

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Larbi Tébessi-Tébessa-



جامعة العربي التبسي- تبسة-

Institut des Mines

Département des Mines et de Géotechnologie

# THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat LMD en Mines**

Option : Mines

## THEME

***CARACTERISATION ET VALORISATION DU MINERAI DE  
PHOSPHATE DE BLED EL-HADBA POUR LA FABRICATION DE  
L'ACIDE PHOSPHORIQUE***

Présentée par :

**TAHRI Tourkia**

**DIRECTEUR DE THÈSE**

**M. Abdelalli BOUZENZANA**

Maître de Conférences

Université de Tébessa

**CO-DIRECTEUR DE THÈSE**

**M. Nacer BEZZI**

Professeur

Université de Bejaia

**DEVANT LE JURY**

**PRÉSIDENT:**

**M. Messaoud HAMIMED**

Professeur

Université de Tébessa

**EXAMINATEURS:**

**M. Ismail NOUIOUA**

Maître de Conférences

Université de Tébessa

**Mme. Fatiha BARKA BOUAIFEL**

Maître de Conférences

Université de Bejaia

**M. Rabeh ZADAM**

Maître de Conférences

Université d'Oum-el Bouaghi

**2018/2019**

## ***Je dédie cette Thèse:***

*A mes parents, à toute ma famille quoique je fasse je ne pourrai estimer leur valeur. Celle qui ma ouvert les yeux sur ce monde, pour son affection, son soutien indéfectible, celle qui a souffert et qui souffre toujours pour me donner le souffle de la continuité **\*Chère Maman\*** et celle qui m'a inspiré le sens du sacrifice et de patience.*

*A mon **\*cher Papa\***, l'enseignant, le maitre, qui m'a appris l'alphabet de la vertu et qui a sans cesse contribuer à parfaire ma formation.*

*A mon grand père Adelallah rabi yarhmo*

*A' mes frères : Hamouda et salah*

*A mon fils Doudi, le fils de mon frère Salah*

*A mes filles Ranim, Cerine et Soujoud, les filles de mon frère  
Hamouda et la fille de ma soeur Awatef*

*A mes sœurs : Nawel, Mounira, Awatef, souaad et Cherihan*

*A ma tante Warda et son fils Hasni et Anouar et son filles Sadika et  
Rouaida*

*À toute ma famille*

*A toute et tous mes amis surtout Mimi.*

## **REMERCIEMENTS**

*Je remercie le **Dieu** le tout puissant qui m'a permit d'entreprendre mes études et les achever dans la sérénité et de m'avoir donné permis le courage pour accomplir ce modeste travail que*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Messieurs  
Le Directeur de thèse **BOUZENZANA Abdelalli** de l'Université de Tébessa et  
le Co-directeur de thèse **BEZZI Nacer** de l'Université de Béjaia d'avoir bien voulu diriger ce travail. C'est grâce à qualités humaines et scientifiques que j'ai pu mener ce travail. J'ai apprécié beaucoup leur précieux conseils, leur soutien permanent, leur encouragements et surtout leur pertinence des jugements et le bien fondé de leur suggestions, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.*

*Je remercie également le président de jury monsieur **HMIMED Messaoud** (Professeur, Université de Tébessa), je remercie aussi les examinateurs d'avoir accepté d'évaluer cette thèse : Madame **BARKA BOUAIFEL Fatiha** (MC/A, Université de Bejaia), Messieurs **NOUIOUA Ismail** (MC/A, Université de Tébessa) et **ZADAM Rabeih** (MC/A, Université d'Oum-el Bouaghi).*

*Il m'est agréable d'adresser mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'Entreprise Nationale du Fer et Phosphate (FERPHOS), en particulier **AMARA Bassam, RAHAL Abid, Nourdinne, Kader, Bohlale, Boulehbah** etc..., pour leur aide (documentation technique, échantillonnages, analyses chimiques).*

*Mes remerciements vont également au personnel de Laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés, l'Université de Bejaia, de m'avoir réalisé des analyses DRX, MEB et IR, Mes sincères remerciements vont également à Monsieur le Professeur **LAOUAR Rabah** pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de réaliser des analyses microscopiques, Laboratoire de minéralisation, Université d'Annaba, Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur **SAHNOUNE Foudil** de m'avoir réalisé des analyses ATG-ATD Laboratoire de physique de l'université de M'SILA et je remercie également le personnel de département de génie des mines, université de technique Istanbul (TURKY), en particulier Messieurs **ÇILEK Mehamet sabri** et **GUN Onaur** du Laboratoire de Génie des mines, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et réalisé des essais de caractérisation physico-chimique de mes échantillons.*

*Je remercie vivement Monsieur **BOUAB Abdelmadjid** qui a m'orienté pendant la période de ma préparation doctorale*

*A toute et tous mes amis vous remercie infiniment.*

# CARACTERISATION ET VALORISATION DU MINERAI DE PHOSPHATE DE BLED EL-HADBA POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

## Résumé

La wilaya de Tébessa renferme le plus grand gisement de phosphate en Algérie. Il est estimé à 2 milliards de tonnes par la société minière des phosphates. La région de Djebel Onk renferme une série de gisement dont, celui de Bled El-Hadba qui fait l'objet de notre travail. Ce gisement situé près de la frontière Algéro-Tunisienne, est un nouveau gisement de phosphate possédant des réserves très importants estimées à plus de 800 millions de tonnes avec une teneur moyenne en  $P_2O_5$  faible ce qui représente un atout pour la société "FERPHOS".

L'étude pétrographique, minéralogique et granulo-chimique ont été réalisées par plusieurs méthodes d'analyses DRX, MEB, IR et ICP préalables, permettant de définir la maille de libération par la tranche granulométrique 100-315 $\mu$ m riche en éléments phosphatés avec des teneurs varient de 27.12 à 30.41 % en  $P_2O_5$  et des minéraux de la gangue comme les carbonates 6.58 à 7.56% en  $CO_2$  et 1 à 1.69% en MgO avec des rendements pondéraux varient de 47.83 à 73.77% pour les trois sous couches sommitale, principale et basale respectivement. Les observations microscopiques effectuées sur ces trois types du minerai ont montrées la présence des principaux minéraux identifiées par XRD: Fluorapatite, hydroxylapatite, carbonate, dolomie, calcite et quartz. L'analyse chimique par ICP-MS a ont mis en évidence la présence d'une quinzaine d'éléments en traces répartis en 05 catégories: Métaux de transition: vanadium, chrome, cuivre, nickel, zinc; Terres rares: lanthane, yttrium, cérium, néodyme, erbium; Métaux alcalino-terreux: strontium ; Alcalin: césium ; Actinide: uranium.

En effet, les différents essais de calcination appliqués sur ce type du minerai ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques, la répartition granulométrique et l'évolution des constituants principaux de contrôle dans la calcination en fonction des tranches granulométriques, température, temps, lavage et désclamage. Les performances de séparation des carbonates et les éléments phosphatés de ce type du minerai sont exprimées par la composition chimique des produits enrichis, par comparaison avec celle des minerais bruts et ceux de l'alimentation calcination (0.100-0.315mm) et la meilleure température de calcination est de 1000 ° C à 10 min, avec des teneurs : 30.14 à 33.45 % en  $P_2O_5$  et 0.20 à 0.27% en MgO et 1 % en  $CO_2$  pour les trois sous couche sommitale, principale et basale.

Les essais de flottation appliqués sur les trois types des minerais de phosphate de Bled El-Hadba pour les deux types de réactifs utilisés (acide oléique et potassium oléique) ont confirmé leurs bonnes performances (58 à 97 % en poids).

Les tests de fabrication de l'acide phosphorique réalisés à partir d'une attaque par l'acide sulfurique sur les produits marchands étudiés ont révélés que la meilleure qualité de l'acide obtenu est enregistrée par l'échantillon 66/68TPL, avec une récupération de 88.85 % en  $P_2O_5$  et une densité de 1.6g/cm<sup>3</sup>. On s'est intéressés particulièrement à la valorisation de ce minerai, en vue de son utilisation pour la fabrication de l'acide phosphorique avec un minimum d'éléments pénalisants, en vue de protéger l'environnement.

**Mots clés :** Phosphate, Caractérisation, Valorisation, Calcination, Flottation, Acide phosphorique, environnement.

## وصف وتعيين خام فوسفات منجم بلاد الحدياء لتصنيع حمض الفوسفوريك

### ملخص

ولاية تبسة تحتوي على أكبر إيداع فوسفاتي في الجزائر. يقدر بنحو 2 مليار طن من قبل شركة تعدين الفوسفات. تحتوي منطقة جبل العنق على سلسلة من الرواسب، بما في ذلك بليد الحدياء التي هي موضوع عملنا. هذه الودائع التي تقع بالقرب من الحدود الجزائرية التونسية ، هي عبارة عن إيداع جديد للفوسفات يحتوي على احتياطات كبيرة تقدر بأكثر من 800 مليون طن بمحتوى منخفض من أكسيد الفسفوريك والذي يمثل رصيذا لشركة فارفوس.

أجريت الدراسة الصخرية والمعدنية والحبيبية عن طريق عدة طرق تحليلية أولية ، IR ، DRX ، ICP ، مما يجعل من الممكن تحديد خلية الإطلاق بواسطة شريحة حبيبية 100-315 ميكرون في العناصر الفوسفاتية من 27.12 إلى 30.41 بالمئة من أكسيد الفسفوريك والمعادن الغائوية مثل الكربونات 6.58 إلى 7.56 بالمئة ثاني أكسيد الكربون و 1 إلى 1.69 بالمئة من أكسيد المقنزيوم للطبقات الفرعية الثلاثة العليا والوسطى والقاعدية مع نسب الوزن تتراوح من 47.83 إلى 73.77 بالمئة للطبقات الفرعية الثلاثة على التوالي. أظهرت المشاهدات المجهرية التي أجريت على هذه الأنواع الثلاثة من الخامات وجود المعادن الرئيسية التي تم تحديدها بواسطة XRD: فلوراباتايت وهيدروكسيلايت و كربونات ودولوميت وكالسيت وكوارتز. وقد أظهر التحليل الكيميائي بواسطة ICP-MS وجود خمسة عشر من العناصر النزرة موزعة في 5 فئات: المعادن الانتقالية: الفاناديوم والكروم والنحاس والنيكل والزنك. الأتربة النادرة: اللانثانوم ، الإيتريوم ، السيريوم ، النيوديميوم ، الإربيوم. المعادن الأرضية القلوية: السترونتيوم. القلوية: السيزيوم. الأكتينيد: اليورانيوم.

في الواقع، العديد من الاختبارات تكليس ينطبق على هذا النوع من خام أظهرت وجود علاقة وثيقة بين المرحلتين علم المعادن، وتوزيع حجم الجسيمات والتغيرات في المكونات الرئيسية للتحكم في التكليس وفقا لمدى حجم الجسيمات ودرجة الحرارة والوقت والغسيل وإزالة التهرب. يتم التعبير عن أداء والفوسفات مكونات الفصل الكربونات هذا النوع من خام من التركيب الكيميائي للمنتجات المخصب بالمقارنة مع الفوسفات الخام وتلك المعالجة بتقنية التكليس (0.100-0.315 م)، وأفضل درجة حرارة التكليس من 1000 درجة مئوية إلى 10 دقيقة ، مع محتويات: من 30.14 إلى 33.45 بالمئة من أكسيد الفسفور و 0.20 إلى 0.27 بالمئة من أكسيد المقنزيوم و 1 بالمئة من ثاني أكسيد الكربون للطبقات الفرعية الثلاثة العليا والوسطى والقاعدية.

وأكدت اختبارات التعويم تطبيقها على الأنواع الثلاثة من معادن للفوسفات لمنجم بلاد الحدياء لكلا النوعين من الكواشف المستخدمة حمض الأوليك والبوتاسيوم الأوليك الأداء الجيد من 58-97 بالمئة من الوزن. وقد أظهرت اختبارات تصنيع حمض الفوسفوريك من هجوم حامض الكبريتيك على عدة عينات الفوسفات المعالجة أن أفضل نوعية للحمض تم الحصول عليها من عينة 66 / 68 TPL، مع استرجاع 88.85 بالمئة من أكسيد الفسفوريك وكثافة 1.6 سم/ غ وقد تم إيلاء اهتمام خاص لتثمين هذا المعدن ، بهدف استخدامه في تصنيع حمض الفوسفوريك مع الحد الأدنى من عناصر العقوبات ، بهدف حماية البيئة.

**الكلمات المفتاحية:** الفوسفات ، التوصيف ، التكليس ، التعويم ، حامض الفوسفوريك ، البيئة.

## CHARACTERIZATION AND VALORIZATION OF PHOSPHATE ORE OF BLED EL-HADBA FOR THE PRODUCTION OF PHOSPHORIC ACID

### Abstract

Djebel Onk is the largest phosphate deposit in Algeria, with about 2 billion tons of phosphates. The region of Djebel Onk contains a series of deposits, including that of Bled El-Hadba which is the subject of our work. This deposit located near the Algero-Tunisian border, is a new phosphate deposit has very large reserves estimated at more than 800 million tons with a low average  $P_2O_5$  content which represents an asset for the company " FERPHOS ".

The petrographic, mineralogical and granulo-chemical study were carried out by several methods of preliminary XRD, SEM, IR and ICP analyzes, making it possible to define the release cell by the granulometric slice 100-315 $\mu$ m rich in phosphate elements 27.12 to 30.41% in  $P_2O_5$  and gangue minerals such as carbonates 6.58 to 7.56 % in  $CO_2$  and 1 to 1.69% in MgO with weight efficiencies ranging from 47.83 to 73.77% for the three sub-layers top, main and basal respectively. The microscopic observations made on these three types of ores showed the presence of the main minerals identified by XRD: Fluorapatite, Hydroxylapatite, carbonate, dolomite, calcite and quartz. The chemical analysis by ICP-MS has demonstrated the presence of fifteen trace elements distributed in 05 categories: transition metals: Transition metals: vanadium, chromium, copper, nickel, zinc; Rare earths: lanthanum, yttrium, cerium, neodymium, erbium; Alkaline earth metals: strontium; Alkaline: cesium; Actinide: uranium.

In fact, the various calcination tests applied to this type of ore have revealed a close relationship between the mineralogical phases, the particle size distribution and the evolution of the main constituents of control in the calcination as a function of the granulometric slices, temperature, time, washing and de-cleaving. The carbonate separation performance and the phosphate elements of this type of ore are expressed by the chemical composition of the enriched products, compared with that of the raw ores and those of the feeding calcination (0.100-0.315mm) and the best temperature of the calcination is from 1000°C to 10 min, with contents: 30.14 to 33.45% in  $P_2O_5$  and 0.20 to 0.27% in MgO and 1% in  $CO_2$  for the three sub-layers Upper, Main and Lower).

The flotation tests applied to the three types of Bled El-Hadba phosphate ores for the two types of reagents used (oleic acid and oleic potassium) confirmed their good performance (58 to 97 % by weight).

Phosphoric acid manufacturing tests carried out from a sulfuric acid attack on the merchant products studied have revealed that the best quality of the acid obtained is recorded by the 66/68TPL sample, with a recovery. 88.85 %  $P_2O_5$  and a density of 1.6 g /cm<sup>3</sup>. Particular attention was paid to the valorization of this mineral, with a view to its use for the manufacture of phosphoric acid with a minimum of penalizing elements, with a view to protecting the environment.

**Key words:** Phosphate, Characterization, Calcination, Flotation, Phosphoric acid, environment.

## Liste des abréviations et notations

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermique différentielle

BRGM : Bureau de recherches géologiques et minières

BPL: Bone phosphate of lime

DAP: Diammonium Phosphate

CERD : Centre D'étude et de Recherche Appliquée et de Développement

CPS : Couche phosphatée sommitale

CPP : Couche phosphatée principale

CPB : Couche phosphaté basale

DRX: Diffraction des Rayons X

DMT: Consulting GmbH group companies in Germany

EREM : Entreprise de Recherche Minière.

IR : La spectrométrie infrarouge,

FERPHOS : société Des Mines Des Phosphates

MAP: Monoammonium Phosphate.

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

Mt : Millions des tonnes

ORGM : Office National de Recherche Géologique et Minière

PNAD: Direct Application Phosphate Rock

TPL: Triphosphate of Lime

TSP: Triple Superphosphate

TSV: Turbo-séparateur ventilé

SSP: Superphosphate simple

SONAREM : Société nationale de recherches et d'exploitation des ressources minières

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PHOSPHATES

I. 1. ORIGINE DES PHOSPHATES NATURELS.....	3
I. 1. 1. Origine Ignée.....	3
I. 1. 2. Origine sédimentaire.....	4
I. 1. 3. Origine guano.....	4
I. 2. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PHOSPHATES NATURELS.....	6
I. 2. 1. Chimie des phosphates.....	6
I. 2. 2. Pétrographie des phosphates naturels.....	10
I. 2. 3. Morphologie des phosphates.....	11
I. 3. ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES NATURELS.....	11
I. 3. 1. Enrichissement par flottation.....	12
I. 3. 2. Enrichissement par calcination.....	14
I. 4. RESERVES ET PRODUCTION MONDIALES DES PHOSPHATES.....	16
I. 5. DOMAINES D'UTILISATION DES PHOSPHATES.....	17

## CHAPITRE II : APERÇU SUR LES PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

II. 1. HISTORIQUE .....	18
II. 2. GEOLOGIE REGIONALE.....	20
II. 3. STRATIGRAPHIE.....	22
II. 4. MINERALOGIE ET PETROGRAPHIE.....	24
II. 5. METHODES DE TRAITEMENT ET D'ENRICHISSEMENT.....	26
II. 5. 1. Préparation mécanique.....	26
II. 5. PROCEDES DE TRAITEMENT.....	28
II. 5. 1. Traitement par voie humide.....	28
II. 5. 2. Traitement par voie sèche.....	33
II. 6. PRESENTATION DES PHOSPHATES DE BLED EL-HADBA.....	36

II. 6. 1. Historique.....	36
II. 6. 2. Situation géologique.....	37
II. 6. 3. Situation stratigraphique.....	41
II. 6. 4. Caractéristiques chimiques et pétrographiques.....	45
II. 6. 5. Réserves de phosphates.....	47
I. 7. CONCLUSION.....	48

### **CHAPITRE III : PRÉPARATION ET CARACTERISATION DU PHOSPHATE DE BLED EL-HADBA**

III. 1. PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	49
III. 1. 1. Echantillonnage sur site.....	49
III. 1. 2. Préparation mécanique au laboratoire.....	50
III. 2. ETUDE DE LA CARACTERISATION.....	51
III. 2. 1. Analyses granulométriques.....	51
III. 2. 2. Analyses chimiques.....	55
III. 2. 2. 1. Eléments majeurs.....	58
III. 2. 2. 2. Eléments en traces.....	60
III. 2. 3. Analyses minéralogiques par DRX.....	63
III. 2. 4. Analyse par spectrométrie IR.....	67
III. 2. 5. Observations microscopiques.....	69
III. 3. CONCLUSION.....	80

### **CHAPITRE IV : TRAITEMENT ET ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES DE BLED EL-HADBA**

IV. 1. TRAITEMENT DES PHOSPHATES DE BLED EL-HADBA.....	83
IV. 1. 1. Traitement par calcination.....	83
IV. 1. 1. 1. Préparation mécanique.....	84
IV. 1. 1. 2. Influence de la température.....	86
IV. 1. 1. 3. Influence du temps de calcination.....	91
IV. 1. 1. 4. Influence de lavage.....	95
IV. 1. 1. 5. Analyses minéralogiques par DRX.....	97
IV. 1. 1. 6. Analyses thermiques (ATG-ATD).....	100
IV. 1. 1. 7. Observations microscopiques à la loupe binoculaire.....	103
IV. 1. 2. Traitement par flottation.....	107

IV. 1. 2. 1. Préparation mécanique des échantillons.....	107
IV. 1. 2. 2. Essais d'enrichissements par flottation.....	108
IV. 1. 2. 3. Analyses minéralogiques.....	111
IV. 2. CONCLUSION.....	113

## **CHAPITRE V : ESSAIS DE FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

V. 1. GENERALITES SUR LA FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.....	114
V. 1. 1. Voie thermique.....	115
V. 1. 2. Voie humide.....	116
V. 2. INFLUENCE DE DEGRE DE BROUYABILITE SUR LE PHOSPHATE DE BLED EL-HADBA.....	117
V. 2. 1. Préparation mécanique des échantillons et analyses chimiques.....	117
V. 2. 2. Analyse par diffraction des rayons x (DRX)	119
V. 3. PROCEDE DE FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.....	121
V. 3. 1. Préparation des échantillons pour la fabrication de l'acide phosphorique.....	122
V. 3. 2. Description de l'installation.....	122
V. 3. 3. Essais de fabrication de l'acide phosphorique.....	126
V. 3. 4. Phosphogypse.....	126
V. 4. CONCLUSION.....	128
CONCLUSION GENERALE.....	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	131

## Liste des figures

Figures	Pages
<b>Fig. 1.</b> Localisation des principaux types de gisements de phosphates dans le monde (Zapata et Roy, 2004) .....	5
<b>Fig. 2.</b> Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004).....	9
<b>Fig. 3.</b> Environnement des atomes de calcium des sites de type I dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004).....	9
<b>Fig. 4.</b> Environnement des atomes de calcium des sites de type II dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004).....	9
<b>Fig. 5.</b> Position des atomes de fluor dans la fluorapatite (D'après Bertholus et Defrancheschi, 2004).....	10
<b>Fig. 6.</b> Situation géographique et géologique des gisements de Djebel Onk (Dassamior, 2006).....	21
<b>Fig. 7.</b> Coupe stratigraphique schématique du Djebel Onk (d'après Ranchin, 1963)....	23
<b>Fig. 8.</b> Schéma technologique de la préparation mécanique.....	27
<b>Fig. 9.</b> Schéma technologique de la voie humide (Atelier débouillage 63/65TPL).....	29
<b>Fig. 10.</b> Schéma technologique de la calcination (Abouzeid, 2008).....	31
<b>Fig. 11.</b> Schéma technologique de l'atelier de dépoussiérage (0.1-1mm) (66/68TPL).	35
<b>Fig. 12.</b> Carte géologique du gisement de Bled El Hadba (ORGM, 2013-2014).....	39
<b>Fig. 13.</b> Coupes géologiques sérieées à travers le gisement de bled El Hadba (EREM, 1987).....	40
<b>Fig. 14.</b> Colonne lithologique du sondage SPH-21 (ORGM, 2012-2014).....	44
<b>Fig. 15.</b> L'homogénéisation du minerai de phosphate de Bled El-Hadba (FERPHOS).	50
<b>Fig. 16.</b> Contacte entre les trois sous couches du minerai de phosphate de Bled ElHadba.....	50
<b>Fig. 17.</b> Granulométrie par tamisage du phosphate brut de la couche sommitale.....	53
<b>Fig. 18.</b> Granulométrie par tamisage du phosphate brut de la couche principale.....	53
<b>Fig. 19.</b> Granulométrie par tamisage du phosphate brut de la couche basale.....	53
<b>Fig. 20.</b> Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut de la couche sommitale.....	54
<b>Fig. 21.</b> Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut de la couche principale.....	54
<b>Fig. 22.</b> Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut de la couche basale.....	54
<b>Fig. 23.</b> Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de la couche sommitale.....	57
<b>Fig. 24.</b> Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de la couche principale.....	57
<b>Fig. 25.</b> Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de la couche basale.....	57

<b>Fig. 26.</b> Teneurs des éléments majeurs dans les trois sous couches (sommitale, principale et basale).....	59
<b>Fig. 27.</b> Teneurs des éléments en traces dans les trois sous couches (sommitale, principale et basale).....	62
<b>Fig. 28.</b> Diffractogramme RX du phosphate brut de la couche sommitale.....	64
<b>Fig. 29.</b> Diffractogrammes RX des phosphates issus des fractions fines et grossières de la couche sommitale.....	64
<b>Fig. 30.</b> Diffractogramme RX du phosphate brut de la couche principale.....	65
<b>Fig. 31.</b> Diffractogrammes RX des phosphates des fractions fines et grossières de la couche principale.....	65
<b>Fig. 32.</b> Diffractogramme RX du phosphate brut de la couche basale.....	66
<b>Fig. 33.</b> Diffractogrammes RX des phosphates issus des fractions fines et grossières de la couche basale.....	66
<b>Fig. 34.</b> Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche sommitale.....	68
<b>Fig. 35.</b> Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche principale.....	68
<b>Fig. 36.</b> Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche basale.....	68
<b>Fig. 37.</b> Aspect microscopique en microscopie optique du minerai de phosphate couche sommitale.....	71
<b>Fig. 38.</b> Micrographies au MEB du phosphate brut de la couche sommitale.....	72
<b>Fig. 39.</b> Analyses EDX du minerai de phosphate brut de la couche sommitale.....	73
<b>Fig. 40.</b> Aspect microscopique en microscopie optique du minerai de phosphate couche principale.....	74
<b>Fig. 41.</b> Micrographies au MEB du phosphate brut de la couche principale.....	75
<b>Fig. 42.</b> Analyses EDX du minerai de phosphate brut de la couche principale.....	76
<b>Fig. 43.</b> Aspect microscopique en microscopie optique du minerai de phosphate couche basale.....	77
<b>Fig. 44.</b> Micrographies au MEB du phosphate brut de la couche basale.....	78
<b>Fig. 45.</b> Analyses EDX du minerai de phosphate brut de la couche basale.....	79
<b>Fig. 46.</b> Schéma proposé d'enrichissement par calcination du minerai des phosphates de Bled El-Hadba.....	85
<b>Fig. 47.</b> Variation des teneurs en $P_2O_5$ en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.315-1mm.....	88
<b>Fig. 48.</b> Variation des teneurs en $P_2O_5$ en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.100-0.315mm.....	88
<b>Fig. 49.</b> Variation des teneurs en $CO_2$ en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.315-1.00mm.....	89
<b>Fig. 50.</b> Variation des teneurs en $CO_2$ en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.100-0.315mm.....	89
<b>Fig. 51.</b> Variation des teneurs en $MgO$ en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.315-	

1.00mm.....	90
<b>Fig. 52.</b> Variation des teneurs en MgO en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.100-0.315mm.....	90
<b>Fig. 53.</b> Variation des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche sommitale (Classe 0.100-0.315mm).....	92
<b>Fig. 54.</b> Variation des teneurs en CO <sub>2</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche sommitale (Classe 0.100-0.315mm).....	92
<b>Fig. 55.</b> Variation des teneurs en MgO en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche sommitale (Classe 0.100-0.315mm).....	92
<b>Fig. 56.</b> Variation des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche principale (Classe 0.100-0.315mm).....	93
<b>Fig. 57.</b> Variation des teneurs en CO <sub>2</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche principale (Classe 0.100-0.315mm).....	93
<b>Fig. 58.</b> Variation des teneurs en MgO en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche principale (Classe 0.100-0.315mm).....	93
<b>Fig. 59.</b> Variation des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche basale (Classe 0.100-0.315mm).....	94
<b>Fig. 60.</b> Variation des teneurs en CO <sub>2</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche basale (Classe 0.100-0.315mm).....	94
<b>Fig. 61.</b> Variation des teneurs en MgO en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche basale (Classe 0.100-0.315mm).....	94
<b>Fig. 62.</b> Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à température 1000°C du minerai de la couche sommitale.....	98
<b>Fig. 63.</b> Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à température 1000°C du minerai de la couche basale principale.....	98
<b>Fig. 64.</b> Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à température 1000°C du minerai de la couche basale.....	98
<b>Fig. 65.</b> Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à différentes températures du minerai de la couche sommitale.....	99
<b>Fig. 66.</b> Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à différentes températures du minerai de la couche principale.....	99
<b>Fig. 67.</b> Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à différentes températures du minerai de la couche basale.....	100
<b>Fig. 68.</b> Thermogrammes (TG, DTG et DTA) de l'échantillon brut de la couche sommitale.....	102
<b>Fig. 69.</b> Thermogrammes (TG, DTG et DTA) de l'échantillon brut de la couche principale.....	102
<b>Fig. 70.</b> Thermogrammes (TG, DTG et DTA) de l'échantillon brut de la couche basale.....	102
<b>Fig. 71.</b> Morphoscopie de la fraction granulométrique 0.100-0.315mm du phosphate de la couche sommitale.....	104
<b>Fig. 72.</b> Morphoscopie de la fraction granulométrique 0.100-0.315mm du phosphate de la couche principale.....	105

<b>Fig. 73.</b> Morphoscopie de la fraction granulométrique 0.100-0.315mm du phosphate de la couche basale.....	106
<b>Fig. 74.</b> Schéma d'enrichissement proposé pour nos essais de flottation.....	109
<b>Fig. 75.</b> Diffractogrammes RX des flottants et coulants issus de la couche sommitale.	111
<b>Fig. 76.</b> Diffractogrammes RX des flottants et coulants issus de la couche principale.	111
<b>Fig. 77.</b> Diffractogrammes RX des flottants et coulants issus de la couche basale.....	112
<b>Fig. 78.</b> Procédé dihydrate (Rhône-Poulenc) (Michel, 1985).....	117
<b>Fig. 79.</b> Rendements pondéraux en fonction des classes granulométriques du minerai de Bled El Hadba (couches sommitale, principale et basale).....	118
<b>Fig. 80.</b> Teneures en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) des classes granulométriques du minerai de Bled El Hadba (couches sommitale, principale et basale).....	119
<b>Fig. 81.</b> Diffractogrammes RX de phosphate brut et broyé de la couche sommitale.....	120
<b>Fig. 82.</b> Diffractogrammes RX de phosphate brut et broyé de la couche principale.....	120
<b>Fig. 83.</b> Diffractogrammes RX de phosphate brut et broyé de la couche basale.....	120
<b>Fig. 84.</b> Pilote de la fabrication de l'acide phosphorique (CERAD, FERPHOS).....	124
<b>Fig. 85.</b> Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide (CERAD, FERPHOS).....	124
<b>Fig. 86.</b> Filtration de bouillie par une pompe sous vide (FERPHOS).....	125
<b>Fig. 87.</b> Le phosphogypse séché (a) et l'acide phosphorique concentré (b).....	125

## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau. 1:</b> Exemples de substitutions des structures apatitiques (Banu, 2005).....	7
<b>Tableau. 2 :</b> Classification des phosphates (Yuaming et al, 2002).....	11
<b>Tableau. 3 :</b> Production et réserves mondiales des phosphates naturels en 2016 (Stephen, 2017).....	16
<b>Tableau. 4:</b> Récapitulatif des réserves du gisement par catégorie (ORGM, 2012-2014).....	48
<b>Tableau. 5 :</b> Granulométrie par tamisage du phosphate issu de la couche sommitale...	51
<b>Tableau. 6 :</b> Granulométrie par tamisage du phosphate issu de la couche principale....	52
<b>Tableau. 7 :</b> Granulométrie par tamisage du phosphate issu de la couche basale.....	52
<b>Tableau. 8:</b> Analyses chimiques par classes granulométriques de la couche sommitale.....	55
<b>Tableau. 9:</b> Analyses chimiques par classes granulométriques de la couche principale.....	55
<b>Tableau. 10:</b> Analyses chimiques par classes granulométriques de la couche basale....	56
<b>Tableau. 11 :</b> Analyses chimiques des éléments majeurs des minerais phosphatés bruts des trois sous couches (sommitale, principale et basale).....	59
<b>Tableau. 12 :</b> Analyses chimiques des éléments en traces dans les minerais bruts des trois sous couches étudiées (sommitale, principale et basale).....	62
<b>Tableau. 13 :</b> Identification des bandes dans le spectre IR pour le phosphate de la couche sommitale.....	67
<b>Tableau. 14 :</b> Identification des bandes dans le spectre IR pour le phosphate de la couche principale.....	67
<b>Tableau. 15 :</b> Identification des bandes dans le spectre IR pour le phosphate de la couche basale.....	67
<b>Tableau. 16:</b> Evolution des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO et CO <sub>2</sub> en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 200 °C).....	86
<b>Tableau. 17:</b> Evolution des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO et CO <sub>2</sub> en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 400 °C).....	86
<b>Tableau. 18:</b> Evolution des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO et CO <sub>2</sub> en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 600 °C).....	87
<b>Tableau. 19:</b> Evolution des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO et CO <sub>2</sub> en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 800 °C).....	87
<b>Tableau. 20:</b> Evolution des teneurs en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO et CO <sub>2</sub> en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 1000 °C).....	87
<b>Tableau. 21:</b> Analyses chimiques de la classe granulométrique 0.100-0.315mm du minerai de phosphate après lavage issu de la couche sommitale.....	95
<b>Tableau. 22:</b> Analyses chimiques de la classe granulométrique 0.100-0.315mm du minerai de phosphate après lavage issu de la couche principale.....	95
<b>Tableau. 23:</b> Analyses chimiques de la classe granulométrique 0.100-0.315mm du minerai de phosphate après lavage issu de la couche basale.....	95

<b>Tableau. 24:</b> Analyses chimiques du minerai de phosphate lavé et calciné (1000C°) pour la couche sommitale (classe 0.100-0.315 mm).....	96
<b>Tableau. 25:</b> Analyses chimiques du minerai de phosphate lavé et calciné (1000C°) pour la couche principale (classe 0.100-0.315 mm).....	96
<b>Tableau. 26:</b> Analyses chimiques du minerai de phosphate lavé et calciné (1000C°) pour la couche basale (classe 0.100-0.315 mm).....	96
<b>Tableau. 27 :</b> Répartition granulométrique par tamisage humide et analyses chimiques en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> des minerais des trois couches de phosphate (sommitale, principale et basale).....	108
<b>Tableau. 28 :</b> Types de réactifs de flottation utilisés.....	108
<b>Tableau. 29 :</b> Répartition granulométrique par tamisage humide des minerais des trois couches de phosphate (sommitale, principale et basale).....	118
<b>Tableau. 30 :</b> Analyses chimiques en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) par classes granulométriques des minerais issus des trois couches de phosphate (sommitale, principale et basale).....	118
<b>Tableau. 31 :</b> Analyses chimiques des éléments majeurs des cinq échantillons préparés pour la fabrication de l'acide phosphorique.....	122
<b>Tableau. 32 :</b> Analyses de récupération de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dans l'acide phosphorique.....	126
<b>Tableau. 33 :</b> Analyses chimiques de phosphogypse de l'échantillon 66/68 TPL.....	127
<b>Tableau 34 :</b> Composition chimique du phosphogypse tunisien.....	127

## INTRODUCTION GENERALE

La recherche actuelle dans le domaine de la minéralurgie des phosphates a pour but de trouver des procédés d'enrichissement fiables et efficaces au stade industriel, en vue d'une exploitation rationnelle de ce matériau. Ainsi, la connaissance intime des composants de ces minerais est nécessaire pour orienter le choix de traitement, d'exploitation et de valorisation. Le développement des méthodes expérimentales à l'échelle laboratoire, pilote et industrielle permet de réaliser de nombreuses expériences venant en appui des travaux théoriques sur l'enrichissement du minerai de phosphate.

L'Algérie, avec les gisements de Djebel Onk dispose de réserves importantes en phosphates estimées à plus de deux milliards de tonnes. Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Ils sont utilisés principalement dans les domaines : engrais, métallurgie, textile, détergents, pharmacie, chimie et autres. Ainsi un intérêt particulier est porté à leur exploitation et à leur valorisation.

La région de Djebel Onk renferme une série de gisement dont, ce lui de Bled El-Hadba qui fait l'objet de notre travail. Ce gisement situé près de la frontière Algéro-Tunisienne, est un nouveau gisement de phosphate possède des réserves très importants estimées à plus de huit cent millions de tonnes avec une teneur moyenne en  $\text{P}_2\text{O}_5$  faible ce qui représente un atout pour la société "FERPHOS". Pour répondre à sa stratégie de développement et pour augmenter les capacités de production. Produire et alimenter l'usine de transformation du minerai de phosphate en acide phosphorique prévue à Oued Keberit (Souk Ahras).

La caractérisation préalable de ce matériau "phosphate" nous permettra de définir les mailles de libération des éléments de phosphate et ceux de la gangue, d'identifier les compositions chimiques et minéralogiques des éléments majeurs et mineurs existant ainsi que ses caractéristiques texturales, thermiques et physico-chimiques.

Ainsi, en fonction de toute ces caractéristiques, différents traitements granulométriques, physiques, thermiques et physico-chimiques sont réalisés dans le but d'élaborer un organigramme ou une chaîne d'exploitation et de valorisation les plus appropriés.

L'objectif de cette étude est d'identifier qualitativement et quantitativement les compositions chimiques et minéralogiques des éléments majeurs et traces en fonction des fractions granulométriques, par sous couches de phosphates de façon à orienter et proposer un schéma de traitement le plus approprié. L'étude devrait permettre une nouvelle approche sur les plans économique et environnemental.

On s'est intéressés particulièrement à la valorisation de ce minerai, en vue de son utilisation pour la fabrication de l'acide phosphorique et la mise au point d'une technologie efficace et rentable pour la production d'un/ou plusieurs types de concentrés avec un minimum d'éléments pénalisants.

L'acide phosphorique est l'un des produits de base de plusieurs utilisations industrielles comme la fabrication des engrais, l'industrie pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, peintures, textile, papeterie, métallique, eaux et autres. Les voies de fabrication de cet acide sont nombreuses, on cite particulièrement les procédés par voie humide et par voie thermique. Dans le cadre de notre travail, nous visons à l'utiliser dans l'industrie des engrais. Ainsi, le traitement préalable de la matière première « phosphate » est nécessaire en vue de répondre aux exigences de la qualité de ce produit d'une part et contribuer à la protection de l'environnement de la matière de rejets.

Le présent manuscrit est constitué de cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les phosphates naturels : en particulier ceux de Djebel Onk, généralités, domaines d'utilisations, réserves et productions, propriétés pétrographique, minéralogique, physico-chimiques, des cadre géographique et géologique.
- Le deuxième chapitre est porté sur la présentation des gisements de phosphate de Djebel Onk : données structurales, stratigraphiques, minéralogiques, réserves exploitables, ainsi que le mode de traitement et de valorisation.
- Le troisième chapitre est dédié à la préparation et caractérisations du minerai de phosphate de Bled El-Hadba. Préparation mécanique (concassage, homogénéisation, quartage, tamisage et broyage) ainsi que les analyses quantitatives et qualitatives pour différentes techniques (DRX, FX, ATG-ATD-DSC, IR, MEB, ...).
- Le quatrième chapitre a porté le traitement et l'enrichissement des phosphates de Bled El-Hadba par les méthodes de calcination et flottation.
- Le chapitre cinquième est consacré à l'étude de broyabilité sur les concentrés obtenus et les tests de fabrication de l'acide phosphorique.

# *CHAPITRE I*

## *Généralités sur les phosphates*

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PHOSPHATES

Le Phosphate naturel est un terme général qui décrit les assemblages minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphatés. Ce terme se rapporte aussi bien aux minerais phosphatés non enrichis qu'aux produits concentrés.

Les gisements sédimentaires représentent environ 80 à 90 pour cent de la production mondiale (Guillemot J., 1986). Les gisements qui représentent la majeure partie de la production mondiale de phosphate naturel sont situés au Maroc, aux Etats-Unis et en Chine. La plupart des gisements sédimentaires contiennent de la fluoroapatite carbonatée appelée francolite. Les francolites ayant une importante substitution carbonatée avec le phosphate sont les plus fortement réactives et sont les plus appropriées pour une application directe comme engrais ou amendement (McConnell, 1938).

Les gisements ignés (10 à 20 pour cent de la production mondiale) sont exploités principalement par : la Russie, le Canada, l'Afrique du Sud, le Brésil, la Finlande et le Zimbabwe. Ces gisements contiennent généralement des variétés de fluoroapatite qui sont relativement peu réactives et donc moins appropriées pour l'application directe.

Le phosphate est le composant de ces roches ayant un intérêt agronomique très important. Plus le contenu en phosphate ( $P_2O_5$ ) sous forme d'apatite est élevé, plus le potentiel économique du minerai est grand. Les facteurs qui sont importants dans la conversion chimique des phosphates en engrais (carbonates libres, fer, aluminium, magnésium et chlorure) ne sont souvent pas importants quand la roche doit être employée en application directe (McClellan et Gremillion, 1980; Van Kauwenbergh et Hellums, 1995).

Environ 80 pour cent de la production mondiale des phosphates proviennent des dépôts d'origine sédimentaire marine, 17 pour cent sont dérivés des roches magmatiques et de leurs produits de lessivage, et le reste vient de dépôts sédimentaires résiduels et de guano. Les ressources en phosphate en l'Afrique sont considérables en termes de quantité et de diversité, mais elles ne sont pas suffisamment exploitées (McClellan et Notholt, 1986, Baudet et al., 1986).

### I. 1. ORIGINE DES PHOSPHATES NATURELS

Les phosphates se répartissent en trois types selon leurs origines géologiques (Fig. 1): ignée, sédimentaire et guano.

#### I. 1. 1. Origine Ignee

Ces gisements, associés à des contextes à carbonatites, à roche alcalines telles que les syénites néphéliniques ou encore à des pyroxénites ou des pegmatites, sont assez largement distribuées en Afrique du Nord, en Amérique du Sud (Brésil), en Afrique du Sud et en Afrique orientale, en Inde et en Russie. Les plus importants sont ceux de la péninsule de KOLA (URSS) où l'apatite est associée à des syénites néphéliniques, et de PALABORA en Afrique du Sud (Tranvaal) où l'apatite est associée à un contexte à carbonatite et pyroxénite à

serpentite. Les réserves de cette dernière sont évaluées à 1.4 milliards de tonnes de concentration 35.7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, celle des gisements de KOLA paraissent être du même ordre de grandeur (Slansky, 1975).

### **I. 1. 2. Origine sédimentaire**

Les phosphates sédimentaires sont composés principalement d'apatites, présentant une substitution isomorphe étendue dans le réseau cristallin. Ainsi, ils présentent une grande variation dans leur composition chimique et montrent en conséquence un large éventail de propriétés. Dans les dépôts sédimentaires, les principaux minéraux phosphatés sont des francolites (fluoroapatites microcristallines carbonatées), qui sont en association avec une grande variété de minéraux accessoires et d'impuretés (McClellan et Van Kauwenbergh, 1990).

Les roches sédimentaires sont formées par l'érosion, le transport puis le dépôt des minéraux en surface à faibles profondeurs sous de faibles températures et pression de la terre à partir de l'eau, de vent et de la glace (Bonnet C, 2011). Le plus important dépôt est en milieu aquatique dans les bassins sédimentaires (Holtan, et al., 1988).

Les phosphates sédimentaires qui ont été déposés progressivement au cours des temps géologiques et qui sont faiblement consolidés, contiennent des particules microcristallines avec de grandes surfaces spécifiques et varient considérablement en termes de composition chimique et de réactivité. Ces dépôts représentent 80 pour cent de toutes les réserves du monde (Guillemot J., 1986). Ils s'étendent du nord à l'ouest et au centre de l'Afrique et sont parmi les plus appropriés pour l'application directe en agriculture (IAEA, 2002).

D'après le BRGM 1975, les gisements sédimentaires ont une répartition stratigraphique et géographique très variée. Les principales régions productrices du monde sont, d'après les éléments statistiques de 1973 : Les Etats Unis (37 Mt environ) avec surtout les gisements de Floride, de Caroline du Nord et du Sud (Miocène et Pliocène) et des montagnes rocheuses (Permien) ; l'Afrique du Nord avec plus de 20 Mt dont 16 pour le Maroc avec ses niveaux phosphatés de l'Eocène inférieure ; la Russie (6 à 7 Mt) avec de nombreux gisements répartis surtout entre le Précambrien, le Cambrien, l'Ordovicien, le Jurassique supérieur et le crétacé, l'Afrique occidentale avec des gisements de l'Eocène moyen du Sénégal et du Togo, le Proche Orient (2 Mt) avec ses gisements du Crétacé supérieure de Jordanie, l'Israël et la Syrie. Signalons encore de grands gisements du Sahara Espagnol (Eocène inférieure) aux réserves supérieures à 1.5 milliard de tonnes de minerai de très bonne qualité dont la production doit atteindre très rapidement une dizaine de millions de t/an, ainsi que ceux du Miocène du Pérou (Sechura) et du Cambrien d'Australie (Slansky, 1975).

### **I. 1. 3. Origine guano**

Ces gisements qui sont issus de la réaction de déjections d'oiseaux et, dans certains cas, de chauve-souris sur les roches réceptrices, ont une importance économique loin d'être négligeable. L'île Christmas présente ainsi des réserves supérieures à 200 Mt de minerai

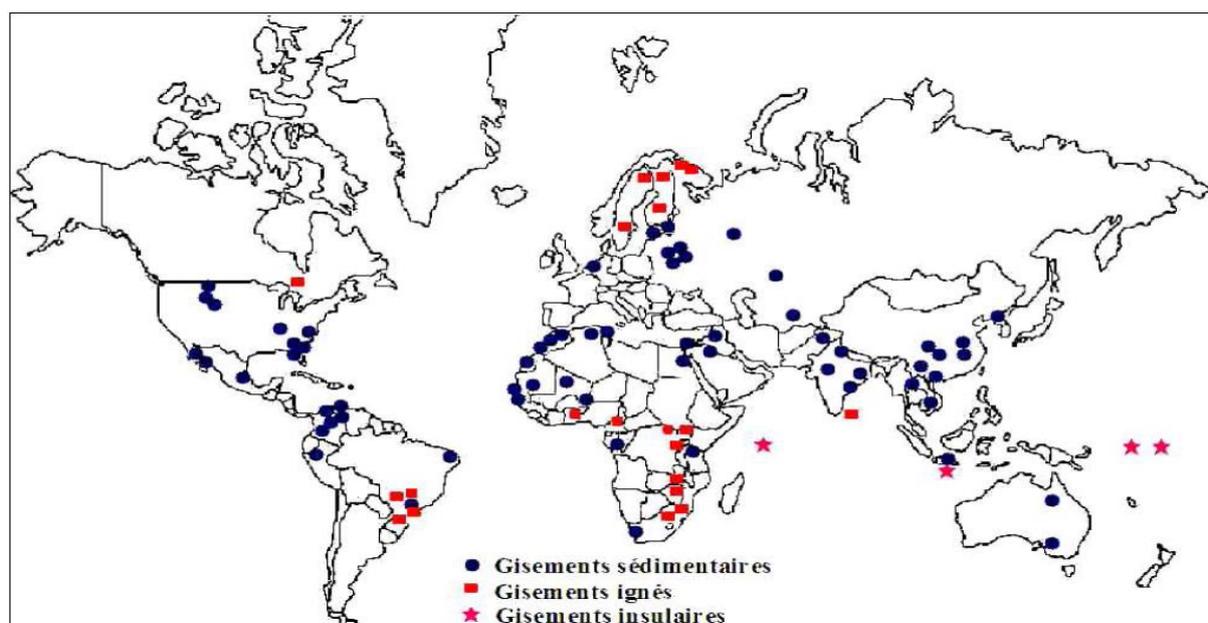
titrant 50 à 80TPL (21.8 à 36.6%  $P_2O_5$ ). La production de L'île Christmas a atteint en 1973, 1.493 Mt de minerai à haute teneur, celle de L'île Nauru 2.323 Mt. Les autres îles du Pacifique totalisent 742000 tonnes.

Les gisements issus du guano n'ont actuellement d'intérêt que dans la mesure où la roche réceptrice est calcaire. Dans les autres cas les minéraux formés sont des phosphates de fer ou d'alumine peu exploitables actuellement (Slansky, 1980). Ils se trouvent en Namibie et en Madagascar (Truong et al., 1982). Ces dépôts se sont formés récemment sur des soubassements coralliens; et présentent des particules très tendres et pratiquement équivalents au phosphate hydrosoluble. Ce type de gisement produit environ 2 à 3% de phosphates naturels (Cogel et al., 2006). Sous l'influence des pluies acides, l'acide phosphorique des excréments d'oiseaux attaque les calcaires et forme des dépôts de phosphate de calcium. Les réserves de ce type sont presque épuisées ou ne sont pas exploitées pour des raisons environnementales (Guillemot .1986).

Il y a aussi un autre type de gisement «sous-marins » ou les nodules phosphatés sont assez largement distribués au fond des mers actuelles, essentiellement sur le plateau continental. Les accumulations principales se situent le long des cotes occidentales des continents africain (Afrique du Sud, Maroc...), américain (Californie, Chili...) et également au large du Brésil. Les réserves ont été évaluées grossièrement à 30000 Mt. de minerai à teneur commerciale de l'ordre de 30%  $P_2O_5$ .

Le phosphate est une appellation commerciale pour environ 300 phosphates de différentes qualités dans le monde (Hammond et Day, 1992).

La figure 1 présente la répartition des gisements de phosphates dans le monde selon les statistiques établies par Zapata et Roy en 2004:



**Fig. 1.** Localisation des principaux types de gisements de phosphates dans le monde (Zapata et Roy, 2004).

## I. 2. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PHOSPHATES NATURELS

Les caractéristiques minéralogiques, chimiques et texturales des minerais phosphatés déterminent: leur adéquation à différents types de processus d'enrichissement, leur adaptabilité au produit chimique et leur adéquation à l'usage en tant que phosphate naturel pour une application directe (PNAD: Direct Application Phosphate Rock). Les facteurs les plus importants dans l'évaluation pour une application directe sont: la composition chimique, l'adaptation à l'enrichissement, et la réactivité de l'apatite. Une matrice complète de caractérisation basée sur l'intégration de toutes les données obtenues par diverses méthodes analytiques met en évidence le potentiel d'enrichissement et les meilleures utilisations probables pour un phosphate soit dans la production d'engrais soluble, soit comme engrais en application directe (Zapata et Roy, 2004).

Il y a diverses méthodes pour évaluer les phosphates en vue d'une application directe. La première approche utilise des tests empiriques de solubilité des phosphates dans différentes solutions d'extraction. Les solutions les plus communes sont le citrate d'ammonium neutre, l'acide citrique à 2 % et l'acide formique à 2 % (Baude, 1980).

Les apatites et autres phosphates de calcium ont un intérêt considérable pour les biologistes, les minéralogistes ainsi que pour les industriels de la chimie. Les raisons principales sont d'une part, les apatites constituent les composants des dents et des os des êtres vivants et les phosphates de calcium acides sont impliqués dans les processus de calcification pathologique ou de fossilisation. D'autre part, au niveau industriel, les apatites et autres phosphates de calcium commencent à être utilisés comme matériaux biocompatibles pour les os de synthèse ou le surfacage de prothèses osseuses alors qu'ils sont déjà largement exploités pour la production d'engrais ou même comme source de phosphore dans les tubes luminescents (Bertolus et Defranceschi, 2004).

Toutes ces utilisations sont la conséquence de deux propriétés physicochimiques remarquables de cette famille de composés : leur faible solubilité et leur aptitude à accepter dans leur formule une grande partie des éléments de la classification périodique.

### I. 2. 1. Chimie des phosphates

La teneur en phosphate de calcium dans les roches phosphatées est exprimée par l'une des unités suivantes: BPL (bone phosphate of lime), TPL (triphosphate of lime),  $P_2O_5$  (pentoxyde de phosphore), P (phosphore). La relation entre ces derniers (Abouzeid, 2007) est:

$$80\% \text{ (BPL)} = 80\% \text{ (TPL)} = 36.6\% \text{ (P}_2\text{O}_5\text{)} = 16\% \text{ (P)}$$

Sur le plan géochimique, on rencontre les constituants majeurs :  $P_2O_5$ , MgO, CaO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , etc..... Ces éléments sont associés aux principales phases minéralogiques telles que : apatite, argiles, carbonates, silice, ...etc. (Chabou Mostefai, 1987 et Larouci, 1988). De même, une gamme d'éléments en traces qui se concentre dans les phases argileuses et phosphatées à savoir :

- Ba, Cr, Cs, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sc, Sr, V, Zn et Zr (dans les argiles) ;
- Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb et Sr (dans les apatites).

Les apatites sont de formulation générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  (Bechade, 2008). Cette formule est stoechiométrique et les différents sites Me,  $XO_4$  et Y de la structure sont totalement remplis. Me représente, le plus souvent, un cation divalent,  $XO_4$  un anion moléculaire trivalent, et Y un anion monovalent.

L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite  $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$  (McClellan et Lehr, 1969 ; McClellan, 1980 et McClellan et Van Kauwenbergh, 1990). Les phosphates des dépôts sédimentaires sont cryptocristallins (Slansky, 1980). Les minéraux correspondants sont également voisins de la fluorapatite. En effet, la structure apatite étant relativement «souple», elle peut accepter de nombreux ions en substitution sur les trois sites. Le tableau 1 permet d'illustrer une partie des différentes substitutions envisageables. Il existe deux types de substitutions possibles (Chairat, 2005) :

- Les substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes sur les trois sites Me,  $XO_4$  et Y de la structure apatite. Ces apatites restent stoechiométriques et seule une légère déformation de la maille est observée.

- Les substitutions par des ions de charges et de tailles différentes qui nécessitent une compensation de charge pour assurer l'électroneutralité de la maille cristalline. Ces échanges d'ions se font de deux manières:

- couplée en assurant la stoechiométrie du matériau (Tab. 1):  $(Ca^{2+}, PO_4^{3-}) - (Ln^{3+}, SiO_4^{4-})$  ;
- création de lacunes amenant à des formulations d'apatites dites non stoechiométriques.

Cette variation de la stoechiométrie engendre une variation des propriétés physico-chimiques du matériau. C'est, par exemple, le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique lorsqu'elle est substituée par des groupements carbonate  $(Ca_{10-x} \cdot X (PO_4)_{6-x} (CO_3)_x (OH)_{2-x} \cdot x)$ , (où  $\square$  représente une lacune).

**Tableau. 1:** Exemples de substitutions des structures apatitiques (Banu, 2005).

Me <sup>2+</sup>			XO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			Y <sup>-</sup>		
Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	OH <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	$\square$
Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	$\square$	CrO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Eu <sup>3+</sup>						

La substitution la plus marquée dans les apatites sédimentaires est celle de  $PO_4^{3-}$  par  $CO_3^{2-}$ . L'introduction d'ion F<sup>-</sup> supplémentaire contribue à préserver la neutralité électrique du cristal (Slansky, 1980). Le minéral le plus fréquent est ainsi la carbonate-fluorapatite ou francolite, dont la formule structurale simplifiée est :  $Ca_{10} [(PO_4)_{6-x} (CO_3F)_x] F_2$  et qui cristallise dans le système hexagonal. L'importance possible des substitutions par Na, Mg et

OH conduit Lehr et al (1967) a proposer, pour les apatites sédimentaires, la formule structurale générale suivante : **(Ca, Na, Mg)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(F,OH)**.

Les apatites sont des composés de formule stœchiométrique suivante:

- **Fluorapatite** (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>): Principalement dans les roches ignées et les environnements métamorphiques, par exemple, les carbonatites et mica-pyroxénites.
- **Hydroxyapatite** (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>): Se trouve également dans les roches ignées et métamorphiques et les dépôts biogéniques.
- **Hydroxyapatite carbonaté** (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>): Se trouve principalement dans les îles et les cavernes.
- **Francolite** (Ca<sub>10-x-y</sub>Na<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-z</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>z</sub>F<sub>0,4z</sub>F<sub>2</sub>): La plupart des gisements sédimentaires contiennent des variétés de fluorapatite carbonatée qui sont regroupées sous le nom collectif de francolite (McConnell, 1938).

La plupart des minéraux des phosphates sédimentaires font partie de la famille des apatites qui cristallisent dans le système hexagonal, dont la maille élémentaire est un prisme droit à base d'hexagone et appartiennent au groupe d'espace P63/m (Montel et al., 1980). Les tétraèdres XO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>) définissent le squelette de la structure apatitique. En effet, à l'inverse des sites Me (Ca) ou Y (F), aucune lacune n'a été observée sur les sites XO<sub>4</sub> (Lacout, 1983).

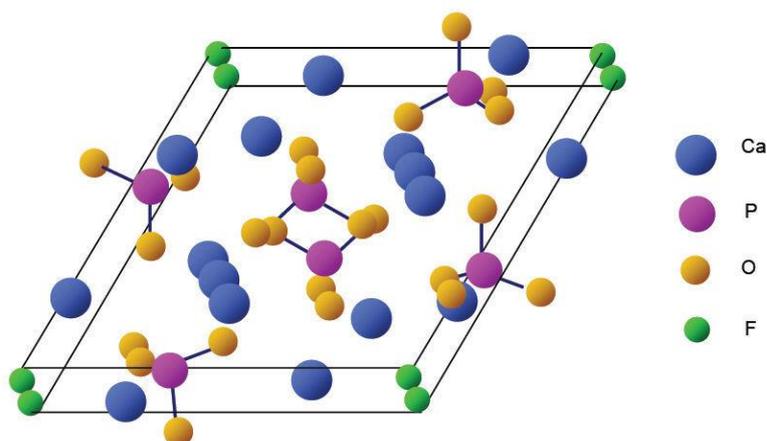
La fluoroapatite de formule Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, de paramètres cristallographiques a = 9,375 Å et c = 6,875 Å, est souvent prise comme référence (Elliott, 1994). La projection de la structure de la fluoroapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> sur le plan (001) est représentée par la figure 2.

L'arrangement quasi compact des groupements XO<sub>4</sub><sup>-3</sup> fait apparaître deux types de tunnels au sein de la maille cristalline :

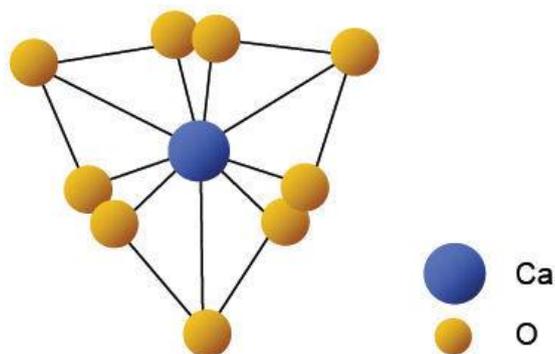
- Le premier, dit de type I, est occupé par quatre cations Me notés Me(I); son diamètre est de 2,5 Å dans le cas de la fluorapatite. Ces Me(I) sont situés sur un axe ternaire de la structure et présentent une symétrie de site C<sub>3</sub>. Chaque cation est lui-même entouré de neuf atomes d'oxygène (Fig. 3).
- Le second tunnel (notés II), de diamètre compris entre 3 et 4,5 Å dans le cas de la fluorapatite, accueille le complément des cations, soit six cations Me(II) dont les sites ont une symétrie Cs. Les cations Me(II) sont situés en périphérie du tunnel et sont organisés sous la forme de triangles équilatéraux décalés de 60° et placés aux côtes ¼ et ¾ suivant l'axe de symétrie 6 hélicoïdal (axe c de la maille hexagonale). Leur coordinence est égale à 7 : ils sont entourés de six atomes d'oxygène et d'un atome de fluor (Fig. 4). Le diamètre du tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise divers échanges (Samec, 1965 et Wright, 1969).

En fonction de leur nature, les anions Y<sup>-</sup> occupent des positions diverses le long de l'axe formé par les Me(II). Ils bénéficient d'une grande mobilité. Une représentation de ce tunnel est donnée dans le cas de la fluorapatite (Fig. 4).

