol/l	5.10^{-1}	$3.6.10^{-1}$	$4.4.10^{-1}$	$5.1.10^{-1}$

Méthode de calcul de la concentration de H_3PO_4 :

$$Ca \cdot Va = Cb \cdot V_{\text{éq}} \quad \text{---} \quad Ca = (Cb \cdot V_{\text{éq}}) / Va = (0,1.75) / 15 = 0.5 \text{ mol/l.}$$

Exemple 1 :

C_b : Concentration de NaOH.

C_a : Concentration de H_3PO_4 .

V_a : Volume de solution lixivie (H_3PO_4).

$V_{\text{éq}}$: Volume de NaOH.

$V_{\text{éq}} (1/20) = 75 \text{ ml.}$

Sur la **Figure III. 10**, on représente la variation de la concentration de H_3PO_4 en fonction du rapport S/L en milieu sulfurique.

On note, qu'à l'exception du rapport 1/20, la courbe conserve sa linéarité et la concentration de H_3PO_4 augmente avec le rapport S/L.

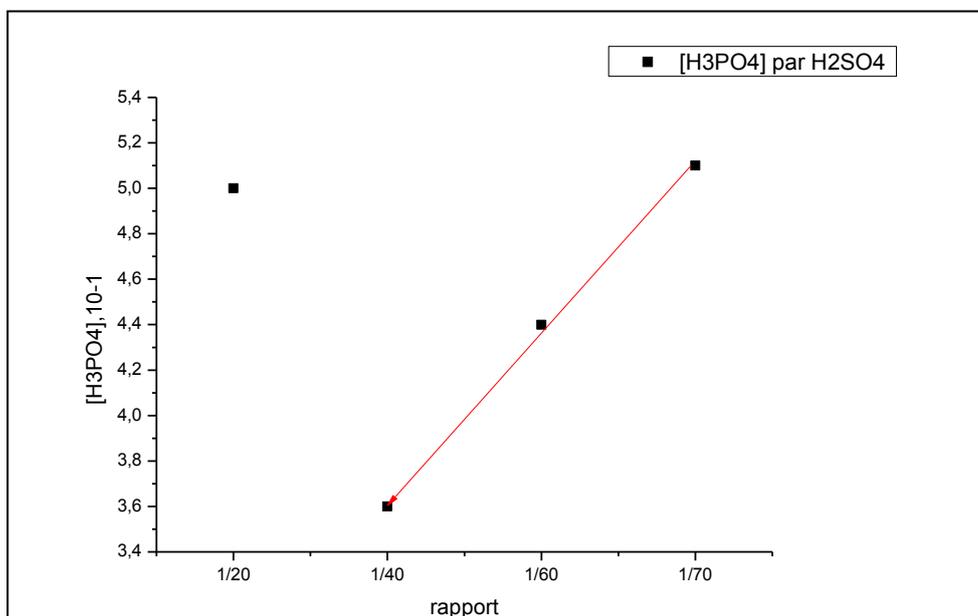


Figure III. 10. : Courbe de la variation de H_3PO_4 en fonction de rapport S/L.

Milieu sulfurique.

III. 4. 4. Dosages des solutions lixiviées par HNO_3 :

Sur les figures (III. 11-14), nous représentons les courbes de dosage de solutions lixiviées par HNO_3 à différents rapports (1/20, 1/40, 1/60, 1/70). Toutes les courbes présentent les deux vagues d'acidité de H_3PO_4 . Sur la Figure III. 15, on représente les 4 courbes pour les différents rapports (1/20, 1/40, 1/60, 1/70).

