



HAL
open science

**Production d'acide phosphorique par attaque
chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des
nuisances environnementales et récupération des terres
rares en tant que sous-produits**

Fernando Pereira

► **To cite this version:**

Fernando Pereira. Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits. Géochimie. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. Français. NNT : . tel-00802984

HAL Id: tel-00802984

<https://theses.hal.science/tel-00802984>

Submitted on 20 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour obtenir le titre de

Docteur

De l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
Et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

Par

Fernando PEREIRA

**Production d'acide phosphorique par attaque
chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des
nuisances environnementales et récupération des terres
rares en tant que sous-produits**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 juillet 2003

COMPOSITION DU JURY

Monsieur	B. GUILHOT	Président
Messieurs	A.H. HORN J.M. LOPEZ-CUESTA	Rapporteurs
Messieurs	P. GAUDON L. NAVASCUES J.J. GRUFFAT E. BILAL	Examineurs

Ce travail a été réalisé au département GEnERiC (Géochimie, Environnement, Ecoulement, Réacteurs Industriels, Cristallisation) du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

REMERCIEMENTS

Cette étude, menée dans le cadre d'un accord franco-brésilien en partenariat avec le CETEM (Rio de Janeiro, Brésil) et Grande Paroisse, a été financée par le Ministère des Affaires étrangères et s'est déroulée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Ce travail n'a pu être mené à terme sans la collaboration, le soutien, les critiques et les suggestions de toutes les personnes y ayant participé.

Ma gratitude et mon respect vont tout d'abord à Mr. E. Bilal, qui m'a accueilli au sein du laboratoire de géochimie. Ses suggestions, ses critiques, nos accords et désaccords ont énormément enrichi ce travail. C'est surtout dans les moments difficiles (dont un très, très difficile) qu'il m'a apporté son soutien sans faille. Je lui témoigne ma profonde amitié.

Mr. J.J. Gruffat m'a amicalement aidé et soutenu tout au long de ce travail ; par ses conseils, il a largement contribué à la naissance des idées ici exposées.

Je remercie Mr. L. Navascues et Mr. P. Gry de Grande Paroisse pour leur soutien constant et pour tous les conseils prodigués lors de nos diverses réunions de travail.

Une partie de la réalisation de ce travail s'est déroulée au Brésil, en particulier au Centre de Technologie Minérale de Rio de Janeiro. Je remercie tout particulièrement Mr. A. Alcover Neto, qui a facilité le bon déroulement de ce travail et m'a constamment aidé et conseillé au laboratoire.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de lire ce mémoire et me font l'honneur de le juger :

- Mr. J.M. Lopez-Cuesta de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès.
- Mr. P. Gaudon de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès.
- Mr. A.H. Horn de l'Université Fédérale de Minas Gerais (Brésil).

Que cette page me permette aussi de remercier Mr. F. Gallice pour les analyses de fluorescence X et d'ICP/AES, Mr. J.P. Poyet pour les analyses de chromatographie ionique, Mr. O. Valfort pour les analyses de diffraction de rayons X et Mr. P. Jouffrey pour son aide précieuse lors des séances de microscopie électronique à balayage.

Je n'oublie pas de remercier tous les membres du laboratoire de géologie pour leur soutien moral lors de l'accomplissement de cette étude.

J'ai une pensée toute particulière pour deux personnes ayant fourni à mes côtés un travail très fructueux : mes amis Mr. D. Grassi et Mlle. V. Bourcier. Je leur exprime toute ma reconnaissance et mon affection.

Je ne saurai terminer sans associer à ce travail ma famille, mes parents et ma sœur pour l'intérêt qu'ils ont toujours apporté à ma formation et pour leur soutien moral.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
CHAPITRE I : Généralités	9
1/ Les phosphates	9
2/ Historique	10
3/ Minerais phosphatés	11
3.1/ Ressources naturelles	11
3.2/ Caractéristiques chimiques et minéralogiques	12
3.3/ Réserves	13
4/ Les applications	15
4.1/ Les engrais	15
4.2/ Les applications techniques	18
4.3/ Les applications alimentaires	19
4.4/ Répartition des phosphates industriels	19
5/ Situation au Brésil	20
5.1/ L'industrie des engrais au Brésil	20
5.2/ Caractéristiques chimiques et minéralogiques des minerais brésiliens	22
5.3/ Réserves brésiliennes	26
6/ Conclusion	27
CHAPITRE II : Production d'acide phosphorique	31
1/ Fabrication industrielle	31
1.1/ Voie thermique	31
1.2/ Voie humide	32
1.2.1/ Voie sulfurique	32
1.2.2/ Voie chlorhydrique	40
1.2.3/ Voie nitrique	42
2/ Effets de la concentration en acide (HCl ou HNO₃) au cours de la lixiviation <i>in situ</i>	44
3/ Valorisation des minerais phosphatés	49
3.1/ Evaluation chimique préliminaire	49
3.2/ Les terres rares	51
3.3/ Les radioéléments	61
3.3.1/ Uranium	62
3.3.2/ Radium	64
3.3.3/ Thorium	65
3.4/ Autres éléments	65
3.5/ Rejets	66
4/ Conclusion	71
CHAPITRE III : Processus de concentration du minerai et caractérisation des échantillons initiaux	73
1/ Le complexe d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)	73
1.1/ Situation	73
1.2/ Un ensemble magmatique précambrien	74

2/ Caractérisation et concentration du minerai phosphaté d'Angico dos Dias Caracol (Brésil)	75
2.1/ Echantillonnage	75
2.2/ Préparation des échantillons	75
2.3/ Méthodologie	75
2.3.1/ Caractérisation minéralogique et technologique	75
2.3.2/ Diffraction de rayons X	76
2.3.3/ Microscopie électronique à balayage	76
2.3.4/ Séparation magnétique	77
<i>a/ Séparateur magnétique à disques</i>	78
<i>b/ Séparateur à aimant permanent "terres rares"</i>	78
2.4/ Résultats expérimentaux	78
2.4.1/ Essais de caractérisation minéralogique et technologique	78
2.4.2/ Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X	81
2.4.3/ Observations au microscope électronique à balayage	82
2.4.4/ Essais de concentration magnétique	91
3/ Caractérisation du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol	94
3.1/ Méthodologie	94
3.2/ Résultats expérimentaux	95
3.2.1/ Essais de caractérisation minéralogique et technologique	95
3.2.2/ Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X	97
3.2.3/ Observations au microscope électronique à balayage	98
<i>a/ fraction -65+100 de $d < 2.89$</i>	98
<i>b/ fraction -65+100 de $2.89 < d < 3.3$</i>	107
<i>c/ fraction -65+100 de $d > 3.3$</i>	109
4/ Bilan et conclusion	110
4.1/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)	110
4.2/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)	110
CHAPITRE IV : Etude de la lixiviation chlorhydrique du concentré et du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)	113
1/ Objectif	113
2/ Méthodologie	113
3/ Influence de la concentration en acide et du rapport solide/liquide	114
3.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)	114
3.1.1/ Essais avec table de secousse	114
3.1.2/ Essais avec agitation mécanique	120
3.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias	123
3.2.1/ Essais avec table de secousse	123
3.2.2/ Essais avec agitation mécanique	125
3.3/ Concentré phosphaté marocain	128
3.3.1/ Essais avec table de secousse	128
3.3.2/ Essais avec agitation mécanique	129
4/ Influence du temps de lixiviation	131
4.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)	131
4.1.1/ Essais avec table de secousse	131
4.1.2/ Essais avec agitation mécanique	133
4.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias	136
4.2.1/ Essais avec table de secousse	136

4.2.2/ Essais avec agitation mécanique _____	138
4.3/ Concentré phosphaté marocain _____	140
4.3.1/ Essais avec table de secousse _____	140
4.3.2/ Essais avec agitation mécanique _____	142
5/ Influence de la vitesse d'agitation _____	143
5.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil) _____	143
5.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil) _____	146
5.3/ Concentré phosphaté marocain _____	148
6/ Influence de la température _____	149
6.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil) _____	150
6.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil) _____	152
6.3/ Concentré phosphaté marocain _____	155
7/ Conclusion _____	155
CHAPITRE V : Purification de l'acide phosphorique _____	157
1/ Caractéristiques générales de l'extraction liquide-liquide _____	157
1.1/ Définition _____	157
1.2/ Divers types d'extraction et leurs bilans matières _____	158
1.2.1/ Extraction sur un étage _____	158
1.2.2/ Extraction en continu sur plusieurs étages _____	158
1.3/ Extraction liquide-liquide dans l'industrie _____	159
1.3.1/ Choix d'un système d'extraction liquide-liquide _____	159
1.3.2/ Définition du procédé _____	160
1.3.3/ Classification des extracteurs liquide-liquide _____	160
1.3.4/ Choix d'un extracteur liquide-liquide _____	160
1.4/ Termes courants _____	161
1.4.1/ Solvant _____	161
1.4.2/ Extractant _____	161
1.4.3/ Constantes d'équilibre _____	161
1.4.4/ Stripping _____	162
1.4.5/ Pourcentage d'extraction _____	162
1.4.6/ Sélectivité _____	162
1.4.7/ Isotherme de distribution _____	163
1.4.8/ Diagramme de Mac Cabe et Thiele _____	163
2/ Cas de l'acide phosphorique _____	164
3/ Propriétés extractives du tributylphosphate et de l'isobutanol _____	164
4/ Séparation des composés fluorés _____	166
5/ Purification de l'acide phosphorique (expérimental) _____	167
5.1/ Défluoration _____	167
5.2/ Séparation $\text{CaCl}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$ _____	168
5.2.1/ Mode discontinu _____	168
<i>a/ Essais avec le tributylphosphate</i> _____	169
<i>b/ Essais avec l'isobutanol</i> _____	170
<i>c/ Conclusion</i> _____	171
5.2.2/ Mode continu _____	173
5.3/ Récupération des terres rares _____	174
5.4/ Traitement de la phase organique _____	177
5.4.1/ Elimination des ions chlorures _____	177
5.4.2/ Recyclage du tributylphosphate _____	177

6/ Conclusion _____	178
CONCLUSION ET PERSPECTIVES _____	181
Références bibliographiques _____	185
Liste des figures _____	193
Liste des tableaux _____	201
ANNEXES _____	205

ANNEXE A : Méthodes et conditions d'analyses utilisées	205
1/ Microscopie électronique à balayage	205
1.1/ Principe	205
1.2/ Appareillage	206
2/ Diffraction de rayons X	206
2.1/ Principe	206
2.2/ Appareillage	207
2.3/ Préparation des échantillons	208
3/ Fluorescence de rayons X	208
3.1/ Principe	208
3.2/ Appareillage	208
3.3/ Préparation des échantillons	209
4/ Chromatographie ionique	210
5/ Spectrométrie d'émission atomique source plasma à couplage inductif (ICP/AES)	210
5.1/ Principe	210
5.2/ Appareillage	211
5.3/ Préparation des échantillons	211
ANNEXE B : Aspects techniques du traitement de minerais	213
1/ Etapes principales de la concentration d'un minerai	213
1.1/ L'extraction	213
1.2/ Le nettoyage	213
1.3/ Le broyage	213
1.4/ La séparation	213
1.4.1/ La séparation par voie physique	213
1.4.2/ La séparation par voie chimique	213
1.5/ La filtration	214
2/ Libération des espèces minérales	214
3/ Procédés de valorisation	215
3.1/ Méthodes basées sur la gravité	215
3.2/ Méthodes basées sur le magnétisme	216
ANNEXE C : Lexique de géologie	217

INTRODUCTION

Nous débutons notre manuscrit par une affirmation de Fathi Habashi, professeur du département Mines et Métallurgie de l'Université de Laval au Québec (Canada) :

"Leaching of phosphate rock in situ, in dumps or in vats could be a low capital and operating cost operation, and overcomes many of the environmental problems associated with conventional processing. However, nitric or hydrochloric acids must be used for this purpose instead of conventional H₂SO₄."

La population mondiale étant en constante augmentation, il est devenu de plus en plus nécessaire d'augmenter les zones de plantation et d'améliorer sensiblement le rendement de la production agricole. Pour arriver à ces fins, dans une économie globalisée et hautement compétitive, il est devenu primordial de recourir de plus en plus aux engrais.

Au Brésil, l'avancée constante des frontières agro-alimentaires exerce une forte pression dans ce sens. De nouveaux complexes minéro-industriels seront certainement implantés à proximité des aires minières et des grands centres de consommation.

La voie sulfurique pour la production d'acide phosphorique est, à ce jour, la seule suivie dans ce pays. Elle présente pourtant de nombreux inconvénients : formation de grands volumes de rejets (5 tonnes de phosphogypse par tonne de P₂O₅ produite), radioactivité et acidité du phosphogypse, non récupération de sous-produits de haute valeur commerciale, existence de fortes restrictions environnementales notamment pour tout ce qui a trait à l'optimisation des procédés et à la réduction/l'élimination des agents polluants.

Au Brésil, une option pour réduire les coûts et les nuisances écologiques liées à la production d'acide phosphorique serait la valorisation de sous-produits de haute valeur commerciale (tels les terres rares par exemple) et la création de champs d'application pour les énormes volumes de phosphogypse rejetés, ce qui impliquerait notamment l'élimination de sa radioactivité. Il faut, pour autant, étudier des voies et des méthodologies alternatives à la traditionnelle voie sulfurique pour opter pour celle qui offre le plus d'avantages écologiques, économiques et techniques. Pour le Brésil, qui ne dispose pas de dépôts économiques de soufre mais regorge d'excédents en acide chlorhydrique, la substitution de la voie sulfurique par la voie chlorhydrique semble une solution d'autant plus intéressante pour contourner quelques uns de ces problèmes.

Fathi Habashi et F.T. Awadalla [1988] défendent cette idée en affirmant que les acides chlorhydriques et nitriques, même s'ils sont d'un coût relativement plus élevé et d'un maniement plus difficile que l'acide sulfurique, présentent l'avantage non seulement de solubiliser le P₂O₅ contenu dans la roche mais également l'uranium et les lanthanides éventuellement présents. L'augmentation potentielle du coût des engrais, lié aux prix des acides chlorhydriques (ou nitriques), peut être compensée par la production additionnelle de sous-produits de haute valeur commerciale tels les terres rares.

Le travail présenté dans ce manuscrit est le fruit de la collaboration entre Grande Paroisse (filiale d'Elf Atochem), le CETEM¹ de Rio de Janeiro (Brésil) et le département GEnERiC² de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

¹ CETEM : Centro de Tecnologia Mineral (Centre de Technologie Minérale)

² GEnERiC : Géochimie, Environnement, Ecoulement, Réacteur industriel, Cristallisation

La succession des chapitres de ce manuscrit reflète les étapes chronologiques de notre travail.

Dans un premier temps, nous présenterons les données de notre recherche bibliographique :

- principales voies utilisées pour la fabrication de l'acide phosphorique ;
- avantages et inconvénients des divers procédés ;
- étude des méthodes de purification de l'acide phosphorique (récupération des terres rares, élimination des composés fluorés, élimination des composés radioactifs, ...) ;
- brève introduction sur le phosphogypse.

Nous décrirons simultanément la situation actuelle de l'industrie des engrais au Brésil, nos travaux portant sur la production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de roches phosphatées d'Angico dos Dias, situé dans la région Nordeste de Brésil. Il est également important de souligner que certains travaux (essais de lixiviation chlorhydrique notamment) ont également été menés à titre comparatif avec les phosphates d'Angico dos Dias (origine ignée) sur des phosphates d'origine sédimentaire, issus du Maroc, nous ayant été fournis par Grande Paroisse.

Les résultats expérimentaux concernant la caractérisation minéralogique du concentré et du minerai phosphaté d'Angico dos Dias, les essais de lixiviation chlorhydrique menés à température ambiante (étude de l'influence de divers paramètres tels que la concentration en acide, la vitesse d'agitation, ... sur le processus de dissolution de la roche phosphatée) et les essais de purification de l'acide phosphorique seront par la suite commentés.

Nous terminerons notre manuscrit par des brèves considérations d'ordre économique sur la faisabilité (au plan industriel) du procédé ayant pu être mis en œuvre au cours de nos travaux.

CHAPITRE I : Généralités

Au cours de ce premier chapitre, nous passons en revue les caractéristiques chimiques et minéralogiques des minerais phosphatés et les principales applications liées à l'industrie des phosphates. Ensuite, nous décrivons la situation actuelle de l'industrie des engrais en nous focalisant plus précisément sur le cas brésilien.

1/ Les phosphates

Le phosphore est un élément peu abondant ; dans l'écorce terrestre, sa teneur est de 1180ppm. Il n'est jamais à l'état pur. Il s'agit d'un élément indispensable à la vie puisqu'il entre dans la composition du noyau des cellules de tous les êtres vivants.

Le phosphore est, en général, associé à l'oxygène pour former le radical des phosphates PO_4^{3-} . Dans la classification minéralogique de Palache, Berman et Frondel [1951] ; les phosphates, les arsenates et les vanadates forment un ensemble conséquent de minéraux. Abalain et al [1968], ainsi que Palache et al [1951] ont recensé plus de 2000 noms de minéraux phosphatés. De nos jours, cependant, à peine 300 espèces minérales distinctes sont considérées.

Pour avoir une idée de la complexité des minéraux phosphatés, il convient de rappeler que :

- le radical PO_4^{3-} peut se combiner avec plus de 30 éléments ;
- il peut se produire un grand nombre de substitutions entre ions similaires ;
- pratiquement tous les éléments (quelquefois en traces) peuvent se retrouver dans ces minéraux ;
- les substitutions P-As-P entre phosphates et arsenates (avec formation de solutions solides complètes) sont très communes ;
- à des températures élevées, des substitutions entre phosphates et silicates restent possibles.

Parmi les nombreuses espèces se formant dans des milieux géologiques divers, on peut noter l'apatite, la turquoise bleue ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la vivianite bleue ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), la monazite ((Ce, La, Th) PO_4) et les produits d'altération de gîtes uranifères (uranite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, chalcocite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), les plus courants étant les phosphates de calcium du groupe de l'apatite.

L'apatite, de formule générale $\text{M}_{10}(\text{YO}_4)_6(\text{X}_2)$, constitue un important groupe de minéraux (17 selon Fleischer [1987]). Elle est présente, non seulement, dans quasiment toutes les roches d'origine ignée et métamorphique (roches riches en carbonatites) en tant qu'élément accessoire mais également dans les roches d'origine sédimentaire. Plus rarement, elle apparaît en tant que minéral essentiel, formant ainsi des roches où elle apparaît fortement concentrée (phosphorites, apatitites).

Différentes variétés sont connues parmi lesquelles la fluorapatite (la plus courante), la carbonato-hydroxyapatite, la carbonato-fluorapatite ou encore l'hydroxyapatite.

- **M = Ca^{2+}**
substitutions possibles par Na^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sc^{2+} , $\text{REE}^{3+ (1)}$;

⁽¹⁾ REE : Rare Earth Elements (éléments terres rares)

- **Y = P**
substitutions possibles de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} ;
- **X = F⁻, OH⁻, Cl⁻** (Dutra et Formoso [1995]).

Dans certaines carbonatites, les minéraux du groupe de l'apatite contiennent la majeure partie des terres rares, du fluor et du strontium. La fluorapatite est le minéral de phosphore le plus commun et se trouve toujours enrichie en terres rares légères (ou cériques).

L'apatite, bien que cristallisant dans les phases précoces des carbonatites, peut persister en tant que minéralisation tardive sous la forme de fluorapatites ou de carbonato-apatites riches en éléments terres rares et en strontium. L'altération météoritique des complexes à base de carbonatites, outre le fait de concentrer l'apatite, peut également donner naissance à des phosphates aluminés riches en éléments terres rares, les plus communs étant ceux du groupe de la crandallite $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dans les phosphorites, la variété carbonato-fluorapatite, qui présente un équilibre entre terres rares lourdes (ou yttriques) et terres rares légères, prédomine.

2/ Historique

Les besoins de fertilisants des sols pour le développement continu des cultures ou la croissance des plantes est connu depuis l'antiquité (utilisation, notamment, de matières organiques naturelles telles le guano par les Incas bien avant l'arrivée des Espagnols en Amérique du Sud).

- **1669** - découverte du phosphore, par l'alchimiste allemand Brandt, après évaporation de grandes quantités d'urine humaine.
- **1769** - mise en évidence, par le chimiste suédois Gahn, de la présence de phosphore dans les os.
- **1779** - identification du phosphore dans le minéral pyromorphite de nouveau par Gahn et méthodologie, développée par Scheele, permettant d'obtenir du phosphore par dissolution d'os dans l'acide nitrique.
- **1840** - formulation de la base scientifique de l'industrie des engrais phosphatés, basée sur l'attaque sulfurique de matériel phosphaté, par le chimiste allemand Von Liebig (Slansky [1980]).
- **1842** - processus d'acidification de nodules phosphatés, issus de gisements connus d'Angleterre et d'Espagne, par l'anglais Lawes. Il donne à son produit le nom de superphosphate, terme encore utilisé de nos jours.
- **1857** - dissolution par H_2SO_4 de coprolithes → application du produit résultant au sol → mise en évidence de l'efficacité de l'absorption par les plantes par Von Liebig.
- **1870** - des roches de faible teneur en phosphore (inappropriées pour la production de superphosphate) sont traitées par de l'acide sulfurique pour produire de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , lui même alors réutilisé dans l'acidification de roches

phosphatées afin d'obtenir un concentré superphosphate, plus connu aujourd'hui sous le nom de triple superphosphate.

La fin du XIX^{ème} siècle coïncide avec le début de la production industrielle des engrais phosphatés, qui, depuis, sont devenus des facteurs prépondérants du développement agricole et de la lutte contre la faim. La course constante entre la croissance explosive de la population mondiale et l'augmentation de la production agro-alimentaire oblige, de plus en plus, à recourir aux engrais.

3/ Minerais phosphatés

3.1/ Ressources naturelles

Le minerai commercial typique de phosphore est un concentré calcio-phosphaté avec environ 35 à 38% de P_2O_5 et 3 à 4% de fluor, les principales impuretés étant :

- la silice, généralement sous la forme de grains de quartz ;
- les argiles ;
- les phosphates d'aluminium ;
- les oxydes et les hydroxydes de fer.

Les éléments accessoires les plus communs sont les terres rares (quelquefois en teneurs significatives), U, Sr, Ba, Mg et Zn. Les sources naturelles de phosphore pour l'industrie des engrais sont au nombre de quatre :

- *les phosphorites (85% des roches phosphatées connues)* : roches d'origine sédimentaire (habituellement sédiments marins stratifiés) et métasédimentaire, avec des teneurs élevées en minéraux du groupe de l'apatite ;
- *les roches phosphatées d'origine ignée* : les apatites des carbonatites sont les plus communes ;
- *les phosphates aluminés* : de grande complexité chimique et minéralogique et de basses teneurs en phosphore (d'où limitation de leur utilisation) ;
- *les accumulations phosphatées biogéniques* : guano, variété de phosphorite de composition complexe.

Ces roches présentent toutes des pourcentages significatifs des minéraux du groupe de l'apatite mais rarement en concentration suffisamment élevée pour permettre leur utilisation directe.

L'industrie des engrais fait généralement appel en grande majorité aux phosphates d'origine sédimentaire (Floride, Afrique du Nord, Océanie, ...) dont la valeur de BPL⁽²⁾ moyenne tourne aux alentours de 70% dans le produit enrichi (concentré). On note toutefois deux exceptions : les phosphates brésiliens et les phosphates de la péninsule de Kola (Russie) d'origine ignée de BPL moyenne plus élevée (79 à 88%). Selon le chercheur américain Mariano [1989], les phosphates ignés de BPL élevée sont particulièrement recherchés sur certains marchés, spécialement ceux de l'Europe Occidentale.

Les roches sédimentaires présentent des compositions chimiques variées, essentiellement, à cause des divers types de gangue leur étant associés.

⁽²⁾ BPL : Bone Phosphate Lime (1% de P_2O_5 = 2.185% de BPL)

Comparées aux roches phosphatées d'origine ignée, elles renferment notamment plus de carbonates, de fluorures, de fer et d'aluminium. Les roches phosphatées d'origine sédimentaire présentent également de hautes teneurs en cadmium, dont la présence dans les engrais phosphatés est fortement indésirable. Le fait que des roches phosphatées d'origine ignée puissent renfermer peu ou prou de cadmium facilite grandement leur marché (Albuquerque [1996]).

3.2/ Caractéristiques chimiques et minéralogiques

Les minerais phosphatés présentent des caractéristiques et des compositions très variables. Becker [1989] a divulgué les teneurs chimiques en éléments majeurs de concentrés de roches phosphatées d'origines diverses (tableau I-1).

Pays ^(localité)	P ₂ O ₅	F	CO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
Australie ⁽¹⁾	31.3	3.2	1.5	13.5	44	1.4	1.5	0.3	1.5
Brésil ^(2, 3, 4)	35.3	1.3	7.3	0.8	53.6	0.2	0.3	1.4	-
	35.7	2.6	1.1	0.6	48	0.6	2.6	0.1	0.1
	40.3	2.6	0.2	0.8	52.9	0.2	0.8	0.1	0.3
Chine ⁽⁵⁾	33.5	3.4	1	12	46	0.8	1	0.1	0.2
Egypte ⁽⁶⁾	30	3.1	2.8	2.1	45	1.5	1.5	1	-
Finlande ⁽⁷⁾	36.8	2.6	4.3	2.7	51.6	0.3	0.6	1.1	0.3
Iraq ⁽⁸⁾	31.4	3.8	2.8	2	54.2	0.4	0.3	0.6	-
Jordanie ⁽⁹⁾	30.8	3.5	6.6	6.4	50.4	0.3	0.2	0	0.5
Maroc ⁽¹⁰⁾	32	3.9	5.6	2.3	51.8	0.4	0.2	0.5	0.9
Pérou ⁽¹¹⁾	30.5	2.9	4.6	2.5	46.7	0.7	0.8	0.6	1.7
Afrique du Sud ⁽¹²⁾	36.5	2.5	4.5	1	52	0.2	0.7	2	0.3
Sénégal ⁽¹³⁾	36.7	3.7	1.8	5	50	1.1	0.9	0	0.3
Tunisie ⁽¹⁴⁾	29.6	-	6.8	2.8	50.4	0.4	0.4	0.7	-
Russie ⁽¹⁵⁾	39.1	2.9	2	2	50.5	0.9	0.5	0.1	0.6
Etats-Unis ⁽¹⁶⁾	31.2	3.7	3.8	9	46.7	1.1	1.5	0.5	0.5

⁽¹⁾ Duchess, ⁽²⁾ Jacupiranga, ⁽³⁾ Araxá, ⁽⁴⁾ Catalão, ⁽⁵⁾ Yunan, ⁽⁶⁾ Abu Tartur, ⁽⁷⁾ Silinarvi, ⁽⁸⁾ Akashat, ⁽⁹⁾ Russeifa, ⁽¹⁰⁾ Khouribga, ⁽¹¹⁾ Sechura, ⁽¹²⁾ Palabora, ⁽¹³⁾ Taiba, ⁽¹⁴⁾ Moulares Lavé, ⁽¹⁵⁾ Kola, ⁽¹⁶⁾ Floride.

Tableau I-1 - Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés de diverses origines (Becker [1989])

D'un autre côté, Notholt [1979] a présenté la composition chimique du minerai et du concentré de l'important et peu commun gisement néféline-apatitique de Khibiny et du minerai de Kovdor (apatite-forstérite-magnétite), tout deux présentant le même contexte géologique des principaux gisements brésiliens (tableau I-2).

Khibiny se situe dans la péninsule de Kola, à 16 km au sud de la ville de Murmansk. Il s'agit d'un énorme complexe alcalin sans carbonatites de forme circulaire. Les réserves de minerai phosphaté ont été estimées à 2700 millions de tonnes avec des teneurs moyennes en P₂O₅ de l'ordre de 18%. Quatre grandes mines produisent des concentrés d'apatite et de néféline. Ce minéral est utilisé pour produire de l'alumine (Lapido Loureiro [1967], Notholt [1979]). Le minéral de phosphore est une fluorapatite pouvant contenir jusqu'à 11.42% de SrO et 4.9% de (REE)₂O₃ (Volkova, Melentiev et Notholt [1979]).

Composition	Concentré (%)	Minerai (%)	
	Khibiny	Khibiny	Kovdor
P ₂ O ₅	39.5	18	6.02
CaO	50.1	25.6	10.27
Al ₂ O ₃	0.71	13.3	3.38
SiO ₂	2.04	23.3	8.69
Fe ₂ O ₃	0.45	4.8	38.60
FeO	0.34	0.5	12.61
TiO ₂	0.42	1.6	0.6
MnO	0.42	0.2	0.27
MgO	0.10	0.7	14.5
SrO	2.14	1.2	-
(REE) ₂ O ₃	0.85	0.4	-
Na ₂ O	0.13	5.5	0.12
K ₂ O	0.11	3.0	0.23
V ₂ O ₅	0.01	0.08	-
F	3.00	1.12	-
Autres	-	0.3	-
P.F.	0.15	-	-

Tableau I-2 - Composition chimique du concentré d'apatite de Khibiny - teneurs des minerais d'apatite de Khibiny et de Kovdor (Notholt [1979])

3.3/ Réserves

Une étude menée par l'U.S. Bureau of Mines (tableau I-3) au milieu des années 80 sur 217 gisements éparpillés de par le monde a montré que :

- 41.1% des producteurs sont capables de fournir un concentré phosphaté (minerai enrichi afin de réduire la teneur en matière organique à 1% avant acidification) dont le coût se situe en deçà de 35\$US/t ;
- dans 40.2% des cas, le prix de revient est supérieur à 60\$US/t.

Pays	Nombre de gisements	Réserves (*10 ⁶ t) Par zone de coût					%
		<25	25-35	35-60	>60	Total	
Maroc	11	183	6748	1702	11440	20073	55.5
Etats-Unis	130	340	1234	2818	1987	6379	17.6
Afrique du Sud	1	-	2638	-	-	2638	7.3
CEI	11	743	-	404	332	1479	4.1
Australie	6	93	459	-	-	552	1.5
Jordanie	3	96	36	393	-	525	1.5
Brésil	11	-	-	119	287	406	1.1
Autres	44	1018	1349	1349	468	4137	11.4
Total	217	2473	12417	6785	14514	36189	100
%	-	6.8	34.3	18.7	40.2	100	-

Tableau I-3 - Réserves/zone de coût de minerais phosphatés (U.S. Bureau of Mines [1985])

Les réserves brésiliennes, de par les caractéristiques de leurs gisements (basses teneurs et significative complexité minéralogique), ont des coûts de production relativement élevés (De Felipe [1990]). L'optimisation des procédés, la récupération des sous-produits et un choix

approprié de la localisation des complexes industriels sont des facteurs pouvant contribuer à réduire sensiblement les coûts.

Au début des années 1960, la production mondiale de minerais phosphatés est nettement dominée par les Etats-Unis (45%) et l'Afrique (26.3%). L'Europe, néanmoins, reste le principal producteur industriel (37.3%) suivie des Etats-Unis (27.7%) et de l'Afrique (1.4%) (Zenaidi et Karray [1981]).

En 1995, les réserves bases mondiales de roche phosphatée sont estimées à 33 milliards de tonnes (donnée Mineral Commodity Summaries et DNPM⁽³⁾ [1996]).

Pays	Réserves bases		Production minière (10 ⁹ t)			
	(10 ⁹ t)	(%)	1994	(%)	1995	(%)
Maroc	21	63.02	19.8	15.47	20	14.57
Etats-Unis	4.4	13.22	41.1	32.12	45.5	33.14
Afrique du Sud	2.5	7.5	2.5	1.95	3	2.18
Russie	1.1	3.3	10	7.81	11	8.01
Jordanie	0.57	1.71	4.22	3.30	5	3.64
Brésil	0.37	1.11	3.94	3.08	3.9	2.84
Tunisie	0.27	0.81	5.7	4.45	6.5	4.74
Chine	0.21	0.63	26	20.32	27	19.66
Israël	0.18	0.54	4	3.13	4	2.91
Sénégal	0.16	0.48	1.6	1.25	1.5	1.10
Togo	0.06	0.18	2.15	1.68	2.4	1.75
Autres	2.5	7.5	6.96	5.44	7.5	5.46
Total	33.32	100	127.97	100	137.3	100

Tableau I-4 - Réserves bases et production de concentrés phosphatés en 1994 et 1995 dans le monde (Mineral Commodity Summaries et DNPM [1996])

Après analyse du tableau I-4, il convient de souligner plusieurs points importants :

- la production mondiale de concentrés phosphatés, estimée à 137.3 milliards de tonnes en 1995, a été supérieure de 6.79% à celle de l'année précédente (127.97 milliards de tonnes). Sur le même intervalle de temps, la production brésilienne a, quant à elle, légèrement diminué (3940Mt en 1994, 3900Mt en 1995) ;
- les réserves bases mondiales sont extrêmement concentrées. Ainsi, le Maroc détient plus de 63% de ces réserves ;
- la production mondiale est nettement dominée par quatre pays : Etats-Unis, Chine, Maroc, Russie (plus de 75% de la production mondiale à eux quatre) ;
- considérant ses actuelles réserves bases (210Mt) et rythme de production (27Mt/an), un pays tel la Chine épuiserait ses réserves bases d'ici 8 ans si elle ne recourait qu'à ses propres minerais (Etats-Unis : 97 ans, Maroc : 1050 ans, Brésil : 95 ans) ;
- le Brésil, bien qu'étant un pays essentiellement agricole (13% du marché international de la roche phosphatée), occupe une position relativement modeste tant en terme de réserves que de production minière.

⁽³⁾ DNPM : Departamento Nacional da Produção Mineral (Département National de la Production Minérale)

4/ Les applications industrielles

Le caractère essentiel du phosphore pour toutes formes de vie, végétale, animale et humaine, permet de comprendre le développement actuel de l'industrie des phosphates et la diversité des produits phosphorés qu'elle génère (Fitoussi et Helgorsky [1994]).

Ces composés peuvent être grossièrement rangés en trois classes qui diffèrent par leurs champs d'application, ainsi que par les normes de pureté auxquelles elles sont soumises.

4.1/ Les engrais

Les engrais constituent de loin la production principale (90% du phosphate mondial). Ils sont obtenus à 90% par voie humide (attaque de la roche phosphatée par un acide fort).

La loi 86.955 du 18 février 1982 définit l'engrais comme une "substance minérale ou organique, naturelle ou synthétique, apportant un ou plusieurs nutriments aux plantes". Ces nutriments, en fonction de leur importance dans le processus de développement des plantes, peuvent être classifiés en (Kulaïf [1997]) :

- *macronutriments primaires* : N, P, K ;
- *macronutriments secondaires* : Ca, Mg, S ;
- *micronutriments ou oligoéléments* : B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn et Co.

Les engrais peuvent être produits sous forme solide ou liquide. L'ammoniac anhydre, gazeux (82% d'azote) est stocké et appliqué sous forme liquide. Les engrais liquides se sous-divisent en solutions (ammoniac aqueux au Brésil à 16% d'azote ; URAN, à 32% d'azote, produit à partir d'urée et de nitrate d'ammonium) et en suspensions (binaires : 2 nutriments, ternaires : 3 nutriments). Les engrais minéraux sont constitués de composés inorganiques et organiques synthétiques, obtenus par des procédés industriels (exemple : urée). Ces derniers se sous-divisent en deux types : simples (avec un unique composé chimique, mais avec un ou plusieurs nutriments, macro et/ou micro) ou mixtes (résultant du mélange de deux ou plusieurs engrais simples). Les fertilisants mixtes se sous-divisent en divers types, les plus connus étant les mélanges (mélange de deux ou plusieurs engrais simples pouvant être individuellement sous forme granulée ou en poudre), les fertilisants et les granulés complexes (produits par réaction chimique à partir de deux ou plusieurs composés chimiques dans chaque unité de granulation) (Kulaïf [1997]).

En résumé, les engrais les plus communs peuvent être classifiés selon leur nombre de nutriments et leur composition chimique :

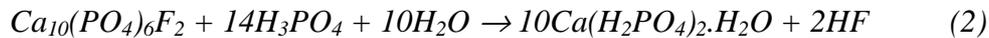
a) avec un macronutriment

- **Azotés** : urée, nitrate de calcium, sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium, nitrate de sodium, nitrate de potassium.
- **Phosphatés** :
 - *Superphosphate normal (18% de P_2O_5)* : produit résultant de l'acidification de la roche phosphatée (réaction 1), principalement utilisé en Chine (57% de la consommation mondiale, 5.9Mt de P_2O_5).



. *Superphosphate concentré (25% de P₂O₅)* : obtenu après attaque sulfurique et phosphorique de la roche phosphatée, son principal constituant étant le phosphate monocalcique Ca(H₂PO₄)₂.

. *Superphosphate triple (41 à 48% de P₂O₅)* : de plus en plus utilisé, il est obtenu suite à l'attaque de phosphates naturels par de l'acide phosphorique (réaction 2).



La réaction se produisant entre les phosphates naturels et l'acide phosphorique dure généralement de 20mn à 1h sur une bande transporteuse de grande largeur (jusqu'à 2m) avançant à la vitesse de quelques cm/s. Les gaz fluorés sont captés et l'acide fluorhydrique HF est éliminé par lavage à l'eau. Lors du stockage, la réaction se poursuit lentement (mûrissement) pendant plusieurs jours. Les installations industrielles peuvent produire jusqu'à 1500t/j de superphosphate triple.

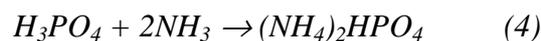
- *Autres* : chlorure de potassium, sulfate de potassium et de magnésium.

b) avec deux macronutriments

- *Phosphate monoammonique (MAP) NH₄H₂PO₄* : obtenu après neutralisation de H₃PO₄ par NH₃ à pH 4 (réaction 3).