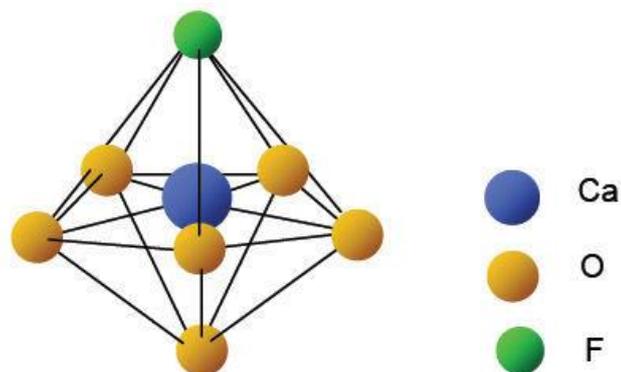
Les paramètres de maille rapportés dans la littérature sont assez variables, mais les plus précis conduisent à  $a=9,3684 \text{ \AA}$  et  $c=6,8841 \text{ \AA}$ , donnant un volume de maille  $V=523,25 \text{ \AA}^3$ , ce qui correspond à une densité calculée de 3,201, en bon accord avec la densité mesurée ( $d=3,15$ ).



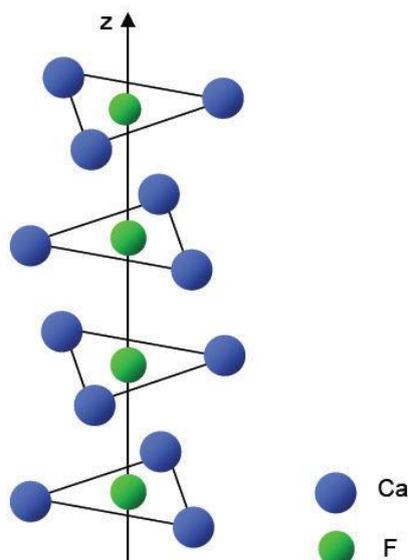
**Fig. 2.** Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004).



**Fig. 3.** Environnement des atomes de calcium des sites de type I dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004).



**Fig. 4.** Environnement des atomes de calcium des sites de type II dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004).



**Fig. 5.** Position des atomes de fluor dans la fluorapatite (D'après Bertholus et Defrancheschi, 2004).

### I. 2. 2. Pétrographie des phosphates naturels

Les phosphates sont des roches exogènes contenant une quantité plus ou moins élevée en  $P_2O_5$ . Selon la classification minéralogique internationale de 1974, il y a deux familles de phosphates. La première liée à l'apatite dite "phosphatite", qui se classe selon la présence et la taille des éléments figurés. La deuxième famille des roches est dite "phosphorites" qui se classe suivant le type de minéral, la texture, la structure, la nature de l'exogangue et surtout par sa richesse en  $P_2O_5$  qui doit être supérieure à 18 %.

Les termes « phosphorite » et « phosphatite » sont utilisés avec les significations suivantes (Slansky, 1980):

- **Phosphorite** : C'est une roche sédimentaire composée en majorité, de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de Ca, Al et de Fe.

- **Phosphatite**: C'est une roche sédimentaire composée en majorité des minéraux de la série de l'apatite.

L'utilisation de « phosphorite » comme terme le plus général pour les roches à phase phosphatée prépondérante. Le terme « phosphatite » est d'utilisation moins courante. Lorsqu'une roche sédimentaire contient 50 % de minéraux phosphatés, sa teneur en  $P_2O_5$  dépend de la nature des minéraux phosphatés présents (Slansky, 1980).

Dans une phosphorite ou phosphatite, la phase non phosphatée est appelée traditionnellement (Visse, 1953) « endogangue » lorsqu'elle est située à l'intérieur des grains, nodules ou éléments figurés phosphatés, et « exogangue » lorsqu'elle est à l'extérieur.

### I. 2. 3. Morphologie des phosphates

Pour nommer les phosphates, on prend en considération la taille et la forme des grains, en attribuant un préfixe caractéristique de leur forme et origine (intra, oo, pel, bio) qui dérivent des mots suivants : intraclaste, oolithe, bioclaste, pellet,...; plus un suffixe identifiant le composé secondaire de la roche et sa taille (rudite, arénite, ...) (Dassamiour, 2012, Yuaming et al, 2002). Le tableau 2 illustre une classification des phosphates (Yuaming et al, 2002):

**Tableau. 2 :** Classification des phosphates (Yuaming et al, 2002)

	1 <sup>er</sup> Préfix	3 <sup>ème</sup> Préfixe	Substantif	Précisions éventuelles	Exogangue
> 10% éléments figurés	Bio	Phospha	Rudite (0>2 µm)	Bioclastique	✓ Argileuse ✓ Marneuse ✓ Calciteuse ✓ Dolomitique ✓ Silicifié, etc.
	Intra		Arénite (2>0>63 µm)	Oolithique	
	Pel		Lutite (0>63 µm)	Coprolithique	
< 10 %	Pel ; Bio	Microphosphatite (<10 µm) ;		Bioclastes	
				Coprolithes Intraclastes	

### I. 3. ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES NATURELS

Pour que les minerais de phosphates soient aptes à une utilisation dans l'industrie des engrais et pour la production d'acide phosphorique, un traitement doit être appliqué. Ce, dernier, a pour but de les enrichir en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et d'éliminer la gangue et certains éléments nuisibles tels que les carbonates, les métaux lourds et les matières organiques (Dassamiour, 2012). Les minerais de phosphates sont rarement suffisamment réactifs pour être utilisés en application directe sur les sols (Hamoudi, 2010 et Bonnet, 2011). Le terme "traitement ou enrichissement de minerai" recouvre plusieurs opérations simples ou complexes que peut subir le minerai de phosphate pour devenir un produit commercial et utilisable dans les secteurs appropriés (Hamoudi, 2010). Le procédé d'enrichissement choisit doit être le moins onéreux possible, il a pour objectif de concentrer les éléments phosphatés et de libérer les constituants minéraux puis séparer au maximum les impuretés libres par un traitement physique soit par voie sèche (attrition et classification granulométrique) ou par voie humide (minerai argileux : débouage et classification granulométrique). En outre, une étape de flottation est essentielle pour éliminer le quartz et les autres minéraux silicatés présents dans l'exogangue. De plus, la gangue carbonatée est soustraite par calcination en volatilisant aussi les matières organiques (Bonnet, 2011).

Pour chaque cas concret, un schéma technologique est élaboré en tenant compte des particularités du minerai traité. Les minerais de phosphate sont enrichis selon plusieurs schémas dont on cite particulièrement : flottation et calcination.

Bien que la flottation soit la méthode la plus répandue pour l'enrichissement de ce minerai, elle présente plusieurs complications vu les flottabilités proches du phosphate, de la calcite et de la dolomie. La préparation sélective des minerais indiqués devient encore plus difficile par la dissémination fine et la présence des schlamms. Les résultats de nombreuses études faites dans différents pays du monde montre qu'il ya trois types de schémas généraux utilisés d'après certaines caractéristiques des minerais de phosphate.

### **I. 3. 1. Enrichissement par flottation**

De nombreux procédés de séparation phosphate et carbonate par flottation à partir de minerai sédimentaire ont vu le jour depuis des dizaines d'années (Baudet et al., 1984). Ces procédés dépendent des caractéristiques minéralogiques et texturales des minerais sédimentaires qui sont très variables et défavorables pour une bonne sélectivité et une basse consommation des réactifs de flottation, notamment les déprimants acides de l'apatite et les collecteurs (Sis H. et al., 2003).

Avant de procéder à la flottation d'un minerai, il est nécessaire de libérer les constituants, et pour atteindre la dimension de libération des substances utiles, on utilise le procédé de concassage, de broyage, de tamisage ...etc.

**a. Principe physico-chimique :** On peut décrire la technique de la flottation de la manière suivante : Le minerai finement pulvérisé est mis en suspension dans l'eau, la pulpe ainsi obtenue est traitée avec certains réactifs chimiques, appelés collecteurs (surfactants), dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface des substances solides. La pulpe est ainsi introduite dans la cellule de flottation qui n'est autre qu'un réacteur muni d'un agitateur à travers lequel passe l'air de bas vers le haut. La dimension des bulles d'air est contrôlée par l'agitation, la présence d'un agent surfactant à l'interface liquide-gaz appelé moussant permet au minerai flotté de rester à la surface de la cellule. Les bulles d'air se fixent sur les particules solides dont la surface est hydrophobe, et sous la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble particules-bulles d'air flotte à la surface du réacteur.

Suivant la quantité et le type des moussants utilisés, on peut former une écume dynamiquement stable à la surface de la cellule ou se rassemblent les particules flottées. L'écume ainsi enrichie en phase solide, est dégagée et constitue les concentrés de flottation, et la gangue est récupérée au fond de la cellule (flottation directe).

**b. Réactifs de flottation:** Pour réaliser le phénomène de flottation il est nécessaire d'ajouter à la pulpe deux réactifs au moins, appartenant chacun aux familles des collecteurs et des moussants.

- *Les collecteurs :* sont des substances organiques qui se fixent sur la surface de certains minéraux et les rendent moins hydrophiles (Miller et al., 2002, Sis et al., 2003). Leurs propriétés sont :

- Une solubilité relative assez élevée qui dépend de la longueur des chaînes alkyles ;
- Un pouvoir de réduction ;

- Une acidité relativement faible et une décomposition facile en solution aqueuse ;
- Ces produits donnent aussi des sels peu solubles avec la majeure partie des métaux de transition, et possèdent des groupements polaires suffisamment réactifs pour fixer un minerai au sein de l'eau.

En général, le procédé par lequel le collecteur est fixé à la surface du minerai est le phénomène d'adsorption. Le collecteur adsorbé à la surface du minerai, forme une couche hydrophobe, ce qui donne à ces minerais la capacité d'adhérer aux bulles d'air et de monter à la surface sous forme de masse minéralisée.

- *Les moussants* : sont des tensioactifs, qui diminuent la tension superficielle de l'eau et favorisent la formation d'une mousse dans laquelle sont retenues les grains flottés. Le choix du moussant est restreint car s'il possède des propriétés détersives, il peut exister un antagonisme entre ce dernier et le collecteur. On utilise généralement des huiles de goudron, de pin en particulier comme moussant. Le moussant, intervient à l'interface liquide/gaz. Il a trois fonctions essentielles (Blazy, 1970) :

- Créer des interfaces liquide-gaz importantes ;
- Faciliter la fixation à l'interface liquide-gaz des particules collectées ;
- Donner une écume (moussant + particules) pseudo stable au-dessus de la cellule de flottation.

*Les moussants possèdent les propriétés physico-chimiques suivantes*

- Une faible concentration doit produire une mousse de volume et de résistance suffisante pour servir de milieu de séparation pour les solides ;
- L'écume doit se briser facilement après avoir quitté les conditions de pseudo stabilité qui permettent son maintien à la partie supérieure de la cellule de la flottation ;
- Les dimensions des bulles d'air et leur cinétique de coalescence doivent être aussi faibles que possible ;
- Leurs activités chimiques vis-à-vis de la surface des solides doivent être strictement nulles et doivent posséder une grande stabilité chimique par rapport à des variations brusques du pH, de concentration en sels dissous, etc;

- *Stabilisation de pH* : Des valeurs de pH inférieures à 4,8 déterminent des récupérations élevées de phosphate mais avec des concentrés de qualité insuffisante et des consommations d'acide prohibitives, tandis que des valeurs supérieures à 5,2 ne permettent par une bonne dépression des minéraux phosphatés.

Enfin, la comparaison entre les résultats métallurgiques obtenus avec cette méthodologie et ceux qui ont été obtenus par le moyen d'additions massives d'acide démontre que le premier procédé permet, en général les meilleurs résultats techniques et des consommations minimales d'acide (Alpano, 1984).

### I. 3. 2. Enrichissement par calcination

Le minerai de phosphates caractérisés par une teneur importante en carbonates influent négativement sur la qualité du produit marchand (acide phosphorique). Ce qui nécessite un traitement pour éliminer ces carbonates avec une méthode simple et efficace (calcination).

La calcination est pratiquée dans le but de dissocier par voie thermique les carbonates de l'exogangue et de l'endogangue du minerai dans un intervalle de température compris généralement entre 700 et 1000 °C. Pour réduire les proportions de CaO et MgO par rapport au P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la deuxième étape importante consiste en une opération d'hydratation des oxydes de Ca et Mg pour pouvoir ensuite les éliminer.

Le traitement thermique à haute température a une influence sur la qualité des produits calcinés. De nombreux travaux étudiant l'influence de la température de calcination sur la porosité, la réactivité et la surface spécifique ont montré une chute brutale de ces caractéristiques dans un intervalle de température étroit (Gaucherand, 1975 et Blazy, 1980).

Les températures permettant d'éliminer les matières organiques sont généralement de l'ordre de 200 à 450 °C pour la vaporisation des matières volatiles et de 750 à 800 °C pour le cracking et la combustion. On fixe en pratique une température de 780 °C maximum pour éviter une chute très importante de la porosité et de la réactivité du calciné. A cette température, il reste environ 0.25 % en poids de carbone dans le calciné. Cette teneur est fonction de la teneur initiale en carbone, de la taille des particules de phosphate, du temps de séjour dans le réacteur, de la température, du milieu oxydant, etc... Ce carbone restant a pour effet de donner lors de la fabrication de l'acide phosphorique, un phosphogypse de couleur grise. On peut enlever une bonne partie de ce carbone par hydrocyclonage qui élimine 10 à 20% en poids de solide. Par contre, le rôle de ce carbone pour clarifier l'acide phosphorique est certain. Enfin, Sten, 1965 a remarqué que la calcination et non le grillage, augmente le temps de solubilité de la silice fine ou du silico-aluminate argileux lors de la fabrication d'acide phosphorique. Ce taux est important au-dessus d'une température de calcination de 815 °C. Cet effet est favorable, car on a observé que la silice soluble diminuait la corrosion dans les réacteurs de fabrication d'acide.

Le comportement thermique des minerais phosphatés carbonatés a été étudié par Brassens, 1974 afin de prévoir la température et les conditions de calcination nécessaires à l'obtention d'un rendement maximum donné. Sur plusieurs minerais types, l'auteur met en évidence trois pertes de masse successives en relation avec trois domaines de température :

- Première perte. Elle commence dès l'échauffement pour atteindre son maximum de vitesse entre 125 et 140 °C.
- Deuxième perte. En fonction des types de minerais, l'amplitude de cette perte varie entre 200 °C et 500 °C.
- Troisième perte. Cette perte, qui débute vers 520 °C, est la plus importante et la plus complexe.

L'eau combinée à la matière phosphatée s'élimine pendant l'augmentation de température correspondant au troisième domaine. La combustion des matières organiques s'effectue en deux étapes situées dans les deuxième et troisième domaines de températures. Leur élimination complète nécessite une température élevée ( $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La décarbonatation représente l'essentiel de la troisième perte de masse, avec le  $\text{CO}_2$  des carbonates (calcite et dolomite) et le  $\text{CO}_2$  apatitique. Mis à part la perte de masse, durant ces dissociations, il intervient des effets secondaires importants (Gaucherand, 1975).

- **Surface spécifique:** On assiste à une diminution de la surface spécifique entre  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  pouvant être due à une libération du CaO dans les pores, des phénomènes de fusion superficielle et de frittage, un réarrangement cristallin de l'apatite. Mesurée par la méthode BET, la surface spécifique des phosphates sédimentaires est comprise entre 10 et  $20\text{ m}^2/\text{g}$ . Elle n'est plus que de 0.1 à  $0.4\text{ m}^2/\text{g}$  après calcination à plus de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Gaucherand, 1975).

-**Masse volumique et dureté :** L'augmentation de la masse volumique entre  $600$  et  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  est de l'ordre de 5 %. Les essais menés par les auteurs cités ont montré que des phosphates crus ayant une masse volumique de  $2700$  à  $2900\text{ kg/m}^3$  peuvent atteindre  $3000\text{ kg/m}^3$  après traitement. L'augmentation de la dureté se traduit par une élévation de la consommation d'énergie nécessaire au broyage (Saint Guilhem, 1975).

- **Clinkérisation :** Après  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les matières siliceuses finement divisées, se combinent avec le CaO naissant, le fluor agissant par son rôle minéralisateur. Des travaux ont mis en évidence (Brassens, 1974 ; Gaucherand, 1975) différentes formes minérales en fonction de la température : la larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la rankinite ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ) à  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la Cuspidine ( $\text{Ca}_4\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la wollastonite ( $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) à  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  et la gehlénite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) à partir des argiles. Dans de nombreux cas, on observe également la formation de la nagelschmidite  $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ .

Les processus de clinkérisation sont responsables du piégeage d'une partie de CaO qui est ainsi soustrait à l'action du post-traitement, et surtout des collages qui se produisent dans le calcinateur. Cependant, il faut noter que la croissance des silicates et un phénomène relativement lent, alors que la décarbonatation de l'exogangue est un phénomène rapide. Il faut ajouter à ce phénomène le rôle du fluor comme fondant libéré vers  $700 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  et permettant à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  la combinaison de  $\text{SiO}_2$  et CaO.

- **Cinétique de grillage et paramètre « a » de la maille :** Le départ de F de la maille apatitique se fait en deux stades :  $675-775\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $815-975\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Par contre, la dolomite est décomposée dès  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour la décomposition de la calcite, la réaction s'achève à  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il existe une relation directe entre le paramètre « a » de la maille apatitique et la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'apatite d'une part, et entre cette dernière et la réactivité et la filtrabilité du calciné d'autre part (Champetier et al., 1980). Avec le traitement, il a été montré que le paramètre de maille « a » évolue. Pour un même temps de calcination, le paramètre « a » augmente avec la température. Pour une même température de calcination, le paramètre « a » augmente avec le temps de séjour (Champetier et Joussemet, 1979).

#### I. 4. RESERVES ET PRODUCTION MONDIALES DES PHOSPHATES

Le tableau 3 rapporte la production et les réserves mondiales de phosphates selon les statistiques des années 2015- 2016. Les pays les plus producteurs de phosphate sont la Chine, les Etats-Unis et le Maroc, avec plus de 70 % de la production mondiale. Les réserves mondiales se concentrent dans les plateaux continentaux et monts sous-marins dans l'océan Atlantique et l'océan Pacifique.

Les ressources mondiales de roche phosphatées sont estimées à plus de 300 milliards de tonnes. Les plus grands gisements de phosphate dans le monde sont localisés au Maroc et en chine (Saaidi, 1991).

L'Algérie occupe la troisième place en termes de réserves dans le monde.

**Tableau. 3 :** Production et réserves mondiales des phosphates naturels en 2016 (Stephen, 2017).

Pays	Années	Production des minerais (Kt)		Réserves (Kt)
		2015	2016	
Etats-Unis		27400	27800	1100000
<b>Algérie</b>		<b>1400</b>	<b>1500</b>	<b>2200000</b>
Australie		2500	2500	1100000
Brésil		6100	6500	320000
Vietnam		2500	2800	30000
Chine		120000	138000	3100000
Égypte		5500	5500	1200000
Inde		1500	1500	65000
Jordanie		8340	8300	1200000
Kazakhstan		1840	1800	260000
Mexico		1680	1700	30000
Maroc et Sahara occidentale		29000	30000	50000000
Pérou		3880	4000	820000
Russie		11600	11600	1300000
Arabie Saoudite		4000	4000	680000
Sénégal		1240	1250	50000
Afrique du sud		1980	1700	1500000
Syrie		750	/	1800000
Togo		1100	900	30000
Tunisie		2800	3500	100000
Autres pays		2470	2410	810000
Total		241000	261000	68000000

## I. 5. DOMAINES D'UTILISATION DES PHOSPHATES

Les applications actuelles du phosphore et ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels (Dumon, 1980). Parmi ces applications on cite : l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique principalement.

Environ 90 % de phosphate dans le monde est consommé dans l'agriculture comme engrais et pour la fabrication de l'acide phosphorique (Prud'homme, 2010). Le phosphate naturel est également utilisé à des fins industrielles et pour la production de compléments alimentaires pour animaux et de produits alimentaires. Une autre utilisation importante est la fabrication de phosphore élémentaire et de ses dérivés, en particulier le tripolyphosphate de sodium, un composant important des détergents puissants (Bezzi, 2005 et Abouzeid, 2007). Il se trouve aussi dans d'autres secteurs, tels que : la pétrochimie, la médecine, la métallurgie et le textile (Dassamiour, 2012).

L'acide sulfurique et le phosphate naturel sont les matières premières utilisées dans la production du superphosphate simple (SSP) et de l'acide phosphorique. L'acide phosphorique est un produit intermédiaire important dans le marché du phosphate qui est non seulement nécessaire pour le processus de fabrication de MAP, DAP et TSP (triple superphosphate) utilisés en agriculture, mais constitue également la base pour de nombreuses utilisations non-engrais de phosphate. En 2011, environ 72% de la production du monde du phosphate naturel a été utilisée pour fabriquer de l'acide phosphorique à tous égards. De ce taux, environ 90% ont été en outre traités pour former engrais phosphatés (Heckenmüller et al., 2014).

Ils représentent environ 80 % de la consommation mondiale des phosphates. Le phosphate joue un rôle prépondérant dans les divers domaines :

- dans les engrais, il apporte ses qualités fertilisantes particulières.
- dans l'alimentation, il est employé pour les propriétés spécifiques du  $P_2O_5$  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 le  $P_2O_5$  apporte des qualités de résistance à l'inflammation.
- en métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et protection ou revêtement anticorrosion.
- en chimie et dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc...).
- le pouvoir de dispersion des phosphates a conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés.

Enfin, il y a des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries, etc...

## *CHAPITRE II*

# *Aperçu sur les phosphates de Djebel Onk*

## CHAPITRE II : APERÇU SUR LES PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

L'Algérie est un pays riche en diverses substances utiles dont la majorité n'est pas encore mise en valeur. Le sous-sol algérien contient des ressources minérales et des substances utiles telles que le fer, le plomb, le zinc, le cuivre, les sulphates et les phosphates qui font l'objet de notre étude, situés dans la région de Djebel Onk.

La région Djebel Onk est située au Sud-Est de l'Algérie à 100 kilomètres au Sud-Ouest de Tébessa et à 20 kilomètres de la frontière algéro-tunisienne, sur la route qui relie Tébessa à El Oued. Elle constitue la limite géographique naturelle entre les Hauts-Plateaux du Constantinois et le domaine Saharien. Le Djebel Onk est, lui même, un massif montagneux calcaire, long d'une vingtaine de kilomètres et culminant à 1198 m au Djebel Tafraya. Ce massif forme l'extrémité orientale des Monts des Nememchas qui prolongent les Monts des Aurès vers l'Est, avec des sommets moins élevés, inférieurs à 1800 m (Laffitte, 1939).

Les gisements les plus importants sont en relation avec ceux connus en Tunisie; il s'agit des gisements situés au Nord de Tébessa (Djebel Kouif et Djebel Dir) et des gisements qui se situent sur la bordure de l'anticlinal de Djebel Onk, dans la région de Bir El Ater. Exploités par la Société Minière des Phosphates (SOMIPHOS) - filiale de FERPHOS, les ressources prouvées sont estimées à plus de 2 milliards de tonnes de phosphate (Dassamiour, 2012).

### II. 1. HISTORIQUE

Les premières études effectuées dans le Nord Est Algérien datent du 19<sup>ième</sup> siècle. C'est ainsi que H- Coquant a travaillé dans les Aurès et les Nemeftcha, Pouillon Boblaye dans les Aurès et F. Aubert dans la région de Negrine.

- Au début du 20<sup>ième</sup> siècle (1902 – 1912) Y- Blayal a établi une coupe à travers les terrains de l'Eocène- Paléocène de Djebel Dekma et Djebel Bou Kebch.
- 1908 : I. Darete a effectué la classification de l'Eocène pour la région de Guelma.
- 1910-1911 : le secteur Bled El Hadba et Oued Bétita ont fait l'objet de travaux miniers (puits, tranchées, galeries (H. Roux et H. Douville).
- 1924 : D. Dussert a écrit un ouvrage sur les phosphates de l'Algérie.
- 1939 : Laffitte a réalisé une étude dans les Aurès, et L. Cayeux a décrit les affleurements de phosphates dans le gisement de Bled El Hadba.
- 1945 : J. Flandrin a signalé un large développement des phosphates de l'Eocène.
- 1948 : J. Flandrin a publié une œuvre sur les terrains nummulitiques de l'Algérie.
- 1951 : L. Visse a étudié le gisement de phosphates de Djebel Onk où il a donné une évaluation générale des réserves du gisement.

- 1961-1962 : des observations aéroradiométriques ont été effectuées dans la région de Constantine -Guelma ; par la suite, toutes les anomalies ont été étudiées en surface (Vogt, Belhadj 1963).
- 1962-1963 : des travaux de recherches ont été effectuées sur les Gisements de Djebel Onk et Djebel Djemidjma.
- 1963 : Ronchin a effectué une évaluation des réserves sur le gisement de Djebel Onk et a estimé les réserves à 230 millions de tonnes dont Djemidjma (96,4 millions de tonnes en B+C1).
- 1971-1974 : des observations aéroradiométriques ont été réalisées par la société SONAREM. Leur interprétation relative aux recherches sur les phosphates (feuille de Bir El Ater) ont été réalisées par Rudowic Z. en 1975.
- 1976-1977 : R. Raoudsep a effectué des travaux de recherche sur les phosphates dans la région de Bir El Ater (Djebel Onk Nord et Sud, Bled El Hadba, Oued Bétita et Djebel Darmoun) et le Nord Est Algérien. Il a estimé les réserves de Djebel Onk Nord à 100 millions de tonnes et celles de Djebel Onk Sud à 110 millions de tonnes.
- 1976-1978 : Y.Kassatkine a réalisé des travaux d'évaluation sur les phosphates dans le district minier de Djebel Onk (Djebel Onk Nord et Sud, Bled El Hadba, Oued Bétita et Djebel Darmoun).

Les réserves calculées sont : Djebel Onk Nord à (71,5 millions de tonnes), Djebel Onk Sud (343 millions de tonnes), Djemidjma (75 millions de tonnes) et Bled El Hadba (241,8 millions de tonnes).

- 1985-1987 : S. Cieslinski a réalisé des travaux d'évaluation sur les phosphates des gisements de Djebel Onk Nord et Sud, Bled El Hadba et Oued Bétita.
- Les travaux de prospection et d'évaluation réalisés en 1985-1988 sur la région de Djebel Onk ont montré les gisements importants en qualité et en quantité : Djebel Onk Sud, Djemidjma, Kef Essenoun, Oued Bétita, Bled EL Hadba et Djebel Onk Nord (flanc septentrional de l'anticlinal de Djebel Onk, à 8 km au NW de Bir El Ater). Ce dernier a permis d'estimer les réserves de ce gisement environ 150 millions tonnes à 20,29% en  $P_2O_5$  et 3,95 % en MgO.
- Djebel Onk Sud : Deux gisements importants actuellement en exploitation sont situés au Sud de l'anticlinal de Djebel Onk : Djebel Djemidjma et Kef Essenoun.

a. Djebel Djemidjma : situé sur un petit brachyanticlinal asymétrique du même nom dont le noyau est constitué de Thanetien phosphaté et sur les flancs duquel on trouve la carrière de phosphate. Les travaux de prospection et évaluation réalisés en 1985-1988, ont concerné la partie occidentale de l'anticlinal (bloc I) et la partie orientale (bloc IV). Les réserves calculées

de ces deux blocs sont évaluées à 600 millions tonnes en B+C1+C2 avec des teneurs de 23,47% en  $P_2O_5$  et 3,74 % en MgO.

b. Kef Essenoun : C'est le gisement le plus intéressant du point de vue qualité du minerai. Les couches de phosphates ont une puissance importante allant jusqu'à 50 m et gisent à une profondeur relativement faible. Les réserves sont estimées environ 480 millions tonnes en B+C1+C2 avec des teneurs de 24,94% en  $P_2O_5$  et 3,2 % en MgO.

- Bled EL Hadba : Situé à 20 km au sud-est de Bir El Ater sur le flan Ouest de Djebel Zerga. Les réserves calculées sont de : 325 millions tonnes avec des teneurs de 21,05% en  $P_2O_5$  et 4,92 % en MgO.

- Oued Bétita : Situé à 45 km au sud-est de Bir El Ater, près de la frontière Algéro-Tunisienne, la puissance des couches de phosphate varie de 1,5 à 2 m à 26-28 % de  $P_2O_5$ . Les réserves prévisionnelles sont estimées à 20 Mt.

- 1993 : le BRGM a réalisé une expertise géologique et des ressources en phosphate des gisements de la région du Djebel Onk (Djemi Djema, Kef Es Senoun, Djebel Onk, Bled El Hadba et Oued Betita).

-La campagne réalisée durant 1998-1999, la société FERPHOS a réalisé des travaux de prospection et d'évaluation du gisement de phosphate de Bled El Hadba, dont Les réserves ont été estimées à 320 millions tonnes, décomposées par catégorie: B : 103 108 236 tonnes, C1 : 156 658 709 tonnes et C2 : 59 922 906 tonnes.

## II. 2. GEOLOGIE REGIONALE

Les phosphates algériens sont liés aux dépôts marins du Tertiaire -Paléocène et Eocène- (Visse, 1952). Les phosphates stratiformes liés aux dépôts marins, sont largement développés sur le territoire Nord-est algérien. Ils sont subdivisés en deux zone : celle du Nord, plus exactement connue à Sétif et Bordj Bou Arreridj, à l'exemple des anciennes exploitations (Ras El Oued, Bordj Ghedir) et la zone Est, plus riche et très importante particulièrement à Tébessa où se trouvent les gisements en cours d'exploitation. Notamment dans la région de Djebel Onk. Cette région comprend plusieurs secteurs ou formations phosphatées. Parmi les gisements soumis à l'expertise, dont les limites sont définies sur la figure 6, trois sont attenants à l'exploitation actuelle Djemi-Djema Est et Ouest et Kef Es Senoun et trois en sont éloignés de 6 à 35 kilomètres : Djebel Onk Nord, Bled El Hadba et Oued Bétita.

Les dépôts de phosphates sont concentrés dans plusieurs gisements : Bled El Hadba (800 Mt), Djemi Djema (618 Mt), Kef Esnnoun (517 Mt), Bétita (175 Mt), Djebel Onk Nord (92 Mt) et Tarfaya (144 Mt). Ces phosphates sont d'âge Tertiaire Inférieur : passage Paléocène à l'Eocène inférieur. Ces domaines phosphatés d'âge Tertiaire, appartiennent à la grande province phosphogénique méditerranéenne qui s'étale depuis le Maroc à l'Ouest jusqu'aux pays du Moyen Orient (Irak, Jordanie, Syrie etc..).

Les Gisements d'importance économique, connus sous le nom de phosphorite, sont localisés dans la zone Est et plus précisément à Tébessa, ou ils sont en relation étroite et

partagent des affinités avec les gisements connus en Tunisie. Ceux du Nord Est de Tébessa (Dj. Dyr et El Kouif), en terme des réserves sont l'équivalent de : Ain Kerma, Kelaât Djerda et Sra Quartane du coté tunisien et ceux de Bir El Ater, situés sur les flancs de Djebel Onk et le flanc Ouest de Djebel Zrega, avec un potentiel économique considérable, sont en rapport direct avec les gisements exploités en Tunisie dans le Bassin de Gafsa (Visse,1952 et Kassatkine et al.,1980), comme les gisements de M'rata, Redeyef, Kef Eschfair et Metleoui. Ce grand bassin phosphaté, situé entre l'Algérie et la Tunisie, est connu sous le nom du Bassin Gafsa-Bir El Ater, dont fait partie le gisement de Bled El Hadba, Ce dernier, objet de cette étude.

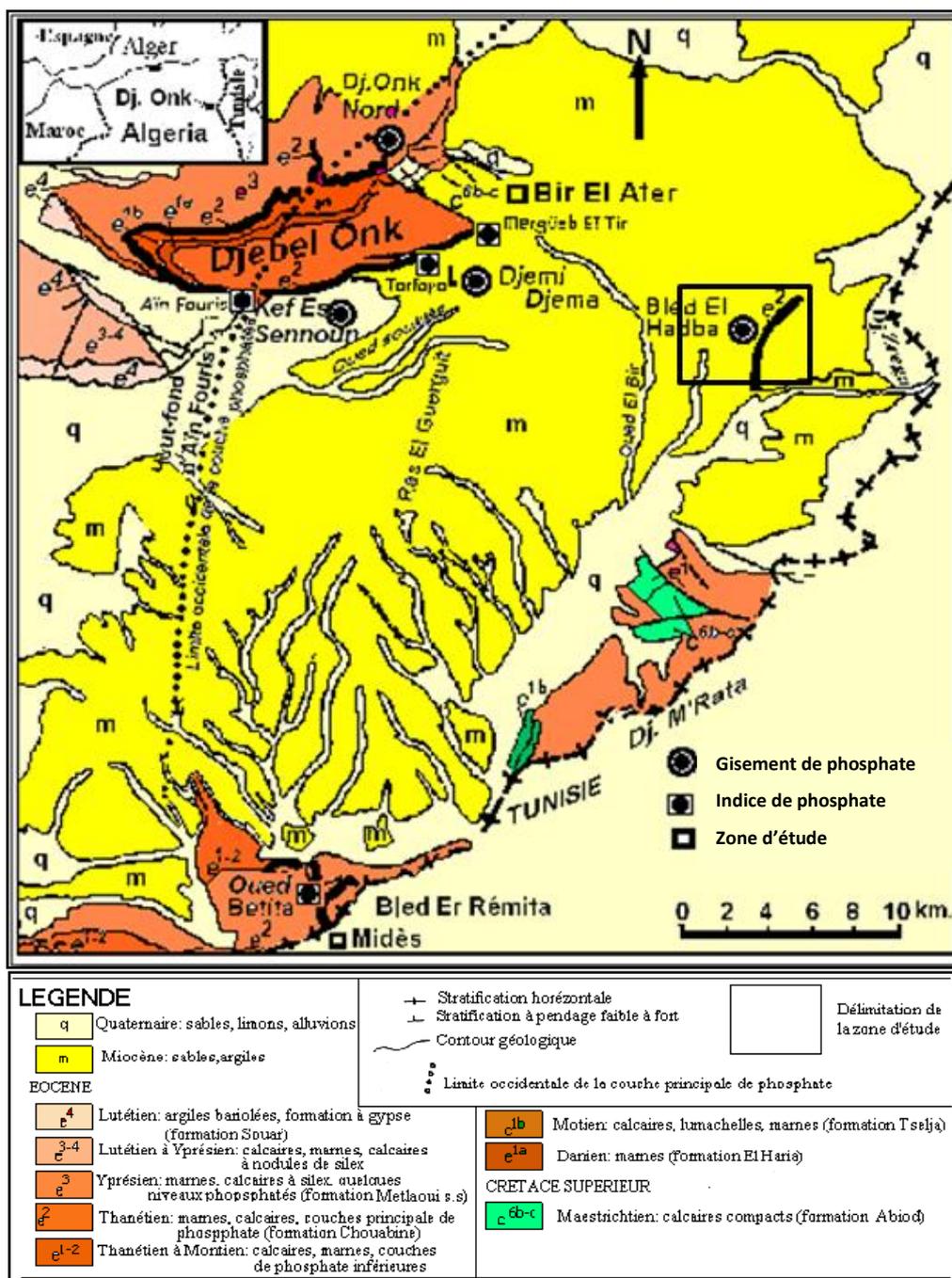


Fig. 6. Situation géographique et géologique des gisements de Djebel Onk (Dassamior, 2006).

### II. 3. STRATIGRAPHIE

Les travaux les plus importants concernant la stratigraphie de Djebel Ok sont ceux de Dussert (1924), Flandrin (1948), Visse (1951), Ranchin (1963), Villain (1979) et Chabou-Mostefai (1987).

La formation géologique du Djebel Onk et de ces environs montre la succession suivante de bas en haut (Fig.7) (Ranchin, 1963) :

**a. Maestrichtien** : Le cœur de massif de Djebel Onk est constitué par des calcaires blancs avec des niveaux phosphatés à débris osseux. Vers le haut de cette formation, on observe des horizons à silex et des calcaires.

**b. Danién** : Le Danién est constitué par une épaisse formation marneuse d'une centaine de mètres d'épaisseur comprenant de bas en haut : des marnes, un horizon de phosphate calcaire argileux et des alternances de marne et de banc.

**c. Montien** : Le Montien est représenté par une puissante lumachelle avec des intercalations marneuses (60 m). Pour Visse en 1951, le Montien est représenté par 2 mètres de calcaires, le reste de la lumachelle étant attribué au Tanétien.

**d. Thanétien** : Le Thanétien est représenté par les niveaux suivants (60 m) : une alternance de bancs calcaires et de bancs de phosphates coprolitiques très argileux (6 m) ; des marnes noires avec des niveaux de phosphates très minces, se terminant en général par un conglomérat à coprolithes parfois silicifié (24 m) ; une couche qui constitue le niveau phosphaté principal de Djebel Onk (30 m). Elle repose sur un banc dolomitique de 0.80 m ; le sommet de la couche présente une lumachelle phosphatée et une alternance de phosphates, dolomies marneuses et dolomies phosphatées (12 m).

**e. Yprésien** : L'Yprésien est épais de 33 m, il est caractérisé par la succession des assises suivantes : des calcaires à bancs de silex avec un niveau phosphaté intercalé (2.80 m) ; des calcaires marneux blancs en plaquettes, avec deux lits de silex phosphaté à leur partie supérieure (4.50 m) et des calcaires à nodules de silex noirs présentant une patine ferrugineuse brun - rouge à noir (26 m).

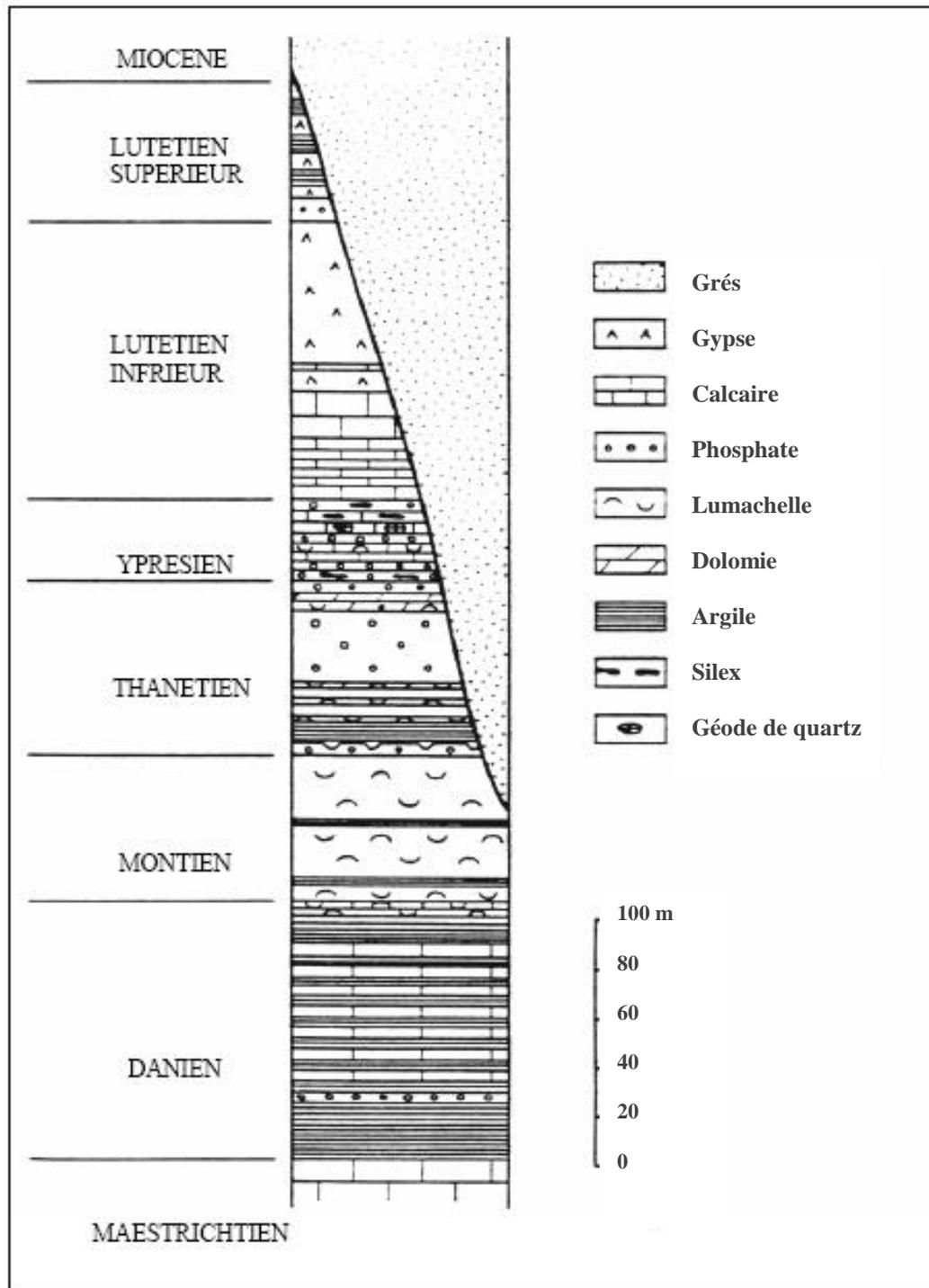
Les phosphates sont encore présents dans l'Yprésien mais diminuent progressivement jusqu'à disparition presque totale au sommet de cet étage.

**f. Lutétien** : Le passage au Lutétien se traduit par un changement de faciès accompagné de la disparition des phosphates.

- *Lutétien inférieur* : Il inférieur est représenté par des calcaires marneux blancs en plaquettes (30 m), par des calcaires massifs blancs à nodules de silex (15 m) et par des gypses, contenant bancs calcaires, qui atteignent 150 m d'épaisseur au Djebel Kemakem, prolongement occidental de Djebel Onk.

- *Lutétien supérieur* : Le Lutétien supérieur affleure seulement au Djebel Kemakem. Il comprend : des alternances d'argiles et parfois phosphatées et de bancs calcaires (10 m) ; une alternance d'argiles et de bancs de gypse intercalés (65 m).

**g. Le Miocène** : Le miocène est représenté par des formations continentales (sables et argiles) qui reposent sur le niveau calcaire - gypseux à l'ouest.



**Fig. 7.** Coupe stratigraphique schématique du Djebel Onk (d'après Ranchin, 1963).

## II. 4. MINERALOGIE ET PETROGRAPHIE

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux (pseudoolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires, principalement). La granulométrie de ces phosphates appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2 mm) formant les "biophospharénites", plus rarement à celle des rudites (grains supérieurs à 2 mm) formant les "biophospharénorudites".

Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 µm) ou bien hétérogènes avec des grains fins et grossiers (jusqu'à 2 à 3 mm) ; ils sont lithifiés et cimentés par un ciment argileux, calcitique ou dolomitique, les autres éléments figurés sont rares (grains de quartz et de glauconie essentiellement). Les diatomées et les radiolaires ont une importance primordiale dans l'élaboration des pseudoolithes phosphatées (Champetier et Joussement, 1979).

Le minerai de phosphate est constitué d'une matière phosphatée qui contient une endogangue et une exogangue:

- La matière phosphatée : Celle-ci est constituée d'une fluorapatite carbonaté  $[(P_{0.88}C_{0.12}O_4)_6Ca_{10}F_2]$ , d'un sulfo-carbonate fluoré alcalino-terreux parfois hydraté  $[(S,C,O_4)_6(K,Na,Ca,Mg)F_2 nH_2O]$  et une endogangue qui représente 5,3 % de cette matière phosphatée (Mezghache et al., 2000).

- L'endogangue est formée d'opale, quartz, ilite, minéraux hydratés, matière organique et d'éléments accessoires. Elle contient  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  et  $SiO_2$  en très faible quantité.

- L'exogangue est formée de trois types de constituants :

- Carbonates : a prédominance de dolomie.
- Sulfates : traces d'epsomite  $[MgSO_4.7H_2O]$ .
- Silicates : silice libre tels que le quartz, l'opale ou la silice amorphe, le feldspath, l'heulandite, la glauconite et l'illite.

A l'intérieur de la couche de phosphate de 30m d'épaisseur, en apparence assez homogène, il existe des variations de faciès assez importantes, tant verticales que latérales (Prian et Cortiel, 1993 ; Mezghache, 2002 et 2004). Les deux principaux types de faciès phosphatés sont :

- Phospharénites, à biophospharudites coprolithiques, à granulométrie hétérogène (250 µm à plus de 1 mm). Le ciment est généralement dolomitique et calcitique (minerai dur, ou parfois tendre et peu cimenté).

- Phospharénites pseudo-oolithiques : fines, à granulométrie plus homogène (100 à 300 µm) dont le ciment est généralement argileux (minerai tendre, friable), mais peut aussi être carbonaté.

Ces deux principaux types de minerais alternent tout au long de la couche 30 m, un faciès particulier est le minerai pseudoolithique gris foncé, riche en matières organiques, qui constitue localement la base de la couche de phosphate et représente le dépôt phosphaté original, non oxydé. La matière organique est rapportée à des hydrocarbures.

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche principale. Ces teintes sombres, et l'existence de composés organiques attestent que la couche a été protégée des phénomènes d'oxydation (Dassamiour et al, 2011).

Sur le plan minéralogique, Larouci (1988) indique que l'apatite des phosphates du gisement de Djemi Djema est une francolite fortement substituée, avec remplacement des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  de l'ordre de 26%. Sur le plan teneur, le minerai tout-venant titre de 23 à 28%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , avec une moyenne autour de 25%. Les teneurs en MgO sont variables de 1,8 à 4% et plus, en raison de la présence d'une exogangue dolomitique bien développée.

Le phénomène minéralisateur s'exprime de différentes manières :

- par épigénie de particules organiques (diatomées, radiolaires, coprolithes, micropellets et des particules algaires) ;
- par phosphatisation de particules non organiques (pellet, lithoclastes, grains de quartz et de glauconie) ;
- par phosphatisation locale de la gangue carbonatée ;
- par précipitation directe d'apatite dans le réseau inter-cristallin.

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche. Ces teintes sombres, sont liées à l'existence de composés chimiques organiques attestant que la couche n'a pas subi d'altération importante.

Sur le plan des teneurs, le minerai tout-venant titre 23 à 28%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , avec une moyenne de 25%. Le rapport  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  varie de 1,58 à 1,9 (ce rapport est de 1,31 dans une apatite sédimentaire standard). Les teneurs en MgO sont variables de 1,8 à 4% et plus en raison de la présence d'une exogangue dolomitique bien développée.

Sur le plan minéralogique, l'apatite des phosphates du Djebel Onk est une carbonate-fluorapatite présentant les caractéristiques cristallographiques suivantes :  $\text{CO}_2 = 4,2$  à 8% ; paramètre de maille  $a = 9,317 \text{ \AA}$  ;  $c/a = 0,74$  (Chabou Mostefai et Flicotau, 1989).

## II. 5. METHODES DE TRAITEMENT ET D'ENRICHISSEMENT

### II. 5. 1. Préparation mécanique

L'unité de valorisation des phosphates de Djebel Onk située près de la ville de Bir El Ater traite le produit venant de la carrière. Les traitements consistent en un enrichissement du titre en TPL, soit par voie thermique (dépoussiérage) ou par voie humide (débouillage). Dans les deux cas, une préparation mécanique préalable est utilisée pour réduire la taille des grains et éliminer les fractions fines et grossières où se concentrent naturellement les matières indésirables (carbonates, silices, argiles, etc...).

**a) Concassage :** Cette opération a pour but la réduction des blocs du tout-venant alimentant l'usine de traitement, d'une dimension d'un mètre jusqu'à une grosseur inférieure à 200 mm et 80mm pour les deux concasseurs suivants respectivement:

- Concasseur à cône giratoire « BABITLESS » d'une capacité de 1000 T/h ;
- Concasseur à percussion « HAZEMAG » menu d'un système de scalpage d'une capacité de 1000 T/h.

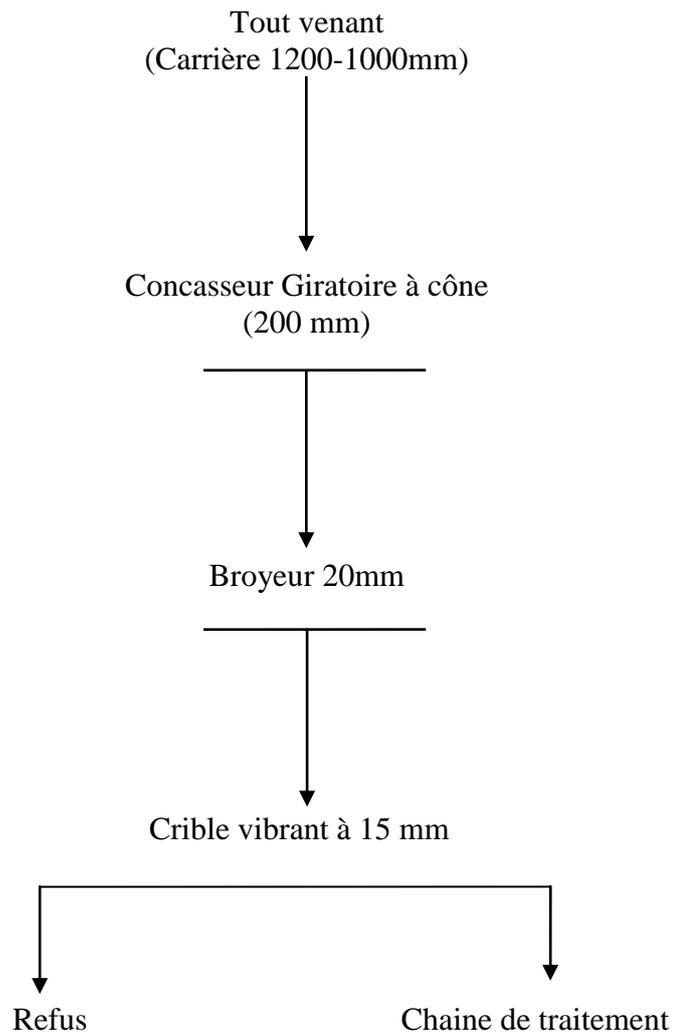
**b) Broyage :** est une opération de réduction des morceaux concassés à une dimension inférieure à 20 mm par les broyeurs suivants :

- Trois broyeurs à marteaux articulés «WEDAG» d'une capacité 300 T/ h
- Broyeur à marteaux

**c) Criblage :** Cette dernière opération de la préparation mécanique consiste à séparer le minerai selon leur dimension sur une surface tamisée dont la maille est de 15 mm. Elle s'effectue au moyen des cribles suivants :

- Trois cribles vibrants inclinés «WEDAG» d'une capacité de 300 T/h.
- un crible «HAZEMAG» d'une capacité de 600 T/ h.

Les produits criblés dont la taille est inférieure à 15 mm alimentent les deux voies de traitement : Sèche et humide (Fig. 9 et Fig.11)



**Fig. 8.** Schéma technologique de la préparation mécanique utilisé dans le complexe Djebel Onk (Abouzeid, 2008).

## II. 6. PROCÉDES DE TRAITEMENT

### II. 6. 1. Traitement par voie humide

Le procédé de traitement par voie humide permet d'obtenir un produit final avec une teneur de 63% à 65% TPL (phosphate tricalcique on line). Il comprend quatre opérations : Débourage ; Calcination ; Lavage ; Séchage.

*a. Débourage :* Le but de l'opération est l'élimination des matières siliceuses qui peuvent nuire à la qualité du minerai prétraité. Après criblage le minerai est mis en pulpe au niveau du malaxeur, celui-ci passe ensuite sur les grilles courbes. Le produit ayant une taille supérieure à 1mm est appelé refus grille courbe : c'est la coupure haute.

Pour l'opération de Débourage il existe quatre grilles disposées en cascade, dans les trois premiers sont utilisées pour l'enrichissement du produit. L'alimentation en eau s'effectue avec un débit décroissant en raison de frictions qui se produisent au cours de l'opération.

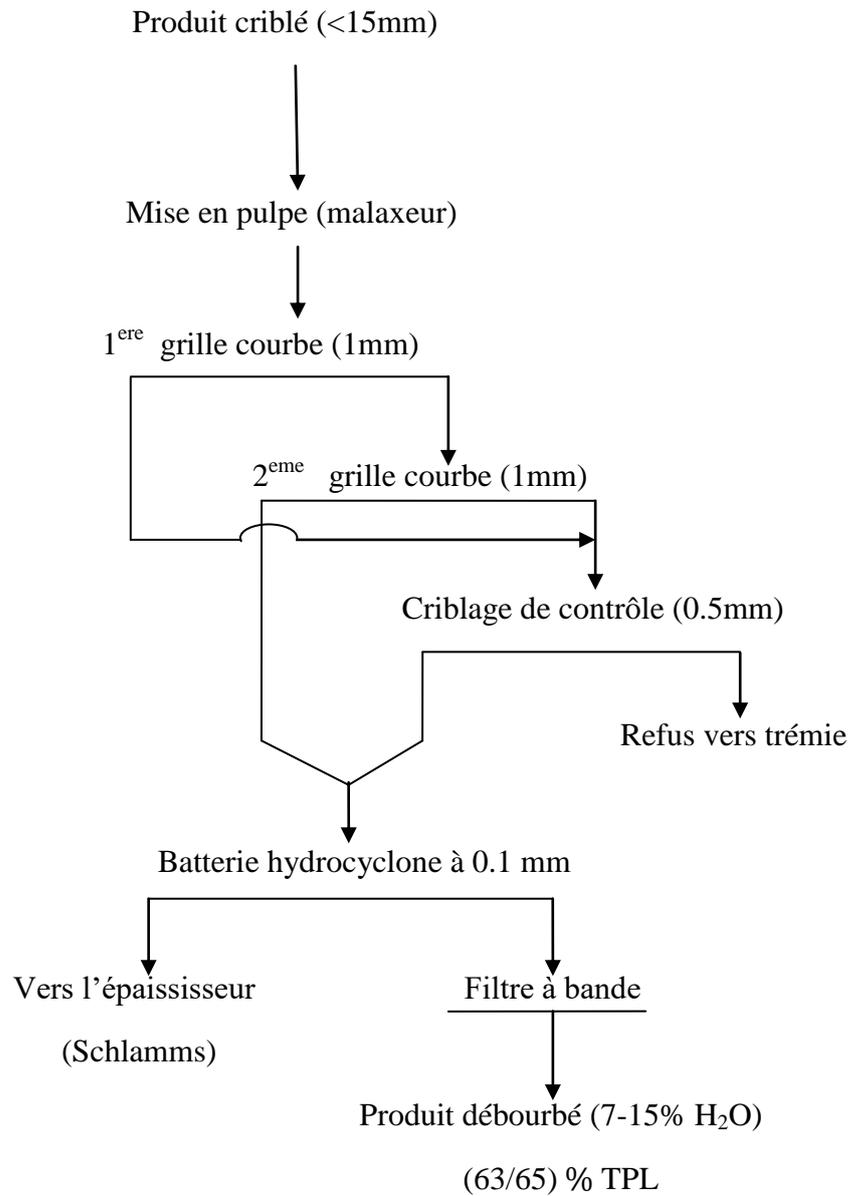
Les refus des trois premières grilles passent par une goulotte pour la grille de contrôle.

- Les refus sont transportés par convoyage vers l'extérieur.
- Les passants sont soumis à une séparation hydraulique au niveau des hydrocyclones pour débarrasser les fines particules c'est-à-dire la matière siliceuse.

Dans ces hydrocyclones s'effectuent la coupure basse en vue d'éliminer les particules dont la taille est inférieure à 80  $\mu\text{m}$ . Il est de type Dorclone.

Le principe des hydrocyclones se base sur la force centrifuge résultante de l'alimentation tangentielle sous pression du produit, sous l'influence de cette force et de la concentration du milieu les particules solides se dirigent vers la pointe de la paroi en suivant des trajectoires en spirales de rayons différents (les matières siliceuses et le phosphate se séparent par des forces centrifuges qui déplacent le phosphate vers la souverse et les fines particules vers la surverse).

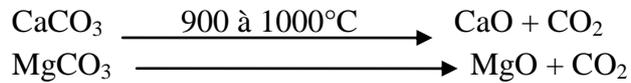
La souverse alimente deux filtres à bandes avec un taux d'humidité de 10 à 12 %. Le produit filtré est transporté par convoyage vers l'atelier de calcination (la teneur de débourage est comprise entre 63 à 65% TPL). La surverse qui représente la gangue est évacuée vers l'épaississeur pour la décantation ou l'eau est recyclée et la boue évacuée vers l'Oued.



**Fig. 9.** Schéma technologique de la voie humide (Atelier débouillage) (Abouzeid, 2008).

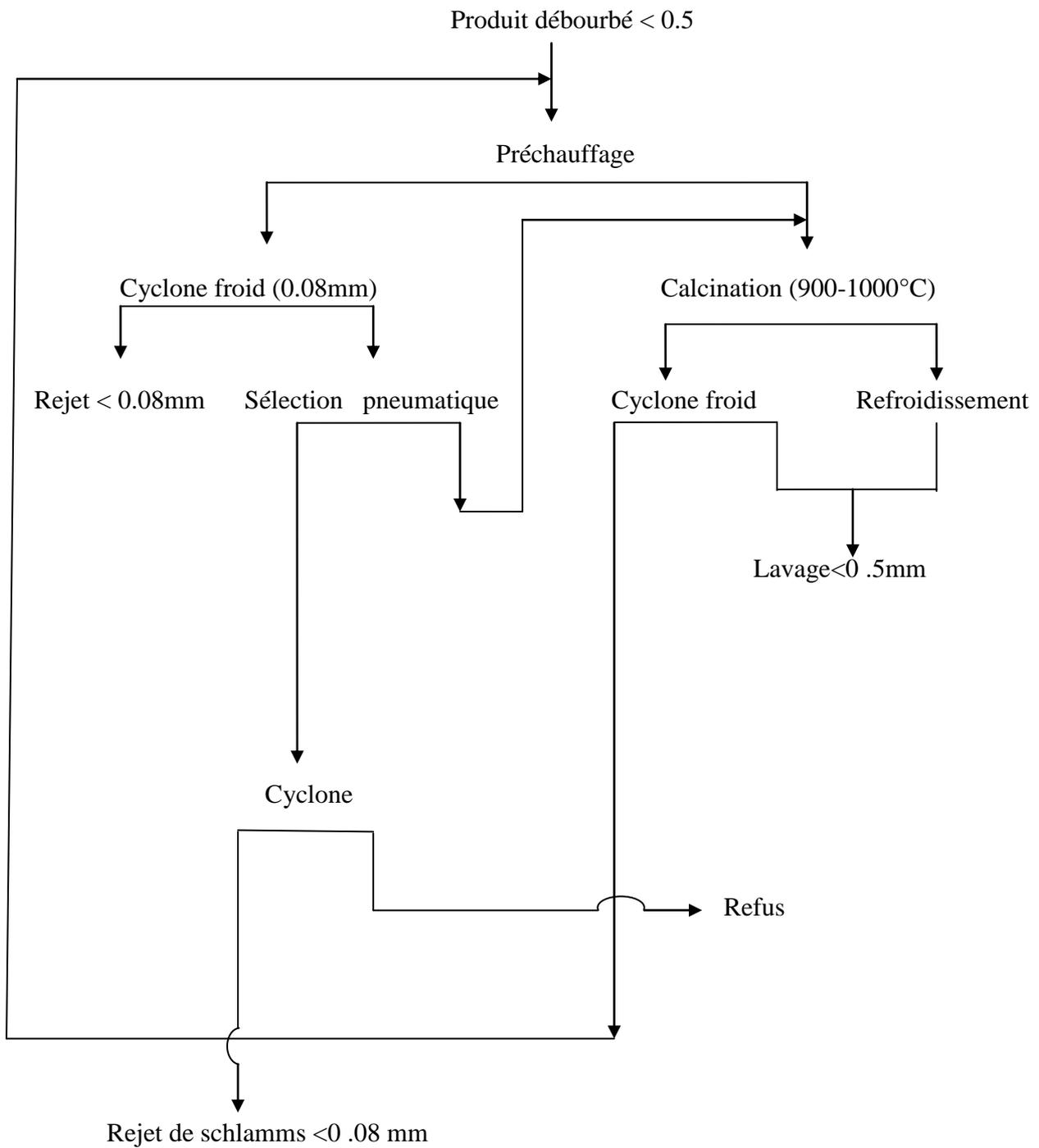
**b. Calcination (procédé arrêté) :** La calcination est une technique utilisée depuis longtemps pour valoriser en particulier les minerais de phosphates à gangue carbonatée.