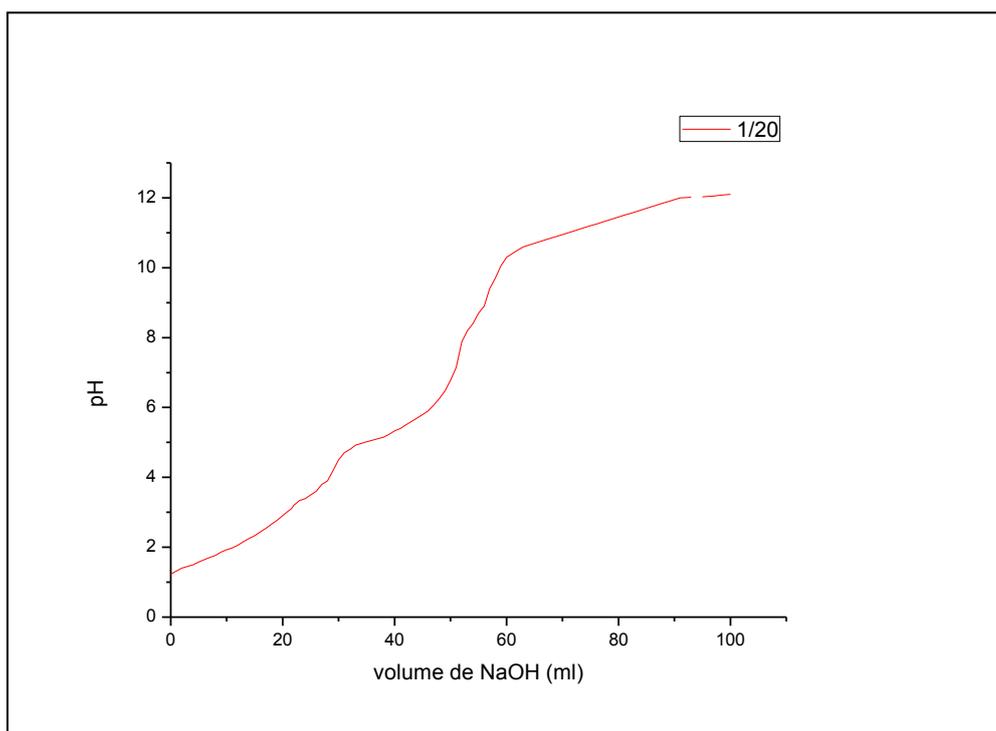


Figure III. 11. : Dosage de solution lixiviée par HNO_3 le rapport (1/20).

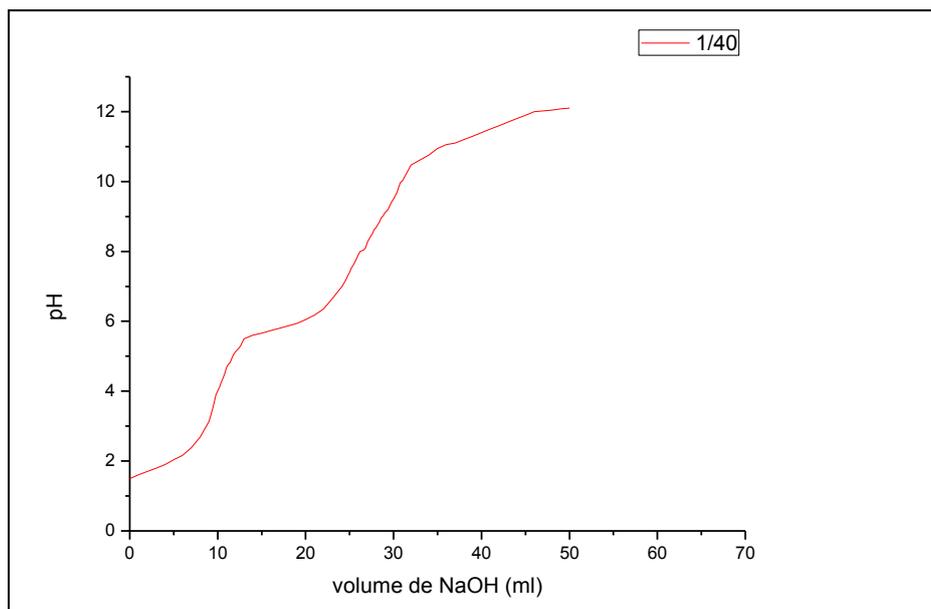


Figure III. 12. : Dosage de solution lixiviée par HNO_3 le rapport (1/40).