- *Phosphate diammonique (DAP) (NH₄)₂HPO₄* : phosphate solide le plus concentré disponible sur le marché, principale source de P₂O₅ de l'agriculture mondiale, relativement peu répandu en France, obtenu après neutralisation de H₃PO₄ par NH₃ à pH 6 (réaction 4).



c) Formulations NPK (désignations commerciales) : un engrais NPK renferme, outre des composés phosphorés, du potassium (catalyseur de la conversion des nutriments complexes en leurs formes simples), de l'azote (agent responsable de la croissance des plantes) et divers éléments accessoires (Barr [1971]). Un engrais 5-10-5 doit contenir 5% d'azote (sous la forme d'un composé chimique), 10% de P₂O₅ disponible (% de P₂O₅ soluble dans une solution de citrate d'ammonium) et 5% de K₂O soluble.

L'industrie des engrais recourt essentiellement à deux types de matières premières :

- *Basiques* : ammoniac anhydre, roche phosphatée, soufre.

. *Ammoniac anhydre (NH₃)* : obtenu par réaction entre l'azote et l'hydrogène, à des pressions et des températures élevées, en présence d'un catalyseur. L'azote provient de l'air et l'hydrogène de l'ammoniac anhydre peut avoir divers sources, les plus communes étant le gaz naturel et les dérivés de pétrole. L'ammoniac, matière première basique de la fabrication de fertilisants azotés, est utilisé dans la production d'urée, de nitrate d'ammonium, de phosphate monoammonique MAP, de phosphate diammonique DAP et de sulfate d'ammonium.

. Roche phosphatée (à ne pas confondre avec concentré phosphaté, produit résultant du traitement de la roche phosphatée) : roche riche en minéraux du groupe de l'apatite. Au Brésil, les roches phosphatées présentent des teneurs en P_2O_5 oscillant entre 5% (Jacupiranga - São Paulo) et 22% (Paulista - Pernambuco). Après traitement de la roche phosphatée (et donc obtention d'un concentré phosphaté), les roches phosphatées présentent des teneurs en P_2O_5 pouvant osciller entre 32 et 38%. La teneur en phosphore est mesurée en terme de P_2O_5 (pentoxyde de phosphore) contenu ou en terme de BPL ("Bone Phosphate Lime") exprimant le phosphore sous forme de phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ (1% de P_2O_5 = 2.185% de BPL).

. Soufre : le Brésil ne dispose pas de dépôts économiques de soufre naturel (élémentaire), matière première nécessaire à la production d'acide sulfurique, et se trouve donc dans l'obligation d'en importer chaque année un peu plus comme on peut le constater sur le tableau I-5.

Toute la production provient des gaz de raffinerie, des usines de concentration des pyrites carbonées (Criciúma - Santa Catarina), des sulfates de cuivre (Caraíba Metais - Bahia) et des sulfates de zinc (Paraíbuna Metais - Minas Gerais).

Année	Soufre (t)	Valeur (\$ US)
1990	930515	103482000
1991	911798	104108000
1992	953389	49589000
1993	1162524	59040000
1994	1207327	55117000
1995	1307419	97281000
1996	1131251	61864000
1997	1564498	77067000

Tableau I-5 - Importations de soufre au Brésil de 1990 à 1997 (DNPM [1998])

- **Intermédiaires** : acide sulfurique (ou chlorhydrique), acide nitrique, acide phosphorique.

. Acide sulfurique : au Brésil, il est obtenu principalement à partir de l'oxydation du soufre (procédé d'absorption double) obtenant un produit à 98.5% (facteur de consommation moyen : 0.35t de S par tonne de H_2SO_4 produite).

. Acide nitrique : produit essentiellement par oxydation de l'ammoniac et absorption de l'eau à pression variable.

. Acide chlorhydrique : au Brésil, il n'est pas utilisé dans l'industrie des engrais et est obtenu principalement en tant que sous-produit de la fabrication de la soude. Selon l'annuaire de l'industrie chimique brésilienne de 1998, la capacité installée pour la production d'acide chlorhydrique a été en 1997 de 330880 tonnes (tableau I-6).

<i>Entreprise</i>	<i>Localisation</i>	<i>Capacité installée</i>
<i>Carbocloro</i>	<i>São Paulo</i>	86200
<i>Triken</i>	<i>Alagoas</i>	77630
<i>Pan-Americana</i>	<i>Rio de Janeiro</i>	43000
<i>Dow Química</i>	<i>Bahia</i>	38000
<i>Du Pont</i>	<i>Rio de Janeiro</i>	21500
<i>Solvay Indupa</i>	<i>São Paulo</i>	18000
<i>Igarassu</i>	<i>Pernambuco</i>	12400
<i>Aracruz</i>	<i>Espírito Santo</i>	10000
<i>CQR</i>	<i>Bahia</i>	10000
<i>Riocell</i>	<i>Rio Grande do Sul</i>	7500
<i>Cenibra</i>	<i>Minas Gerais</i>	4450
<i>DPV</i>	<i>São Paulo</i>	2200
Total		330880

Tableau I-6 - Capacité installée (exprimée en t) pour la production d'acide chlorhydrique au Brésil en 1997 (Abiquim [1998])

Pour la même année, la production et les ventes déclarées d'acide chlorhydrique ont été nettement inférieures à la capacité installée, ce qui traduit une forte capacité oisive (tableau I-7).

<i>Année</i>	<i>Production</i>	<i>Ventes internes</i>	<i>Ventes externes</i>
1993	96439	95159	414
1994	105736	107000	263
1995	106044	105804	537
1996	119800	119100	400
1997	115500	113600	300

Tableau I-7 - Production et ventes déclarées (exprimées en t) d'acide chlorhydrique au Brésil de 1993 à 1997 (Abiclor [1998])

. Acide phosphorique : il s'agit de la matière première utilisée dans la production des engrais phosphatés de haute concentration. Il est obtenu via deux procédés : voie humide et voie thermique. Dans la voie humide, on fait réagir la roche (ou le concentré) phosphatée avec un acide (sulfurique, nitrique ou chlorhydrique) séparant et concentrant postérieurement l'acide phosphorique. La voie thermique est utilisée lorsque l'on a pour objectif l'obtention d'un acide phosphorique de qualité alimentaire. Dans l'acide phosphorique, la teneur en P₂O₅ est de l'ordre de 52 à 54%.

4.2/ Les applications techniques

Les phosphates ne sont pas seulement utilisés dans le domaine de l'agriculture. Les phosphates pour des applications techniques constituent une gamme vaste et hétérogène de produits qui diffèrent aussi bien par leur structure (phosphate, métaphosphate, polyphosphate, pyrophosphate) que par leurs applications (détergence, traitement des eaux, phosphatation des métaux, ...). Leur dénominateur commun est la pureté, qui doit être supérieure à celle de l'acide phosphorique résultant directement de l'attaque du minerai. Les produits les plus importants de cette famille sont les phosphates de pentasodium (PNT) et les tripolyphosphates de sodium (TPP) pour leurs applications en détergence. Dans ce cas, on les appelle "builders" ou renforçateurs de lessive. Les ions phosphates améliorent la force nettoyante des produits en

se combinant aux ions calcium Ca^{2+} ou aux ions magnésium Mg^{2+} , qui se trouvent dans l'eau. Ainsi, ils empêchent les ions calcium et (magnésium) de réagir avec le savon et de donner un précipité de carbonate de calcium (calcaire de savon) qui se déposerait sur les tiges de la machine à laver et sur le linge. Les ions phosphates réagissent aussi avec les ions métalliques comme, par exemple, l'ion aluminium Al^{3+} ou l'ion Fe^{3+} qui peuvent être contenus dans la crasse mais également dans l'eau. Ainsi, la crasse est fracturée et peut être enlevée des fibres plus facilement.

4.3/ Les applications alimentaires

Les phosphates pour des applications alimentaires recouvrent également un vaste domaine de produits : poudres levantes, charcuterie, salaisons, fromages, ... Leur degré de pureté, notamment vis à vis de certains éléments (arsenic, fluor, métaux lourds), est très rigoureux.

Ceci explique pourquoi la majeure partie de ces composés est préparée à partir d'acide phosphorique dit de voie thermique. La pureté de ce dernier est nettement supérieure à celle de l'acide phosphorique dit de voie humide, que nous aborderons plus en détail ultérieurement, résultant de l'attaque des apatites par un acide fort (en général, acide sulfurique).

4.4/ Répartition des phosphates industriels

En résumé, les phosphates se destinent essentiellement à la fabrication d'engrais.

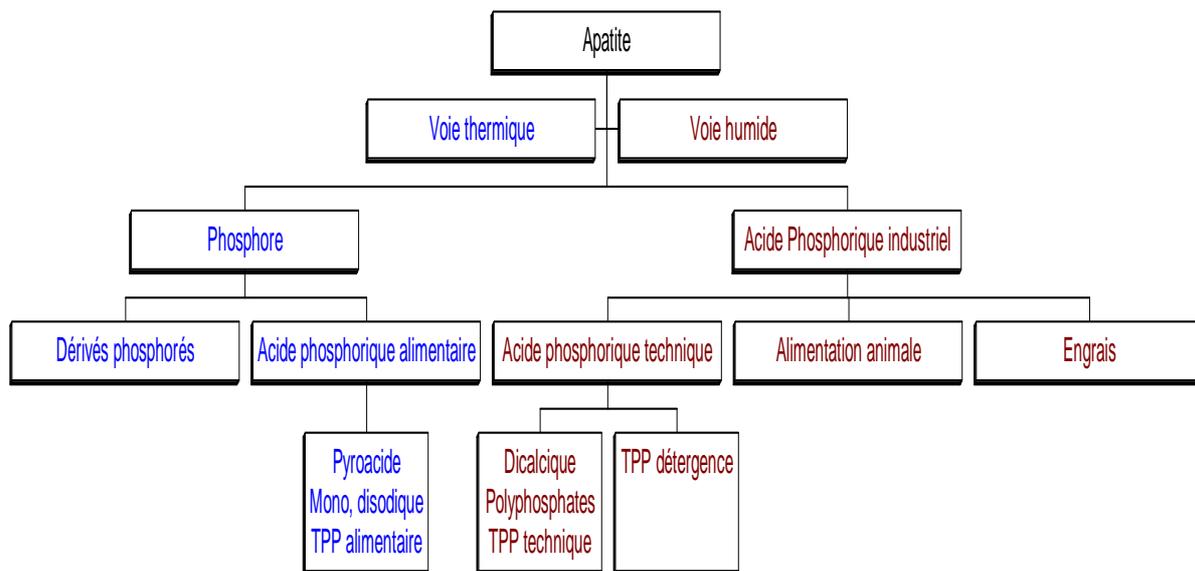


Figure I-1 - Répartition des phosphates industriels (Fitoussi et Helgorsky [1994])

Néanmoins, ils peuvent également être utilisés :

- dans la fabrication de sels phosphatés, de polyphosphates, de savons, de détergents, de produits pharmaceutiques, de ciment dentaire, de boissons gazeuses, de gélatine, d'additifs alimentaires, d'inhibiteurs de corrosion, de cire, d'agents de protection contre le feu, de produits chimiques de traitement des eaux ;
- en tant qu'agents acidifiants et aromatisants ;
- en tant que catalyseurs et réactifs de laboratoire ;

- dans le polissage électrolytique, la lithographie, la photogravure, l'impression et le nettoyage des pièces métalliques ;
- dans le raffinage du sucre, et la désinfection des surfaces dures à l'acide ;
- pour ignifuger des tissus et des bois, réduire l'opacité dans la fabrication du verre, teindre des textiles, ... (figure I-1 et tableau I-8).

	P₂O₅ (10³t)	Pourcentage
Engrais	32000	90
Détergents	1590	4.5
Alimentation animale	1180	3.3
Aliments et boissons	240	0.7
Traitement de surface	230	0.6
Traitement des eaux	90	0.25
Hygiène dentaire	80	0.22
Extincteurs	40	0.11
Autres	110	0.3
Total	35600	100

Tableau I-8 - Principales applications des phosphates industriels (Becker [1989])

5/ Situation au Brésil

5.1/ L'industrie des engrais au Brésil

Au Brésil, l'extraction et l'enrichissement de minerais phosphatés, à l'échelle industrielle, n'a réellement débuté qu'en 1943 à Jacupiranga (São Paulo) sur des minerais résiduels de hautes teneurs en P₂O₅ (entreprise Serrana). Entre 1943 et 1964, ont été ainsi produites environ 500000 tonnes de concentrés phosphatés. Dans les années 1960, avant d'en arriver à l'épuisement total des réserves des minerais de hautes teneurs en P₂O₅, Serrana a décidé de confier au Professeur Abib un programme de recherche technologique basé sur les minerais de basses teneurs en P₂O₅. En 1970, ces travaux ont trouvé une application industrielle (production de 300000t/an de concentrés phosphatés). Au Brésil, de nos jours, le procédé de concentration développé par Abib sert toujours de base au développement technologique, qui garantit la production des concentrés phosphatés à partir des gisements nationaux (De Felipe [1990]).

En 1979, sont implantées les usines de FOSFAGO et de VALEP, de capacités installées respectives de 500000 et 900000 tonnes par an.

"Au Brésil, la décision d'implantation du parc industriel, destiné à la valorisation du phosphate national, se doit principalement aux effets de la crise mondiale du pétrole sur les économies occidentales au début de la décennie 1970. Les attitudes spéculatives des fournisseurs internationaux de roches phosphatées ont obligé le gouvernement fédéral brésilien à proposer un intensif programme d'industrialisation des ressources minérales existantes" (De Felipe [1990]).

La production brésilienne de concentrés phosphatés, qui en 1976 représentait 19% de la consommation effective du pays, a finalement atteint l'autosuffisance en 1985.

En 1993/1994, l'industrie des engrais brésilienne a fait de gros efforts de restructuration, diminué les prix et augmenté la production afin de satisfaire la demande sans cesse croissante.

Ainsi, en 1994, la consommation d'acide phosphorique a été de 9% plus élevée qu'en 1993 (DNPM [1994]). Selon la même source, pour la même année, les exportations de produits intermédiaires se sont chiffrés à plus de 10 millions de dollars, soit trois fois plus que sur la période 1991-1993. Comparativement à 1993, l'industrie des concentrés phosphatés, de l'acide phosphorique et des produits intermédiaires a présenté, en 1994, une croissance de plus de 12%. En 1995, faute d'une politique agricole cohérente, on a observé une diminution de 2%. En 1997, la production mondiale de concentrés phosphatés a avoisiné les 136 millions de tonnes essentiellement réparties sur les Etats-Unis (46.3Mt, 34% de la production mondiale), la Chine (22Mt, 16.2% de la production mondiale), le Maroc (21Mt, 15.4% de la production mondiale) et la Russie (9Mt, 6.6% de la production mondiale). Au cours de cette même année, la production brésilienne (3.1% de la production mondiale) a été de 4.28 millions de tonnes (tableau I-9).

Année	Concentrés (10 ³ t)	Acide phosphorique (10 ³ t P ₂ O ₅)	Produits intermédiaires (10 ³ t P ₂ O ₅)	Offre mondiale (10 ³ t)	Brésil (%)
1990	2968	615	-	166350	1.8
1991	3280	650	-	167530	2
1992	2850	477	854	140025	2
1993	3419	605	1054	131000	2.6
1994	3937	699	1192	129300	3
1995	3888	702	1242	136680	2.1
1996	3823	747	1269	132673	2.9
1997	4275	757	1327	136080	3.1

Tableau I-9 - Production d'engrais phosphatés au Brésil de 1990 à 1997 (DNPM [1998])

Ces dernières années, avec le conséquent développement du secteur de l'agro-alimentaire, le Brésil est redevenu fortement dépendant vis à vis des autres pays producteurs en terme d'importations. Les quantités importées sont chaque année plus importantes (tableau I-10).

Année	Concentrés		Acide phosphorique		Produits intermédiaires	
	(10 ³ t)	(10 ³ \$ US)	(10 ³ t)	(10 ³ \$ US)	(10 ³ t)	(10 ³ \$ US)
1994	563	20720	420	70268	1198	241556
1995	572	26755	398	81102	755	206371
1996	998	35732	360	74687	1210	320998
1997	638	42237	199	75956	2007	337650

Tableau I-10 - Importations d'engrais phosphatés au Brésil de 1994 à 1997 (DNPM [1998])

En 1997, le Brésil a ainsi importé :

- 638000t de concentrés phosphatés provenant majoritairement d'Israël (335000t) mais également du Maroc (118000t), de la Tunisie (67000t) et du Togo (57000t) au prix moyen de 66.20\$ US/t ;
- 199000t d'acide phosphorique du Maroc (78000t), d'Afrique du Sud (70000t) et des Etats-Unis (44000t) au prix moyen de 383\$ US/t ;
- 2007000t de produits intermédiaires pour un coût total de 337.65M\$ US.

Cette situation contribue au non développement de la capacité extractive de l'industrie nationale et à la non implantation de nouveaux projets tels ceux d'Anitápolis (Santa Catarina),

d'Ipanema (São Paulo), de Salitre (Minas Gerais), d'Angico dos Dias (Bahia), d'Itataia (Ceará) ou encore de Maicuru (Pará).

Au mois d'octobre de 1990, Goodson Barbosa de Moura, président d'IBRAFOS⁽⁴⁾, a d'ailleurs tenu le discours d'investiture suivant :

"La libération des aliquotes d'importation a mis en évidence quatre facteurs importants. Le premier est l'augmentation significative des importations ; dont le principal effet, pour le Brésil, se résume à l'impossibilité de réduction des coûts de production de l'acide phosphorique et de la roche phosphatée. Le second est le maintien du prix des matières premières à des niveaux artificiellement bas, ce qui met en évidence la pratique de "dumping". J'en veux pour principal exemple le superphosphate triple, qui a été vendu pour le marché brésilien à un prix inférieur à son coût de production aux Etats-Unis. Le troisième est le niveau préoccupant de production des entreprises nationales (paralysie des unités industrielles). De plus, la réduction des prix appliquée cette année n'a pas amené de bénéfices significatifs à l'agriculture."

5.2/ Caractéristiques chimiques et minéralogiques des minerais brésiliens

Au Brésil, l'altération météorique des carbonatites et des pyroxénites a provoqué l'enrichissement relatif en phosphore, qui pratiquement ne migre pas (se comporte comme un élément d'un certain mode résiduel) tandis que les carbonates et les silicates sont déstabilisés. Ceci ne signifie pas que l'apatite primaire se maintienne intact, puisqu'il peut y avoir solubilisation/cristallisation, principalement dans les niveaux superficiels, qui deviennent plus acides après solubilisation des carbonates. Selon Alcover Neto et Toledo Groke [1989], la recristallisation des phosphates se déroule normalement dans l'ordre suivant :

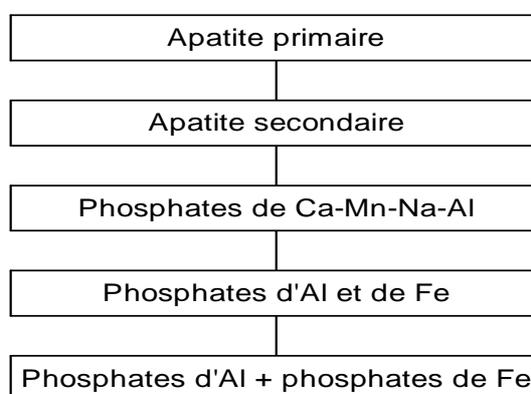


Figure I-2 - Recristallisation des phosphates (Alcover Neto et Toledo Groke [1989])

Ces auteurs, citant des études effectuées par la "British Sulphur Corporation Limited" sur des gisements sédimentaires associés à des calcaires et de situation géochimique similaire à celle des carbonatites, indiquent que le comportement du phosphore dans les gisements brésiliens associés aux carbonatites est le suivant :

- au niveau initial d'altération, les solutions légèrement acides favorisent la dissolution des carbonates, rendant le milieu légèrement alcalin, où l'apatite peu soluble dans ces conditions se maintiendra inaltérée ;
- à des niveaux où les carbonates ont déjà été totalement solubilisés, le milieu est rendu acide et l'apatite est également solubilisée ;

⁽⁴⁾ IBRAFOS : Instituto Brasileiro do Fosfato (Institut Brésilien du Phosphate)

- une partie du phosphore, ainsi mobilisée, est fixée, avec d'autres cations, en des minéraux secondaires comme, par exemple, les phosphates d'aluminium avec Ba, Fe, Sr, terres rares et d'autres éléments ; le restant migrant à des niveaux inférieurs du profil, pouvant former, éventuellement, de l'apatite secondaire en atteignant les niveaux alcalins.

Dans le cycle du phosphore, on doit être attentif au fait que ces minéraux (en particulier, ceux du groupe de la crandallite) présentent des structures favorables à la fixation de Sr, Ba, terres rares, U, Th et V pouvant ainsi contenir des quantités appréciables de ces éléments.

Selon le milieu géologique, les minéralisations apatitiques peuvent être classées :

- d'origine ignée
 1. *filiation basique - ultrabasique - carbonatitique* → Maicuru (Pará) ; Tapira, Araxá et Salitre (Minas Gerais), Catalão I (Goías), Jacupiranga et Fazenda Ipanema (São Paulo), Anitápolis (Santa Catarina) ;
 2. *filiation alcalino-carbonatitique* → Angico dos Dias (Bahia), Juquiá (São Paulo).
- d'origine sédimentaire/métasédimentaire, associée à des séquences carbonatitiques avec ou sans métamorphisme : Patos de Minas (Minas Gerais), Irecê (Bahia), Igarassu et Paulista (Pernambuco), Itataia (Ceará).
- d'origine discutable : phosphates aluminés (Paraíba et Mato Grosso).

Le minéral de minerai prédominant des gisements phosphatés brésiliens est la fluorapatite, bien que la carbonato-fluorapatite et la carbonato-apatite soient également des constituants minéraux significatifs. A Patos de Minas, par exemple, les variétés les plus abondantes sont la carbonato-fluorapatite ou un mélange de fluorapatite et de carbonato-apatite (Marciano Neto et al [1990]). La composition minéralogique des minerais phosphatés d'origine ignée, produits au Brésil, est très variable et complexe, comme on peut le vérifier dans le tableau I-11.

Minéralogie	Araxá	Tapira	Catalão	Jacupiranga
Apatite	30.2	19	25	12
Gorceixite	11.2	-	15	-
Magnétite	9.8	18	15	7
Hématite	-	-	5	-
Goethite	20.4	-	5	-
Illménite	-	-	15	-
Quartz	8.4	5	10	-
Mica	8	20	-	-
Calcite	-	3	-	57
Dolomite	-	-	-	21
Baryte	3	-	-	-
Anatase	-	2	-	-
Perovskite	-	2	-	-
Pyroxène	-	14	-	-
Serpentine	-	1	-	-
Autres	9	7	-	1

Tableau I-11 - Composition minéralogique (exprimée en pourcentage) de minerais phosphatés brésiliens (Albuquerque [1996] et pour Catalão, Lapido Loureiro [1994])

Les concentrés obtenus après enrichissement des minerais brésiliens présentent la composition chimique figurant sur le tableau I-12.

Composé	Brésil (%)	Diverses origines
P ₂ O ₅	35 - 37	24-40
CaO	40 - 53	29-54
Fe ₂ O ₃	0.3 - 2.8	0.1-2.6
Al ₂ O ₃	0.3 - 0.5	0.2-2.8
MgO	0.2 - 1.8	0-2.2
SiO ₂	0.8 - 2.5	0.1-14
F	1.5 - 2.5	1.3-4.1
(REE) ₂ O ₃	1 - 2	-
U ₃ O ₈	26ppm	-

Tableau I-12 - Composition chimique de concentrés phosphatés brésiliens et de diverses origines (Becker [1989], Lapido Loureiro[1994], Albuquerque [1996])

Au Brésil, des recherches approfondies ont été récemment menées sur la composition en éléments mineurs et traces des minerais phosphatés et sur la cristallogénèse des apatites (Pereira [1995], Lenharo [1994], Walter [1991]). Pereira [1995] dévoile notamment, au cours de sa thèse, les résultats d'analyses chimiques effectuées sur 33 échantillons de concentrés d'apatite de 7 complexes carbonatitiques brésiliens (tableau I-13).

Nom	CaO	MnO	SrO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	CO ₂	F	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO
IT-1	50.6	0.02	1.5	0.42	<0.1	37.8	2.9	1.7	3.4	0.74	0.26	<0.05	0.22
IT-2	50.7	0.02	1.4	0.41	0.15	37.5	3.9	1.5	3.3	0.5	0.16	<0.05	0.17
JA-1	55.2	0.02	0.44	0.15	<0.1	40.8	0.18	0.98	1.5	<0.1	0.34	<0.05	0.005
JA-2	54.9	0.02	0.58	0.13	<0.1	40.6	0.17	1.8	1.5	<0.1	0.9	<0.05	0.006
JA-6	54.6	0.02	0.40	0.14	0.1	41.4	0.37	0.74	2	<0.1	0.43	<0.05	0.005
JA-7	54.4	0.02	0.39	0.14	<0.1	41.8	0.33	1.2	1.6	0.1	0.46	<0.05	0.005
JU-1	53.1	0.10	1	0.95	0.83	37.5	0.14	3.7	2.1	0.16	0.22	<0.05	0.3
JU-2	55	0.05	0.59	0.29	0.33	40.4	0.1	1.3	1.9	0.12	0.21	<0.05	0.057
JU-4	53.4	0.16	0.48	0.09	1.7	35.7	0.74	3.8	3.4	0.41	0.23	<0.05	0.093
JU-5	53.5	0.04	0.84	0.13	0.24	42.2	0.30	0.38	2.5	0.37	0.1	<0.05	0.22
TA-1	54.3	0.02	0.88	0.14	0.19	40.7	0.66	1.2	1.5	0.1	0.15	<0.05	0.017
TA-2	53.3	0.03	0.96	0.15	0.22	41.5	1.3	0.67	1.2	0.11	0.15	0.12	0.013
TA-3	55.1	0.02	0.75	0.13	<0.1	38.9	1	2	1.2	<0.1	0.73	0.21	0.007
TA-5	54.8	0.02	1.10	0.11	0.22	39.4	1.2	1.3	1.7	<0.1	0.2	0.15	0.01
TA-7	54.4	0.02	1.10	0.09	0.33	40	1.1	1.2	1.6	0.26	<0.1	<0.05	0.012
AR-1	53.9	0.08	1.10	0.28	0.84	40.1	0.46	0.61	1.9	0.1	0.16	<0.05	0.11
AR-2	53	0.09	1.20	0.36	1.4	39.6	0.18	1	2.6	0.14	0.14	<0.05	0.19
AR-4	52.9	0.06	1.20	0.32	0.79	39.6	1.4	1.2	2.1	<0.1	0.17	0.14	0.076
AR-5	52.2	0.10	0.82	0.18	1.70	37.7	0.96	2.2	3.1	0.17	0.19	0.07	0.39
AR-8	55	0.03	1.10	0.19	0.24	40.6	0.4	0.25	1.9	0.12	<0.1	0.05	0.054
CA-1	54	0.04	1.30	0.16	0.21	42	0.41	0.07	2.1	<0.1	0.13	<0.05	0.018
CA-2	54.1	0.05	1.20	0.09	0.80	40.5	0.1	0.66	2.9	<0.1	0.16	<0.05	0.034
CA-5	54.3	0.06	1.20	0.15	0.18	41	0.7	0.41	1.8	<0.1	0.25	<0.05	0.049
CA-6	52.7	0.09	0.84	0.15	1.60	38	2	1.3	1.9	0.16	0.27	0.4	0.075
CA-9	54.6	0.02	0.75	0.14	0.69	40.2	0.67	0.28	1.8	0.17	0.11	0.22	0.054
CA-10	53.7	0.03	0.73	0.18	0.47	39.6	1.5	0.3	2.2	0.1	0.24	0.38	0.12
CA-11	53.5	0.04	0.95	0.20	0.96	40	0.98	0.5	1.8	0.28	0.13	<0.05	0.084
CA-15	52	0.03	0.91	0.31	1.50	38	1.6	1.3	2.5	0.13	0.37	0.46	0.42
IP-3	54	0.03	0.43	0.19	0.59	41.3	0.72	0.4	1.9	0.23	0.18	<0.05	0.01
IP-4	54.9	0.03	0.40	0.22	0.39	40.9	0.72	0.5	1.9	0.15	0.19	<0.05	0.012
IP-6	54.6	0.05	0.41	0.35	0.33	40.7	0.89	0.7	1.8	0.2	0.24	<0.05	0.018
IP-7	54.2	0.03	0.44	0.33	0.43	40.9	0.92	0.69	1.6	0.25	0.25	<0.05	0.019
IP-10	53.5	0.03	0.35	0.19	1.10	41.9	0.4	0.45	2	0.1	0.22	<0.05	0.004

IT - Itapirapuã (São Paulo), JA - Jacupiranga (São Paulo), JU - Juquiá (São Paulo), TA - Tapira (Minas Gerais), AR - Araxá (Minas Gerais), CA - Catalão (Goias), IP - Ipanema (São Paulo)

Tableau I-13 - Analyses chimiques d'apatites du Brésil (Pereira [1995])

Lenharo [1994] présente la composition des éléments majeurs et des traces (incluant Ce₂O₃ et La₂O₃) de 28 échantillons d'apatites de Catalão (tableaux I-14 et I-15).

Nom	Na ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	FeO	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	F	Cl	Ca/P
23PA	0.293	0.179	41.7	53.4	0.926	0.0317	0.223	0.071	0.154	3.46	0.0505	1.28
25PA	0.169	0.0402	38.9	54.1	0.945	0	0	0.501	0.0915	3.48	0	1.39
28PA	0.323	0.114	38.6	53.2	0.746	0	0.19	0.287	0.193	3.17	0.0025	1.38
29PA	0.167	0.0313	42.4	53.8	0.983	0	0.0748	0.497	0.218	3.14	0	1.27
31PA	0.062	0	40.6	53.8	0.322	0	0.0433	0	0.0138	3.44	0.0229	1.32
34PA	0.118	0.0418	43	53.5	0.756	0	0.143	0.249	0.114	3.32	0.0438	1.24
35PA	0.178	0.0404	42.7	53.5	1.1	0	0.0647	0.247	0.131	3.41	0	1.25
44PA	0.281	0	41.3	53.5	2.35	0	0.117	0.604	0.282	3.16	0.0229	1.25
45PA	0.667	0.0268	37.4	51.7	3.24	0	0.078	1.77	0.635	2.86	0.0614	1.3
46PA	0.327	0.0394	41.5	48.6	1	0	0.0565	0.533	0.278	3.17	0.0635	1.25
47PA	0.306	0.0464	42.7	52.2	0.85	0.0155	0.0508	0.249	0.613	3.29	0.0685	1.24

Tableau I-14 - Analyses chimiques des éléments majeurs et des traces d'apatites du complexe carbonatitique de Catalão (Lenharo [1994])

Nom	Na ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	FeO	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	F	Cl	Ca/P
1PO	0.2	0.111	41.8	53.8	0.814	0	0.015	0.305	0.226	3.28	0	1.28
2PO	0.14	0.013	41.8	54.1	0.961	0	0.039	0.306	0.181	2.33	0	1.29
3PO	0.14	0.076	42.1	54	1.41	0	0.101	0.115	0	3.24	0.035	1.28
4PO	0.197	0.009	42.8	54.7	1.36	0	0.1	0.382	0.181	3.33	0.03	1.28
5PO	0.209	0.122	41.5	54.5	0.939	0	0.019	0.23	0.226	3.19	0.043	1.31
6PO	0.209	0.041	34.5	56.1	0.522	0	0.124	0.268	0.091	4.73	0.017	1.62
7PO	0.046	0.072	34.3	57.3	0.522	0.097	0.202	0.038	0.363	4.32	0.009	1.67
8PO	0	0	35.2	54	0.372	0.021	0.1	0.077	0	4.6	0.017	1.53
10PO	0.034	0.018	32.5	50.7	0.199	0.002	0.171	0.077	0	3.56	0.004	1.56
11PO	0.365	0.094	38.4	50.5	1.58	0	0.156	0.268	0	2.97	0.017	1.31
12PO	0.261	0.001	42.5	54.3	0.004	2.6	0.028	0.076	0	0.612	0	1.28
15PO	0.163	0	41.4	53.5	1.61	0.024	0.07	0.382	0.226	3.65	0	1.29
16PO	0.127	0.068	42.5	54.5	.04	0	0.061	0.115	0	2.55	0.074	1.28
19PO	0.248	0.042	40.1	54	1.81	0	0.101	0.839	0.631	3.73	0.052	1.34
20PO	0.332	0.038	41	53.7	1.41	0.028	0	0.689	0	3.3	0.052	1.31
21PO	0.195	0.076	40.2	55.2	1.9	0	0	0.42	0.406	3.7	0.043	1.37
22PO	0.354	0.077	42.1	52.9	2.4	0	0.092	0.763	0.405	3.65	0	1.25

Tableau I-15 - Analyses chimiques des éléments majeurs et des traces d'apatites du complexe carbonatitique de Catalão I (Lenharo [1994])

Nom	P ₂ O ₅	CaO	Na ₂ O	SrO	BaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Ca/P
1	38.49	50.35	0.86	3.35	0.38	0.12	0.01	0.04	0.19	0.06	1.31
2	38.50	50.26	0.67	4.59	0.46	0.03	0.04	0	0.09	0.02	1.31
3	40.90	51.52	0.91	3.87	0.36	0	0	0	0.12	0	1.26
4	39.86	52.39	0.42	3.57	0.02	0.03	0.17	0.02	0.22	0.07	1.31
5	42.52	51.90	0.25	1.19	0.17	0.02	0.07	0.02	0.34	-	1.22
6	39.74	49.10	0.40	4.16	0.16	0.15	0	0	0.20	-	1.24
7	38.51	49.61	0.58	5.11	0.32	0.18	0.05	0	0.25	0	1.29
8	40.10	52.67	0.26	2.24	0.02	0	0.20	0.02	0.13	0.13	1.31
9	40.48	53.72	0.58	1.17	0.80	0.13	0	0.10	0.13	0	1.33
10	38.15	45.96	1.31	5.15	0.62	0.06	0.24	0	0.22	0.04	1.20
11	37.34	48.26	1.10	3.70	0.87	0.11	0.03	0.05	0.36	-	1.29
12	38.26	48.29	0.76	4.20	0.32	0.08	0.08	0	0.19	-	1.26
13	38.83	49.77	0.40	3.98	0.45	0.09	0.11	0.15	0.23	0.27	1.28
14	39.05	46.88	0.83	7.13	0.81	0.21	0.24	0.03	0.18	0	1.20
15	39.04	48.57	0.54	5.70	0.68	0.02	0.01	0.08	0.23	0.13	1.24
16	36.64	45.97	1.79	6.53	0.88	0.21	0	0	0.17	-	1.25
17	35.72	45.59	1.67	7.07	0.70	0.07	0.50	0	0.40	-	1.28
18	40.13	51.45	0.30	1.11	-	0.07	0.09	0.02	0.04	-	1.28
19	38.39	48.50	0.99	3.77	0.19	0.04	0.18	0.01	0.13	0.07	1.28
20	37.76	49.40	0.89	2.86	0.02	0	0.11	0.03	0.50	0.05	1.31

Tableau I-16 - Composition chimique d'apatites de Juquiá - analyses par microsonde électronique (Walter [1991])

Walter [1991] a, quant à lui, développé une étude sur la cristalochimie d'apatites du complexe carbonatitique de Juquiá (São Paulo) et présenté les résultats d'analyses par microsonde électronique effectuées sur 20 échantillons riches en strontium (teneur maximale en SrO de 7.13%, teneur moyenne de 4.02%) (tableau I-16).

5.3/ Réserves brésiliennes

Selon le Département National de la Production Minérale DNPM [1996], les réserves brésiliennes de roche phosphatée (minerai) sont de 370 millions de tonnes. Elles correspondent à 123.6 millions de tonnes de P₂O₅ contenu réparties sur les états de Minas Gerais (79.2 millions de tonnes), Santa Catarina (15.9 millions de tonnes), Goiás (12.62 millions de tonnes), São Paulo (10.02 millions de tonnes), Pernambuco (4.6 millions de tonnes) et Paraíba (1.24 millions de tonnes).

Ces données n'incluent pas Itataia (13.8 millions de tonnes) et Angico dos Dias (1.9 millions de tonnes). Le phosphore d'Itataia, afin d'être économiquement viable, doit être extrait en tant que co-produit de l'uranium. Le minerai d'Angico dos Dias est d'enrichissement facile et ses réserves sont certainement supérieures à celles mesurées. D'un autre côté, les réserves présentées par la DNPM incluent des minerais, qui sont soit dépourvus de toute technologie permettant leur récupération de manière économique, soit présentent des conditions géologiques (Patos de Minas) ou géographiques (Maicuru) difficiles à surmonter.

Les travaux de Damasceno et al [1988], ayant trait à la définition et à la quantification des recours et des réserves brésiliennes en P₂O₅, sont d'une grande importance car ils permettent de mieux comprendre les données officiellement présentées par la DNPM.