Le but de cette opération est de porter le minerai débourbé à une température de 900 à 1000°C qui permet l'élimination des matières siliceuses et la dissociation des carbonates selon la réaction :



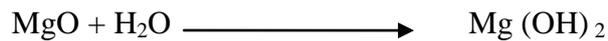
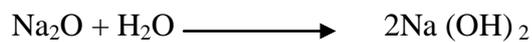
L'atelier de calcination de Djebel Onk comporte trois fours constitués de trois compartiments à savoir :

- ✓ Le séchage et le préchauffage du minerai.
  - ✓ La calcination proprement dite effectuée par des réacteurs de fluidisation.
  - ✓ Le refroidissement.
- *Compartiment de préchauffage :* L'objectif est de sécher et préchauffer le minerai provenant de l'atelier de débouillage au moyen de gaz chaud dépoussiéré à des températures 280 à 300°C qui est reparti sur toute la surface du premier compartiment. Les gaz sortants sont dépoussiérés dans un ensemble de deux cyclones dits « cyclone » disposés en série, puis les surverses sont évacués vers l'atmosphère. La souverse des deux cyclones froids va rejoindre le minerai séché et préchauffé qui est déjà transféré munie d'une valve permettant de réguler la quantité de solide transférée tout en réalisant l'étanchéité du gaz.
  - *Compartiment de calcination :* le compartiment de calcination contient un lit d'environ 1,5 m de minerai fluidisé au moyen d'air chaud provenant du compartiment de refroidissement qui passe au moyen de tuyères sur toute la surface du compartiment. Le fuel est introduit dans les compartiments de calcination au moyen de 24 injections autour du compartiment. Les combustions réalisées dans ce lit permettent de maintenir la température à une valeur donnée (900 à 950°C) dans les compartiments de préchauffage et de calcination, le calcaire et la magnésie sont dissociés en chaud et le gaz carbonique est libéré. Les gaz sortant du compartiment de calcination sont refroidis par addition d'air froid et sont dépoussiérés dans un cyclone dit « cyclone chaud ». Le produit issu du cyclonage est transféré dans un compartiment de refroidissement au moyen d'un conduit de transfert muni d'une valve permettant de réguler la quantité de solide tout en réalisant l'étanchéité.
  - *Compartiment de refroidissement :* le compartiment de refroidissement contient à son tour un lit d'environ 0,6 m de minerai fluide au moyen d'air froid introduit par l'intermédiaire d'une boîte à vent et fournit par un ensemble de surpresseurs, l'air chaud sortant de ce compartiment est utilisé au compartiment de calcination pour fluidisation.
    - Le minerai calciné et refroidi est mis en pulpe dans une bache avec une pompe de reprise.
    - Le titre après le procédé de calcination est de 70-71% TPL.
    - Le minerai calciné mise en pulpe est évacué à l'aide d'une pompe vers l'atelier de lavage.



**Fig. 10.** Schéma technologique de la calcination (Abouzeid, 2008).

**c. Lavage** : après la décomposition des carbonates et le dégagement du gaz carbonique opéré un niveau de la calcination, le minerai subit un lavage qui consiste en l'élimination des sels alcalins ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) et de la chaux ( $CaO$ ,  $MgO$ ) soit par dissolution, soit par mise en suspension dans l'eau sans apport de réactifs chimiques, selon les réactions :



- ✓ Le secteur de lavage est divisé en deux sous groupes:
  - Lavage de tête
  - Lavage des rejets

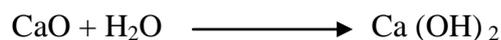
La mise en pulpe est réalisée au niveau du secteur calcination, ensuite la pulpe passe dans le secteur de lavage par trois phases : lavage de tête, boues pulsées, lavage des rejets.

Le produit calciné passe par un silo de répartition vers les baches de stockage ou vers les baches d'alimentation, en passant dans une pompe placée au niveau du sol qui le refoule dans la batterie cyclone .On y dispose de trois batteries cyclones :

- Batterie cyclone 323A
- Batterie cyclone 323B
- Batterie cyclone 323C

La surverse se dirige vers l'épaississeur de débouillage pour l'égouttage et le souverse passe directement vers les bacs pulsés. Dans cet atelier existe six bacs pulsés contenant chacun des plateaux de 25 trous disposés l'un sur l'autre. Ce qui permet une bonne agitation et le déplacement du minerai en régime turbulent. Ces plateaux produisent la fluidisation du produit par turbine couplée à un moteur électrique, l'alimentation de la pulpe se fait par le haut et celle de l'eau par le bas. Le phosphate est mis en suspension par le mouvement ascendant de l'eau et le mouvement descendant des particules.

Le lavage dans les bacs pulsés est l'étape principale du procédé, la pulpe est lavée à contre courant d'eau recyclée d'un bac à l'autre. Dans cette phase (bacs pulsés) le lait de chaux est transféré par réaction chimique en chaux, selon la réaction suivante :



La surverse des bacs pulsés passe dans un carbonateur pour une carbonatation de la chaux éteinte ( $CO_2$  utilisé dans cette carbonatation provient du procédé de calcination). La souverse des bacs pulsés passe par une batterie d'hydrocyclone pour la réalisation d'une coupure inférieure, les schlamms sont acheminés vers l'épaississeur pour la décantation tandis que la souverse des hydrocyclones est transportée vers la colonne plissée pour réévaluer le

minerai avant un second hydrocyclonage dont la souverse est soumis. À un essorage afin de réduire le taux d'humidité (12-14%). La teneur obtenue après séchage est de 73-77 % TPL.

**c. Séchage :** Le séchage est une opération d'égouttage des produits humides d'enrichissement basé sur la vaporisation d'humidité des minerais en les chauffants dans des fours.

Le séchage est un processus complet de fusion dont il est déterminé par la vitesse de diffusion de l'eau des couches intérieures au milieu gazeux, s'effectue par la différence de pression de vapeur d'eau dans le milieu gazeux et près de la surface du minerai à sécher. Le minerai séché se décharge dans la bande du transporteur principal, tandis que les fines qui sont aspirées par le courant d'air sont recyclées dans un cyclone sous l'influence de leurs poids, elles passent dans une tuyère où s'effectue encore le recyclage. Les particules récupérées tombent sous l'effet de leurs poids et les particules très fines sont évacuées vers l'atmosphère avec les vapeurs d'eau.

## II. 6. 2. Traitement par voie sèche

Le dépoussiérage est une méthode de traitement du minerai par voie sèche basée sur les propriétés physico-chimiques des particules. Il consiste en l'élimination des matières siliceuses à sec en se basant sur les caractéristiques physiques du minerai et du stérile, la différence de densité et leur résistance mécanique aux forces appliquées sur la masse lors du traitement.

Le produit broyé et criblé est reçu dans une trémie avec une humidité de 3 à 7% et une teneur moyenne de 56% TPL. Ce traitement consiste à diminuer l'humidité du produit jusqu'à 1% avec une teneur en TPL variant de 66 à 68%, ce produit est appelé dépoussiéré.

Le dépoussiérage s'opère en cinq phases :

- Séchage du minerai criblé en lit fluidisé.
- Pré criblage à 2 mm.
- Broyage à percussion.
- Turbo séparateur ventilé (T.S.V).
- Post criblage à la maille de 100µm.

**a. Le séchage du minerai criblé en lit fluidisé :** Il est réalisé à l'aide d'un four à lits fluidisé. La température de combustion atteint jusqu'à 1200°C. Après la préparation le produit est reçu dans une trémie de stockage (400t), puis à l'aide d'un distributeur alimente les deux fours identiques. Ils sont constitués d'une chambre cylindrique briquetée avec une chambre de combustion qui produit de la flamme. L'air de combustion et l'air de dilution insufflé de l'air chaud dans le four. Le toit du four est relié à un exhausteur pour aspirer les gaz et les fines particules vers l'atmosphère. Les gaz chauds passent de la chambre de combustion dans la boîte à vent, puis dans le compartiment du séchage à travers les tuyères pour assurer la suspension du produit et lui faire une séparation granulométrique. Les particules les plus fines s'envoient avec les gaz vers un ensemble de cyclones primaires et secondaires, tandis que les plus grosses sont déchaînées à la sousverse du lit par une vanne à glissière automatique. Le

dispositif offre la possibilité de faire varier le niveau du lit du séchage dans les proportions très appréciables, donc de modifier le temps de séjour du produit dans le flux d'air chaud afin d'obtenir la qualité du séchage désirée et d'améliorer éventuellement la séparation du produit ( la température du lit désirée varie entre 110 -130°C ).

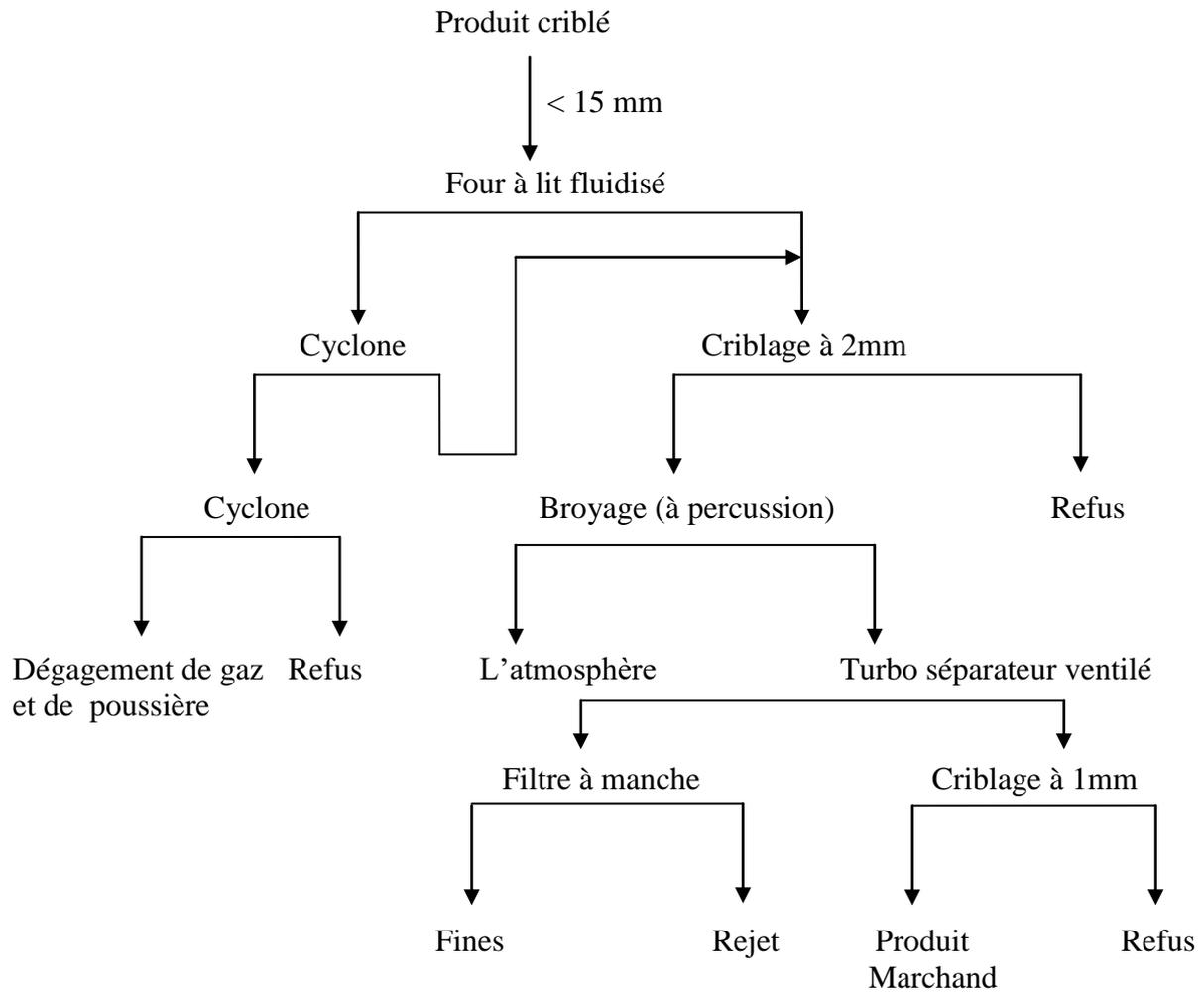
Le produit séché (à 120°C) et le produit de cyclonage sont rassemblés et acheminés à l'aide d'un convoyeur à bandes vers le crible à 2 mm. Les fines récupérées par le second cyclone sont transportés par la chaîne métallique vers la trémie de stérile.

**b. Crible à 2 mm :** Cette opération est réalisée par deux cribles vibrant d'inclinaison 45° entrent dans la séparation afin d'éliminer les stériles supérieurs à 2 mm qui seront stockés par la suite dans la trémie.

**c. Broyage (attrition) :** L'attrition est une opération visant à détacher les particules fines qui adhèrent aux grosses par friction des particules les unes contre les autres. L'objectif premier de broyage par attrition est la libération des grains riches en TPL et la diminution de la granulométrie qui sont ensuite récupérés par aspiration.

**d. Sélection pneumatique (0,08 à 0,8mm) :** Pour l'élimination des fines à bas titre en TPL par une séparation granulométrique à 90µm, dans un courant d'air, les fines sont entraînées par courant d'air ascendant tandis que les grosses tombent sous l'effet de leur poids, les particules ayant les dimensions <100µm sont récupérées par les filtres à manches pour la filtration et l'évacuation dans la trémie 546 à l'aide des aéroglisteurs.

**e. Criblage à 1 mm :** Elle permet l'élimination de stériles supérieurs ou égales à 1 mm. Les différentes expériences et analyses granulométriques réalisés ont montré que la tranche de minerai riche en phosphates est comprise entre 0,1 et 1 mm.



**Fig. 11.** Schéma technologique de l'atelier de dé poussiérage (0.100-1.00 mm) (66/68) % TPL (Kechiched, 2011).

## II. 7. PRESENTATION DES PHOSPHATES DE BLED EL-HADBA

Le gisement de Bled El Hadba est situé à 14 Km au Sud Est de la ville de Bir El Ater et à 6 Km à l'Ouest de la frontière Algéro-tunisienne. Le périmètre est localisé sur le flanc Ouest de l'anticlinal de Dj. Zrega dont la ligne de crête constitue la frontière algéro-tunisienne (Prian et Cortiel, 1993). La couche phosphatée et son encaissant plongent d'une façon monoclinale et sous une pente douce de 6 à 10 vers l'Ouest et le Nord Ouest, ce pendage devient plus accentué vers le Sud du gisement (Fig.13).

### II. 7. 1. Les anciens travaux

Cette section énumère et présente succinctement les travaux historiques et actuels réalisés sur ce site, sur lequel reposent la modélisation géologique et l'estimation des ressources. Dans plusieurs études sur ce gisement, des inventaires des zones adjacentes ont été effectués et des ressources minérales ont été déclarées. Le premier forage documenté a eu lieu à la fin des années 1970 dans le cadre de l'étude de la SONAREM : 83 trous (12 076 m) ont été forés lors de plusieurs campagnes, couvrant une zone cohérente d'environ 12 km<sup>2</sup>.

*a. Étude de la société SONAREM (1976 - 1978) :* 9 sondages carottés (741 m) ont été effectués dans le cadre d'une campagne d'exploration. Ils ont confirmé la présence de lits de phosphorite semblables à des veines, lesquels avaient été découverts auparavant par des campagnes de cartographie et un échantillonnage de l'affleurement.

*b. Étude de l'entreprise EREM (1985 - 1987) :* 11 sondages carottés (1170 m) ont été effectués dans le cadre d'une campagne de forage intercalaire de l'EREM couvrant la partie sud du gisement avec un maillage de forage de 400 x 600 avec un diamètre de carotte de 72, 60 et 52 mm dans le phosphate et de 93 mm dans le calcaire et le phosphate dolomitique supérieur. Le taux de récupération des carottes dans le phosphate était supérieur à 85 % ; l'intervalle moyen de prélèvement des carottes était de 1 m (parfois de 0,5 m). La représentation graphique des diagraphies a été effectuée à l'échelle 1:200. Les analyses ont été réalisées pour 8 éléments : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, résidus insolubles et U. Il a été déterminé une densité moyenne de 2,3 t/m<sup>3</sup> et une porosité de 19,7 % pour les phosphorites tandis que des mesures limitées de la densité et de la porosité ont donné respectivement 2,5 t/m<sup>3</sup> et 10,4 % pour les calcaires phosphatés.

*c. Travaux du BRGM-SOFREMINES (1993) :* Les analyses chimiques ont été réalisées pour six éléments : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et perte au feu (plus le carbone organique et le soufre de six échantillons). Un total de 44 sections fines ont été analysées du point de vue du développement du faciès. La détermination de la densité a donné 2,3 t/m<sup>3</sup> pour les phospharénites et 2,3 - 2,5 t/m<sup>3</sup> pour l'horizon de phosphate dolomitique supérieur. L'épaisseur moyenne de la couche de gisement de ce gisement a été estimée à 30 m, avec 3 horizons de phosphate : les couches supérieure et inférieure contiennent moins de phosphate et une matrice dolomitique plus importante, avec la présence de niveaux lumachelliques.

Le gisement représente probablement le haut-fond situé entre les bassins de Djebel Onk et de Gafsa-Metlaoui. Les caractéristiques chimiques de la couche principale sont moins constantes, ce qui signifie qu'elle est plus hétérogène en ce qui concerne le  $P_2O_5$  et le  $MgO$ .

***d. Travaux du centre d'étude et de recherche appliquée et de développement (FERPHOS) :***

Au total, 12 forages (1 277 m) ont été réalisés à la fin des années 1990 par le CERAD dans le cadre d'une campagne de forage intercalaire couvrant la partie Nord du gisement, avec un maillage de forage de 400 x 600 m ; en plus, 12 tranchées ont été réalisées et de nouvelles cartes topographiques à l'échelle 1:1 000, 1:2 000, 1:5 000 basées sur 20 points/ha pour une superficie totale d'environ 500 ha ont été élaborées.

Au total, 11 sections distantes de 250 - 300 m, d'une longueur d'environ 1 800 m. D'autres sections plus courtes de 300 - 800 m de longueur ont été interprétées dans les zones d'affleurement avec failles.

Le taux de récupération des carottes dans le phosphate était > 84 %. La compagnie FERTIBERIA (Espagne) ainsi que le laboratoire de l'ORGM à Boumerdès ont réalisé des analyses géochimiques. 66 t de minerai provenant des trois couches de phosphate ont été confiées à FERTIBERIA pour des essais de traitement. En outre, des échantillons ont été prélevés des coupes fines pour la détermination des densités. Une analyse chimique portant sur 18 éléments a été effectuée. La densité moyenne déterminée à partir de 47 échantillons de phosphate était de 2,14 t/m<sup>3</sup>, alors que les données de l'EREM (2,31 t/m<sup>3</sup>), donne 2,22 t/m<sup>3</sup> pour le gisement.

***e. Travaux de l'ORGM :*** Au total, 48 forages (8 480 m) ont été réalisés en 2013/2014 par l'ORGM dans le cadre de son programme de définition des ressources à Bled El-Hadba. Tous les travaux ont débuté avant l'intervention de DMT Consulting GmbH (DMT). L'exploration a été réalisée par une société d'exploration paraétatique, à savoir l'ORGM, à l'aide de foreuses algériennes. L'ORGM était responsable des travaux de diagraphie et d'échantillonnage. Les carottes restantes ont été stockées dans des boîtes à carottes, elles-mêmes rangées dans des entrepôts à carottes. Les procédures opératoires normalisées écrites ont été obtenues et examinées sur le site. L'échantillonnage a été réalisé à partir de carottes coupées en deux. Le pendage des forages était mesuré à l'aide d'un inclinomètre. A l'issue des travaux de l'ORGM, il a été établi que la géologie du Bled El Hadba est relativement simple.

## **II. 6. 2. Situation géologique**

Les phosphates de Bled El Hadba sont reconnus de longue date (Thomas, 1888). Ils ont fait l'objet d'une reconnaissance par puits et galeries dès le début du siècle. La géologie de la zone phosphatée est décrite par (Dussert, 1924). Quelques données concernant la pétrographie des phosphates sont fournies par (Cayeux, 1941). En 1962, Ranchin, reprenant les données indiquées par Dussert en 1924 et Cayeux en 1941 a signalé la présence de cinq couches de phosphate. Ce gisement a été exploré et prospecté par quatre principales campagnes : SONAREM, EREM, BRGM-SOFREMINES et ORGM.

Le faisceau phosphaté du Thanétien Supérieur, affleure suivant une bande de direction Nord Est - Sud Ouest, au-dessus des calcaires dolomitiques à silex de l'Yprésien et les marnes schisteuses du Thanétien inférieur. Le tout, plonge vers l'ouest et se noient sous les formations sableuses du Miocène. Vers l'Est de la couche phosphatée, affleurent les marnes du Thanétien inférieur, suivies par les calcaires et marnes du Montien, en conséquence, la minéralisation phosphatée du Thanétien n'existe pas vers l'Est.

La bande d'affleurement de la couche phosphatée est affectée par une série de décrochements de direction E-W et NO-SE, dont la composante horizontale est nettement apparente. Cependant, elle n'a pas influencé d'une manière notable sur la géométrie et la morphologie du corps de minerai.

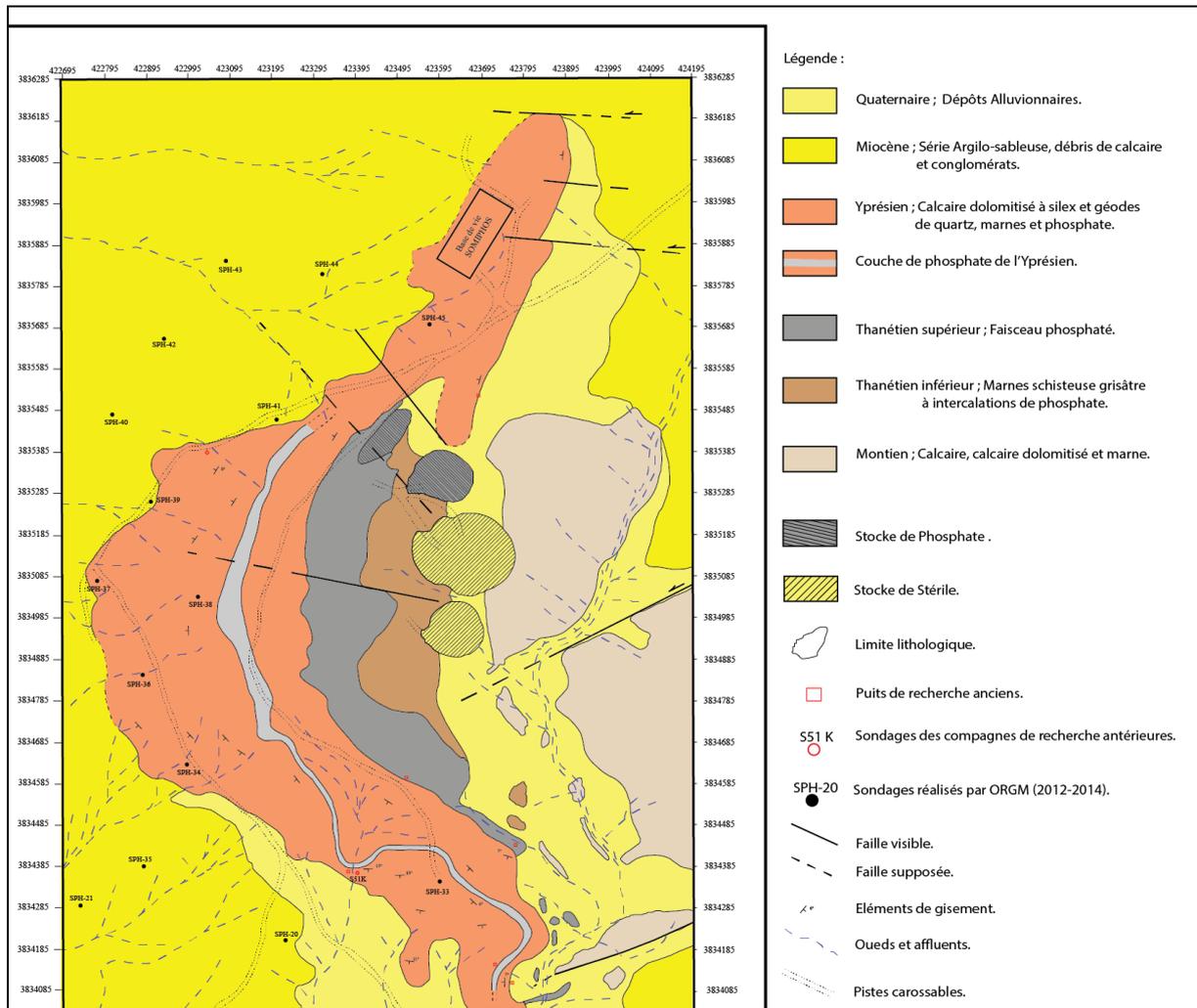
L'affleurement du faisceau phosphaté et les roches encaissantes est partiel dans la partie Nord du gisement vue l'importance des recouvrements miocènes ainsi que le profil d'érosion qui a engendré la discordance stratigraphique Miocène (Fig. 12).

Cette dernière a provoqué une érosion partielle (S-11-H, S-55-K et SPH-32) ou bien totale (S-57-K et BH-09) du faisceau phosphaté dans la zone Nord et Nord Ouest du gisement, du moins dans les endroits explorés par les sondages. Cette configuration est exprimée à moindre degré dans la zone Sud du gisement. Ceci est attesté dans les sondages (SPH-01 et SPH-12) où la discordance Miocène a touché partiellement les formations de l'Yprésien et parfois elle a induit une érosion complète, jusqu'au toit du Thanétien (dans le sondage SPH-02).

Les conditions climatiques sont du type continental et sont caractérisées par des hivers froids et des étés chauds. La zone de l'étude bénéficie d'un climat de transition entre la région semi-aride de Tébéssa et la région subaride de Négrine où les températures peuvent atteindre -6.2 °C (février 1996) et 45,8 °C août (1993).

Les statistiques provenant de la station de Saf Saf El Ouessra et mises à disposition par SOMIPHOS indiquent une moyenne annuelle des précipitations de 163,2 mm qui sont enregistrées durant les années 1991 et 2014.

Cette valeur s'inscrit mieux dans la catégorie attendue que la moyenne de Thélidjéne ; de plus, la station de Saf Saf El Ouessra est située à environ 30 km au Nord du gisement de Bled El Hadba et à une altitude similaire.



**Fig. 12.** Carte géologique du gisement de Bled El Hadba (ORGM, 2012-2014).

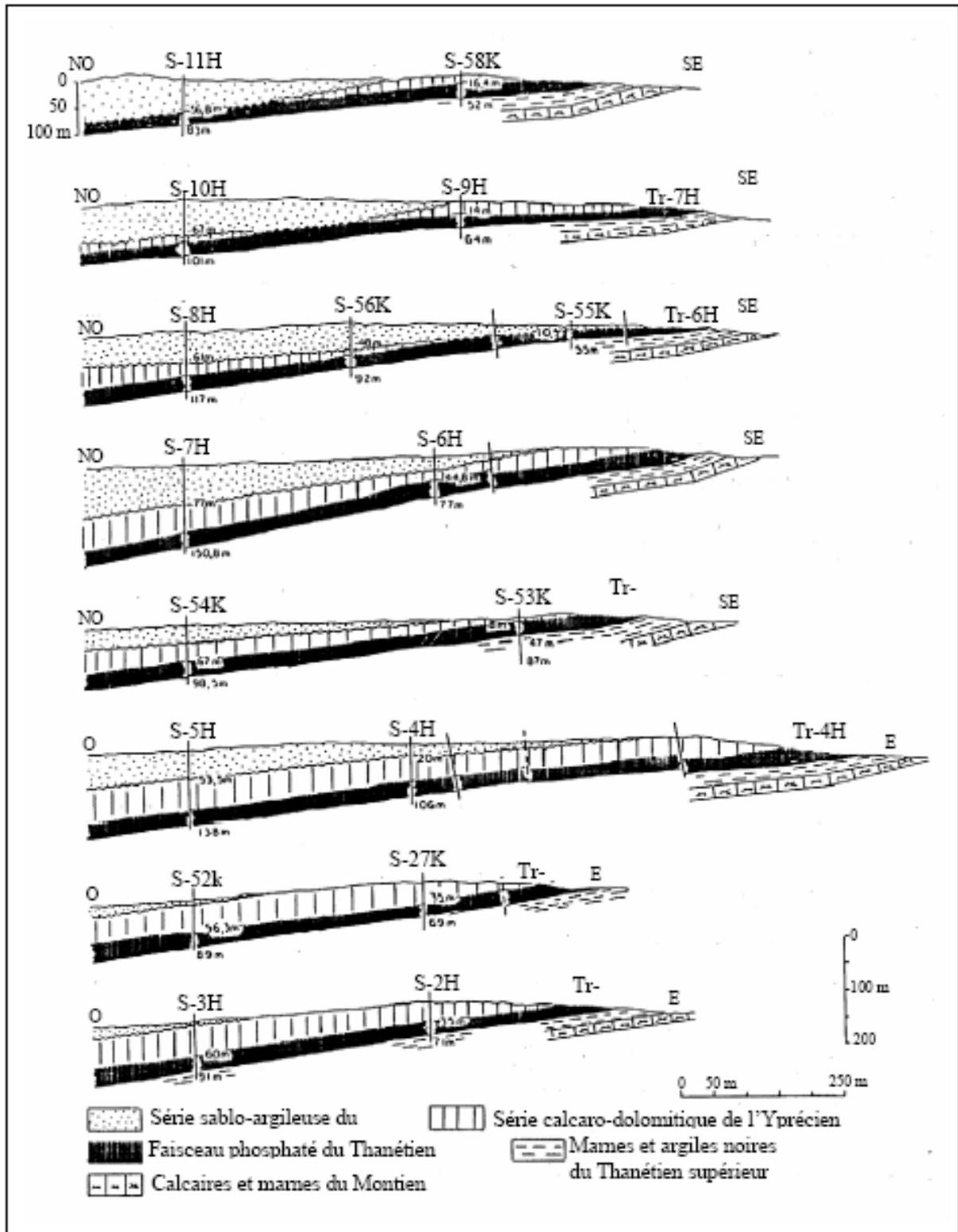


Fig. 13. Coupes géologiques sériees à travers le gisement de bled El Hadba (EREM, 1987).

### II. 6. 3. Situation stratigraphique

Dans les limites du périmètre d'étude, les formations rencontrées, présentent des similitudes avec celles des gisements de Kef Essenoun et Djemidjema, situées sur le flanc opposé de la vaste structure synclinale qui regroupent à l'exception de quelques variations lithogéochimiques, latéralement et verticalement dans le faisceau phosphaté.

**a. Le Montien :** Il affleure à l'Est du périmètre d'étude et occupe une vaste étendue, occupée essentiellement de bas en haut par les formations suivantes: des calcaires lumachelliques, silicifiés, suivis par une alternance d'argiles, calcaires lumachelliques, calcaires argileux, marnes et dolomies. Ensuite, se dépose des calcaires lumachelliques et des calcaires légèrement phosphatés. La série se termine par des calcaires compacts de couleur jaune brunâtre.

**b. Le Thanétien :**

- *Le Thanétien inférieur :* Matérialisé dans le périmètre exploré par des marnes argileuses, feuilletées, de couleur grise sombre à nuance verdâtre, bitumineuses, sporadiquement à intercalations de minces bancs de calcaire grisâtre et des passées phosphatées d'épaisseur décimétriques. Au sommet de cette série, s'individualise une zone minéralisée de phosphate coprolithique à gros grains et à matrice argilo-marneuse, intercalant des minces couches de marnes phosphatées et dolomitisées. Cette zone minéralisée est recoupée par l'ensemble des sondages réalisés au cours de cette étude. Elle est exprimée sur toute l'étendue du territoire du gisement de Bled El-Hadba, son épaisseur varie de 0.80m dans le sondage SPH-40 à 5.90m dans le sondage SPH-21 (Fig.14). Généralement, cette épaisseur est supérieure à 3m dans le gisement. Le Thanétien inférieur se termine par des marnes grisâtres, feuilletées, résiduellement phosphatées, dont l'épaisseur est généralement de 1.70 à 2m.

- *Le Thanétien supérieur :* Il forme exclusivement la zone productive de la minéralisation phosphatée, connue dans les gisements en exploitation du bassin de Bir El Ater. Généralement, ces phosphates sont d'aspect gréseux à granulométrie allant des grains fins aux gros grains, de couleur beige, grisâtre, par endroits de couleur noire à nuance bleuâtre, sous forme de lentilles. La matrice est carbonatée dans les faciès durs et argilo-marneuse dans les faciès tendres et friables.

Le minerai renferme abondant débris de fossiles, représentés essentiellement par des lumachelles, lamellibranches, gastéropodes, coprolithes, débris d'ossements de poissons et dents de requins.

L'épaisseur moyenne du faisceau est de l'ordre de 30m. Vers l'Ouest et le Nord Ouest, au large du synclinale, le faisceau phosphaté s'accroît relativement en épaisseur pour atteindre 34 à 36m aux alentours des sondages (SPH-07, SPH-08, SPH-09, SPH10, SPH-30 et SPH-31), voire même 37.10m à l'extrême Ouest du gisement (SPH-18). Cet épaississement de la série est remarquable aussi vers le Sud ouest du gisement, où la puissance du niveau atteint 37.50m aux alentours du sondage (SPH-12).

L'étude (ORGM) macroscopique et microscopique appuyée par des résultats des analyses chimiques, a permis de regrouper les différentes strates du minerai du faisceau du Thanétien supérieur en trois couches phosphatées sommitale, principale et basale (Prian et Cortiel, 1993), recoupées par l'ensemble des ouvrages. Elles se présentent de bas en haut, comme suit :

- *Couche Basale* : La puissance de la couche est variable, elle oscille entre 2.40 m (SPH-40) à 18.00 m (S52K). La couche est caractérisée par des phosphates à grains fins et moyens à ciment calcaro-dolomitique, intercalant des lumachelles phosphatées, incluant par endroits des géodes et des cristaux de quartz.

- *Couche Principale* : Cette couche est la plus importante en puissance, qui atteint 29.75m dans le sondage (SPH-18) et en qualité de minerai avec des teneurs, qui dépassent les 27% en  $P_2O_5$  avec le MgO moins de 4%, dans le sondage SPH-22.

Généralement, l'épaisseur de cette couche est très importante vers l'ouest du bassin, elle est caractérisée par des phosphates de qualité supérieure ( $P_2O_5$  supérieur à 20%, MgO inférieur à 4%) dans tout le gisement.

Ces phosphates sont le plus souvent à grains fins et à matrice argilo-marneuse, d'aspect gréseux, tendre et friable, de couleur beige, grisâtre et même gris-sombre à nuance bleuâtre. Cette couche admet une intercalation de lumachelle phosphatée à ciment calcaro-dolomitique ou de phosphate lumachellique, d'épaisseur qui varie de 2.50 m (SPH-38) à 6.00 m (SPH-11), dont la qualité du phosphate est pauvre ( $P_2O_5$  inférieur à 20%, MgO Supérieur à 4.5%).

- *Couche Sommitale* : son épaisseur varie de 2.30 m (SPH-11) à 18 m (SH-27). Au Nord ouest du gisement, la couche est totalement érodée aux alentours du sondage (SPH-32). Sur le plan lithologique, elle ressemble beaucoup plus à la couche basale, avec des phosphates lumachelliques à grains fins et moyens, à ciment calcaro-dolomitique, durs, compacts, de couleur grisâtre, beige et gris-sombre, intercalant des lumachelles phosphatées et incluant des géodes de quartz.

**c. L'Yprésien** : Il repose en concordance sur les phosphates du Thanétien supérieur. Il est constitué essentiellement à la base, d'une série de calcaire lumachellique, dur, compact et consolidé, par endroits dolomitisé, de couleur grisâtre, incluant des nodules de silex, intercalant des minces horizons de phosphate d'épaisseur inférieure à 2 m. Elle est suivie par des marnes blanchâtre à grisâtre, généralement gypseuse, à intercalations de lits et nodules de silex et de bancs de calcaire dolomitisé.

Au sein de cette formation marneuse, s'individualise une couche de phosphate, dont l'épaisseur varie de 3 à 14 m et formée de phosphate à grains fins et moyens de couleur gris-clair à ciment calcaro-dolomitique (Magnésien), intercalant des bancs centimétriques de calcaire et silex. Au-dessus de ces marnes, l'Yprésien se termine au sommet par une série de calcaire lumachellique gris-clair, à géodes de quartz et nodules de silex. L'épaisseur de tout l'Yprésien peut atteindre 55 m. Cependant, cette épaisseur est progressivement décroissante

vers le Nord ouest et le Sud du gisement à l'origine de la discordance d'érosion anté-miocène qui a fait tronqué les formations de l'Yprésien.

*d. Le Lutétien :* Cet étage n'affleure pas en surface, il n'a été reconnu que par sondages, il se développe vers l'Ouest et le Sud ouest du gisement, il repose en concordance sur l'Yprésien, caractérisé et individualisé par des formations à prédominance gypsifère, en général, des calcaires organogènes gypseux à géodes de quartz et nodules de silex, des marnes gypseuses ainsi que des concentrations décimétriques de gypse. L'épaisseur maximum du Lutétien dans les limites du gisement est de 40 m.

*e. Le Miocène :* Il repose en discordance sur toutes les formations sous-jacentes. Il est constitué essentiellement par une puissante série de sables quartzeux, de couleur jaunâtre, meuble, intercalant des couches de marnes argileuses de couleur jaunâtre à verdâtre. Le Miocène débute généralement par des conglomérats de base, formés par des éléments polygéniques, anguleux à sub-anguleux (quartz, calcaire, marnes) et à ciment argilo-gréseux. La puissance de la série augmente progressivement de l'Est à l'Ouest, dans les limites du gisement l'épaisseur maximum atteinte est de 301m.

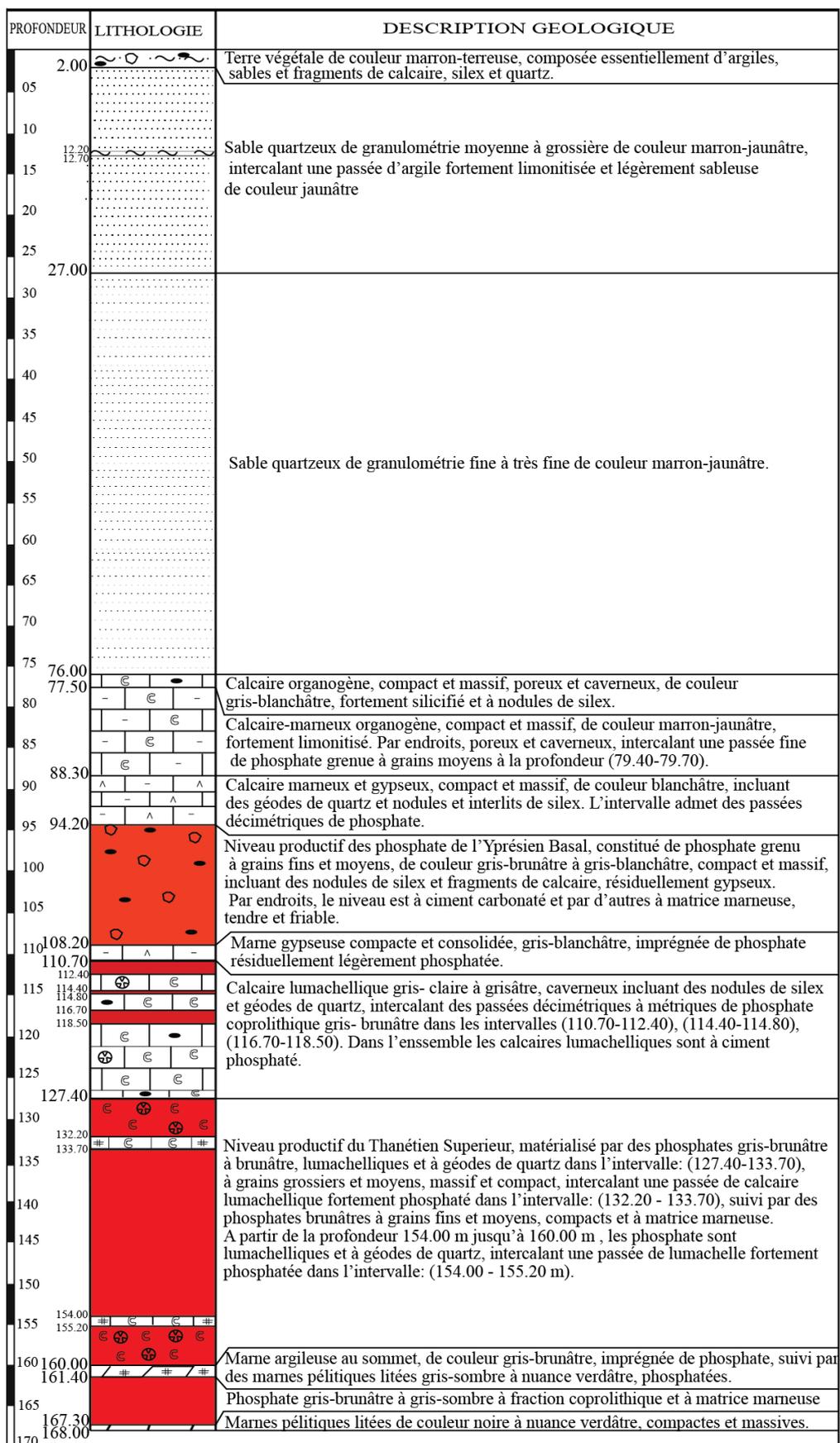


Fig. 14. Colonne lithologique du sondage SPH-21 (ORGM, 2012-2014).

#### II. 6. 4. Caractéristiques chimiques et pétrographiques

Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate de Djebel Onk par différents auteurs (Béji-Sassi, 1984, Chabou Mostefai, 1987, Larouci, 1988, Ben Hassen, 2010, Ounis, 2011, Salmi-Laouar, 2004 et Kchiched 2016) ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites, la silice, etc...

Suivant les études de l'ORGM (2012/2014) la Couche de phosphate du Thanétien Inférieur est caractérisée par une puissance qui oscille entre 1.60 m (SPH-39) à 5.90 m (SPH-21) pour des teneurs moyennement élevées en  $P_2O_5$  qui varient de 16.79 (SPH-41) à 26.79% (SPH-24). Généralement cette teneur est supérieure à 20% dans la majorité des ouvrages et les teneurs en MgO varient de 2.03 à 7.49%.

Du point de vue qualité du minerai, les phosphates de cette couche ressemblent beaucoup plus à la couche principale du niveau productif du Thanétien supérieur, avec une légère hausse du MgO causée par l'intercalation de marne dolomitisée au sein de cette couche. L'évolution de cette couche est plus intéressante vers l'Ouest du gisement, où son épaisseur dépasse souvent 3.60 m et des teneurs en  $P_2O_5$  généralement supérieures à 21%. Cette tendance est moins exprimée dans la partie Est du gisement, avec des teneurs et des épaisseurs légèrement fluctuantes, notamment, dans les Bloc C1-I et C1-II. Le rapport  $CaO/P_2O_5$  dans les blocs est relativement bas et est souvent inférieur à 2, il varie de 1,74 à 1,95. Les teneurs moyennes en  $SiO_2$  sont souvent élevées et oscillent entre 6,20 et 14,11%. Pétrographiquement, représentée par des roches de nature carbonatée, de texture massive et de structure microgranulitique, contaminée partiellement par un matériel gréseux.

La matrice est dans l'ensemble à éléments très fins à moyens, essentiellement carbonatée (calcite) avec des cristaux de dolomite en forme rhomboédrique de taille millimétrique. Cet ensemble polycristallin renferme des éléments sub-sphériques à elliptiques en structure colomorphe, représentant des granules de phosphate en structures microgranulitiques et des formes en amas microgranulaires et en enduit épigénétiques sur des formes colomorphes d'éléments bioclastiques.

Le Faisceau phosphaté du Thanétien Supérieur : suivant les observations et la description géologique du minerai, jumelé aux résultats des analyses chimiques, en particulier (teneurs en  $P_2O_5$  et MgO), est subdivisé en trois couches:

**a. Couche Basale :** Son épaisseur varie entre 2.40 à 18 m, caractérisée par des teneurs en  $P_2O_5$  qui oscillent entre 12.16 (SPH-35) à 21.45% (SPH-26). Généralement, cette teneur est inférieure à 21%, le MgO titre une teneur élevée, le plus souvent supérieure à 4.50%, elle varie de 3.75 à 11.42%. Le rapport  $CaO/P_2O_5$  dans les blocs est généralement élevé et supérieur à 2, il oscille entre (1,97 - 2,57). La teneur moyenne en  $SiO_2$  varie de 3,20 à 5,99%.

L'étude pétrographique sur des échantillons de lames minces, montre qu'il s'agit de roche d'une nature carbonatée, possédant une texture massive et une structure

cryptogranulaire à microgranulaire, généralement avec une matrice hétérogène cryptogranulaire, constituée essentiellement de grains micritiques de calcite disposés en pâte microcristalline fortement associées avec de la dolomite en grains de même taille que la calcite. Les éléments phosphatés se trouvent en quantité relativement abondante, dispersés en fines granulites et en forme d'enduit, généralement opacifiés par du matériel pélitique. Parfois, on note la présence de quartz en grains xénomorphes.

**b. Couche principale :** Définie par des teneurs élevées en  $P_2O_5$  supérieures à 20% et faibles en MgO inférieures à 4.5%, matérialisée par une puissance importante qui oscille entre 4,50 et 29,75 m, le plus souvent supérieure à 15 m. La teneur moyenne en  $P_2O_5$  dans les sondages varie de 16,23 (SH-01) à 27,90 % (SPH-09), celle de MgO titre entre 1,47 à 5,73%. Le rapport  $CaO/P_2O_5$  est le plus bas par rapport aux autres couches de phosphate (1,77 à 1,96). La teneur moyenne en  $SiO_2$  est relativement faible et varie de 2,31 et 4,34%.

L'étude pétrographique sur quelques échantillons montre que le minerai est de texture massive et de structure microgranulaire à grains fins à moyens, la matrice est constituée essentiellement par des grains de calcite agencés parfois en mosaïque, polluée par un matériel détritique gréseux, représenté par le quartz en grains xénomorphe. Les grains de calcite sont en regroupement microgranulaires et cimentent des nodules et pellets de la matière phosphatée de couleur jaunâtre. Dans l'ensemble, on observe des veinules avec un remplissage de matériel noirâtre, représentant la matière argileuse associée aux hydroxydes de fer.

**c. Couche Sommitale :** Elle montre des caractéristiques semblables à la couche basale, pauvre en  $P_2O_5$  et riche en MgO, la puissance de la couche est de l'ordre de 2,30 à 18 m, dans la partie nord du gisement, elle est érodée totalement (SPH-32), généralement son épaisseur est inférieure à 8,5 m. Les teneurs en  $P_2O_5$  oscillent entre 12,50 (SPH-20) et 22,32% (SH-04), le MgO varie entre 4,82 (SPH-43) à 10,83% (SPH-20). Le rapport  $CaO/P_2O_5$  est très élevé, il est souvent supérieur à 2 et varie dans les blocs entre 2,02 et 2,34. La teneur moyenne en  $SiO_2$  est très élevée et varie entre 3,91 et 8,20%.

L'étude pétrographique montre qu'il s'agit de roche d'une nature carbonatée de structure cryptogranulaire à microgranulaire, la matrice est à grains très fins à dominance carbonatée, représentée par la calcite, parfois épigénèse par la dolomite, disposée en forme de pâte cristalline qui cimente des particules de quartz en forme xénomorphe. Les sections montrent une minéralisation en phosphate en forme d'imprégnation de la matrice en granules collomorphe et en sections allongées d'apatite, par endroits contaminées par de menues granules sphériques de glauconite.

*La Couche de l'Yprésien :* une épaisseur qui varie de 3 à 14 m, par endroits, totalement érodée, en l'occurrence, le Nord du gisement (SPH-32 et SPH31), et au Sud, aux alentours de SPH-01 et SPH-02. Cette couche est caractérisée par des phosphates pauvres en  $P_2O_5$  et riche en MgO, Le  $P_2O_5$  varie entre 14,42 (SPH44) et 21.86% (SPH-26), généralement la teneur est stable autour de 16 à 19 % dans la plupart des ouvrages. Le MgO titre des teneurs généralement élevées (3,72 (SPH38) à 9,73 (SPH-39)). Le rapport  $CaO/P_2O_5$  est le plus élevé

dans le gisement, il varie de 2,08 à 2,75. La teneur moyenne du SiO<sub>2</sub> dans les blocs est très élevée et varie de 9,08 à 20,58%.

L'étude pétrographique montre qu'il s'agit d'une roche de nature carbonatée à texture massive et d'une structure cryptogranulaire à micrograulaire, et représente généralement une matrice hétérogène, constituée de grains micritiques de calcite disposée en pate microcristalline, cette pate englobe parfois des formes sub-sphériques de tests organogènes, totalement épigénèses et recristallisés par la calcite secondaire et par d'autres, des amas en agglomérats alvéolaires, composés de rhomboèdres de dolomite et de calcite de deuxième génération disposées en mosaïque.

## II. 6. 5. Réserves de phosphates

Dans cette perspective, l'ORGM a réalisé 45 sondages, couvrant une superficie de 660,43 ha. Le gisement de Bled El Hadba est composé de trois couches de phosphates subhorizontales localisées dans l'Yprésien, le Thanétien supérieur et le Thanétien inférieur.

Le niveau du Thanétien supérieur est séparé de celui de l'Yprésien par un banc puissant de 20m de lumachelle, faiblement phosphaté. Par contre, une couche de marne de 2m d'épaisseur constitue le toit du niveau du Thanétien inférieur et le mur du niveau du Thanétien supérieur.

Le niveau du Thanétien supérieur est le plus productif. Il est constitué de trois couches, sommitale, principale et basale, totalisant une épaisseur atteignant 37m (Sondage SPH-12). L'ensemble plonge sous forme d'un monoclinale avec une pente douce de 6 à 10° vers l'ouest et se noie sous les dépôts du Miocène (Sable et argile). La délimitation des blocs est défini par le caractère morfo-structurel du gisement de Bled El Hadba et la densité d'exploration.

Dans ce cadre, les sondages des campagnes de recherches antérieures ont été pris en considération à l'exception du sondage D-21, implanté dans le bloc B-I. Les blocs B/BH, C1/3BH et C1/4BH, évalués par CERAD en 1999 constituent un potentiel total du gisement de Bled El-Hadba est de 320Mt. Le tableau 4. Illustre le potentiel des réserves d'après L'ORGM (2012-2014).

### *Délimitation des blocs.*

- Deux (02) blocs de réserves en catégorie « B »
- Trois (03) blocs de réserves en catégorie « C1 »
- Quatre (04) blocs en catégorie « C2 »

La maille d'exploration est plus au moins régulière dans l'ensemble des blocs.

- Blocs « B »: 200 x 250m
- Blocs « C1 »: 400 x 500m
- Blocs « C2 »: >500m

Blocs « P » : Les ressources prévisionnelles (P) ont été calculées par extrapolations sur une distance de 250m du dernier sondage vers l'Ouest par rapport aux réserves de la catégorie C2 ainsi que sur la base des résultats des sondages électriques verticaux (SEV) réalisées en 2012-2014 jusqu'à la profondeur de 400m (profondeur limite d'investigation) et celles du profils des SEV réalisé entre les gisements de Djmi-Djma et Bled El Hadba en 1985-1987 par SONAREM.

**Tableau. 4:** Récapitulatif des réserves du gisement par catégorie (ORGM, 2012-2014).

Niveau	Catégorie B	Catégorie C1	Catégorie C2	Catégorie P	Réserves par niveau (t)
<b>Faisceau du Thanetien Supérieur</b>	210 772 096	159 312 591	229 907 386,81	121 997 209,88	721 989 283,69
<b>La couche de L'ypresien Basal</b>	-	44 098 537,18	37 865 385,00	14 585 469,60	96 549 391,78
<b>La Couche Du Thanetien Inferieur</b>	-	29 104 081,72	26 724 238,40	14 804 951,40	70 633 271,52
<b>Total</b>	210 772 096	232 515 209,9	294 497 010,21	151 387 630,88	
<b>Total Gisement (B+C1+C2+P)</b>					<b>889 171 946,99</b>

## I. 7. CONCLUSION

Les phosphates de la région de Djebel-Onk font partie d'un vaste ensemble de gisements phosphatés formés à la période Fini Crétacé–Eocène sur les rives Sud et Sud Est méditerranéennes. Ces concentrations d'intérêt économique sont exploitées près de la ville de Bir El Ater (Wilaya de Tébessa) par l'entreprise nationale SOMIPHOS

Les contextes, géologiques et géologiques du gisement potentielle de Bled El-Hadba sont similaires à ceux de la zone de Djemi Djema et Kef Es Sennoun, qui se trouvent sur le flanc opposé de la mégastructure synclinale. La puissance du faisceau phosphaté est de l'ordre de 30 m en moyenne, et tend à s'épaissir encore d'avantage vers les limites Ouest du gisement. Le minerai phosphaté du Thanétien supérieur est composé de plusieurs strates, regroupées en trois couches phosphatées (Sommitale, principale et Basale). La couche sommitale et basale présentent des épaisseurs qui oscillent respectivement entre 2,30 à 18,00m et 2.40 à 18.00 m. Elles présentent des teneurs pauvres en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et très élevées en MgO. La couche principale est la plus importante en épaisseur et en qualité du minerai, caractérisée par des teneurs très élevées en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et pauvre en MgO.

# *CHAPITRE III*

## *Préparation et caractérisation du phosphate de Bled El-Hadba*

## CHAPITRE III : PRÉPARATION ET CARACTERISATION DU PHOSPHATE DE BLED EL-HADBA

Notre étude porte sur les phosphates du gisement de Bled El-Hadba caractérisé par ses trois sous couches : sommitale, principale et basale. Le caractère de ce faisceau phosphaté nous permettra de faire une étude comparative de leurs propriétés granulométriques, pétro-minéralogique et chimique qui conduira certainement à une meilleure exploitation possible. Dans ce contexte, plusieurs méthodes et techniques d'analyses qualitatives et quantitatives sont utilisées. Il s'agit de la diffraction des rayons X (XRD), la spectrométrie infrarouge (IR), la microscopie optique et électronique à balayage (MEB).

### III. 1. PRÉPARATION DES ECHANTILLONS

#### III. 1. 1. Echantillonnage sur site

Les analyses pétrographiques, un échantillonnage systématique des affleurements phosphatés des trois sous couches principales en fonction de la structure du gisement (sommitale, principale et basale).

Au total, 9 échantillons ont été prélevés (3 pour chaque sous couche). Il est à noter que l'échantillonnage à été fait d'une manière systématique du bas en haut afin de suivre l'évolution verticale et découvrir les différents type de faciès rencontrés (argileux, carbonaté et siliceux) (Kechiched, 2016).

Pour les analyses minéralogiques, chimiques, thermiques etc...., les échantillons étudiés ont été prélevés par tranchées, réparties en trois couches principales en fonction de la structure du gisement. Ils nous ont été fournis par l'entreprise d'exploitation de Fer et de phosphate (FERPHOS).

En règle générale, les couches de phosphate ont d'abord été nettoyées puis ameublées progressivement avant leur chargement.

Au total, trois échantillons ont été prélevés dans deux tranchées du lit supérieur (Couche sommitale), deux tranchées du lit intermédiaire (Couche principale) et trois tranchées du lit inférieur (Couche basale). Le choix de la position de la tranchée a été essentiellement déterminé par son accessibilité et sur chargement.

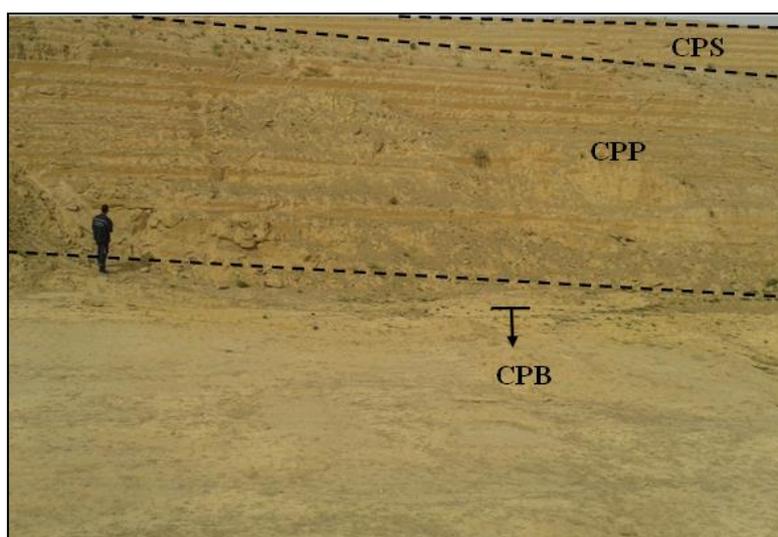
Selon les altitudes indiquées pour la fosse à ciel ouvert et en supposant un pendage général des couches d'environ 7° degrés, les épaisseurs réelles échantillonnées pour chacun de ces lits sont à peu près les suivantes :

- Lit supérieur : 5 m
- Lit intermédiaire (principal) : 11 m
- Lit inférieur : 2,5 m

Les échantillons de chaque lit ont été déversés sur le terrain plat au-dessus de la fosse à ciel ouvert et concassé jusqu'à un certain point au moyen de la pelle de la chargeuse (Fig. 15). Les tas déversés ont ensuite été aplatis, divisés et la moitié du matériau a été échantillonnée par la chargeuse et transportée par camion jusqu'au site de l'usine.