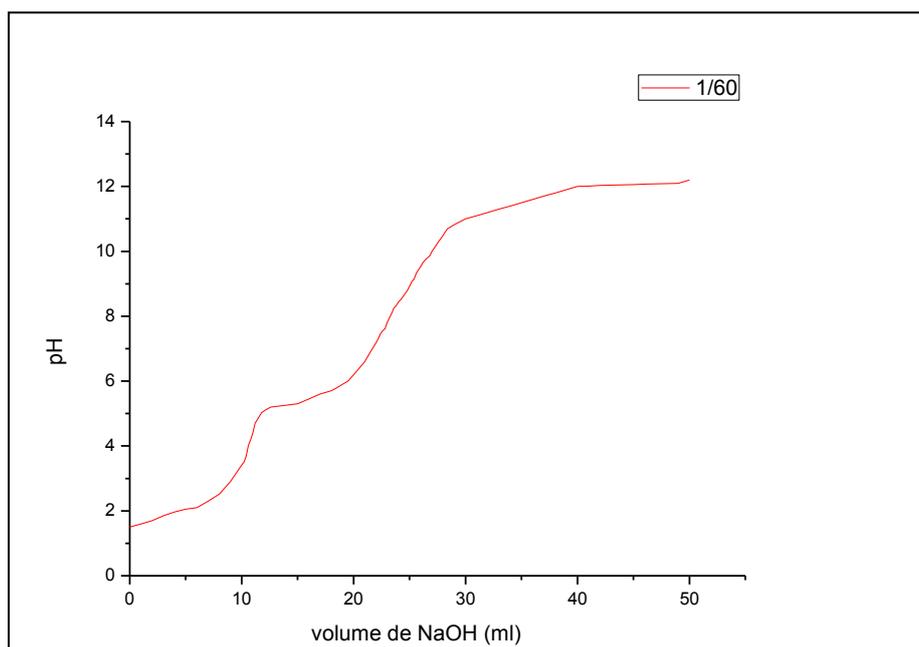


Figure III. 13. : Dosage de solution lixiviée par HNO_3 le rapport (1/60).

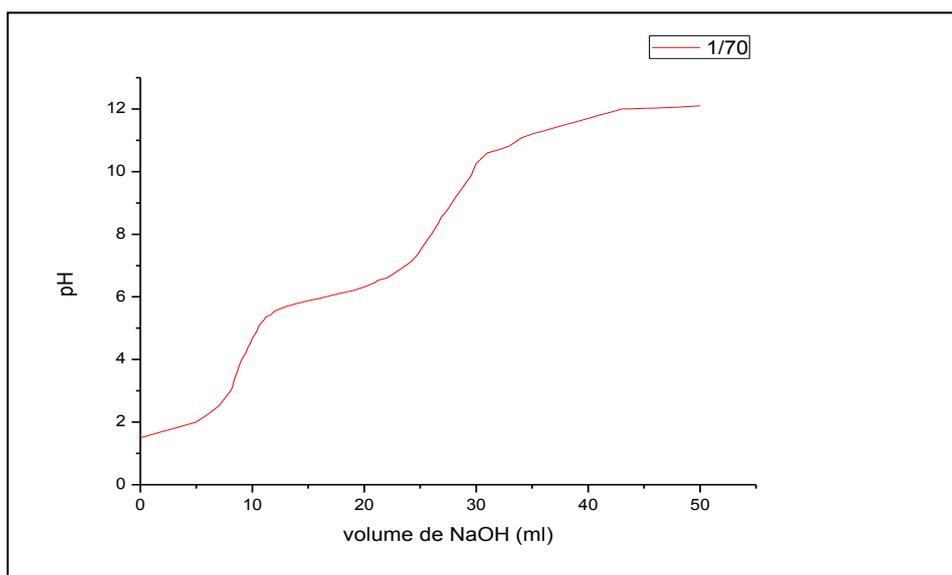


Figure III. 14. : Dosage de solution lixiviée par HNO_3 le rapport (1/70).

A l'exception du rapport (1/20), les courbes représentées par les rapports (1/40), (1/60), (1/70) sont similaires.

La courbe du rapport (1/20) se décale vers les valeurs supérieures, ceci s'explique que la lixiviation dans le milieu HNO_3 favorise une meilleure concentration du H_3PO_4 .