Localité	Ressources (10 ⁶ t P ₂ O ₅)			Réserves (10 ⁶ t P ₂ O ₅)		
	Mesurées	Inférées + Indiquées	Dépourvues de technologie	Contraintes	Disponibles	Récupérables
Catalão I ⁽¹⁾	28.8	-	-	-	21.6	14
Tapira ⁽¹⁾	28	70.5	-	-	21	13.6
Araxá ⁽¹⁾	15	18.9	-	9.2	5.6	3.3
Jacupiranga ⁽¹⁾	10.5	-	-	-	8.0	5.9
Patos de Minas ⁽²⁾	46.8	-	46.8	-	-	-
Itataia ⁽²⁾	13.8	-	-	-	10.3	6.5
Anitápolis ⁽¹⁾	27.2	-	-	-	20.4	13.3
Ipanema ⁽¹⁾	8	-	-	-	-	-
Angico dos Dias ⁽³⁾	1.9	3	-	-	-	-
Lagamar	1.8	-	-	-	1.3	0.8
Olinda ⁽²⁾	2.7	-	-	2.7	-	-
Paulista ⁽²⁾	3.6	-	-	3.6	-	-
Salitre ⁽¹⁾	-	36.3	-	-	-	-
Juquiá	-	1.8	-	1.8	-	-
Maicuru ⁽¹⁾	-	30	-	-	-	-
Trauíra/Pirocaua	-	5.2	5.2	-	-	-
Total	165.7	188.1	52	17.3	88.2	57.4
Total accumulé	-	353.8	405.8	-	-	-

⁽¹⁾ complexe ultrabasique carbonatitique, ⁽²⁾ origine sédimentaire, ⁽³⁾ complexe alcalino-carbonatitique

Tableau I-17 - Ressources et réserves brésiliennes de P₂O₅ (Damasceno et al [1988])

Le tableau I-17 fournit des informations importantes sur les caractéristiques des ressources et réserves brésiliennes :

- les réserves mesurées sont similaires aux réserves inférées + indiquées (respectivement, 165.7Mt et 188.1Mt) ;
- 52 millions de tonnes sont encore dépourvues de toute technologie permettant leur valorisation économique ;
- sur les 405.8 millions de tonnes du total des réserves, seulement 88 millions de tonnes sont disponibles et 57.4 millions récupérables ;
- considérant le rythme de production (1.3Mt P₂O₅) et les paramètres économiques actuels, les réserves brésiliennes récupérables seront épuisées d'ici 45 ans ;
- sur les 16 gisements de roches phosphatées brésiliens connus, seuls 4 sont en production ;
- les gisements sédimentaires marins présentent des contraintes pour la totalité de leurs réserves ;
- il y a une grande concentration de réserves et de production dans la région sud de Goiás/sud-ouest de Minas Gerais (Catalão, Patos de Minas, Salitre, Tapira, Araxá) ;
- les gisements, encore improductifs, présentent une bonne distribution géographique et peuvent être appelés à satisfaire ou renforcer les besoins en fertilisants phosphatés des régions sud (Anitápolis - Santa Catarina), sud-ouest (Salitre - Minas Gerais), nord-est (Angico dos Dias - Bahia) et nord (Maicuru - Pará) évitant ainsi de longs transports.

6/ Conclusion

"Phosphorus is the spark of life and is the structure builder and one of the main elements of plant food (fertilizer). Without phosphorus, life cannot exist" (Barr [1971]).

De la mine (roche phosphatée) aux produits industriels (acide phosphorique et dérivés) et aux champs de culture (engrais), le phosphore suit divers chemins en fonction de la typologie du minerai, de la distribution géographique des gisements (et des centres de consommation), des substances fabriquées, des caractéristiques du parc industriel et de la récupération de sous-produits de haute valeur commerciale (à laquelle s'associe la réduction/l'élimination des agents responsables des impacts environnementaux, à savoir les métaux lourds et les éléments radioactifs).

Dans une économie hautement compétitive, l'ouverture de nouvelles frontières agro-alimentaires et l'impérieuse nécessité d'augmenter le rendement de la production agricole vont certainement favoriser l'implantation de nouveaux complexes minéro-industriels à proximité des aires minières et des grands centres de consommation afin d'éviter les surcoûts pouvant être liés aux transports des produits.

Le cas brésilien pourra être un bon exemple :

- Angico dos Dias, situé à la frontière des états de Bahia et de Piauí (voir chapitre III), est un gisement formé par un minerai de concentration aisée mais de réserves encore mal définies (mais certainement bien supérieures à celles indiquées dans les études initiales menées par Galvani, propriétaire du gisement), qui pourra alimenter en engrais phosphatés l'importante région agricole du rio São Francisco, actuellement en plein essor (on peut citer comme exemple la région de Petrolina) ;
- Itataia, situé à l'intérieur du Ceará, est, outre un important gisement de phosphates de la région Nordeste, la plus grande réserve d'uranium du pays (cet élément pouvant ainsi être obtenu en tant que sous-produit), qui pourra également contribuer au développement agricole d'une région, pour laquelle d'ambitieux plans d'irrigation sont prévus ;

- Anitápolis (Santa Catarina) pourra couvrir toute la région sud du pays en engrais phosphatés ;
- Patos de Minas, le plus grand gisement de roche phosphatée du pays situé dans l'état de Minas Gerais (à 180km de Catalão) mais dépourvu de toute technologie de production économique, représente une alternative pour fournir des engrais phosphatés à l'une des régions les plus développées sur le plan agro-alimentaire.

D'autres gisements comme Maicuru (Pará), plus problématiques en raison de leur localisation géographique, pourront compléter à plus ou moins brève échéance la régionalisation de l'industrie des phosphates brésilienne.

Les minerais phosphatés brésiliens, de par leur complexité chimique et minéralogique, présentent des coûts de production élevés (supérieurs à 35 US\$/t) (De Felipe [1990]) et éprouvent des difficultés à concurrencer les produits importés provenant majoritairement d'Israël (90% du total des importations), d'Afrique du Nord, des Etats-Unis ou encore du Proche Orient. En 1997, le prix moyen du concentré importé a été de 66.22 US \$/t ce qui, compte tenu de la forte dévalorisation de la monnaie nationale, a fortement influencé les coûts des produits agro-alimentaires et la balance commerciale.

Le futur de l'industrie des engrais au Brésil, considérant que ses minerais phosphatés sont essentiellement d'origine ignée et métamorphique (d'enrichissement plus complexe que les minerais phosphatés d'origine sédimentaire, majoritairement utilisés par les producteurs d'engrais), devra prendre en considération diverses prémisses :

- les gisements nationaux présentent une bonne distribution géographique ;
- la roche phosphatée peut être solubilisée à l'intérieur du pays ;
- dans les mêmes conditions géographiques de solubilisation que les roches phosphatées importées, le coût de la roche phosphatée brésilienne peut parfaitement être compétitif (Albuquerque [1996]) ;
- l'augmentation de la production agro-alimentaire au Brésil s'appuie sur l'avancée de ses frontières et l'augmentation de la productivité ; dans les deux cas, les fertilisants phosphatés jouent un rôle éminemment important. L'intériorisation des complexes industriels paraît fondamental vu le contexte actuel d'implantation à proximité des mines et des régions agricoles ;
- des recherches visant à obtenir des produits alternatifs (fertilisants de libération lente, fertilisants liquides, nitrophosphates) plus en adéquation avec les nécessités brésiliennes (parfois tropicales et subtropicales) sont nécessaires ;
- il est nécessaire de définir des formes, des niveaux d'interaction des fertilisants avec le milieu environnemental (afin de répondre aux nouvelles réglementations) et des facteurs favorisant une amélioration de la qualité des produits finis (spécifications plus rigides).

L'industrie des engrais est une industrie qui génère nombre de pollutions. A l'échelle internationale, les préoccupations et les lois environnementales imposent de plus en plus de restrictions tant en terme de qualité des produits finaux que des énormes volumes de rejets nocifs générés lors de la production d'acide phosphorique par voie sulfurique (la seule, à ce jour, suivie au Brésil). Il convient donc d'étudier des voies et des méthodologies alternatives à la traditionnelle voie sulfurique pour opter pour celle qui offre le plus d'avantages économiques, écologiques et techniques. Les voies nitriques ou chlorhydriques, même si les acides chlorhydriques ou nitriques sont d'un coût relativement plus élevé que l'acide sulfurique et d'un maniement relativement plus difficile, peuvent se présenter comme une

alternative intéressante à la traditionnelle voie sulfurique, génératrice de nombreux problèmes écologiques (voir chapitre II).

Il convient, en outre, de souligner que le Brésil ne dispose pas de dépôts économiques de soufre mais regorge, en revanche, d'excédents en acide chlorhydrique (industrie de la soude) inutilisés faute de marché.

CHAPITRE II : Production d'acide phosphorique

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H_3PO_4 , est une importante composante chimique de l'industrie 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). Il est utilisé dans la fabrication des détergents, le traitement de l'eau et comme supplément alimentaire.

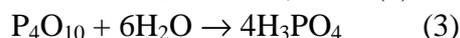
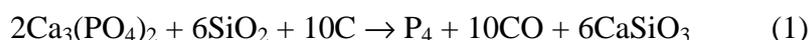
Acide phosphorique est une désignation imprécise, dans le sens où huit acides de phosphore sont connus, parmi lesquels quatre sont phosphoriques : hypophosphorique $H_4P_2O_6$, pyrophosphorique $H_4P_2O_7$, métaphosphorique HPO_3 et orthophosphorique H_3PO_4 . Bien que le terme acide phosphorique soit 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 d'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.

1/ Fabrication industrielle

Deux voies, à savoir la voie humide et la voie thermique, sont envisageables pour produire de l'acide phosphorique à partir de la roche phosphatée. Le procédé voie humide, de loin le plus répandu, sera explicité plus en détail au cours de ce chapitre.

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 $2000^\circ C$. Le phosphore obtenu est oxydé en P_2O_5 puis hydraté en acide.



Dans la réaction (1), on obtient du phosphore blanc P_4 qui est l'une des formes allotropiques du phosphore bien qu'à la température de réaction, la dissociation en P_2 soit déjà effective. On condense les vapeurs de phosphore (refroidissement par eau) et le produit final de la réaction est la molécule P_4 peu stable car les angles de valence du tétraèdre correspondent à des "tensions internes". La réaction (2) s'effectue par combustion à $60^\circ C$ du phosphore blanc liquide, dans un courant d'air sec ($30^\circ C$) en grand excès (30 à 35%), afin d'éviter la formation d'anhydride phosphoreux P_4O_6 . La réaction est fortement exothermique et la température atteint $1300^\circ C$. L'acide "thermique", obtenu lors de la réaction (3), représente de 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]).

Le procédé Prayon suit la chaîne d'opération suivante :

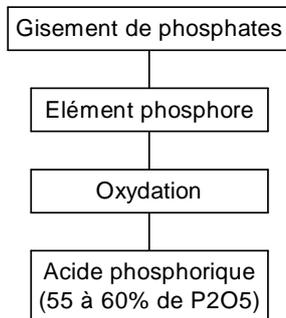


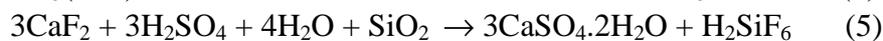
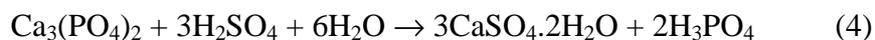
Figure II-1 - Voie thermique pour la production d'acide phosphorique (Habashi [1985])

1.2/ Voie humide

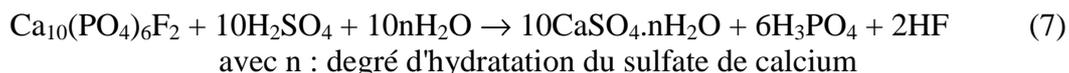
Le phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau, les phosphates naturels doivent être traités pour que les plantes puissent absorber le phosphore contenu. Il est su, depuis longtemps, que l'acide phosphorique résulte de l'attaque des phosphates naturels par un acide fort (en général acide sulfurique, mais acides nitriques ou chlorhydriques 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 ou économiquement impraticable (Weber [1969]). La teneur en acide phosphorique est exprimée en pourcentage de P₂O₅.

1.2.1/ Voie sulfurique

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique H₃PO₄, 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 H₃PO₄ 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 :



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

- n = 0 : formation d'anhydrite CaSO₄ (50-55% P₂O₅ à 120-130°C) ;
- n = 0.5 : formation d'hémihydrate CaSO₄·0.5H₂O (42-45% P₂O₅ à 20-100°C) ;
- n = 2 : formation de dihydrate CaSO₄·2H₂O (30-32% P₂O₅ à 68-78°C).

La réaction de production d'acide phosphorique selon le procédé dihydrate est, par conséquent, la suivante :



Cette réaction, généralement menée à 80°C (procédé Rhône Poulenc-Speichim), conduit outre à l'acide phosphorique H_3PO_4 à la formation de sulfate de calcium dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (principale composante du phosphogypse) et d'acide fluorhydrique HF.

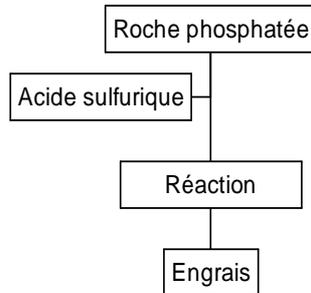
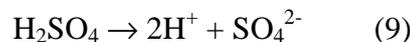


Figure II-2 - Schéma conceptuel simplifié de la voie sulfurique (Habashi [1985])

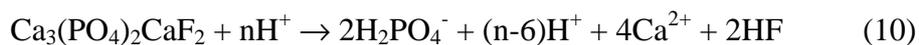
Les autres éléments, présents initialement dans le minerai, passent en solution à l'état de sels et précipitent partiellement avec le sulfate de calcium, dont le degré d'hydratation dépend de la concentration en acide utilisée et de la température (Witkamp et Van Rosmalen [1986]). Ce dernier peut augmenter durant le transport et le stockage (Rutherford [1994]).

La réaction (8) est une simplification de ce qui, réellement, se déroule dans le réacteur. Elle peut être sous-divisée en trois réactions parallèles et simultanées :

1. ionisation instantanée de l'acide sulfurique dès dispersion dans le réacteur ;



2. attaque des particules de roche phosphatée par les ions H^+ , dispersés dans le mélange réactionnel ;



3. cristallisation consécutive après réaction des ions Ca^{2+} avec les ions SO_4^{2-} ;



- *Procédé dihydrate (DH) (figures II-4 et II-5)* : conduit à un acide avec une teneur en P_2O_5 pouvant varier de 28 à 32%. La concentration ultérieure fournit des acides titrant entre 46 et 54% en P_2O_5 . Comparativement aux autres procédés précédemment décrits, les avantages liés à ce procédé sont multiples :

1. dépenses de capitaux et coûts de production et de maintenance moins élevés ;
2. possibilité d'utilisation de roches humides sans aucune limitation qualitative ;
3. meilleure capacité de traitement de diverses roches phosphatées ;
4. production de plus d'acide mais phosphogypse obtenu assez impur (composés fluorés : de 1.5 à 2.5% et composés phosphatés à hauteur de 0.8%).

La production d'acide phosphorique par le biais de ce procédé comprend six étapes successives : broyage du phosphate, attaque sulfurique, filtration du gypse, concentration de l'acide, récupération de H_2SiF_6 et purification.

- **Matières premières** : les phosphates utilisés sont issus des gisements de carbonato-fluorapatites, de chloroapatites ou encore d'hydroxyapatites. L'acide sulfurique provient du procédé de contact et a une concentration massique comprise entre 70 et 98%.
- **Attaque du phosphate par de l'acide sulfurique concentré** : l'attaque du phosphate a lieu à pression atmosphérique dans une cuve non compartimentée équipée d'un agitateur central unique et refroidie par air. On y introduit le phosphate brut (broyé sec ou en pulpe, granulométrie de l'ordre de $200\mu\text{m}$), l'acide sulfurique concentré et l'acide orthophosphorique recyclé issu du lavage du gâteau de gypse formé. L'air assure simultanément le refroidissement du milieu réactionnel et l'entraînement des composés fluorés formés.

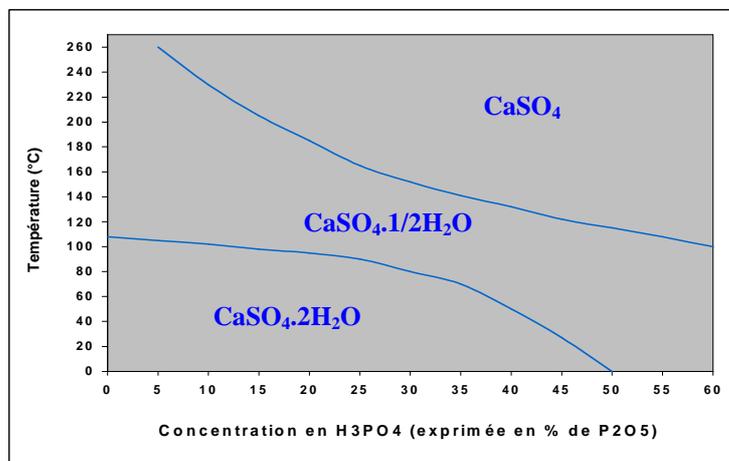


Figure II-3 - Diagramme de Nordengren (Lieto [1998])

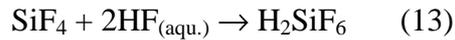
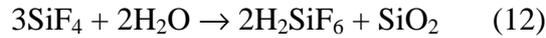
La température de travail est de 80°C , ce qui correspond à un procédé conduisant à la fabrication d'un acide de teneur comprise entre 28 et 32% en P_2O_5 et à la formation de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Si la température de la cuve augmentait, on aurait alors formation de l'hémihydrate (figure II-3).

La technologie utilisée doit être performante afin d'assurer :

- un rendement optimal en évitant toute perte pouvant se produire soit lors de la précipitation de gypse à la surface des grains de phosphate dont l'attaque est alors stoppée (cas lorsque la concentration en acide sulfurique est trop élevée), soit lors de la syncristallisation entre le gypse et le phosphate dicalcique (cas lorsque la concentration en acide phosphorique est trop faible) ;
- la fonction de remise en suspension de la masse de gypse après un arrêt prolongé ;
- la fonction de refroidissement (constante de la température) et le traitement du courant gazeux sortant de la cuve pour éliminer le fluor avant rejet vers l'atmosphère ;
- la bonne dispersion de l'acide sulfurique afin d'éviter tout surplus de concentration ;
- la dispersion des mousses provoquées par le dégagement de dioxyde de carbone CO_2 .
- **Filtration** : opération essentielle dans le procédé, la quantité de solide à extraire étant très importante (de 4 à 5 t/t de P_2O_5 produite). La rétention de liquide dans le gâteau de gypse est considérable (de 25 à 35% en masse), ce qui implique un lavage méthodique. D'autre part, l'augmentation constante des capacités de production des unités a nécessité

l'installation de filtres sous vide à table circulaire horizontale possédant des surfaces de filtration très importantes.

- **Concentration** : afin de passer d'une gamme de 28-32% à une gamme de 40-54%, il est nécessaire de concentrer l'acide par une technique usuelle d'évaporation sous pression réduite. Au cours de cette concentration, les composés fluorés dégagés avec la vapeur d'eau (essentiellement SiF_4 et HF) peuvent être récupérés sous forme d' H_2SiF_6 .



- **Décoloration, purification** : l'acide obtenu par voie humide est beaucoup moins pur que l'acide "thermique". Il peut contenir des impuretés organiques et surtout minérales avec présence d'éléments tels que le fer, le vanadium, le cuivre, le manganèse, l'aluminium, le plomb ou encore le chrome. On procède donc, si nécessaire, à des opérations de purification pouvant aller d'une simple décoloration-clarification à des opérations plus complexes de précipitation de certaines impuretés (tel l'arsenic sous forme de sulfure) ou d'extraction liquide-liquide en utilisant, par exemple, un solvant tel le tri(n-butyl)phosphate TBP qui extrait l'acide phosphorique sous forme moléculaire préférentiellement aux impuretés de type cationique, voire même anionique.

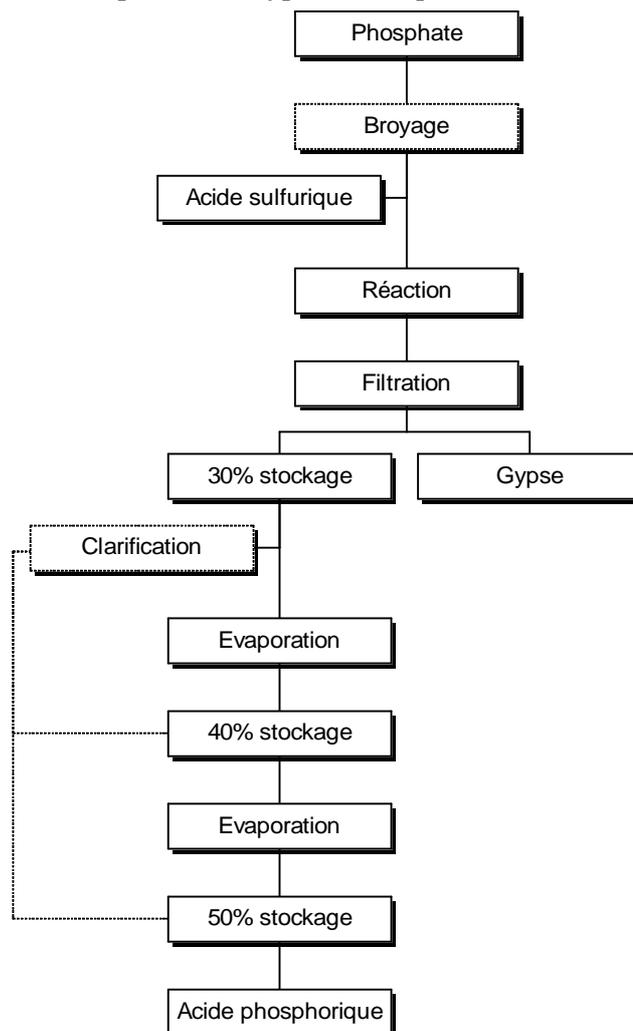


Figure II-4 - Schéma de principe du procédé dihydrate (source : Becker [1989])

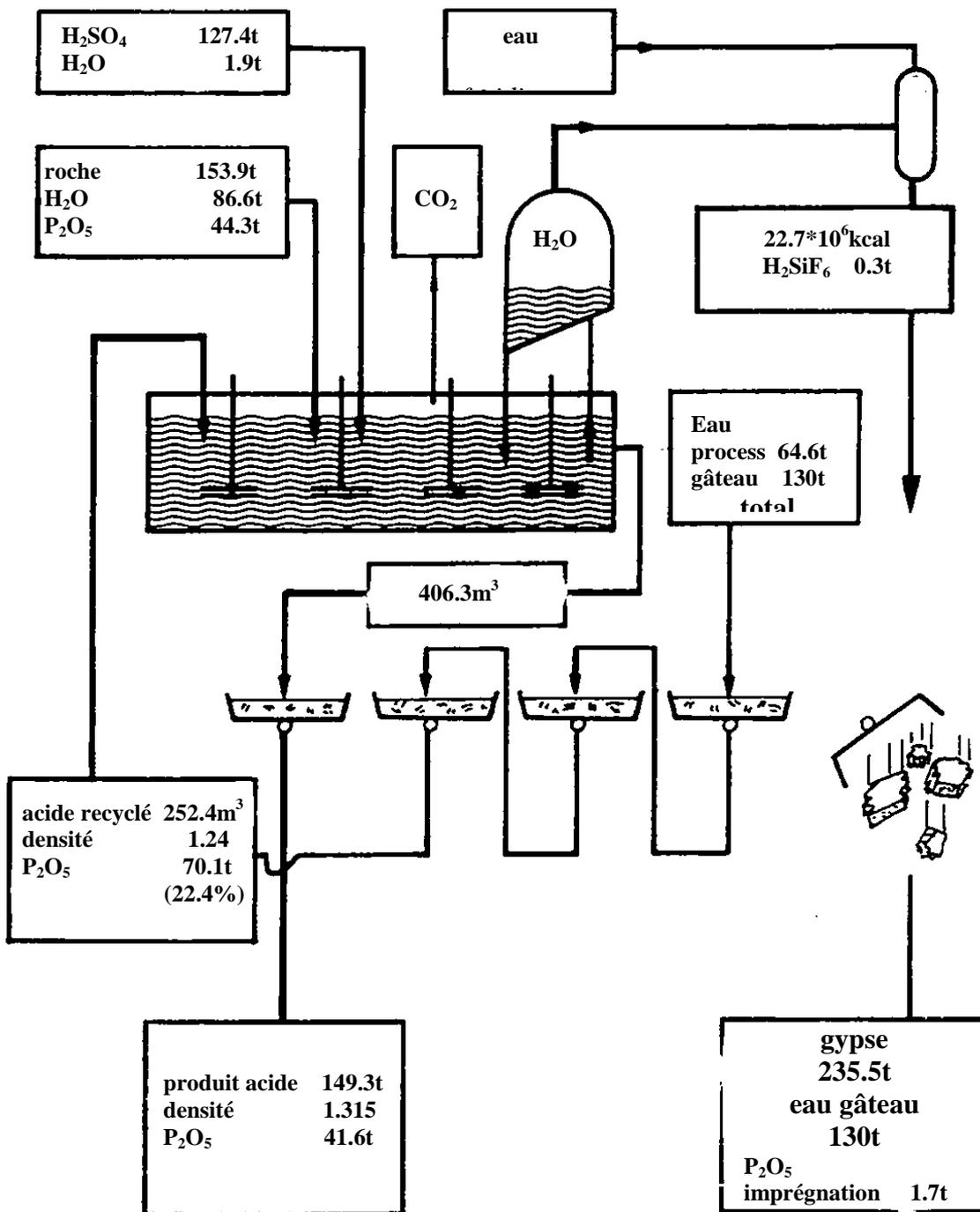


Figure II-5 - Bilan matière d'une unité de production d'acide phosphorique (capacité de production : 1000t de P_2O_5 par jour) selon le procédé dihydrate - matière première : P_2O_5 (28.8%), SO_3 (3.8%), CaO (49.7%), SiO_2 (3.3%), CO_2 (6.5%), F (3.6%), Al_2O_3 (0.6%), Fe_2O_3 (0.5%), MgO (0.6%), Na_2O (1%) (source : Becker [1989])

- *Procédé hémihydrate (HH) (figure II-6)* : relativement répandu en Europe, au Japon et en Afrique ; le procédé hémihydrate reste difficile à maîtriser car la forme hémihydratée du sulfate de calcium a tendance à se réhydrater. Le phénomène de la prise du plâtre rend son exploitation plus difficile. L'acide obtenu est constitué à plus de 40% de P_2O_5 . Le taux d'impuretés du phosphogypse reste assez conséquent.

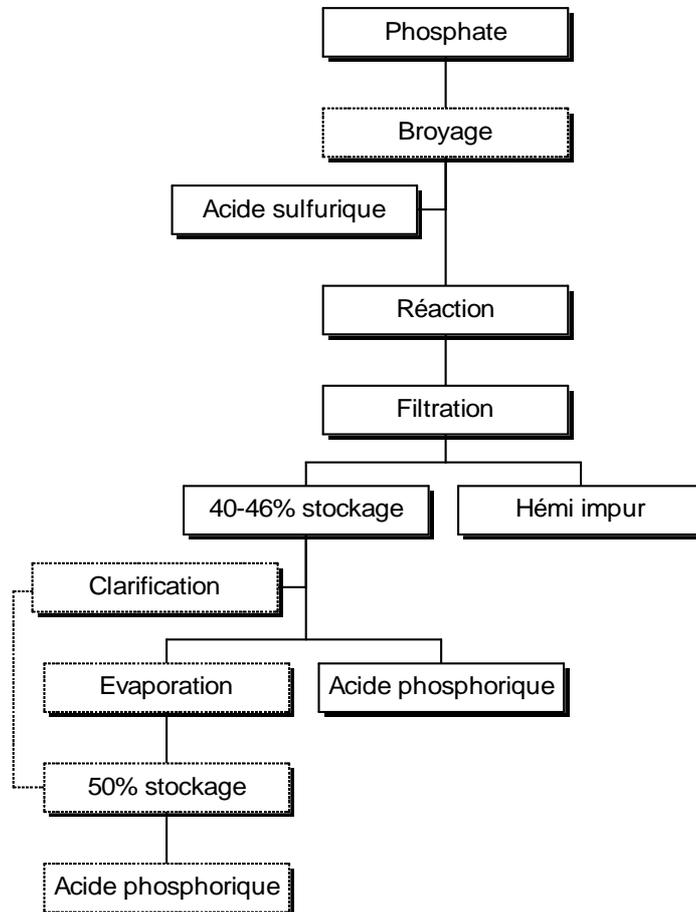
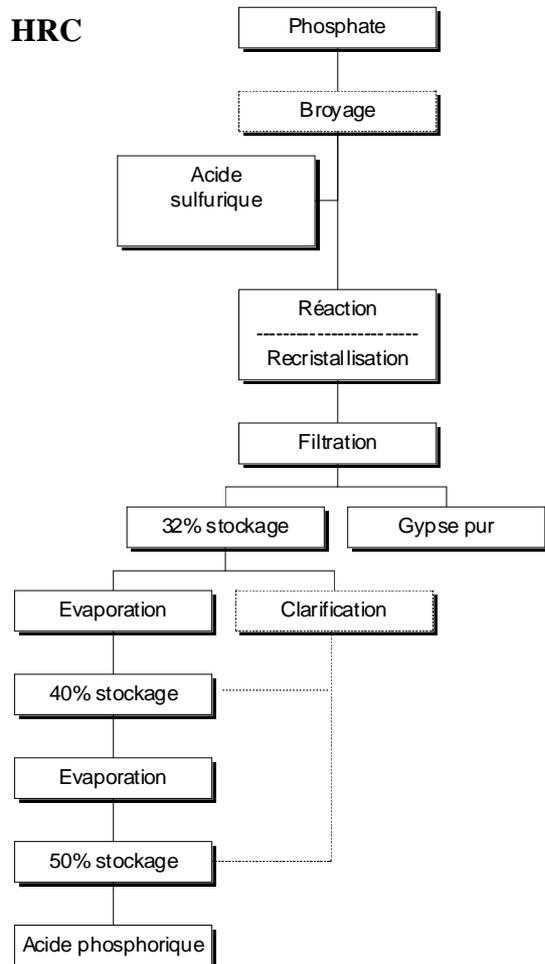
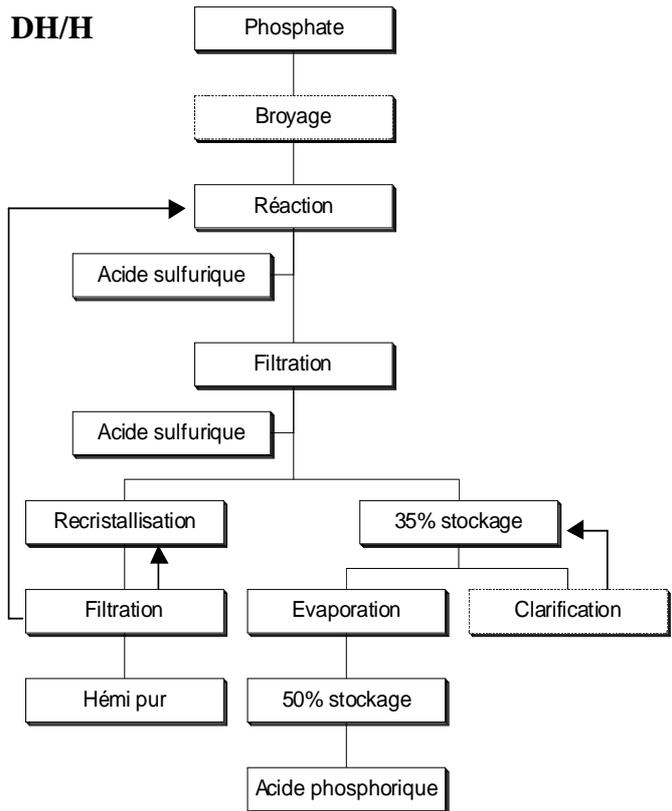
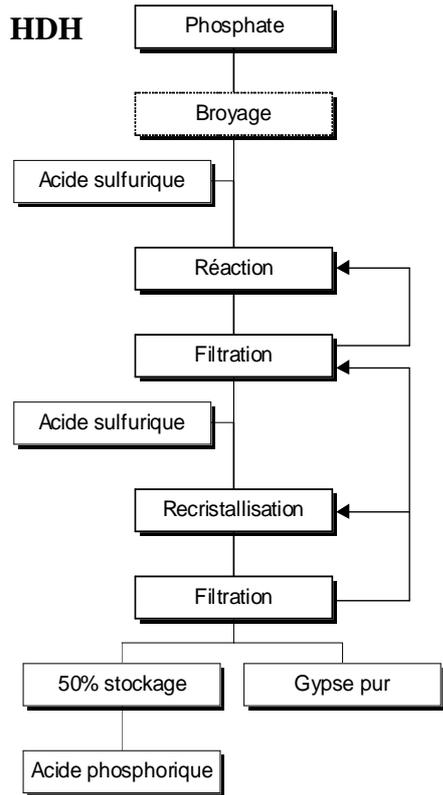


Figure II-6 - Schéma de principe du procédé hémihydrate (source : Becker [1989])

Procédés de recristallisation

- *procédé héli-dihydrate (HDH) (figure II-7)* : permet après double cristallisation et double filtration d'obtenir un acide concentré tout en éliminant le solide formé sous forme de dihydrate. Le gâteau de phosphogypse obtenu est alors relativement "propre".
- *procédé de recristallisation hémihydrate (HRC) (figure II-8)* : diffère peu du procédé dihydrate. On se place dans des conditions hémihydrates, les réacteurs opérant sous ces conditions conduisant à la réhydratation des hémihydrates en dihydrates. L'acide n'est pas plus concentré que celui obtenu avec le procédé dihydrate mais le phosphogypse obtenu est plus pur.
- *procédé dihémihydrate (DH/HH) (figure II-9)* : consiste en une digestion sous conditions dihydrates et en une recristallisation sous conditions hémihydrates. Le phosphogypse produit peut être directement utilisable comme retardateur dans le ciment ou comme matière première après addition de chaux et réhydratation naturelle.



Figures II-7, II-8 et II-9 - Schémas de principe des procédés de recrystallisation HDH, HRC et DH/HH (source : Becker [1989])

Produits obtenus

Les solutions d' H_2SiF_6 obtenues (de 15 à 20%) constituent des matières premières éventuelles pour la fabrication de composés tels AlF_3 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 ou encore K_2SiF_6 .

D'après l'équation bilan (7), on constate que l'on obtient essentiellement deux phases principales : l'une liquide (solution de H_3PO_4) et l'autre solide (phosphogypse). L'acide phosphorique ainsi produit présente des concentrations pouvant aller de 28 à 54% en P_2O_5 (de 38 à 75% en H_3PO_4). Le phosphogypse (sulfate de calcium) est considéré comme un effluent difficilement transportable. Une fois cristallisé, le gypse est séparé de la phase liquide par filtration (exemple : filtre UGECO de Rhône-Poulenc), lavé puis finalement placé dans une aire de mise au rebut ; l'eau acide de lavage étant préalablement neutralisée avant d'être rejetée dans la nature.

Le phosphogypse se présente alors généralement sous la forme d'un sable très fin, humide et de couleur jaunâtre. Sa morphologie cristalline dépend de nombreux facteurs qui sont essentiellement la surface spécifique, les impuretés du minéral ainsi que les conditions d'attaque. On peut toutefois distinguer quatre formes cristallines aux propriétés distinctes : cristaux aciculaires, tabulaires, compacts et en agrégats polycristallins (figure II-10). Pour une tonne d'acide phosphorique, 5 tonnes de phosphogypse sont approximativement produites. Les caractéristiques chimiques et minéralogiques du phosphogypse dépendent de la nature du minerai phosphaté, du procédé voie humide utilisé, de l'âge de la pile de stockage, des contaminants éventuels du phosphogypse et de l'efficacité du site de production. Sa teneur en P_2O_5 est généralement inférieure à 1%.

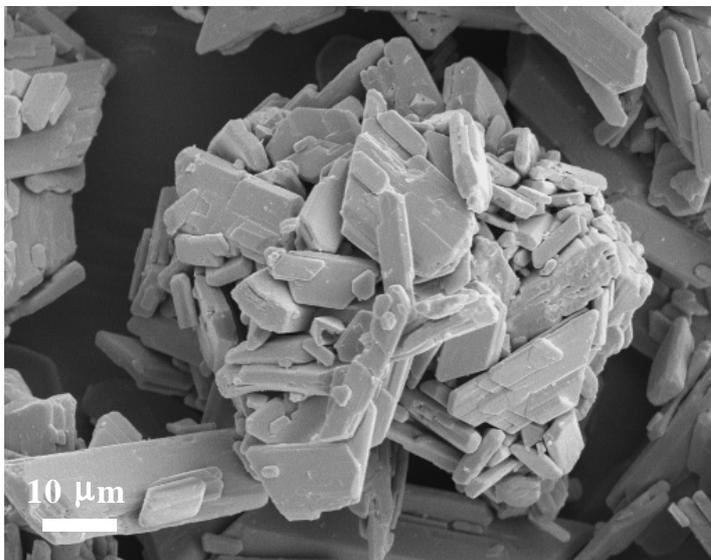
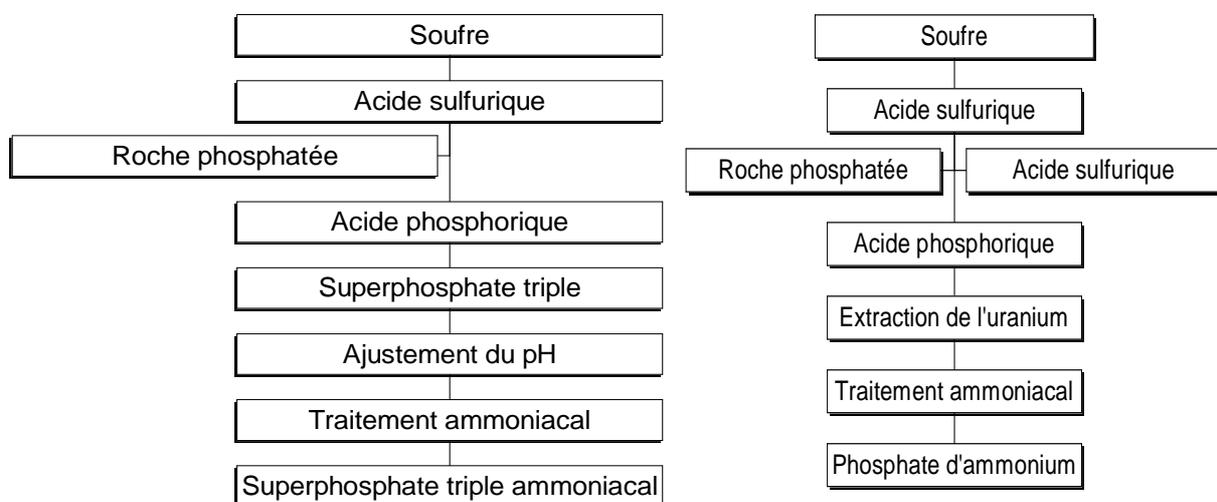


Figure II-10 - Photographie
MEB d'agglomérats
polycristallins d'un phosphogypse
(Bourgier [2003])

L'acide fluorhydrique, formé durant le procédé, réagit avec les impuretés siliceuses non dissoutes pour produire du tétrafluorure de silicium SiF_4 , qui hydrolysé conduit à l'acide fluosilicique H_2SiF_6 . Aux hautes températures du procédé, une décomposition en produits gazeux HF et SiF_4 reste possible (Rutherford [1994]).