**Fig. 15.** L'homogénéisation du minerai de phosphate de Bled El-Hadba (FERPHOS).



**Fig. 16.** Contact entre les trois sous couches du minerai de phosphate de Bled El-Hadba.

### III. 1. 2. Préparation mécanique au laboratoire

Les échantillons bruts de phosphate des trois sous couche étudiées de couleur beige sont constitués de grains de dimension diverses. Ils sont soumis à une préparation mécanique au laboratoire pour réduire les dimensions des grains d'une part et aboutir à des échantillons représentatifs d'autre part. Il s'agit de l'homogénéisation, concassage, du quartage et du broyage.

## III. 2. ETUDE DE LA CARACTERISATION

### III. 2. 1 Analyses granulométriques

Les échantillons étudiés ont été prélevés par tranchées, réparties en trois couches principales en fonction de la structure du gisement (sommitale, principale et basale). Le classement dimensionnel sert à déterminer la distribution pondérale des particules d'un matériau suivant leurs dimensions. Le classement dimensionnel du minerai brut obtenu après traitement mécanique a été réalisé par la méthode de tamisage en voie sèche à l'aide d'une tamiseuse vibrante sur une série de tamis d'ouvertures allant de 0 à 2 mm.

Les différentes classes granulométriques obtenues après séparation par tamisage subiront un broyage jusqu'à des dimensions inférieures à 100  $\mu\text{m}$ , pour faciliter les attaques chimiques lors des traitements postérieures.

En se basant sur les études antérieures (Larouci, 1988 et Hamdadou, 1996) sur ce type de minerai, nous avons limité la durée de tamisage à 10 ou 15 minutes pour éviter que l'erreur due à l'effet de broyage (attrition) soit importante.

Les tableaux 5, 6 et 7 et les figures 17, 18 et 19 illustrent les pourcentages pondéraux en refus et en cumulés pour les trois sous couches de phosphates étudiées sommitale principale et basale.

Il ressort de ces résultats que la majeure partie de la masse globale des échantillons étudiés (52.84, 73.77 et 47.83 %) sont représentées par les tranches granulométriques de dimensions 0.100 à 0.315 mm. Elles constituent ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés. La classe granulométrique la plus pondérale est 0.100-1.00 mm. Elle représente 75.32 %, 81.96 % et 72.11 % en poids du tout-venant. Toutefois, les tranches granulométriques fines ( $< 0.100\mu\text{m}$ ) représentent 12.69, 16.29 et 15.37 % en poids de tout-venant et grossières ( $> 1 \text{ mm}$ ) ont enregistré des proportions pondérales non négligeables. Elles représentent 11.99, 1.75 et 15.08 % en poids du tout-venant pour les trois sous couches sommitale, principale et basale respectivement.

**Tableau. 5 :** Granulométrie par tamisage du phosphate issu de la couche sommitale.

Tranches granulométriques (mm)	Rendements Pondéraux (%)	Rendements cumulatif en refus (%)	Rendements cumulatif en passant (%)
<0.100	12.69	100	0
0.100-0.315	52.84	88.52	11.48
0.315-1.00	22.48	39.93	60.07
1.00-2.00	11.99	17.28	82.72
>2.00	0	0	100

**Tableau. 6 :** Granulométrie par tamisage du phosphate issu de la couche principale.

Tranches granulométriques (mm)	Rendements Pondéraux (%)	Rendements cumulatif en refus (%)	Rendements cumulatif en passant (%)
<0.100	13.72	100	0.01
0.100-0.315	73.77	86.28	13.73
0.315-1.00	8.86	12.51	87.50
1.00-2.00	3.64	3.65	96.36
>2.00	0	0.01	100

**Tableau. 7:** Granulométrie par tamisage du phosphate issu de la couche basale.

Tranches granulométriques (mm)	Rendements Pondéraux (%)	Rendements cumulatif en refus (%)	Rendements cumulatif en passant (%)
<0.100	15.37	100	0
0.100-0.315	47.83	84.63	15.37
0.315-1.00	21.72	36.80	63.20
1.00-2.00	15.08	15.08	84.92
>2.00	0	0	100

D'autre part, les figures 20, 21 et 22 rapportent l'évolution du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques par tamisage des trois sous couches de phosphate étudiées. En effet, des trois modes granulométriques observés, seul  $M_1$  (0.100-0.315mm) est le plus prononcé (Bezzi, 2005) :

- Le mode principal ( $M_1$ ), concentré sur 100  $\mu\text{m}$ , représente environ 52.84 %, 73.77 % et 48% en poids pour chaque couches sommitale, principale et basale respectivement. Il est attribué en partie aux éléments phosphatés ;

- Le mode secondaire ( $M_2$ ), supérieur à 1 mm et dont le poids pondéral inférieur à 12 %, 13.72 % et 15.08 % est constitué essentiellement d'agrégats dolomitiques et d'éléments phosphatés pour les trois sous couche sommitale, principale et basale respectivement;

- Le mode dolomitique ( $M_3$ ), de poids pondéral inférieur à 13 %, 3.64 % et 16 % se situe dans la tranche granulométrique inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Il est attribué à la dolomite, associée à de faibles quantités de silice et d'argiles pour les trois sous couche sommitale, principale et basale respectivement, on remarque que le mode secondaire  $M_3$  observé pour la couche principale est en proportion négligeable

L'évolution du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques par tamisage (Fig. 21) a mis en évidence une courbe monomodale. Le mode principal observé est attribué aux éléments phosphatés de la classe des arénites. Ceci, confirme parfaitement l'abondance des grains phosphatés et le caractère homogène de ce type de minerai. Toutefois, deux modes secondaires en très faibles quantités sont également observés. Ils correspondent essentiellement aux particules dolomitiques et siliceuses.

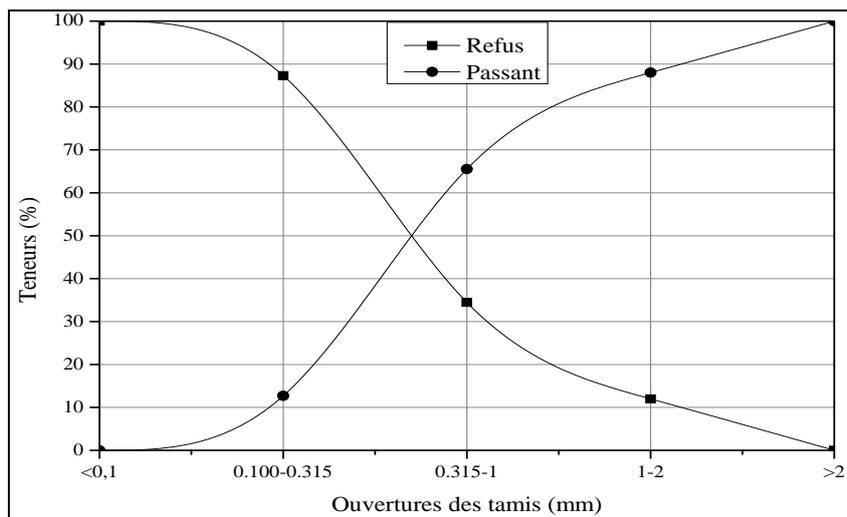


Fig. 17. Granulométrie par tamisage du phosphate brut de la couche sommitale.

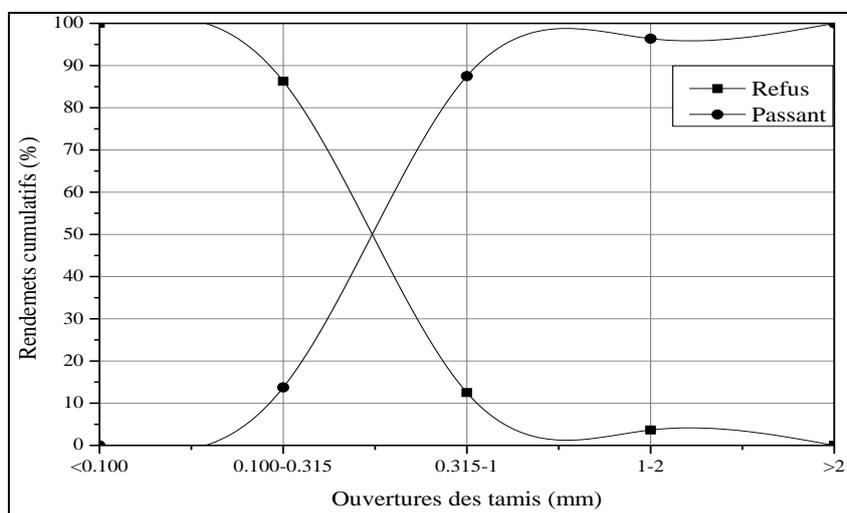


Fig. 18. Granulométrie par tamisage du phosphate brut de la couche principale.

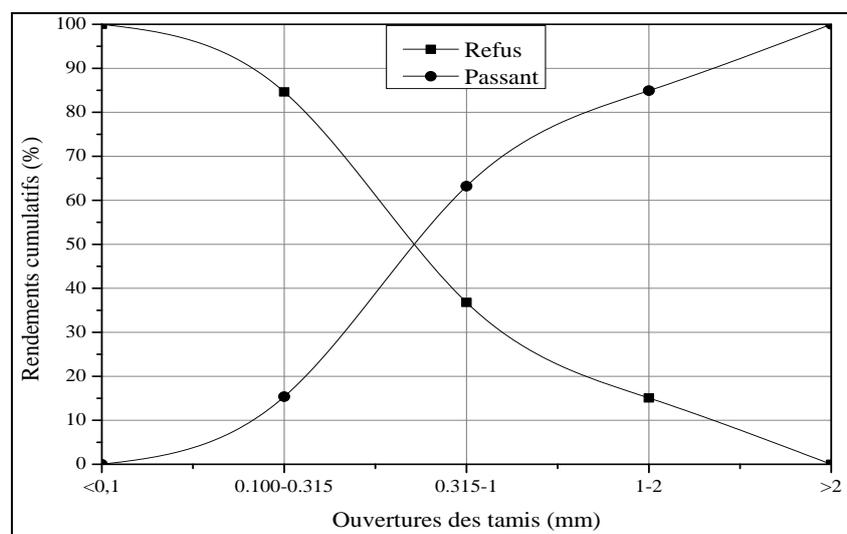


Fig. 19. Granulométrie par tamisage du phosphate brut de la couche basale.

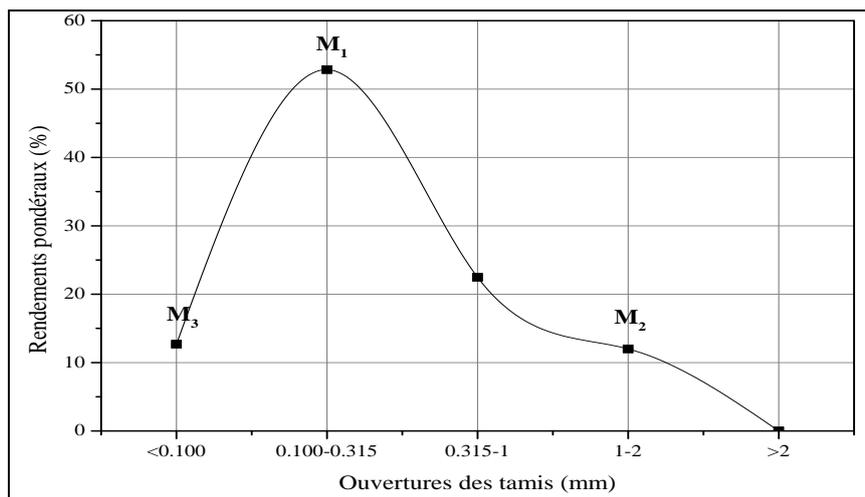


Fig. 20. Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut de la couche sommitale.

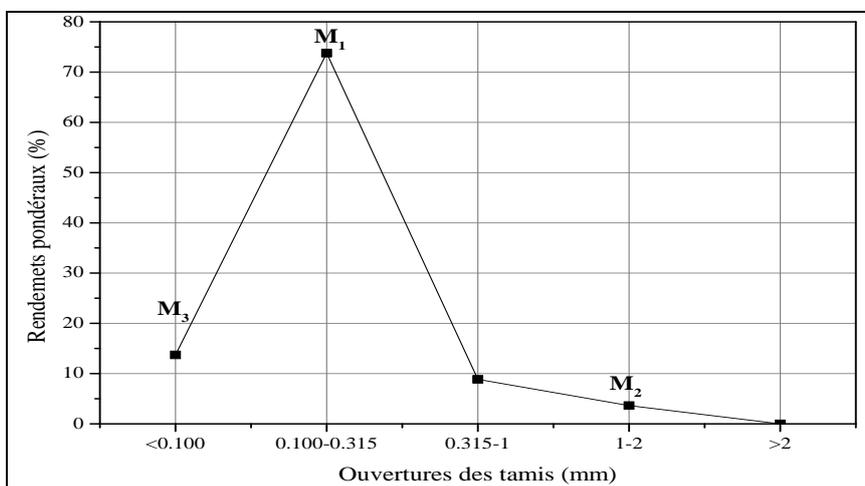


Fig. 21. Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut de la couche principale.

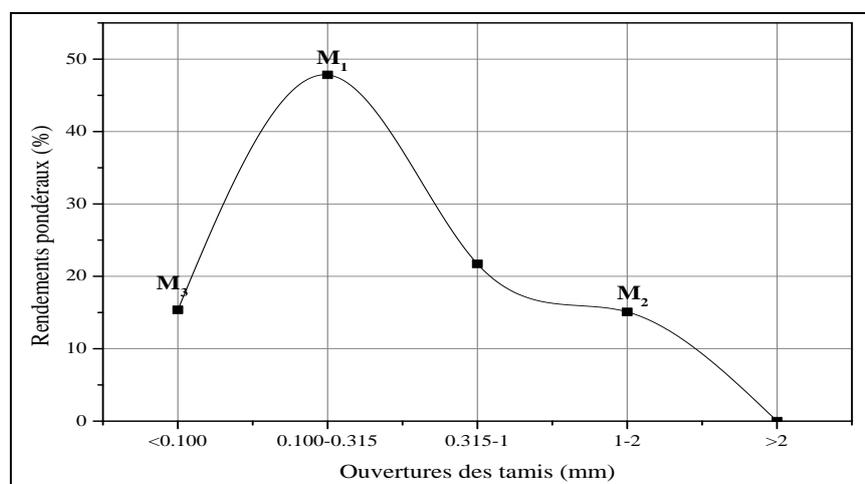


Fig. 22. Variation du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques obtenues par tamisage du phosphate brut de la couche basale.

### III. 2. 2. Analyses chimiques

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en  $P_2O_5$  ou en terme de pourcentage de phosphate tricalcique (TPL ou BPL : Bône Phosphate of Lime) qui est le produit phosphaté de base ( $1 \text{ TPL} = 2,185 P_2O_5$ ).

Les différents dosages des éléments constituant ces phases minéralogiques ( $P_2O_5$ , MgO, CaO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , etc....) et de la perte au feu ont permis de déterminer la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales.

Les analyses chimiques des échantillons de phosphate bruts issu des trois sous couches et ceux des classes granulométriques, préalablement broyés ( $< 100 \mu\text{m}$ ) ont été réalisées au laboratoire de FERPHOS par les méthodes suivants:

- la spectrophotométrie du phosphomolybdate ;
- la spectrométrie d'absorption atomique (S.A.A) ;
- la calcimétrie.

Les figures 23, 24 et 25 et les tableaux 8, 9 et 10 illustrent les résultats de la répartition des teneurs chimiques en éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques utilisées des échantillons des trois sous couches sommitale, principale et basale.

**Tableau. 8:** Analyses chimiques par classes granulométriques de la couche sommitale.

Tranches granulométriques (mm)	% massique		
	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO
<0.100	13.62	22.68	5.01
0.100-0.315	20.12	12.88	3.55
0.315-1.00	27.30	7.40	1.38
>1.00	10.10	22.36	6.80
Globale	21.68	12.36	2.99

**Tableau. 9:** Analyses chimiques par classes granulométriques de la principale.

Tranches granulométriques (mm)	% massique		
	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO
<0.100	12.80	22.03	7.13
0.100-0.315	30.41	6.58	1.00
0.315-1.00	23.74	12.66	2.62
>1.00	19.49	17.43	4.24
Globale	27.07	9.63	2.10

**Tableau. 10:** Analyses chimiques par classes granulométriques de la couche basale.

Tranches granulométriques (mm)	% massique		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	MgO
<0.100	10.20	21.87	7.00
0.100-0.315	27.12	7.56	1.69
0.315-1.00	20.10	13.48	3.59
>1.00	12.34	22.03	6.54
Globale	20.03	13.22	3.65

Les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmentent à un maximum dans la fraction granulométrique de dimension 0.100-0.315 mm et chute considérablement à partir de 0.315 mm et en dessous 0.100mm. Ce qui est le cas contraire pour MgO et CO<sub>2</sub>.

Il ressort de ces résultats que la composition chimique en éléments majeurs varie nettement en fonction des classes granulométriques, en particulier les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en MgO et en CO<sub>2</sub>.

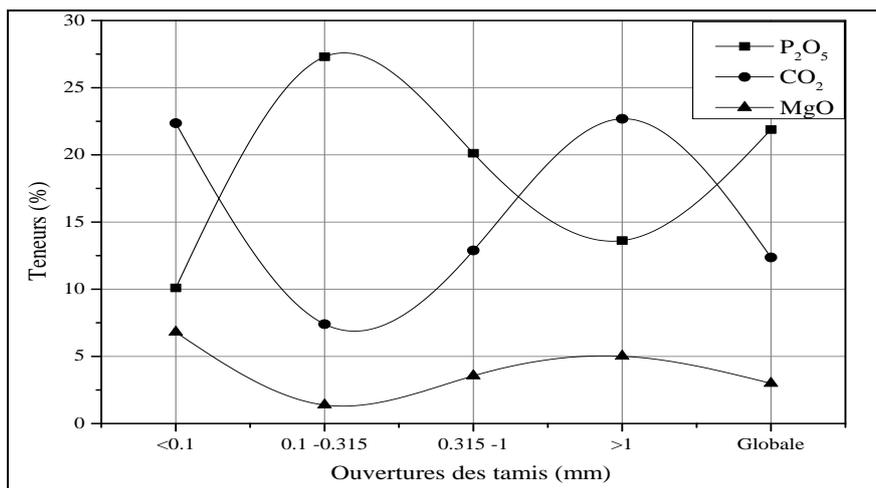
En effet, Les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmentent avec la diminution des teneurs en MgO. Les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmentent et atteignent leur maximum à (27.3 %, 30.41 % et 27.12 %) dans la fraction de dimension 0.315-1.00 mm et chute considérablement à partir de 1.00 mm et en dessous de 0.100 mm. Les teneurs élevées en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> correspondent aux teneurs faibles en MgO (1.38 %, 1% et 1.69 %) et en CO<sub>2</sub> (7.4 %, 6.58 % et 7.56 %).

Les fines fractions (< 0.100 mm) sont marquées par de très faibles teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13.62 %, 12.80% et 10.20% et des teneurs élevées en MgO 5.01, 7.13 et 7.00 % pour les trois sous couche étudiées sommitale, principale et basale respectivement.

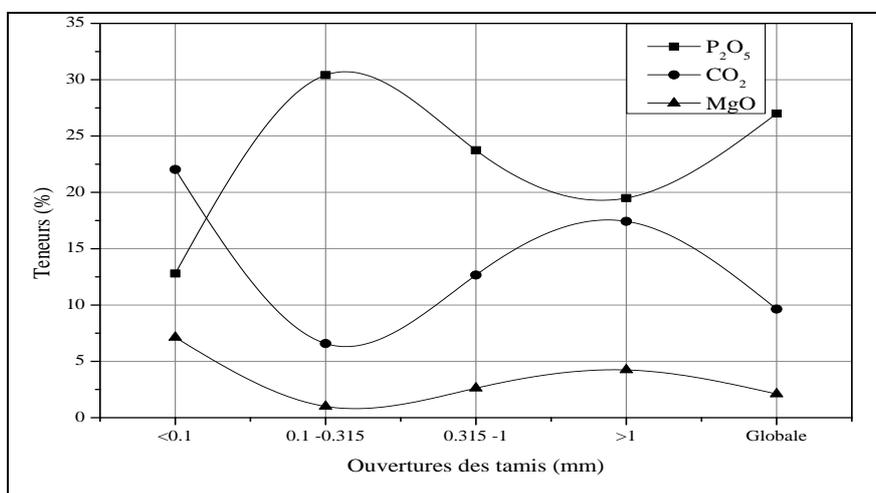
Cependant, les tranches grossières (> 1.00 mm) enregistrent des teneurs acceptables aussi bien pour les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10.10, 19.49 et 12.34 % que pour les teneurs en MgO 6.80, 4.24 et 6.54 % pour les trois sous couche étudiées sommitale, principale et basale respectivement.

L'évolution des teneurs en MgO et en CO<sub>2</sub> traduit l'évolution en dolomite et en carbonates dans les différentes fractions granulométriques.

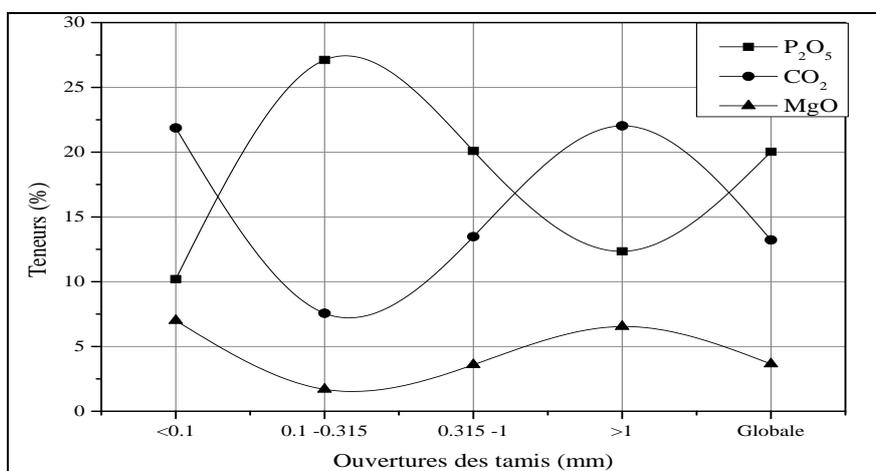
On peut conclure que la teneur en phosphates augmente avec la diminution de la teneur en dolomite et en carbonates.



**Fig. 23.** Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de la couche sommitale.



**Fig. 24.** Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de la couche principale.



**Fig. 25.** Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de la couche basale.

### III. 2. 2. 1. Eléments majeurs

La composition chimique de ces trois échantillons a été déterminée par spectrométrie à absorption atomique et spectrométrie à flamme, au laboratoire de FERPHOS (Tébessa). Il s'agit des oxydes et des éléments:  $P_2O_5$ ,  $CO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$  et la perte au feu (PAF).

Les résultats obtenus par spectrométrie à absorption atomique et spectrométrie à flamme sont rassemblés dans le tableau 11 et la figure 26. Il ressort de ces résultats que la perte au feu obtenue pour le minerai de la couche principale est beaucoup moins prononcée que celles des minerais de la couche sommitale et basale en raison de la réduction du ciment carbonaté de l'exogangue.

La composition chimique en éléments secondaires ( $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ) est très faible et constante quelle que soit la couche. Ce qui laisse penser que le degré de substitution de ces éléments dans la structure apatitique est peu probable.

Par ailleurs, la comparaison des teneurs en phosphates ( $P_2O_5$ ) et en minéraux les plus dominants de la gangue ( $MgO$  et  $CaO$ ), des échantillons globaux (tableau. 11), permet de confirmer l'appauvrissement en phosphates des couches sommitale et basale et leur richesse en carbonates, par rapport à la couche principale.

D'autre part, le rapport  $CaO/P_2O_5$  très élevé (supérieur à 1.57, valeur indiquant la présence des carbonates libres) traduit la présence essentiellement des carbonates liés à la dolomite et à la calcite (Mizane et al., 2012) qu'à la substitution de  $PO_4^{3-}$  par  $CO_3^{2-}$  dans l'apatite (Gulbradsen, 1970). Ce raisonnement s'applique aussi au rapport  $CO_2/P_2O_5$ .

Le développement des pertes au feu (liées en partie aux carbonates) dans les couches sommitale et basale confirme parfaitement ces conclusions auxquelles s'ajoutent les résultats de diffraction des rayons X, observations microscopiques et autres. Par comparaison à ces résultats, nous pouvons déduire la répartition des éléments majeurs et leur liaison avec les phases minérales :

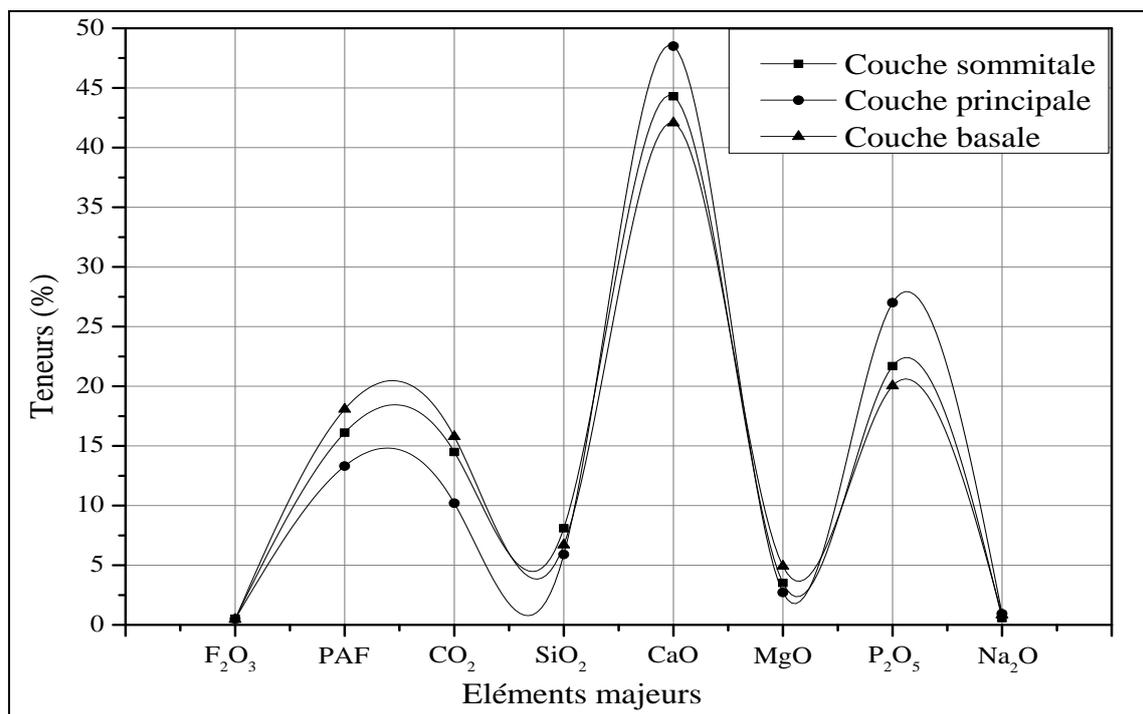
- Le calcium provient essentiellement de l'apatite et de la dolomite.
- Les teneurs en magnésium tirent leur origine de la présence fréquente de la dolomite dans la gangue, nettement moins aux argiles (en faibles quantités).
- Les teneurs en  $SiO_2$  sont liées beaucoup plus à la silice libre (quartz) qu'aux silicates (argiles, feldspath,...).
- La couche principale riche en  $CaO$  et en  $P_2O_5$  par rapport aux deux autres couches ;
- La couche phosphatée sommitale et basale caractérisée par des teneurs élevées en  $MgO$ , PAF et  $CO_2$  par rapport à la couche principale ;

- La couche phosphatée sommitale est riche en silice ( $\text{SiO}_2$ ), en hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et pauvre en ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) par rapport aux deux autres couches.

**Tableau. 11 :** Analyses chimiques des éléments majeurs de phosphate brut des trois sous couches (sommitale, principale et basale).

Eléments Majeurs	Teneurs (%)		
	Couche sommitale	Couche principale	Couche basale
$\text{P}_2\text{O}_5$	21.68	27.00	20.03
CaO	44.30	48.50	42.06
PAF	16.10	13.30	18.07
$\text{CO}_2$	14.48	10.20	15.78
$\text{SiO}_2$	08.10	05.90	06.70
MgO	03.51	02.72	04.91
$\text{Na}_2\text{O}$	00.57	00.93	00.83
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	00.52	00.49	00.46
$\text{K}_2\text{O}$	00.02	00.01	00.02

Les résultats des analyses chimiques des éléments majeurs du minerai des phosphates de Bled El-Hadba sont représentés dans la figure 26.



**Fig. 26.** Teneurs des éléments majeurs dans les trois sous couches (sommitale, principale et basale).

Ces résultats ont montré que la couche principale est riche en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et pauvre en MgO,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CO}_2$  par rapport aux deux autres couches.

### III. 2. 2. 2. Eléments en traces

Les éléments en traces ont pris une importance croissante dans l'environnement, soit comme facteurs nutritionnels essentiels, soit comme agents toxiques.

En effet, à des niveaux de concentration supérieurs au seuil normal, ces éléments deviennent toxiques et affectent négativement la qualité des phosphates. Ces derniers, peuvent alors persister les engrais phosphatés, et par leur intermédiaire, les productions agricoles destinées à l'alimentation.

En général, les phosphates sont déficients dans les sols acides et calcaires en raison de la présence de fortes concentrations de fer (Fe) ou d'aluminium (Al) et de calcium (Ca), respectivement (Sarkar et al., 2015). Sachant que l'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique qui absorbent plus de 90 % de la production des concentrés de phosphates impose des exigences de qualité de la matière première. Ces exigences sont en relation avec la nature des impuretés (Lassis et al., 2015) contenues dans le minerai ainsi qu'à l'importance de leur répercussion sur les processus de fabrication des engrais (Sinirkaya et al., 2014 et Bouzenzana, 2013). Les principaux paramètres de qualité de ces minerais sont définis essentiellement par les teneurs limites en éléments majeurs ( $P_2O_5$ , MgO, ...) et en éléments traces (Cr, Sr, U,...) existants (Bezzi, 2012).

Ainsi, la connaissance qualitative et quantitative de ces éléments et de leur localisation dans le minerai de phosphate a des implications multiples, tant purement scientifiques qu'industrielles.

En effet, certains éléments traces sont indispensables à la vie, se sont les oligo-éléments comme le Cobalt, le Cuivre, le Fer, le Manganèse, le Molybdène, le Zinc, le Nickel, le Chrome, le Vanadium, l'Etain, (Aydin et al., 2010; Bech et al., 2010; Adam et Eltayeb, 2009; Javeid et al., 2009; Brigden et al., 2002 ; Devallois, 2009 ) d'autres sont connus pour leur impact délétère sur l'homme et leur effet néfaste (Chen, 2009) sur l'environnement (Arsenic, Cadmium, Mercure, Plomb,...), nécessitant donc d'identifier et de réduire les sources d'émission.

En effet, indispensables en quantités minimales, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité (Sigg, 2001 ; Chen et Graedel., 2015). D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes et présentent des effets toxiques dès les faibles teneurs (Darrouzes, 2007).

#### *Analyses chimiques par ICP-MS*

Les résultats obtenus par ICP-MS sont rassemblés dans le tableau 12 et la figure 27. Ces résultats ont mis en évidence la présence d'une quinzaine d'éléments en traces répartis en 05 catégories :

- Métaux de transition : vanadium, chrome, cuivre, nickel, zinc ;
- Terres rares : lanthane, yttrium, cérium, néodyme, erbium ;

- Métaux alcalino-terreux : strontium ;
- Alcalin : césium ;
- Actinide : uranium.

Il est important de noter que sur le plan quantitatif il y a des différences entre les trois sous couches que contient la couche de phosphate étudiée. En effet :

- La couche sommitale contient en majorité les éléments : cérium, yttrium, néodyme, erbium, lanthane et césium, et des teneurs moyennes en zinc, cadmium, vanadium, uranium et des teneurs faibles en plomb, cuivre, nickel et chrome.
- La couche principale est constituée des éléments : cérium, yttrium, néodyme, erbium, zinc, vanadium et césium en teneurs élevées, lanthane, uranium, et cuivre en teneurs moyennes ainsi que le plomb, nickel, cadmium et chrome en faibles teneurs.
- La couche basale contient majoritairement les éléments : cérium, néodyme, erbium, yttrium, zinc, cadmium, vanadium et cuivre en teneurs élevées, des éléments : lanthane, césium, uranium en teneurs moyennes, et des éléments : nickel, plomb et chrome en teneurs faibles.

En outre, le Strontium est très abondant dans les trois sous couches de phosphates étudiées, et ce, en raison de sa forte tendance à se substituer aux ions Ca de la structure apatitique

D'une façon générale, la couche sommitale est plus riche en terres rares notamment en éléments : lanthane (La), yttrium (Y), cérium (Ce), néodyme (Nd). La couche principale est plus riche en strontium (Sr), zinc (Zn), vanadium (V), uranium (U). La couche basale est plus riche en erbium (Er), cuivre (Cu), cérium (Ce), et cadmium (Cd).

D'après les études antérieures (Bonnot, 1980), l'ensemble des éléments traces identifiés dans ce type de matériau étudié peut être réparti sur deux principales familles :

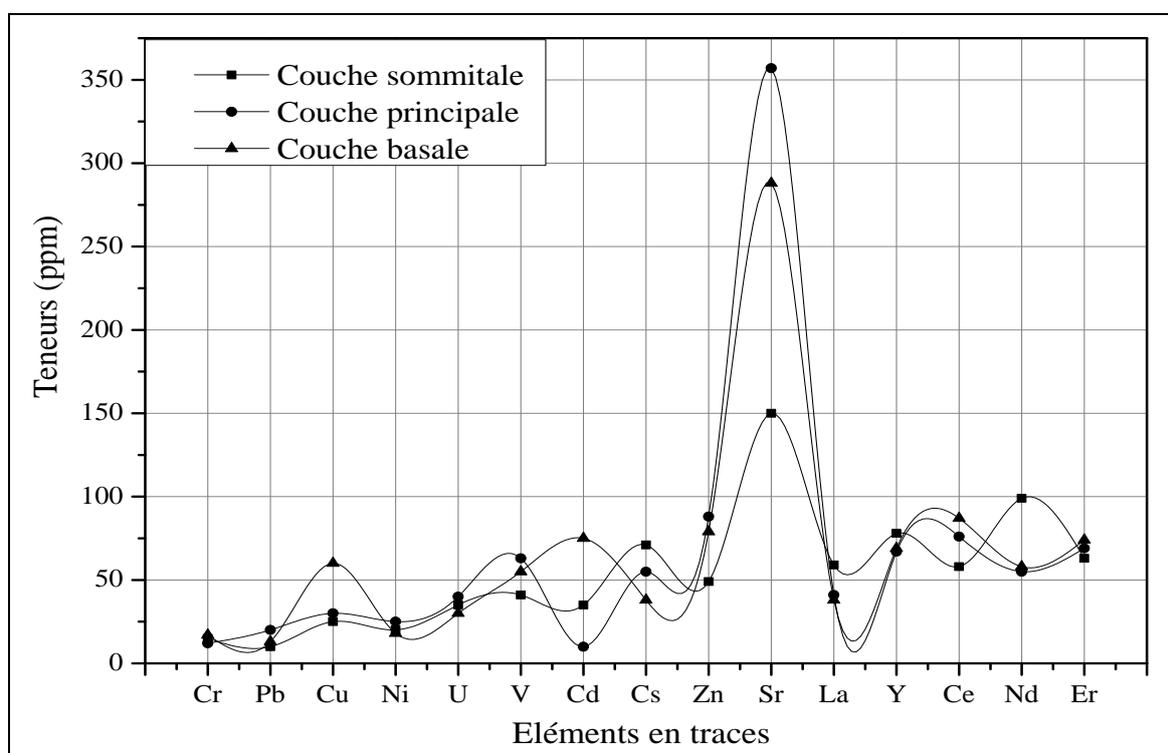
- Famille de l'apatite : pour les éléments strontium, chrome, yttrium, uranium, césium, ainsi que les terres rares (lanthane, cérium, néodyme, ytterbium et erbium).
- Famille des silicates : pour les éléments strontium, nickel, zinc, cuivre, chrome, césium, plomb et vanadium.

Il est à noter que la présence des terres rares dans les phosphates est liée à leur facilité d'entrer dans la structure des apatites, où elles se substituent au Calcium, au Sodium et au Strontium (Bonnot, 1980).

**Tableau. 12 :** Analyses chimiques des éléments en traces dans les minerais bruts des trois sous couches étudiées (Sommitale, principale et basale).

Eléments en trace	Teneurs (ppm)		
	Couche sommitale	Couche principale	Couche basale
Pb	10	20	13
Cu	25	30	60
Ni	20	25	18
U	35	40	30
V	41	63	55
Cd	35	10	75
Cr	15	12	17
Cs	71	55	38
Zn	49	88	79
Sr	150	357	288
La	59	41	38
Y	78	67	69
Ce	58	76	87
Nd	99	55	58
Er	63	69	74

Les résultats des analyses chimiques des éléments en traces du minerai des phosphates des trois sous couche étudiées sont représentés dans la figure 27.



**Fig. 27.** Teneurs des éléments en traces dans les trois sous couches (sommitale, principale et basale).

### III. 2. 3. Analyses minéralogiques par DRX

L'étude minéralogique du minerai, effectuée par diffraction des rayons X (XRD) a porté sur le brut broyé ( $< 100 \mu\text{m}$ ), le phosphate des classes fines ( $< 0.100 \text{ mm}$ ) et grossières ( $> 1.00 \text{ mm}$ ).

Les résultats obtenus pour les trois sous couches de phosphates sont étudiées rapportés par les figures 28, 29, 30, 31, 32 et 33 ont mis en évidence la présence des minéraux principalement recherchés suivants:

- Fluoroapatite, Hydroxylapatite et Dolomite comme minéraux principaux.
- Quartz, Calcite et gypse en faible quantité.

Ces résultats ont révélé des différences appréciables pour les fractions fines et grossières (Fig. 29) de la couche phosphatée sommitale. En effet, le minerai des fractions grossières est plus riche en Calcite et Fluoroapatite, Hydroxylapatite et faible en quartz et gypse par rapport la tranche des fractions fines.

L'analyse minéralogique du minerai brut de la couche principale (Fig. 30) et le phosphate des tranches granulométriques fines ( $< 0.100 \text{ mm}$ ) et grossières ( $> 1.00 \text{ mm}$ ) (Fig.31). L'analyse a été effectuée pour des échantillons finement broyés ( $< 100 \mu\text{m}$ ) de la couche principale a mis en évidence les principaux minéraux suivants :

- Fluoroapatite, Hydroxylapatite et Dolomite comme minéraux principaux.
- Quartz et Calcite en faible quantité.

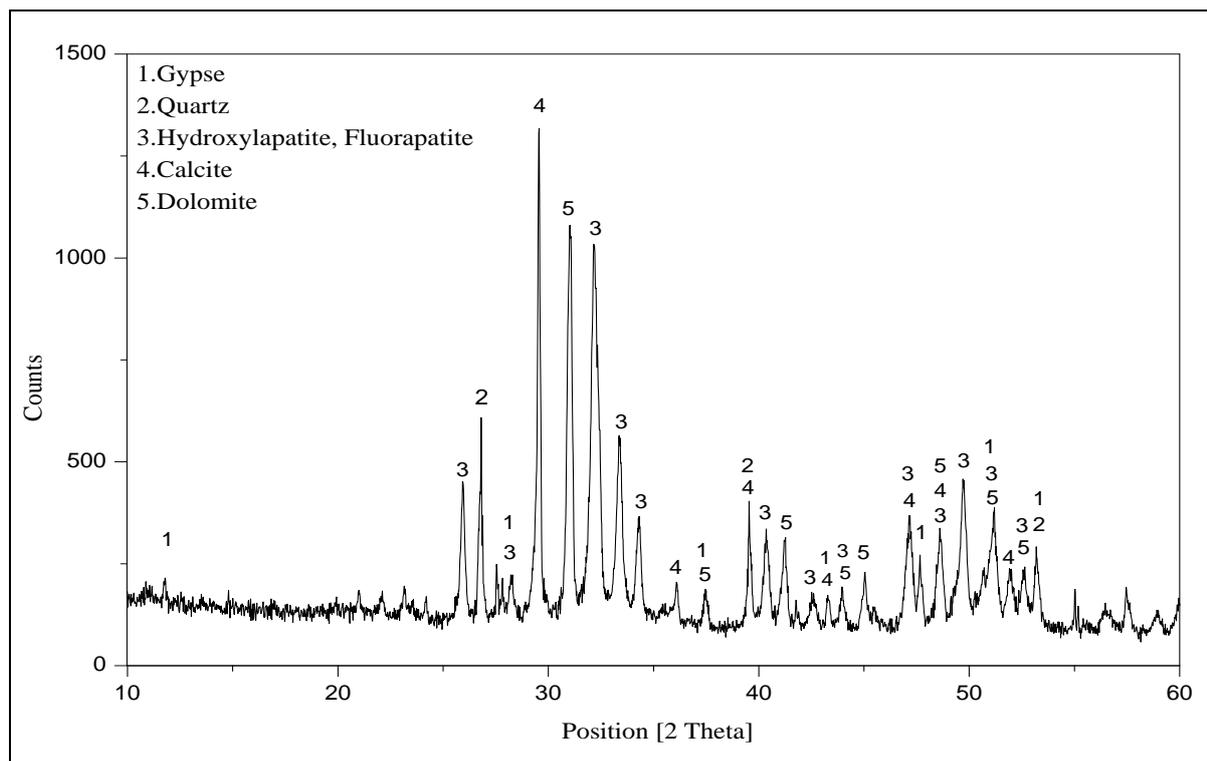
Ces résultats ont révélé des différences appréciables pour les fractions fines et grossières de la couche phosphatée principale. En effet, le minerai de la tranche granulométrique fine ( $< 0.100 \text{ mm}$ ) est plus riche en quartz et en dolomite et faible en calcite par contre le minerai de la tranche granulométriques fines ( $> 1.00 \text{ mm}$ ) riche en calcite.

L'analyse minéralogique du minerai brut de la couche basale (Fig. 32) a mis en évidence les principaux minéraux suivants :

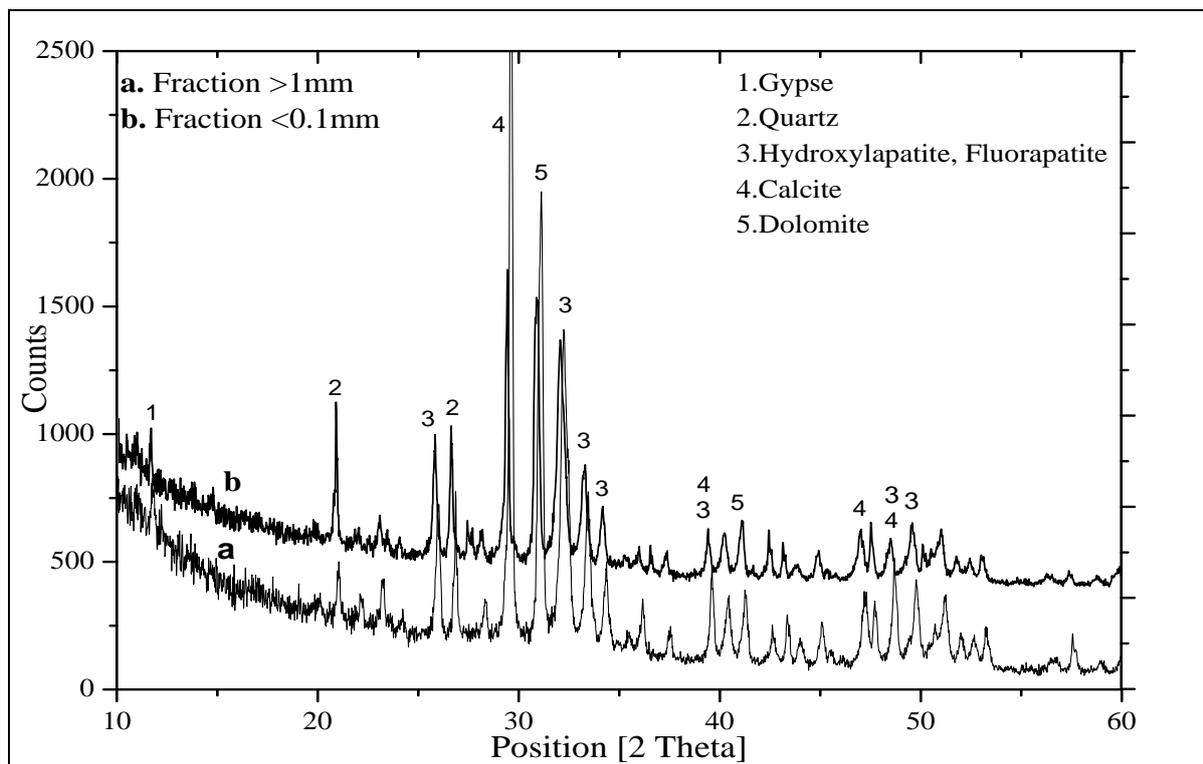
- Fluoroapatite, Hydroxylapatite et Dolomite comme minéraux principaux.
- Quartz, Calcite et Gypse en faible quantité.

Ces résultats ont révélé des différences appréciables pour les fractions fines et grossières (Fig. 33) de la couche phosphatée basale. En effet, le minerai de la tranche granulométriques fine ( $< 0.100 \text{ mm}$ ) est plus riche en quartz et en Dolomite et plus faible en calcite.

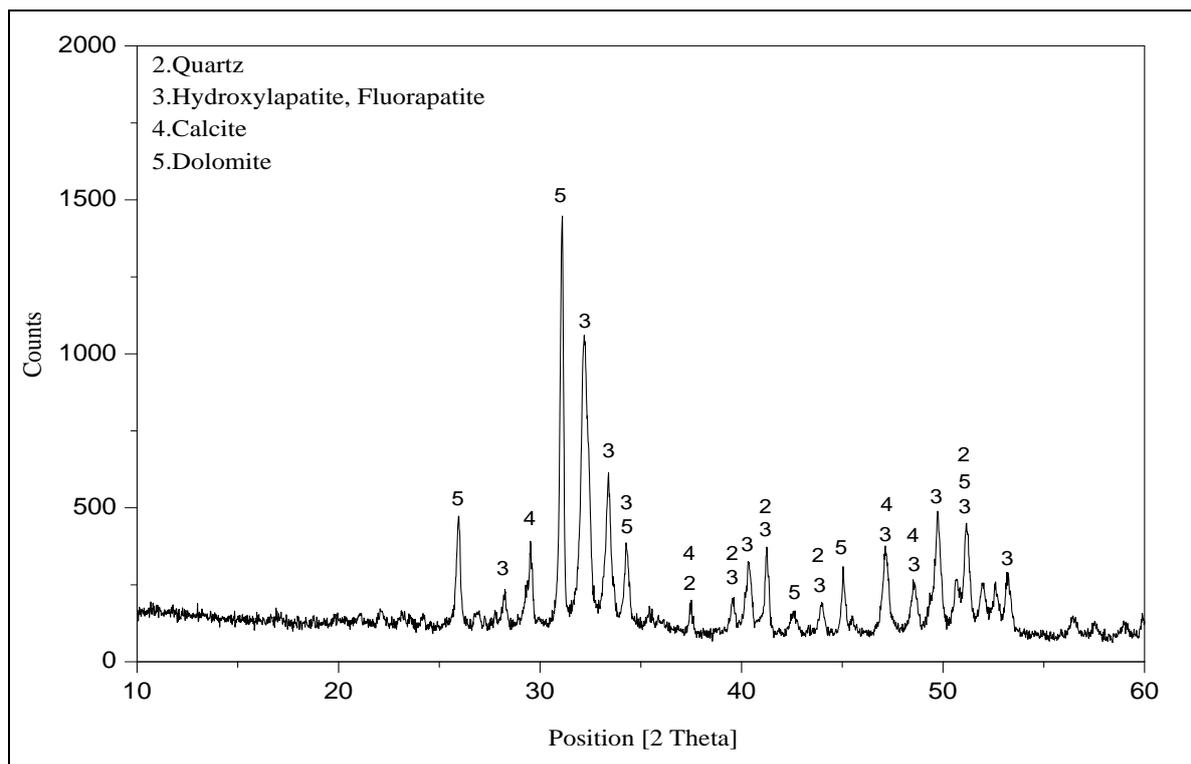
Par contre, le minerai de la tranche granulométriques fines ( $> 1.00 \text{ mm}$ ) riche en calcite mais presque en même quantité en gypse et en Fluoroapatite et Hydroxylapatite.



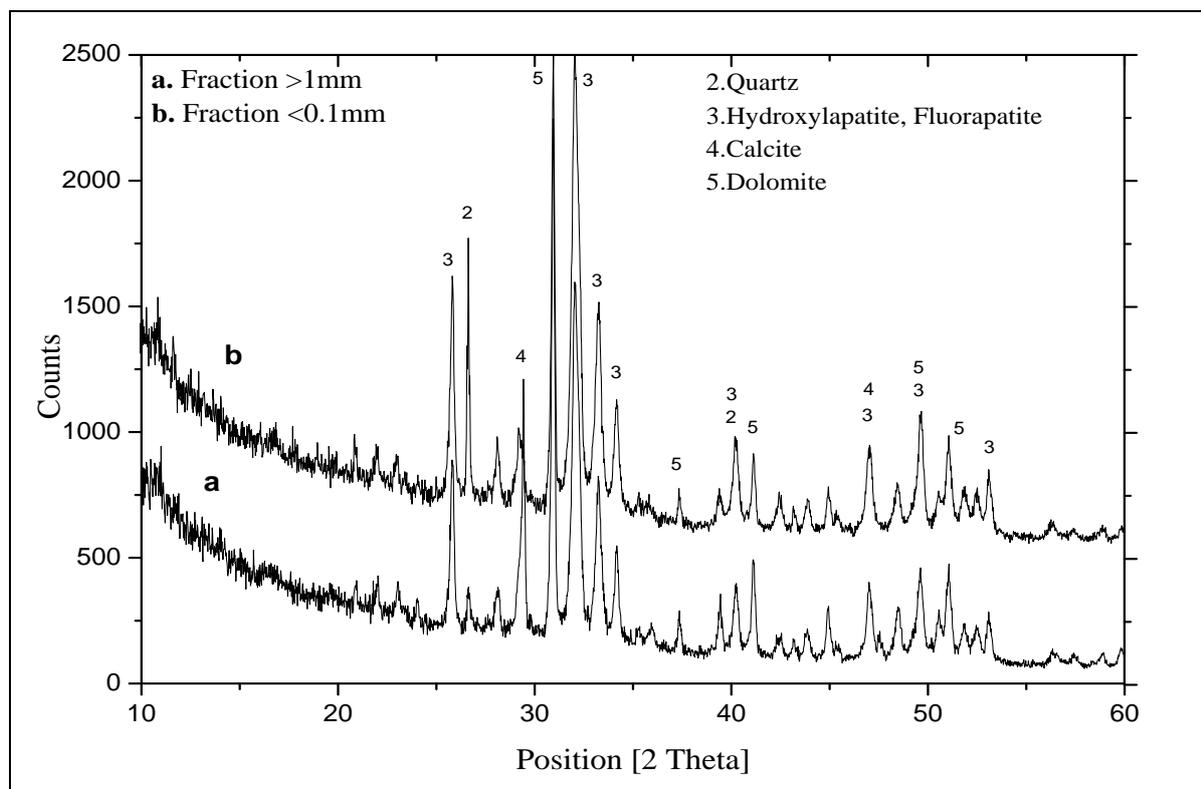
**Fig. 28.** Diffractogramme RX du phosphate brut de la couche sommitale.



**Fig. 29.** Diffractogrammes RX des phosphates issus des fractions fines et grossières de la couche sommitale.



**Fig. 30.** Diffractogramme RX du phosphate brut de la couche principale.



**Fig. 31.** Diffractogrammes RX des phosphates issus des fractions fines et grossières de la couche principale.

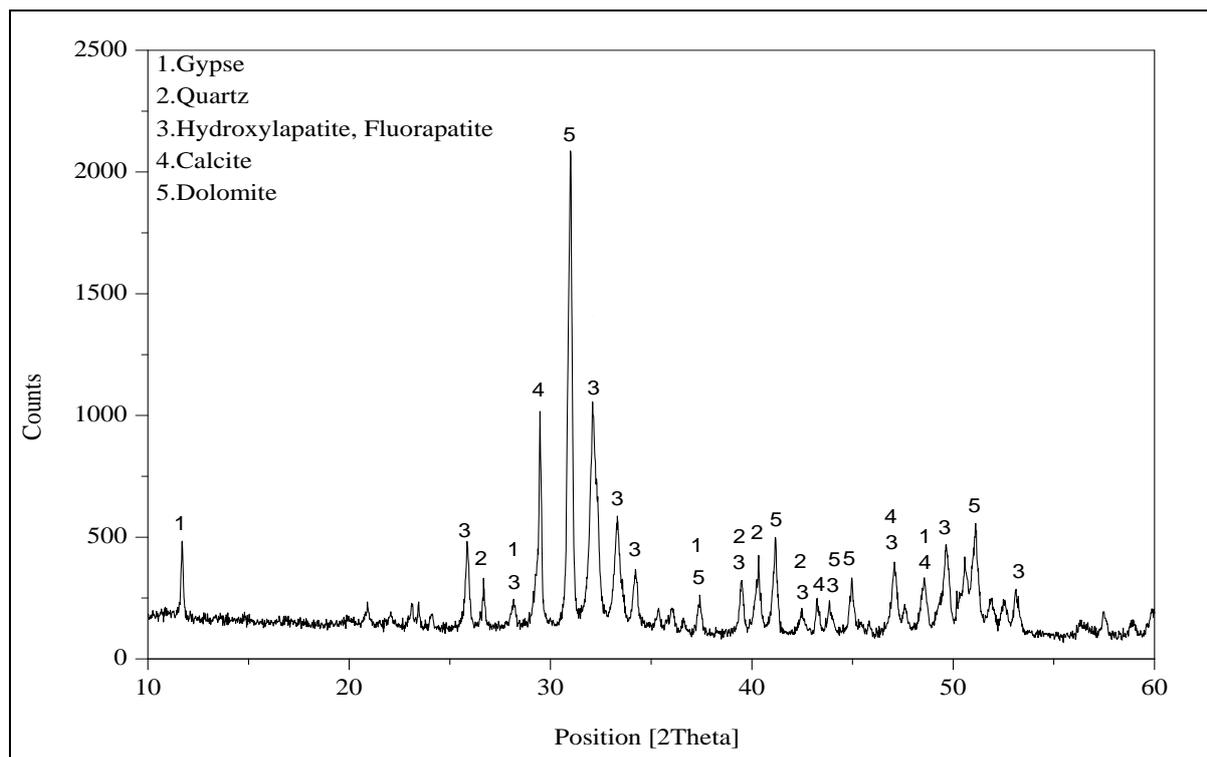


Fig. 32. Diffractogramme RX du phosphate brut de la couche basale.

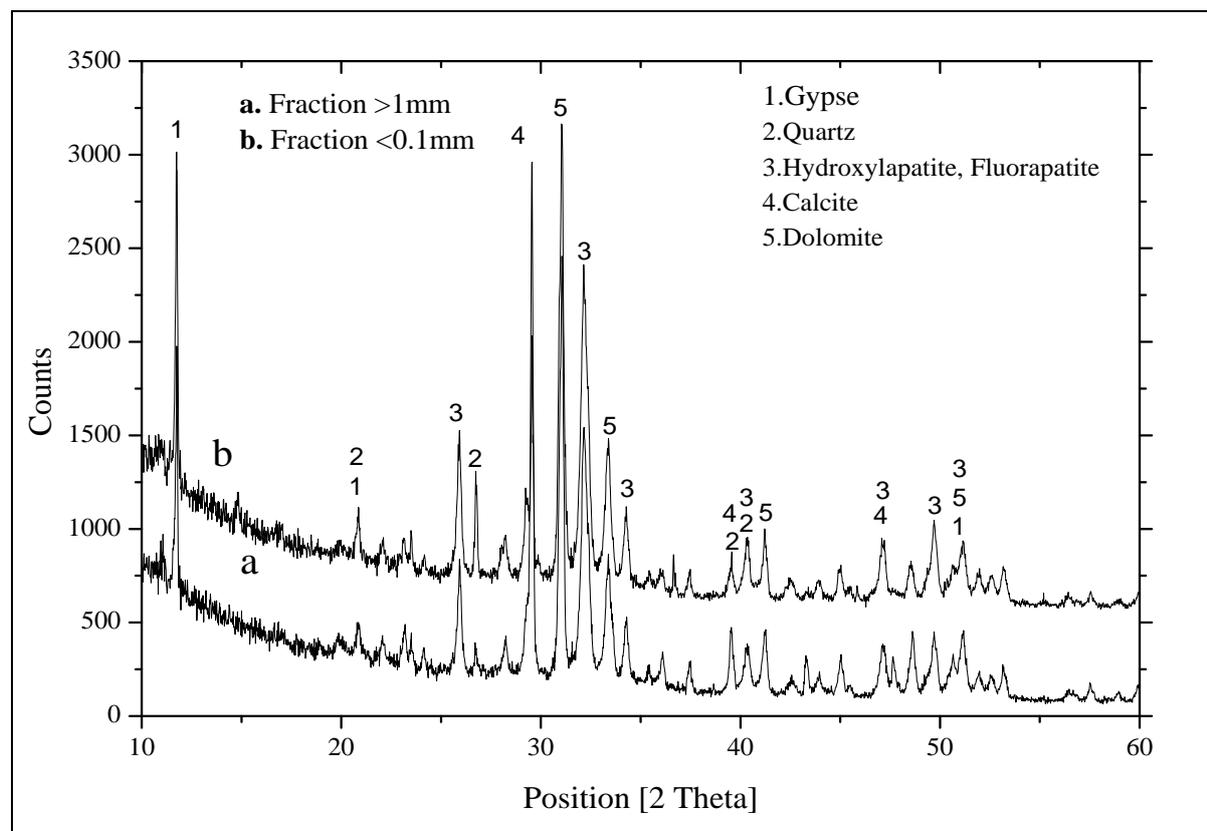


Fig. 33. Diffractogrammes RX des phosphates issus des fractions fines et grossières de la couche basale.

### III. 2. 4. Analyse par spectrométrie IR

Les analyses par spectrophotométrie Infrarouge ont été réalisées pour les trois échantillons de phosphates bruts broyés (< 100 µm) étudiés des trois sous couches sommitale, principale et basale. Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux 13, 14 et 15 et les figures 34, 35 et 36. Ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuées aux phosphates, aux carbonates et aux ions hydroxyles OH<sup>-</sup> de l'apatite.