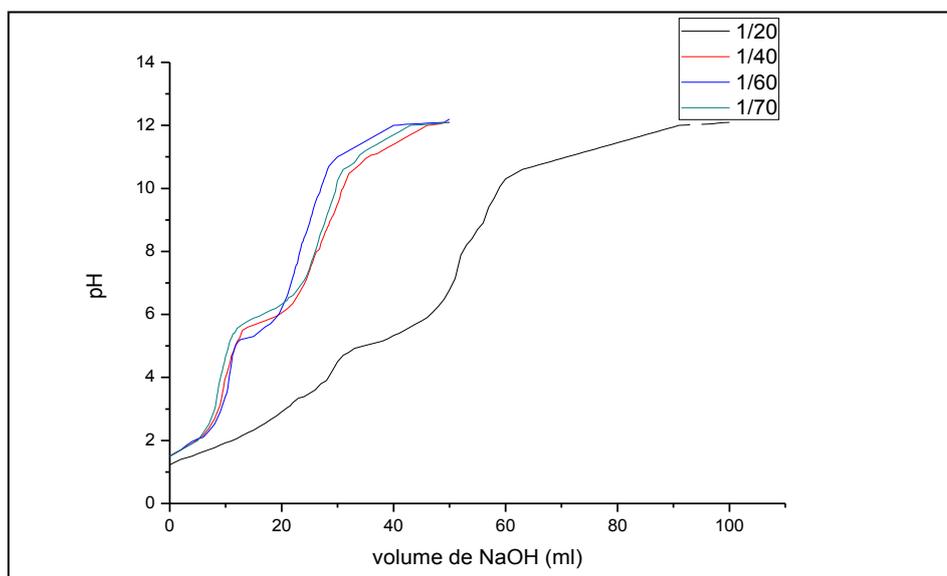


Figure III. 15. : Dosage des solutions lixiviées par HNO_3 pour les différents rapports.

Chapitre III ÉTUDE DE LA LIXIVIATION DU MINÉRAI DE Djebel -Onk

Dans le **Tableau III. 4**, on résume les valeurs de différents rapports avec les concentrations de H_3PO_4 après les opérations de lixiviation. On remarque que l'ordre de variation n'est pas important pour les rapports 1/40, 1/60, 1/70.

La meilleure concentration de H_3PO_4 celui du rapport (1/20).

Tableau III. 4. : Concentrations de H_3PO_4 dans les différents rapports en milieu nitrique.

Rapports	1/20	1/40	1/60	1/70
$[H_3PO_4]$ mol/l	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$

Sur la **Figure III. 16**, on représente la variation de la concentration de H_3PO_4 en fonction du rapport S/L en milieu nitrique.

On note, qu'à l'exception du rapport 1/20, la courbe conserve sa linéarité et la concentration de H_3PO_4 diminue avec le rapport S/L.

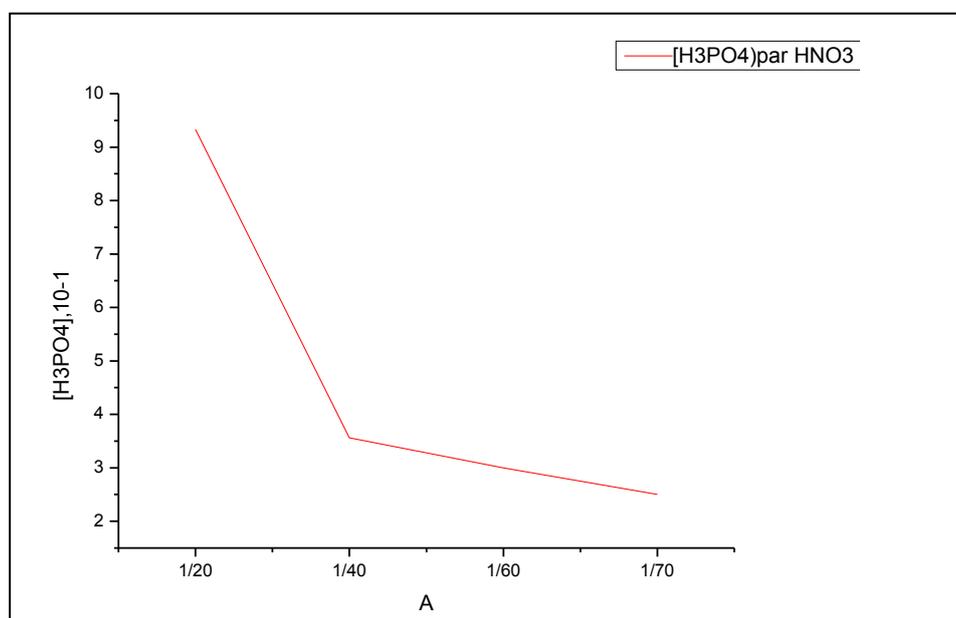


Figure III. 16. : Courbe de la variation de H_3PO_4 en fonction du rapport S/L.

Milieu nitrique.

III. 4. 5. Comparaison de la lixiviation entre le milieu sulfurique et nitrique :

Dans le **Tableau III. 5**, on résume les valeurs des concentrations de la lixiviation dans les deux milieux sulfuriques et nitriques en fonction des rapports (S/L).

Tableau III. 5. : Comparaison de la concentration de H_3PO_4 dans les deux milieux sulfuriques et nitriques.