Cette technologie de traitement de la roche phosphatée (techniquement la plus simple) est de loin la plus répandue (pour des raisons essentiellement économiques). Elle présente pourtant de nombreux inconvénients :

- formation d'énormes quantités de rejets : 250 millions de tonnes annuelles de gypse impur radioactif produites ;
- marché réduit pour le phosphogypse principalement dû à sa radioactivité ;
- drainage acide provenant du phosphogypse rejeté ;
- quasi impossibilité de récupération de sous-produits de haute valeur commerciale tels les terres rares, qui se figent quasiment en totalité dans le phosphogypse (seule la récupération de l'uranium reste possible, ce pourvu que la méthode dihydrate soit suivie) ;
- nécessité après lavage de longues périodes de stockage pour que les rejets (boues) soient déshydratés (lorsque le minerai est argileux), ce qui implique de grandes aires de mise au rebut et de grandes quantités d'eau à recycler ;
- existence de fortes restrictions environnementales (lois protégeant l'environnement), qui contraignent les industriels concernés à réhabiliter les vastes aires occupées par le matériel rejeté.



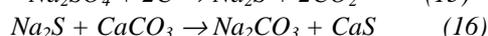
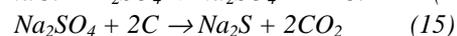
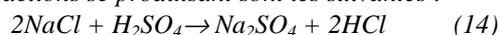
Figures II-11 et II-12 - Voie sulfurique pour la production d'engrais phosphatés (Habashi [1985])

1.2.2/ Voie chlorhydrique

Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz dans les conditions normales de température et de pression. Ses solutions aqueuses sont désignées par acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique a été découvert au XV^{ème} siècle par Basilius Valentinius mais n'a commencé à être produit industriellement qu'à partir de l'interdiction prononcée de libération d'acide chlorhydrique, résultant du procédé Leblanc, dans l'atmosphère. L'idée d'utiliser l'acide chlorhydrique pour la décomposition des minerais phosphatés a été suggérée par Liebig en 1865, puis plus tard par d'autres chimistes tels Horsford, Koefoed ou encore Newberry et Barrett (Waggaman [1969]).

Procédé Leblanc : production de carbonate de sodium, matière première nécessaire à la production de soude caustique, datant de 1773. Les réactions se produisant sont les suivantes :



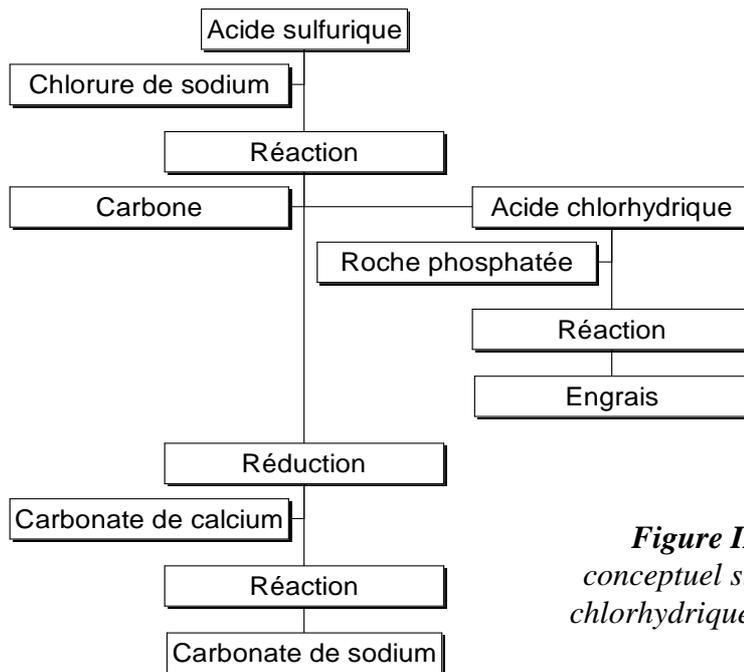


Figure II-13 - Schéma conceptuel simplifié de la voie chlorhydrique (Habashi [1985])

La décomposition de concentrés phosphatés, par de l'acide chlorhydrique HCl, peut être schématisée par les réactions (17) ou (18) suivantes selon les quantités en acide utilisées :

- mélange de phosphate monocalcique et de chlorure de sodium

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCl}_2 \quad (17)$$
- mélange d'acide phosphorique et de chlorure de calcium

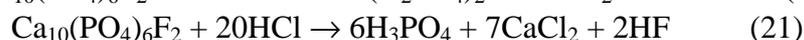
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 \quad (18)$$

Après évaporation de la solution obtenue lors de la réaction (17), on obtient un produit dense et visqueux, inapte à être utilisé comme engrais, essentiellement en raison des propriétés hygroscopiques du chlorure de calcium contenu. La séparation du chlorure de calcium reste possible en traitant la solution par de la chaux CaO. On obtient alors, selon la réaction (19), un précipité de phosphate dicalcique, qui doit être lavé puis filtré.



Le P₂O₅ contenu dans le phosphate dicalcique, bien que considéré "disponible", n'est pas soluble dans l'eau et doit être acidifié pour pouvoir être utilisé en tant qu'engrais. La nécessité de ces processus et le prix de l'acide chlorhydrique peuvent rendre ce procédé moins compétitif en comparaison avec la voie sulfurique classique.

La voie chlorhydrique, pour la production industrielle d'acide phosphorique, comprend trois étapes (dissolution de la roche phosphatée, extraction liquide-liquide : extraction, purification et lavage, concentration de l'acide) et peut être schématisée par les réactions (20) et (21) suivantes :



L'acide chlorhydrique a toujours été dirigé vers une autre industrie (textile, plastique, ...) que celle des phosphates. C'est pourquoi, selon Habashi [1985], son utilisation dans l'acidification des concentrés phosphatés n'a jamais été sérieusement considérée.

1.2.3/ Voie nitrique

Durant plusieurs années, la principale matière première nécessaire à la production de l'acide nitrique fût le salpêtre NaNO_3 du Chili.



A l'époque, l'acide nitrique ainsi produit avait un marché plus intéressant que le secteur des engrais phosphatés, à savoir la fabrication d'explosifs (Habashi [1985]). Actuellement, l'acide nitrique est essentiellement obtenu par oxydation à l'air de l'ammoniac.

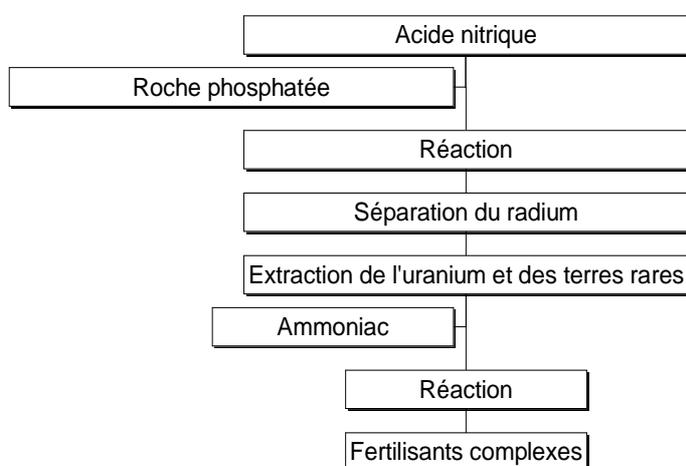
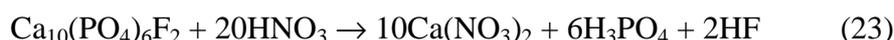


Figure II-14 - Schéma conceptuel simplifié de la voie nitrique (Habashi [1985])

L'idée d'utiliser HNO_3 dans l'acidification des concentrés phosphatés n'est pas nouvelle. La production commerciale d'engrais, obtenus après attaque nitrique de roches phosphatées, a débuté dès 1930. A ce jour, il n'existe pas moins de 80 implantations industrielles (capacité installée de 4Mt de P_2O_5) ayant recours au procédé nitrique dans l'acidification des concentrés phosphatés. Le regain d'intérêt pour l'acide nitrique, tout comme pour l'acide chlorhydrique, ne réside pas seulement dans la possibilité de conservation des ressources naturelles en soufre mais, aussi et surtout, dans le fait de s'affranchir des nuisances écologiques causées par le phosphogypse radioactif lors du traitement sulfurique des roches phosphatées.

La voie nitrique, pour la production industrielle d'engrais phosphatés, peut être schématisée par la réaction (23) ci-dessous :



Le lixiviat (solution résultante) peut ensuite être traité de différentes façons (voir figure II-15, qui fait état du procédé nitrique développé par Norsk Hydro (premier producteur mondial d'engrais situé en Norvège)). Il contient la majeure partie de l'uranium, des lanthanides et du radium (initialement présents dans la roche phosphatée) et peut être traité de manière à récupérer les deux premiers cités et éliminer le radium, comme on a pu le constater sur la figure II-6. Ainsi, en Finlande, les terres rares ont été récupérées, commercialement, après attaque nitrique de roches phosphatées par l'industriel Kemira Oy de 1965 à 1972.

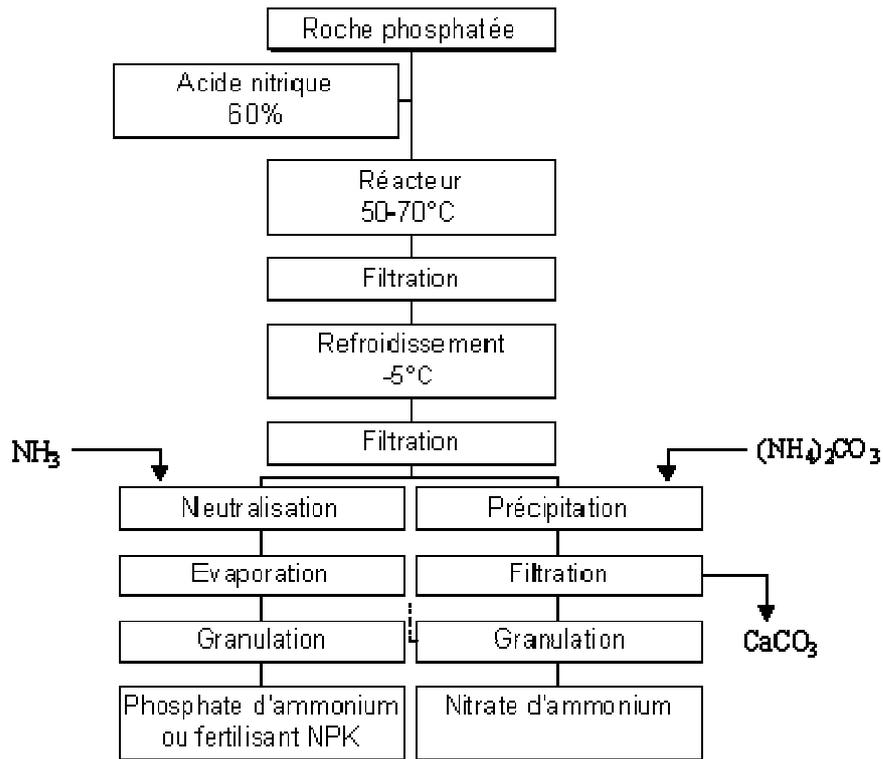


Figure II-15 - Procédé Norsk Hydro de production d'engrais phosphatés suivant la voie nitrique (Habashi [1985])

La production de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, utilisé dans le nord de l'Europe sur des sols acides et froids en tant qu'engrais de démarrage, reste difficile essentiellement en raison de sa nature hygroscopique. C'est pourquoi, il est préférable de procéder à son traitement (figure II-15) :

a/ une partie du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est cristallisée et séparée de la solution par simple refroidissement, la solution résultante étant traitée par l'ammoniac NH_3 selon la réaction (24) ci-dessous :



b/ du sulfate d'ammonium est additionné à la solution pour transformer tout ou partie du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en nitrate d'ammonium et en gypse selon la réaction (25) ci-dessous :



Ce procédé est particulièrement approprié lorsque des stocks de sulfate d'ammonium sont disponibles en tant que rejets d'un autre procédé. Quelquefois, on fait réagir le gypse, obtenu au cours de ce processus, avec du carbonate d'ammonium en vue de régénérer du sulfate d'ammonium selon la réaction (26) suivante :



2/ Effets de la concentration en acide (HCl ou HNO₃) au cours de la lixiviation *in situ*

Concentration de minerai

La technologie couramment employée pour l'exploitation des gisements miniers est "l'open cast mining" (exploitation à ciel ouvert) ou "l'underground mining" (exploitation souterraine). L'exploitation minière à ciel ouvert (figure II-16) consiste à enlever la surcharge recouvrant le lit de phosphates pour découvrir le minerai par le biais de méthodes hydrauliques ou mécaniques. La viabilité économique de cette méthode dépend essentiellement de l'épaisseur de la couche de surcharge et du lit de minerai, ainsi que du rendement de récupération du P₂O₅ contenu dans le lit de minerai exploité.

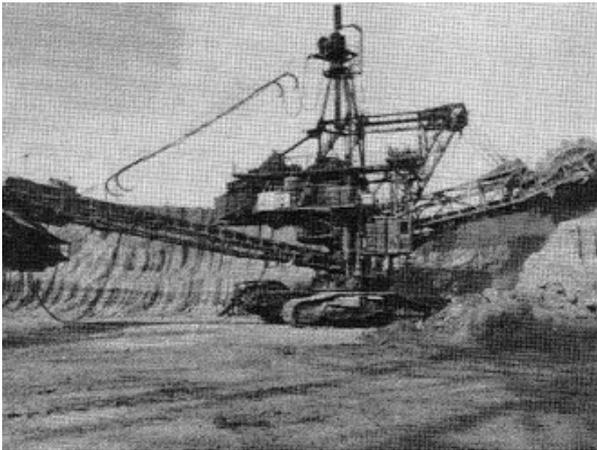


Figure II-16 - Enlèvement de la surcharge par des moyens mécaniques dans une mine au Togo (source : Compagnie Togolaise des phosphates)

Lorsque la couche de surcharge est d'une épaisseur trop importante, il est nécessaire d'opter pour l'exploitation souterraine comme cela est actuellement le cas en Tunisie (figure II-17), en Jordanie, en Egypte mais également en Russie pour le traitement des roches phosphatées d'origine ignée de la péninsule de Kola.

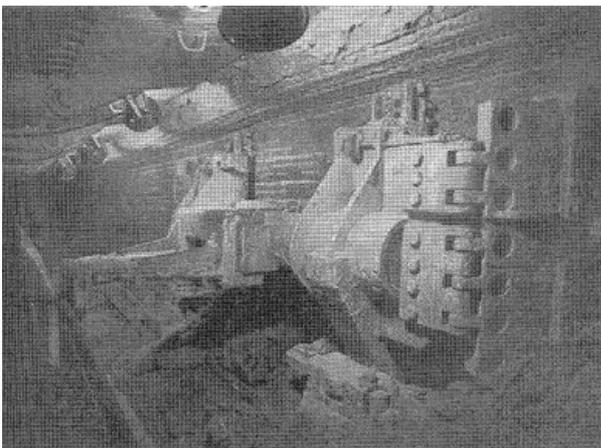


Figure II-17 - Photographie d'une exploitation minière souterraine en Tunisie (source : Compagnie des Phosphates de Gafsa, Tunisie)

La concentration des minerais phosphatés fait généralement appel à de nombreuses et diverses techniques. Dans les cas les plus favorables, pour atteindre des degrés commerciaux de l'ordre d'une trentaine de pourcents en P₂O₅, la séparation des particules les plus fines s'avère généralement suffisante. Dans la plupart des cas, la qualité du minerai doit être améliorée par l'élimination de quelques impuretés. Pour les minerais phosphatés d'origine sédimentaire, la technique la plus commune d'enrichissement du minerai consiste en un concassage du minerai suivi d'une séparation des particules les plus fines, d'une classification pneumatique de la taille des particules, d'un lavage et d'une classification par hydrocyclones. Ces techniques sont

basées essentiellement sur la taille des particules. Les minerais phosphatés ont généralement des tailles de particules comprises entre 60-80 μ m et 1000-1400 μ m (Becker [1989]).

La flottation, une autre technique de concentration, peut également être appliquée aux minerais phosphatés. Elle est généralement utilisée lorsque la silice doit être éliminée du minerai. La plupart des roches phosphatées d'origine ignée sont concentrées par le biais de cette technique. La calcite CaCO₃, sous-produit très fréquent des minerais phosphatés, est difficilement séparable par flottation.

Des essais de lixiviation sulfurique menés sur des minerais phosphatés (Fitoussi et Helgorsky [1982]) ont montré que la précipitation du gypse entraîne des composés organiques, une large fraction restant dans la solution d'acide phosphorique. Ces matières organiques doivent être en majeure partie éliminées avant toute opération d'extraction, certains minerais tels ceux de Floride conduisant à des solutions particulièrement riches en matières organiques ("acides noirs").

Les matières organiques de la solution d'acide phosphorique ont la propriété de perturber la séparation des phases organiques et aqueuses (formation d'émulsions stables) lors du processus d'extraction liquide-liquide (sur lequel nous reviendrons ultérieurement) et communiquent en outre à l'acide purifié une coloration jaune. Plusieurs techniques permettant d'y remédier ont été décrites : floculation, oxydation, polymérisation in situ, décoloration sur charbon actif, calcination. La calcination (quelquefois utilisée pour détruire la calcite), bien que d'un coût énergétique assez élevé, est l'une des méthodes les plus utilisées (réduction de la matière organique à 1% avant oxydation après séparation par flottation, concassage et chauffage à 910°C, Norris [1969]).

Pour obtenir une tonne de produit commercial (concentré), 4.27 tonnes de produits surjacents doivent être enlevées pour exposer 3.36t de minerai traité par des moyens mécaniques et physiques (1.4 tonnes de déchets et 0.95 tonnes de boues (argiles) engendrées par cette technique).

Cette technique présente donc de nombreux problèmes :

- manipulation d'énormes quantités de matériaux sur de longues distances ;
- nécessité de stockage en bassin pendant de longues périodes pour que les rejets (boues) soient déshydratés, ce qui implique de vastes aires de mise au rebut et de grandes quantités d'eau recyclées ;
- lois de protection de l'environnement → réhabilitation des vastes étendues occupées par les rejets (reforestation).

Travaux de Habashi et Awadalla

Au début des années 80 ; Habashi et Awadalla, de l'Université de Laval (Québec), ont mené des recherches concernant la lixiviation de minerais phosphatés d'origine sédimentaire en utilisant des acides chlorhydriques et nitriques dilués (Habashi et Awadalla [1988]). Cette étude a montré qu'il y a de fortes probabilités de procéder à la lixiviation *in situ* (solution mining) de roches phosphatées, lorsqu'elles sont limitées à la base par des couches argileuses imperméables.

Cette technique, similaire à celle utilisée pour extraire le soufre du sous-sol (procédé Frasch), consiste en une injection directe de l'agent lixiviant sur le minerai. La solution contenant les minéraux solubilisés est alors pompée et récupérée à la surface.

Pour les essais expérimentaux, 100g d'échantillon (origine Floride : 40% d'apatite et 60% de gangue insoluble, essentiellement de l'argile et du quartz) ont été placés dans des colonnes de 90cm de long et de 3.6cm de diamètre (volume = 71ml). Des quantités d'acide (de diverses concentrations) équivalentes au volume occupé par le minerai dans la colonne, ont progressivement été additionnées jusqu'à un maximum de $18 \times 71.2 \text{ cm}^3$ dans le cas de l'acide chlorhydrique HCl et de $10 \times 71.2 \text{ cm}^3$ dans le cas de l'acide nitrique HNO_3 .

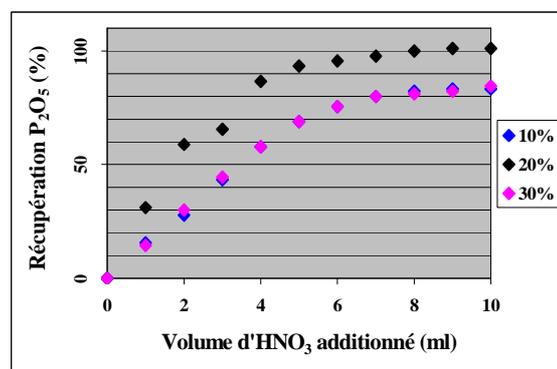
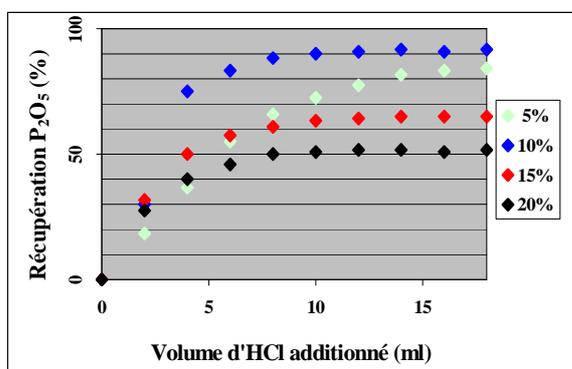
Les temps de percolation pour chaque unité de volume d'acide ont été notés et les lixiviats analysés pour P_2O_5 , Ca, Mg, Fe, Al et F. Le fluor a été déterminé par précipitation sous la forme de Na_2SiF_6 . L'acide sulfurique n'a pas été utilisé car la formation de gypse propre au traitement sulfurique risquerait de bloquer le passage de l'acide. Les valeurs des rapports $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ca}$ et les teneurs des différents constituants du minerai après solubilisation (chlorhydrique ou nitrique) sont consignées dans le tableau II-1.

Composition (g/l)	HCl (10%)	HNO_3 (20%)
P_2O_5	57.37	125.70
Ca	56.50	133.50
Mg	0.57	0.92
Fe	0.71	1.47
Al	2.88	7.21
F	1.32	0.61
$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ca}$	1.02	0.94

Tableau II-1 - Teneurs des solutions résultantes de la lixiviation de roches phosphatées d'origine floridienne (Habashi et Awadalla [1988])

De cette étude, il est ressorti que :

- il existe une concentration d'acide optimale permettant une récupération maximale de P_2O_5 : elle est de 10% dans le cas de HCl et de 20% dans le cas de HNO_3 (figures II-18 et II-19).



Figures II-18 et II-19 - Taux de récupération de P_2O_5 en fonction de la concentration en acide (Habashi et Awadalla [1988])

- aux basses concentrations en acide, il y a formation de phosphate monocalcique selon la réaction 27 :

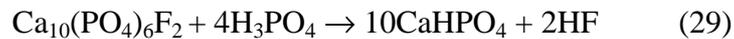


Dans ces conditions, le phosphate monocalcique est le principal produit en solution. L'acide dissout une grande partie du P_2O_5 contenu dans la roche (8-12h). Après cela, la lixiviation est extrêmement rapide car le matériel devient poreux.

- aux hautes concentrations en acide, il y a formation d'acide phosphorique (réaction 28).



L'acide phosphorique, formé au dessus du lit, réagit dans sa phase descendante avec l'apatite formant du phosphate dicalcique, insoluble dans l'eau, bloquant ou rendant difficile de ce fait le passage de l'acide. C'est pourquoi, la percolation est dans ce cas difficile et dure quelques jours (réaction 29).



- la récupération en P_2O_5 dans le lixiviat est de plus de 90% lorsqu'il y a formation de phosphate monocalcique et d'environ 50% lorsque les conditions sont favorables à la formation de phosphate dicalcique.
- l'analyse du lixiviat a montré une très faible présence de F (10 fois moins présent en solution par comparaison avec le procédé voie humide classique) due essentiellement aux conditions expérimentales (pas d'agitation, température ambiante) favorisant la formation de composés fluorés insolubles.
- aux conditions optimales (HCl 10%, HNO_3 20%), favorables à la formation de phosphate monocalcique et à une percolation régulière et rapide, la quantité d'acide utilisée est stoechiométriquement trois fois celle nécessaire pour solubiliser l'apatite présente. De ce fait, les auteurs ont conclu que la solution pouvait être recyclée deux fois jusqu'à ce que tout l'acide libre soit consommé (tableau II-2).

Matériel	Volume (ml)		P_2O_5 récupéré	
	Entrée	Sortie	Masse (g)	%
Original	994	860	16.64	91.1
1^{er} recyclage	860	670	13.56	74.4
2nd recyclage	670	605	11.95	65.6
3^{ème} recyclage	605	552	0.08	0.4

Tableau II-2 - Lixiviation et recyclage de fractions (100g) de roches phosphatées par de l'acide chlorhydrique HCl 10% (Habashi et Awadalla [1988])

Le lixiviat chlorhydrique accumulé contient 42.15g de P_2O_5 dans 605ml (69.7g/l), soit une récupération totale de l'ordre de 77.1%. Selon Habashi [1995], le phosphore reste principalement sous la forme de phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ après percolation des solutions acides (réaction 30).



Par évaporation, des sels doubles sont obtenus ($\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lorsque le traitement est chlorhydrique ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lorsque le traitement est nitrique). Ces sels sont solubles dans l'eau mais toujours contaminés par environ 10% de phosphate dicalcique CaHPO_4 ou $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ insoluble.

De grandes différences de solubilité existant entre le phosphate monocalcique (3g/100g H_2O) et CaCl_2 (93g/100g H_2O) ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (121g/100g H_2O), il est possible de séparer ces sels du lixiviat par évaporation. Après séparation, la solution mère contient essentiellement CaCl_2 ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dépendant de l'acide utilisé. Les sels doubles peuvent ensuite être chauffés à 200-250°C pour former du phosphate dicalcique et des vapeurs acides (réactions 31 et 32).



Les vapeurs acides peuvent être condensées ou lavées à l'eau de manière à récupérer une partie de l'acide. Le résidu, contenant habituellement 40% de P_2O_5 , est commercialisé en tant que produit phosphaté de haut degré qualitatif. L'acide peut être régénéré par addition d'acide sulfurique à la liqueur mère à pression et température ambiante (réactions 33 et 34).



Pour obtenir du gypse libre de toute radioactivité, le lixiviat peut être traité avant cristallisation des sels doubles pour éliminer le radium par addition de SO_4^{2-} et d'une quantité calculée de BaCl_2 . Le précipité formé $(\text{Ba}, \text{Ra})\text{SO}_4$ identifié par diffraction X peut alors être filtré. Habashi et Awadalla [1988] font l'affirmation suivante :

"In this process, the cost of removing the overburden, mining, beneficiation, disposal of tailings and slimes is eliminated. On the other hand, the technology of in situ leaching must be mastered. Since this technology can be readily transferred from the metal industry, it is believed that the overall economics will be favorable."

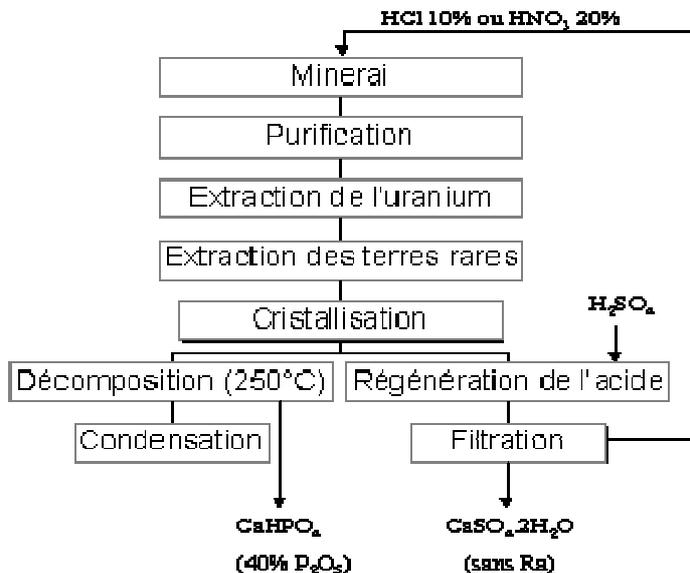


Figure II-20 - Schéma simplifié du traitement chlorhydrique ou nitrique (acides dilués) de roches phosphatées (Habashi [1994] et [1995])

Les avantages liés à cette technique sont multiples :

- coût d'enlèvement de la surcharge et de l'élimination des boues (rejets) supprimé ;
- possibilité de lixiviation directe au cœur de la mine ;
- meilleur contrôle/élimination de la radioactivité ;
- possibilité de récupération de sous-produits de haute valeur commerciale ;
- formation de phosphate monocalcique au degré de pureté élevé (exempt d'éléments toxiques lourds) pouvant être commercialisé en tant qu'additif dans l'industrie alimentaire.

3/ Valorisation des minerais phosphatés

Une utilisation future potentiellement importante serait la substitution de l'acide sulfurique par les acides nitriques ou chlorhydriques dans le processus de dissolution de la roche phosphatée. C'est ce qu'ont déjà développé Norsk Hydro, les russes de la péninsule de Kola, B.A.S.F. (voie nitrique) et les israéliens (voie chlorhydrique).

Les acides chlorhydriques et nitriques, d'un coût relativement plus élevé que l'acide sulfurique, présentent l'avantage non seulement de solubiliser le P_2O_5 contenu dans la roche mais également l'uranium et les lanthanides éventuellement présents (Habashi et Awadalla [1986]). L'augmentation potentielle du coût des engrais peut être compensée par la production additionnelle de sous-produits de haute valeur commerciale tels les terres rares. Pour le Brésil, qui ne dispose pas de dépôts économiques de soufre mais regorge d'excédents en acide chlorhydrique (industrie de la soude), ces deux voies peuvent se présenter comme une alternative intéressante à la traditionnelle voie sulfurique, donnant naissance à de nombreux problèmes écologiques.

Il convient d'ajouter, comme entrevu au chapitre I, que les minerais phosphatés brésiliens, de par leur complexité chimique et minéralogique, présentent des coûts de production élevés et éprouvent de ce fait des difficultés à concurrencer les produits importés provenant essentiellement d'Israël, d'Afrique du Nord, des Etats-Unis et du Proche Orient. Ces minerais apatitiques très peu étudiés, quant à la composition/distribution des éléments traces, sont pourtant des sources potentielles de sous-produits tels les terres rares, le fluor, l'uranium, le scandium, le gallium ou encore le strontium.

3.1/ Evaluation chimique préliminaire

Une roche phosphatée idéale, c'est à dire dépourvue de toute impureté et menant à des taux de filtration conséquents et à de peu élevées consommations en acide, n'existe pas. Chaque roche phosphatée possède ses propres caractéristiques ("*Phosphate is a living ore*", Becker [1989]) et son propre comportement lorsqu'elle est soumise à un broyage, une attaque acide, une cristallisation ou encore une filtration. C'est pourquoi, toute technologie de traitement des roches phosphatées varie selon l'origine de la roche en question. L'acide phosphorique résultant a également une couleur, une viscosité et des impuretés, qui lui sont propres. Les impuretés, initialement contenues dans la roche phosphatée, constituent les facteurs majoritairement responsables de la diversité de comportement de chaque roche phosphatée. Lorsque l'on considère une roche phosphatée en tant que matière première, la première approche est d'effectuer une analyse précise (teneur en P_2O_5 et en ses impuretés notamment) de sa composition chimique. Pour la production d'acide phosphorique, les composants majeurs à prendre en considération sont :

P₂O₅ : la roche phosphatée est considérée de "qualité supérieure" lorsque sa concentration en P₂O₅ est de l'ordre de 33 à 38%. La concentration la plus commune est de 30 à 33%. Les roches phosphatées, constituées de 26 à 30% en P₂O₅, sont considérées de piètre qualité.

CaO : affecte la consommation en acide sulfurique. Tout pourcent de CaO nécessite un équivalent de 17.5kg d'acide sulfurique par tonne de roche phosphatée traitée. De hautes teneurs en CaO n'ont qu'une répercussion économique. Un acide relativement pur peut être produit à partir d'un minerai contenant de très grandes quantités de calcite CaCO₃.

Fluor : le fluor peut représenter un élément corrosif si, simultanément, de la silice active n'est pas également présente. Dans les roches phosphatées de hautes teneurs en sodium (1% et plus), la plupart des composés fluorés vont précipiter lors de la réaction de production de l'acide phosphorique ; ceux demeurant dans l'acide pouvant être éliminés lors d'une concentration de l'acide par évaporation.

Sulfates SO₃ : les sulfates ne constituent uniquement que des "poids morts". Lors du traitement d'acidification sulfurique de la roche phosphatée, une réduction substantielle de la quantité d'acide sulfurique nécessaire à l'attaque peut être envisagée si des sulfates sont initialement déjà présents à l'intérieur de la roche phosphatée.

Chlore : le chlore fait partie des impuretés jugées indésirables essentiellement en raison des risques de corrosion lui étant associés. Il représente un facteur de danger pour des concentrations supérieures à 0.1%. Son action corrosive peut être d'autant plus élevée dans le cas d'interactions avec d'autres impuretés (HF, H₂SO₄).

SiO₂ : la silice, présente sous forme de quartz, constitue uniquement une matière inerte. Pour prévenir tout risque de corrosion lors de l'attaque acide d'une roche phosphatée, de la silice active (issue d'argiles notamment) est requise pour réagir avec les fluorures. Une concentration en silice active élevée de la roche phosphatée peut néanmoins diminuer les taux de filtration.

Al₂O₃ et Fe₂O₃ : ils ne posent pas de réels problèmes lors de la production de l'acide phosphorique, mais plutôt lors de son utilisation. Avec ces deux oxydes, il peut y avoir formation, dans l'engrais phosphaté, de composés insolubles dans l'eau. Les limites des teneurs à considérer sont généralement données par l'encadrement (35) ci-dessous.

$$0.02 \leq \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{P_2O_5} \leq 0.08 \quad (35)$$

MgO : l'oxyde de magnésium reste dans la phase acide. Il augmente fortement la viscosité. Il peut y avoir formation de MgNH₄PO₄ lorsque l'acide est soumis à un traitement ammoniacal.

Na₂O : précipite à partir de l'acide en tant que Na₂SiF₆.

Matière organique : peut former des émulsions stables lors de la réaction de la production d'acide phosphorique (suspensions solides).

Influence des impuretés (voie sulfurique)

Lors de l'acidification sulfurique de la roche phosphatée, l'influence des impuretés (contenues dans l'acide phosphorique) sur le processus de cristallisation du sulfate de calcium est indéniable. Ces impuretés sont essentiellement issues de la roche phosphatée mais peuvent également apparaître soit suite à l'addition d'acide sulfurique, soit suite à une corrosion des équipements. De nombreux auteurs (Becker [1989]) pensent que ces impuretés sont adsorbées à la surface des cristaux de sulfate de calcium, empêchant de ce fait leur croissance. Les impuretés ne constituent qu'un des nombreux facteurs contrôlant la taille des cristaux de sulfate de calcium. Diverses impuretés peuvent créer des influences conflictuelles, le produit final n'étant que le résultat d'une série compliquée d'interactions.

Aluminium Al^{3+} : la teneur en Al_2O_3 d'une roche phosphatée peut varier dans des proportions très larges. Elle est généralement comprise entre 0.2 et 3%. Lors du traitement d'acidification sulfurique de la roche phosphatée, la majeure partie (de 70 à 90%) de l'aluminium, initialement présent à l'intérieur de la roche phosphatée, se retrouve dans la solution d'acide phosphorique. Le restant demeure dans le gypse sous une forme soluble dans l'eau (dissolution partielle lors du lavage du gâteau de gypse). L'aluminium insoluble précipite probablement, à partir de la solution d'acide phosphorique, en tant qu'hexafluorure d'aluminium AlF_6^{3-} . La présence d'aluminium dans la solution d'acide phosphorique a une influence positive sur la taille des cristaux et sur les taux de filtration. L'aluminium possède la particularité de favoriser une croissance régulière des cristaux dans toutes les directions (cristaux plus épais). Le rapport surface/volume du sulfate de calcium en est d'autant plus faible et les taux de filtration plus élevés.

Fer Fe^{3+} : tel l'aluminium, le fer est présent dans de nombreuses roches phosphatées dans des proportions très variables (de 0.1% à plus de 2%). Généralement, la teneur en fer d'une roche phosphatée est inférieure à sa teneur en aluminium. Après traitement d'acidification, la plupart du fer initialement présent à l'intérieur de la roche phosphatée (de 60 à 90%) se retrouve dans la solution d'acide phosphorique. La présence de fer favorise une augmentation de la viscosité de la solution d'acide phosphorique et diminue, par la même, les taux de filtration.

Magnésium Mg^{2+} : la plupart des roches phosphatées contiennent de 0.2% à 0.6% de magnésium, exprimé sous forme d'oxyde MgO. Lors du traitement d'acidification sulfurique de la roche phosphatée, la quasi-totalité (totalité par la méthode dihydrate) se retrouve dans la solution d'acide phosphorique. La présence de Mg^{2+} , de par son influence sur la forme et la taille des cristaux et de par l'augmentation de la viscosité de la solution d'acide phosphorique, rend la filtration du processus voie humide moins efficace.

3.2/ Les terres rares

Malgré la dénomination qui leur a été affectée, les terres rares ne sont ni terres ni rares. Le cérium, la plus abondante d'entre elles, est aussi répandu que le zinc ou l'étain ; alors que le thullium, la plus "rare", se situe au niveau de l'argent.

Les terres rares sont généralement divisées en deux catégories :

- les terres cériques : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium et europium ;
- les terres yttriques : gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium et yttrium.