On remarque que les bands caractéristiques des carbonates sont plus intenses dans les sous couches sommitale et basale ce qui nous amène à déduire que ces couches sont plus dolomitiques.

**Tableau. 13 :** Identification des bandes dans le spectre IR pour le phosphate de la couche sommitale.

Positions en cm <sup>-1</sup>	Intensités des bandes	Identification des bandes
470	Faible	Ions PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1040.61	Très forte	Ions PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
606.19	Moyenne	Groupement ester phosphorique PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
725.19	Faible	Liaison P-O-C
1429.62	Forte	Carbonates (ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> apatitique)
3437.11	Forte	ions Hydroxyl OH <sup>-</sup>
872.39	Faible	Ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
2521.15	Faible	P-H

**Tableau. 14 :** Identification des bandes observées dans le spectre IR pour le phosphate de la couche principale.

Position en cm <sup>-1</sup>	Intensités des bandes	Identification des bands
470	Faible	Ions PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1040.61	Très forte	Ions PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
606.19	Moyenne	Groupement ester phosphorique PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
725.19	Faible	Liaison P-O-C
1429.62	Forte	Carbonates (ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> apatitique)
3437.11	Forte	ions Hydroxyl OH <sup>-</sup>
872.39	Faible	Ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
2521.15	Faible	P-H

**Tableau. 15 :** Identification des bandes observées dans le spectre IR pour le phosphate de la couche basale.

Position en cm <sup>-1</sup>	Intensités des bandes	Identification des bandes
470	faible	Ions PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1040.61	Très forte	Ions PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
606.19	Moyenne	Groupement ester phosphorique PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
725.19	Faible	Liaison P-O-C
1429.62	Forte	Carbonates (ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> apatitique)
3437.11	Forte	ions Hydroxyl OH <sup>-</sup>
872.39	Faible	Ions CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
2521.15	Faible	P-H

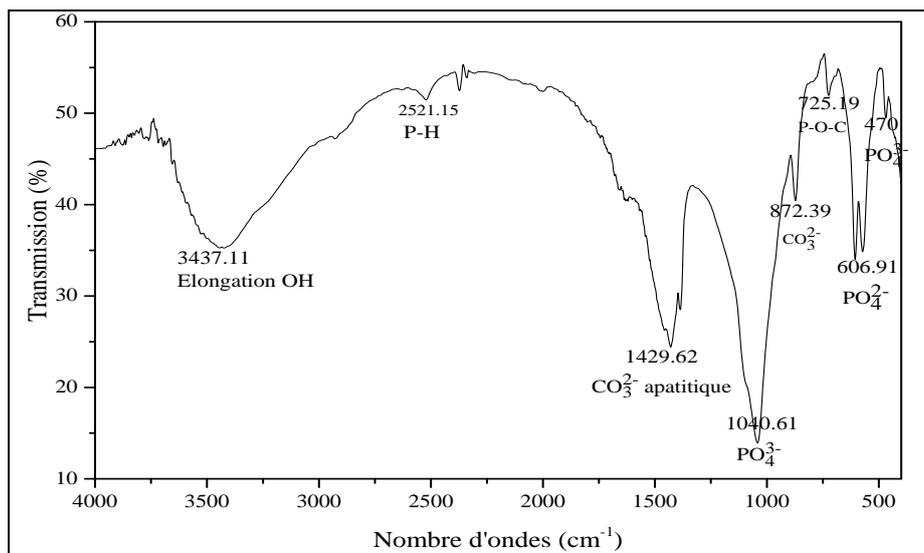


Fig. 34. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche sommitale.

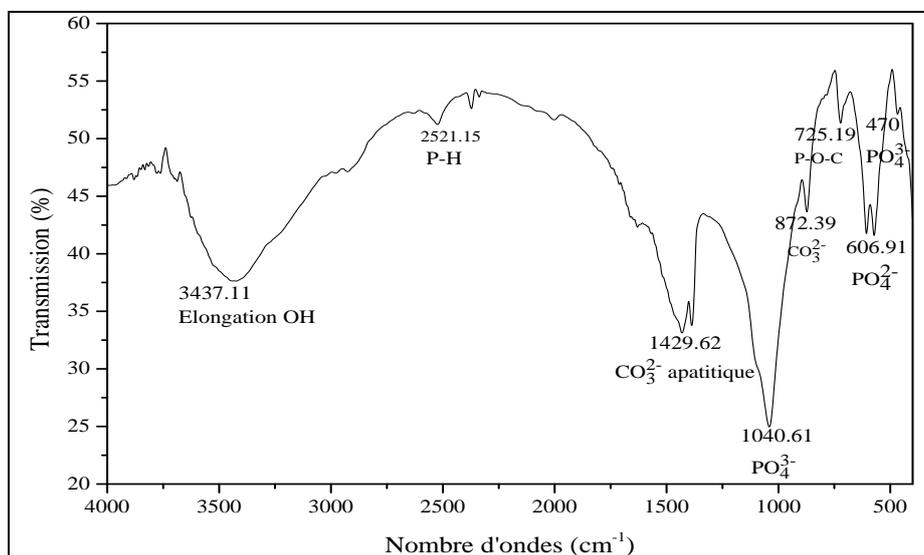


Fig. 35. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche principale.

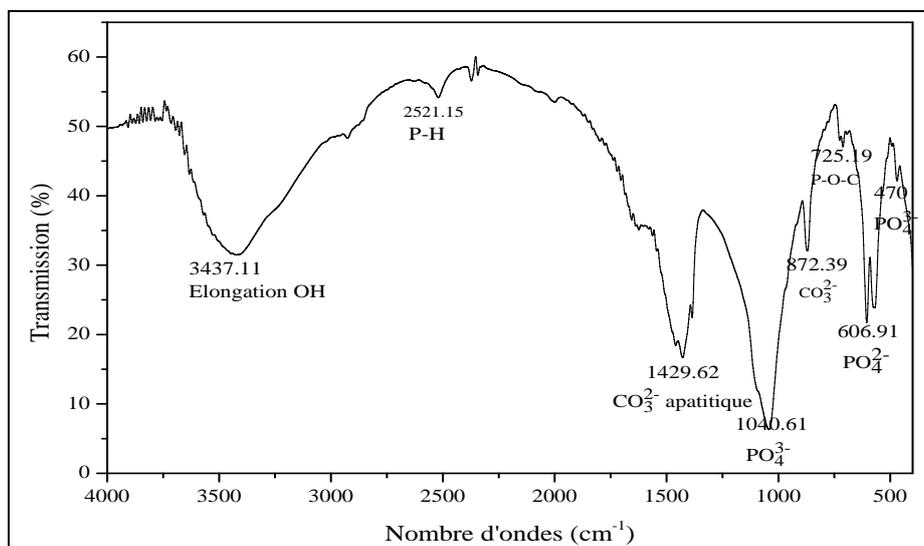


Fig. 36. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche basale.

### III. 2. 5. Observations microscopiques

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates sableux grainés, sur une base pétrographique. Ils sont classés comme phospharénite les faciès phosphatés sont homogènes, à grains fins (200  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$ ), rarement hétérogènes à la fois de grains fins et de grains grossiers (jusqu'à 3 mm). Les particules de phosphate comprennent des pellets, des coprolithes et des bioclastes (os, dents de poisson et fragments d'os cellulaire). Les particules de phosphorite sont cimentées par une matrice argileuse (phosphorites mous) ou carbonée (phosphorites durs) (Dassamiour et al., 2011).

Les observations microscopiques effectuées sur le phosphate brut de la couche sommitale, préalablement préparés (lames minces), ont été réalisées en utilisant un microscope optique et un microscope électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus pour les trois couches étudiées sont représentés sur les figures 37 (planche 1) ; 38 et 39 (planche 2) ; 40 (planche 3); 41 et 42 (planches 4) ; 43 (planche 5) et 44 et 45 (planche 6). D'une façon générale, ces résultats confirment la prédominance des éléments phosphatés, de la dolomite, du quartz, et parfois du gypse.

Au microscope optique et au microscope électronique à Balayage, nous avons observé des éléments phosphatés sous de nombreux aspects : taille, forme et structure. Ils ont montré des grains composites ; constitués essentiellement de phosphates et de dolomite, englobant des éléments phosphatés fins et grossiers. Les grains observés présentent des tailles et formes très variables; constitués généralement de coprolithes, de dents et de débris d'ossements.

L'observation microscopique des lames minces qui ont été confectionnées, a montré que les phosphates de Bled el hadba sont constitués essentiellement des pellets, des coprolithes, des débris osseux, oolithes et de la glauconie liés par un ciment carbonaté, sparitique (calcique) ou micritique (dolomitique).

**Les oolithes (O) :** Se présentent sous forme de grains sphériques en couches concentriques autour d'un nucleus (débris de quartz ou dolomie),

**Les coprolithes (CO) :** Leurs dimensions varient entre 0.5 et 1,6 mm, ils apparaissent comme des plaques de forme rectangulaire.

**La glauconie (G) :** Elle est représentée par des grains de teinte verdâtre à verte brunâtre, et de dimensions variables (0,12 à 0,6 mm),

**Les débris osseux (DO):** Ceux sont des fragments d'os des poissons et de coquilles, ils ont des formes et des tailles variables.

**Pellets (P) :** Ils ont un diamètre de 50 $\mu\text{m}$  à plus 100 $\mu\text{m}$  de formes ovoïde, sphérique ou cylindrique, de couleur sombre.

**Le quartz (Q) :** Se présente sous forme des petits et des gros grains.

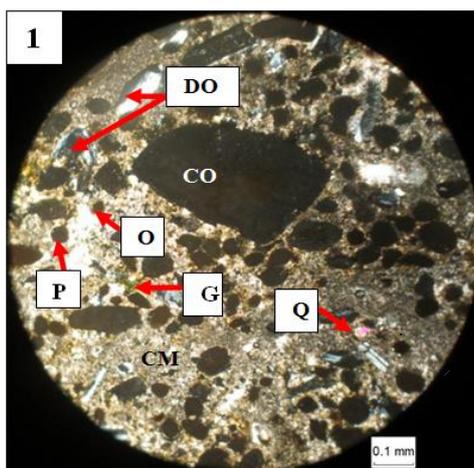
- Le phosphate de la couche sommitale est caractérisé par l'hétérogénéité des grains : des pseudo-oolithes, de la glauconie, des débris osseux, avec l'abondance des coprolithes, ces grains sont liés par un ciment dolomitique (60%) et par fois calcitique (minerai dur). Cette couche très riche en glauconie (G) avec quelques grains de quartz (Q) par rapport aux deux autres couches.

- Le phosphate de la couche principale est constitué généralement des oolithes et de pseudo-oolithes et de pellet, avec la présence de quelques coprolithes de petite taille, de débris osseux, de la glauconie, pellet et le quartz de grand grain. Ces grains sont liés par un ciment micritique (15%) de nature argileuse (minerai tendre friable), cependant il peut être aussi carbonaté.

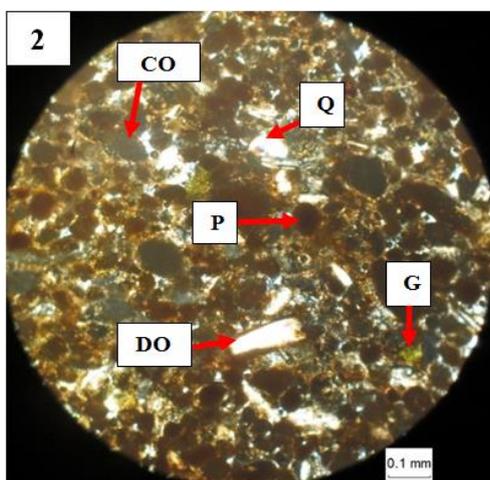
- Le phosphate de la couche basale est caractérisé par l'abondance du ciment (75%) dolomitique et parfois calcitique, avec la présence de quelques grains hétérogènes : coprolithes de grandes tailles, débris osseux, pseudo-oolithes, glauconie, pellet et le quartz en petits grains D'une façon générale, ces résultats confirment la prédominance des éléments phosphatés, de la dolomite, du quartz, et parfois du gypse.

- Ce gisement riche en glauconie et en quartz peut être compatible avec les niveaux sédimentaires de Maestrichtien (El Haddia et al., 2014). La différence entre les trois sous-couches peut être due à leurs paramètres sédimentaires et paléogéographiques distincts qui conditionnent la qualité du minerai (Priana, 2014). Les observations microscopiques effectuées sur ces trois types de minerais ont montré la présence des principaux minéraux : Fluorapatite, Hydroxylapatite, carbonate, dolomie, calcite, quartz, feldspath et argiles.

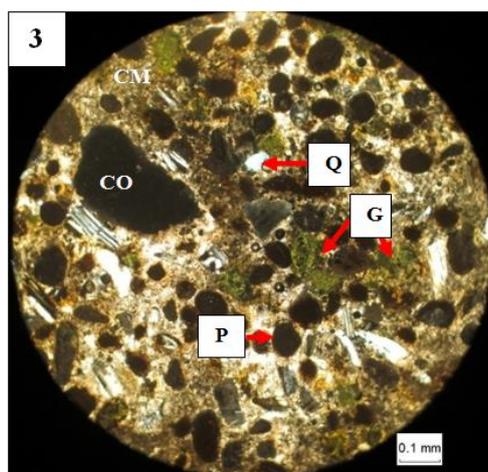
Planche 1



1 : Phosphate de la partie inferieure de la couche sommitale (lame 7).



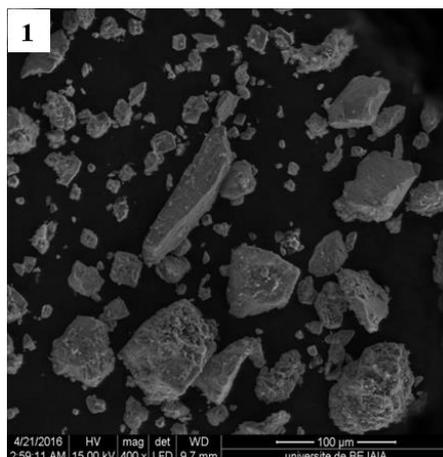
2 : Phosphate de la partie intermédiaire de la couche sommitale (lame 8).



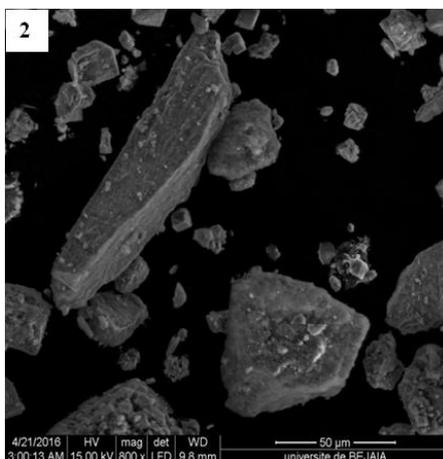
3: Phosphate de la partie supérieure de la couche sommitale (lame 9).

**Fig. 37.** Micrographies à la microscopie optique du minerai de phosphate de la couche sommitale.

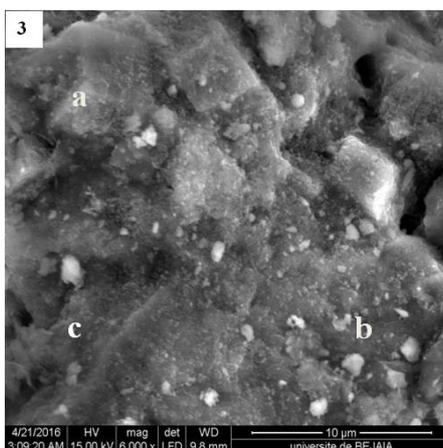
Planche 2



**Photo 1** : agrégats de particules composées essentiellement d'éléments phosphatés et d'une gangue variée.



**Photo 2** : particules phosphatés englobées par un ciment dolomitique.



**Photo 3** : exogangue a éléments mixte constitués de cristaux de dolomite (a), de la silice (b) et d'éléments phosphatés (c).

**Fig. 38.** Micrographies au MEB du phosphate brut de la couche sommitale.

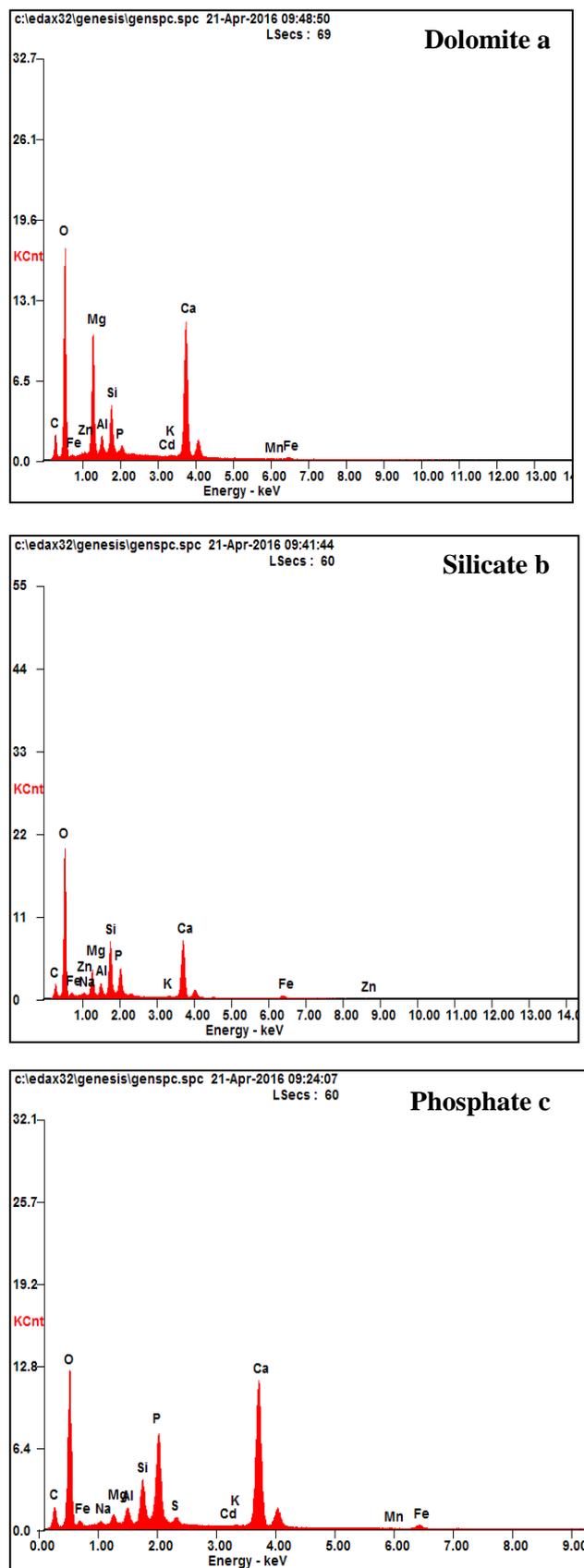
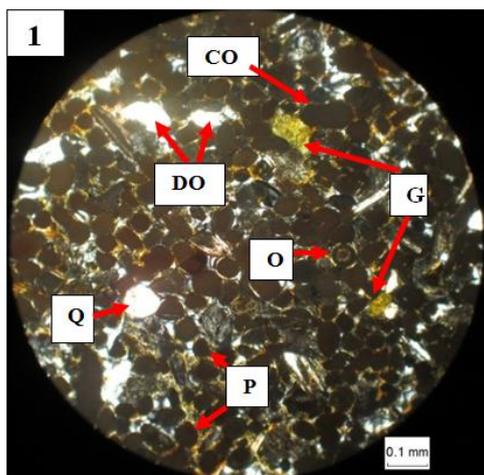
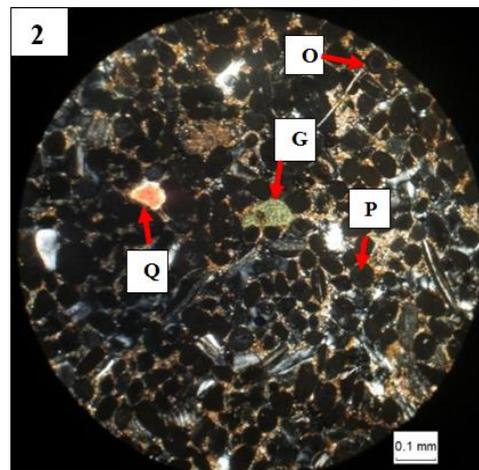


Fig. 39. Analyses EDX du minerai de phosphate brut de la couche sommitale.

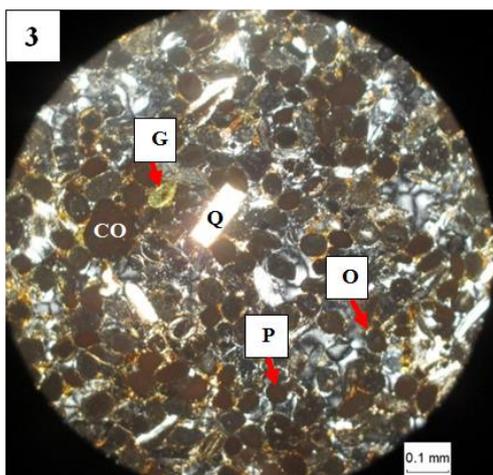
Planche 3



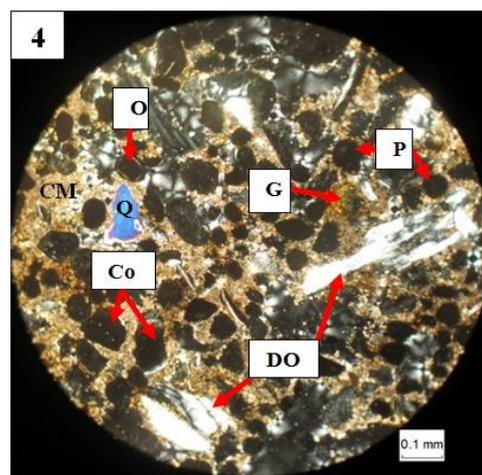
1 : Phosphate de la partie inférieure de la couche principale (lame 4).



2 : Phosphate de la partie intermédiaire de la couche principale (lame 5)



3 : Phosphate de la partie intermédiaire de la couche principale (lame 5')



4 : Phosphate de la partie supérieure de la couche principale (lame 6)

Fig. 40. Micrographies à la microscopie optique du minerai de phosphate de la couche principale.

Planche 4

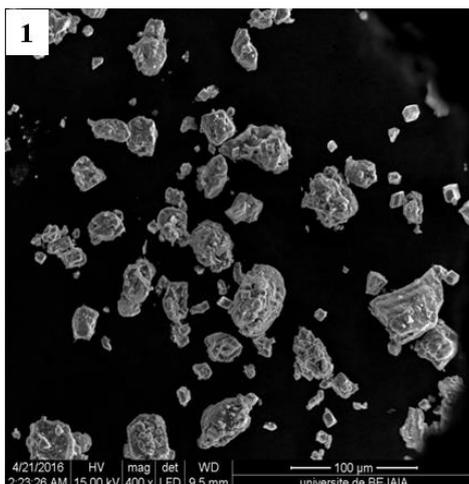


Photo 1 : abondance agglomérats de grains composés de phosphates et d'éléments de la gangue dolomitique.

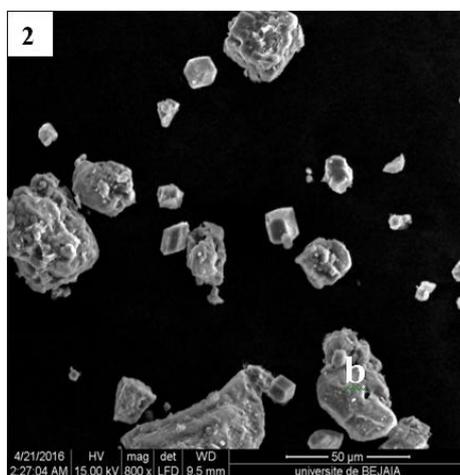


Photo 2 : présence de cristaux dolomitique (a et b).

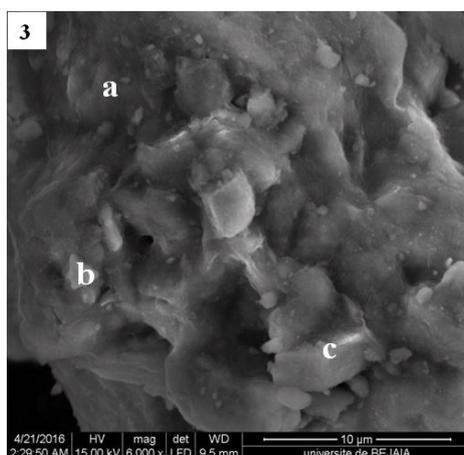


Photo 3 : mélange de cristaux phosphatés (a et b), feldspath potassique (b) et d'éléments argileux silicatés (c).

Fig. 41. Micrographies au MEB du phosphate brut de l'échantillon de la couche principale.

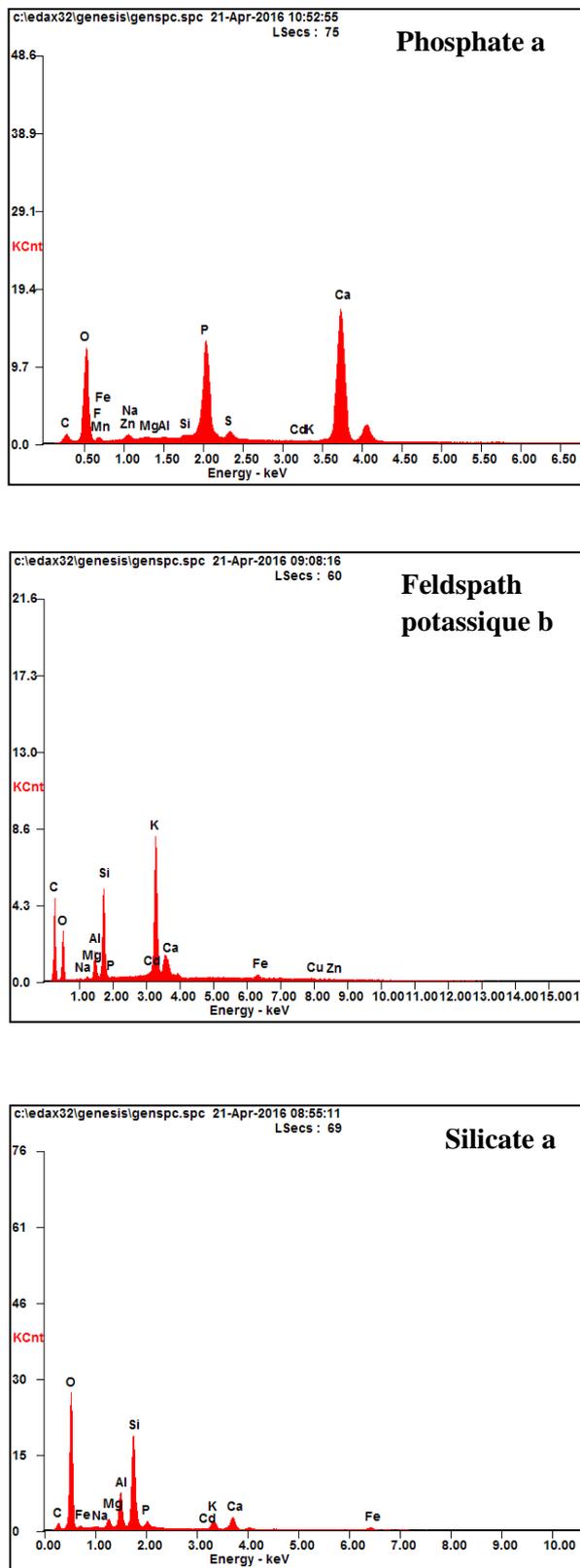
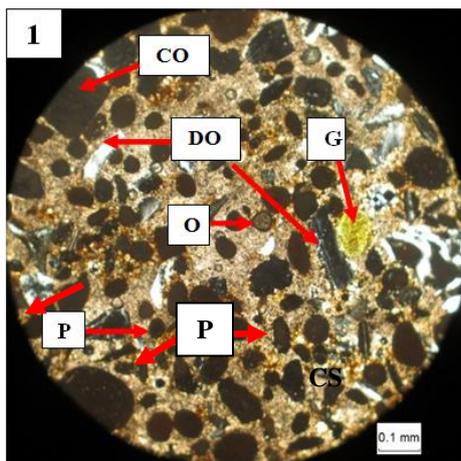
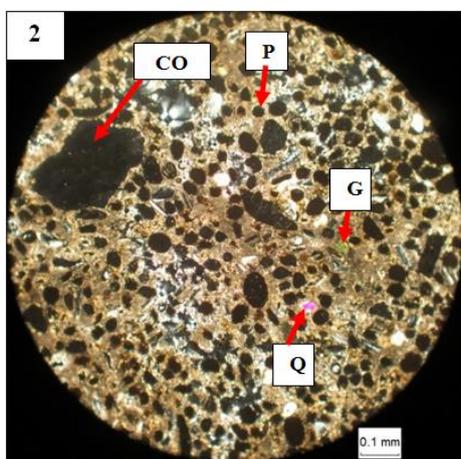


Fig. 42. Analyses EDX du minerai de phosphate brut de la couche principale.

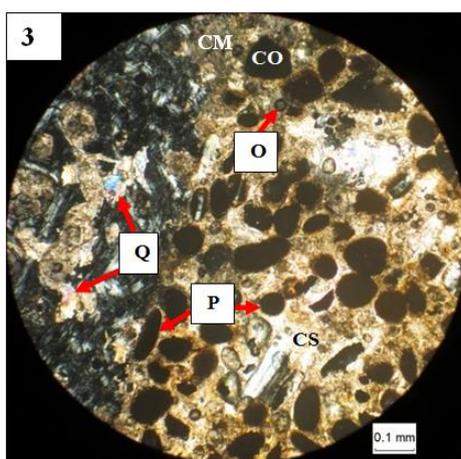
Planche 5



1 : Phosphate de la partie inférieure de la couche basale (lame 1).



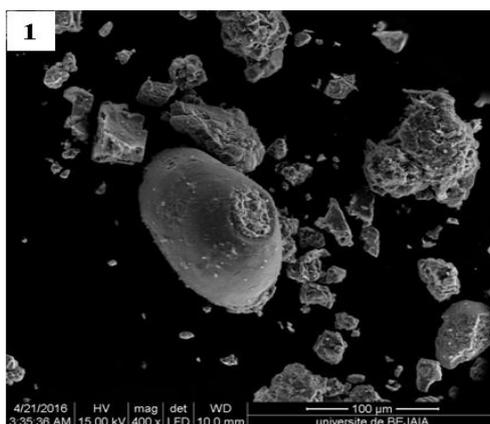
2 : Phosphate de la partie intermédiaire de la couche basale (lame 2)



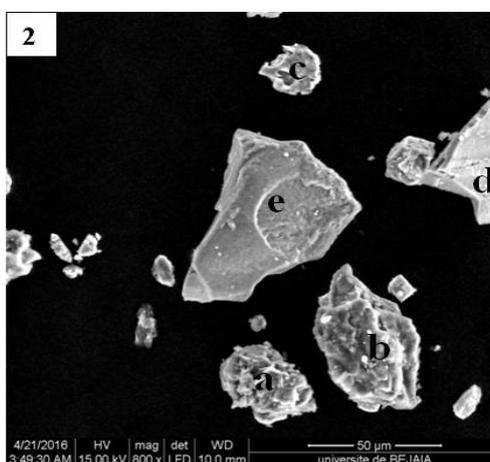
3 : Phosphate de la partie supérieure de la couche basale (lame 3)

Fig. 43. Micrographies à la microscopie optique du minerai de phosphate de la couche basale.

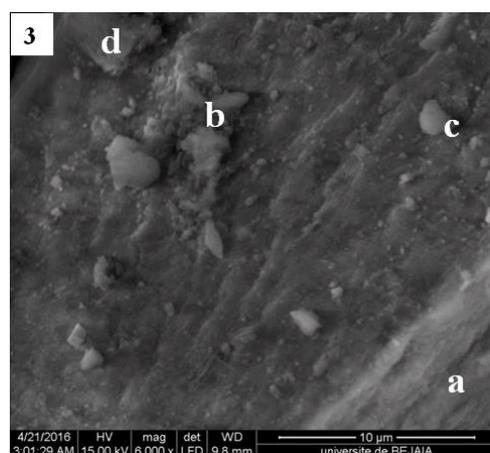
Planche 6



**Photo 1 :** vue générale caractérisée par une faible proportion en grains de phosphates, et une dominance en dolomite.



**Photo 2 :** exogangue très riche en cristaux de dolomite (a, b et c) avec des éléments phosphates englobés à l'intérieur de la gangue (d et e).



**Photo 3 :** éléments phosphatés (a), éléments phosphatés associés au quartz et à la dolomite (b) et à la silice (c).

**Fig. 44.** Micrographies au MEB du phosphate brut de la couche basale.

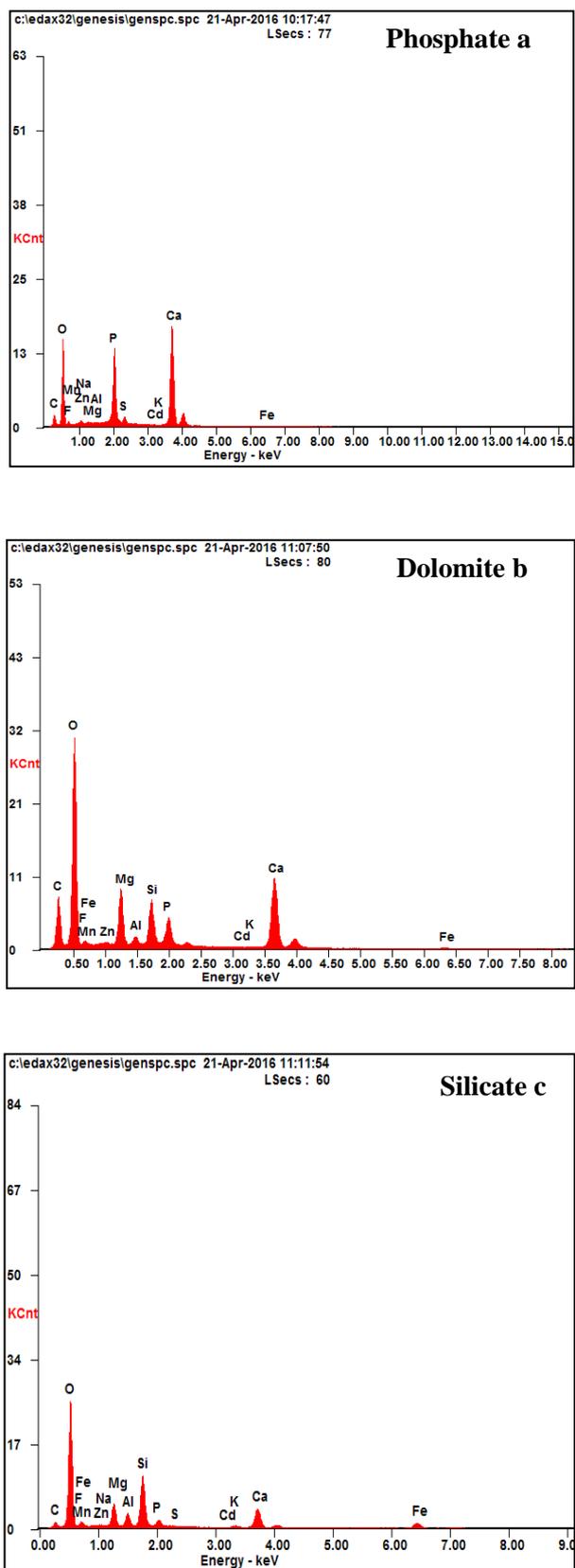


Fig. 45. Analyses EDX du minerai de phosphate brut de la couche basale.

## II. 3. CONCLUSION

Les différentes techniques d'analyses appliquées (DRX, MEB, IR, ICP-MS,...) ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques et pétrographiques d'une part, et entre la répartition granulométrique et l'évolution des teneurs chimiques d'autre part.

D'une façon générale, la caractérisation de ce minerai a montré des différences appréciables sur les plans minéralogique, chimique et granulométrique des trois sous couches de phosphates que contient le faisceau phosphaté (sommitale, principale et basale).

Sur le plan granulométrique, le classement dimensionnel effectué par tamisage a révélé que la majeure partie de la masse globale des minerais bruts est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 0.1 à 0.315 mm : 52.85 % (sommitale), 73.77 % (principale) et 47.83 % (basale). Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés (classe des arénites).

Les phases minérales identifiées par diffraction des rayons X sont principalement : les apatites (carbonate fluoroapatite, Hydroxylapatite), la dolomite ainsi que d'autres minéraux en faible quantité tels que le quartz, la calcite et les silicates.

Sur le plan chimique, les meilleures teneurs en  $P_2O_5$  et en MgO considérés comme élément majeurs, se localisent dans la tranche valorisable 0.100 à 0.315 mm, où se situe la maille de libération des éléments phosphatés. La diminution de la fréquence en ces éléments se traduit par de fortes teneurs en MgO qui se répercutent sur les rendements  $P_2O_5$ .

L'analyse chimique par ICP-MS a mis en évidence la présence de plusieurs groupes d'éléments en traces tels que : les métaux de transition, les terres rares, les actinides et les alcalino-terreux. L'ensemble des éléments traces identifiés dans ce type de matériau peut être réparti sur deux principales familles :

- Famille de l'apatite : pour les éléments Strontium, chrome, yttrium, uranium, césium, ainsi que les terres rares (lanthane, cérium, néodyme, ytterbium et erbium).
- Famille des silicates : pour les éléments strontium, nickel, zinc, cuivre, chrome, césium, plomb et vanadium.

D'une façon générale, la couche sommitale est plus riche en terres rares notamment lanthane (La), yttrium (Y), cérium (Ce), néodyme (Nd). La couche principale est plus riche en strontium (Sr), zinc (Zn), vanadium (V), uranium (U). La couche basale est plus riche en erbium (Er), cuivre (Cu), cérium (Ce) et cadmium (Cd). L'abondance de ces éléments est fortement liée aux divers types de substitutions dans la structure apatitique.

L'analyse par spectrométrie infrarouge a révélé des bandes principales attribuées aux vibrations d'allongement de groupement hydroxyle OH ( $3437\text{cm}^{-1}$ ), aux carbonates ( $1430$  et  $872\text{ cm}^{-1}$ ) et aux phosphates ( $1041\text{ cm}^{-1}$ ). L'intensité des pics caractéristiques des phosphates et des carbonates varie en fonction du développement du ciment carbonaté.

Sur le plan microscopique, le phosphate des deux couches Sommitale et Basale est caractérisé par l'hétérogénéité des grains : des pseudo-oolithes, de la glauconie, des débris osseux, avec l'abondance des coprolithes. Ces grains sont liés par un ciment (60 à 75%) dolomitique et parfois calcitique (minerai dur). Le phosphate de la couche principale est constitué généralement des oolithes et de pseudo-oolithes et de pellet, avec la présence de quelques coprolithes de petite taille, de débris osseux, de la glauconie, pellet et le quartz en grand grain. Ces grains sont liés par un ciment micritique (15%) de nature argileuse (minerai tendre friable), cependant il peut être aussi carbonaté.

# *CHAPITRE IV*

## *Traitement et enrichissement des phosphates de Bled El-Hadba*

## CHAPITRE IV : TRAITEMENT ET ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES DE BLED EL-HADBA

Le phosphate joue un rôle important dans l'économie et le développement des pays en raison de sa forte demande pour la production d'engrais. (Shariati et al., 2015 et Guo et Li, 2010).

La forte demande de phosphate est généralement satisfaite par l'exploitation minière et la transformation (Guo et Li, 2010), pour répondre aux besoins du secteur agricole en matière de production de phosphates et d'engrais phosphatés, plusieurs méthodes ont été proposées pour l'extraction en fonction des caractéristiques et de la profondeur du minerai de phosphate (El-Jallad et al., 1980). De même, pour concentrer le minerai de phosphate de faible teneur en une teneur commercialisable (~ 30%  $P_2O_5$ ) (Zafar et al., 1996) plusieurs méthodes de prétraitement et de traitement sont définies (Guo et al., 2010 ; Abouzeid, 2008 ; Khalifa et al., 1972). Celles-ci sont basées sur le type de minerai, les minéraux associés à la gangue et la quantité d'impuretés (Birkena et al., 2016), ainsi que sur des facteurs tels que le degré de libération des minéraux d'apatite, le coût de la méthode de valorisation (Guo et Li, 2010 et Abouzeid, 2008). Les méthodes utilisées incluent la séparation par gravité (Abouzeid, 2008), la séparation magnétique (Lovell, 1976 et Straaten, 2008), la séparation électrostatique (Abouzeid et al. 1996 et Taggart, 1991), la réduction de la taille, le criblage (Martins et al., 2001) l'attrition, le récurage, la classification (Khalifa et al., 1972), la séparation en milieux lourds (Abouzeid, 1980) lessivage acide (Ahmed et Rizk, 1999 et Habashi, 1989), flottation inversée (El-Gillani et Abouzeid, 1993) flottation directe (Hanna et Anazia, 1990, Onal et al., 2005) et la calcination (Bandyopadhyay, 2006). Ces deux dernières méthodes sont utilisées pour l'enrichissement du minerai de phosphate de gisement potentiel de Bled El Hadba caractérisé particulièrement par un minerai phosphaté pauvre et à gangue dolomitique fortement carbonatée.

Les phosphates ont diverses compositions chimiques et minéralogiques dans la phase de la gangue (Abouzeid, 1980). En terme de traitement, les techniques classiques telles que la flottation et la séparation physique sont difficiles à extraire des minéraux carbonatés de ces minerais en raison de la similitude des propriétés physiques des carbonates et des phosphates (Abouzeid, 2008). La calcination est une autre solution pour valoriser ces substances difficiles à transformer. La valorisation par calcination est l'un des procédés les plus connus proposés dans le passé pour traiter les minerais de phosphates sédimentaires carbonatés (Zafar, 1996). La calcination peut être une méthode efficace de concentration en minéraux et est utilisée dans le traitement et la production de plus de 10% des ventes mondiales de phosphate (Khoshjavan et Rezai, 2011). La calcination implique la décomposition thermique de carbonates et la combustion des matières organiques prévues, mais présente plusieurs inconvénients (Abouzeid et al., 1996 et Orphy, et al. 1969) tels que des coûts énergétiques élevés (Zafar et al., 1996), une faible réactivité des produits finis et le coût en capital initial élevé des installations de calcination (Abouzeid, 2008). Elle agit également sur les propriétés d'usage (composition, granulométrie, densité, porosité, surface spécifique, dureté, capacité calorifique, conductivité thermique....) (Souhila, 2005 et Bilali, 2005).

La flottation est une technique de purification physicochimique largement utilisée qui représente environ 60% du marché des phosphates (Boulos et al., 2014) et peut être appliquée à des minerais siliceux ou carbonatés (Birkena et al., 2016). Les techniques actuelles utilisées pour la flottation du minerai de phosphate sédimentaire sont généralement classées en trois catégories: flottation directe inverse (ou flottation inverse directe); flottation simple inverse, et flottation double inverse (Boulos et al., 2014; Mohammad khani et al., 2011 ; Ge et al., 2008). Elle repose sur une modification sélective des propriétés de surface des minéraux: un surfactant s'adsorbera spécifiquement sur un minéral donné pour le rendre plus hydrophobe (Boukraa et Bouhenguel, 2014). Des bulles d'air sont injectées dans le milieu, ce qui permet de transporter les particules hydrophobes jusqu'à la surface en raison de leur affinité avec l'air. Ces particules sont ainsi séparées du reste du minerai. Cette technique fonctionne actuellement bien avec des minerais riches en phosphates contenant principalement des impuretés de silice, mais certains problèmes subsistent pour les minerais carbonatés, car les dérivés de phosphate et de carbonate ont des propriétés de surface similaires.

De ce fait, le minerai de phosphate doit subir un enrichissement poussé d'une façon à éliminer ces carbonates dont la présence en quantités non négligeables dans les concentrés entraînerait une majoration de la consommation d'acide sulfurique lors de leur transformation chimique.

#### **IV. 1. METHODES DE TRAITEMENT DES PHOSPHATES DE BLED EL-HADBA**

##### **IV. 1. 1. Traitement par calcination**

Les phosphates sont d'une grande importance vue leurs applications dans plusieurs secteurs notamment dans l'industrie des engrais et de l'acide phosphorique. Cependant, cette filière impose des exigences de qualité à ces concentrés phosphatés, qui consiste à éliminer les impuretés gênantes et nuisibles qui ont inclus, dans diverses combinaisons et concentrations, de la matière organique, de la silice, des minéraux argileux, de la calcite, de la dolomie et des oxydes hydratés de fer et d'aluminium (Cuney, 2004 ). Elles ont une influence sur le choix et les processus de valorisation des phosphates et sur l'efficacité du phosphate naturel utilisé en application directe (Birkena et al., 2016, Cuney, 2004).

La calcination est pratiquée dans le but de dissocier par voie thermique les carbonates de l'exogangue et de l'endogangue du minerai dans un intervalle de température compris généralement entre 700 et 1000°C (Champetier, 1984 et Mew, 1999).

Les températures permettant d'éliminer les matières organiques sont généralement de l'ordre de 200 à 450 °C pour la vaporisation des matières volatiles et de 650 à 750 °C pour éliminer les carbonates (Birkena, 2016) et de 750 à 800 °C pour le cracking et la combustion (Brassen, 1974 et Bezzi, 2005).

Les performances de séparation des carbonates et les éléments phosphatés sont exprimés par la composition chimique des produits enrichis, par comparaison avec celle des minerais bruts et ceux de l'alimentation de la calcination. Les essais de la calcination ont été menés pour

évaluer le procédé de calcination en tant qu'étape d'enrichissement supplémentaire visant à améliorer le concentré du procédé par voie sèche jusqu'à 32% en  $P_2O_5$ . Les phénomènes thermiques et chimiques qui se produisent au cours de la phase de calcination sont complexes et influencés par plusieurs paramètres dont la température, le temps de séjour, la composition du solide, ...etc (Saint Guilhem, 1975 et Hamdadou, 1996).

Parmi ces paramètres, le temps et la température jouent un rôle fondamental dans le domaine thermique. En effet, si ces deux paramètres dépassent une certaine limite il y aura risque d'une modification sur les oxydes d'alcalino-terreux libérés qui rendent leur élimination difficile. D'autre part, cette augmentation favorise le départ du  $CO_2$  apatitique, et provoque ainsi des modifications sur la structure cristallographique des éléments phosphatés (Harben, 1995). D'où l'importance de définir les conditions optimales nécessaires à un enrichissement efficace et sélectif tout en limitant les effets secondaires, responsables des chutes de rendement et de dégradation des indices de qualité des produits obtenus tels que la réactivité, la surface spécifique, la porosité, la masse volumique ...etc (Bezzi et al., 2001 et Bilali et al., 2000). Dans ce cadre, on s'est intéressé à l'étude de l'influence de certains paramètres tels que le temps d'attrition, le temps et la température de calcination sur le procédé d'enrichissement par calcination.

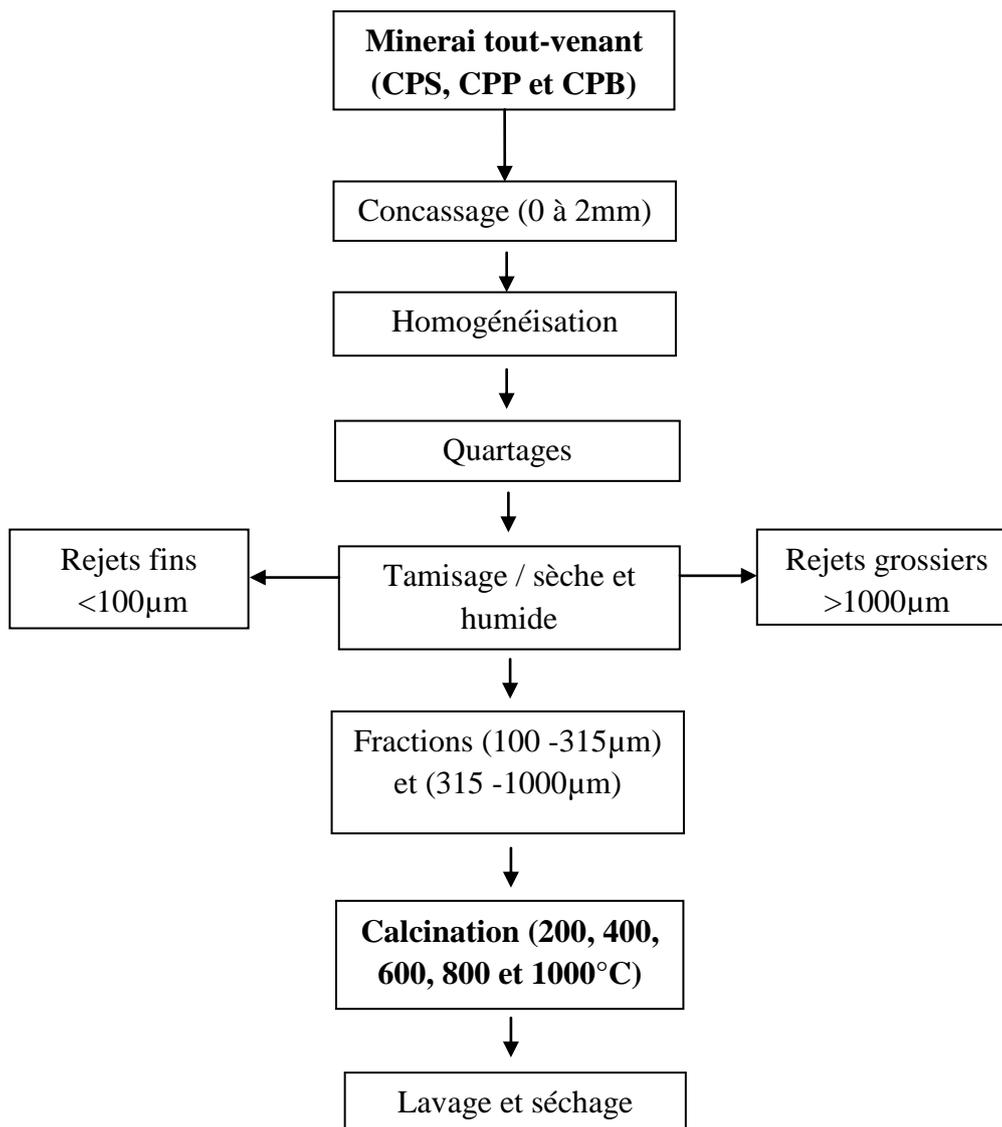
Toutefois, la nécessité d'appliquer un pré-traitement, en faisant des coupures granulométriques par voie humide permettrait d'éliminer une bonne partie des oxydes liés aux argiles et aux silicates et de réduire ainsi le coût du procédé.

La réalisation de cette étude permettra d'une part, une approche nouvelle dans l'exploitation et la valorisation du minerai étudié et d'autre part, la mise au point d'un organigramme de traitement, visant à fournir un concentré de phosphate de meilleure qualité.

#### **IV. 1. 1. 1. Préparation mécanique**

Une préparation mécanique préalable est fondamentale afin d'éliminer les fractions grossières où se concentrent naturellement les carbonates indurés et la silice, et les fractions fines où l'on retrouve le ciment carbonaté et les argiles (Bezzi et Merabet, 2004).

Le minerai brut (0 à 15 mm) subit une préparation mécanique au laboratoire par des opérations de concassage des grains (0 à 2 mm) grâce à un concasseur à mâchoires, puis une homogénéisation et une série de quartages afin d'obtenir des échantillons représentatifs. Les produits obtenus sont soumis à un tamisage en voie sèche sur une série de tamis vibrants (<100  $\mu m$  et >1000  $\mu m$ ). Après tamisage, les fractions inférieures à 0.100mm et supérieures à 0.315mm sont considérées stériles et les fractions 100 -315 et 315-1.00mm (les résultats des analyses granulo-chimique sont indiqués dans le chapitre III) sont destinées à l'alimentation de la calcination (Fig. 46). Les essais de calcination au laboratoire ont été effectués sur les fractions (0.315-1.00mm et 0.100-0.315mm) du produit concentré obtenu. Sur la base des résultats obtenus à partir de les analyses chimiques, les calcinations en laboratoire ont été effectuées à des températures 200°C, 400 °C, 600°C, 800 °C et 1000 °C, avec différents temps 5, 10, 15 minutes à la température requise.



**Fig. 46.** Schéma proposé d'enrichissement par calcination du minerai des phosphates de Bled El-Hadba.

### IV. 1. 1. 2. Influence de la température

Les essais de la calcination sont réalisés au niveau de laboratoire de Chimie de l'Entreprise Nationale de Fer et Phosphate (FERPHOS). Un échantillon de 100 grammes de charge d'alimentation a été placé dans un four (CCARBOLITE) préchauffé et maintenu à la température donnée pendant 15 minutes.

L'échantillon placé dans le four a une épaisseur mince permettant ainsi un chauffage constant de l'ensemble de l'échantillon. L'échantillon a ensuite été refroidi et broyé pour les analyses chimiques.

Suivant les résultats des analyses chimiques indiqués dans les figures 47 à 52 on remarque que la teneur en  $P_2O_5$  augmente après la température de calcination  $800C^\circ$  par contre les pourcentages en  $CO_2$  et en  $MgO$  diminuent pour les trois couches. Ceci est probablement à l'effet de la décomposition thermique des carbonates dolomitiques ou calcitiques, en  $CaO$  et en  $MgO$ , après dégagement du  $CO_2$ , réalisée dans un intervalle de températures compris entre 700 et  $1000^\circ C$  (Bezzi, 2005). De plus, nous avons constaté que la teneur en  $P_2O_5$  varie en fonction de la distribution granulométrique du phosphate calciné.

A la température  $800C^\circ$  la teneur en  $P_2O_5$  a dépassé 29% pour les deux couches sommitale et basale et plus de 32% pour la couche principale issue de la tranche granulométrique (0.100-0.315mm). Pour la tranche granulométrique (0.315-1.00mm), les teneurs en  $P_2O_5$  sont 23.93, 27.89 et 21.51% en  $P_2O_5$  pour les trois couches sommitale et principale et basale respectivement.

Les tableaux 16 à 20 suivants représentent l'évolution des teneurs en  $P_2O_5$ ,  $MgO$  et  $CO_2$  en fonction des tranches granulométriques (0.100-0.315mm et 0.315-1.00mm) des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 200, 400, 600, 800 et  $1000^\circ C$ ).

**Tableau. 16:** Evolution des teneurs en  $P_2O_5$ ,  $MgO$  et  $CO_2$  en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à  $200^\circ C$ ).

Tranches granulométriques (mm)	% massique								
	Couche sommitale			Couche principale			Couche basale		
	$P_2O_5$	$CO_2$	$MgO$	$P_2O_5$	$CO_2$	$MgO$	$P_2O_5$	$CO_2$	$MgO$
0.315-1.00	21.13	13.58	4.75	24.41	12.50	3.62	19.01	17.40	6.73
0.100-0.315	28.01	8.37	2.24	29.89	7.30	1.78	27.65	9.33	2.53

**Tableau. 17:** Evolution des teneurs en  $P_2O_5$ ,  $MgO$  et  $CO_2$  en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à  $400^\circ C$ ).

Tranches granulométriques (mm)	% massique								
	Couche sommitale			Couche principale			Couche basale		
	$P_2O_5$	$CO_2$	$MgO$	$P_2O_5$	$CO_2$	$MgO$	$P_2O_5$	$CO_2$	$MgO$
0.315-1.00	23.46	13.40	4.49	25.56	11.70	3.43	20.04	17.25	6.26
0.100-0.315	28.02	8.30	2.20	30.70	6.78	1.70	27.85	9.10	2.45

**Tableau. 18:** Evolution des teneurs en  $P_2O_5$ , MgO et  $CO_2$  en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 600 °C).

Tranches granulométriques (mm)	% massique								
	Couche sommitale			Couche principale			Couche basale		
	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO
0.315-1.00	23.73	13.38	4.23	25.74	11.5	3.35	20.68	15.89	6.27
0.100-0.315	28.72	8.11	2.12	31.99	4.39	1.03	27.89	8.87	2.39

**Tableau. 19:** Evolution des teneurs en  $P_2O_5$ , MgO et  $CO_2$  en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 800 °C).

Tranches granulométriques (mm)	% massique								
	Couche sommitale			Couche principale			Couche basale		
	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO
0.315-1.00	23.96	1.83	1.26	27.89	8.87	2.39	21.51	4.98	1.28
0.100-0.315	30.64	1.83	0.81	32.31	2.42	0.56	29.2	2.16	0.75

**Tableau. 20:** Evolution des teneurs en  $P_2O_5$ , MgO et  $CO_2$  en fonction des tranches granulométriques des trois couches (calcinés pendant 15 minutes à 1000 °C).

Tranches granulométriques (mm)	% massique								
	Couche sommitale			Couche principale			Couche basale		
	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO	$P_2O_5$	$CO_2$	MgO
0.315-1.00	24.14	1.28	0.31	28.15	1.32	0.35	22.79	1.32	0.43
0.100-0.315	30.96	1.00	0.28	32.79	1.00	0.22	29.80	1.00	0.25

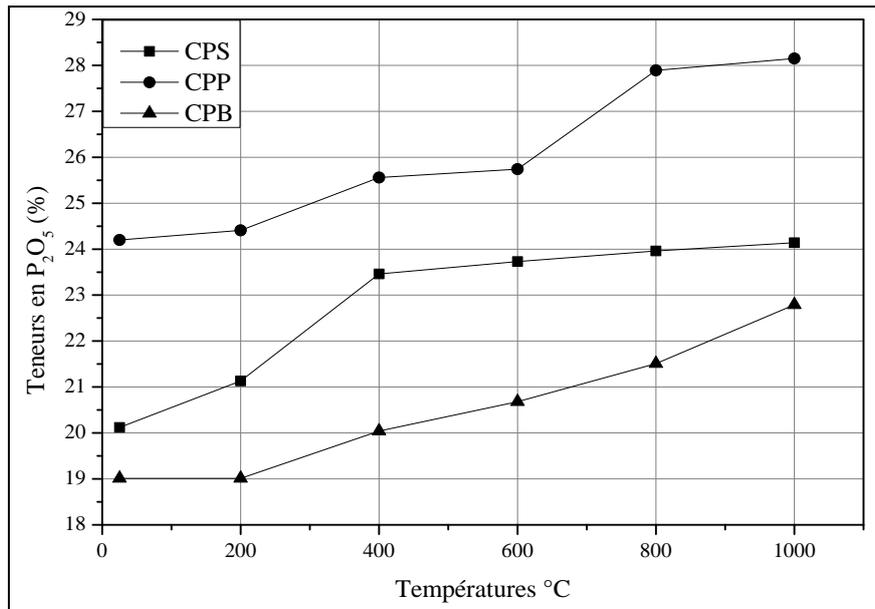
Il ressort de ces résultats que le paramètre température influe considérablement sur les teneurs en  $P_2O_5$ , MgO et  $CO_2$  des produits calcinés. En effet, l'augmentation de la température influe favorablement sur les rendements en phosphates (%  $P_2O_5$ ) et en carbonates décomposés (MgO et  $CO_2$ ).