Rapport	1/20	1/40	1/60	1/70
$[H_3PO_4]$ en milieu sulfurique	$5,10^{-1}$	$3,6.10^{-1}$	$4,4.10^{-1}$	$5,1.10^{-1}$
$[H_3PO_4]$ en milieu nitrique	$3,2.10^{-1}$	$1,9.10^{-1}$	$1,5.10^{-1}$	$1,2.10^{-1}$

On remarque que pour chaque rapport S/L, la courbe de H_3PO_4 augmente dans le milieu sulfurique.

- ❖ Nous représentons sur la **Figure III. 17**, les variations de pH en fonction de la valeur de NaOH pour le rapport (1/60) dans les deux milieux sulfurique et nitrique.

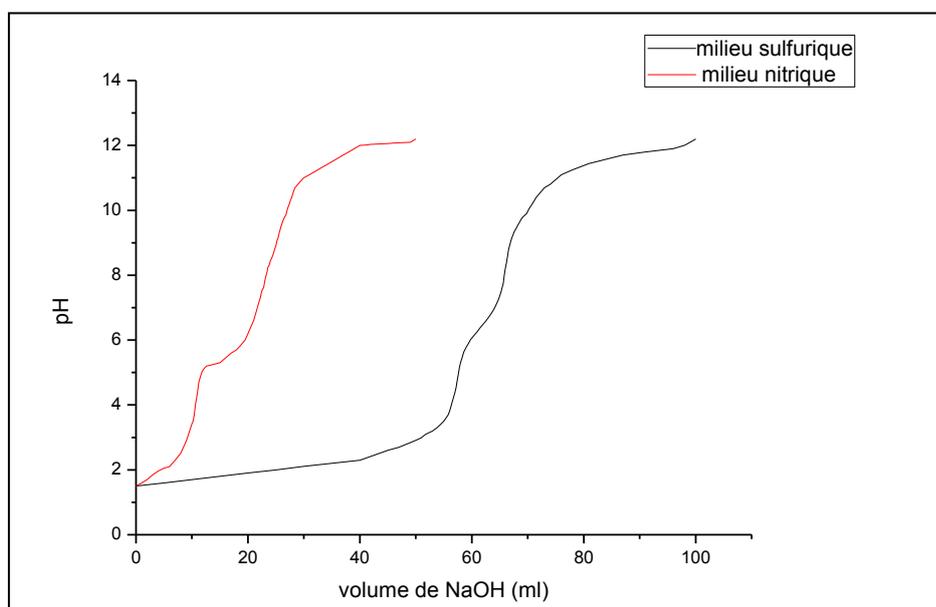


Figure III. 17. : Comparaison de la concentration de H_3PO_4 dans le milieu sulfurique et nitrique dans le rapport (1/60).

On remarque un écart entre les courbes de neutralisation du H_3PO_4 dans les deux milieux. Cet écart est probablement dû à la différence de l'acidité minérale entre H_2SO_4 et HNO_3 .



Conclusion générale

Conclusion générale

Nous sommes, intéressés dans ce travail à l'étude de la lixiviation du minerai de phosphate de Djebel El-Onk. L'objectif de ce travail est pour étudier la récupération et le dosage d'acide phosphorique.

La lixiviation a été étudiée dans les deux milieux différents l'acide sulfurique et l'acide nitrique :

Dans le milieu sulfurique on remarque que:

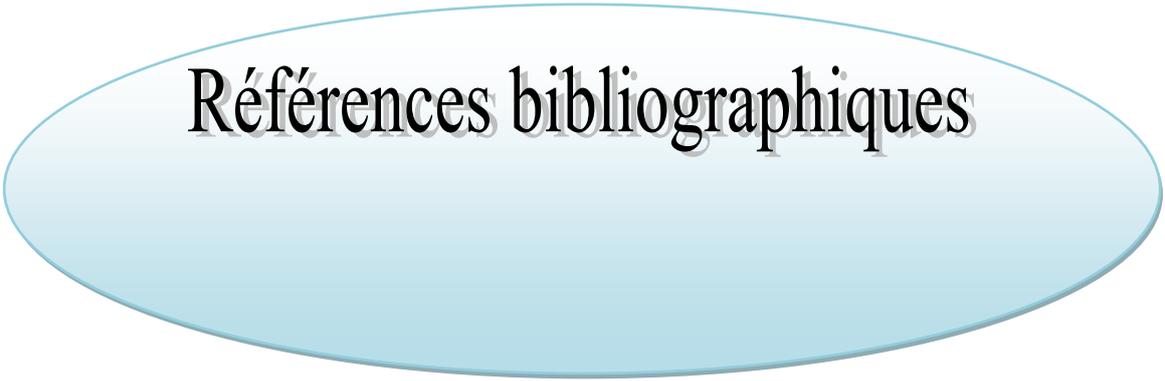
- A l'exception du rapport 1/20, la concentration de H_3PO_4 de la solution lixiviée augmente avec l'augmentation du rapport : $1/70 > 1/60 > 1/40$.