Toute la spécificité des terres rares tient dans une structure électronique tout à fait particulière, en ce sens que, si le nombre d'électrons de valence est toujours de trois, le passage du La au Lu se traduit par le remplissage progressif des sept cases quantiques d'une couche 4f interne, écrantée par les couches saturées 5p⁶ et 5s² pour une configuration électronique 4fⁱ5d¹6s² (0 ≤ i ≤ 14). La position des niveaux électroniques 4f est, de ce fait, très peu sensible aux effets du champ cristallin et il en résulte des propriétés physiques uniques, l'ion terre rare trivalent ayant un comportement d'ion libre dans la plupart des cas. En revanche, les terres rares ont des propriétés chimiques très voisines liées à la similitude de leur configuration électronique externe, ce qui explique les difficultés rencontrées lorsque l'on veut les séparer.

Elles trouvent leur application dans l'industrie moderne. Leurs propriétés chimiques sont utilisées en métallurgie, catalyse (utilisation dans de nombreuses réactions catalytiques telles que le craquage des fractions lourdes de pétrole, la synthèse de monomères tels que le styrène à partir d'éthylbenzène ou encore la polymérisation à haute sélectivité de monomères tels que le butadiène), dans les verres et les céramiques. Leurs propriétés optiques sont mises à profit dans les écrans de télévision, les éclairages fluorescents et la radiographie médicale. Enfin, leurs propriétés électriques et magnétiques en font des constituants importants de matériaux pour l'électronique et l'électrotechnique.

Dans les roches phosphatées, les terres rares sont généralement présentes en tant qu'éléments accessoires à hauteur de 1% en substitution isomorphe avec le calcium. Les minéraux du groupe de l'apatite, dont la variété la plus commune est la fluorapatite Ca₁₀(PO₄)₆F₂, contiennent la majeure partie des terres rares, de l'uranium et du strontium dans les carbonatites dépourvues de minéralisations spécifiques de ces éléments.

Les terres rares sont présentes dans les apatites en tant qu'éléments accessoires, habituellement, à des teneurs inférieures à 2% de (REE)₂O₃ (Dutra et Formoso [1995]). Les teneurs les plus élevées sont de 19.2% en (REE)₂O₃ dans les apatites du complexe granitique peralcalin de Pejarito (Etats Unis, Roeder et al [1987]) et supérieures à 16% à Illmaussaq (Groënland, Rønsbo [1989]). Dans des roches alcalines riches en carbonatites, sont référencées des teneurs en (REE)₂O₃ pouvant aller jusqu'à 12% (Clark [1984]).

En 1978-79, à Catalão I, la Nuclebras a réalisé une étude minutieuse sur la composition et la distribution de l'uranium, du thorium et des terres rares de l'usine pilote de METAGO (Lapido Loureiro [1980, 1994]). Dans le tableau II-3, sont résumés quelques uns des résultats des analyses chimiques effectuées.

Echantillon	(REE)₂O₃ (%)	P₂O₅ (%)
Alimentation	0.80	9.2
Rejet magnétique	<0.1	1.3
Rejet boues	0.99	1.7
Rejet flottation	0.59	4.7
Concentré final	1.3	36.6

Tableau II-3 - Teneurs en (REE)₂O₃ et en P₂O₅ (Lapido Loureiro [1994])

Des teneurs en (REE)₂O₃ allant jusqu'à 0.80% dans le minerai alimentant l'usine pilote METAGO et 0.59% dans les rejets de flottation ont été enregistrées. Dans le concentré final, constitué à 95% d'apatite, la teneur en oxydes lanthanidiques est de 1.3%, ce qui suggère que

les lanthanides sont essentiellement présents dans ce minéral (Lapido loureiro [1980, 1985, 1994]).

Les apatites de carbonatites se caractérisent par des teneurs élevées en Sr et un rapport Sr/Mn très important (en moyenne, d'au moins 50), contrairement aux apatites des gneiss et des pegmatites granitiques (Brasseur et al [1962]). Hogarth [1989] cite des valeurs de 20 dans les fluorapatites de Oka (Québec, 0.5% de Sr) et d'au moins 100 dans les fluorapatites de Gatineau (Québec, 1.5% de Sr) (tableau II-4).

Oxydes et F	1	2	3	4	5	6
La₂O₃	0.771	-	0.13	-	0.12	0.05
Ce₂O₃	1.5	-	0.23	-	0.34	0.18
Pr₂O₅	0.246	1.47	0.02	0.48	-	-
Nd₂O₃	0.503	-	0.08	-	0.16	-
Sm₂O₃	0.058	-	0.01	-	-	-
Eu₂O₃	0.02	-	-	-	-	-
Gd₂O₃	0.09	-	-	-	-	-
Tb₂O₃	0.07	-	-	-	-	-
Dy₂O₃	0.003	-	-	-	-	-
Y₂O₃	0.075	-	0.02	-	0.02	0.01
ThO₂	0.03	0.13	-	-	-	-
MnO	0.048	0.01	0.03	-	0.01	0.01
SrO	0.906	0.21	0.50	4.72	2.92	0.52
CaO	51.76	53.63	54.24	51.04	52.33	55.01
Na₂O	0.07	0.25	0.14	-	0.19	-
SiO₂	1.79	1.02	0	-	0.02	0.25
P₂O₅	37.19	40.24	42.80	40.20	40.09	40.76
CO₂	0.19	0.82	-	0	1.6	0.34
F	2.65	1.87	2.02	3.40	3.57	3.10

1 - apatite silicieuse (Oka, Québec), 2 - carbonato-fluorapatite (Kovdor, CEI), 3 - fluorapatite (Sallantva, CEI), 4 - fluorapatite riche en strontium (Nkombwa Hill, Zambie), 5 - carbonato-fluorapatite riche en strontium (Gatineau, Québec), 6 - fluorapatite (Rangwa, Kenya)

Tableau II-4 - Composition d'apatites de carbonatites (Hogarth [1989])

La teneur en terres rares (forte prédominance des terres rares légères), bien que présentant des valeurs très variables, est toujours élevée dans les apatites de carbonatites. Habituellement, elle est inférieure à 1%. Néanmoins, elle atteint 8.3% dans les fluorapatites de Chernigov, situées en Ukraine (Hogarth [1989]). Les fluorapatites de Oka (Québec) présentent également des teneurs en lanthanides conséquentes (Girault [1966], Eby [1975], Mariano [1985], Hogarth [1989]).

Les apatites, principalement celles associées aux complexes carbonatitiques, peuvent être des minéraux fortement concentrés en terres rares. Les teneurs en lanthanides les plus élevées ont été trouvées dans des apatites de carbonatites, les plus faibles dans des apatites d'origine sédimentaire. Le rapport La/Yb est toujours plus important dans des apatites d'origine ignée (tableau II-5).

Localisation	Pays		REE	La/Yb
Oka (C)	Québec	Canada	2.4%	310
Oka			3%	270
Gatineau Park (C)			0.5%	170
Perkins (C)	Canada		0.8%	450
Chernigov	Ukraine		8.3%	550
Kaiserstuhl (C)	Allemagne		0.8%	140
Floride	Etats-Unis		323ppm	5.28
Durango	Mexique		9095ppm	59.4
Araxá (C)	Minas Gerais	Brésil	6347ppm	91.4
Araxá			5792ppm	50.9
Tapira (C)			1448ppm	90.1
Tapira			1499ppm	57.6
Jacupiranga (C)	São Paulo		1327ppm	98.2
Jacupiranga			1345ppm	95.3
Angico dos Dias (C)	Bahia		7483ppm	187
Angico dos Dias			7483ppm	140
Irecê			91.7ppm	8.78
Patos de Minas	Minas Gerais		279ppm	11.97
Catalão	Goiás		5585ppm	344
Igarassu	Pernambuco		1473ppm	10.68
Itaiaia	Ceará		209.8ppm	0.54

C: carbonatite

Tableau II-5 - Teneurs en terres rares et rapport La/Yb dans des apatites de divers pays (Hogarth [1989], Dutra et Formoso [1995])

Récemment, Dutra et Formoso [1995] ont présenté les teneurs en terres rares de 22 échantillons d'apatite et de roches phosphatées (5 échantillons de pegmatite, 10 échantillons d'apatites associées à des carbonatites et des roches alcalines, 3 échantillons de sédiments ou de roches sédimentaires, 3 échantillons de roches sédimentaires de diagénèse avancée ou de métamorphisme de bas degré, 1 échantillon d'apatite associée à de la martite), desquelles 20 étaient du Brésil, 2 des Etats-Unis et du Mexique (tableau II-6).

Cette étude permet de tirer certaines conclusions :

- toutes les apatites de carbonatites présentent des teneurs en éléments terres rares supérieures à 1000ppm ;
- les teneurs les plus élevées ont été recensées dans les complexes carbonatitiques d'Angico dos Dias (7483ppm), d'Araxá (6347ppm) et de Catalão (5585ppm) ;
- la valeur la plus élevée du rapport $\Sigma(\text{REE})_i/\Sigma(\text{REE})_p$ a été trouvée dans les apatites de Catalão (31.4) ; la plus faible à Itaiaia (1.74), ce qui confère à ce gisement des caractéristiques de sédiments marins ;
- le rapport La /Yb de Catalão (344) est le plus élevé (celui d'Itaiaia, dans la région de Ceará, étant le plus faible) ;
- les teneurs en yttrium oscillent entre 72 et 360ppm dans les apatites des carbonatites brésiliens ;

- les apatites, associées à des oxydes de fer telles celles de Durango (México), peuvent présenter des teneurs en lanthanides élevées (dans ce mode d'occurrence, concentration des terres rares uniquement dans l'apatite).

Lithologie	Localisation	Etat	REE (ppm)	$\Sigma(\text{REE})_i/\Sigma(\text{REE})_p$
Apatite En Pegmatite	<i>Camisão</i>	<i>Bahia</i>	1028	14.8
	<i>Itambé</i>		1154	16.7
	<i>Capim Grosso</i>		1792	29.2
	<i>Monteiro</i>	<i>Paraíba</i>	828	15.7
	<i>Limoeiro</i>	<i>Minas Gerais</i>	307	2.3
Apatite de carbonatite	<i>Jacupiranga</i>	<i>São Paulo</i>	1327	18.2
	<i>Tapira</i>	<i>Minas Gerais</i>	1448	17.8
	<i>Angico dos Dias</i>	<i>Bahia</i>	7483	23.1
	<i>Catalão</i>	<i>Goiás</i>	5585	31.4
Apatite Cristalline de carbonatite	<i>Araxá</i>	<i>Minas Gerais</i>	6347	23.4
Apatite de carbonatite dolimitique	<i>Jacupiranga</i>	<i>São Paulo</i>	1973	17
Apatite microcristalline de carbonatite	<i>Araxá</i>	<i>Minas Gerais</i>	5792	15.8
Carbonatite	<i>Angico dos Dias</i>	<i>Bahia</i>	2706	36.3
Apatite décomposée en carbonatite	<i>Jacupiranga</i>	<i>São Paulo</i>	1345	18
Apatite en carbonatite	<i>Araxá</i>	<i>Minas Gerais</i>	4843	16.9
Apatite	<i>Tapira</i>	<i>Minas Gerais</i>	1499	13.8
	<i>Irecê</i>	<i>Bahia</i>	92	8.8
	<i>Patos de Minas</i>	<i>Minas Gerais</i>	279	8.3
	<i>Igarassú</i>	<i>Pernambuco</i>	1473	6.8
	<i>Itataia</i>	<i>Ceará</i>	210	1.7
	<i>Durango</i>	<i>Mexique</i>	9095	25.9
	<i>Floride</i>	<i>Etats-Unis</i>	352	6.8

Tableau II-6 - Teneurs de REE et rapport $\Sigma(\text{REE})_i/\Sigma(\text{REE})_p$ dans des apatites, des roches phosphatées et des carbonatites du Brésil (Dutra et Formoso [1995])

Les apatites, minéraux concentrés de terres rares, sont des sources potentielles de ces éléments, qui ne peuvent être récupérés en tant que sous-produits de l'industrie de l'acide phosphorique que si les voies chlorhydriques ou nitriques de traitement de la roche phosphatée sont celles suivies. En effet, lors de la production d'acide phosphorique par la méthode chlorhydrique ou nitrique, les lanthanides passent majoritairement en solution rendant ainsi leur récupération possible. Par la voie sulfurique favorable à la formation de phosphogypse, les lanthanides se réfugient en grande majorité dans le phosphogypse (70% par la méthode dihydrate, quasi totalité par la méthode hémihydrate). Les éléments "lourds" (Gd à Lu) vont aller préférentiellement dans la solution d'acide phosphorique. Des éléments

tels que Ce^{3+} , en présence de Na^+ , forment même une solution avec l'hémihydrate (Rutherford [1994]).

En ex-URSS, les terres rares ont été, initialement, uniquement extraites à partir de loparite (titano-niobo-tantalate de Ca, Na et REE de formule générale $(Ce, Na, Ca)_2(Ti, Nb, Ta)O_6$, constitué en moyenne de 32.29% d'oxydes de terres rares (tableau II-7)), puis plus tard à partir d'apatite, de phosphorite et de monazite (Kosynkin et al [1993]).

Loparite (concentré)		Phosphorite (minerai)		Apatite (minéral)	
Composition	Teneur (%)	Composition	Teneur (%)	Composition	Teneur (%)
TiO₂	39.24	P₂O₅	3-6	P₂O₅	39.5
(Nb, Ta)₂O₅	11.48	U	<0.1	CaO	50.9
ThO₂	0.67	S (total)	11.7	F	3.31
Na₂O	9.06	CaO	7.5	SrO	2.79
K₂O	0.75	Fe	11.6	(REE)₂O₃	0.98
CaO	5.26	C (total)	4.6	Al₂O₃	0.45
SrO	0.62	C (organique)	3.5	Fe₂O₃	0.79
SiO₂	0.27	CO₂	3.9	TiO₂	0.71
(REE)₂O₃	32.29	REE	0.1-0.2	SiO₂	1.93

Tableau II-7 - Principales sources de terres rares en ex-URSS (Kosynkin et al [1993])

Skorovarov et al [1992] ont également développé une importante synthèse sur les principales sources de terres rares en ex-URSS (tableau II-8) et affirment le suivant :

"The main reserves are confined to phosphates (apatite, phosphorite) and titanotantaloniobates (loparite). /.../ the major requirement for the rare earth recovery process is that it should not cut down the recovery of the phosphorus products. The potential increase in the fertilizer production cost would be compensated by some additional production of rare earths. "

Eléments	Loparite	Apatite	Phosphorite
La	24.96	27.37	18.94
Ce	52.92	42.76	30.96
Pr	5.99	4.89	2.81
Nd	13.98	13.89	18.64
Sm	0.9	2.1	3.31
Eu	0.08	0.699	0.6
Gd	0.56	1.698	4.71
Tb	0.37	0.1	0.5
Dy	0.122	1.099	2.4
Ho	0.081	0.1	0.2
Er	0.016	0.4	1.4
Tm	0.003	0	0.1
Yb	0.008	0.1	1.1
Lu	0.002	0	0.2
Y	0.008	4.794	14.23

Tableau II-8 - Composition de terres rares (exprimée en pourcentage) de minerais de l'ex-URSS (Skorovarov et al [1992])

La récupération des terres rares en tant que sous-produits n'a été considérée comme réellement importante que depuis que les phosphorites contenant de l'uranium sont traitées (figure II-21).

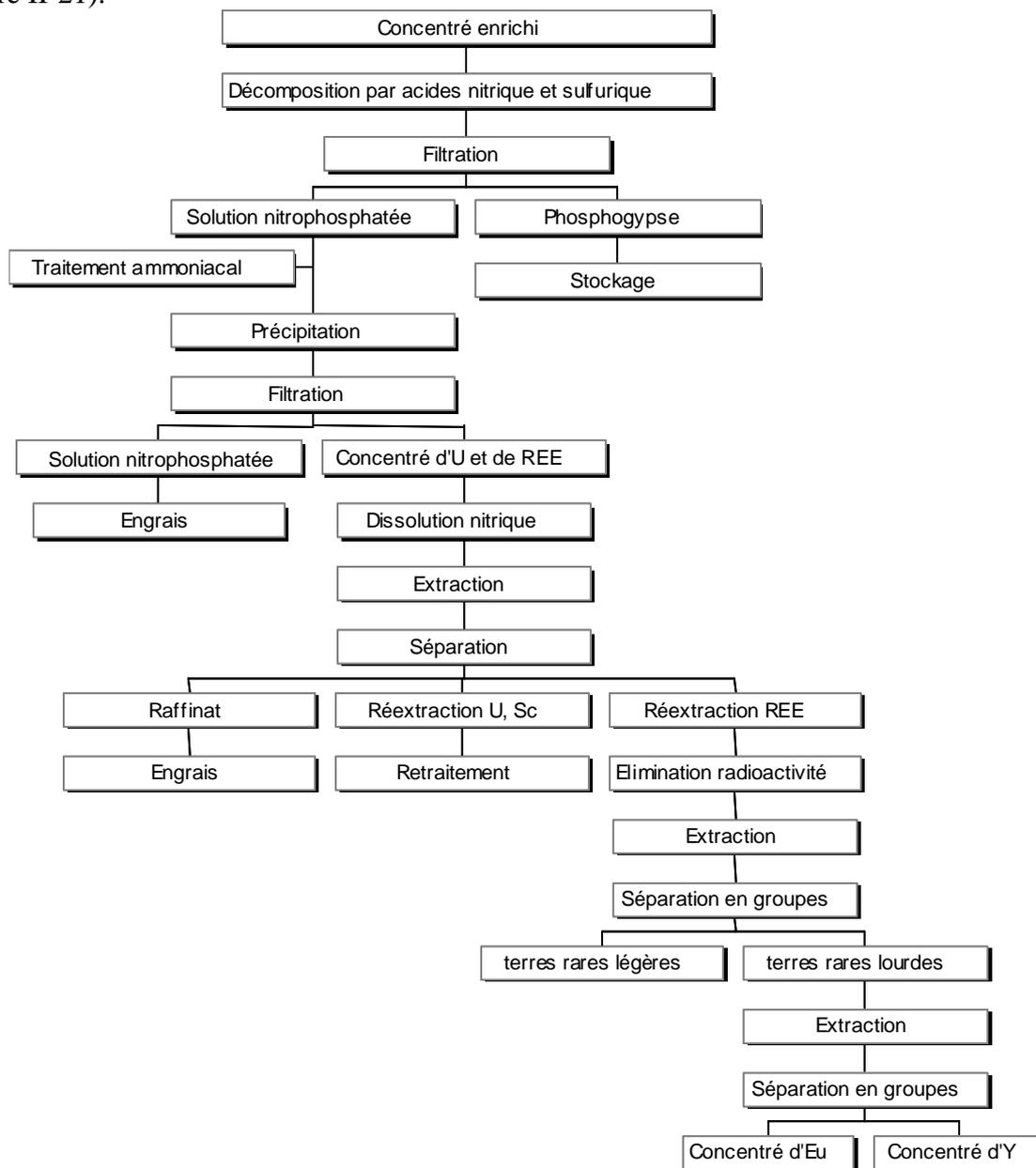


Figure II-21 - Récupération de l'U, du Sc et des REE dans l'industrie des engrais en ex-URSS (Skorovarov et al [1992])

Les terres rares (teneur d'environ 0.7% dans les concentrés), extraites en tant que sous-produits du phosphore (25% de P_2O_5) et de l'uranium (0.16%), ont représenté jusqu'à 50% des oxydes d'yttrium et 80% des oxydes d'europium produits en ex-URSS (Kosynkin et al [1993]). Bien que les teneurs en lanthanides des apatites dépassent rarement 1%, les auteurs font, au cours du même article, l'affirmation suivante :

"Apatites become of great importance, since their rare earths could be easily recovered as a by-product with treatment by nitric acid. /.../ since rare earths are produced as by-products, their cost lowers and competitiveness in the world market improves."

En Russie, dans l'industrie des engrais, la voie sulfurique est utilisée pour traiter la majeure partie du minerai apatitique. Les terres rares précipitent alors, avec le calcium, dans le phosphogypse. Environ 1.5 millions de tonnes par an d'apatites sont néanmoins traitées par l'acide nitrique, visant la récupération des terres rares. Après attaque nitrique, la majorité des lanthanides se trouve dans la solution nitrophosphatée et peut, postérieurement, être plus aisément séparée. Selon Skorovarov et al [1992], le procédé le plus efficace pour une extraction optimale des lanthanides d'une solution nitrophosphatée est celui ayant recours au tributylphosphate dissous dans du kérosène. L'extraction s'effectue dans un système à contre-courant, dans lequel la phase organique est lavée avec une solution de nitrate d'ammonium, pour la séparation totale des terres rares. Simultanément, il est procédé à l'élimination de Ca et de Fe. Le produit final contient 0.01% de Ca et de F, plus de 98% de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ et moins de 0.05% de P_2O_5 . Le taux de récupération des lanthanides, initialement présents dans l'apatite, est de plus de 95%. La technologie employée ne laisse pratiquement pas de place à la formation de résidus solides ou liquides (figure II-22).

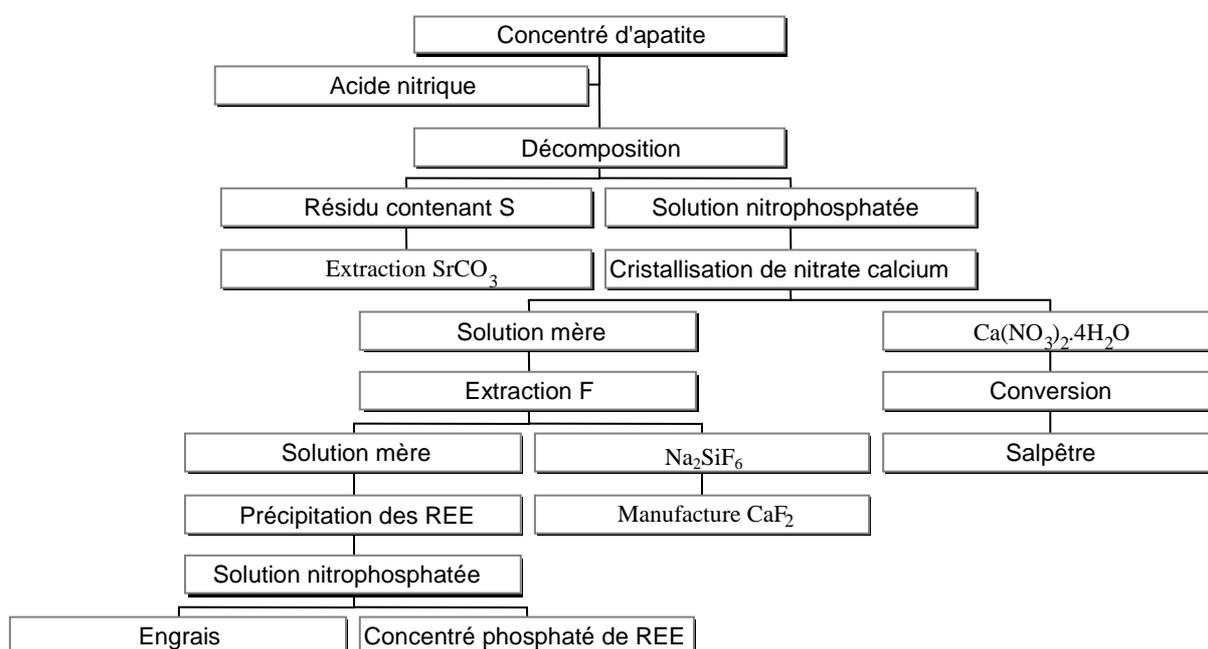


Figure II-22 - Traitement nitrique de concentrés phosphatés pour la récupération des terres rares (Skorovarov et al [1992])

Fathi Habashi et ses collaborateurs ont également montré la faisabilité du processus de récupération des lanthanides et de l'uranium des minerais phosphatés. Les roches phosphatées, traitées par de l'acide nitrique, sont issues de Floride (composition sur le tableau II-9).

Composition	Teneur (%)	Composition	Teneur (%)
P_2O_5	31.22	Organique	0.24
Fe_2O_3	1.18	CO_2	3.52
Al_2O_3	1.10	F	3.94
$(\text{Mg, Mn})\text{O}$	0.61	Na_2O	0.65
CaO	47.26	K_2O	0.15
SiO_2	7.91	U	0.012
Résidu insoluble	7.33	$(\text{REE})_2\text{O}_3$	0.52

Tableau II-9 - Composition d'un échantillon de roche phosphatée de Floride (Habashi et al [1986])

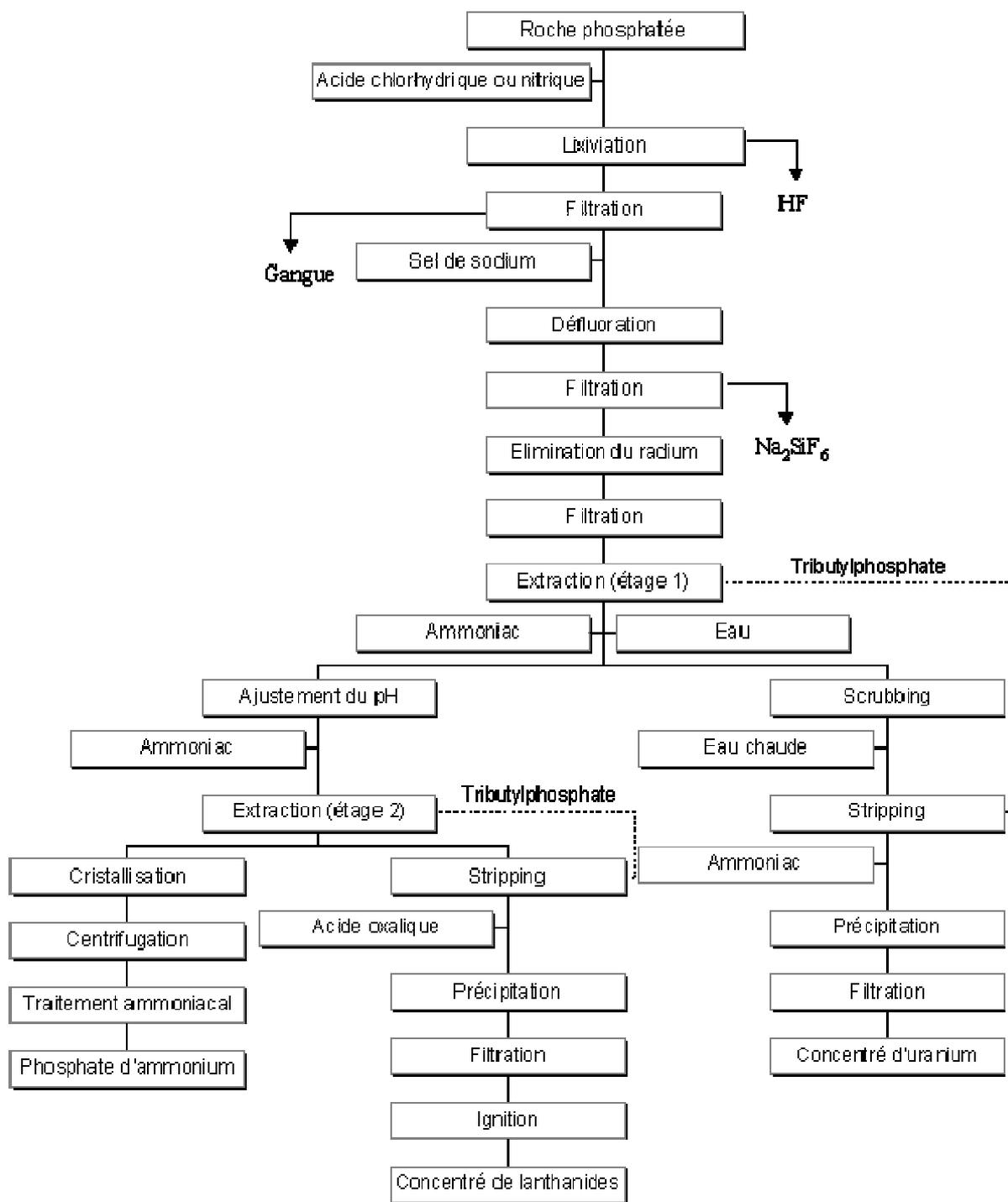


Figure II-23 - Production d'engrais avec récupération d'uranium et de lanthanides à partir de roches phosphatées (Habashi et al [1986])

La méthode proposée par Habashi et al [1986], schématisée sur la figure II-23, présente de nombreux avantages :

- récupération des terres rares et de l'uranium sans interférer sur le circuit normal de production des engrais ;
- génération d'un minimum de rejets ;
- réduction substantielle des impacts environnementaux causés par la radioactivité (élimination du radium) ;

- élimination des composés fluorés (amélioration de la qualité de l'engrais) et production de fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 , matière première nécessaire à la production de la cryolithe artificielle Na_3AlF_6 .

Les terres rares, conjointement à l'uranium, sont extraites du lixiviat nitrophosphaté par le tributylphosphate puis précipitées par NH_3 0.05M (rapport phase organique/rapport phase aqueuse = 1/1) en deux étapes (figures II-24 et II-25).

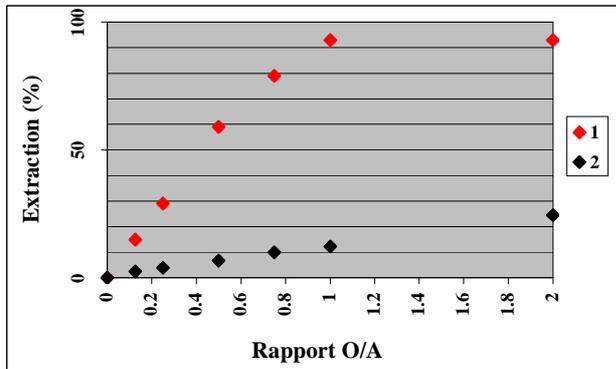


Figure II-24 - Extraction des oxydes de calcium et de terres rares d'une solution nitrophosphatée par le tributylphosphate (Habashi et al [1986])

1 - (REE)₂O₃, 2 - CaO

L'extraction des lanthanides s'avère totale pour un rapport O/A (phase organique/phase aqueuse) de 1. La présence de nitrate de calcium favorise leur extraction. En effet, la récupération des terres rares est totale en sa présence et d'à peine 75% lorsqu'il est séparé par cristallisation avant extraction. Un peu de CaO est également coextrait. Selon Habashi et al [1986] :

"A two stage stripping at an organic/aqueous phase ratio of 1:1 with HNO_3 0.05M at about 70°C, removed all the lanthanides from the organic phase (figure II-25)."

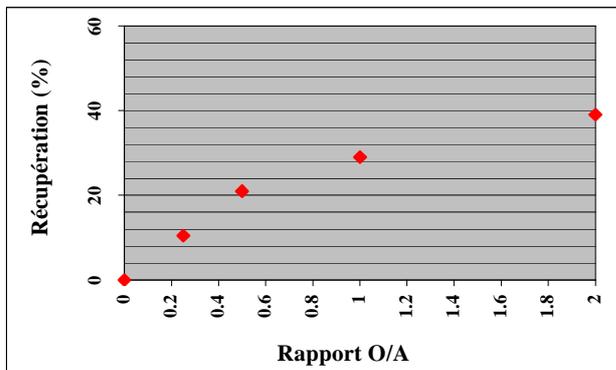


Figure II-25 - Extraction des lanthanides de la phase organique par HNO_3 0.05M (Habashi et al [1986])

Des quantités appréciables étant coextraites, la séparation est menée en présence d'un acide oxalique 12% à pH 1. Après filtration, lavage, les oxalates sont chauffés à 1200°C pour ensuite être transformés en oxydes (30% (REE)₂O₃, 70% CaO). Le taux de récupération de cette méthode (voie chlorhydrique ou nitrique) testée par Habashi est d'environ 60%.

Détermination des terres rares (Habashi et al [1986])

Le mélange d'oxydes obtenu est dissous dans HNO_3 , évaporé jusqu'au séchage puis dissous dans de l'eau. La transformation précédemment décrite d'oxalates en oxydes est primordiale car l'oxalate, contrairement à l'oxyde, est insoluble dans de l'acide nitrique. Le pH de la

solution obtenue est ajustée à 6-7 par addition de pyridine. En présence d'arsenazo-1 (indicateur), la couleur vire progressivement au bleu-violet, indiquant la présence des lanthanides. De l'EDTA 0.1M peut alors ajouté jusqu'à ce que les lanthanides soient masqués (retour à la couleur initiale rouge-orangée).

Un ajout de NH_3 peut augmenter le pH jusqu'à 10-12. Après addition d'EDTA 0.01M, le Ca est déterminé par titration (restauration de la couleur rouge-orangée). Connaissant la quantité de Ca, il est possible d'accéder à la quantité de CaO du précipité formé. Par différence ($m_{\text{précipité}} - m_{\text{CaO}}$), le total d'oxydes lanthanidiques initialement présents dans le précipité d'oxydes est obtenu.

3.3/ Les radioéléments

La radioactivité naturelle varie selon le type de la roche. La concentration en radioéléments de tout concentré phosphaté (issu de l'enrichissement du minerai) est en général de 100 à 300% plus élevée que celle de la roche originale (Roessler et al [1979]).

Pour les minerais phosphatés d'origine sédimentaire, présentant généralement de hautes concentrations en uranium et de basses concentrations en thorium, la radioactivité a pour origine la série de désintégration de l'U-238 (figure II-26). La série de désintégration de l'U-235 ne constitue pas une source d'inquiétude car l'U-235 est beaucoup moins abondant dans la nature que l'U-238.

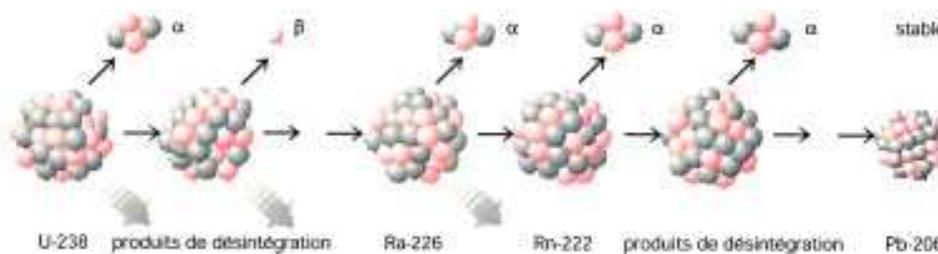


Figure II-26 - Chaîne de désintégration de l'U-238 (source : Rutherford [1994])

Pour les minerais phosphatés d'origine ignée présentant de hautes concentrations en thorium et de basses en uranium, la source de radioactivité serait plutôt la série de désintégration du Th-232 (figure II-27).

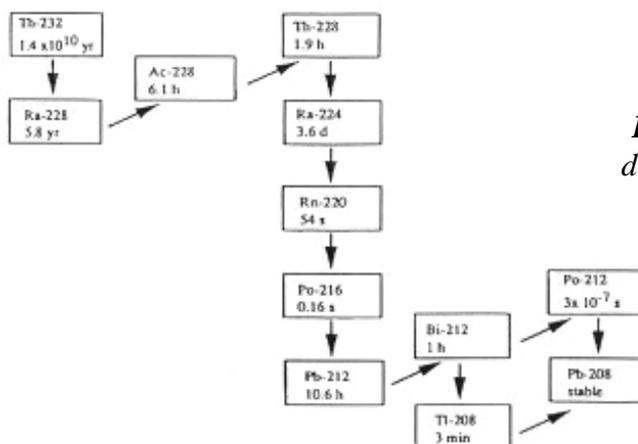


Figure II-27 - Série de désintégration du Th-232 (source : Rutherford [1994])

3.3.1/ Uranium

L'uranium, dont l'industrie connut un essor réellement important lors de la seconde guerre mondiale (fabrication de la bombe atomique basée sur la réaction de fission fraîchement découverte), est un élément polyvalent aux réactions de solubilité complexes, dépendantes du potentiel redox. La proportion des isotopes naturels dans la nature est la suivante : U-238 (99.27%), U-235 (0.72%) et U-234 (0.0056%) (Ames et Xai [1978]). Quatre états d'oxydation sont connus : +III, +IV et +VI. Les états d'oxydation +IV et +VI sont les plus stables.

Les teneurs en uranium des roches phosphatées varient généralement de 3 à 399ppm selon leur origine (Menzel [1968]). L'uranium est donc présent en tant qu'élément trace dans les apatites. Il peut soit substituer le Ca en tant qu'U(IV), soit être adsorbé sous la forme d'U(VI) en tant qu'ion uranyle (UO_2^{2+}) à la surface des cristaux d'apatite. L'uranium et d'autres éléments (tels Nb, Ta, Ti, Th, Zr ou encore les REE), de par leurs dimensions et leurs charges élevées, ne sont pas d'inclusion facile dans le réseau cristallin des minéraux et se concentrent par conséquent, essentiellement, dans les solutions magmatiques résiduelles génératrices, par exemple, des carbonatites apatitiques de pyrochlores, de terres rares, ... (Adler [1977]).

La récupération de l'uranium est possible quel que soit le procédé voie humide choisi (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique). Les Etats-Unis, par exemple, ont développé dès 1979 d'intenses travaux de recherches pour récupérer l'uranium à partir des minerais phosphatés. La Russie, l'Afrique du Sud et Israël récupèrent (ou ont récupéré) également l'uranium à partir des roches phosphatées.

Lors du traitement d'acidification sulfurique, l'équilibre radioactif à l'intérieur de la roche est interrompu et l'uranium, comme tout autre radioélément présent, est partagé dans diverses phases selon sa solubilité (U(VI) très soluble et mobile, U(IV) très peu soluble). Cette répartition est en général affectée par le pH, les conditions redox et la présence d'autres ions. Dans ce cas, la solubilisation est moindre.

Les pertes dans le gâteau de gypse peuvent avoir plusieurs explications :

- des particules de roche n'ayant pas réagi sont recouvertes de gypse ;
- l'uranium est substitué dans la maille cristalline du gypse ;
- l'excès de sulfates et de composés fluorés peut accroître la répartition de l'uranium dans le cristal de gypse ;
- l'U(IV), présent dans la maille cristalline de l'apatite et formé lors de la réduction de l'U(VI) par le Fe(III) lors du processus d'acidification, se trouve piégé dans les mailles du sulfate de calcium, les rayons ioniques de l'U(IV) et de Ca^{2+} étant très similaires (0.097 et 0.099nm respectivement) → ainsi la présence d'une grande quantité de Fe^{2+} peut résulter dans le transfert de plus de 80% de l'uranium de la roche phosphatée (Gorecka et Gorecki [1984]) ;
- affinité de l'uranium pour les particules de gypse très fines ;
- U(VI) peut adsorber à la surface du gypse en tant qu' UO_2HPO_4 , UO_2^{2+} pouvant substituer deux ions Ca^{2+} à la surface de la maille cristalline (Gorecka et Gorecki [1984]).