Dans la plupart des cas, les teneurs en  $P_2O_5$  augmentent avec la température. Pour un temps de calcination 15 minutes cas de la tranche granulométrique 0.100-0.315 mm, ces teneurs atteignent 28.72 % à 600 °C, 30.64 % à 800 °C et 30.96 à 1000 °C pour la couche sommitale et 31.99% à 600 °C, 32.31 % à 800 °C et 32.79 à 1000 °C pour la couche principale et 27.89 % à 600 °C, 29.20 % à 800°C et 29.80% à 1000 °C pour la couche basale.

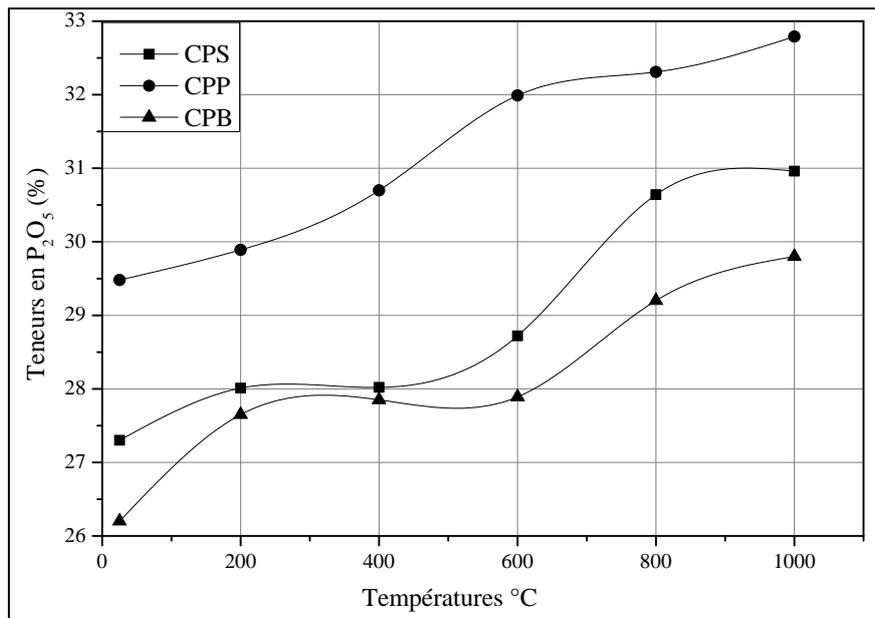
En revanche, les teneurs en carbonates, exprimées par les pourcentages en MgO et en  $CO_2$  croient inversement avec la température. En effet, les teneurs en  $CO_2$  qui oscillaient entre 7.58 à 9.56 % à l'alimentation de la calcination, sont beaucoup plus moindres avec l'augmentation de la température. En fonction de type de minerai (sommitale, principale et basale), elles varient de 4.5 à 8.87% à 600 °C, 1.83 à 2.42 % à 800 °C et 1% à 1000 °C (stabilise dans cette température). Toutefois, les teneurs en  $CO_2$  dans les couches sommitale et basale restent toujours pénalisantes entre les températures 700 et 800 °C. Il en est de même pour la variation des teneurs en MgO. Elles varient de 2.69 à 1.8 % à l'alimentation, de 2.39 à

1.03 % à 600°C, de 0.56 à 0.75 % à 800 °C et de 0.22 à 0.25 % à 1000 °C pour les trois sous couches sommitale, principale et basale. Néanmoins, les teneurs en CO<sub>2</sub> tendent à se stabiliser à partir de 800°C, traduisant ainsi la limite de décomposition des carbonates dans ce type de procédé.

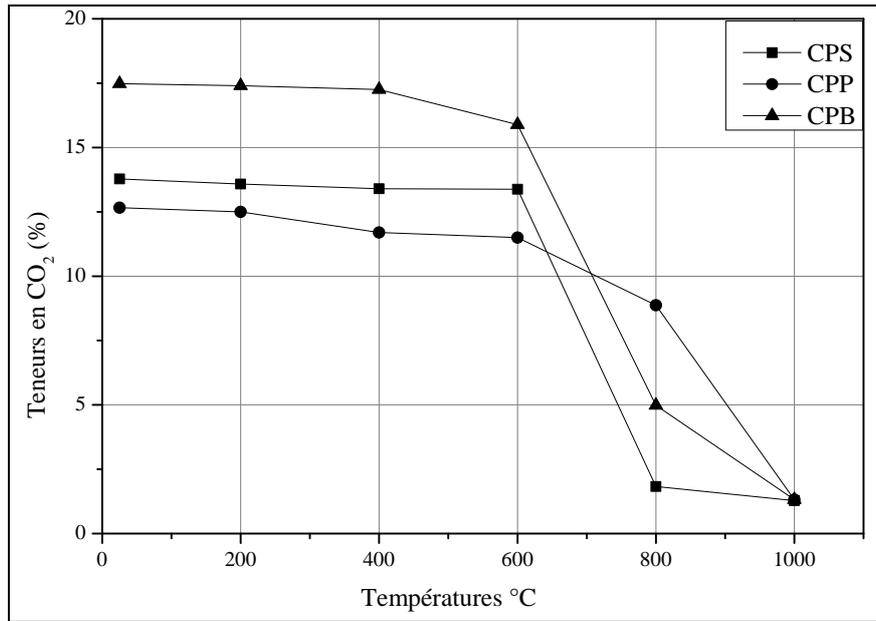
Par ailleurs, l'augmentation des rendements à haute température laisse penser que la combinaison de la chaux (libérée après le départ de CO<sub>2</sub>) avec les composés siliceux (réactions secondaires) n'est pas mise en évidence dans ces conditions (Bezzi, 2005).



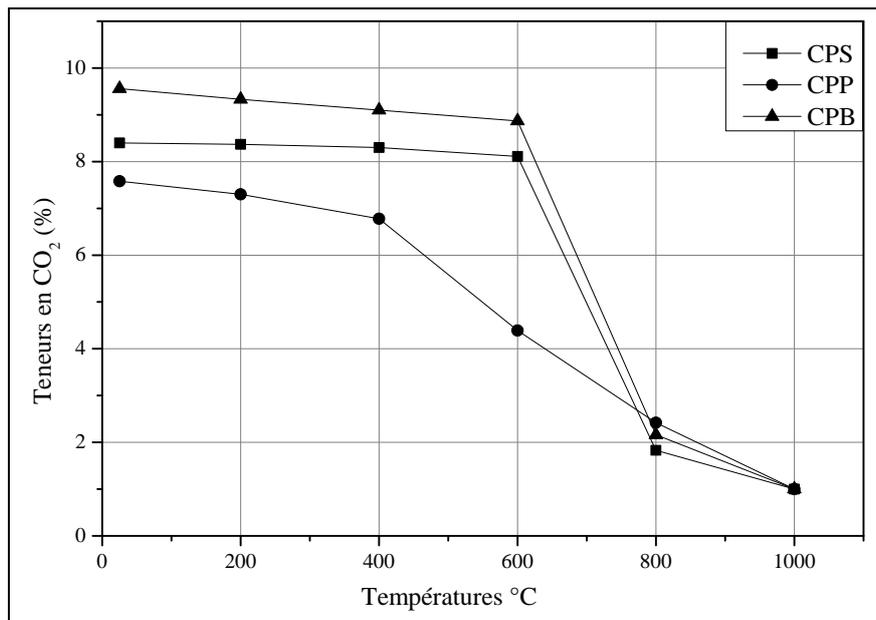
**Fig. 47.** Variation des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.315-1.00 mm.



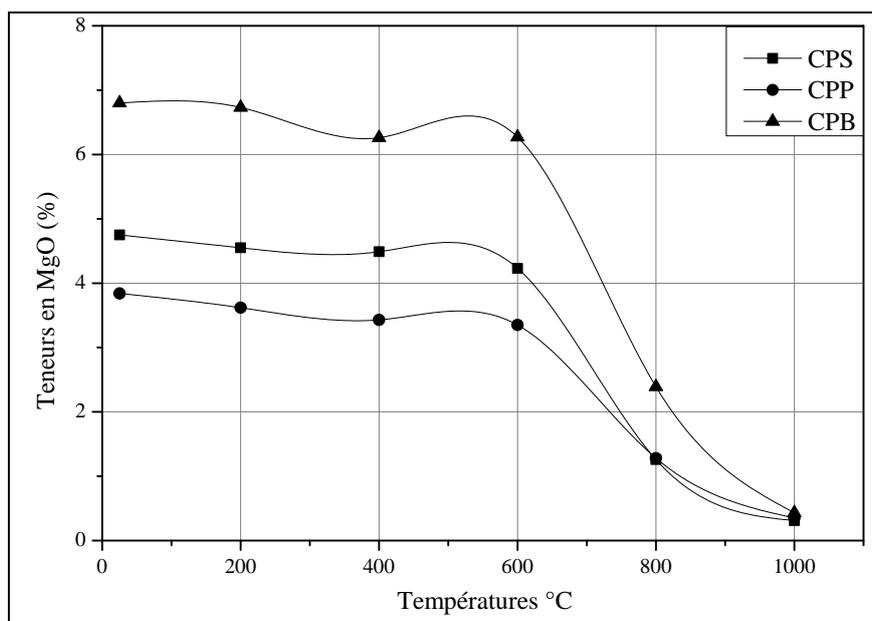
**Fig. 48.** Variation des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.100-0.315mm.



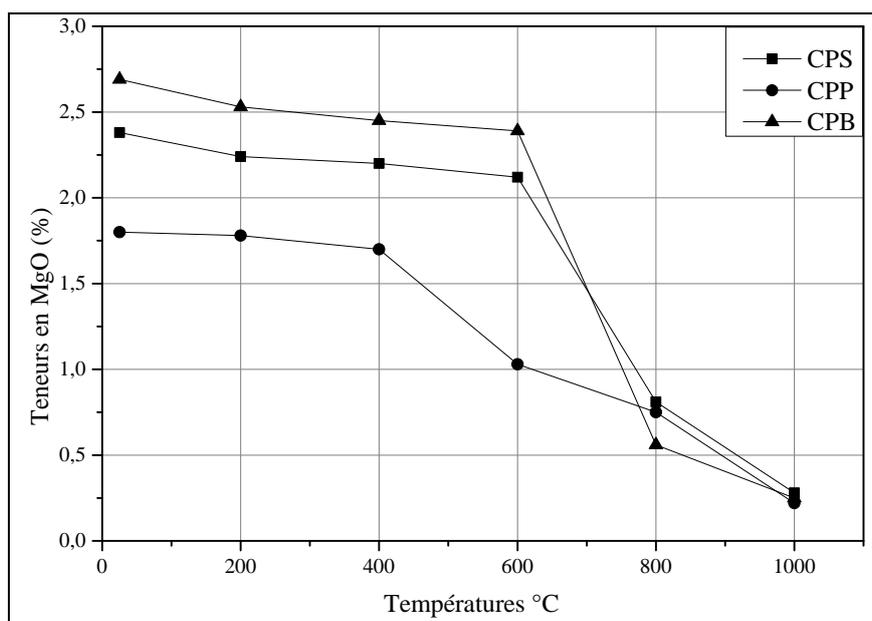
**Fig. 49.** Variation des teneurs en CO<sub>2</sub> en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.315-1.00 mm.



**Fig. 50.** Variation des teneurs en CO<sub>2</sub> en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.100-0.315mm.



**Fig. 51.** Variation des teneurs en MgO en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.315-1.00 mm.



**Fig. 52.** Variation des teneurs en MgO en fonction de la température de calcination, des trois types des minerais (sommitale, principale et basale) de la tranche 0.100-0.315mm.

### IV. 1. 1. 3. Influence du temps de calcination

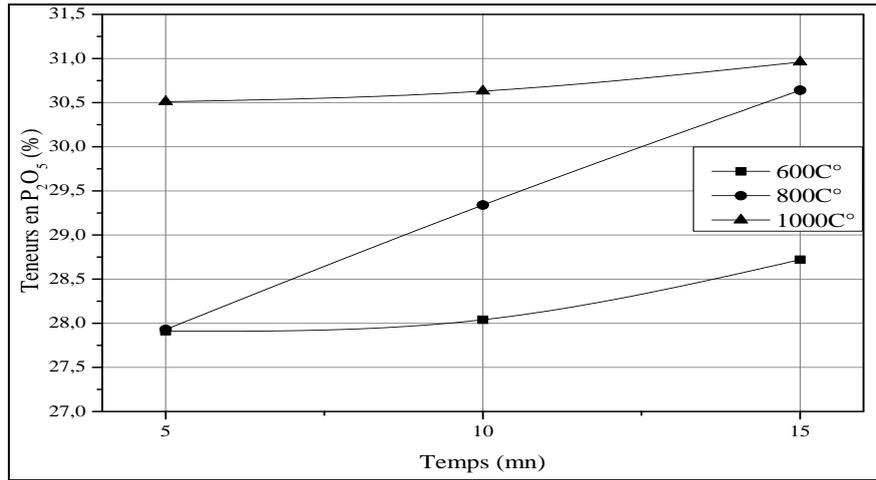
L'influence du temps de calcination sur les teneurs des échantillons de la classe granulométrique 0.100-0.315 mm étudiés a permis d'optimiser le temps de calcination, nécessaire à l'élimination des carbonates. L'étude a été menée sur le minerai issu des trois couches à des températures 600, 800 et 1000 °C pendant des temps 5, 10 et 15 minutes. Les résultats obtenus sont rapportés par les figures 53 à 61.

Il ressort de ces résultats que la composition chimique en éléments phosphatés des échantillons calcinés à différents temps de calcination (5, 10 et 15 mn) pendant chaque température (600, 800 et 1000 °C) n'a pas montré de différence appréciable. Mis à part une légère différence enregistrée entre les temps de calcination 10 et 15 minutes, les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varient de: 28.04 à 28.72% (600°C), 29.34 à 30.64% (800°) et 30.63 à 30.96% (1000°C) pour la couche sommitale, 30.58 à 31,99 % (600°C), 32.19 à 32.31% (800°) et 32.76 à 32.79% (1000°) pour la couche principale et 27.74 à 27.89 % (600°C), 28.89 à 29.2 % à 800 °C et 29.78 à 29.80 % (1000 °C) pour la couche basale.

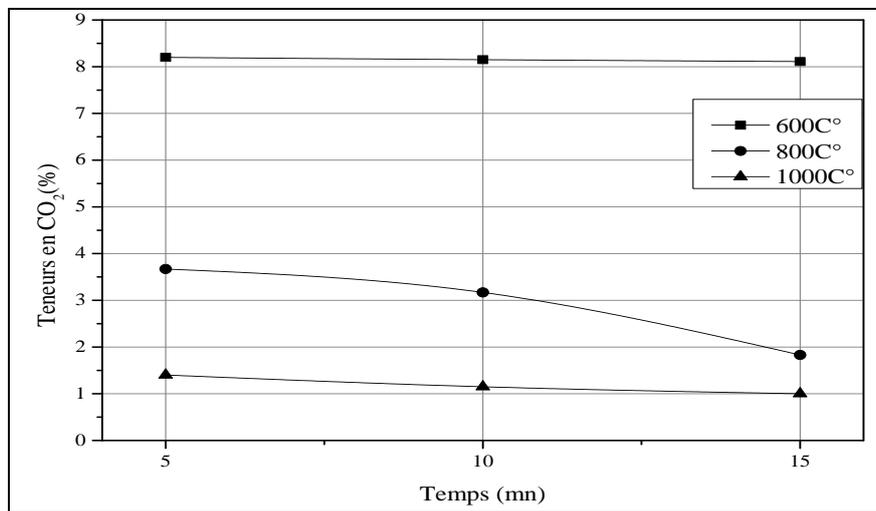
Par contre, les teneurs en CO<sub>2</sub> et MgO diminuent considérablement entre les temps de calcination 10 et 15 minutes. Elles diminuent respectivement de : 8.15 à 8.11 % et 2.15 à 2.12% (600°C) et 3.17 à 1.83 %, 0.98 à 0.81 % (800°C) et 1.15 à 1.00 % et 0.30 à 0.28 % (1000°C), pour la couche sommitale et 7.00 à 4.39 % et 1.71 à 1.03 % (600°C) et 2.99 à 2.44% et 0.69 à 0.56 % (800°C) et 1.32 à 1.00 % et 0.28 à 0.22 % (1000°C) pour la couche principale et 8.94 à 8.87 % et 2.42 à 2.39 % (600°C) et 4.32 à 2.16% et 1.12 à 0.75 % (800°C) et 1 à 1% et 0.25 à 0.25 % (1000°C) pour la couche basale. Cette dernière a enregistré une stabilisation pour les temps de calcination 5, 10 et 15 minutes.

Les meilleures performances de séparation ou de l'élimination des carbonates sont enregistrées par les couches sommitale et basale, plus riches en carbonates (Bezzi, 2005). En effet, le minerai brut de la couche sommitale (fraction 0.100-0.315mm) titrant 27.30 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2.38 % en MgO et 8.4 % en CO<sub>2</sub> enregistre des teneurs nettement meilleures à la température 1000 ° C : 30.96 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.28 % en MgO et 1.00 % en CO<sub>2</sub>. Pour la tranche granulométrique 0.315-1.00 mm le minerai titrant 20.12 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4.55 % en MgO et 13.78 % en CO<sub>2</sub> enregistrent des teneurs nettement meilleures à la température 1000 ° C : 24.14 %, 0.31% et 1.28 % pour les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO et CO<sub>2</sub> respectivement, soit un rendement très satisfaisant. En effet, dans la plupart des cas les teneurs en CO<sub>2</sub> et en MgO chutent considérablement avec l'augmentation du temps de la calcination, en particulier entre 5 et 10 minutes pendant la température 1000C°, elles se stabilisent après 10 minutes de calcination.

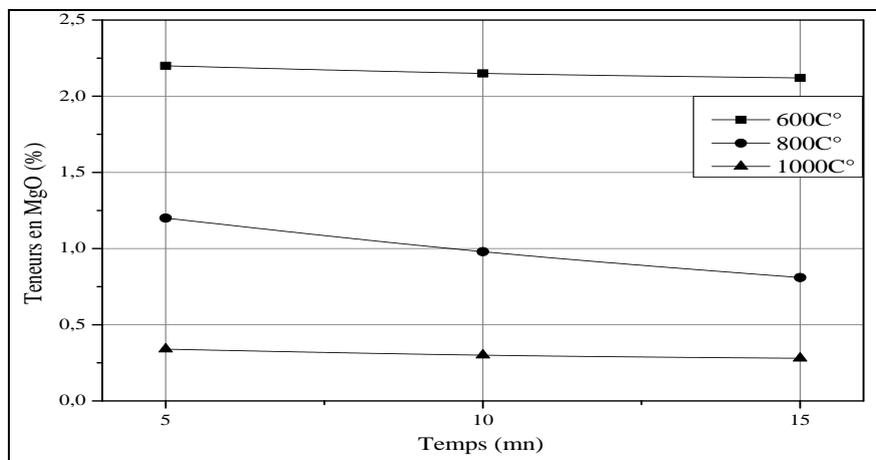
Toutefois, l'amélioration de ces rendements reste encore possible en faisant un lavage plus poussé ou alors intégrer d'autres opérations de déschlammage permettant d'éliminer plus de particules fines.



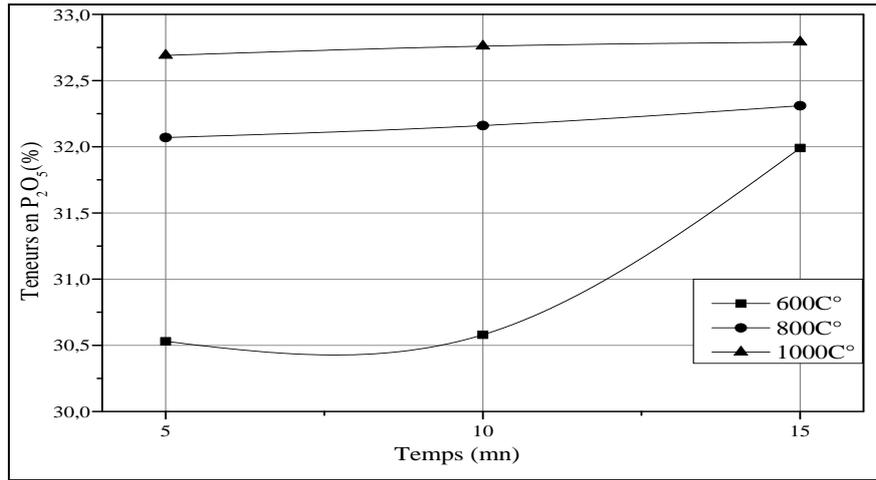
**Fig. 53.** Variation des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche sommitale (Classe 0.100-0.315mm).



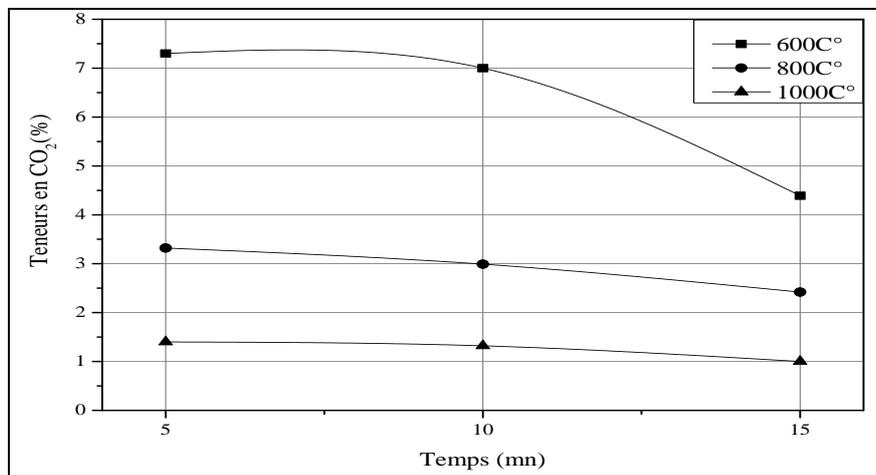
**Fig. 54.** Variation des teneurs en CO<sub>2</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche sommitale (Classe 0.100-0.315mm).



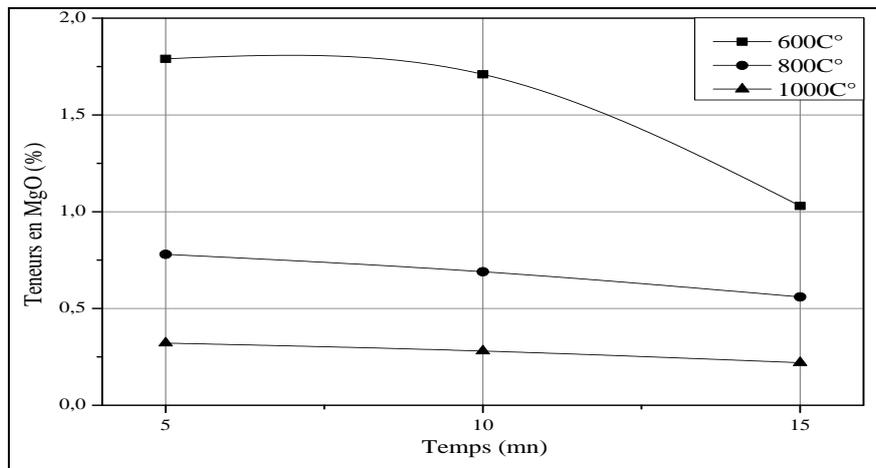
**Fig. 55.** Variation des teneurs en MgO en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche sommitale (Classe 0.100-0.315mm).



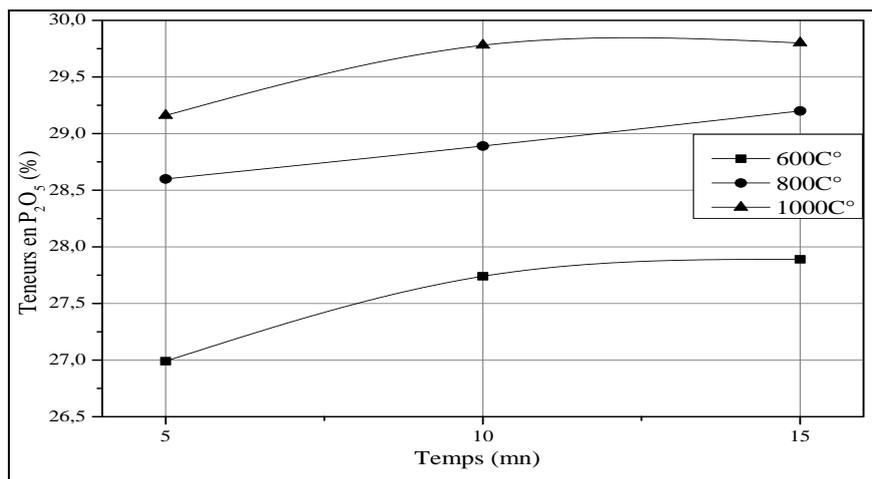
**Fig. 56.** Variation des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche principale (Classe 0.100-0.315mm).



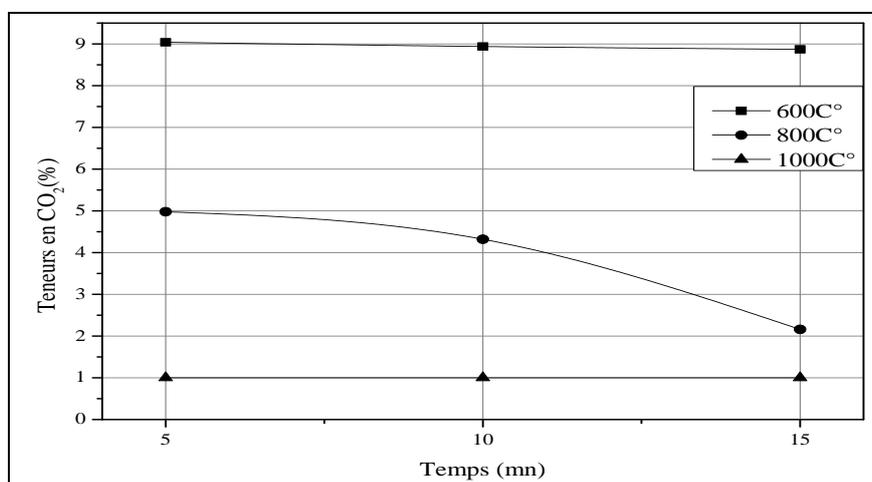
**Fig. 57.** Variation des teneurs en CO<sub>2</sub> en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche principale (Classe 0.100-0.315mm).



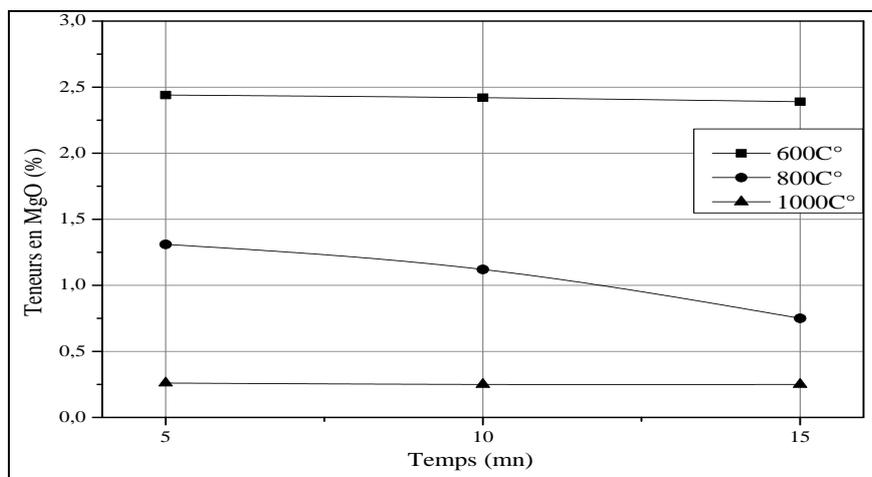
**Fig. 58.** Variation des teneurs en MgO en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche principale (Classe 0.100-0.315mm).



**Fig. 59.** Variation des teneurs en  $P_2O_5$  en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche basale (Classe 0.100-0.315mm).



**Fig. 60.** Variation des teneurs en  $CO_2$  en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche basale (Classe 0.100-0.315mm).



**Fig. 61.** Variation des teneurs en MgO en fonction de la température et de temps de calcination pour le phosphate de la couche basale (Classe 0.100-0.315mm).

#### IV. 1. 1. 4. Influence de lavage

L'échantillon obtenu après traitement mécanique (granulométrie 0.100-0.315 mm) est soumis à une opération de déschlammage (100 $\mu$ m) par lavage afin d'éliminer les particules fines de l'exogangue, riches en matières siliceuses et dolomitiques. L'échantillon ainsi obtenu est destiné à des essais de calcination à une température 1000°C pendant 10 minutes.

Les résultats des analyses chimiques obtenus pour les trois types de couches étudiées pour la tranche granulométrique 0.100-0.315mm après lavage sont mentionnés dans les tableaux 21, 22 et 23 suivants.

**Tableau. 21:** Analyses chimiques de la classe granulométrique 0.100-0.315mm du minerai de phosphate après lavage issu de la couche sommitale.

Tranche granulométrique (mm)	Eléments majeurs (%)							Eléments en traces (ppm)		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Zn	Pb	Cu
0.100-0.315	28.01	1.37	8.10	0.39	0.018	1.01	47.62	4.80	3.85	0.20

**Tableau. 22:** Analyses chimiques de la classe granulométrique 0.100-0.315mm du minerai de phosphate après lavage issu de la couche principale.

Tranche granulométrique (mm)	Eléments majeurs (%)							Eléments en traces (ppm)		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Zn	Pb	Cu
0.100-0.315	30.53	1.55	6.50	0.22	0.006	1.31	51.90	6.55	3.05	0.15

**Tableau. 23:** Analyses chimiques de la classe granulométrique 0.100-0.315mm du minerai de phosphate après lavage issu de la couche basale.

Tranche granulométrique (mm)	Eléments majeurs (%)							Eléments en traces (ppm)		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Zn	Pb	Cu
0.100-0.315	27.08	1.53	9.10	0.15	0.006	1.25	46.04	6.55	3.30	0.10

Il ressort de ces résultats que le tamisage humide est plus efficace que le tamisage à sec. Mis à part une différence enregistrée entre le tamisage humide et le tamisage à sec (tableaux chapitre III) pour la tranche granulométrique 0.100-0.315 mm, les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varient de : 27.30 à 28.01 %, 29.48 à 30,53 % et 26.20 à 27.08%, les teneurs en CO<sub>2</sub> varient de : 8.40 à 8.10, 7.58 à 6,56 et 9.56 à 9.10 % et les teneurs en MgO varient de : 2.38 à 1.37, 1.8 à 1,55 et 2.69 à 1.53 % pour les trois sous couche (sommitale, principale et basale) respectivement.

La présence de Na<sub>2</sub>O et de K<sub>2</sub>O dans tous les échantillons étudiés montre que le phénomène de vitrification a eu lieu, ce dernier ayant pour effet d'empêcher la libération du MgO et de réduire la réactivité du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans l'apatite. Ce phénomène s'est également produit pour le matériau calciné à 741°C.

- la calcination proprement dite permet de décomposer les carbonates de l'exogangue et ceux de l'endogangue, d'éliminer l'eau de constitution et de détruire la matière organique. Les carbonates se décomposent en oxydes alcalino-terreux (CaO et MgO), après dégagement de CO<sub>2</sub>. L'échantillon obtenu après calcination est lavé, puis déschlammé à 100µm, afin de réduire le plus possible les teneurs en CaO et MgO (obtenus après décomposition des carbonates), sous formes d'hydroxydes de calcium et de magnésium. Les performances de séparation des carbonates et les éléments phosphatés sont exprimées par la composition chimique des produits enrichis, par comparaison avec celle des minerais bruts et ceux de l'alimentation calcination.

Les résultats des analyses chimiques obtenus pour les trois types de minerai du gisement de Bled El Hadba, tranche granulométrique 0.100-0.315mm lavée et calcinée (1000°C) sont mentionnés dans les tableaux 24, 25 et 26 suivants.

**Tableau. 24:** Analyses chimiques du minerai de phosphate lavé et calciné (1000°C) pour la couche sommitale (classe 0.100-0.315 mm).

Tranche granulométrique (µm)	Eléments majeurs (%)							Eléments en traces (ppm)		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Zn	Pb	Cu
100-315	31.26	0.27	1.00	0.49	0.012	1.02	53.14	4.65	3.25	0.05

**Tableau. 25:** Analyses chimiques du minerai de phosphate lavé et calciné (1000°C) pour la couche principale (classe 0.100-0.315 mm).

Tranche granulométrique (µm)	Eléments majeurs (%)							Eléments en traces (ppm)		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Zn	Pb	Cu
100-315	33.45	0.20	1.00	0.29	0.012	1.21	56.87	6.75	3.05	0.10

**Tableau. 26:** Analyses chimiques du minerai de phosphate lavé et calciné (1000°C) pour la couche basale (classe 0.100-0.315 mm).

Tranche granulométrique (µm)	Eléments majeurs (%)							Eléments en traces (ppm)		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Zn	Pb	Cu
100-315µm	30.14	0.23	1.00	0.19	0.006	1.25	49.54	7.10	3.10	0.05

De ces résultats en remarque que les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmentent après lavage et calcination. Mis à part une différence enregistrée entre la calcination et la calcination après lavage, les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MgO varient de : 30.96 à 31.26 %, 0.28 à 0.27 % pour la couche sommitale et 32.79 à 33,45%, 0.22 à 0,20 % pour la couche principale et 29.30 à 30.14 %, 0.25 à 0.22 % pour la couche basale. Les teneurs de CO<sub>2</sub> stabilisent de 1% pour les trois couches étudiées et de réduire le ratio (CaO+MgO)/ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de : 1.75 à 1.65 % pour les trois sous couche (sommitale, principale et basale) respectivement, en éliminant le plus possible d'oxydes alcalino-terreux tout en perdant le moins possible de phosphate. L'élimination de ces oxydes est obtenue par lavage, sous forme d'hydroxydes de calcium et de magnésium avec une légère

augmentation en teneurs en  $F_2O_3$  et Zn pour les trois types des concentrés calcinés de phosphate de Bled El-Hadba par contre les teneurs des éléments en traces Cu et Pb ont enregistré une légère diminution de : 0.20 à 0.10%, 0.15 à 0.05 % et 0.10 à 0.05% en Cu pour les trois couche sommitale, principale et basale et 3.85 à 3.30% et 3.30 à 3.10% en Pb pour les deux couche sommitale et basale respectivement.

Le post traitement consiste, en théorie, à éliminer la chaux et la magnésie libérées par la décomposition des carbonates. C'est le dernier stade important de l'enrichissement par calcination. Pour cela, il faut encore recourir au lavage à l'eau, suivant un processus identique à celui du prétraitement, où l'emploi de l'eau de mer est vivement recommandée (Saadoune, 2010).

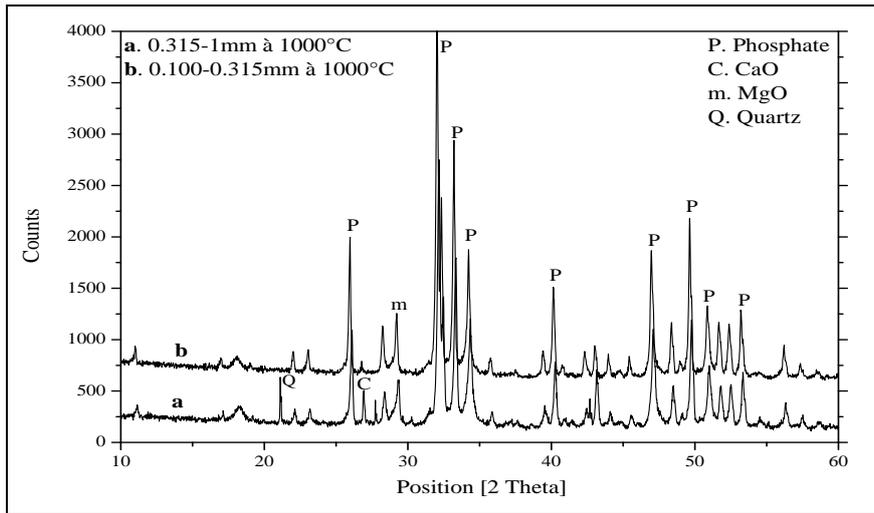
#### **IV. 1. 1. 5. Analyses minéralogiques DRX**

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les phases minérales majeures et mineures qui constituent la poudre minérale. Elle a été réalisée à l'université de Bejaïa à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie du cuivre. L'analyse minéralogique a été réalisée sur des échantillons de phosphates (broyés < 100  $\mu\text{m}$ ) enrichis par calcination pour les classes 0.315-1.00 et 0.100-0.315mm des trois types de minerai du gisement de Bled El Hadba (sommitale, principale et basale).

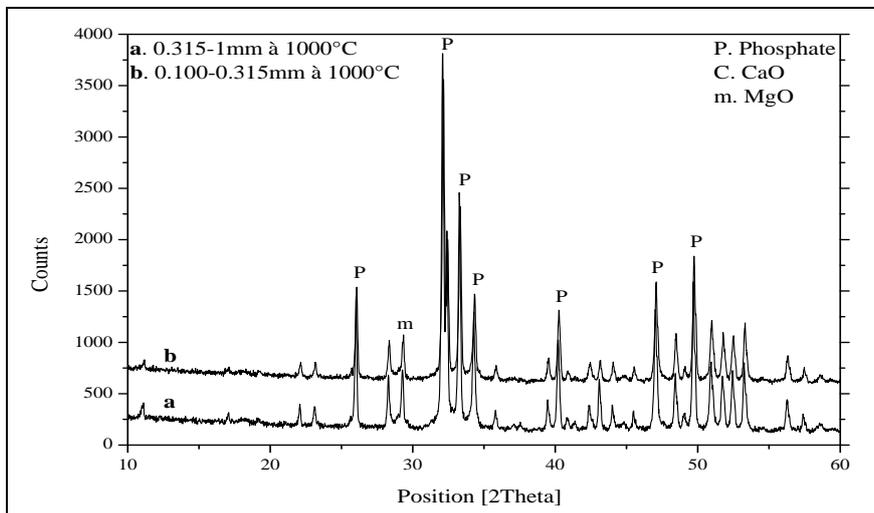
La comparaison des diffractogrammes RX obtenus présenté dans les figures 62, 63 et 64 a révélé une grande similitude entre les échantillons traités par calcination à 1000°C. Nous avons noté une augmentation considérable de l'intensité des raies caractéristiques des éléments phosphatés (raies observées à  $2\theta = 32$  ; 33 et 40.5 ; 47 et 50) et une diminution nette des raies caractéristiques des carbonates, quel que soit le type de minerai étudié. La disparition de ces derniers est quasi totale dans les concentrés de phosphate calcinés à une température de 1000°C. La décomposition de ces carbonates est confirmée par l'apparition des raies caractéristiques du CaO ( $2\theta = 27$ ) et du MgO ( $2\theta = 29.5$ ).

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour les deux fractions 0.315-1.00 et 0.100-0.315mm de la couche phosphatée sommitale (Fig. 62) ont révélé des différences appréciables. En effet, le produit calciné de la tranche granulométriques 0.315-1.00mm est plus riche en quartz et en CaO et faible en phosphate. Par contre, le produit calciné de la tranche granulométriques 0.100-0.315mm est plus riche en phosphate. Dans le cas de la couche principale, les résultats rapportés par la figure 63 ont révélé des différences appréciables. En effet, le produit calciné de la tranche granulométriques 0.100-0.315mm est plus riche en phosphate par rapport au produit calciné de la tranche granulométriques 0.315-1.00mm.

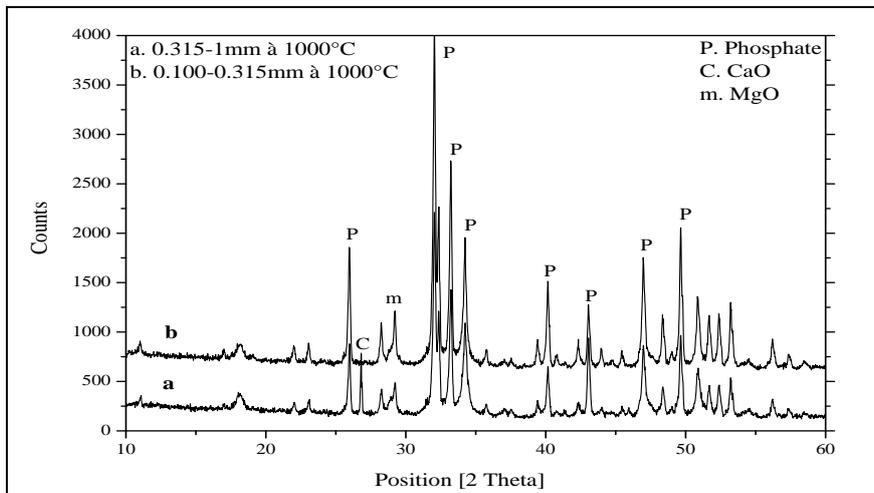
Les diffractogrammes des rayons X obtenus (Fig.64) pour la couche basale ont révélé des différences appréciables pour les deux fractions 0.315-1.00 et 0.100-0.315mm de la couche phosphatée basale. En effet, le concentré calciné de la tranche granulométriques 0.315-1.00mm est plus riche en CaO et faible en phosphate tant que le produit calciné de la tranche granulométriques 0.100-0.315mm riche en phosphate.



**Fig. 62.** Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à température 1000°C du minerai de la couche sommitale.



**Fig. 63.** Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à température 1000°C du minerai de la couche basale principale.

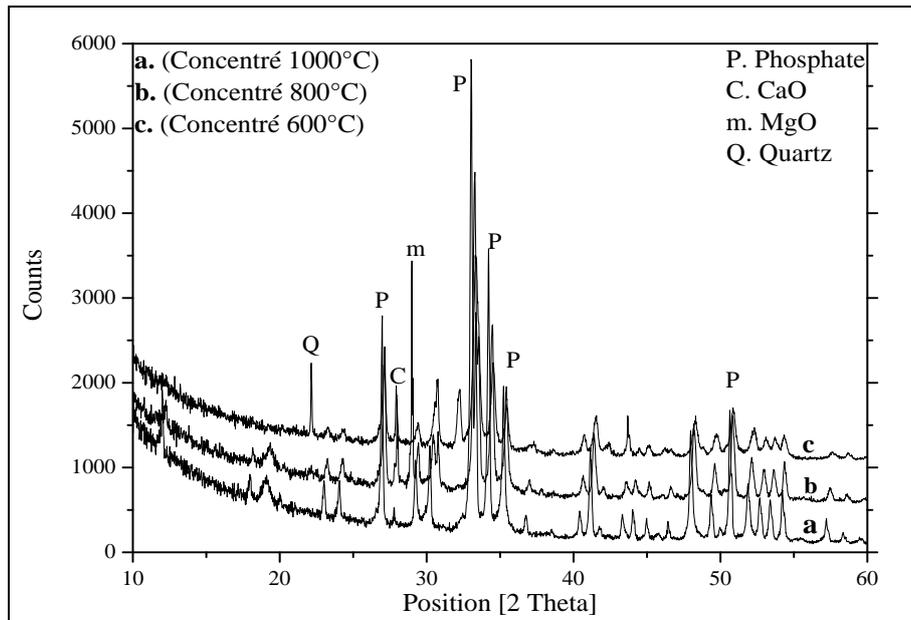


**Fig. 64.** Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à température 1000°C du minerai de la couche basale.

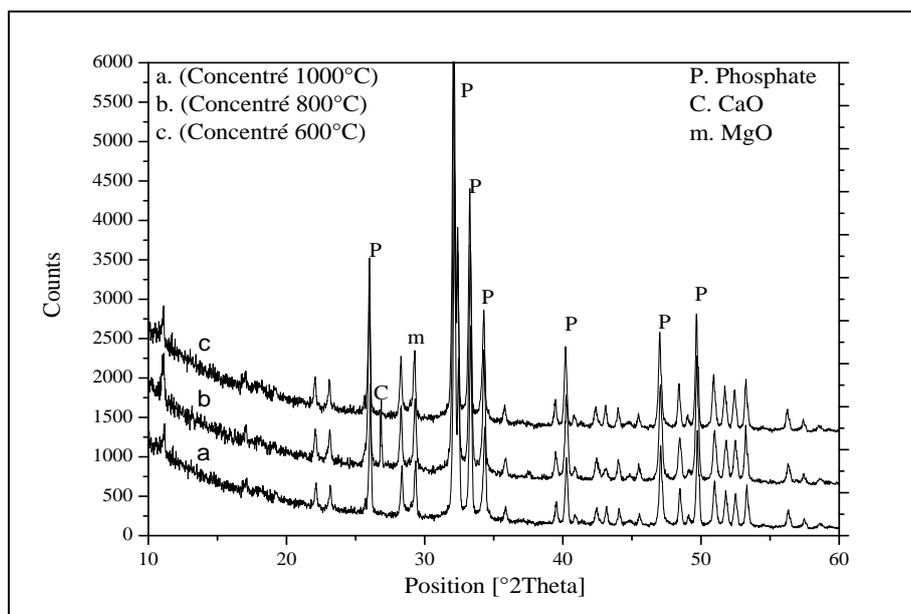
La comparaison des diffractogrammes RX obtenus a révélé de très nettes différences entre les échantillons alimentant la calcination et ceux traités par calcination à différentes températures.

- Les composants identifiés dans les échantillons alimentant la calcination (Chapitre III) sont principalement : la fluorapatite, l'hydroxylapatite, la dolomite et la calcite en faible quantité.

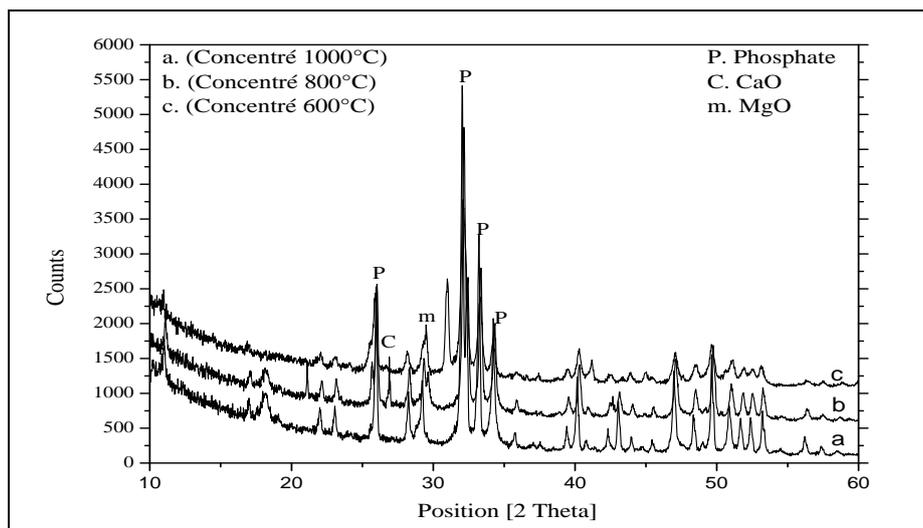
- Les composants identifiés dans les échantillons traités par calcination (Fig. 65, 66 et 67) sont principalement : phosphate, CaO et MgO et quartz en faible quantité.



**Fig. 65.** Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à différentes températures du minerai de la couche sommitale.



**Fig. 66.** Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à différentes températures du minerai de la couche principale.



**Fig. 67.** Diffractogrammes RX des concentrés de phosphates calcinés à différentes températures du minerai de la couche basale.

La décomposition de ces carbonates est confirmée par l'apparition des raies caractéristiques du CaO à partir de la température 800°C pour les trois types d'échantillons traités par calcination relatifs à la fraction 0.100-0.315 mm.

#### IV. 1. 1. 6. Analyses thermiques

La mise en évidence des phénomènes thermiques a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) au Laboratoire de physique de l'université de M'sila, à l'aide d'un microanalyseur de marque LABSYS evo.

Les conditions expérimentales utilisées sont : Creuset : platine ; Référence : alumine ; Gaz : argon avec un débit de 50 ml/min ; Montée en température de l'ambiante jusqu'à 1000°C: 10°C/min.

De nombreux travaux de recherche (Mikhail, 1983 et Bilali, 2000) sur les phosphates naturels ont montré que lorsque ces matériaux sont soumis à des traitements thermiques, on obtient différentes pertes de masses en fonction de la température.

L'étude de l'ATG a été effectuée sur le phosphate brut broyé de taille inférieure 100 µm entre la température ambiante et 1000°C. Les thermogrammes obtenus (Figures 68, 67 et 70) ont mis en évidence trois pertes de masses successives, en relation avec trois domaines de températures. Elles sont attribuées respectivement à l'eau d'adsorption, à l'eau de constitution, aux matières organiques et aux carbonates (Benabdeslam, 2001).

Pour le minerai brut de la couche sommitale (Fig. 68):

- La première perte de masse (0.26 %) est observée entre la température ambiante et 119°C. Elle est attribuée au départ de l'eau d'adsorption (humidité).
- La deuxième perte de masse (0.87 à 1.57 %) est observée entre 242 °C et 362 °C. Elle est attribuée simultanément au départ de l'eau de structure (contenue probablement dans les argiles

et la glauconie) et à la décomposition de la matière organique. Il est à signaler que la valeur de cette perte est la moitié de celle enregistrée par le phosphate noir, et ce, en raison du faible taux de matière organique dans ce type de minerai (Bezzi, 2002).

- La troisième perte de masse, la plus importante (11.96 à 15,38%), est enregistrée entre 795°C et 900°C. Elle correspond à la décomposition des carbonates en libérant le CO<sub>2</sub>. L'importance de cette perte est liée à l'abondance du ciment dolomitique (carbonaté).

La figure 69 illustre les trois principales pertes de masse enregistrées par le phosphate de la couche principale :

- La première perte de masse (0.55 %) observée entre la température ambiante et 131 °C est attribuée au départ de l'eau d'adsorption.
- La deuxième perte de masse (1.62 %) observée dans la température 358 °C est attribuée simultanément au départ de l'eau structurale et à la décomposition de la matière organique.
- La troisième perte de masse, la plus importante (8.51 à 14,18%) est enregistrée entre 735°C et 800°C. Elle correspond à la décomposition des carbonates en libérant le CO<sub>2</sub>. Elle est beaucoup plus faible par rapport à celle de la couche sommitale en raison de l'exogangue dolomitique moins développée.

La figure 70 suivante illustre les trois principales pertes de masse enregistrées dans le cas de la couche basale:

- La première perte de masse (0.34 %) observée entre la température ambiante et 123°C. Elle est attribuée au départ de l'eau d'adsorption.
- La deuxième perte de masse (1.07 à 1.58 %) observée entre 270°C et 357°C. Elle est attribuée simultanément au départ de l'eau structurale et à la décomposition de la matière organique.
- La troisième perte de masse, la plus importante (11.75 à 15.46 %) est enregistrée entre 792°C et 900°C. Elle correspond à la décomposition des carbonates avec libération du CO<sub>2</sub>.

Le comportement thermique des minerais étudiés a révélé des différences importantes concernant les quantités et les domaines de température liés aux carbonates.

En général, la décarbonatation commence à partir de 750 °C et se développe entre 750°C et 850 °C. Le CO<sub>2</sub> apatitique est déjà affecté vers 700 –750 °C. Son élimination, lente, se prolonge au-delà de 950 – 1000 °C. Les pertes de masses liées à ces carbonates sont beaucoup plus prononcées dans les minerais de Bled El Hadba, notamment dans les couches basale et sommitale, plus riches en ciment dolomitique carbonaté (rapport CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> élevé). Ils sont attribués respectivement aux réactions de vaporisation de l'eau d'humidité et de constitution (Bezzi, 2005).

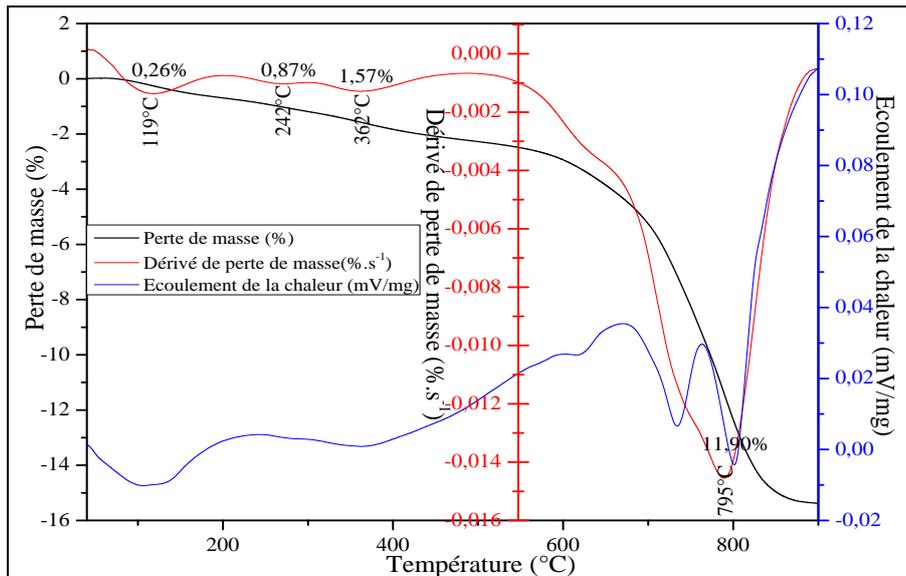


Fig. 68. Thermogrammes (TG, DTG et DTA) de l'échantillon brut de la couche sommitale.

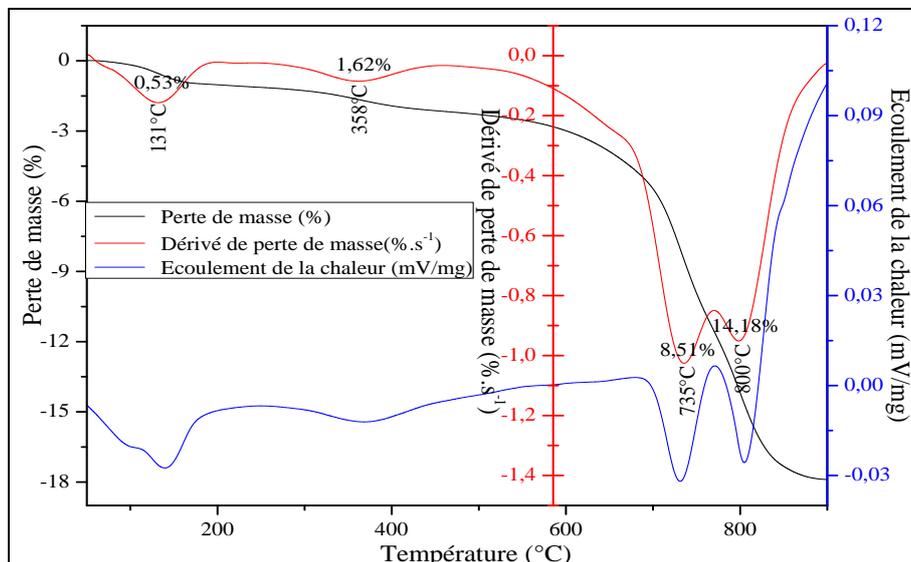


Fig. 69. Thermogrammes (TG, DTG et DTA) de l'échantillon brut de la couche principale.

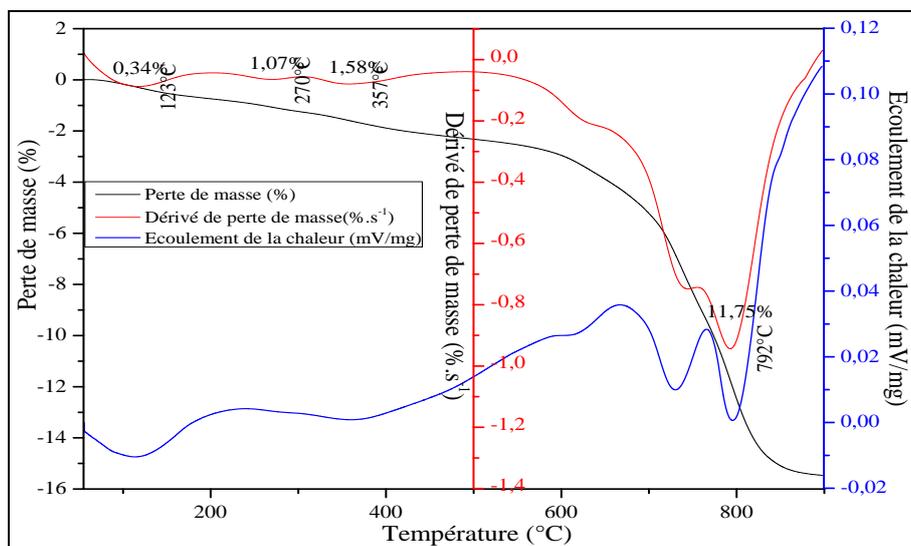


Fig. 70. Thermogrammes (TG, DTG et DTA) de l'échantillon brut de la couche basale.

#### **IV. 1. 1. 7. Observations microscopiques à la loupe binoculaire**

Cette analyse a été réalisée en laboratoire de minéralisation de l'université d'ANNABA au moyen d'une loupe binoculaire sur les fractions granulométriques des phosphates 0.100-0.315mm: calcinée non lavée, lavée et calcinée, brut lavée et calcinée lavée.