Dans le milieu nitrique on remarque que:

- L'ordre de variation de la concentration de H_3PO_4 n'est pas important dans les rapports : 1/40, 1/60, 1/70.
- La meilleure concentration du H_3PO_4 de la solution lixiviée est obtenue dans le cas du rapport 1/20.

Comparaison entre le milieu sulfurique et le milieu nitrique :

- La meilleure concentration du H_3PO_4 est obtenue dans le milieu sulfurique.



Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] W. Mecibah, R. Delimi, M. Gabli, Elimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse, Communication Science & Technologie N° 8, université d'Oran, Janvier 2010.
- [2] N. Boulkroune, « Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique », Thèse de doctorat en sciences en génie des procédés, Université Mentouri, Constantine, 2012, p 156.
- [3] C.Charlier, La chimie industrielle minérale, Chimie industrielle, Troisième partie.
- [4] L.Amraoui, «Analyse géochimique de gisement industriel contenant des métaux lourds ;extraction et récupération », mémoire de fin d'étude en Génie chimique en Génie des procédés, Université Mouhamed khider, Biskra, 2018, p 48.
- [5] D. E. C. Corbridge, Phosphorus, an outline of its chemistry biochemistry and technology, Elsevier Science publishers, Amsterdam, 1995, vol 20, p 1220.
- [6] O. OUCHIHA, F.OULEBSIR, « Elimination du cuivre par adsorption sur le phosphate naturel Algérien », mémoire de fin d'étude en Analyse en Chimie, sous la direction de [Z.BENKHODJA], BEJAIA, Université Abderrahmane MIRA, 2012, p 103.
- [7] Commission Européenne, « Fabrication des céramiques », Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, 2007, vol 0, p 207.
- [8] H. Elmsellema, M. Elgadia, M. Kollib, « Synthèse du Phosphate tricalcique apatitique et sa céramisation en β -TCP », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, 2012.
- [9] A. HOCINI, L. HOUACINE, «Valorisation et comparaison des classes granulométriques de minerai de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse », mémoire de fin d'étude en sciences en Génie des procédés, sous la direction de [N. MALEK], BEJAIA, Université Abderrahmane MIRA, 2013, p 135.
- [10] F. AIT MERZEG, «Valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel-Onk par flottation inverse », mémoire de fin d'étude en sciences en Génie des procédés, sous la direction de [BEZZI A/NACER], BEJAIA, Université Abderrahmane MIRA, 2010, p 147.
- [11] N. Benabdelslam, « Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel-Onk Tébessa (Algérie) sur le procédé de traitement », Thèse de doctorat,

- Université Abderrahmane MIRA, Bejaia, Algérie, 2007.
- [12] D. Hamdani, « Influence des réactifs sur l'enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk par flottation inverse étagée », mémoire de fin d'étude en MINES ETGEOLOGIE, sous la direction de [Z. Benkhodja], Bejaia, Université Abderrahmane MIRA, 2013, p 110.
- [13] T.Ikhlef, « Production d'acide phosphorique à partir des produits marchands des phosphates de Djebel-Onk », mémoire de fin d'étude, université Abderrahmane mira de Bejaia.
- [14] N.MALEK née BENABDELSLAM, « Influence de la matière organique du phosphate noir de Djebel Onk sur le procédé de traitement», Thèse de doctorat, université Abderrahmane mira de Bejaia, 2007.
- [15] A/NACER. BEZZI, « Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de bled el Hadba, djebel Onk – Tébessa », Thèse doctorat université Ferhat Abbas, Sétif, 2005.
- [16] S. HAMOUDI, «Étude de la distribution des éléments traces dans les minerais de phosphate de Djebel-Onk (Tébessa) et leurs comportements selon les différents procédés de traitement », mémoire de fin d'étude en Chimie de l'Environnement en chimie, université Abderrahmane mira de Bejaia, 2009.
- [17] A. AKLIL, M. MOUFLIH, S.SEBTI, « Removal of heavy metal ions fromwater by using calcing phosphate as a new adsorbent jornal of hazardous material », A112, 183-190, (2004).
- [18] B.Servane, Acide phosphorique, Guide d'intervention chimique, Septembre 2008.
- [19] J.Mcketta, « Encyclopedia of chemical processing and Design », Volume 35, by Marcel Dekker, New York and Basel, Edition, 1990.
- [17] M.Orenga, Procédé industriels et fiche produit, Acide phosphorique, procédé par voie humide, Technique de l'ingénieur, J 6020, 1985.
- [18] M. ORENGA, Acide phosphorique, procédé par voie humide, Techniques de l'Ingénieur, J6020-J343, 2012.
- [19] N.bonnard, D.jargot, N.Nikolova-pavageau, S.Miraval, O.Schneider, Note établie par les services techniques et médicaux de L'INRS (Institut National de Recherche et Sécurité), 2011.
- [20] R. Kechiched, «Typologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk (Algérie Orientale) »,