La solubilisation de l'uranium est meilleure lorsque l'acidification est menée sous des conditions oxydantes. Dans ce cas bien précis, l'uranium est transféré à plus de 90% dans la phase liquide (Gorecka et Gorecki [1984]).

Extraction de l'uranium

La séparation de l'uranium en milieu nitrique ou chlorhydrique est bien connue mais son extraction à partir de solutions chlorophosphatées ou nitrophosphatées l'est beaucoup moins (Habashi [1987]). Cet auteur stipule que l'extraction de l'uranium des lixiviats chlorophosphatés ou nitrophosphatés (figure II-28) n'est réellement effective qu'en utilisant comme solvant organique :

- le tributylphosphate soit seul, soit dilué dans de l'hexane ;
- un mélange de tributylphosphate et de D₂EHPA (bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid) dilué dans de l'hexane.

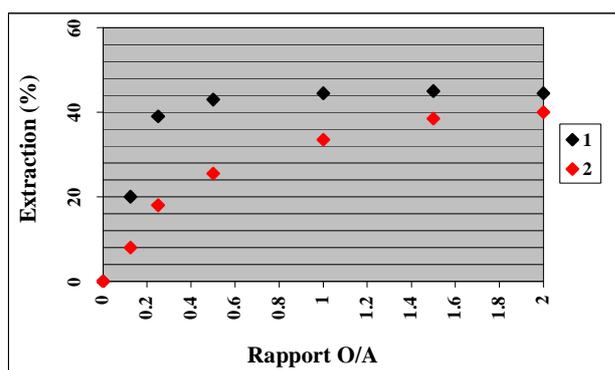


Figure II-28 - Extraction de l'uranium d'une solution chlorophosphatée par du tributylphosphate pour divers rapports phase organique/phase aqueuse (Habashi [1987])

1 - uranium, 2 - acide phosphorique

Le processus est rapide et nécessite généralement une étape. L'équilibre est atteint en une minute. Pour un rapport O/A (rapport phase organique/phase aqueuse) de 1, le pourcentage d'extraction de l'uranium est de plus de 80%. Après décantation et séparation des phases, la phase organique peut être épurée après addition d'eau chaude pour enlever éventuellement toutes les impuretés coextraites (quantités appréciables de Ca, Fe, Al et Mg après traitement chlorhydrique).

Détermination de l'uranium

L'uranium de la roche phosphatée est généralement déterminé par mesure de son activité γ dans un détecteur à scintillations. Avant de procéder à de telles mesures, il est nécessaire que l'uranium soit en équilibre radioactif avec ses produits de désintégration (Habashi [1986]). C'est pourquoi, les échantillons doivent être stockés dans des bouteilles en polyéthylène pendant au moins 40 jours. Après établissement d'une courbe représentant le comportement radioactif de l'échantillon, il est alors possible de déterminer l'uranium de la roche par comparaison avec des courbes standards d'échantillons de teneurs en uranium connues.

L'uranium, en solution, après extraction par le tributylphosphate, peut être déterminé par spectrophotométrie en utilisant l'arsenazo-I. Cet indicateur développe une couleur bleue violette intense à 555nm avec l'U(IV) à pH 1.5-1.8 et une couleur bleue avec l'U(VI) à pH 7-8. La détermination est généralement faite sur l'U(VI). Après ajout d'EDTA à la solution pour masquer toute présence de fer, l'arsenazo-I peut être additionné. Le pH naturel de la solution étant acide, il peut être amené à une valeur de 7-8 par addition d'hydroxyde de sodium ou de magnésium. Après mesure de l'absorbance à 595nm et comparaison avec des courbes standards, l'uranium de la solution est ainsi déterminé.

3.3.2/ Radium

Il s'agit d'un métal très rare, radioactif. Ra-226 et Ra-228 sont ses principaux isotopes.

Lorsque le traitement de la roche phosphatée est chlorhydrique ou nitrique, le comportement du radium est sensiblement identique à celui de l'uranium (passage en solution par solubilisation). Lorsque le traitement est sulfurique, le radium se distribue principalement dans le phosphogypse à hauteur de 60% (Hurst et Arnold [1982]).

Le Ra-226, issu de la série de désintégration de l'U-238, constitue d'ailleurs la majeure source de radioactivité du phosphogypse obtenu par dissolution de roches phosphatées d'origine sédimentaire. Cet isotope pose un problème écologique car il conduit par désintégration α au Rn-222, gaz noble, inerte et à très courte durée de vie (3.82 jours). Une fois libéré de la structure cristalline, le Rn-222 est libre de diffuser à travers les pores du phosphogypse accueillant le Ra-226 et d'atteindre l'atmosphère.

Extraction du radium

La récupération quantitative du radium est impossible lorsque la voie sulfurique est utilisée (fixation dans le phosphogypse). Du fait de leurs proches rayons ioniques ($R_{Ra^{2+}} = 0.152\text{nm}$ et $R_{Ba^{2+}} = 0.143\text{nm}$), il est su depuis longtemps que Ba et Ra coprécipitent ensemble en tant que sulfates.

L'addition simultanée en quantités équivalentes de $BaCl_2$ et Na_2SO_4 (voie chlorhydrique) ou de $Ba(NO_3)_2$ et Na_2SO_4 (voie nitrique) conduit à la formation d'un précipité, contenant plus de 90% du radium initialement présent en solution et pouvant être séparé de la phase liquide par simple filtration (figure II-29).

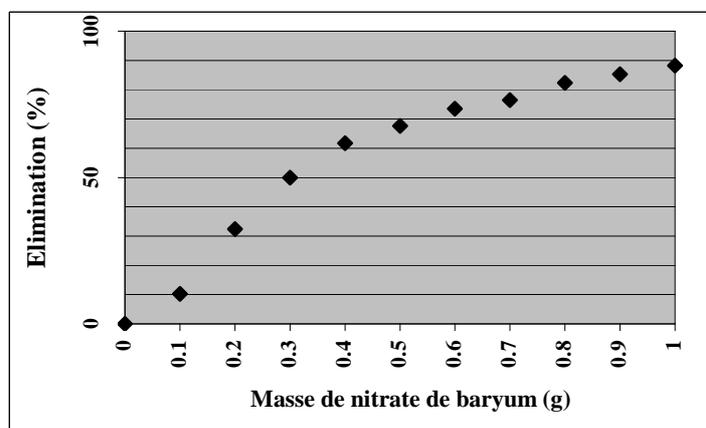


Figure II-29 - Élimination du radium d'une solution nitrophosphatée par coprécipitation avec $BaSO_4$ (Habashi [1985])

Détermination du radium

Le radium de la roche phosphatée ou de la solution après coprécipitation avec $BaSO_4$ peut être déterminé par la méthode dite d'émanation. Les échantillons sont soit stockés dans des bouteilles en polyéthylène (liquides) soit dans des sacs en plastique (solides) durant au moins 40 jours (environ 10 fois la période de vie du radon). Le radon peut ensuite être évacué dans une chambre de comptage pour mesurer son activité α . Par comparaison des résultats obtenus avec des courbes standards d'échantillons de teneurs en radium connues, le radium de l'échantillon étudié est déterminé.

3.3.3/ Thorium

Le radioélément thorium apparaît dans l'état d'oxydation +(IV) et forme des composés solubles avec les fluorures, les phosphates et les hydroxydes. Ses composés chlorurés, nitrates ou sulfatés sont relativement solubles. Le Th(IV) substitue probablement le Ca dans la structure de l'apatite (similarité de leurs rayons ioniques : 0.102 et 0.89nm respectivement).

Le thorium coprécipite facilement avec des minéraux tels les oxydes de fer ou de manganèse. Le Th-232, abondant isotope de thorium des phosphates d'origine ignée, se distribue principalement en solution quel que soit le processus voie humide suivi.

3.4/ Autres éléments

Les minerais apatitiques d'origine ignée, que l'on rencontre au Brésil, sont de minéralogie et de géochimie complexe ce qui peut représenter un frein eu égard aux méthodes routinières de production. Ils peuvent néanmoins, en contrepartie, comme nous avons déjà pu le signaler, constituer des sources potentielles d'éléments rares tels les lanthanides, l'uranium (cas déjà abordés auparavant), le scandium, le gallium ou encore le platine dans le cas des complexes ultrabasiques carbonatitiques de source mantélique.

Des analyses semi-quantitatives de 30 éléments ont été effectuées par la Nuclebras à Catalão I (Goías) sur 42 échantillons différents par spectrométrie d'émission. Les données obtenues sur les échantillons du circuit de l'usine sont consignées dans le tableau II-10.

Elément	Alimentation	Rejet magnétique	Boues	Rejet de flottation	Concentration finale
Ag			<1		
Au			<20		
B			<10		
Ba			>5000		
Be			<5		
Bi			<10		
Ca		>5000		5000	>5000
Co	160		180	122	34
Cr	250	720	104	36	38
Cu	122	124	284	180	54
Fe			>10000		
Ga	33	42		30	19
La	>5000	1690	>5000	4380	>5000
Mg	4700	>10000	57	5200	1520
Mn			>5000		1800
Mo	57	78	57	62	5
Nb	3080	1820	3500	4130	490
Ni	580	520	900	340	70
Pb	140	86	200	108	34
Sb			<200		
Sc	82	60	138	68	<5
Sn	82	370	132	72	9
Sr	880	660		770	1200
Ti			>5000		
V	270	700	104	250	104
W			<300		
Y	460	200		370	590
Yb	7	8		6	8
Zn		670		450	210
Zr	3600	3100		>5000	1160

Tableau II-10 - Analyse de 30 éléments (en ppm) d'échantillons du circuit de l'usine semi-industriel de Metago à Catalão I

Il convient de signaler que, dans les limites de détection de la méthode, le strontium et l'yttrium sont des éléments dont la teneur augmente dans le concentré final et qui sont intimement liés à l'apatite. Le scandium, élément de haute valeur commerciale, reste dans les rejets, principalement dans les boues. Dans le concentré final, sa teneur est inférieure à 5ppm.

3.5/ Rejets

Le phosphogypse est un sous-produit de l'industrie des engrais phosphatés. D'énormes quantités sont produites à travers le monde : 200 à 250 millions de tonnes sont annuellement produites (Carmichael [1988]). Le rythme de production du phosphogypse (production simultanée d'acide phosphorique par voie sulfurique) est hallucinant : pour une tonne de roche phosphatée traitée, 1.5t de phosphogypse est générée (Rutherford, Dudas et Samek [1994]).

Bien que le gypse soit essentiellement (à hauteur de 90%) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, il contient d'élevés niveaux d'impuretés (fluorures, phosphates, minéraux d'aluminium et de fer, radioéléments, ...) et est très acide (dû aux H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF, ... résiduels dans la porosité) (Berish [1990]). Les caractéristiques chimiques du phosphogypse sont variables. Elles dépendent de la nature du minerai apatitique, du type de procédé utilisé, de l'efficacité de l'installation industrielle, du temps de stockage et des contaminants éventuellement introduits lors du processus industriel (Arman et Seals [1990]). La composition des éléments traces dépend essentiellement de l'origine du minerai (tableau II-11).

Elément	Floride	Idaho	Afrique du Sud	Tunisie
Ag	<1	1-11	-	-
As	40	<1-2	-	-
Au (µg/kg)	-	3-15	-	-
B	3	<10-30	-	-
Ba	7	20-140	140	-
Cd	7	9-28	-	40
Co	2	<1-1	-	8
Cu	8	10-42	-	6
Hg (µg/kg)	-	-	<50	14.000
Mn	15	<2-10	-	-
Mo	16	<1-2	-	5
Ni	2	3-15	13	15
Pb	1	3-7	-	-
Sb	100	0.3-0.8	-	-
Sr	10	610-670	-	-
Th	-	<1	-	-
U	-	6-13	-	-
V	19	10-40	-	-
Y	2	100-120	50	-
Zn	9	18-112	6	315
Zr	10	<10-110	185	-

Tableau II-11 - Teneurs en éléments traces (exprimées en ppm) de phosphogypses de diverses origines (Rutherford et al [1994])

Les teneurs en Y, Zr, Cu et Ba sont beaucoup plus élevées dans les phosphogypses d'Afrique du Sud, résultant du traitement d'apatites d'origine ignée, que dans ceux de Floride, issus du

traitement sulfurique de minerais d'origine sédimentaire. Les phosphogypses de Tunisie présentent eux des teneurs élevées en Cd, Hg et Zn.

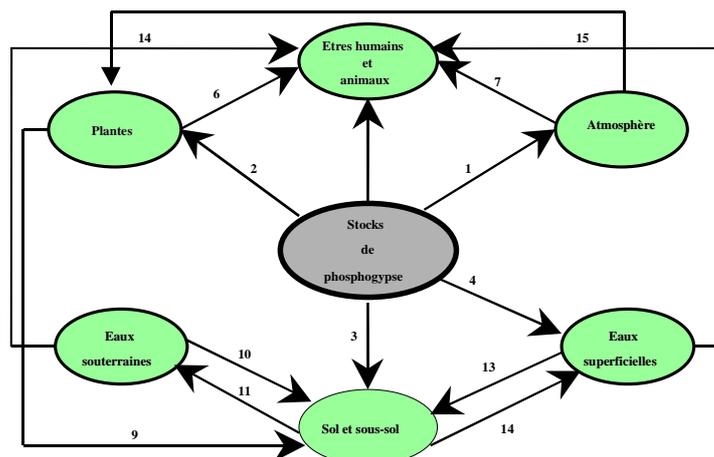
La composition des éléments majeurs varie en fonction du traitement de la roche phosphatée (tableau II-12).

Composition	Dihydrate	Hémihydrate	Hémi-dihydrate
CaO	32.5	36.9	32.5
SO ₃	44	50.3	46.5
P ₂ O ₅	0.65	1.5	0.25
F	1.2	0.8	0.5
SiO ₂	0.5	0.7	0.4
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.05
Al ₂ O ₃	0.1	0.3	0.3
MgO	0.1	-	-
H ₂ O	19	9	20

Tableau II-12 - Composition chimique (exprimée en pourcentage) de phosphogypses après divers traitements sulfuriques de roches phosphatées (Rutherford et al [1994])

Berish [1990] a indiqué comme contaminants typiques du phosphogypse les eaux du processus d'acidification, le fluor, les radioéléments et les métaux lourds. Dû à toutes ces caractéristiques, le taux de réutilisation est extrêmement faible (14% - fabrication de plâtre essentiellement). Le restant est soit déversé dans la mer (58%), soit stocké (58%). Les problèmes liés au stockage du gypse sont divers et nombreux (figure II-30) :

- pollution atmosphérique (composés fluorés, autres éléments toxiques, ...) ;
- exhalation de gaz radon ;
- inhalation de poussières radioactives ;
- érosion et stabilité des tas de stockage ;
- pollution des eaux souterraines due à la mobilité des anions, des éléments traces, des radioéléments, ...



1 - exhalation de Rn-222, émission de F et de poussières, 2 - Incorporation directe d'éléments traces et de radionucléides, 3 - lixiviation des sulfates, acidité des éléments traces et des radionucléides, 4 - érosion des stocks, 5 - irradiation gamma des stocks, 6 - ingestion d'éléments traces et de radionucléides, 7 - inhalation de Rn-222, de F et de poussières, 8 - précipitation de poussières, 9 - absorption d'éléments traces et de radionucléides, 10 - percolation ou infiltration, 11 - érosion des stocks, 12 - érosion du sol, 13 - ruissellement, 14 - eau potable, 15 - ingestion de SO₄²⁻ et de F⁻ ; acidité, éléments traces et radionucléides

Figure II-30 - Nuisances écologiques liées au stockage du phosphogypse (Rutherford [1994])

Topiques sur le comportement des radionucléides

Le phosphogypse présente une radioactivité supérieure à la majorité des roches et des sols. Selon Lisachenko [1987], Roessler et al [1979] (cités par Rutherford et al [1994]), le traitement d'enrichissement de la roche phosphatée ne modifie pas fondamentalement son équilibre isotopique mais augmente de près de 400% sa radioactivité. Lors du traitement acide, l'équilibre radioactif à l'intérieur de la roche est rompu en diverses phases (Roessler et al [1979], Lardinoye et al [1982] - cités par Rutherford et al [1994]). Selon ces auteurs ; U, Th et Pb-210 se distribuent principalement dans l'acide phosphorique tandis que la majeure partie du Ra-226 (60%) et du Po-210 (99%) reste retenue dans le phosphogypse. Le radium 226 est habituellement la majeure source de radioactivité du phosphogypse. Divers auteurs, néanmoins, font également référence à de fortes activités de l'U-234 et de l'U-238. Dans les phosphogypses, issus de l'attaque sulfurique des minerais phosphatés d'origine ignée, l'activité du Th-232 peut notamment égaler voire dépasser celle du Ra-226.

En règle générale, le phosphogypse contient de petites quantités d'uranium, la majeure partie demeurant dans l'acide phosphorique. La teneur en uranium du phosphogypse dépend de divers facteurs (composition du minerai, existence de composés organiques dans le matériel traité, traitement acide du concentré). Aux Etats-Unis, selon la méthode utilisée, le phosphogypse peut contenir soit de 5 à 25ppm (méthode dihydrate), soit de 5 à 100ppm d'uranium (méthode hémihydrate) (Rutherford et al [1994]).

27 isotopes du gaz radon sont connus, mais seul le Rn-222 (issu de la désintégration α du Ra-226) se forme en quantités significatives dans les phosphogypses de phosphorites (sédimentaires). Le coefficient d'émanation (rapport entre le nombre d'atomes de Rn-222 libérés des structures cristallines et le nombre d'atomes de Rn-222 formés lors de la désintégration α du Ra-226) dans les cristaux d'apatite, de monazite et d'uraninite oscille entre 0.5 et 25% (Roessler et al [1979], Aekers et al [1985] - cités par Rutherford et al [1994]).

La présence de thorium, dont les radionucléides apparaissent dans l'état de valence 4+, peut être significative dans les minerais phosphatés d'origine ignée. Le thorium est moins présent en solution au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à 5. Le thorium s'hydrolyse facilement en milieu acide. Son pouvoir d'adsorption augmente avec le pH et diminue avec la réduction de la taille des particules du sol.

Récupération des terres rares

Divers auteurs, dans la littérature, proposent des méthodes permettant de réduire sensiblement les teneurs en éléments traces du phosphogypse. Pour récupérer les terres rares initialement contenues dans le phosphogypse, plusieurs méthodes ont été testées :

- la précipitation en tant qu'hydroxydes, oxalates ou sulfates doubles est une méthode très efficace mais, qui a été rejetée à cause des problèmes environnementaux posés par les larges volumes de déchets engendrés ;
- l'extraction liquide-liquide (utilisation d'un solvant organique) ne s'est pas non plus révélée efficace, le rendement de l'extraction étant inversement proportionnel à l'acidité de la solution lessivée et la concentration en H₂SO₄ (de 10 à 15%) étant trop élevée ;
- la cristallisation est la méthode qui, finalement, a été adoptée. Lorsque la solution est concentrée par évaporation, le sulfate de calcium hémihydrate cristallise en un composé contenant normalement les terres rares présentes initialement dans la solution originale.

En Pologne, Jarosinski et al [1993] ont ainsi mené des recherches concernant la lixiviation sulfurique du phosphogypse, issu du traitement d'apatites de la péninsule de Kola (Russie). La technologie proposée (figure II-31) diffère selon la nature du phosphogypse.

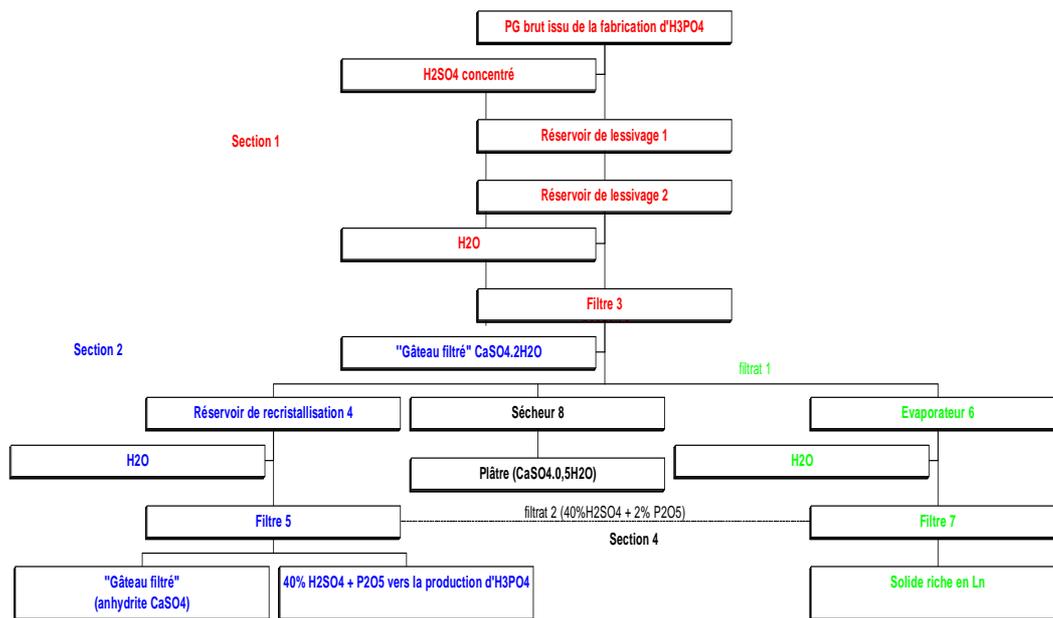


Figure II-31 - Méthodologie suivie pour la purification de phosphogypses dans la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993])

Lorsque le phosphogypse est hémihydrate (approche A), une conversion en dihydrate est nécessaire (lixiviation à froid). Après lixiviation avec H_2SO_4 10%, l'extraction des métaux lourds est finalisée avec une solution de NPPA (nonyl phenyl phosphoric acid) 0.5M diluée dans du kérosène. Les sulfates de terres rares sont précipités par une solution d'acide sulfurique 8M, qui casse les complexes NPPA-REE. Le phosphogypse lixivié peut ensuite être chauffé pour produire du β -hémihydrate (plâtre).

Lorsque le phosphogypse est dihydrate (approche B), la lixiviation est menée à 50-60°C (tableau II-13). Les terres rares du lixiviat sont récupérées après concentration de l'acide par évaporation (figure II-32). La purification du phosphogypse est menée via sa recristallisation en anhydrite (utilisation : ciment anhydrite).

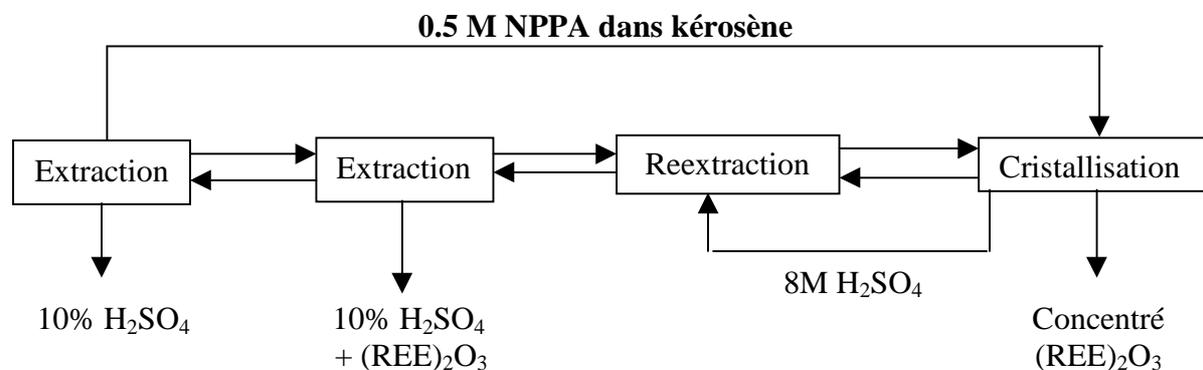


Figure II-32 - Purification du phosphogypse résultant de la production d'acide phosphorique à partir du minerai phosphaté de la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993])

Approche A		Approche B	
Section 1		Section 1	
<i>Lessivage du PG (réservoirs 1 et 2)</i>		<i>Lessivage des terres rares (réservoirs 1 et 2)</i>	
Température	<20°C	Température	40°C
Concentration H₂SO₄	5 à 10%	Concentration H₂SO₄	10 à 15%
Rapport massique solide/liquide	½	Rapport massique solide/liquide	½
Temps de lessivage	6 h	Temps de lessivage	6 h
Rendement de récupération des REE	80%	Rendement de récupération des REE	52%
<i>Filtration du PG</i>		<i>Filtration du PG</i>	
Température	20°C	Température	30°C
Vide	60 à 70%	Vide	60 à 70%
Humidité du "gâteau" filtré	40%	Humidité du "gâteau" filtré	45%
Section 4		Section 2	
<i>Déshydratation du dihydrate</i>		Cristallisation de l'anhydrite	
Température à l'entrée du four	600°C	Température	50°C
Température à la sortie du four	160°C	Concentration H₂SO₄	45 à 60%
Temps de résidence dans le four	2 h	Rapport massique solide/liquide	1/1
Eau contenue	<8%	Temps de recristallisation	2 h
		<i>Filtration de l'anhydrite</i>	
		Température	50°C
		Vide	70%
		Humidité du « gâteau » filtré	25%
		<i>Calcination de l'anhydrite</i>	
		Température moyenne	450°C
		Température à l'entrée du four	600°C
		Température à la sortie du four	160°C

Tableau II-13 - Technologie de traitement de phosphogypses obtenus suite à une lixiviation sulfurique d'apatites de la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993])

Nom	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	(REE) ₂ O ₃	H ₂ O crist.	H ₂ O total
A	29.6	42.3	0.2	0.1	2.3	0.5	0.6	7.5	25
B	32.1	46.2	0.5	0.1	1.8	0.5	0.6	19	22
A1	32.1	46.2	0.15	0.01	0.1	0.1	0.1	-	36
B1	32.4	46.3	0.2	0.01	0.5	0.2	0.25	-	35

A : échantillon représentatif d'un phosphogypse obtenu par le procédé hémihydrate, B : échantillon d'une pile de phosphogypse, A1 et B1 : échantillons A et B après lixiviation sulfurique avec H₂SO₄ 10%

Tableau II-14 - Composition de deux échantillons de phosphogypses résultants de la production d'acide phosphorique à partir du minerai phosphaté de la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993])

Cette étude, développée à l'échelle pilote par Jarosinski et al [1993], montre que le phosphogypse peut représenter une source potentielle de terres rares lorsque l'on associe à son traitement la dépollution. Au Brésil, aucune étude n'a pour l'instant été menée dans ce sens.

Utilisations

Les phosphogypses, de par leur acidité et leur radioactivité, sont stockés en grande majorité. Ils peuvent néanmoins être utilisés en tant qu'amendements des sols en agriculture de manière à corriger les éventuelles basicités.

Les phosphogypses possèdent également des propriétés chimiques, physiques et mécaniques les rendant utilisables en tant que sous-bases des chaussées, des parkings et des autres constructions similaires. Ils peuvent être utilisés en tant qu'ajouts dans les briques de ciment ou participer à la synthèse de produits chimiques de haute valeur commerciale tels CaS ou encore $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Les phosphogypses contiennent diverses quantités de sulfate de calcium dihydrate, hémihydrate et anhydre. Le rapport dans lequel se trouvent ces sulfates de calcium peut avoir un effet sur le comportement de déshydratation du ciment (solubilités relatives radicalement différentes l'une de l'autre). La forme dihydrate reste la forme la plus adaptée à la fabrication du ciment. L'humidité excessive (en raison de l'augmentation de la consommation d'énergie), ainsi que la présence de fluor et de soufre peuvent, dans certains cas, limiter l'utilisation du phosphogypse dans l'industrie cimentière et dans la fabrication de blocs et de plaques de plâtre (influence sur le durcissement de la pâte de gypse).

4/ Conclusion

Les acides chlorhydriques et nitriques, même s'ils sont d'un coût relativement plus élevé que l'acide sulfurique et d'un maniement plus difficile, offrent en contrepartie de nombreux avantages tels :

- la récupération de sous-produits de haute valeur commerciale ;
- la réduction drastique des volumes de rejets nocifs et polluants générés (phosphogypses) ;
- la production de phosphate monocalcique, excellent complément nutritif dans le secteur agro-alimentaire, au degré de pureté élevé (exempt de métaux lourds) ;
- la possibilité de récupération de plus de 95% du fluor des apatites, qui traité par une solution de nitrate d'ammonium, conduit à la formation de fluorure d'aluminium, matière première nécessaire à la production de la cryolithe artificielle ;
- l'obtention à partir de nitrate de calcium, après traitement par de l'ammoniaque et de l'anhydride carbonique, de nitrate de calcium ammonique (important engrais azoté) ;
- l'utilisation des excédents en acide chlorhydrique des industries brésiliennes.

CHAPITRE III : Processus de concentration du minerai et caractérisation des échantillons initiaux

Attendu le peu d'eau dans la région, cette présente étude a eu pour principal objectif le développement d'un procédé de concentration à sec du minerai phosphaté apatitique d'Angico dos Dias et ce, visant une récupération maximale de la fluorapatite et des terres rares.

En outre, afin de connaître les modifications qui surviennent dans nos échantillons lors de nos expériences de lixiviation chlorhydrique, il nous a fallu caractériser nos échantillons initiaux.

Une description des caractéristiques minéralogiques et texturales du minerai et du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil) a donc été menée. Nous avons, pour cela, sélectionné des outils qui permettent :

- de caractériser la structure des échantillons ;
- d'analyser les phases présentes ;
- de connaître la composition chimique des échantillons.

Notre choix s'est délibérément porté sur des outils courants en géochimie. Ainsi, pour l'identification des phases présentes dans les échantillons, des analyses minéralogiques par diffraction de rayons X (DRX) ont été effectuées. Pour l'observation des phases présentes, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage équipé d'une sonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry). La fluorescence X (FRX) a, quant à elle, été utilisée pour déterminer la composition chimique des échantillons étudiés.

Nous débutons ce chapitre par une présentation succincte du gisement phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

1/ Le complexe d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

1.1/ Situation

Le gisement d'Angico dos Dias, propriété de l'entreprise Galvani, est situé au Nord Est du Brésil à une dizaine de kilomètres de la ville de Caracol (coordonnées : 09°18' de latitude Sud et 43°22' de longitude Ouest) dans la division des états de Bahia et de Piauí.



Figure III-1 - Localisation du complexe d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil) à la frontière des états de Bahia et de Piauí (source internet : www.geoatlas.com)

1.2/ Un ensemble magmatique précambrien

Le Complexe Angico dos Dias est un ensemble magmatique (d'âge Précambrien), où alternent des syénites et des carbonatites. L'unité à syénite (généralement grenue, blanchâtre ou rosée à rouge) est essentiellement constituée de feldspaths alcalins. Les carbonatites sont grenues et constituées à 80% de grands cristaux de carbonates cristallins. Elles contiennent également en infime quantité de la pyroxénite. Des lamprophyres ont également été mis en évidence en filons avec une texture microgrenue. Ils sont caractérisés par l'abondance de biotites et/ou d'amphiboles (en petits cristaux) accompagnées selon les cas d'olivine, de feldspaths, ... Les pyroxénites et les diorites alcalines apparaissent sporadiquement.

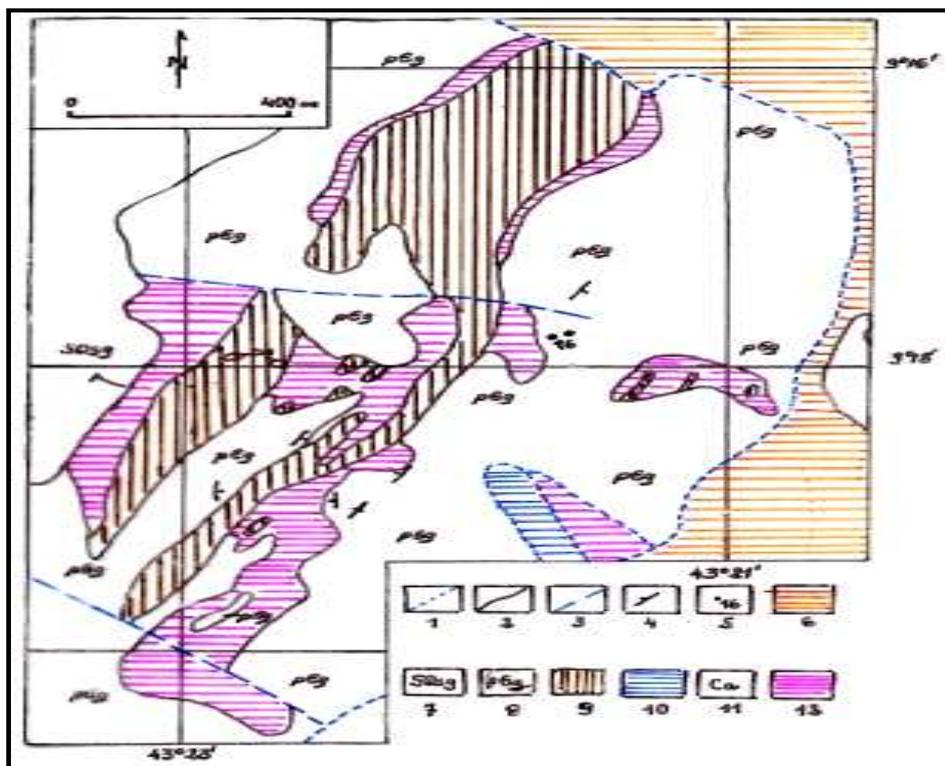


Figure III-2 - Carte géologique du complexe d'Angico dos Dias (Silva et al [1987]) : 1 - limite de couverture superficielle, 2 - contact, 3 - failles, 4 - direction de foliation, 5 - station d'échantillonnage, 6 - arénites ferrugineuses de l'ère Tertiaire-Quaternaire, 7 - arénites de la formation Serra Grande siluro-dévonienne, 8 - base gneiss migmatique/roches métagabbroïques avec des niveaux hornblenditiques, 9 - apatitite, 10 - Mica pyroxénite, 11 - carbonatite, 12 - prédominance de syénite ; pyroxénite subordonnée

Le complexe a été découvert suite à une campagne systématique de prospection géochimique des sols. Le gisement se présente sous la forme d'un filon de 25m d'épaisseur, d'une teneur moyenne en P_2O_5 de 16.3% et d'une réserve mesurée de 16.4 millions de tonnes.

Les datations U-Pb sur la baddeleyite et le zircon ont révélé un âge de 2011 ± 6 Ma pour les carbonatites.

Les particularités du complexe Angico dos Dias sont que :

- la carbonatite contient un pourcentage élevé d'apatite (supérieur à 14% en moyenne) ;
- les teneurs en Nb, Th et U des diverses lithologies sont anormalement basses.

2/ Caractérisation et concentration du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

2.1/ Echantillonnage

La documentation afférente aux recherches géologiques effectuées dans la région et les témoins de sondage stockés dans les installations de Galvani ont été minutieusement étudiés afin de définir le meilleur échantillon pour notre étude.

Il a été conclu que le minerai dénommé apatitique (le plus commun, avec des teneurs en P_2O_5 variant de 15 à 24%) dans les rapports de prospection géologique serait le plus approprié pour le développement de notre projet.

Approximativement 5 tonnes, représentatives du minerai apatitique, ont donc été échantillonnées par les géologues de Galvani, 500kg étant destinés au CETEM pour parfaire les essais de caractérisation et de concentration du minerai.

2.2/ Préparation des échantillons

Un échantillon du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (fourni par Galvani) a été broyé et concassé de telle sorte que la totalité passe au travers d'un tamis calibré (2382 μ m ou 8 mailles - maille : dimension nominale d'ouverture de la toile).

Le produit ainsi obtenu a été homogénéisé puis classé en échantillons de 1kg utilisés dans les essais de caractérisation et de concentration.