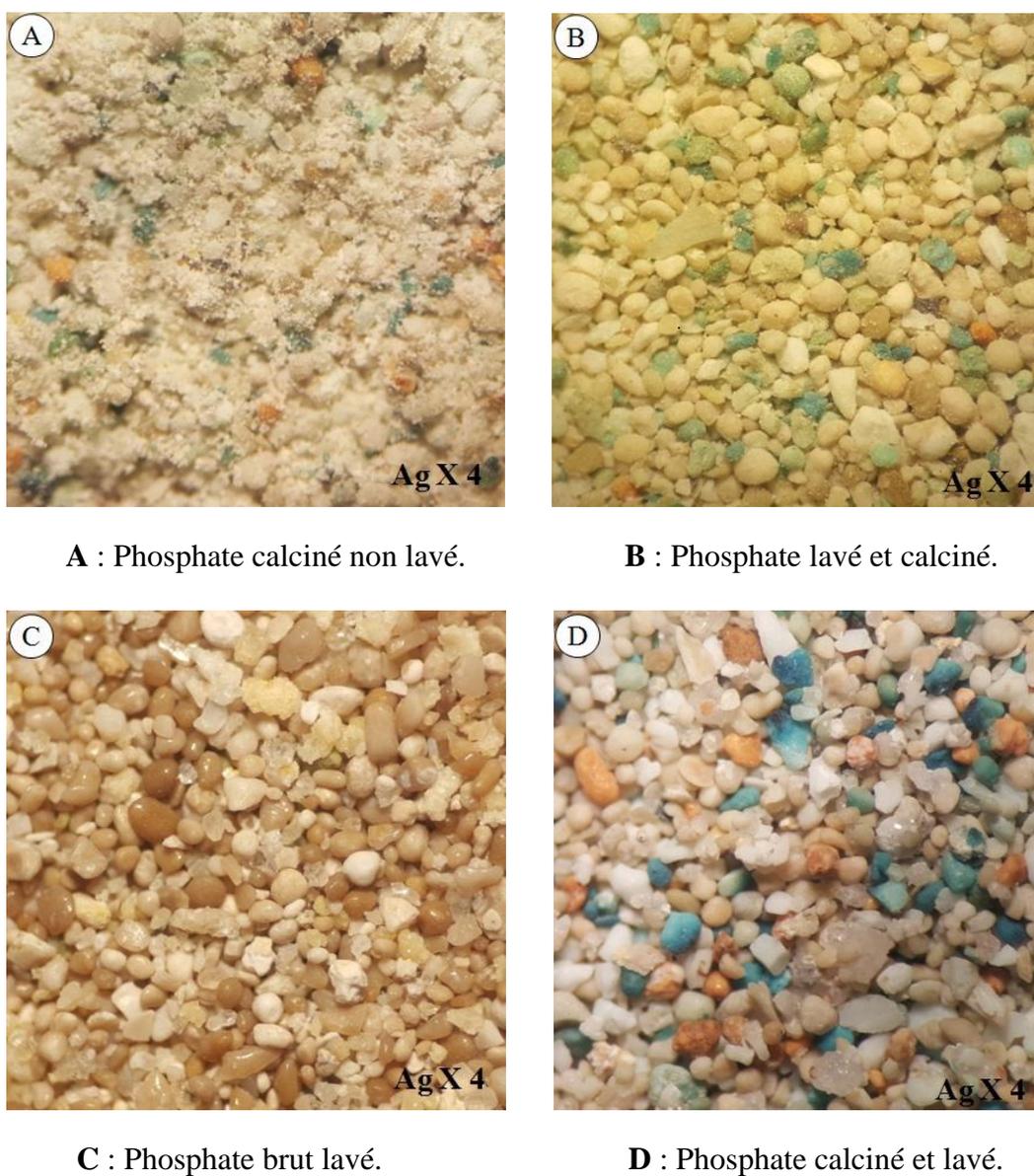
Les différentes prises de vues obtenues (Planches 7 à 9) ont montré de très nettes différences entre les échantillons lavés et calcinés (B) ceux non lavés calcinés (A), bruts lavés (C) et calciné, lavé et déschlämmé (D).

Les concentrés (A) sont marqués par une exogangue fortement développée et très riche en minéraux autres que les phosphates sous forme de ciment. Par contre, les échantillons lavés, déschlämmés et calcinés (B) ont révélé une nette amélioration sur l'aspect des grains. En effet, les derniers cités sont caractérisés par des grains relativement propres et bien dégagés de l'exogangue. (Figures 71 (planche 7, photos A et B), 72 (planche 8, photos A et B) et 73 (planche 9, photos A et B)). D'autre part, la comparaison des micrographies relatives aux échantillons bruts (C) et traités par calcination (D) et ceux obtenus après lavage et déschlämmage (Figures 71 (planche 7, photos C et D), 72 (planche 8, photos C et D) et 73 (planche 9, photos C et D)) a révélé une nette amélioration sur l'aspect des grains. En effet, elles ont montrés des grains de phosphate parfaitement nettoyés. Ceci nous a permis de mieux distinguer les formes et les tailles des grains dans les différents types d'échantillons.

La comparaison des micrographies obtenues pour les trois types de minerais étudiés (sommitale, principale et basale) a montré une légère différence (Chapitre III). Elles ont montré des grains de formes et tailles différentes. Il s'agit particulièrement des grains de formes sphériques, ovoïdes et rectangulaires, attribués respectivement aux oolithes, nodules et coprolithes parfaitement propres. Ceci traduit bien l'importance de lavage et déschlämmage où l'élimination des particules fines riches en silice et en dolomite est fondamentale avant le traitement thermique par calcination.

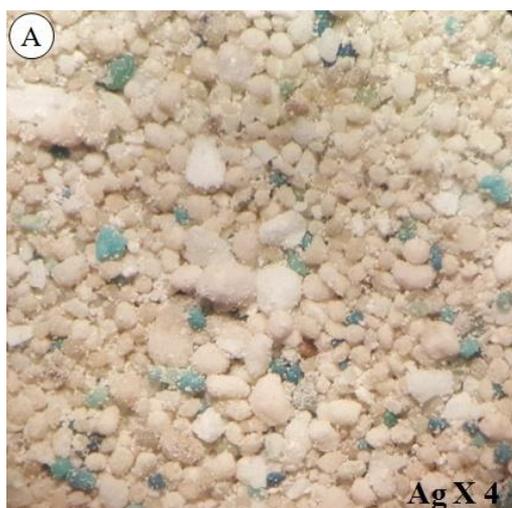
Dans le cas des concentrés produits par calcination on remarque une transformation complète des couleurs des grains (coprolithes, oolithes, pellets,...) due probablement à l'effet de la dissociation des éléments phosphatés et les carbonates.

## Planche 7

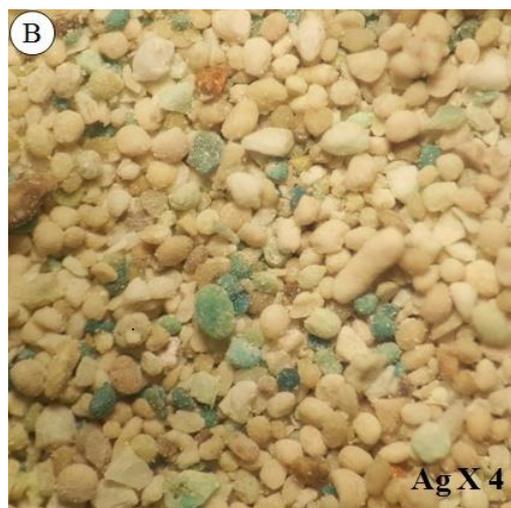


**Fig. 71.** Les grains sous la loupe binoculaire de la fraction granulométrique 0.100-0.315mm du phosphate de la couche sommitale.

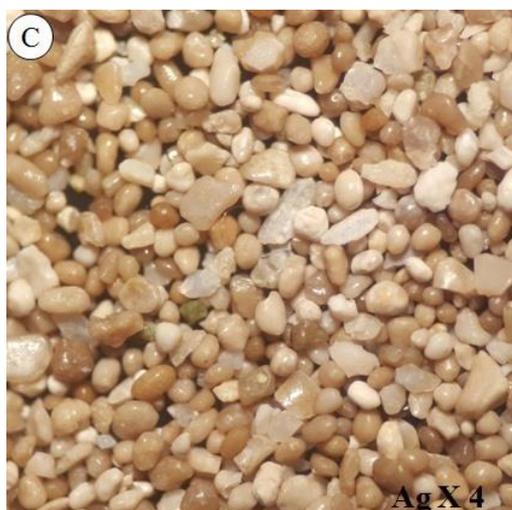
## Planche 8



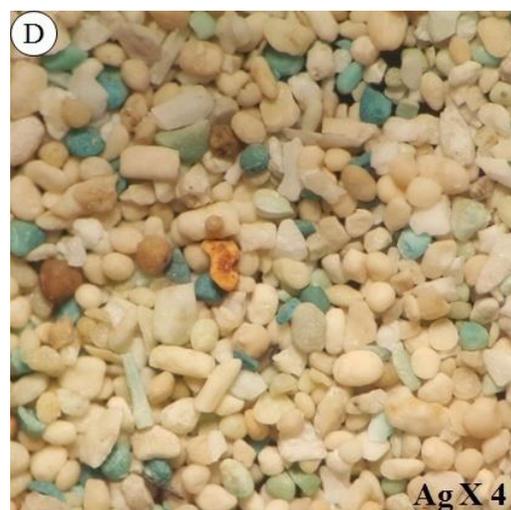
A : Phosphate calciné non lavé.



B : Phosphate calciné et lavé.



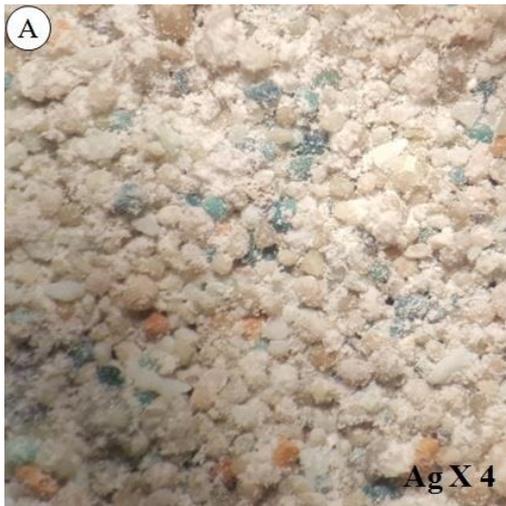
C : Phosphate brut lavé.



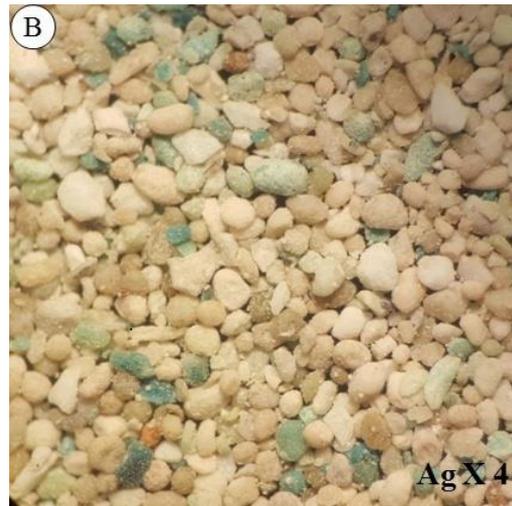
D : Phosphate lavé et calciné.

**Fig. 72.** Les grains sous la loupe binoculaire de la fraction granulométrique 0.100-0.315mm du phosphate de la couche principale.

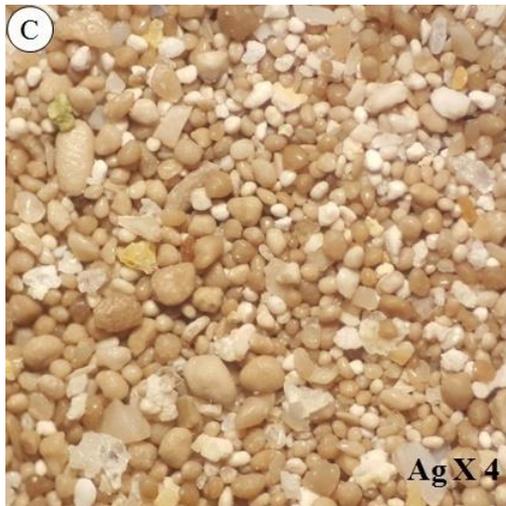
## Planche 9



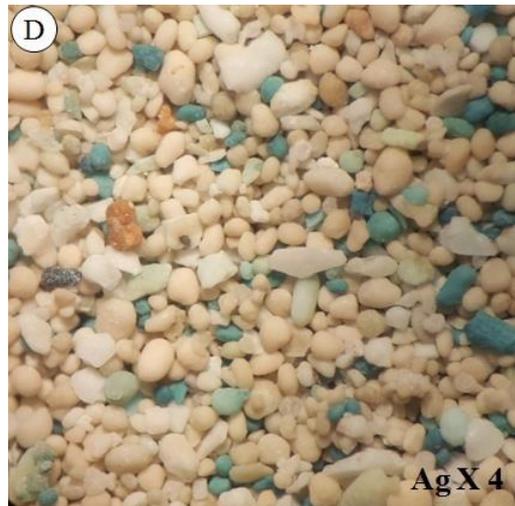
A : Phosphate calciné non lavé.



B : Phosphate calciné et lavé.



C : Phosphate brut lavé.



D : Photo de phosphate lavé et calciné.

**Fig. 73.** Les grains sous la loupe binoculaire de la fraction granulométrique 0.100-0.315mm du phosphate de la couche basale.

## **IV. 1. 2. Traitement par flottation**

Les méthodes de traitement par flottation sont basées soit sur la flottation directe du phosphate avec dépression de la gangue carbonatée, soit sur la flottation inverse qui consiste à flotter les carbonates par un collecteur conventionnel, et à déprimer les particules phosphatées.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'influence des principales variables opératoires sur l'efficacité de séparer les carbonates des éléments phosphatés. On s'est particulièrement intéressés à l'influence de certains réactifs (potassium oléique, acide oléique, carbonate de sodium, Liquid glass et huile de pin) sur les rendements de séparation du système phosphate - carbonate, fondée sur la dépression des carbonates et la flottation des minéraux phosphatés.

L'étude a été menée pour une série d'échantillons provenant des trois couches (sommitale, principale et basale) constituant le faisceau phosphaté de Bled El Hadba. Elle permettra, d'une part, de tester les rendements de la flottation directe des minerais de phosphate carbonatés, de manière à optimiser les quantités des réactifs et identifier les collecteurs les plus appropriés et d'autre part, valoriser les réserves considérables (800 Mt) de ces minerais qui devraient être nécessairement exploités dans l'avenir par l'entreprise FERPHOS.

### **IV. 1. 2. 1. Préparation mécanique des échantillons**

Les échantillons étudiés ont été prélevés par tranchées, répartis en trois couches principales en fonction de la structure du gisement (sommitale, principale et basale). Le tout-venant est soumis à un concassage jusqu'à 1 mm, une homogénéisation et une série de quartage jusqu'à l'obtention d'un échantillon représentatif.

Les fractions grossières (>1.00 mm) sont acheminées vers le broyeur céramique humide pendant 5 minutes, suivies de tamisage humide > 100 µm et de broyage. Les minerais sédimentaires sont difficiles à faire flotter et nécessitent un broyage (Xin et al., 2016) et les fractions fines (< 0.053mm) sont plus riches en matières siliceuses et dolomitiques. Elles sont alors considérées comme rejets stériles (Bezzi et Merabet, 2004).

Les essais d'attrition ont été réalisés, en préalable de la flottation, afin d'éliminer les revêtements argileux et siliceux des grains de phosphates et de diminuer la teneur en MgO des particules de dolomite (Beziat, 1984).

Une étape de lavage et de déschlammage sont indispensables avant d'effectuer la séparation gravimétrique. Cette méthode d'enrichissement est effectuée conjointement avec l'enrichissement par flottation (Bezzi et Merabet, 2004 et Fassekh, 2012).

La fraction 53-100µm a été choisie pour l'alimentation pour flottation (Fig. 74). Les résultats de la répartition granulométrique (par tamisage en voie humide) et les analyses chimique en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenus pour les trois types de minerais étudiés (couches : sommitale, principale et basale) ont été réalisés au Laboratoire des Mines de l'université Technique Istanbul, (Turquie) le tableau 27 rapport la répartition granulométrique par tamisage humide et

analyses chimiques en  $P_2O_5$  des minerais des trois couches de phosphate (sommitale, principale et basale)

**Tableau. 27 :** Répartition granulométrique par tamisage humide et analyses chimiques en  $P_2O_5$  des minerais des trois couches de phosphate (sommitale, principale et basale).

Tranches granulométriques ( $\mu\text{m}$ )	Proportions pondérales (%)			$P_2O_5$ (%)		
	sommitale	principale	basale	sommitale	principale	basale
<53	36	25	34	9.58	10.61	6.67
53-100	64	75	66	28.39	30.46	27.42
Globale	100	100	100	21.68	26.25	20.08

Il ressort de ces résultats que les fractions inférieures à 53 $\mu\text{m}$  sont considérés stériles et les fractions 53-100 $\mu\text{m}$  sont destinées à l'alimentation de la flottation.

#### IV. 1. 2. 2. Essais d'enrichissements par flottation

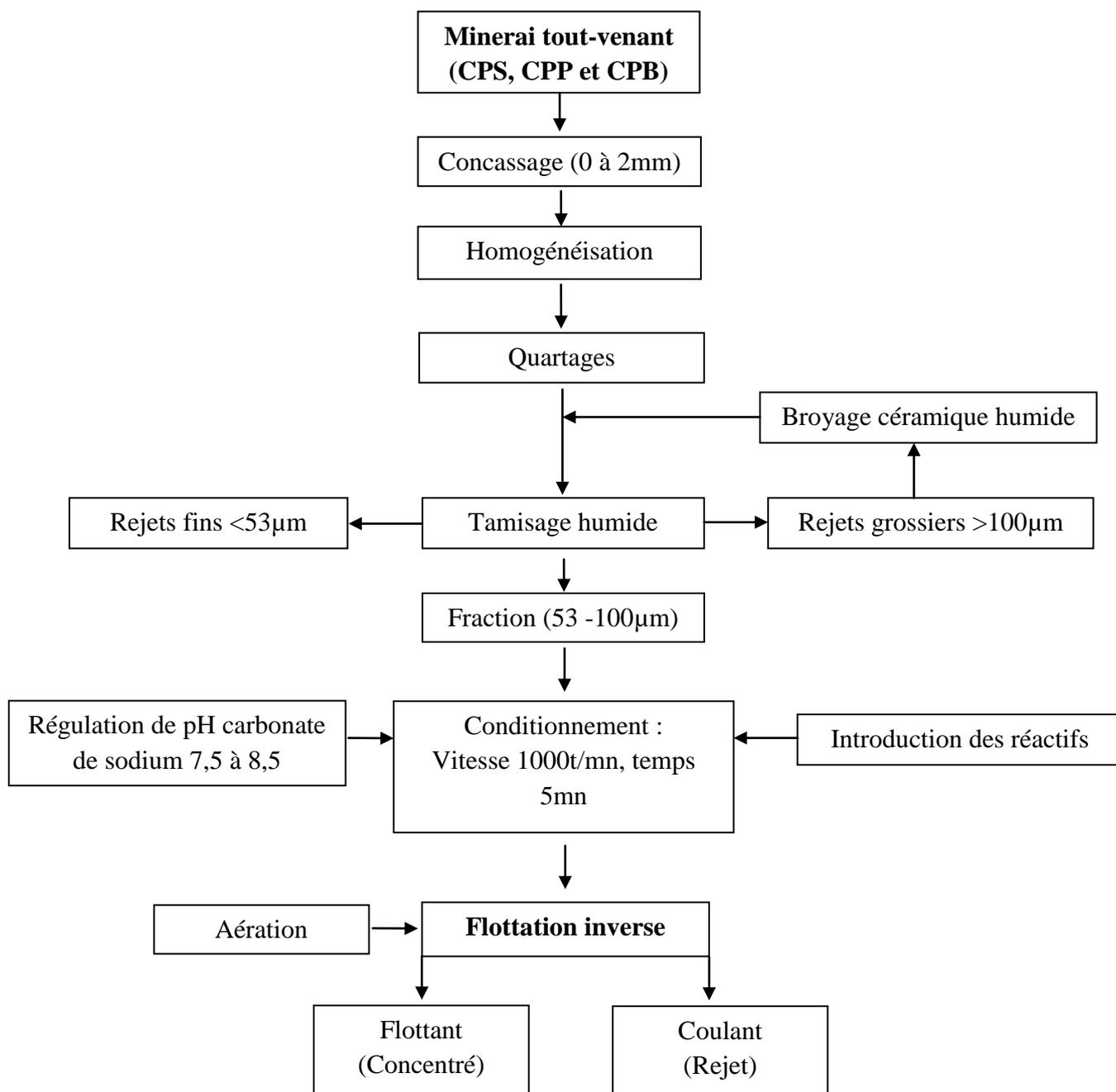
Les essais de flottation inverse effectués sur les trois types de minerais de Bled El Hadba ont été réalisés sur la fraction broyée 53-100 $\mu\text{m}$ , par une cellule de flottation d'enver (TUFEKCIOGLU) type laboratoire. Cette cellule est constituée d'un réservoir muni d'un axe d'agitation (1000t/min).

Les réactifs de flottation retenus pour nos essais sont rassemblés dans le tableau 28.

**Tableau. 28 :** Types de réactifs de flottation utilisés.

Cas	Collecteur	Déprimant	Régulateur de milieu	Moussant
R	potassium oléique 0.5 kg/t	/	/	huile de pin 0.055 kg/t
R1	acide oléique 1 kg/t	Liquid glass 0.5 kg/t	carbonate de sodium pH : 7.5 à 8.5	huile de pin 0.05 kg/t

Le temps de contact des réactifs avec la pulpe sont 5 minutes par conditionnements et 5 minutes par la flottation.



**Fig. 74.** Schéma d'enrichissement proposé pour nos essais de flottation.

### *Cas du collecteur acide oléique (R)*

Le conditionnement de la flottation se fait en pulpe épaisse à 30 % de solide pendant 10 minutes. Le pH est ajusté à 7.5-8.5 avec le carbonate de sodium avant l'ajout du collecteur. La température de la pulpe en flottation est maintenue généralement à 25 °C et le temps de flottation est de 5 minutes. Ainsi, les éléments phosphatés sont déprimés (Liquid glass) en opérant à pH basique, tandis que la gangue carbonatée est flottée par un collecteur à base de potassium oléique ou d'acide oléique.

Après conditionnement, la pulpe est introduite dans la cellule de séparation qui est alimentée par le bas avec de l'air. Une mousse chargée de carbonates est récupérée par débordement dans le haut de la cellule. Les produits obtenus, le flottant et le coulant, constituent respectivement le rejet carbonaté et le concentré de phosphate.

- Les produits de flottation (flottant et coulant) sont récupérés, séchés, pesés et analysés.

### *Cas du collecteur potassium oléique (R1)*

Afin de minimiser les coûts opératoires du procédé de traitement par flottation utilisé, nous avons réalisé préalablement une optimisation de la quantité des principaux réactifs de flottation utilisés à savoir le collecteur et le moussant : potassium oléique et l'huile de pin.

Cette étude a été appliquée au minerai de phosphate des trois couches de phosphates étudiées (sommitale, principale et basale).

**Tableau. 35 :** Teneurs en  $P_2O_5$  des échantillons de l'alimentation et ceux traités par flottation (flottant et coulant) issus des trois couches de phosphate (sommitale, principale et basale).

Echantillons	Poids (%)			Teneur % $P_2O_5$		
	sommitale	principale	basale	sommitale	principale	basale
Alimentation	100	100	100	28.39	30.46	27.42
Flottant R1	64	58	66	28.31	30.38	27.39
Coulant R1	36	42	34	28.55	30.60	27.50
Flottant R	96	97	96	28.40	30.54	27.44

Dans le cas des résultats obtenus avec des quantités de potassium oléique 500g/t ou 1000g/t d'acide oléique les rendements des flottants et coulants quelque soit la couche du minerai phosphaté sont faibles : pour le cas R1 les rendements de flottants varient de : 58 à 66 % avec des teneurs en  $P_2O_5$  varient de : 27.39 à 30.38 % et pour le cas R les rendements de flottants varient de : 96 à 97 % avec des teneurs en  $P_2O_5$  varient de : 27.44 à 30.54 %. En effet, les rejets carbonatés obtenus (flottants) sont marqués par des quantités importantes en phosphates (27 à 30 % en  $P_2O_5$ ). Toutefois, l'addition d'autres agents (déprimant ou activant) a permis d'améliorer leurs performances (Bezzi et Merabet, 2004).

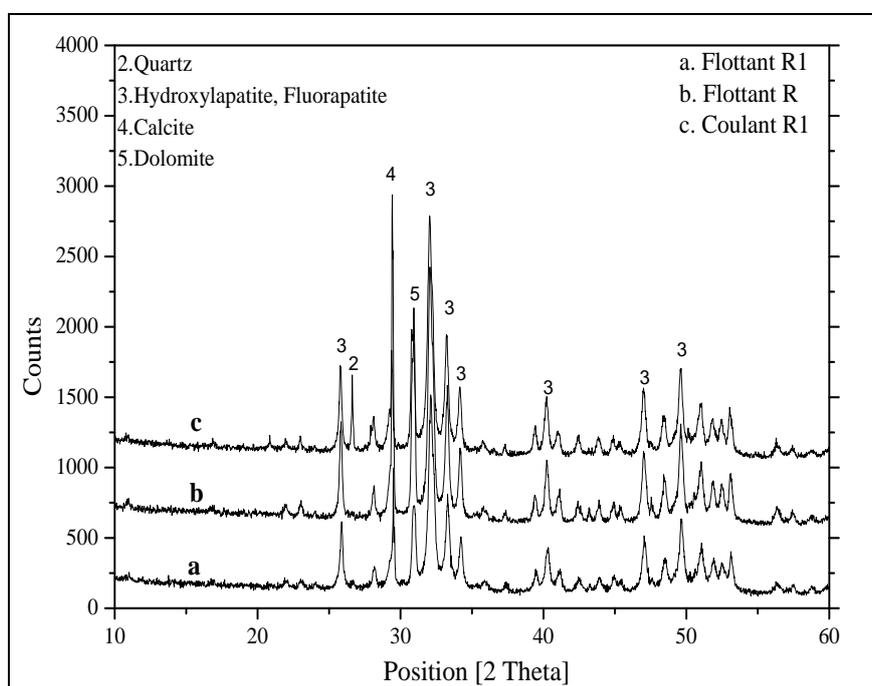
### IV. 1. 2. 3. Analyses minéralogiques

La diffraction des rayons X a été réalisée à l'université de Bejaïa à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie du cuivre.

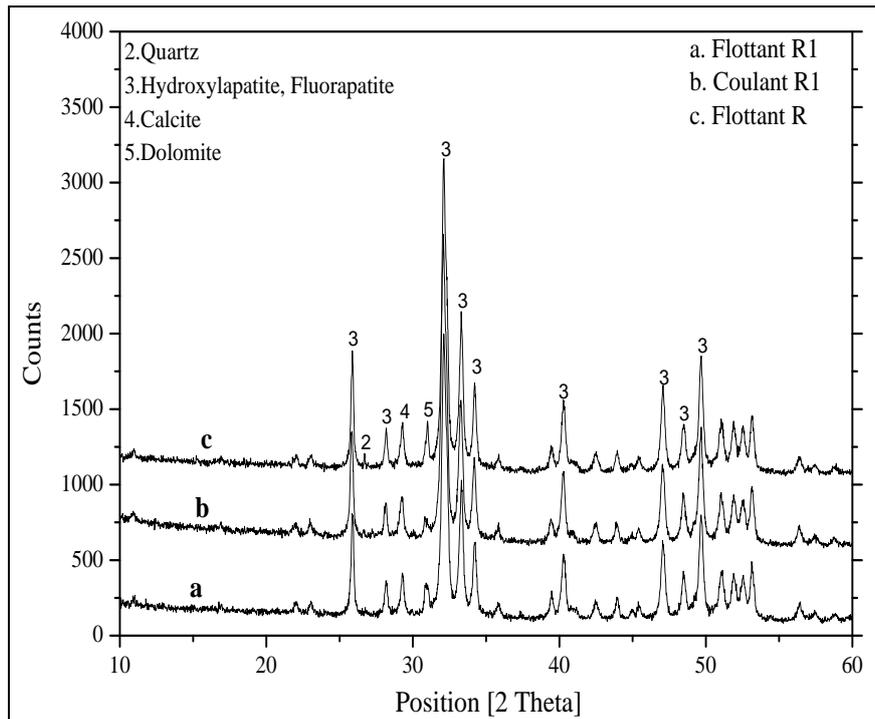
L'analyse a été réalisée sur les échantillons de phosphate produits de flottation (rejets carbonatés et concentrés de phosphates), préalablement broyés ( $< 100 \mu\text{m}$ ).

Les diffractogrammes des rayons X obtenus (figures 75, 76 et 77) ont montré des différences appréciables entre les concentrés de phosphates (coulants) et les rejets carbonatés (flottants). En effet, la variation qualitative et quantitative des espèces minéralogiques, en particulier une diminution nette de l'intensité des raies caractéristiques du quartz dans les concentrés des phosphates de la couche sommitale et basale, obtenus à partir des réactifs R1 et R, et son importance dans les rejets carbonatés. Toutefois, une phase phosphatée relativement importante dans les concentrés et les rejets pour les trois types des minerais a été enregistrée.

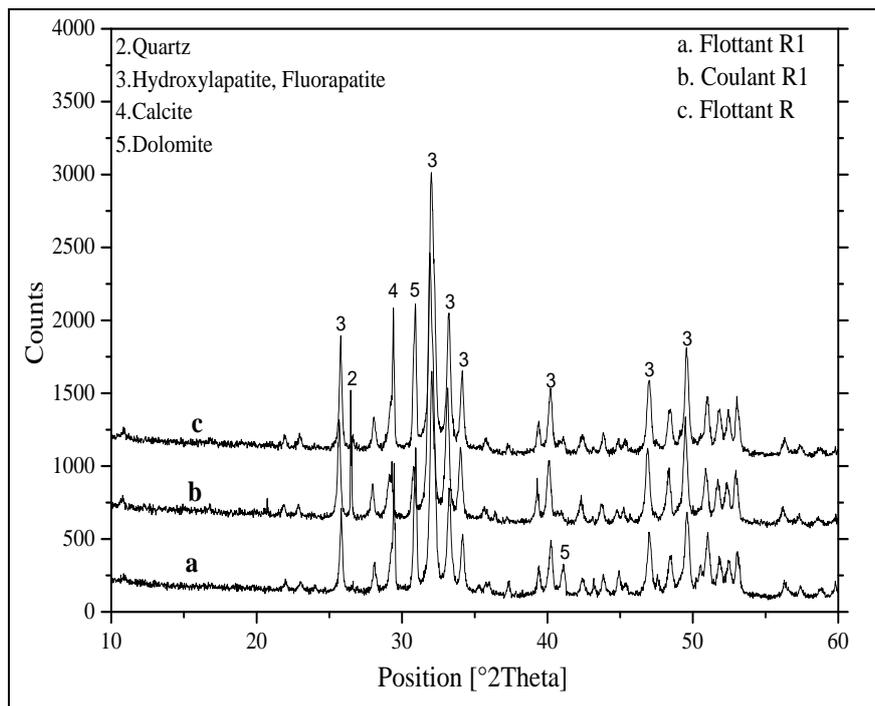
D'après cette étude sur les deux types de réactifs utilisés, on peut confirmer que ces composés sont performants pour le procédé de flottation comme collecteurs, d'une part par leur fortes rendements et d'autre part, par leur sélectivité sélectivités (phosphate-carbonate). Enfin, ces collecteurs flottent bien les carbonates mais avec les phosphate et le quartz reste dans la cellule de flottation dans ce cas il faut proposer un autre stade de flottation inverse pour flotté les carbonate et déprimé les phosphates.



**Fig. 75.** Diffractogrammes RX des flottants et coulants issus de la couche sommitale.



**Fig. 76.** Diffractogrammes RX des flottants et coulants issus de la couche principale.



**Fig. 77.** Diffractogrammes RX des flottants et coulants issus de la couche basale.

## IV. 2. CONCLUSION

Les différents essais de calcination appliqués sur une série d'échantillon de phosphate de Bled El-Hadba ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques, la répartition granulométrique et l'évolution des constituants principaux de contrôle dans la calcination en fonction des tranches granulométriques, température, temps, lavage et désclammage.

Les performances de séparation des carbonates et les éléments phosphatés sont exprimées par la composition chimique des produits enrichis, par comparaison avec celle des minerais bruts et ceux de l'alimentation calcination. La décomposition de ces carbonates est confirmée par l'apparition des raies caractéristiques du CaO à partir de la température 800°C pour les trois types des échantillons traités par calcination (0.100-0.315mm) et la meilleure température de calcination est de 1000°C à 10 min, avec des teneurs : 31.26, 33.45, 30.14 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 0.271, 0.20 et 0.22 % en MgO et 1 % en CO<sub>2</sub> pour les trois types du minerais (sommitale, principale et basale). En effet, dans la plupart des cas les teneurs en CO<sub>2</sub>, et en MgO chutent considérablement avec l'augmentation du temps de calcination, en particulier entre 5 et 10 minutes à la température 1000°C.

La flottation appliquée sur les trois types des minerais de phosphate de Bled El-Hadba pour les deux types de réactifs confirme les bonnes performances des collecteurs utilisés.

# *CHAPITRE V*

## *Essais de fabrication de l'acide phosphorique*

## CHAPITRE V : ESSAIS DE FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

A l'échelle mondiale, environ 81% des roches phosphatées sont utilisées pour la production d'acide phosphorique (Zhang et al., 2012). Le procédé le plus économique et dominant est le procédé par voie humide, dans lequel le phosphate naturel est attaqué avec de divers produits chimiques, principalement de l'acide sulfurique (Hannachi et al., 2007).

L'acide phosphorique, ou acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , formule développée de l'acide phosphorique habituellement (Gervy, 1970) utilisée est une substance solide blanche. Il contient le phosphore P, qui est plus aisément utilisable par les végétaux (Gervy, 1970 et Dumon, 1980). Il fond à une température  $42,4^{\circ}C$  pour former un liquide incolore visqueux. Il est très soluble dans l'eau (Servane, 2008).

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 l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) surtout pour la fabrication des engrais (intermédiaire entre la roche phosphatée et les principaux produits tels que le phosphate diammonique DAP, le phosphate monoammonique MAP ou encore le superphosphate triple TSP, utilisés en agriculture).

L'acide phosphorique est une désignation imprécise, dans le sens où huit acides de phosphore sont connus, parmi lesquels quatre sont phosphoriques : hypophosphorique  $H_4P_2O_6$ , pyrophosphorique  $H_4P_2O_7$ , métaphosphorique  $HPO_3$  et orthophosphorique  $H_3PO_4$ . Bien que le terme acide phosphorique soit inapproprié, il est néanmoins celui utilisé tant par les producteurs que par les distributeurs pour désigner l'acide orthophosphorique. Pour une plus grande confusion dans l'industrie des engrais, le terme acide phosphorique est présenté comme un synonyme de pentoxyde de phosphore  $P_2O_5$ . Dans toutes ces désignations imprécises, il existe pourtant un consensus universel : l'unité  $P_2O_5$  est le dénominateur commun pour exprimer la teneur en phosphore tant dans l'acide phosphorique que dans la roche phosphatée (Waggaman, 1969). Des huit acides de phosphore, cinq résultent de la combinaison d'anhydrides phosphoreux et phosphoriques. Capable de céder trois protons  $H^+$  en formant successivement trois bases conjuguées : dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$ , hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$  d'équilibres et orthophosphate  $PO_4^{3-}$  (Diallo et al., 2013).

En 2011, environ 72% de la production du monde du phosphate naturel a été utilisée pour fabriquer de l'acide phosphorique à tous égards. De ce taux, l'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique qui absorbe environ 90% de la production des concentrés de phosphate impose des exigences de qualité à ces concentrés de phosphate (Heckenmüller et al., 2014).

Ainsi, dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide portant sur les trois sous couches de phosphates que renferme le faisceau phosphaté du gisement de Bled El Hadba (sommitale, principale et basale).

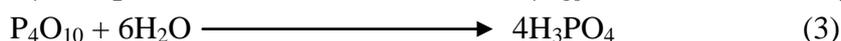
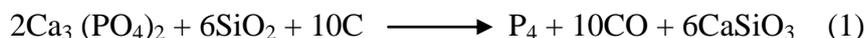
## V. 1. GENERALITES SUR LA FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Les applications actuelles du phosphore et ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels (Dumon, 1980). L'acide phosphorique est un composé chimique qui présente une grande importance au niveau industriel car il intervient dans de nombreuses applications telles que la fabrication des engrais phosphatés, les traitements de surfaces métalliques, les synthèses organiques, la fabrication des détergents, les industries alimentaires, etc. Généralement, il peut être produit selon deux voies principales (Bendada, 2005; Hajji, 2005; Orensa, 1985). La première est connue comme étant le procédé humide (WPA, Wet process Phosphoric Acid). Elle consiste en l'attaque de la roche de phosphate par un acide fort, le plus souvent l'acide sulfurique (Hannachi et al., 2007). La deuxième voie est 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.

Cependant le premier procédé (procédé humide) est le plus fréquemment utilisé et ce malgré le fait qu'il présente certains inconvénients. En effet, l'acide phosphorique obtenu renferme inévitablement la majorité des impuretés préalablement présentes dans le minerai (phosphate).

### V. 1. 1. Voie thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique par réduction de phosphate naturel, en présence de coke ou de silice, au four électrique à 2000°C. Le phosphore obtenu est oxydé en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puis hydraté en acide.



Dans la réaction (1), on obtient du phosphore blanc P<sub>4</sub> qui est l'une des formes allotropiques du phosphore bien qu'à la température de réaction, la dissociation en P<sub>2</sub> soit déjà effective. On condense les vapeurs de phosphore (refroidissement par l'eau) et le produit final de la réaction est la molécule P<sub>4</sub> peu stable car les angles de valence du tétraèdre correspondent à des "tensions internes". La réaction (2) s'effectue par combustion à 60°C du phosphore blanc liquide, dans un courant d'air sec (30°C) en grand excès (30 à 35%), afin d'éviter la formation d'anhydride phosphoreux P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. La réaction est fortement exothermique et la température atteint 1300°C. L'acide "thermique", obtenu lors de la réaction (3), représente 5 à 10% de la production totale d'acide phosphorique.

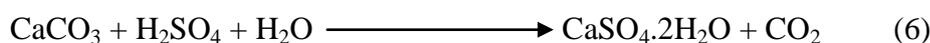
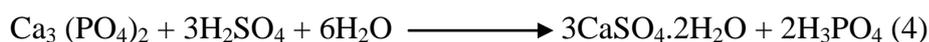
Cette voie qui donne un acide de très haute pureté est peu à peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification par extraction liquide-liquide. Sa part dans l'industrie des phosphates (hors engrais) est passée entre 1989 et 1993 de 89% à 80% en Amérique du Nord et de 20 à 13% en Europe de l'Ouest (Habashi, 1985).

### V. 1. 2. Voie humide

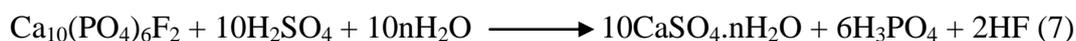
Le phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau, les phosphates naturels doivent être traités pour que les plantes puissent absorber le phosphore contenu. Il est connu, depuis longtemps, que l'acide phosphorique résulte de l'attaque des phosphates naturels par un acide fort (en général l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou chlorhydrique peuvent également être utilisés) (Slack, 1968, Waggaman, 1969). Avec ces deux derniers acides, il y a formation de sels solubles pouvant rendre la séparation de l'acide phosphorique difficile (Weber, 1969). La teneur en acide phosphorique est exprimée en pourcentage de  $P_2O_5$ .

- *Voie sulfurique*

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , peut être issu de l'attaque sulfurique de roches naturelles constituées principalement de fluorophosphates de calcium, de fer et d'aluminium. A ce titre, on peut dire que  $H_3PO_4$  est le plus important des dérivés de l'acide sulfurique. Les réactions principales (toutes exothermiques) de production de l'acide phosphorique, issu de l'acidification de concentrés phosphatés, sont généralement les suivantes :



Ou plus correctement :



Avec n : degré d'hydratation du sulfate de calcium

Selon les conditions opératoires et les valeurs de divers paramètres (température, concentration de l'acide, ...), on peut avoir :

- n = 0 : formation d'anhydrite  $CaSO_4$  (50-55%  $P_2O_5$  à 120-130°C) ;
- n = 0.5 : formation d'hémihydrate  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  (42-45%  $P_2O_5$  à 20-100°C) ;
- n = 2 : formation de dihydrate  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (26 à 32% de  $P_2O_5$  à 68-78°C) (Michel, 1985).

Selon les résultats des concentrés du minerai de Bled El-Hadba on applique le procédé dihydrate pour la production de l'acide phosphorique.

#### a. Procédé dihydrate

Dans ce procédé (Fig. 78), les conditions opératoires (température du milieu, concentration en  $P_2O_5$  de l'acide produit et excès d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel) sont telles que le sulfate de calcium, sous-produit de la réaction, précipite sous la forme  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . C'est le procédé le plus courant qui produit un acide filtré contenant de 26 à

32% de  $P_2O_5$  et comporte une étape de concentration ultérieure par évaporation sous vide pour obtenir des acides de grade commercial compris entre 46 et 54% en  $P_2O_5$  (Michel, 1985).

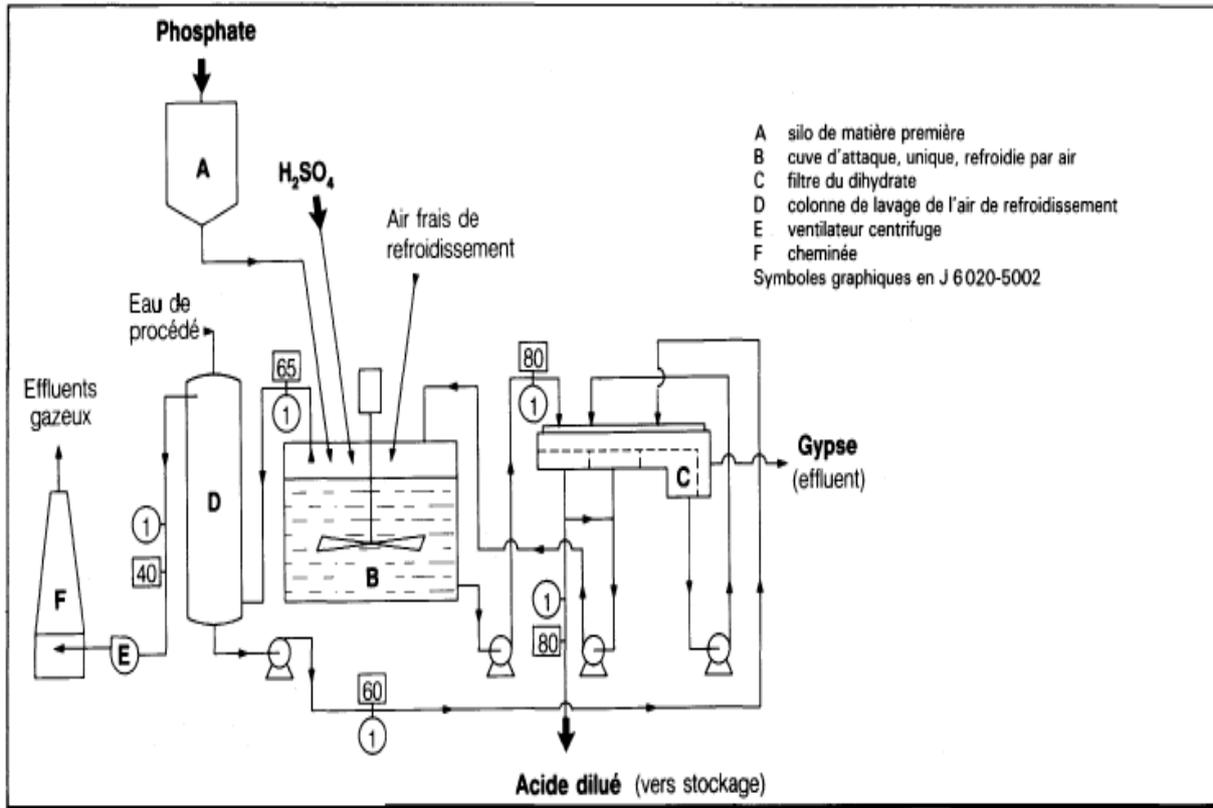


Fig. 78. Procédé dihydrate (Rhône-Poulenc) (Michel, 1985).

## V. 2. INFLUENCE DE DEGRE DE BROYABILITE SUR LE PHOSPHATE DE BLED EL-HADBA

### V. 2. 1. Préparation mécanique des échantillons et analyses chimiques

Le tout-venant est soumis à un concassage jusqu'à 1 mm, une homogénéisation et une série de quartage jusqu'à l'obtention d'un échantillon représentatif et passé par un tamisage humide 53-315  $\mu\text{m}$ .

Les fractions grossières (>315 $\mu\text{m}$ ) sont dirigées vers le broyeur céramique humide et traité par voie humide pendant 5 minutes (53-315  $\mu\text{m}$ ) puis les fractions >315 $\mu\text{m}$  recelé vers le broyeur.

D'après les résultats d'analyse chimique (Tab. 30), les teneurs en  $P_2O_5$  de la tranche granulométrique 53-315 $\mu\text{m}$  varient entre : 22.89 à 27.90 %. Les teneurs ne dépassent pas 30% en  $P_2O_5$  pour fabriquer l'acide phosphorique par le procédé dihydrate. Dans ce cas, il a fait un deuxième broyage pour libérer les grains phosphatés, les résultats de répartition granulométrique par tamisage humide et les analyses chimiques en  $P_2O_5$  par classes granulométriques des minerais des trois couches de phosphate (sommitale, principale et basale) sont indiqués dans le tableau 27, Chapitre IV.

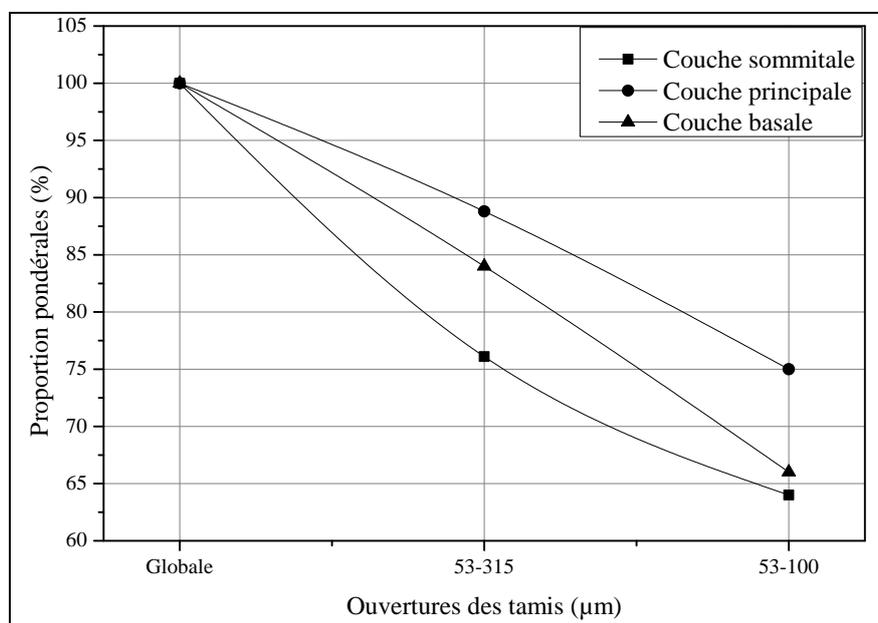
**Tableau. 29 :** Répartition granulométrique par tamisage humide des minerais des trois couches de phosphate (sommatale, principale et basale).

Tranches granulométriques ( $\mu\text{m}$ )	Proportions pondérales (%)		
	Couche sommatale	Couche principale	Couche basale
<53	23.9	11.2	16
53-315	76.1	88.8	84

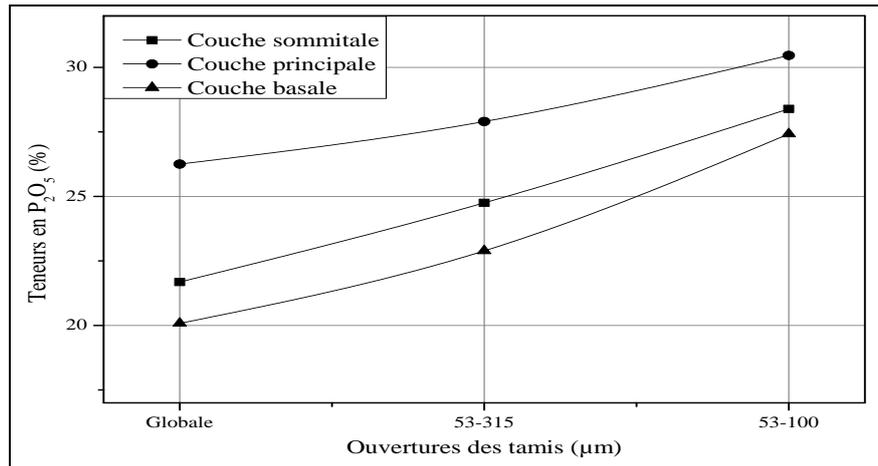
**Tableau. 30 :** Analyses chimiques en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (%) par classes granulométriques des minerais issus des trois couches de phosphate (sommatale, principale et basale).

Tranches granulométriques ( $\mu\text{m}$ )	Proportions pondérales (%)		
	Couche sommatale	Couche principale	Couche basale
<53	9.58	10.61	6.67
53-315	24.75	27.90	22.89
Globale	21.68	26.25	20.08

Selon les résultats indiqués dans les figures 79 et 80 on remarque que les teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmentent après le deuxième broyage. Mis à part une différence enregistrée entre le premier broyage humide (53-315) et le deuxième broyage humide (53-100 $\mu\text{m}$ ), les teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  varient de : 24.75 à 28,39 % pour la couche sommatale, 27.90 à 30,46 % pour la couche principale et 22.89 à 27,42 % pour la couche basale. Par contre on marque une diminution dans les rendements pondéraux varient de : 76.1 à 64 %, 88.8 à 75% et 84 à 66% pour les trois types des minerais (sommatal, principale et basal).



**Fig. 79.** Rendements pondéraux en fonction des classes granulométriques du minerai de Bled El Hadba (couches sommatale, principale et basale).

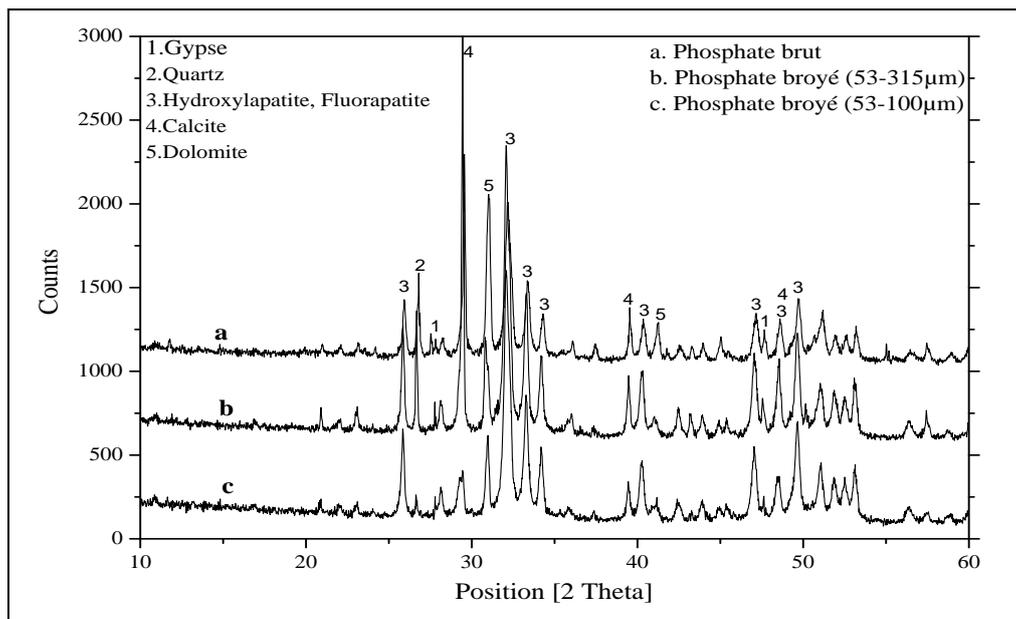


**Fig. 80.** Teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%) des classes granulométriques du minerai de Bled El Hadba (couches sommitale, principale et basale).

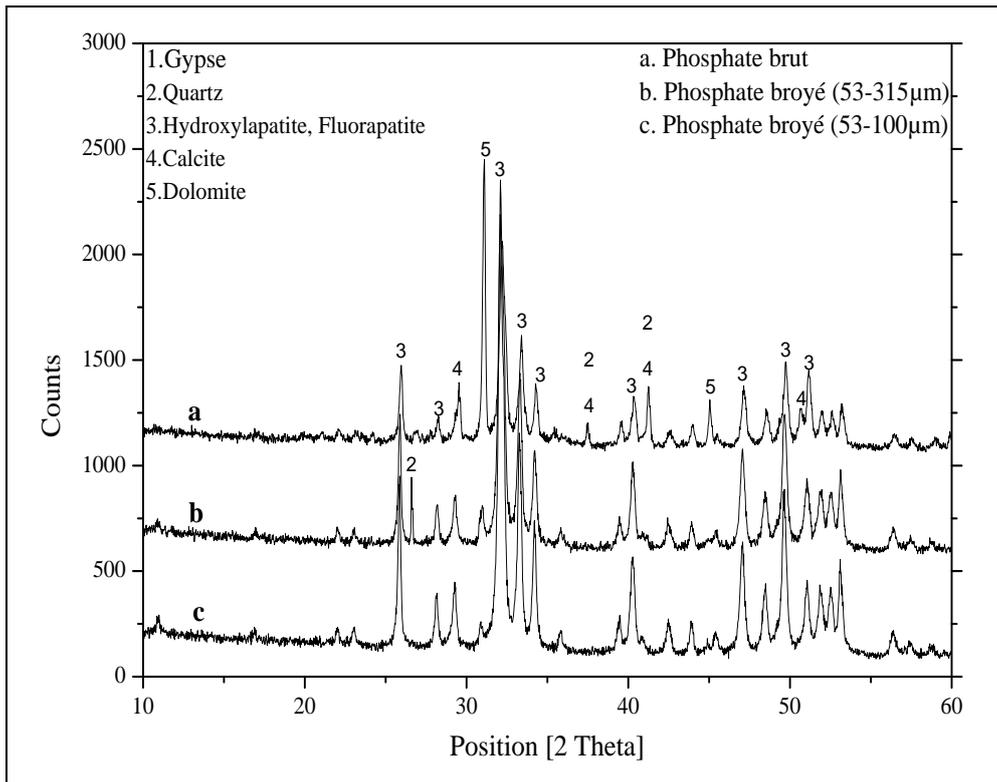
### V. 2. 2. Analyse par diffraction des rayons x (DRX)

L'analyse a été réalisée sur les échantillons phosphatés bruts et broyés et déschlammés <53µm par tamisage humide, préalablement broyés.

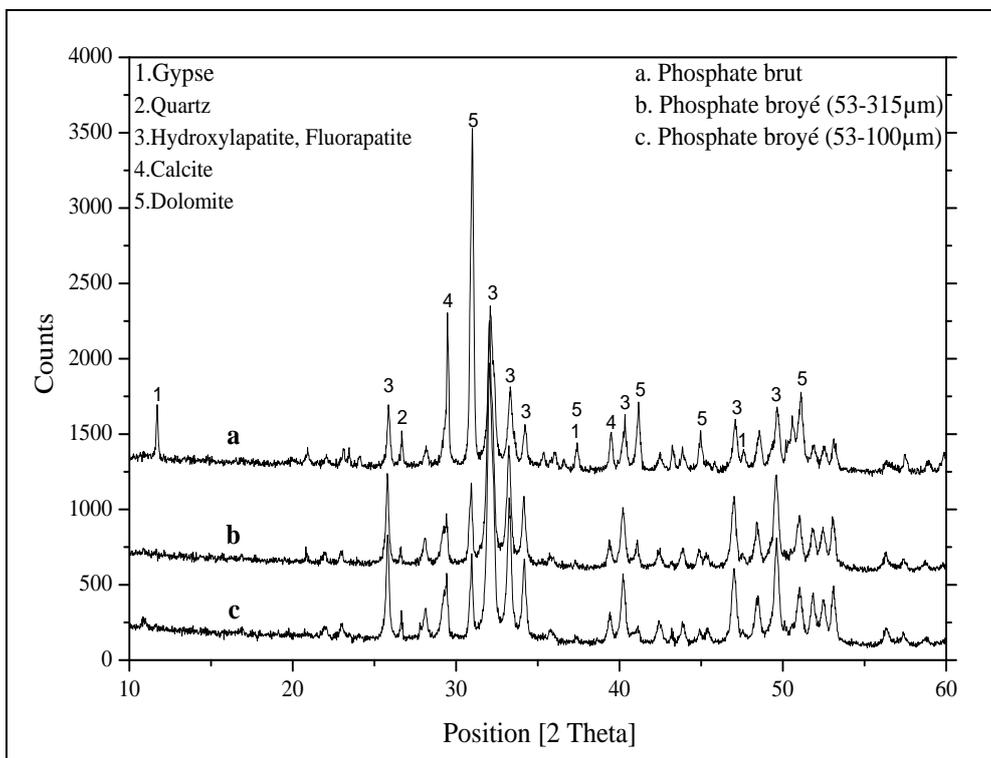
Les diffractogrammes des rayons X obtenus (figures 81, 82 et 83) ont montré des différences appréciables entre les bruts de phosphates et les concentrés (broyage humide), en effet, la variation qualitative et quantitative des espèces minéralogiques, en particulier la calcite, le quartz, la dolomite et l'apatite. Une diminution nette de l'intensité des raies caractéristiques des carbonates et du quartz dans les concentrés de phosphate, obtenus à partir de deuxième broyage, et son importance dans les bruts et le concentré de premier broyage, avec toutefois, une phase phosphatée relativement importante dans les concentrés.



**Fig. 81.** Diffractogrammes RX de phosphate brut et broyé de la couche sommitale.



**Fig. 82.** Diffractogrammes RX de phosphate brut et broyé de la couche principale.



**Fig. 83.** Diffractogrammes RX de phosphate brut et broyé de la couche basale.

### V. 3. PROCÉDE DE FABRICATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

La production d'acide phosphorique par procédé dihydrate comprend cinq étapes successives : broyage du phosphate, attaque sulfurique, filtration du phospho-gypse, lavage du phospho-gypse et concentration de l'acide.

La réaction entre les phosphates naturels et les acides dépend de plusieurs facteurs tels que la composition chimique et minéralogique du phosphate, la superficie spécifique, rapport de l'acide-roche, la vitesse de l'agitation (Calamnovici et Giulietti, 1990), le taux de réaction d'attaque acide et de phosphate, la période de la réaction, la taille des particules, la température (Hamadi et al., 2012) ainsi que la substitution des imputés dans les phosphate telle que les carbonates,... etc. (Chien et Hammond, 1978) . Plusieurs études sur la dissolution de phosphates naturels par l'acide nitrique ont montre que la solubilité est très haute et ce processus évite la formation du phosphogypse, mais il ne donne pas la possibilité pour produire l'acide phosphorique (Olanipekun, 2003; Mizane et al., 1996; Abdel-Aal et Amer, 1995).Cependant, la décomposition des phosphates naturels par l'acide sulfurique demeure la méthode la plus largement répandue (Sinirkaya et al., 2014; IMPHOS, 2004). Plus de 90 % de l'acide phosphorique produit dans le monde est fabriqué par digestion des phosphates naturels avec l'attaque (Calmanovici et al., 1997).

Les paramètres de qualité sont ainsi liés directement aux teneurs limites en éléments majeurs et traces des produits marchands. Parmi ces paramètres on cite :

**1. Teneurs en  $P_2O_5$  :** pour la production d'acide phosphorique par attaque sulfurique, le concentré de phosphate doit titrer au moins 30 %  $P_2O_5$  (teneurs  $P_2O_5 > 30$  %).