- mémoire de fin d'étude en géologie et développement, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2011, p 191.
- [21] J.Flandrin, « Contribution à l'étude stratigraphique du Nummulitique Algérien », Bull Serv. Carte géol, Algérie, 1948, 2e série, n°19, p 340.
- [22] G. Ranchin, « Les phosphates de chaux sédimentaires de la région de Djebel Onk », Étude géologique et minière de Djemi – Djema, Algérie, S.E.R.M. Paris, 1963, 2 vol.
- [23] E. Berats, M. Fur, « Etude des possibilités d'ouverture de l'exploitation de la zone IV de Djemi - Djema », Rapport interne Complexe minier du Djebel Onk, 1982.
- [24] H.Mezghache, « Détermination localisation et estimation globale des différents types de minerais de phosphate dans le gisement de Kef Es–Senoun, Djebel Onk, Algérie », Rapport E.N.FERPHOS, 1991, p 42.
- [25] G. Prian, P. Cortiel Ph, « Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk Algérie », Rapport d'expertise géologique, B.R.G.M. France, 1963, p 288.
- [26] K.Battou, S.Y.BOUALILI, « Evaluation des caractéristiques chimiques et minéralogiques dans le procédé de traitement du minerai de phosphate de gisement de Kef es- sennoun de Djebel Onk Tebessa », Mémoire de fin de cycle en Valorisation des Ressources Minérales, université Abderrahmane mira de Bejaia, 2015.
- [27] M. HAMDADOU, « Regards nouveaux sur les aspects pétro-minéralogiques des phosphates de Djebel Onk », Rev. Ind. Min, Les Techniques, 1983, p. 570-537.
- [28] M. A. FANTON, D. ANDON, « Rapport sur la mise en exploitation de Djebel Onk » 1993.
- [29] RE.SONA, « Rapport sur les travaux de prospection et d'évaluation sur les phosphates dans le district minier de Djebel Onk », 1979.
- [30] G.Duchatelle, « Minerai de phosphate de Djebel Onk, carrière de Djemi Djema.Etude minéralogique », Rapp. interne CERPHOS, 1975, p 55.
- [31] R. Chaabia, M. Bounouala, « analyse du processus d'enrichissement de minerai de phosphate et choix d'un schéma de traitement des rejets « cas de Djbel Onk » Wilaya de Tebéssa- Algérie », Laboratoire de Ressources Naturelles et Aménagement, Université Badji Mokhtar Annaba, 2013.