2.3/ Méthodologie

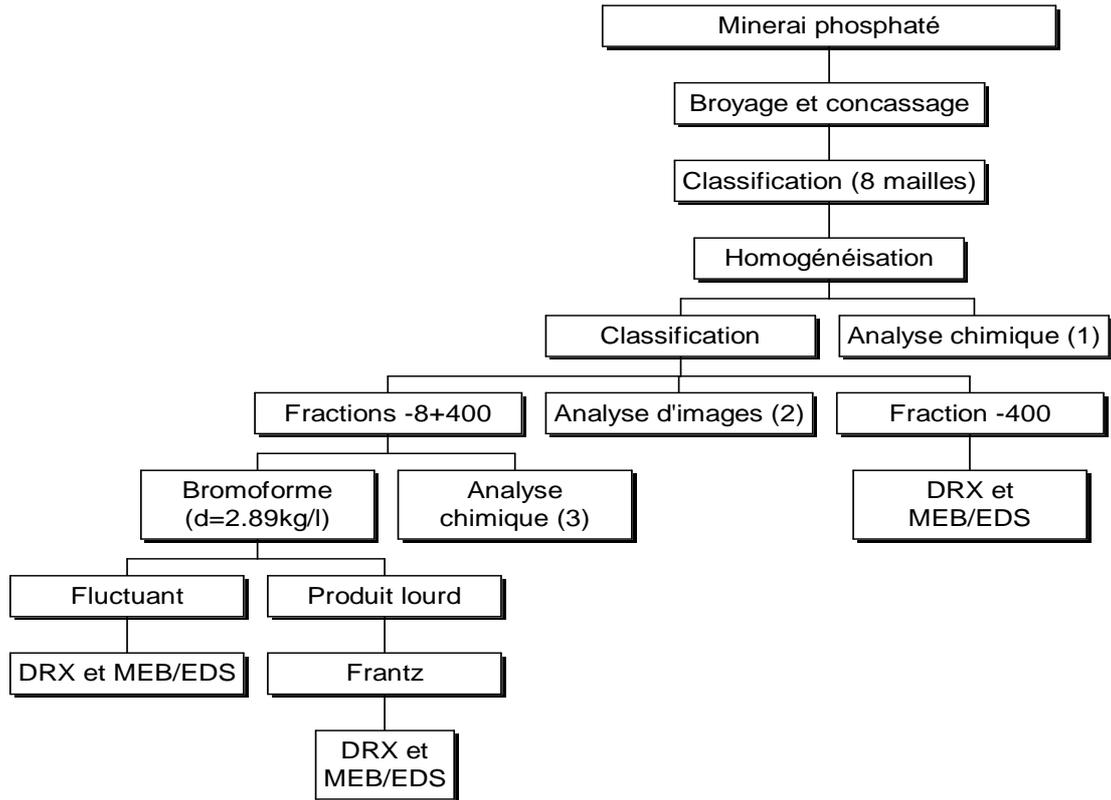
2.3.1/ Caractérisation minéralogique et technologique

Des aliquotes représentatives des échantillons obtenus après classement ont été soumises à des analyses par diffraction et fluorescence de rayons X pour les éléments suivants : SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Ce_2O_3 , La_2O_3 , PF , Sr , Ba , F , Th et U . Après tamisage, au moyen de tamis calibrés (séries Tyler : 1651, 1168, 833, 589, 417, 295, 210, 149, 104, 74, 53, 44 et 37 μ m ; respectivement 10, 14, 20, 28, 35, 48, 65, 100, 150, 200, 270, 325 et 400 mailles), une distribution granulométrique a pu être établie.

Un échantillon de fraction granulométrique strictement inférieure à 20 mailles a été inclus dans de la résine époxy, poli avec un diamant de granulométrie de 1 μ m puis recouvert d'une fine couche de carbone afin de pouvoir être observé au microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un analyseur par dispersion d'énergie EDS.

De même, un échantillon représentatif de chaque fraction granulométrique a été soumis à une analyse pour les éléments suivants : CaO , P_2O_5 et $(REE)_2O_3$ de manière à évaluer la distribution de l'apatite et des terres rares dans le minerai ; puis séparé par gravité dans le bromoforme (densité : 2.89), les produits lourds étant séparés à l'aide d'un séparateur magnétique isodynamique Frantz (champs magnétiques de 3000, 5000 et 10000Gauss).

Tous les produits issus de ces fractionnements ont été observés au microscope électronique à balayage et analysés par diffraction de rayons X (DRX).



- (1) SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , CaO , K_2O , Na_2O , PF , $(REE)_2O_3$, F , Sr , Ba , Th et U ;
 (2) fraction granulométrique inférieure à 20 mailles ;
 (3) CaO , P_2O_5 et $(REE)_2O_3$.

Figure III-3 - Méthodologie appliquée pour la caractérisation minéralogique et technologique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

2.3.2/ Diffraction de rayons X

L'appareil localisé au CETEM est le D5005 Kristalloflex de Siemens, les conditions d'analyse étant : radiation de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \cdot 10^{-10}$ m), 40kV, 40mA, domaine d'analyse : 4 à 100°, temps d'analyse : 3s par pas, pas de 0.015° et échantillon en rotation durant l'analyse à 60rpm. L'interprétation des diffractogrammes a été réalisée par comparaison avec des standards internationaux stockés sur CD-ROM (International Center on Diffraction Data, 1996).

2.3.3/ Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé est un LEO S440 (localisé au CETEM). Il est équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie Link Isis L300, d'un détecteur de SiLi Pentafet, d'une fenêtre ultra fine ATW II (résolution : de 133eV à 5.9keV). Toutes les analyses ont été effectuées avec une tension d'accélération des électrons de 20kV. L'échelle d'observation est de l'ordre du micron. Elle est suffisante pour observer la microstructure des échantillons étudiés. Pour notre étude, nous avons observé des sections polies d'échantillons. Lors de la préparation des sections pour l'observation, nous avons apporté un soin particulier à ne pas dénaturer les échantillons. Les enrobages avec de la résine ont été effectués à température ambiante et les polissages avec des suspensions de poudre de diamants et de l'huile de coupe, et non de l'eau. Les surfaces à observer sont rendues conductrices d'électrons

par un mince dépôt de carbone. La topographie des sections nous intéressant peu, les images ont été essentiellement gérées par un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

L'intensité du signal d'électrons rétrodiffusés émis par une cible dépend de la composition chimique de la cible. Les teintes de gris des images acquises en mode d'électrons rétrodiffusés dépendent du coefficient de rétrodiffusion des zones balayées. Ce coefficient est, par définition, le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés émis et le nombre d'électrons incidents :

$$\eta = \frac{\text{nombre d'électrons rétrodiffusés émis}}{\text{nombre d'électrons incidents}}$$

Les niveaux de gris sont proportionnels au poids atomique moyen des éléments excités par le faisceau d'électrons lors du balayage ; les tons les plus clairs représentant les phases de poids atomique les plus élevés. La résolution de la microanalyse par EDS est de l'ordre de 1 μ m (profondeur de l'ordre de 1.5 à 3.5 μ m) dépendant de la densité du matériel au point analysé.

Analyses d'images : les images destinées à l'analyse pour le calcul du spectre de libération naturelle de l'apatite ont été également obtenues au MEB, l'objectif étant d'obtenir le maximum de contraste entre les phases permettant de ce fait une meilleure séparation. Près de 50 images pour chaque classe de taille des particules ont été analysées, ce qui représente aux alentours de 2000 particules étudiées (pour chaque fraction granulométrique), nombre considéré statistiquement représentatif. Toutes les images ont été traitées par un filtre marquant mieux les limites et les contacts entre les phases sans pour autant modifier leur forme, puis segmentées de manière à gérer deux images binaires, l'une d'apatite et l'autre de particules prises dans leur globalité. Chaque image binaire a été soumise à un traitement de fermeture des pores et d'élimination des artefacts de manière à être combinée en une image ternaire résine - gangue - apatite. Après séparation des grains éventuellement rapprochés ; toutes les mesures, qu'il s'agisse des intersections linéaires ou des données en aire, ont été effectuées sur les images ternaires. Toute l'analyse d'images a été finalisée en utilisant un logiciel spécifique : MMIA (Mineral Metallurgical Image Analysis) développé par King et Schneider (Université de l'Utah, Etats-Unis). Les données linéaires et d'aire ont été converties en volume par un procédé (corrigeant les distorsions lorsque l'on passe de données unidimensionnelles ou bidimensionnelles à des données 3D) en utilisant un algorithme développé par les mêmes auteurs. Pour la transformation de volume en masse, ont été utilisées respectivement pour l'apatite et pour la gangue des densités de 3.15 et 3.09.

2.3.4/ Séparation magnétique

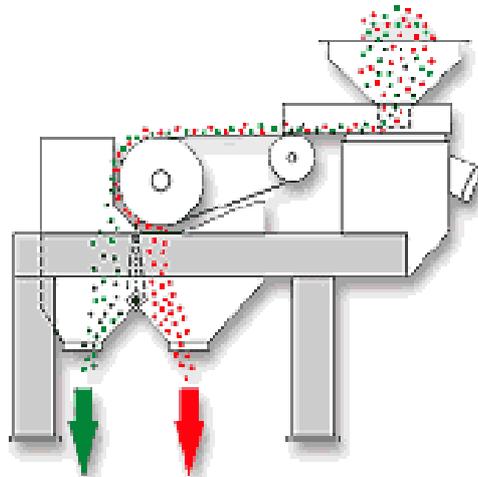
Les essais de séparation magnétique ont été réalisés sur deux fractions granulométriques (-1.19+0.105mm et -1.19+0.074mm) obtenues après tamisage à sec. Les échantillons en quantité et granulométrie contrôlées ont été traités dans un séparateur magnétique à disques (champs magnétiques de 2 et de 7kGauss, fabricant : Stearns, modèle D) et dans un séparateur à aimant permanent "terres rares" (fabricant : Eriez, modèle RE 5/03-1). Postérieurement, un échantillon de fraction granulométrique -1.19++0.074mm a été soumis à une attrition à sec puis traité à son tour dans un séparateur à aimant permanent "terres rares".

a/ Séparateur magnétique à disques

Des disques tournants sont disposés au-dessus d'une bande sans fin à des distances décroissantes. Ce dispositif permet d'obtenir trois produits. Le premier produit est plus fortement magnétique que le dernier. Hawker [1953] indique que la vitesse de la bande est un paramètre important pour obtenir une séparation efficace. Pour l'illménite, la vitesse doit être comprise entre 23 et 33m/mn ; pour la monazite : 5.3 à 6.6m/mn.

b/ Séparateur à aimant permanent "terres rares"

Le séparateur à aimant permanent "terres rares" est constitué par des rotors lisses lamellés, disposés en cascade, tournant entre les pièces d'un circuit magnétique. Dans cette disposition, on est souvent gêné par une vitesse de rotation trop élevée : les particules non magnétiques viennent heurter les particules polaires qui jouent alors le rôle de déflecteur (Palasvirta [1959]).



non magnétique magnétique

Figure III-4 - Schéma d'un séparateur à aimant permanent "terres rares"

2.4/ Résultats expérimentaux

2.4.1/ Essais de caractérisation minéralogique et technologique

Les tableaux III-1 et III-2 montrent la composition chimique et la distribution granulométrique d'un échantillon du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (rapport CaO/P₂O₅ de 1.17).

Oxydes	% massique	Oxydes et éléments	% massique
SiO ₂	25.43	P ₂ O ₅	18.15
Al ₂ O ₃	9.06	Nb ₂ O ₅	0.03
Fe ₂ O ₃	12	ZrO ₂	0.06
MnO	0.68	Ce ₂ O ₃	0.28
MgO	0.14	La ₂ O ₃	0.16
CaO	21.83	SrO	0.89
Na ₂ O	0.11	PF	8.29
K ₂ O	0.28	Th	< 5ppm
TiO ₂	0.67	U	< 10ppm

Tableau III-1 - Composition chimique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

Il est intéressant de noter les hautes teneurs en SiO₂ (25.06%) et en Al₂O₃ (9.06%) et les faibles teneurs en éléments radioactifs Th et U (<15ppm). Les teneurs en Nb₂O₅ (0.03%) et terres rares (total des oxydes de lanthane et de cérium = 0.44%) sont peu communes comparativement à d'autres minerais phosphatés d'origine ignée tels ceux d'Angico dos Dias.

Tamis		Masse		
Mailles	mm	% retenu	% retenu accumulé	% passant
10	1.68	5.98	5.98	94.02
14	1.19	6.93	12.92	87.08
20	0.841	7.59	20.51	79.49
28	0.589	7.01	27.51	72.49
35	0.417	7.47	34.99	65.01
48	0.295	5.32	40.31	59.69
65	0.210	5.34	45.64	54.36
100	0.149	7.6	53.24	46.76
150	0.105	4.52	57.76	42.24
200	0.074	4.44	62.20	37.8
270	0.053	3.35	65.54	34.46
325	0.044	2.7	68.24	31.76
400	0.037	1.28	69.52	30.48
-400	-0.037	30.48	100	0

Tableau III-2 - Distribution granulométrique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

Plus la maille est importante, plus le pourcentage passant est faible. Ce dernier varie de 94.02% à 30.48% selon le diamètre d'ouverture nominale de la toile (respectivement 10 et 400 mailles). On désigne par -400 mailles la fraction totale de l'échantillon étudié.

Fraction	P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	CaO/P ₂ O ₅
-8+10	23.64	20.9	0.88
-10+14	24.41	28.7	1.18
-14+20	26.03	30.4	1.17
-20+28	26.21	31.3	1.19
-28+35	26.48	32.2	1.22
-35+48	26.15	32.4	1.24
-48+65	25.29	30.9	1.22
-65+100	23.81	29.3	1.23
-100+150	21.97	27	1.23
-150+200	16.98	22.1	1.30
-200+270	13.69	17.1	1.25
-270+325	11.69	17.4	1.49
-325+400	11.73	16	1.36
-400	6.27	6.3	1

Tableau III-3 - Teneurs en CaO et P₂O₅ des diverses fractions granulométriques du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

Les tableaux III-3 et III-4 présentent les teneurs en CaO et en P₂O₅ et la distribution de ces mêmes teneurs dans les différentes fractions granulométriques du minerai phosphaté d'Angico dos Dias.

D'après le tableau III-3, le rapport CaO/P₂O₅ oscille entre 0.88 et 1.49 tandis que pour les fractions de granulométrie comprises entre 10 et 270 mailles, ce même rapport varie entre 1.17 et 1.3. Pour les fractions de granulométrie comprises entre 8 et 150 mailles, les teneurs en CaO et en P₂O₅ sont généralement supérieures à 21%. Les faibles teneurs en CaO et en P₂O₅ s'observent principalement dans les fractions granulométriques supérieures à 200 mailles.

Fraction	P ₂ O ₅ (%)	Distribution P ₂ O ₅ (%)	CaO (%)	Distribution CaO (%)
-8+10	1.41	7.85	1.25	5.92
-10+14	1.69	9.39	1.99	9.43
-14+20	1.98	10.96	2.31	10.93
-20+28	1.84	10.19	2.19	10.39
-28+35	1.98	10.97	2.41	11.4
-35+48	1.39	7.72	1.72	8.16
-48+65	1.35	7.49	1.65	7.81
-65+100	1.81	10.03	2.23	10.54
-100+150	0.99	5.51	1.22	5.78
-150+200	0.75	4.18	0.98	4.65
-200+270	0.46	2.54	0.57	2.71
-270+325	0.32	1.75	0.47	2.23
-325+400	0.15	0.83	0.2	0.97
-400	1.91	10.6	1.92	9.09
Total	18.03	100	21.11	100

Tableau III-4 - Distribution des teneurs en CaO et en P₂O₅ dans les diverses classes granulométriques du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

D'après le tableau III-4, les teneurs en CaO et en P₂O₅ sont respectivement de 21.11 et 18.03%. Ces valeurs sont très proches de 20.7 et 17.7% (voir analyse chimique du minerai total du tableau III-1). Les analyses effectuées sur ces éléments sont donc plutôt fiables.

Fraction granulométrique	Fluctuant		Produit lourd	
	% fraction	% échantillon	% fraction	% échantillon
-8+10	21.82	1.97	78.18	7.05
-10+14	20.58	2.18	79.42	8.41
-14+20	20.75	2.36	79.25	9.01
-20+28	21.44	2.22	78.56	8.15
-28+35	20.31	2.26	79.69	8.85
-35+48	23.50	1.72	76.50	5.61
-48+65	26.73	2.03	73.27	5.57
-65+100	29.63	3.39	70.37	8.04
-100+150	33.92	2.09	66.08	4.08
-150+200	48.64	3.06	51.36	3.23
-200+270	48.85	2.19	51.15	2.29
-270+325	11.89	0.4	88.11	2.93
-325+400	9.62	0.09	90.38	0.83
Total échantillon	-	25.95	-	74.05

Tableau III-5 - Importance (% massique) des fractions obtenues lors des essais de séparation en milieu dense pour les différentes granulométries

Produits lourds										
Fraction	Aimant permanent		Magnétique 3kG		Magnétique 5kG		Magnétique 10kG		Non Magnétique	
	(%) ¹	(%) ²								
-8+10	7.15	0.64	0	0	0	0	0	0	71.03	6.41
-10+14	6.59	0.70	15.5	1.64	15.16	1.60	11.43	1.21	30.75	3.25
-14+20	9.88	1.12	9.97	1.13	11.22	1.28	9.81	1.12	38.36	4.36
-20+28	12.83	1.33	7.26	0.75	5.64	0.58	8.37	0.87	44.45	4.61
-28+35	12.33	1.37	4.42	0.49	4.99	0.55	7.70	0.85	50.25	5.58
-35+48	9.25	0.68	3.61	0.27	4.19	0.31	6.58	0.48	52.87	3.88
-48+65	8.29	0.63	3.10	0.24	3.46	0.26	5.27	0.40	53.15	4.04
-65+100	7.28	0.83	2.58	0.29	3.39	0.39	5.55	0.63	51.56	5.89
-100+150	6.45	0.40	2.01	0.12	3.54	0.22	6.90	0.43	47.18	2.91
-150+200	4.97	0.31	1.36	0.09	2.09	0.13	6.32	0.40	36.61	2.31
-200+270	3.98	0.18	1.61	0.07	2.99	0.13	9.52	0.43	33.04	1.48
-270+325	4.27	0.14	2.04	0.07	5.24	0.17	15.16	0.50	61.39	2.04
-325+400	3.82	0.04	1.34	0.01	3.00	0.03	25.95	0.24	56.27	0.52
Somme	-	8.37	-	5.18	-	5.66	-	7.56	-	47.28

(1) % dans la fraction granulométrique ;
(2) % dans l'échantillon.

Tableau III-6 - Importance (% massique) des fractions obtenues après séparation magnétique des produits lourds des différentes fractions granulométriques

Les pourcentages massiques des produits obtenus après fractionnement en milieu dense et séparation magnétique sont montrés dans les tableaux III-5 et III-6.

D'après le tableau III-5 (séparation densimétrique), les produits lourds représentent 74.05% de l'échantillon total étudié. Les pourcentages massiques les plus importants pour les fluctuants (48.64% et 48.85%) ont été obtenus respectivement pour les fractions granulométriques -150+200 et -200+270.

Après séparation magnétique des différentes fractions granulométriques (tableau III-6), il s'avère que la fraction non magnétique représente 47.28% des produits lourds issus des séparations densimétriques (tableau III-5). La fraction magnétique la plus importante (8.37%) a été obtenue en utilisant un séparateur à aimant permanent "terres rares". Les autres fractions magnétiques sont d'autant plus importantes que le champ magnétique appliqué est lui même élevé, le plus grand pourcentage massique (7.56%) ayant été obtenu pour un champ magnétique appliqué de 10000Gauss.

2.4.2/ Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X

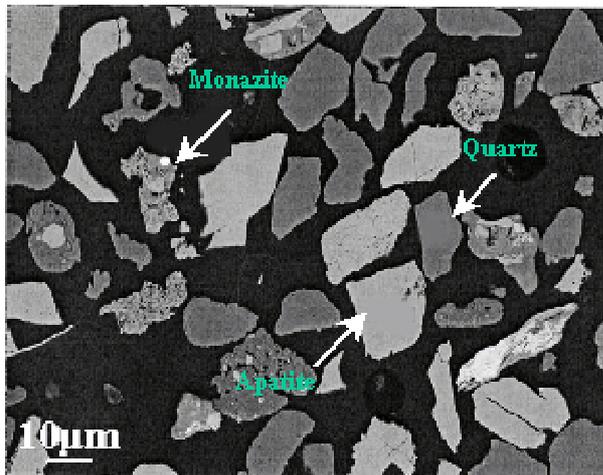
Les résultats des analyses par diffraction de rayons X des différentes fractions granulométriques ont montré une prédominance absolue de l'apatite et du quartz dans le minerai étudié.

La présence de pics principaux de kaolinite, de phosphates d'aluminium (famille de la crandallite) et de goethite a également été décelée. De la microcline, de l'albite calcique et de la titanite ont aussi été observées mais en moindre importance.

2.4.3/ Observations au microscope électronique à balayage

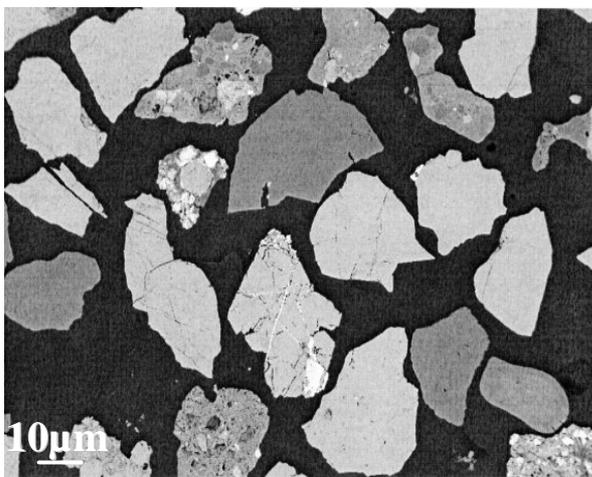
Les analyses de microscopie électronique à balayage des différentes fractions granulométriques du minerai phosphaté d'Angico dos Dias ont montré des caractéristiques de texture très similaires, les grains de quartz et de fluorapatite se trouvant fréquemment libérés le plus souvent dans les classes de granulométrie élevée. Outre ces deux minéraux (déjà identifiés par diffraction de rayons X), des grains de composition mixte, formés essentiellement par de la kaolinite, des phosphates d'aluminium de la famille des crandallites (contenant Ba, Sr et Ca) et des oxydes/hydroxydes de fer ont été observés. Des feldspaths potassiques, de la titanite (corroborant les données de la diffraction X) et des grains de magnétite (avec ou sans illménite associée) ont également été caractérisés.

La principale source de terres rares (essentiellement Ce et La) du minerai est la monazite, même si des lanthanides ont également été caractérisés dans des cristaux d'apatite à des teneurs pouvant aller jusqu'à 1%. La monazite se caractérise par sa granulométrie fine (dimensions sous-micrométriques) et se retrouve en tant qu'inclusion soit dans les grains d'apatite soit dans les agrégats mixtes formés par la kaolinite, les phosphates d'aluminium et les oxydes/hydroxydes de fer.



Les grains lisses de quartz sont en gris foncé, ceux d'apatite sont en gris intermédiaire. Les grains agglomérés de ton variant du gris foncé (caractéristique du quartz) au gris intermédiaire (caractéristique de l'apatite) et de texture hétérogène représentent des agrégats mixtes de kaolinite, de phosphates d'aluminium, d'oxydes/hydroxydes de fer et d'apatite. La monazite est toujours blanche et les minéraux de Fe ou Fe/Ti sont en gris très clair.

Figure III-5 - Caractéristique générale du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)



Des agglomérats de plusieurs minéraux sont présents en grande quantité. Ces derniers renferment de l'apatite, de la crandallite, de la monazite et un plasma mixte formé de kaolinite et d'oxydes/hydroxydes de fer (figure III-7).

Figure III-6 - Caractéristique générale du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

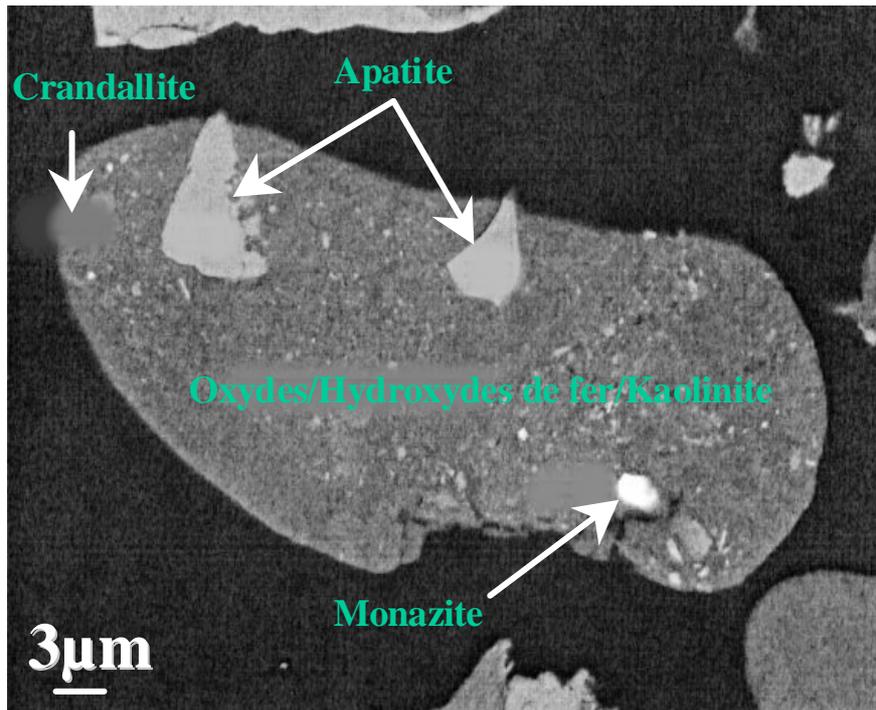


Figure III-7 - Grain aggloméré mixte à matrice de kaolinite, de crandallite et d'oxydes/hydroxydes de fer ; inclusions d'apatite et de monazite

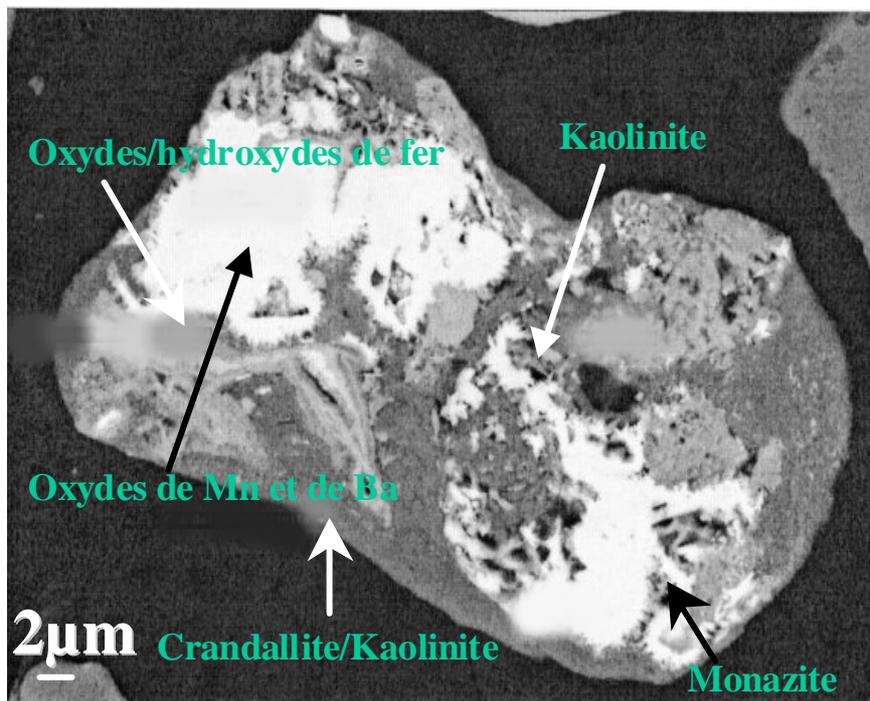


Figure III-8 - Grain aggloméré mixte à matrice de kaolinite, de crandallite et d'oxydes/hydroxydes de fer ; inclusions d'oxydes de Mn et de Ba

La monazite, principal minéral de terres rares du minerai, peut se trouver sous la forme de particules micrométriques associées à des grains mixtes de kaolinite, de phosphates d'aluminium (groupe de la crandallite) et d'oxydes/hydroxydes de fer (figure III-7). Outre ce mode d'occurrence, elle se trouve fréquemment en inclusion micrométrique à sous-micrométrique dans des cristaux d'apatite (figure III-9).

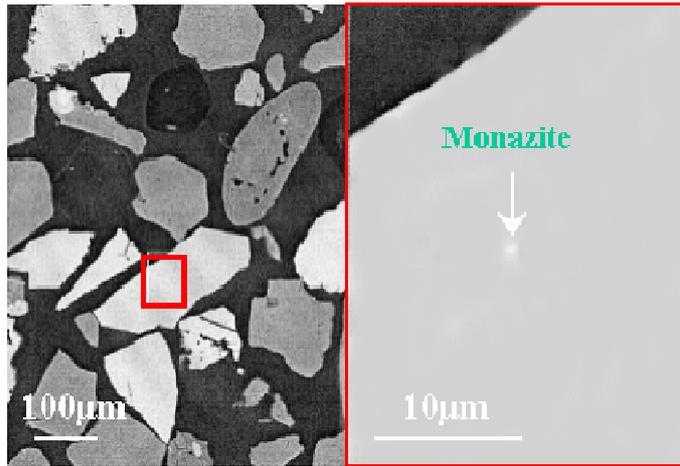


Figure III-9 - Inclusion de monazite dans un cristal d'apatite du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

Les compositions chimiques semi-quantitatives de l'apatite et de la monazite, obtenues par EDS ponctuel dans les cristaux respectifs, sont montrées dans les tableaux III-7 et III-8. La teneur en F est souvent surestimée dans ce genre d'analyses.

	1	2	3	4	5	6	Moyenne
P₂O₅	41.45	41.5	42.18	41.66	41.23	41.57	41.60
CaO	49.08	48.80	50.19	48.49	48.28	48.66	48.91
SrO	1.53	1.70	1.73	2.11	1.81	1.87	1.79
SiO₂	-0.01	0.01	0	0.10	0.09	0	0.03
Fe₂O₃	0.15	0.32	0.07	0.06	0.25	0.19	0.17
(REE)₂O₃	0.65	0.67	0.89	1.39	0.41	0.85	0.81
F	7.15	7.00	4.94	6.18	7.92	6.87	6.69
CaO/P₂O₅	1.18	1.18	1.19	1.16	1.17	1.17	1.18

Tableau III-7 - Composition chimique semi-quantitative (EDS normalisée à 100%) de cristaux d'apatite (et moyenne correspondante) du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

	1	2	3	4	5	Moyenne
P₂O₅	31.99	32.63	31.87	32.25	31.93	32.13
La₂O₃	18.48	18.56	19.42	19.64	19.75	19.17
Ce₂O₃	33.69	33.67	33.78	33.86	34.44	33.89
Nd₂O₃	12.22	12.73	11.76	11.94	10.59	11.84
(REE)₂O₃	64.39	64.96	64.95	65.43	64.78	64.90
CaO	0.29	0.03	0.30	0.26	0.11	0.19
SrO	0.18	0.23	0.12	0.19	0.50	0.25
Al₂O₃	0.45	0.47	0.54	0.28	0.64	0.48
SiO₂	1.03	0.26	0.47	0.22	0.27	0.45
F	1.67	1.43	1.74	1.37	1.78	1.60

Tableau III-8 - Composition chimique semi-quantitative (EDS normalisée à 100%) de cristaux de monazite (et moyenne correspondante) du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

D'après le tableau III-7, il est intéressant de noter que l'apatite est relativement riche en SrO (1.79%), en lanthanides (0.81%) et en fluor (6.69%). Le rapport CaO/P₂O₅, de l'ordre de 1.18, est proche de la valeur moyenne du minerai (1.17). La monazite (tableau III-8) montre également un bel enrichissement en SrO (0.25%).

Analyse d'images MEB

La teneur en apatite déterminée d'après l'analyse d'images est de 42.7% (équivalent à 18.09% en P_2O_5). Les graphiques des figures III-10 et III-11 représentent respectivement la distribution des intersections linéaires et de surface, conformément mesuré par l'analyse d'images.

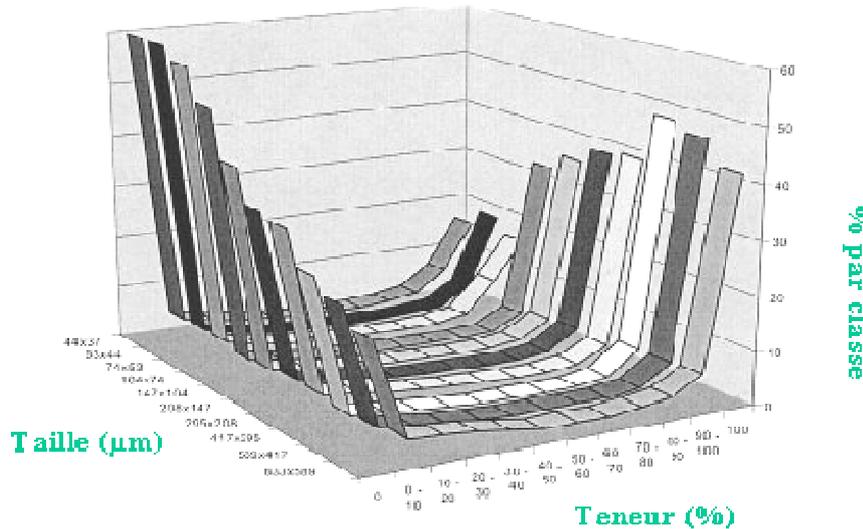


Figure III-10 - Distribution des intersections linéaires (conditionnelle par taille) à partir de l'analyse d'images

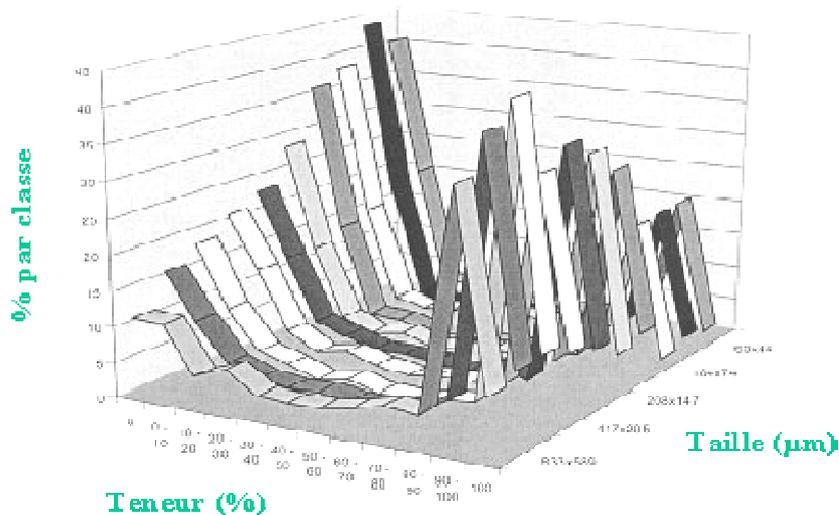


Figure III-11 - Distribution de surface (conditionnelle par taille) à partir de l'analyse d'images

Bien que la majorité des particules soit constituée à 90% voire plus d'apatite, la distribution de surface indique que ce minéral n'est jamais totalement libéré. L'observation au microscope électronique à balayage confirme que la libération de l'apatite est rarement totale, des inclusions fines ou des recouvrements externes de minéraux de gangue associés à des phases d'intérêt ayant été décelés. Bien que ces inclusions soient fines et peu représentatives eu égard au total des particules, l'analyse d'images travaille dans des gammes de 10%, si bien que les résultats suggèrent probablement une libération bien inférieure à la réalité. En outre, il est intéressant de noter que la teneur en apatite diminue avec la granulométrie, ce qui a déjà pu être observé au cours des analyses chimiques effectuées.

Le spectre de libération en masse de l'apatite (conditionnelle par taille), après correction et transformation de volume en aire, est représenté sur la figure III-12 et le spectre de libération naturelle de l'apatite en masse et bivariable taille/teneur est représenté sur la figure III-13. Dans ce graphique, on a émis l'hypothèse que la libération (conditionnelle par taille) de la fraction fine (en dessous de 37 μ m) est équivalente à celle de la fraction immédiatement supérieure.

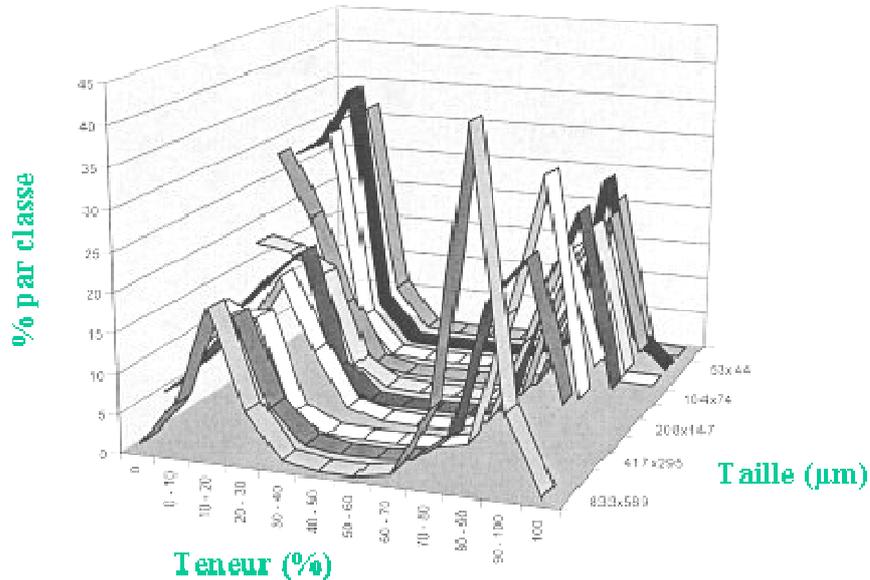


Figure III-12 - Spectre de libération en masse de l'apatite après correction (conditionnelle par taille) à partir de l'analyse d'images

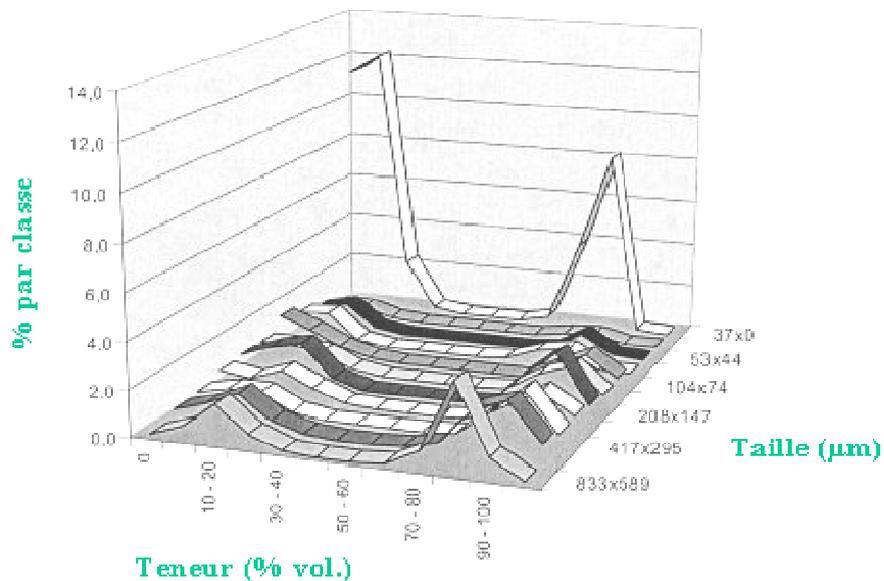


Figure III-13 - Spectre de libération naturelle en masse, bivariable taille/teneur de l'apatite

La fraction fine se démarque des autres, plus de 30% des particules de l'échantillon étant fines. Une autre caractéristique marquante est qu'entre 417 et 74 μ m, la majeure partie des particules contiennent entre 90 et 100% d'apatite ; la fraction plus épaisse et les fractions plus fines que 74 μ m comprenant majoritairement des particules constituées de 80 à 90% d'apatite (libération bien inférieure). Dans le cas des particules plus épaisses, il s'agit réellement d'un problème de libération conventionnel tandis que dans le cas des particules plus fines, la faible libération est certainement due à la bimodalité de l'apatite rencontrée dans le gisement

(fraction épaisse plus libérée et fraction plus fine en agrégats constitués de kaolinite, de phosphates d'aluminium secondaires et de minéraux de fer). Une fois que l'apatite relativement bien libérée tend à diminuer, il reste dans les agglomérats cette apatite pouvant être observée sur la photographie de la figure III-6.