**3. Teneurs en MgO :** la teneur en MgO contribue également à accentuer la viscosité de l'acide, et la dolomite à une influence sur la filtration de l'acide. Les teneurs admises en MgO varient entre 0,1 et 0,6 %, en fonction du produit recherché (Baudet et al., 1986) :

- MgO < 0,8 % pour les acides courants
- MgO < 0,3-0,4 % pour les acides marchands à 54 %  $P_2O_5$
- MgO < 0,1 % pour l'acide superphosphorique.

Les fortes teneurs en MgO sont à l'origine de précipités gênants dans les engrais liquides et provoquent l'hygroscopicité des engrais N-P granulés.

**5. Teneurs en  $Na_2O$  et  $K_2O$  :** les alcalins provoquent des entartrages dans les installations de fabrication d'acide phosphorique. Les teneurs admises sont de l'ordre de :  $Na_2O < 0.5$  % et  $Na_2O + K_2O < 1$  %.

**6. Teneurs en  $SiO_2$  :** comme les alcalins, la silice est à l'origine des entartrages (fluosilicates alcalins) dans les réacteurs et les tuyauteries. A des teneurs supérieures à 5 %, la silice augmente le phénomène d'abrasion dans l'usine chimique et diminue la filtrabilité de l'acide. Des teneurs élevées en inertes siliceux amènent une diminution de la capacité de fabrication des unités d'acide phosphorique, notamment au niveau fabrications (Baudet, 1988).

### V. 3. 1. Préparation des échantillons pour la fabrication de l'acide phosphorique

Les deux produits marchands (63-65) TPL et (66-68) TPL utilisés pour la fabrication de l'acide phosphorique sont produits par le complexe minier de Djebel Onk (FERPHOS). Les trois concentrés (53-100  $\mu\text{m}$ ) des trois couches phosphatées sommitale, principale et basale ont été réalisés au Laboratoire des Mines de l'université Technique d'Istanbul (Turquie). Le tableau 31 suivant illustre le résultat de la répartition des teneurs chimiques en éléments majeurs en fonction des concentrés utilisées pour la fabrication de l'acide phosphorique.

**Tableau. 31 :** Analyses chimiques des éléments majeurs des cinq échantillons préparés pour la fabrication de l'acide phosphorique.

Concentrés phosphatés	% massique			
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
CPS (53-100 $\mu\text{m}$ )	28.39	0.90	1.01	0.012
CPP (53-100 $\mu\text{m}$ )	30.46	0.80	1.31	0.006
CPB (53-100 $\mu\text{m}$ )	27.42	1.00	1.25	0.018
66/68 TPL	30.75	0.70	1.01	0.006
63/65 TPL	28.90	0.90	0.40	0.012

#### *Calcul des quantités à utiliser lors de l'essai*

On détermine les quantités nécessaires afin de réaliser ces essais, à savoir :

Les quantités des phosphates, d'acide sulfurique et de l'eau distillée, ainsi que leurs débits respectifs, suivant les calculs suivants : Si on suppose que les conditions ci-après sont celles qu'on a opté pour réaliser cette expérience, à savoir :

- La température du bain d'huile qui est comprise entre 75- 80°C ;
- Le temps de l'attaque : 02 heures ;
- La quantité de phosphate : 445 grammes ;
- la consommation spécifique de la solution « H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » par rapport au solide « Phosphates » est un paramètre qu'on fixera empiriquement à partir des résultats donnés.

Donc on va supposer que :

Le débit de phosphate à la minute sera de :  $445 \text{ g} \div 90 \text{ min} = 4,94 \text{ g/min}$ . Pour 4,94 g/min de Phosphate, on aura besoin de 4.75 ml/min de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ce qui implique que la quantité totale de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nécessaire pour réaliser cet essai est de 428ml.

Comme le procédé choisi est le Di Hydrate, la quantité d'eau nécessaire est de 250 ml pour un débit d'eau de 2.77ml/min.

Après avoir déterminé les quantités nécessaires à utiliser lors de l'essai, il nous a été utile de vérifier l'état de marche de l'installation ainsi que l'ajustement des débits calculés par rapport aux doseurs des matières premières.

### V. 3. 2. Description de l'installation

#### *Préparation du phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ :*

Le minerai de phosphate subit une opération de broyage pour l'amener à une granulométrie de l'ordre de 53-100 $\mu$ m pour la série de 5 échantillons étudiés.

Une fois l'opération de broyage terminée, le minerai est stocké dans un silo tampon **(R1)** avant d'être envoyé à l'attaque par l'acide sulfurique.

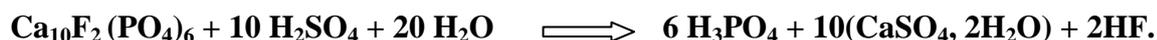
L'acide sulfurique stocké **(R2)** est acheminé vers une batterie de réacteurs agités **(A1)** pour réagir avec le phosphate tricalcique broyé, et la solution aqueuse diluée **(D1)** d'acide phosphorique. La réaction chimique étant exothermique, un système de refroidissement par air assure une température adéquate de 75 à 80°C.

#### *Déroulement de l'essai :*

Après avoir préparé les quantités nécessaires pour la réalisation de cet essai, et par conséquent, fixer les débits correspondant au diversement de chaque matière première dans la cuve, on a procédé (Fig. 84 et 85) aux opérations suivantes :

1. L'agitation des matières premières réglées quantitativement selon leurs débits calculés, s'effectue en continu dans une cuve immergée dans un bain d'huile avec une température comprise entre 75 – 80°C , au moyen d'un agitateur dont la vitesse est fixée à 1000 tr/min pendant une durée de (02) heures jusqu'à l'obtention d'une solution qu'on appelle la bouillie,

Cette opération s'est déroulée suivant la réaction ci-après :



2. La décantation de la bouillie (phospho-gypse + acide phosphorique) : opération qui a duré 30 minutes, nous a permis de récupérer le phospho-gypse qui est sous la forme cristallisée.



Fig. 84. Pilote de la fabrication de l'acide phosphorique (CERAD, FERPHOS).

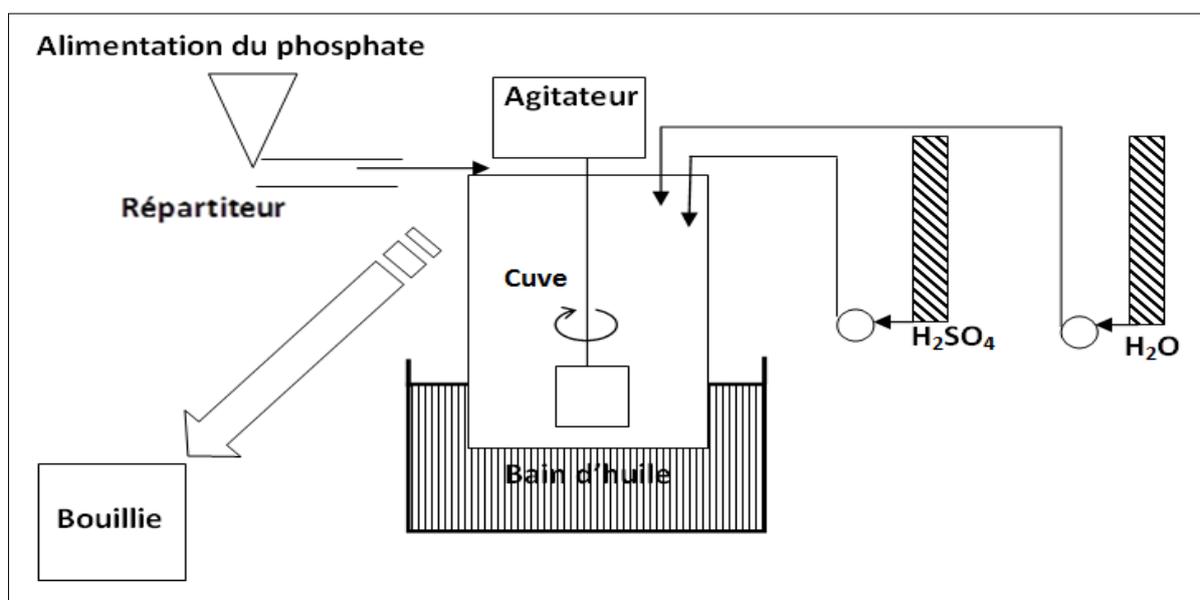
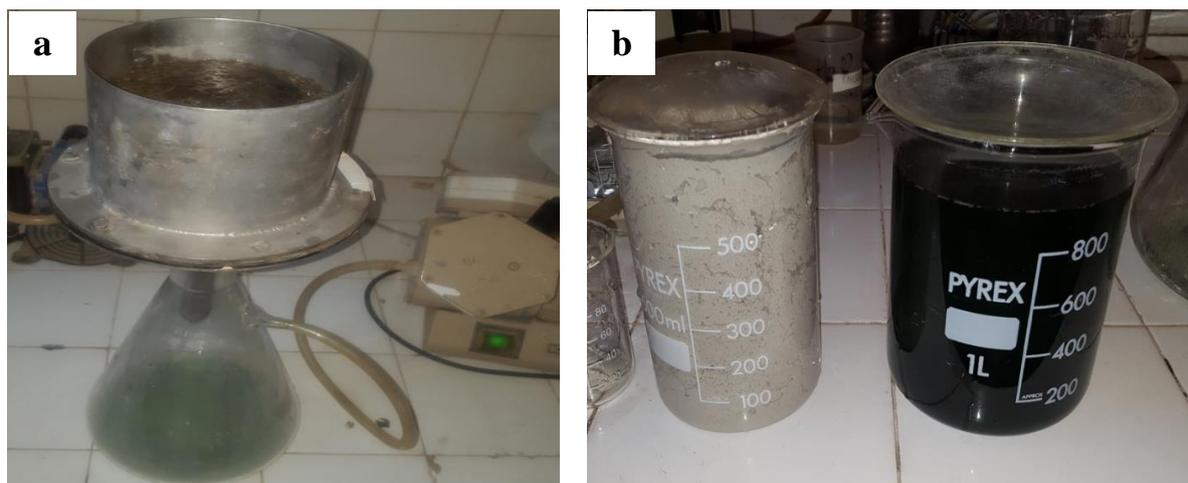


Fig. 85. Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide (CERAD, FERPHOS).

3. Après réaction, les produits sont filtrés par une pompe sous vide (Fig. 86).



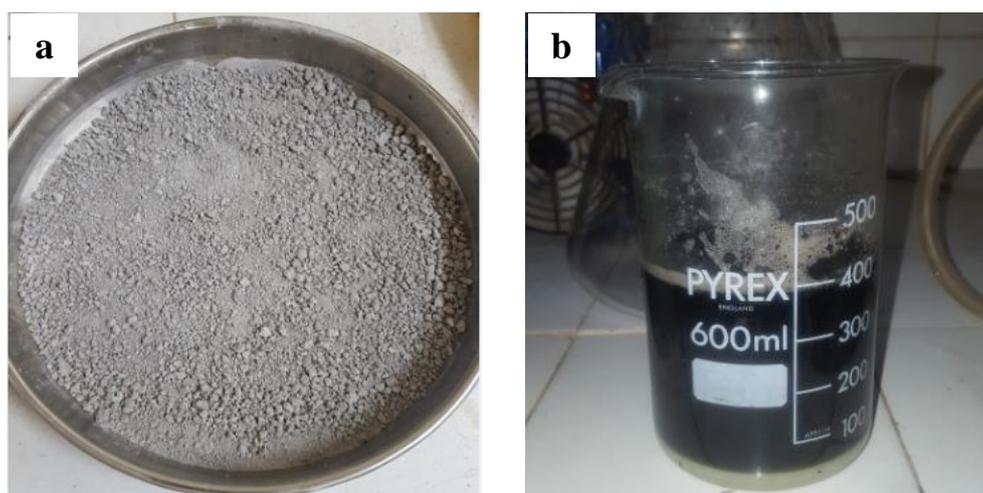
**Fig. 86.** Filtration de bouillie par une pompe sous vide (FERPHOS).  
a. une pompe sous vide, b. le filtrat et précipité.

La filtration de la bouillie : cette opération nous a permis d'obtenir deux produits distincts à savoir : **Le précipité** et **le filtrat** (Fig. 86).

#### **Concentration :**

Le premier étant l'acide phosphorique est réchauffé dans un bécher sur une plaque chauffante à une température de 80 à 95°C, correspondant à la température d'ébullition de l'acide sous la pression du séparateur de vapeurs.

Le deuxième qui est le phospho-gypse est séché à une température comprise entre 120-150°C et ce afin d'éliminer l'humidité.



**Fig. 87.** Le phosphogypse séché (a) et l'acide phosphorique concentré (b).

Ce protocole de fabrication de l'acide phosphorique a été appliqué pour tous les échantillons étudiés.

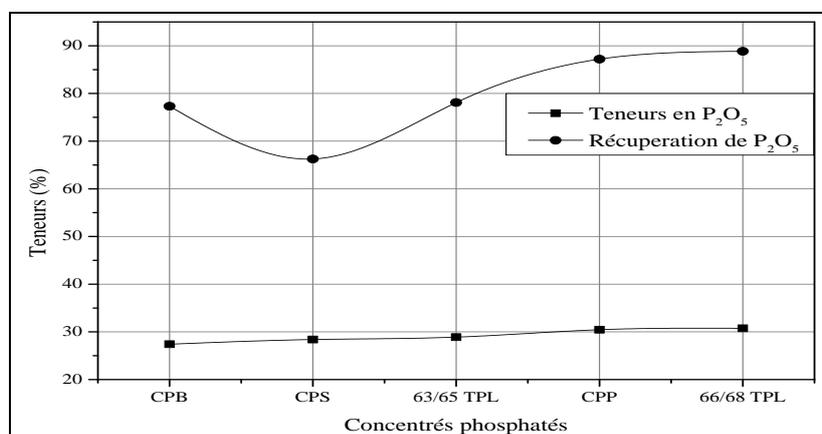
### V. 3. 3. Essais de fabrication de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est obtenu par attaque du minerai de phosphate de Bled El-Hadba par l'attaque acide sulfurique. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 32 et la figure 88:

**Tableau. 32 :** Analyses de récupération de  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique.

% massique	CPS	CPP	CB	66/68 TPL	63/65 TPL
Récupération de $P_2O_5$	66.25	87.19	77.32	88.85	78.10

Il ressort de ce résultats que plus la teneur en  $P_2O_5$  augmente, plus que la récupération en  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique augmente dans tous les cas sauf pour le concentré de la couche phosphaté sommitale, marquée par une diminution de récupération de  $P_2O_5$  (66.25 %). Cette diminution peut être attribuée à la présence de la silice dans cette couche (Fig. 81) qui fait diminuer la filtrabilité de l'acide.



**Fig. 88.** Variation de récupération de  $P_2O_5$  en fonction des types de concentrés phosphatés étudiés.

Il ressort de ces résultats que la récupération varie nettement en fonction des concentrés phosphatés, en particulier les teneurs en  $P_2O_5$ :

Après les analyses de récupération de  $P_2O_5$  dans l'acide phosphorique nous avons réalisé des analyses chimiques du phosphogypse pour de meilleure attaque ou meilleure récupération de  $P_2O_5$  (88.85%) pour le produit marchand 66/68 TPL.

### V. 3. 4. Phosphogypse

Le phosphogypse est un sous-produit d'acide produit par l'industrie des engrais de phosphate pendant la production d'acide phosphorique à partir du minerai de phosphate. Environ 5 tonnes de phosphogypse sont générées pour chaque tonne d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) fabriqué (calculé en  $P_2O_5$ ) (Rutherford et al., 1994; Tayibi et al., 2009), et la production mondiale de phosphogypse est estimée à environ 221 Mt en 2010.

Le phosphogypse est principalement composé de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), mais aussi un taux élevé d'impuretés qui comprennent des radionucléides naturels, les métaux, et d'autres oligo-éléments. Actuellement, le phosphogypse est principalement stocké sans aucun traitement. Il peut, cependant, être rejeté dans les milieux aquatiques et présenter une menace radioactive pour les écosystèmes (Al-Hwaiti et al., 2010).

La composition chimique d'un phosphogypse dépend de l'origine du minerai de phosphate et du procédé de fabrication. Il est composé essentiellement de sulfate de calcium (75 à 78 % pour le procédé au dihydrate) mélangé avec du phosphate de calcium sous différentes formes, de la silice et des impuretés telles que les oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique et des traces de métaux. Le tableau 33 présente la composition chimique d'un échantillon de phosphogypse obtenu par l'attaque sulfurique du concentré 66/68 TPL.

**Tableau. 33 :** Analyses chimiques de phosphogypse de l'échantillon 66/68 TPL.

phosphogypse	% massique				
	$\text{P}_2\text{O}_5$	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{F}_2\text{O}_3$
66/68 TPL	6.02	0.07	0.21	0.006	0.28

Selon les résultats précédents en remarque que le phosphogypse 68/68 TPL riche en phosphate ( $\text{P}_2\text{O}_5 > 6\%$ ) avec des teneurs en impuretés relativement importants (MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ ) par rapport au phosphogypse tunisien indiqué dans le tableau 34 suivant (Sfar Felfoul, 2004).

**Tableau 34 :** Composition chimique du phosphogypse tunisien.

phosphogypse	% massique				
	$\text{P}_2\text{O}_5$	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{F}_2\text{O}_3$
Tunisien	1.69	0.007	0.08	0.006	0.03

Pour cette production considérable, un problème de gestion environnementale se pose. Le stockage du phosphogypse risque de polluer l'eau et le sol souterrains par infiltration d'acides et de métaux lourds. Sa valorisation conduit à la protection de l'environnement et à minimiser les coûts de stockage. Plusieurs chercheurs à travers le monde ont essayé de valoriser le phosphogypse dans divers domaines : le plâtre (Neveu, 1976), le ciment (Murakami, 1969), (Charfi et al., 2000) les briques pleines (Kurandt, 1980 ; Ahmadi et Chang, 1990; Belaiba et al., 2004) le remblayage routier (Gorlé, 1985 et Moussa, 1982) et les structures de chaussées (Prandi, 1981 ; Colombel, 1978 ; Chang et al., 1989 ; Sfar Felfoul, 2004). Ces tentatives de valorisation sont plus ou moins réussies (Sfar Felfoul et al., 2001).

L'étude comparative entre le phosphogypse tunisien et algérien, nous laisse penser que la méthode de valorisation du phosphogypse 66/68TPL dans la fabrication des briques creuses cuites (Ajam et al., 2008) mais après la récupération complète du phosphate (teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5 > 6\%$ ) qui reste dans les phosphogypse 66/68TPL, par exemple le lavage du phosphogypse avec des solutions d'acide sulfurique pour éliminer le phosphore (Charfi Fourati et al., 2000).

#### V. 4. CONCLUSION

Les opérations d'attrition préalables ont donné des résultats appréciables sur la séparation des carbonates et les éléments phosphatés du minerai de phosphate de Bled El-Hadba. Elles ont permis une augmentation en  $P_2O_5$  de 24.75 à 28.39 % pour la couche sommitale et 27.90 à 30.46 % pour la couche principale et 22.89 à 27.42 % pour la couche basale avec une diminution dans les rendements pondéraux de : 76.10 à 64 % pour la couche sommitale, 88.80 à 75 % pour la couche principale et 84 à 66 % pour la couche basale, pour les deux tranches 53-315  $\mu\text{m}$  et 53-100  $\mu\text{m}$ .

La fabrication de l'acide phosphorique à partir d'une attaque par l'acide sulfurique sur les produits marchands étudiés a révélé que la meilleure qualité de l'acide obtenu par l'échantillon 66/68TPL avec une récupération de 88.85 % en  $P_2O_5$  et une densité de  $1.6\text{g}/\text{cm}^3$

Le phosphogypse (sulfate de calcium) est considéré comme un effluent difficilement transportable. Le gâteau de gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) obtenu est lavé et ensuite acheminé vers d'autres unités de production (notamment de plâtre ou de ciment). L'eau de lavage contenant de l'acide phosphorique est ensuite recyclée vers la section attaque sulfurique (à l'échelle industrielle).

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les phosphates de la région de Djebel-Onk font partie d'un vaste ensemble de gisements phosphatés formés à la période Fini Crétacé–Eocène sur les rives Sud et Sud Est méditerranéennes. Ces concentrations d'intérêt économique sont exploitées près de la ville de Bir El Ater (Wilaya de Tébessa) par l'entreprise nationale SOMIPHOS

Les contextes, géologiques et géologiques du gisement potentielle de Bled El-Hadba sont similaires à ceux de la zone de Djemi Djema et Kef Es Sennoun, qui se trouvent sur le flanc opposé de la mégastucture synclinale. La puissance du faisceau phosphaté est de l'ordre de 30 m en moyenne, et tend à s'épaissir encore d'avantage vers les limites Ouest du gisement. Le minerai phosphaté du Thanétien supérieur est composé de plusieurs strates, regroupées en trois couches phosphatées (sommitale, principale et basale).

Les différentes techniques d'analyses appliquées (DRX, MEB, IR, ICP-MS,...) sur les phosphates des Bled El-Hadba avec ses trois sous couches (sommitale, principale et basale) ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques et pétrographiques d'une part, et entre la répartition granulométrique et l'évolution des teneurs chimiques d'autre part. La caractérisation de ce minerai a montré des différences appréciables sur les plans minéralogique, chimique et granulométrique des trois sous couches de phosphates que contient le faisceau phosphaté (sommitale, principale et basale) :

- Sur le plan granulométrique, le classement dimensionnel effectué par tamisage a révélé que la majeure partie de la masse globale des minerais bruts est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 0.1 à 0.315 mm : 52.85 % (sommitale), 73.77 % (principale) et 47.83 % (basale). Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés (classe des arénites).

- Les phases minérales identifiées par diffraction des rayons X sont principalement : les apatites (carbonate fluoroapatite, Hydroxylapatite), la dolomite ainsi que d'autres minéraux en faible quantité tels que le quartz, la calcite et les silicates.

- Sur le plan chimique, les meilleures teneurs en  $P_2O_5$  et en MgO considérés comme élément majeurs, se localisent dans la tranche valorisable 0.100 à 0.315 mm, où se situe la maille de libération des éléments phosphatés. La diminution de la fréquence en ces éléments se traduit par de fortes teneurs en MgO qui se répercutent sur les rendements en  $P_2O_5$ .

L'analyse chimique par ICP-MS a mis en évidence la présence de plusieurs groupes d'éléments en traces tels que : les métaux de transition, les terres rares, les actinides et les alcalino-terreux. L'ensemble des éléments traces identifiés dans ce type de matériau peut être réparti sur deux principales familles :

- Famille de l'apatite : pour les éléments Strontium, chrome, yttrium, uranium, césium, ainsi que les terres rares (lanthane, cérium, néodyme, ytterbium et erbium).

- Famille des silicates : pour les éléments strontium, nickel, zinc, cuivre, chrome, césium, plomb et vanadium.

D'une façon générale, la couche sommitale est plus riche en terres rares notamment lanthane (La), yttrium (Y), cérium (Ce) et néodyme (Nd). La couche principale est plus riche en strontium (Sr), zinc (Zn), vanadium (V) et uranium (U). La couche basale est plus riche en erbium (Er), cuivre (Cu), cérium (Ce) et cadmium (Cd). L'abondance de ces éléments est fortement liée aux divers types de substitutions dans la structure apatitique. En effet, les différents essais de calcination appliqués sur une série d'échantillon de phosphate de Bled El-Hadba ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques, la répartition granulométrique et l'évolution des constituants principaux de contrôle dans la calcination en fonction des tranches granulométriques, température, temps, lavage et désclammage.

Les performances de séparation des carbonates et les éléments phosphatés sont exprimées par la composition chimique des produits enrichis, par comparaison avec celle des minerais bruts et ceux de l'alimentation calcination. La décomposition de ces carbonates est confirmée par l'apparition des raies caractéristiques du CaO à partir de la température 800°C pour les trois types des échantillons traités par calcination (0.100-0.315mm) et la meilleure température de calcination est de 1000°C à 10 min, avec des teneurs : 31.26, 33.45, 30.14 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 0.271, 0.20 et 0.22 % en MgO et 1 % en CO<sub>2</sub> pour les trois types du minerais (sommitale, principale et basale). En effet, dans la plupart des cas les teneurs en CO<sub>2</sub>, et en MgO chutent considérablement avec l'augmentation du temps de calcination, en particulier entre 5 et 10 minutes à la température 1000°C.

Les essais de flottation appliqués sur les trois types des minerais de phosphate de Bled El-Hadba pour les deux types de réactifs utilisés (acide oléique et potassium oléique) ont confirmé leurs bonnes performances (58 à 97% en poids).

D'autre part, les opérations d'attrition préalables ont donné des résultats appréciables sur la séparation des carbonates et les éléments phosphatés du minerai de phosphate de Bled El-Hadba. Elles ont permis une augmentation en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 24.75 à 28.39 % pour la couche sommitale et 27.90 à 30.46 % pour la couche principale et 22.89 à 27.42 % pour la couche basale avec une diminution dans les rendements pondéraux de : 76.10 à 64 % pour la couche sommitale, 88.80 à 75 % pour la couche principale et 84 à 66 % pour la couche basale, pour les deux tranches 53-315 µm et 53-100 µm.

Les tests de fabrication de l'acide phosphorique réalisés à partir d'une attaque par l'acide sulfurique sur les produits marchands étudiés ont révélés que la meilleure qualité de l'acide obtenu est enregistrée par l'échantillon 66/68TPL, avec une récupération de 88.85 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et une densité de 1.6g/cm<sup>3</sup>

En guise des perspectives nous envisageons d'améliorer la qualité de l'acide phosphorique par de nouveaux procédés, par l'optimisation des paramètres expérimentaux et par la modalisation des résultats expérimentaux avec une traitement et valorisation des rejets solide et liquide, en vue de protéger l'environnement.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Aal E.A., Amer A.M., 1995. Evaluation of Sebaiya-West phosphate concentrate for nitrophosphate fertilizer production. *Miner. Eng.* 8 (10), 1221-1230.
- Abouzeid A., 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores-An overview, *Int.J. Miner. Process.*, 85-5984.
- Abouzeid M., 2007. Physical and Thermal Treatment Of Phosphate Ores — An Overview. Cairo University, Faculty Of Engineering, Department Of Mining, Giza, Egypt, pp. 1- 2.
- Abouzeid A.-Z.M., Khazback A.E., Hassan S.A., 1996. Changing Scopes in Mineral Processing. In *Proceedings of the International Mineral Processing Symposium*, Izmir, Turkey, pp. 161-170.
- Abouzeid A.-Z.M., El-Jallad I.S., Orphy M.K., 1980. Calcareous phosphates and their calcined products. *Miner. Sci. Eng.*, 12, 73–83.
- Adam A. A. et Eltayeb M. A. H., 2009. Uranium abundance in some Sudanese phosphate ores. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 97(2): 166-177.
- Ahmed S.M., Rizk A.M.E., 1999. Effect of Particle Size on Dilute Slurry Erosion; *Bulletin of the Faculty of Engineering, Assiut University: Assiut, Egypt, Volume 27*, pp. 231–241.
- Ahmadi B. H. et Chang W. F., 1990. High strength bricks utilizing phosphogypsum. *Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum*, Orlando. Publication FIPR n° 01-060-083, volume II, pp. 473-483.
- Ajam L., Sfar-Felfoul H., Bedday A., Ben-Ouezdou M., Reguigui N., Mensi R., 2008. Utilisation du phosphogypse dans la fabrication des briques cuites Urbistics Tunisia, pp 415.
- Al-Hwaiti M., Ranville J., Ross P., 2010. Bioavailability and mobility of trace metals in phosphogypsum from Aqaba and Eshidiya, Jordan. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 70, 283-291.
- Alpano G., Carta M., Delfa C., Ghiani M., Saba P., 1984. La valorisation des rejets de traitement industriel du minerai phosphaté à gangue carbonatée de la mine de Djebel Onk. *Journ. D'études 1983 du sect. Minéralurgie, Paris, sept.1983. Rev. Ind. Min., Les Techniques*, 3-84, p. 169-178.
- Aydin I., Aydin F., Saydut A., Bakirdere E. G., HAMAMCI C., 2010. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, 96: 247-251.

- Bandyopadhyay B., Personal Communication with Dr. Bhaskar Bandyopadhyay, Consultant. 2006.
- Banu M., 2005. Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 183p.
- Baudet G., 1988. The processing of phosphate ores; *Chro. Rech. Min* ; N° spécial «phosphate».
- Baudet G., Truong B., Fayard C., Sustrac G., 1986. La filière phosphate: du minéral à l'engrais, principaux points de repère. *Chron. Rech. Min.*, 484: 19-36.
- Baudet G., 1980. Valorisation des minerais de phosphates français, Rapport scientifique de synthèse, 80-SGN-818-MIN.
- Blazy P., 1980. La valorisation des phosphates sédimentaires et les contraintes d'exploitation et de la qualité des produits. 2<sup>ème</sup> Congrès international sur les composés phosphorés, Boston.
- Blazy P., 1970. La valorisation des minerais. Paris : Presses Universitaires de France, p.416.
- Baudet G., Cecile J.L., Henchiri A., Save M., 1984. Enrichissement des minerais sédimentaires à gangue carbonatée par flottation inverse et double flottation utilisant un ester phosphorique comme collecteur. *Journ. D'étude 1983 du sect. Minéralurgie, Paris. Rev. Ind. Min., Les Techniques*, 2-84, p. 125-149.
- Bech J., Suarez M., Reverter F., Tume P., Sanchez P., Lansac A., 2010. Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar-Sechura (Peru). *J. Geochem. Explor.* 107, 136-145.
- Bechade E., 2008. Nouveaux matériaux de structure apatite : Synthèse, structure et mécanismes de conduction ionique. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France, 250p.
- Belaïba A., Sfar-Felfoul H., Bedday A., Ben-Ouezdou M., 2004. Studies on development of the Tunisian phosphogypsum for construction bricks , International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures, Barcelone, Espagne, pp. 1026-1034, 9-11.
- Béji-Sassi A., 1984. Péetrographie, minéralogie et géochimie des sédiments phosphatés de la bordure orientale de l'île de Kasserine (Tunisie). Thèse de 3ème cycle : Géologie, Sédimentologie, Université d'Orléans, France.
- Bendada, 2005. Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre. Thèse de doctorat, Université de Montouri, Constantine.

- Benabdeslam N, 2001. Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa, Algérie) sur le procédé de traitement, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie.
- Ben Hassen, A., Trichet, J., Disnar, J.R., 2010. Pétrographie et géochimie comparées des pellets phosphatés et de leur gangue dans le gisement phosphaté de Ras-Draaa (Tunisie). Implications sur la génèse des pellets phosphatés. *Swiss J. Geosciences*, 103 (3), pp. 457-473.
- Bertholus M. et Defranceschi M., 2004. Les apatites des phosphates naturels. *Techniques de l'Ingénieur AF 6610*.
- Beziat J.C, Smani S.M., 1984. Valorisation par flottation des fractions pauvres des minerais sédimentaires. *Techniques de l'Industrie minérale*.
- Bezzi N., Aïfa T., Hamoudi S., Merabet D., 2012. Trace elements of Kef Es Sennoun natural Phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various Mineralurgic modes of treatment, *Procedia Engineering*, no. 42, 1915-1927.
- Bezzi N., 2005, Gestion De La Qualite Et Valorisation Des Minerais De Phosphate De Bled El Hadba, Djebel Onk - Tebessa. Thèse De Doctorat. Université Ferhat Abbas – Setif.
- Bezzi N., Merabet D., Benabdeslam N., Pivan JY., 2004. Enrichissement du minerai de phosphate à gangue carbonatée du gisement de Bled El Hadba-Algérie. *Les Techniques de l'Industrie Minérale*, 23, 85-99.
- Bezzi N, Merabet D, 2002. Caractérisation granulo-minéralogique et chimique des minerais de phosphates de Bled El Hadba. 6ème Congrès de la Société Algérienne de Chimie (SAC), Setif, 14-16 Mai 2004.
- Bezzi N., Merabet D., Benabdeslem N., Arkoub H., 2001. *Annales Chimie Science des Matériaux*, 26 (6), 5-23.
- Bilali L., BenChanaa M., El Harfi K., Mokhlisse A., outzourhit A., Anal. J., 2005. A detailed study of the microwave pyrolysis of the Moroccan (Youssofia) rock phosphate, *journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 73, 1-15.
- Bilali L., Benchanaa M., Mokhlisse A., 2000. *Annales Chimie Science des Matériaux*, Aspect thermodynamique du système eau-phosphate naturels: comportement thermique et isothermes d'adsorption et de désorption. 25, 663-678.
- Birkena I., Bertuccib M., Chappelinb J., Jordab E., 2016. Quantification of impurities, including carbonates speciation for phosphates beneficiation by flotation. *Procedia Engineering* 138, 72-84.
- Bonnet C., 2011. Les Phosphates. Société De L'industrie Minérale, [Http://Www.Lasim.Org/](http://www.lasim.org/).

- Boukraa A. et Bouhenguel M., 2014. Mise en valeur des minerais de phosphate par flottation, Afrique SCIENCE, 10 (1) 27-38.
- Boulos T.R., Yehia A., Ibrahim S.S., Yassin, K.E., 2014. A modification in the flotation process of a calcareous-siliceous phosphorite that might improve the process economics. Miner. Eng., 69, 97–101.
- Bouzenzana, A. 2013., Harmful elements in concentrates them of phosphate and method of disposal case of "jebel-onk" algeria, the journal of ore dressing, no. 15, pp.25-30.
- Brigden K., Stringer R., Santillo D., 2002. Heavy metal and radionuclide contamination of fertilizer products and phosphogypsum waste produced by The Lebanese Chemical Company, Technical Note 13/2002, Greenpeace Research Laboratories-University of Exeter.
- Calmanovici C.E., Gilot B., Laguerie C., 1997. Mechanism and kinetics for the dissolution of apatitic materials in acid solutions. Braz. J. Chem. Eng. 14 (2).
- Calamnovici C.E., Giulietti M., 1990. Technological aptitude of some Brazilian phosphate rock for acid. Ind. Eng. Chem. Res. 29, 482–488.
- Cayeux L., 1939 – 1941 – 1950. Les phosphates de chaux sédimentaires de France (France métropolitaine et d’Outre – mer). Etude des gîtes minéraux de la France. Imprimerie Nationale. Paris, trois tomes ; tome 2 : Algérie – Tunisie.
- Chabou-Mostefai S., Flicoteaux R., 1989. The Paleocene-Eocene phosphate deposits of Djebel Onk, Algeria. In: Phosphate deposits of the world, vol. 2, pp 289-293.
- Chabou-Mostefai S., 1987. Etude de la série phosphatée tertiaire du Djebel Onk (Algérie). Stratigraphie, pétrographie, minéralogie et géochimie. Thèse Université Marseille, 359 p.
- Chairat C., 2005. Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d’altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d’une céramique de confinement d’actinides mineurs. Thèse de Doctorat, université de Toulouse III, France, 266 p.
- Champetier Y. Joussemet R., 1979. Découverte de nubéculaires et d’oncolithes en tant qu’éléments phosphatés. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 288, D, n°7, p. 673-67.
- Champetier Y, Blazy, P . Joussemet R., 1980. Enrichissement des phosphates carbonatés. Caractérisation gîtologique et pétrographique. Comportement au traitement thermique. 2<sup>nd</sup> Int. Cong.Phos. Compounds Proc., Boston, p. 283-312.
- Champetier Y, Gaballah I. et Henin J.P., 1984. Fragilisation thermique : Nouveau procédé de valorisation des faciès phosphato-carbonatés indurés. Les Techniques de l’Industrie Minérale, 1984.

Chang W. F., Chin d. A., Ho R., 1989. Phosphogypsum for secondary road construction, Florida Institute Phosphate Research (FIPR). Publications n° 01-033-077 & 01-041-077, University of Miami.

Charfi-Fourati F., Bouaziz J., Belayouni H., 2000. Valorisation du phosphogypse de Tunisie en vue de son utilisation comme substituant au gypse naturel dans la fabrication du ciment. Revue : Déchets, Sciences et Techniques. S.A.P. Editeur. N° 20, pp. 24-32.

Chen M. et Graedel T. E., 2015. The potential for mining trace elements from phosphate rock. *Journal of Cleaner Production*, 91: 337-346.

Chen A., Zhao Y., Qiang L., Qiao J., Tian Q., Liu X., 2009. Heavy metal contents and chemical speciations in swage-irrigated soils from the eastern suburb of Beijing, China. *J. Food Agric. Environ.* 2004, 7(2), 690-695.

Chien S. H., Hammond L. L., 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rock for direct application”, *Soil Science Society of America Journal*, vol.42, pp. 1758-1760.

Cielensky., Benchernine. – EREM , 1987. Travaux de prospection et d'évaluation des phosphates dans la région de Bir El Ater. Rapport interne, EREM, 80p.

Cogel J. E., 2006, *Industrial Minerals And Rocks: Commodities, Markets, And Uses*. 7th Edition by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA, pp 19.

Colombel J. H., 1978. Utilisation du phosphogypse en assises traitées aux liants hydrauliques, chapitre II : le phosphogypse : utilisation d'un sous produit industriel en technique routière, LPC, numéro spécial VII, Paris.

Cuney M., 2004. Facteurs contrôlant la nature et la concentration des impuretés dans les phosphates sédimentaires”, *COVAPHOS I* (ed) Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds, 11-14.

Darrouzes J., 2007. Spectromètre De Masse A Plasma A Couplage Inductif (ICPMS) A Cellule De Collision/Réaction (CC/R) Pour L'analyse Clinique. Performances Et Applications A L'analyse Elémentaire Et à la Spéciation. *Annales De Toxicologie Analytique*.

Dassamiour M., 2006. Evaluation de la quantité du produit marchand à l'aide de méthodes géostatistiques dans les blocs d'exploitation du gisement de phosphate de Kef Es –Senoun (Algérie Orientale). Mém. de magister. Université Badj – Mokhtar. Annaba. 110 p.

Dassamiour M., Mezghache H., Elouadi B., 2011. The use of three physicochemical methods in the study of the organic matter associated with the sedimentary phosphorites in Djebel Onk Basin, Algeria. *Arab. J.Geosci.*, DOI 10.1007/s12517-011-0381 9.

- Dassamiour M., 2012. *Eléments En Traces Et Valorisation Des Minerais De Phosphate Du Gisement De Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale)*. Thèse De Doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba, pp. 143-144.
- Dassamiour M., Mezghache H., Elouadi B., 2011. The use of three physicochemical methods in the study of the organic matter associated with the sedimentary phosphorites in Djebel Onk Basin, Algeria. *Arab. J.Geosci.*, DOI 10.1007/s12517-011-0381 9
- Diallo A, Codjo EA, Ndiaye O, Guissé A., 2013. Ecological Structure and Prediction Equations for Estimating Tree Age, and Dendometric Parameters of *Acacia senegal* in the Senegalese Semi-Arid Zone - Ferlo, *American Journal of Plant Sciences*, 4: 1046- 1053.
- Duchatelle G., 1975. *Minerai de phosphate de Djebel Onk, carrière de Djemi Djema. Etude minéralogique*. Rapp. interne CERPHOS, 55p.
- Dumon R., 1980. *Le phosphore et les composés phosphorés. Propriétés. Utilisations. Les objectifs scientifiques de demain*, 6, Masson éditeur, Paris, 168 p.
- El-Gillani D.A., Abouzeid A.-Z.M., 1993. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media. *Int. J. Miner. Process.*, 38, 235-256.
- El-Haddia H., Benbouziane A., Moufliha M., Jouranib E., Amaghaz M., 2014. Siliceous forms of phosphate deposits of Cretaceous age in Oulad Abdoun basin (Central Morocco). Mineralogy, geochemistry and diagenetic phenomena, *Procedia Engineering*, no.83, pp.60-69.
- El-Jallad I.S., Abouzeid A.-Z.M., EI-Sinbawy H. A., 1980. Calcination of Phosphates: Reactivity of Calcined Phosphate. *Powder Technol.*, 26, 187–197.
- Elliott J. C., 1994. *Structure and chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amstедam,. Novembre 1980.
- EREM ., 1987. *Travaux de prospection et d'évaluation des phosphates dans la région de Bir El Ater*. Rapport EREM, 2 tomes : géologie, 50 p., prospection et évaluation, 53 p.
- Fassekh A. E. W., 2012. *Analyse de plan du tir sur la granulométrie des roches abattus de Kef es Sennoun de Djebel Onk Ber Al Ater W. Tébessa*. Mémoire Magister, group société des mines de phosphate SOMIPHOS spa complexe minier de Djebel Onk.
- Flandrin J., 1948. Contribution à l'étude stratigraphique du Nummulitique algérien. *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*. 2<sup>ème</sup> série, stratig. Alger, n°19, 340p.
- Gaucherand B., 1975. Considérations générales sur la calcination des phosphates à gangue carbonatée. 11ème Congr. Int. De Valorisation des minerais. Séminaire sur « la valorisation des phosphates minéraux pauvres à gangue carbonatée », Cagliari.
- Ge Y., Gan S., Zeng X., Yu Y., 2008. Double reverse flotation process of collophanite and regulation froth action. *Trans. Nonferr. Metals Soc. China*, 18, 449–453.

- Gervy R., 1970. Les phosphates et l'agriculture. Edition Dunod, Paris.
- Gorlé D., 1985. Le phosphogypse comme matériau de remblai routier. CR 28/85, Centre de Recherches Routières, Bruxelles.
- Gremillion L.R., McClellan G.H., 1975. Importance of chemical and mineralogical data in evaluating apatitic phosphate ores. Society of Mining Engineers of AIME. Transactions. Vol. 270.
- Gregory J. Et Al., 1917. Transaction of Geological Society of Glasgow. Anderson's College Buildings, Pp. 121. Bonnet C., Les Phosphates. Société De L'industrie Minérale, <Http://Www.Lasim.Org/> 2011.
- Guillemot J., 1986. Éléments De Géologie, Edition Technip, Paris Et Institut Français Du Pétrole, Pp. 38-44.
- Gulbrandsen R.A. (1970) — Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies. U.S. Geol. Surv., Prof. Paper , 700-B, p. B9 - B13.
- Guo F., Li J., 2010. Separation strategies for Jordanian phosphate rock with siliceous and calcareous Gangues Int. J. Miner. Process., 97, 74-78.
- Hajji M.A., 2005. Corrosion et corrosion-abrasion d alliages inoxydables en milieux phosphoriques. Thèse de doctorat, Université de Mohammed V – Agdal, Rabat.
- Habashi F., 1985. The recovery of lanthanides from phosphate rock. Journal Chem. Tech. Biotechnol., 35A, pp. 5-14.
- Habashi F., 1989. In-situ and dump leaching technology: Application to phosphate rock. Fertil. Res., 18, 275-279.
- Hamadi A. S., Remedhan S.T., Ali H. A., 2012. Phosphate rock treatment with hydrochloric acid for increasing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content, Eng. And Tech Journal, vol. 30, no. 1, pp. 67-76.
- Hamoudi S., 2010. Étude De La Distribution Des Eléments Traces Dans Les Minerais De Phosphate De Djebel-Onk (Tébessa) Et Leur Influence Sur Les Différents Procédés De Traitement. Mémoire De Magister. Université Abd Rahmane Mira Bejaia.
- Hammond L.L., Day D.P., 1992. Phosphate rock standardization and product quality. In A.T. Bachik & A. Bidin, eds. Proceedings of a workshop on phosphate sources for acid soils in the humid tropics of Asia, pp. 73-89. Kuala Lumpur, Malaysian Society of Soil Science.
- Hamdadou M., 1996. Caractérisation petro-minéralogique et séquentielle du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie), Thèse de Doct. Es Scienc., ENSG Nancy.
- Hanna J.S., 1990. Anazia, I. Fatty acid separation of siliceous carbonate phosphates. Int. J. Miner. Metall. Mater. 10, 84-89.

Hannachi A., Habaili D., Chtara C., Ratel A., 2007. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology*, 55, 212-216.

Harben P.W., 1995. Word distribution of industrial mineral deposits in industrials and roks, Ed. A.I.M.M.E, New York, pp. 15-31.

Heckenmüller M., Narita D., Klepper G., 2014. Global Availability of Phosphorus and Its Implications for Global Food Supply: An Economic Overview. Kiel Institute for the World Economy, N° 1897.

Holtan H., Kamp-Nielsen L., Stuanes A. O., 1988. Phosphorus In Soil, Water And Sediment: An Overview, Pp. 20.

IAEA., 2002. Assessment of soil phosphorus status and management of phosphatic fertilizers to optimize crop production. IAEA-TECDOC-1272. Vienna.

IMPHS, 2004. [www.imphos.org](http://www.imphos.org), rapport annuel. Leon L.A., Fenster W.E., Hammond L.L., 1986. Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Peru, and Venezuela. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 (3), 798802.

Javeid S., Mehmood T., Chaudhry M. M., Tufail M., Irfan N., 2009. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal*, 91, 94-99.

Kassatkine Y., Yahiaoui A. et Chatilov S., 1979. Rapport sur les travaux de prospection et d'évaluation sur les phosphates exécutés en 1976-1978 dans le district minier du Djebel Onk, 2 vol., sonarem , 140 p.

Kechiched, R. (2011). Typologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk (Algérie). Université Badji Mokhtar, Annaba. 175p.

Kechiched R., 2016. Les phosphates du nord de tébessa (dyr et elkouif): étude sédimentologique, gitologique et géochimique, thèse doctorat, pp 219.

Khalifa H., Orphy M.K., Gharib, E.A., 1972. Concentration of Phosphate Ores, Safaga Area. Master's Thesis, Cairo University, Giza, Egypt.

Kurandt H. F., 1980. Emploi du gypse de l'acide phosphorique dans l'industrie du bâtiment. Congrès Technique de l'IFA, 11 - 13 Novembre 1980.

Lacout J-L., 1983. Contribution à l'étude de l'extraction par vapo-métallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse de Doctorat, INP Toulouse (France).

Laffitte R., 1939. Etude géologique de l'Aurès – Bull. Serv. Carte géol. Algérie, Alger, 2, Strating., descr. Région. 15, 451 p., 10 pl.

- Larouci M., 1988. Etude de la caractérisation et de la valorisation du minerai de phosphate de Djebel Onk – Algérie- thèse de doctorat ingénieur. Université orléans. 1 vol texte, 194p.
- Lassis, M. Mizane, A. Dadda, N. Rehamnia, R. (2015), “Dissolution of Djebel Onk phosphate ore using sulfuric acid”, *Monitoring & Management Environmental Nanotechnology*, no. 4, pp. 12-16
- Lehr J.R., MC-Clellan G.H., Smith J.P., Frazier A.W., 1967. Characterization of apatites. in commercial phosphate rocks. In *Colloque international sur les phosphates minéraux solides*. Toulouse, 16-20 février 1967, pp. 29-44.
- Lovell V.M., 1976. Froth Characteristics in Phosphate Flotation. In *Flotation; AIME (American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers): New York, NY, USA*.
- Martins M.A., Oliviera L.S., 2001. Franca, A.S. Modeling and simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns. *Fuel*, 80, 1611–1622.
- MC-Connell D., 1938. A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *Am. Min.*, 54: 1379-1391.
- McClellan G.H., Lehr J.R., 1969. Crystal chemical investigation of natural apatites, *Am. Min.*, 54, pp 1374-1391.
- Mc Clellan G.H., Gremillion, L.R., 1980. Evaluation of phosphatic raw materials. In F.E. Khasawneh, ed. *The role of phosphorus in agriculture*, pp. 43-80. Madison, USA, ASA-SSSA.
- McClellan G.H., 1980, Mineralogy of carbonate fluoroapatites, *J. Geol. Soc.*, 6, pp 675-681.
- Mc Clellan G.H., Notholt A.F.G., 1986. Phosphate deposits of tropical sub-Saharan Africa. In A.E. Mokwunye & P.L.G. Vlek, eds. *Management of nitrogen and phosphorus fertilizers in sub-Saharan Africa*, pp. 173-224. *Developments in Plant and Soil Sciences 24*. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- McClellan G.H., Van-Kauwenbergh S.J., 1990. Mineralogy of sedimentary apatites. In A.J.G. Notholt & I. Jarvis, eds. *Phosphorite research and development*. Geological Society Special Publication 52, 23-31.
- Mezghache H., Toubal A., Bouima., 2004. Typologie of phosphate ores in deposits of the Djebel Onk mining basin (Eastern Algeria). *Phosphorus Research Bulletin Vol.15* p.5-20
- Mezghache H., et Hani A., 2002. Typologie chimique des phosphates du gisement de Djemi-Djema, bassin de Djebel Onk (Algérie orientale). *Géologie Méditerranéenne*. Tome XXVII n° 1/2, pp. 95-106.

- Mezghache H., Toubal A., Bouima T., Bouarroudj M.T., 2000. Localisation des différents types de minerai à l'aide de méthodes statistiques multivariées dans le gisement de phosphate de Kef Es – Sennon – Djebel Onk –Algérie. 5<sup>th</sup> international conference on the geology of the Arab world. Cairo University, Egypte.
- Mew M., 1999. Phosphate a mixed bag in 1998 ; ENG, and mining journal, annual commodities, pp. 241-245.
- Michel O., 1985. Acide Phosphorique 'Procédé par voie humide'. Technique de l'ingénieur. Procédés industriels et fiches produit, 6-, France, J4, J6020-343.
- Miller J. D., Wang X., Li M., 2002. A selective collector for phosphate flotation. Final report prepared for Florida Institute of Phosphate Research. Florida, USA, 60p.
- Mizane A., Rehamnia R., 2012. Study of some parameters to obtain the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> water-soluble from partially acidulated phosphate rocks (PAPRs) by sulfuric acid", Phosphorus Research Bulltin, no.27, pp 18-22.
- Mizane A., Samar M.H., Allal K.M., 1996. Etude de la cinétique de décomposition des phosphates de Djebel Onk par l'acide nitrique. Bull. Soc. Chi. Belg. 105 (1).
- Mohammadkhani M., Noaparast M., Shafaei S.Z., Amini A., Amini E., Abdollahi H., 2011. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate, rich in carbonate and silicate. Int. J. Miner. Process., 100, 157-165.
- Montel G., Bonel G., Trombe J-CH., Heughebaert J-C., Rey Ch., 1980. Progrès dans le domaine de la chimie des composés phosphorés solides à structure d'apatite. Application à la biologie et au traitement des minerais. Pure & Appl. Chem., Vol.52, pp. 973-987.
- Moussa D., 1982. Etude des caractéristiques mécaniques du phosphogypse de la SIAPE (Tunisie) en vue d'une utilisation en remblai. Thèse de Docteur – Ingénieur, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Neveu B., 1976. Valorisation des phosphogypses : Procédé Charbonnages de France Chimie - Air Industrie, Congrès Technique de l'IFA, 13 - 16.
- Olanipekun E.O., 2003. Kinetics of acidulation reaction in nitrophosphate process. Int. J. Miner. Process. 69, 1-9.
- Onal G., Bulut G., Gul A., Kangal O., Perek K.T., Arslan F., 2005. Flotation of Aladag oxide lead-zinc ores. Miner. Eng., 18, 279-282.
- Orenga M., 1985. Acide phosphorique. Procédé par voie humide. Techniques de l'Ingénieur, J6020-343.
- ORGM , 2012-2014. Rapport final sur les résultats des travaux d'exploration des phosphates du gisement de Bled El-Hadba , p 58.

- Orphy M.K., Yousef A.A., Bibawy T.A., 1969. Calcination of Calcareous Phosphate Ores. Mineral. Mag. 121, 195-201.
- Prian G. P., Cortiel PH., 1993. Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie). Rapport d'expertise géologique, B.R.G.M. France, 288p.
- Priana J.P., 2014. Phosphate deposits of the Senegal-Mauritania-Guinea Basin (West Africa): A review, Procedia Engineering, no.83, pp 27-36
- Ranchin G., 1963. Gisement de phosphate de chaux sédimentaire de Djebel Onk (Algérie), Société de Djebel Onk, SERMI, Paris.
- Raoudsep R., Kassatkine Y., Chichkine V. et Chatilov S., 1977. Rapport sur les résultats des travaux de recherche sur les phosphates dans les régions de Nord-Est de d'Algérie. SONAREM, 85 p.
- Roux H., Douville H., 1910. La géologie des environs de redehyef. Bull. Sci. Géol. Fr., (4), X, p. 646-659.
- Roux H., 1911. Les plis des environs de redehyef (Sud tunisien). Contribution à l'étude de l'Atlas Saharien. Bull. Sci. Géol. Fr., (4), XI, p. 249-284.
- Prud'homme M., 2010. World Phosphate Rock Flows, Losses and Uses. International Conference.
- Rudowicz I., 1975. Application de la radiométrie aéroportée pour la recherche des phosphates. Rapport SONAREM, Alger.
- Rutherford P., M. Dudas, R. Samek, 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. The Science of the Total Environment, 149: 1-38.
- Saadoune A., 2010. Caractérisation et enrichissement du minerai phosphaté de Djebel Onk (W. TEBESSA). Mémoire Magister, École Nationale Polytechnique Département de Génie Minier.
- Saaidi E., 1991. Trait De Sédimentologie : Péetrographie, Environnements Et Sédimentaire. Afrique Orient, pp. 240.
- SAMEC, 1965. Contribution à l'étude des échangeurs d'ions de structure apatitique, Thèse Université. Toulouse.
- Saint-Guilhem R., 1975. Situation actuelle et possibilités générales de la valorisation des minerais phosphatés à gangue carbonatée. 11 th IMPC, Seminar on beneficiation of lean phosphates with carbonate gangue, Cagliari.

Salmi-Laouar S., 2004. Contribution à l'étude géologique et géochimie des 160 isotopes stables (S, O, C) des minéralisations polymétalliques (Zn-Pb-F-Ba-Fe-Hg) de la zone des diapirs du nord de Tébessa (NE Algérien). Thèse de Doctorat, Université d'Annaba, 181p.

Sarkar A., Biswas D. R., Datta S. C., Manjaiah K. M., Roy T., 2015. Release of Phosphorus from Laboratory Made Coated Phosphatic Fertilizers in Soil Under Different Temperature and Moisture Regimes, Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences, no.8, pp.0369-8211

Servane B., 2008. Acide phosphorique, Guide d'intervention chimique, dépôt legale à parution achevé d'imprimer sur les presses de cloître imprimeurs, 29800, N° 1805.

Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W., 2001. Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod, Paris, 567 pp.

Sis H., Cander S., 2003. Reagents used in the flotation of phosphates ores, a critical review. *Minéral engineering* (16), 577- 585.

Sinirkaya M., Ozer A.K., Gulaboğlu M.S., 2014. Investigation of the solubilities of sulfated and ground phosphate rock after sulfation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Pamukkale Univ. J. Eng. Sci.* 20 (7), 253-257,

Slack A.V., 1968. Phosphoric Acid. Marcel Dekker, Inc., New York.

Slansky M., 1980. Géologie des phosphates sédimentaires; Mémoire du B.R.G.M ; N°114. France, 92p.

Slansky M., Lallemand A., Millot G., 1965. La sédimentation et l'altération latéritique des formations phosphates du gisement de Taïba (République du Sénégal). *Bull. Serv. Géol. Als.-Lorraine*, t. 17, fasc. 4, pp. 311-324.

Slansky M., 1975. Disponibilité et besoins futurs un minerais phosphatés compte tenu de la lutte anti-pollution et de nouvelles applications possibles, BRGM, 75 SGN 219 GEO.

Sfar-Felfoul H., Clastres P., Carles Giber Gues A., Ben Ouezdou M., 2001. Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse, l'exemple de la Tunisie. *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux* n° 849.

Sfar-Felfoul H., 2004. Etude du phosphogypse de Sfax (Tunisie) en vue d'une valorisation en technique routière. Thèse Doctorat, ENIT - Tunis/INSA de Toulouse. pp. 252.

Shariati S., Ramadi A., Salsani A., 2015. Beneficiation of low-grade phosphate deposits by a combination of calcination and shaking tables: Southwest Iran. *Minerals*, 5, 367-379.

Sigg L, Behra P, Stumm W., 2001. Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod Ed., Paris, p 567.

- Souhila K., 2005. Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (Thèse de Doctorat).
- Stephen M. Jasinski, 2017. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January (703) 648-7711.
- Straaten P.V., 2002. Rocks for Corps; Agro Minerals of Sub-Sahara Africa, ICRAF: Nairobi, Kenya, pp 7-24, 338.
- Taggart A.F., 1991. Handbook of Mineral Dressing; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: New York, NY, USA, Volume A19, pp. 448–455.
- Tayibi H., Choura M., López F. A., Alguacil F. J., López-Delgado A., 2009. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 90, 2377-2386.
- Truong B., Beunard P., Diekola K., Pichot J., 1982. Caractérisation et comparaison des phosphates naturels de Madagascar en vue de leur utilisation en agriculture. *Agron. Trop.*, 37(1): 9-16.
- Thomas PH., 1888. Sur les gisements de phosphates de chaux d'Algérie. *C. R. acad. Sci. Paris*, 106, pp 379 -382.
- Visse L., 1952. Genesis of the southeasterly Algerian–Tunisian phosphatic deposits, XIX International Geological Congress., set 1, no. 27, Algiers, Algeria, pp. 60.
- Villain J.M., 1979. Le Crétacé du permis Dj. BOTTENA (région de Tébessa), N.E. Algérie), Total-C.F.P. (SONATRACH-Algérie), 6 p.
- Van-Kauwenbergh S.J., Hellums D.T., 1995. Direct application phosphate rock: a contemporary snapshot. *Phos. Pot.*, 200: 27-37.
- Visse L., 1951. Le gisement de phosphate de chaux de Djebel Onk. Rapport interne Soc. Dj. Onk, 152 p, 32 pl., 10 pl. h.t.
- Visse L D., 1953. Les faciès phosphatés. *Revue de l'IFP.*, n° spécial, p. 87 – 98.
- Xin L., Yimin Z., Tao L., Zhenlei C., Tiejun C. and Kun S., 2016. Beneficiation of a Sedimentary Phosphate Ore by a Combination of Spiral Gravity and Direct-Reverse Flotation Minerals, 6, 38.
- Yuaming Pan, Fleet M.E., 2002. Composition Of The Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms And Controlling Factors, *Review In Mineralogy And Geochemistry*, pp. 2.

Zafar Z.I., Anwar M.M., 1996. Pritchard, D.W. Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 46, 135–151.

Zapata F. R.N. Roy Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable BULLETIN FAO ENGRAIS ET NUTRITION VÉGÉTALE, Rome, 2004, N°123.

Zhang P., Miller J., Hassan E., 2012. Beneficiation of Phosphates: New Thought, New Technology, New Development. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

Waggaman W.H., 1969. Phosphoric acid and phosphatic fertilizers. Hafner Publishing Company, New York & London.

Wright, 1969. Contribution à l'étude de l'influence des substitutions cationiques sur les propriétés d'échangeurs d'ions des apatites, Thèse Doctorat, Univ. Toulouse.