- [32] B. Ayadi, « Caractérisation et choix d'un schéma de traitement du minerai cuivre-fer de Douamis (Ouenza) », Thèse magistère, université d'Annaba ,2010.
- [33] S.Djellal, S.Guendouzen, « Valorisation de rejet de minerai de phosphate noir de gisement de kef Es-Sennoun de la mine de Djebel Onk (Tebéssa-Algérie) », dans l'élaboration d'une biocéramique, Université Abderrahmane MIRA, 2014, p 121.
- [34] A.NOUIOUA, « Lixiviation et extraction du fer à partir de la roche ferrique de la mine de l'Ouenza », Thèse de doctorat en Génie des procédés et environnement, sous la direction de Professeur [Barkat Djamel], Université Mohamed Khider, Biskra, 2018.
- [35] D. El Bar, « Lixiviation du Minerai du Zinc de Chaabet El Hamra et Extraction Sélective des Métaux par la Salicylidèneaniline », *Thèse* de Doctorat en sciences en Chimie Industrielle, sous la direction de [Barkat Djamel], Biskra, Université Mohamed Khider, 2016, p 109.
- [36] Environnement et changement climatique Canada, « Guide de déclaration à l'Inventaire national des rejets de polluants 2009, Loi canadienne sur la protection de l'environnement 1999 », 2010.
- [37] M.LAKHEL, « Étude de la dissolution de l'oxyde de cuivre par la glycine », Mémoire de master en sciences de Génie des Procédés, sous la direction de [Djerad Souad], ANNABA, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR, 2017, p35.
- [38] P.MBWEB KATSHIL, « Etude de la lixiviation en tas du minerai cupro-cobaltifère », Revue internationale de l'innovation et des études appliquées, ISSN 2028-9324 Vol, 20 No, 2 mai 2017, p 575-588
- [39] F. Habashi, « *Principles of Extractive Metallurgy* », Hydrometallurgy, Gordon and Breach, Science Publishers, New York, vol 2, 1970.
- [40] O. Mwendo kabayo, « Études de solubilisation des under-flow du décanteur 41 des usines à cuivre de Kolwezi », Université de Kolwezi, 2015
- [41] Y. Rodriguez, M.L. Ballester, F. Blazquez, J.A.Gonzalez, J.A. Munoz, New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. Hydrometallurgy, vol 71, 2003, pp47-56.
- [42] P. Conil, D. Morin, « étude de la lixiviation directe des minerais sulfurés complexes en milieu sulfaté », Direction Générale de la Science, de la Recherche et du Développement Rue de la Loi 200, B.P. 1049, Bruxelles, Belgique.
- [43] A. Zelikman, G. Voldman, L. Belyaevskaya, « Theory of Hydrometallurgical

Référence bibliographique

- Processes», Moscow: Metallurgy, 1983.
- [44] O. Levenspiel, Chemical Reaction engineering, 2nd Edition. J. Wiley, New York, 1999.
- [45] C. Ferrand, « Les acides dans les boissons. Aspects qualitatifs et quantitatifs », Sébastien Bourdreux Agrégation de Physique, Université Blaise Pascal, 2003.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié la lixiviation chimique de la roche de Djebel El-Onk par l'acide sulfurique et nitrique. Le dosage acido-basique classique d'acide phosphorique par NaOH à partir des solutions lixiviées a été réalisé. Un seul paramètre de lixiviation a été utilisé le rapport solide/liquide dans les deux milieux sulfurique et nitrique. Dans le milieu sulfurique la concentration de l'acide phosphorique est importante dans les rapports supérieures; par contre le milieu nitrique, on remarque que l'ordre de variation de la concentration de H_3PO_4 n'est pas important. La meilleure concentration de H_3PO_4 est celui du rapport 1/20.

Mots clé : lixiviation chimique, le dosage, acide phosphorique, acide sulfurique, acide nitrique.

ABSTRACT

In this work, we studied the chemical leaching of the Djebel El-Onk rock by sulfuric and nitric acid. The standard acid-base assay of phosphoric acid with NaOH from the leached solutions was carried out. Un seul paramètre de lixiviation a été utilisé le rapport solide/liquide dans les deux milieux sulfurique et nitrique. Dans le milieu sulfurique la concentration de l'acide phosphorique est importante dans les rapports supérieures; par contre le milieu nitrique, on remarque que l'ordre de variation de la concentration de H_3PO_4 n'est pas important. La meilleure concentration de H_3PO_4 est celui du rapport 1/20.

Key words: chemical leaching, dosing, phosphoric acid, sulfuric acid, nitric acid.

ملخص

في هذا العمل تطرقنا إلى دراسة الترشيح الكيميائي لصخرة جبل العنق بواسطة حامض الكبريتيك والنيتريك. تم إجراء المعايرة التقليدية لحمض-أساس لحمض الفوسفوريك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم من المحاليل المرشحة.

تم استخدام معلمة ترشيح واحدة نسبة الصلبة / السائل في كل من الوسائط الكبريت والنيتريك. في وسط الكبريتيك تركيز حمض الفوسفوريك مهم في النسب الأعلى. من ناحية أخرى في وسط النيتريك نلاحظ أن ترتيب تباين تركيز حمض الفوسفوريك ليس مهما. أفضل تركيز لحمض الفوسفوريك في هذا الوسط يكون في النسبة 20/1 .

الكلمات المفتاحية :

الترشيح الكيميائي , المعايرة، حمض الفوسفوريك , حمض الكبريتيك , حمض النيتريك.