A partir de la libération naturelle bivariée de l'apatite, il peut être prévu son comportement dans les procédés de séparation idéale. Les diagrammes des figures III-14, III-15 et III-16 prennent en considération la teneur en apatite dans un concentré hypothétique, la perte de masse obtenue suite à l'opération de séparation et la récupération globale de l'apatite dans le concentré.

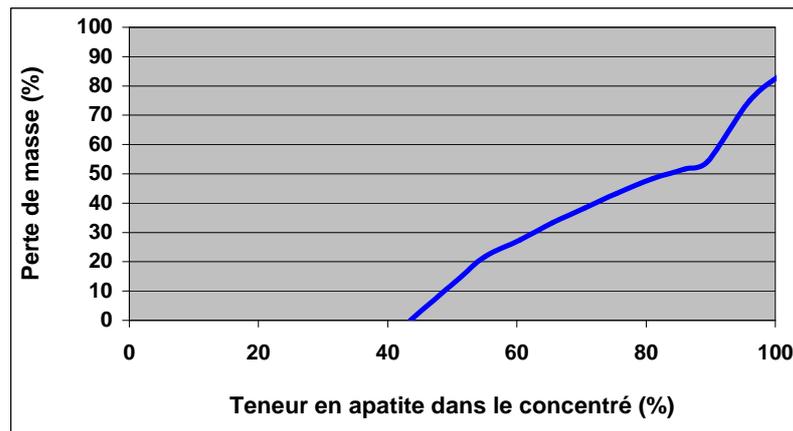


Figure III-14 - Récupération de l'apatite (exprimée en pourcentage) en fonction de sa teneur dans le concentré supposant une séparation idéale

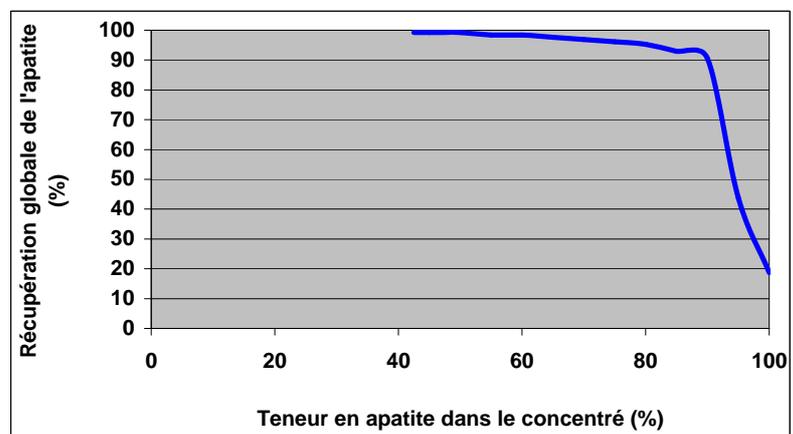


Figure III-15 - Perte de masse (exprimée en pourcentage) en fonction de la teneur en apatite du concentré dans l'hypothèse d'une séparation idéale

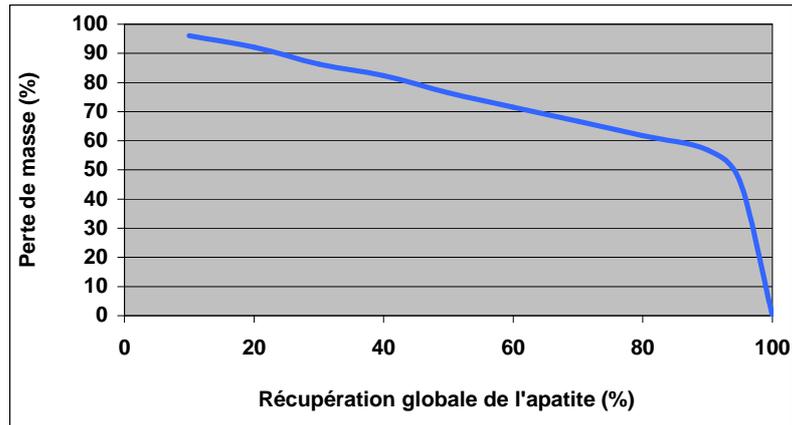


Figure III-16 - Perte de masse (exprimée en pourcentage) en fonction de la récupération globale de l'apatite (exprimée en pourcentage) dans le concentré supposant une séparation idéale

D'après les figures III-14, III-15 et III-16, il peut se produire une perte de masse considérable (de l'ordre de 55%) avec une récupération de plus de 90% de l'apatite, proportionnant une teneur en apatite dans le concentré également de 90%. Les teneurs supérieures impliquent une grande perte de masse mais également une récupération bien inférieure : par exemple, un concentré constitué à 95% d'apatite présente une perte de masse supérieure à 80% et une récupération de l'ordre de 40%.

La simulation des coupes granulométriques, à partir des données de libération, altère les résultats des concentrés hypothétiques à partir de la séparation idéale, une fois que la teneur en apatite dans les particules plus fines est proportionnellement mineure. Les figures III-17 et III-18 montrent les spectres de libération de l'échantillon du minerai phosphaté après élimination des particules fines en dessous de 150 et 270 mailles, respectivement, et les figures III-19, III-20 III-21, III-22, III-23, III-24 les résultats de simulation de la séparation idéale. La perte de masse de la coupe granulométrique ne peut être représentée, les résultats se référant au nouvel échantillon classifié ainsi géré. L'échantillon après coupe granulométrique à 270 mailles est constitué à 53% d'apatite et celui après coupe granulométrique à 150 mailles à 56.10% (correspondant, approximativement, à 22.5 et 23.8% de P_2O_5).

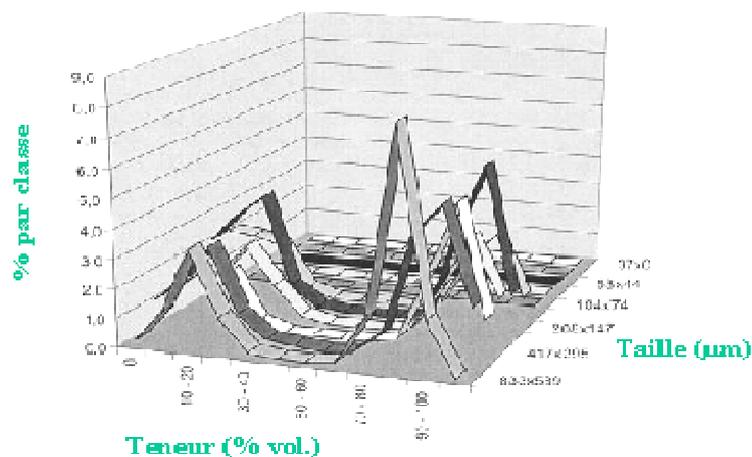


Figure III-17 - Spectre naturel de libération en masse et bivariée de l'apatite après coupe granulométrique à 150 mailles

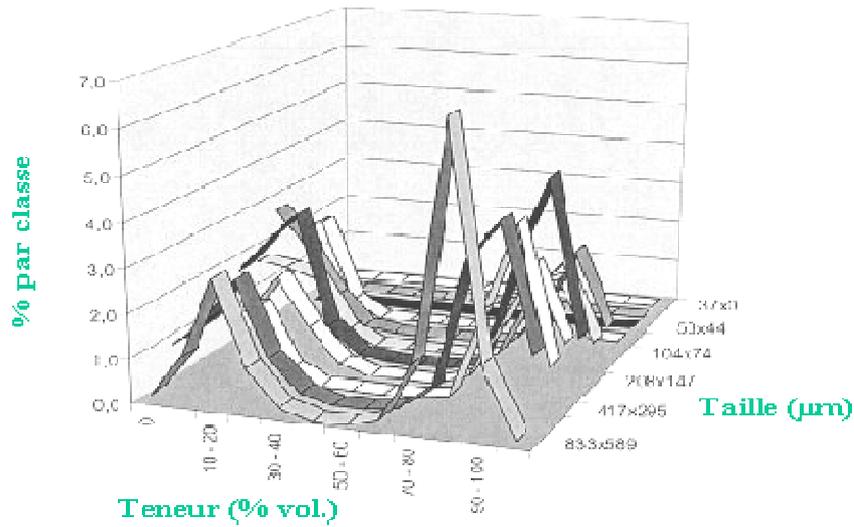


Figure III-18 - Spectre naturel de libération en masse et bivariable de l'apatite après coupe granulométrique à 270 mailles

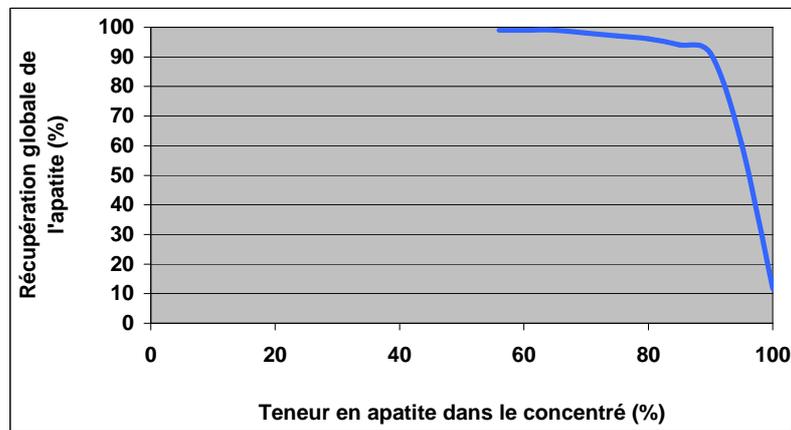


Figure III-19 - Récupération de l'apatite en fonction de sa teneur dans le concentré, après coupe granulométrique à 150 mailles, dans le cas d'une séparation idéale

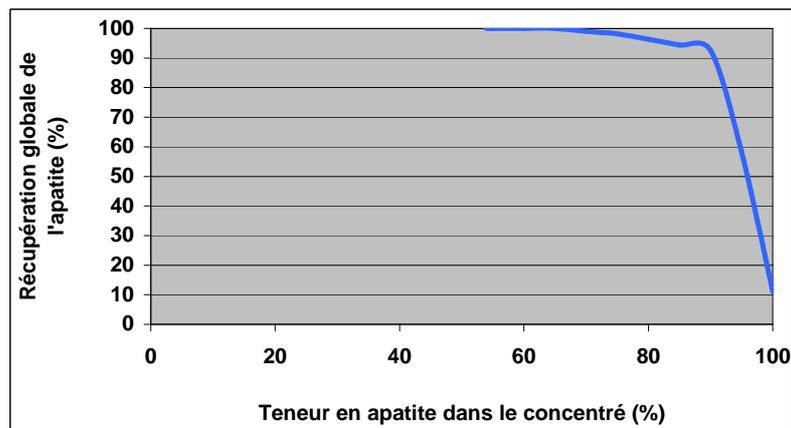


Figure III-20 - Récupération de l'apatite en fonction de sa teneur dans le concentré, après coupe granulométrique à 270 mailles, dans le cas d'une séparation idéale

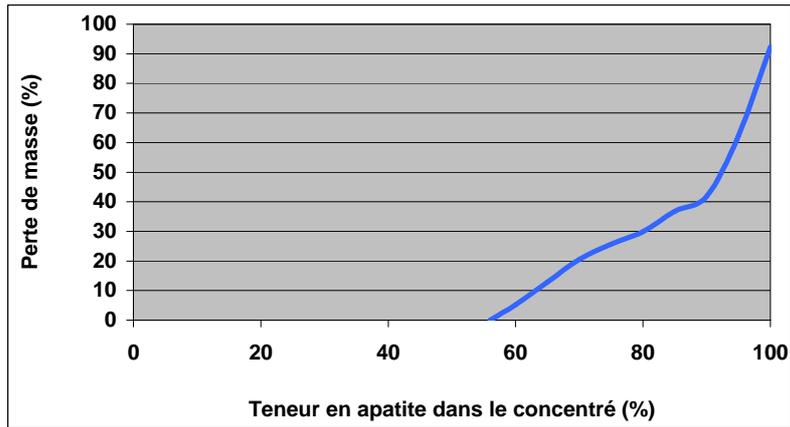


Figure III-21 - Perte de masse en fonction de la teneur en apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 150 mailles, dans le cas d'une séparation idéale

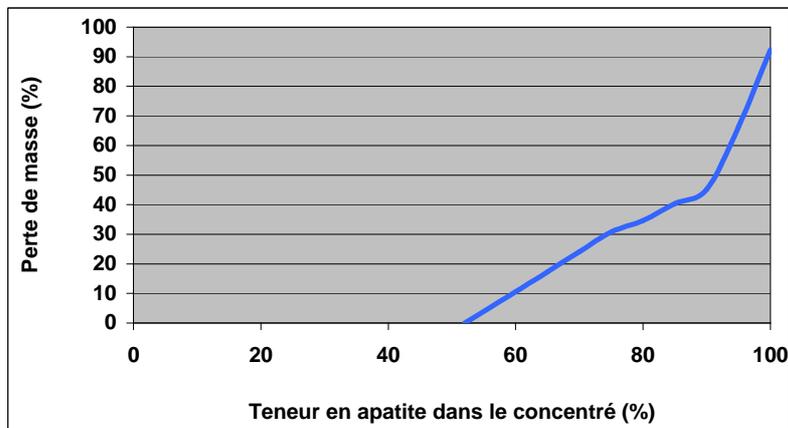


Figure III-22 - Perte de masse en fonction de la teneur en apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 270 mailles, dans le cas d'une séparation idéale

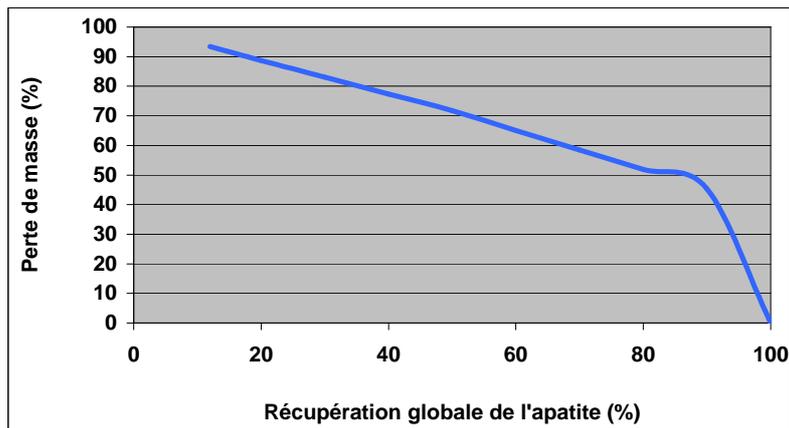


Figure III-23 - Perte de masse en fonction de la récupération globale de l'apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 150 mailles, dans le cas d'une séparation idéale

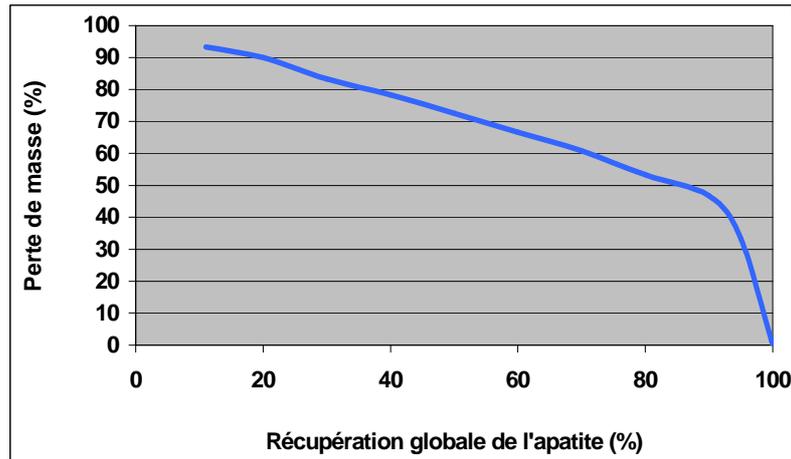


Figure III-24 - Perte de masse en fonction de la récupération globale de l'apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 270 mailles, dans le cas d'une séparation idéale

2.4.4/ Essais de concentration magnétique

Les tableaux III-9 et III-10 présentent les résultats des essais de séparation magnétique à sec effectués, respectivement, sur les fractions de granulométrie $-1.19+0.105\text{mm}$ et $-1.19+0.074\text{mm}$, à basse (2000Gauss) et moyenne intensité de champ (7000Gauss).

		Alimentation	2000 Gauss	7000 Gauss	Non magnétique
Masse		100	9.12	23.11	67.77
P₂O₅ (%)	Teneur	17.92	12.30	12.30	20.60
	Distribution	100	6.26	15.86	77.88
CaO (%)	Teneur	21.84	13.80	13.40	25.80
	Distribution	100	5.76	14.18	80.06
Fe₂O₃ (%)	Teneur	11.31	15.50	19.20	8.05
	Distribution	100	12.50	39.24	48.26
MgO (%)	Teneur	0.11	0.06	0.15	0.11
	Distribution	100	4.55	30.23	65.22
SiO₂ (%)	Teneur	29.48	15.00	40.40	27.70
	Distribution	100	4.64	31.67	63.69
Al₂O₃ (%)	Teneur	9.42	9.03	9.74	9.37
	Distribution	100	8.74	23.88	67.38

Tableau III-9 - Résultats des essais effectués dans un séparateur magnétique à disques sur la fraction de granulométrie $-1.19+0.105\text{mm}$

Les essais réalisés à basse intensité de champ (2000Gauss) génèrent un produit magnétique avec des teneurs en Fe₂O₃ comprises entre 15.5 et 25.1% (équivalent, respectivement, à 12.5 et 31.38% de l'oxyde de fer contenu dans la fraction traitée). Les essais réalisés sur la fraction $-1.19+0.074\text{mm}$ sont toujours meilleurs, justifiant de ce fait la continuité de notre travail avec cette fraction.

Aux conditions présentées tableau III-10 (fraction $-1.19+0.074\text{mm}$, champ magnétique de 7000Gauss), sont obtenus des concentrés non magnétiques constitués à 22.90% de P₂O₅, 12.08% de (REE)₂O₃ et 0.09% de MgO (récupération du phosphore contenu dans l'échantillon

initial de l'ordre de 80%). Le concentré non magnétique, ainsi créé, nécessiterait une étape de purification supplémentaire afin d'obtenir un produit aux spécifications en adéquation avec la production d'acide phosphorique.

		Alimentation	2000 Gauss	7000 Gauss	Non magnétique
Masse		100	9.35	23.65	67
P ₂ O ₅ (%)	Teneur	19.11	12	11.20	22.90
	Distribution	100	5.87	13.86	80.27
CaO (%)	Teneur	23.48	11.90	12.70	28.90
	Distribution	100	4.74	12.79	82.47
Fe ₂ O ₃ (%)	Teneur	7.48	25.10	9.63	4.26
	Distribution	100	31.38	30.45	38.17
MgO (%)	Teneur	0.11	0.09	0.17	0.09
	Distribution	100	7.54	36.91	55.55
SiO ₂ (%)	Teneur	25.50	16.20	37.40	22.60
	Distribution	100	5.94	34.68	59.38
Al ₂ O ₃ (%)	Teneur	8.63	11.10	9.94	7.82
	Distribution	100	12.03	27.25	60.72

Tableau III-10 - Résultats des essais effectués dans un séparateur magnétique à disques sur la fraction de granulométrie $-1.19+0.074mm$

Les résultats des essais de séparation magnétique à sec réalisés à basse, moyenne (séparateur magnétique à disques) et haute intensité de champ (séparateur à "aimant permanent" terres rares) sont présentés sur les graphiques des figures III-25 et III-26.

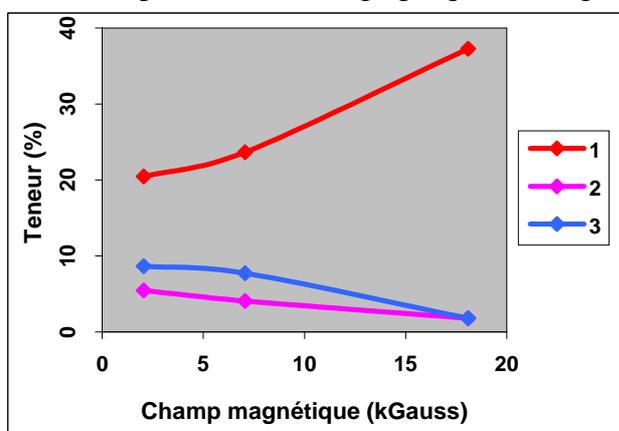


Figure III-25 - Teneurs de P₂O₅, Fe₂O₃ et Al₂O₃ dans le concentré non magnétique

1 - P₂O₅, 2-- Fe₂O₃, 3 - Al₂O₃

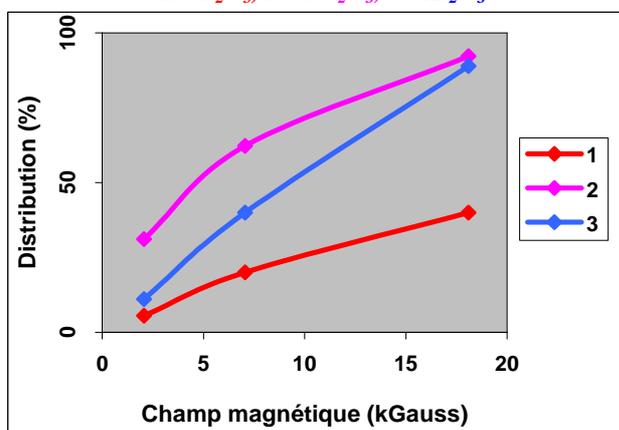


Figure III-26 - Distributions de P₂O₅, Fe₂O₃ et Al₂O₃ en fonction du champ magnétique appliqué (fraction $-1.19+0.074mm$)

On observe dans le produit non magnétique une augmentation considérable des teneurs en P₂O₅ (36.2% à haute intensité) lorsque l'intensité du champ magnétique croît. De la même manière, les teneurs en Fe₂O₃ et Al₂O₃ ont tendance à diminuer lorsque l'échantillon est soumis à des intensités de champ croissantes.

La distribution de P₂O₅, Fe₂O₃ et Al₂O₃ dans le produit non magnétique indique que près de 92% de Fe₂O₃ et 88% d'Al₂O₃ ont été rejetés lors du traitement du minerai dans un champ magnétique de haute intensité. Il y a également une perte considérable du phosphate (39.8%) dans le produit magnétique, pouvant être due à la présence des oxydes/hydroxydes de fer recouvrant superficiellement les particules magnétiques, leur conférant de ce fait une plus importante susceptibilité magnétique. Ce problème peut être minimisé en recourant à une attrition à sec du matériel dans un broyeur à barres de manière à éliminer les particules d'oxydes/hydroxydes de fer adhérant aux cristaux d'apatite.

		Alimentation	Mixte	Magnétique	Non magnétique
Poids		100	3.64	60.11	36.25
P₂O₅ (%)	Teneur	22.38	23.60	13.43	37.09
	Distribution	100	3.84	36.08	60.08
CaO (%)	Teneur	20.66	22.06	10.27	37.75
	Distribution	100	3.89	29.88	66.23
Fe₂O₃ (%)	Teneur	11.77	6.61	18.23	1.58
	Distribution	100	2.04	93.09	4.87
MgO (%)	Teneur	0.22	0.17	0.33	0.04
	Distribution	100	2.82	90.56	6.62
SiO₂ (%)	Teneur	27.53	32.05	32.29	19.17
	Distribution	100	4.23	70.52	25.25
Al₂O₃ (%)	Teneur	9.72	8.11	14.57	1.84
	Distribution	100	3.04	90.10	6.86

Tableau III-11 - Résultats des essais de séparation magnétique (haute intensité de champ) effectués sur la fraction -1.19+0.074mm après attrition à sec

D'après le tableau III-11, la distribution en P₂O₅ dans le produit non magnétique est de 60.08%. L'attrition n'a, par conséquent, eu aucun effet quant à la récupération du phosphate. Ce concentré présente, néanmoins, une teneur en P₂O₅ légèrement plus importante et des teneurs en Fe₂O₃ et Al₂O₃ plus faibles (en adéquation avec les spécifications liées à la production d'acide phosphorique). Ce concentré contient également 0.55% de (REE)₂O₃, Nd₂O₃ n'ayant toutefois pas été analysé. Considérant que la teneur de cet oxyde est similaire (voire supérieure) à celle de Ce₂O₃, la teneur totale en oxydes lanthanidiques de ce concentré peut se situer aux alentours de 1%.

Un schéma conceptuel du processus d'enrichissement du minerai à sec (compte tenu de l'indisponibilité d'eau dans la région, où se trouve le gisement phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol) considérant toutes les caractéristiques du minerai apatitique est proposé sur la figure III-27.

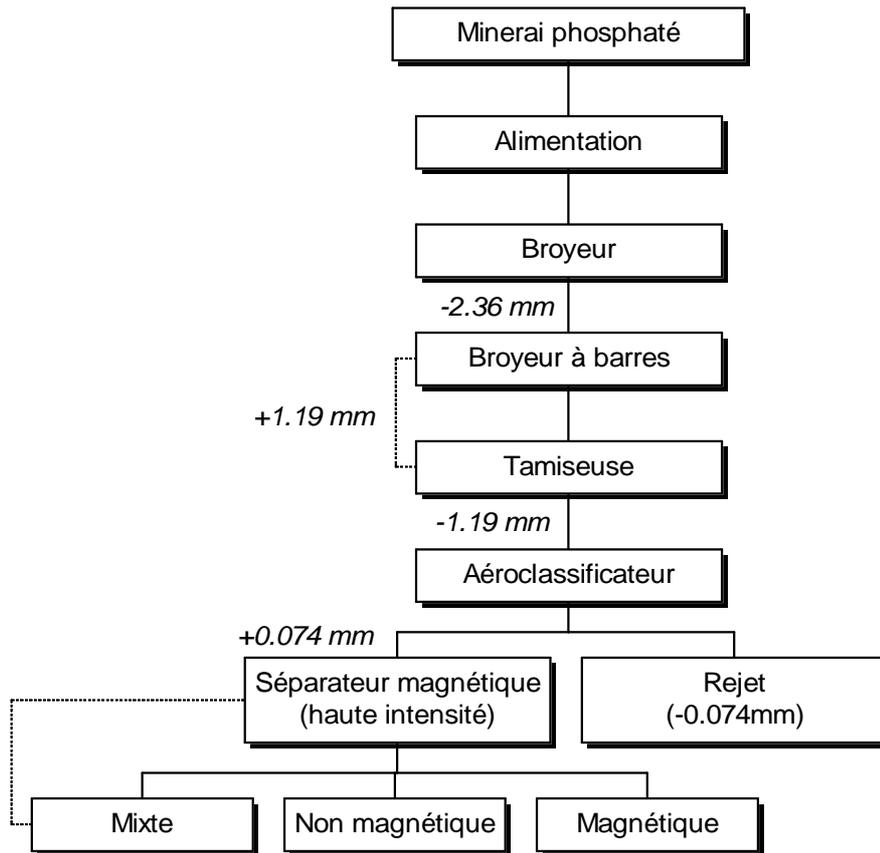


Figure III-27 - Schéma conceptuel du processus d'enrichissement du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

3/ Caractérisation du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

3.1/ Méthodologie

Un échantillon du concentré d'apatites a été homogénéisé puis soumis à une analyse par diffraction X et fluorescence X pour les éléments suivants : SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, Ce₂O₃, La₂O₃, SrO, BaO, F, Ni, Zn, Ga, Rb, Zr, Y, Pb, Th, U, Sn et Cs.

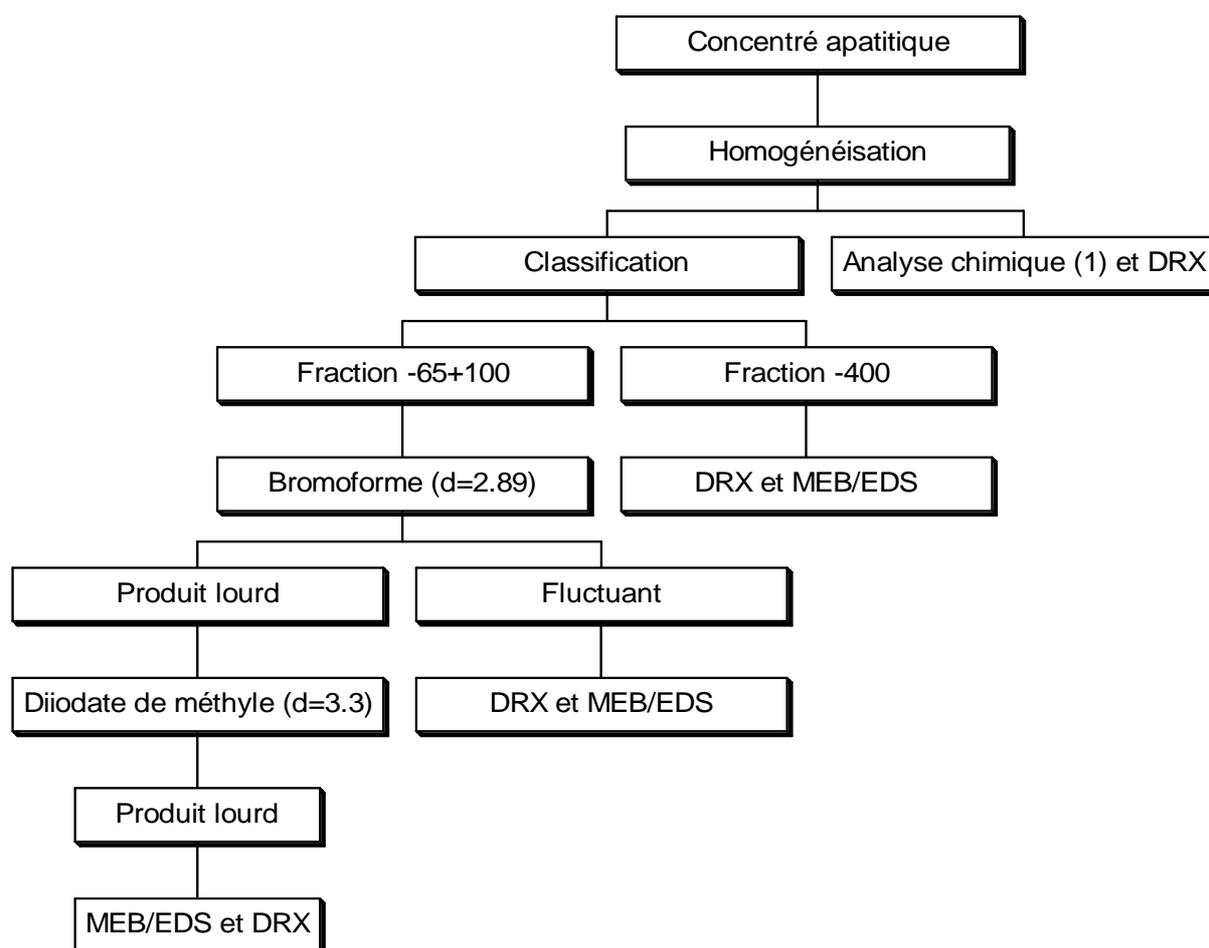
Après tamisage au moyen de tamis calibrés (séries Tyler : 833, 589, 417, 295, 210, 149, 104, 74, 53, 44 et 37µm ; respectivement 20, 28, 35, 48, 65, 100, 150, 200, 270, 325 et 400 mailles) emboîtés les uns sur les autres et pesée des résidus de chaque tamis, une distribution granulométrique a pu être établie.

Dû à la grande homogénéité minéralogique du minerai dans les différentes classes granulométriques, connue de travaux antérieurs, le reste des analyses a été effectué dans la fraction de granulométrie comprise entre 210 et 149µm (respectivement 65 et 100 mailles).

Un échantillon représentatif de cette fraction a été séparé par gravité dans le bromoforme (densité : 2.89), le produit lourd étant fractionné dans du diodate de méthyle (densité : 3.30). Les produits ainsi obtenus, un de densité inférieure à 2.89, un de densité intermédiaire entre 2.89 et 3.3 et un de densité supérieure à 3.3 ont été emboutis en résine époxy pour ensuite être

polis et observés au microscope électronique à balayage LEO S440 équipé d'un analyseur par dispersion d'énergie.

Les analyses par diffraction X ont été effectuées à l'aide d'un équipement Siemens AXS modèle D5005 (conditions d'analyse : radiation de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \cdot 10^{-10}$), 40 kV, 40 mA, rang d'analyse : 4 à 100° , temps d'analyse : 3s par pas, pas de 0.015°).



(1) SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Ce_2O_3 , La_2O_3 , SrO , BaO , PF , Ni , Zn , Ga , Rb , Y , Zr , Nb , Pb , Th , U , Sn et Cs .

Figure III-28 - Méthodologie appliquée pour la caractérisation minéralogique et technologique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

3.2/ Résultats expérimentaux

3.2.1/ Essais de caractérisation minéralogique et technologique

Le tableau III-12 montre la composition chimique d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil). Il peut être observé que le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ est très proche de celui de l'apatite théorique (1.3). Il est également intéressant de noter les hautes teneurs en SiO_2 (21.06%) et les basses teneurs en Fe_2O_3 , Al_2O_3 et en éléments radioactifs (Σ Th, U, Cs = 72 ppm) comparativement à des concentrés phosphatés d'origine ignée comme Angico dos Dias.

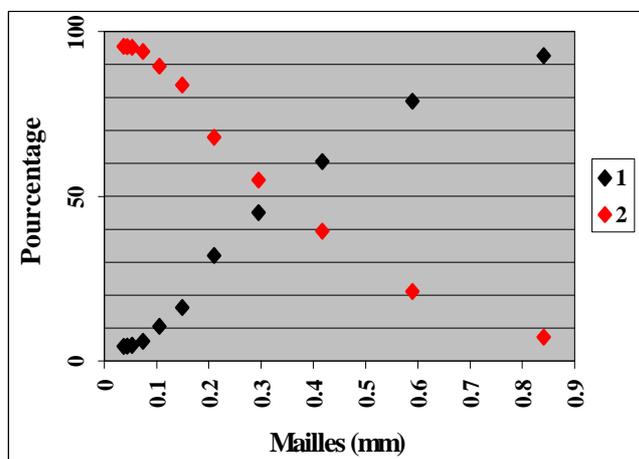
Oxydes	% massique	Eléments	ppm
SiO ₂	21.06	Ni	17.1
Al ₂ O ₃	1.9	Zn	33.3
Fe ₂ O ₃	1.31	Ga	4.37
MgO	0	Rb	<2
MnO	0.03	Y	183.82
CaO	40.4	Zr	205.68
K ₂ O	0.12	Nb	<1.5
Na ₂ O	0.1	Pb	29.26
P ₂ O ₅	30.5	Th	45.3
Ce ₂ O ₃	0.37	U	<3
La ₂ O ₃	0.18	Sn	<3
SrO	1.12	Cs	26.7

Tableau III-12 - Composition chimique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

La distribution granulométrique du concentré est présentée dans le tableau III-13 et sur la figure III-29.

Tamis		Poids		
Tyler	diamètre (mm)	%	% accumulé	% passant
-14+20	0.841	7.33	7.33	92.67
-20+28	-0.841+0.589	13.75	21.08	78.92
-28+35	-0.589+0.417	18.34	39.41	60.59
-35+48	-0.417+0.295	15.54	54.95	45.05
-48+65	-0.295+0.210	12.76	67.71	32.09
-65+100	-0.210+0.149	16.01	83.72	16.28
-100+150	-0.149+0.105	5.80	89.52	10.48
-150+200	-0.105+0.074	4.45	93.97	6.03
-200+270	-0.074+0.053	1.28	95.25	4.75
-270+325	-0.053+0.044	0.17	95.41	4.59
-325+400	-0.044+0.037	0.09	95.5	4.5
-400	-0.037	4.5	100	0

Tableau III-13 - Distribution granulométrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)



1 - retenu, 2 - passant

Figure III-29 - Distribution granulométrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

3.2.2/ Analyses minéralogiques par diffraction de rayons X

Les résultats des analyses par diffraction de rayons X ont montré une prédominance absolue de l'apatite et du quartz dans le concentré étudié. La présence de pics principaux de feldspaths a été décelée. Les analyses par diffraction X des diverses granulométries ont montré le même profil minéralogique que la fraction totale dans les fractions de granulométrie supérieures à 53 μm (270 mailles) et une plus grande participation de la kaolinite, de la gorceixite et de la goethite dans les fractions de granulométrie strictement inférieures à 53 μm .

Les produits obtenus par densimétrie ont montré :

- la présence prédominante de quartz, associé à quelques feldspaths, dans la fraction strictement inférieure à 2.89 ;
- la prédominance absolue de l'apatite dans la fraction de densité intermédiaire comprise entre 2.89 et 3.3 ;
- la présence de zircon et de baddeleyite dans la fraction de densité supérieure à 3.3.

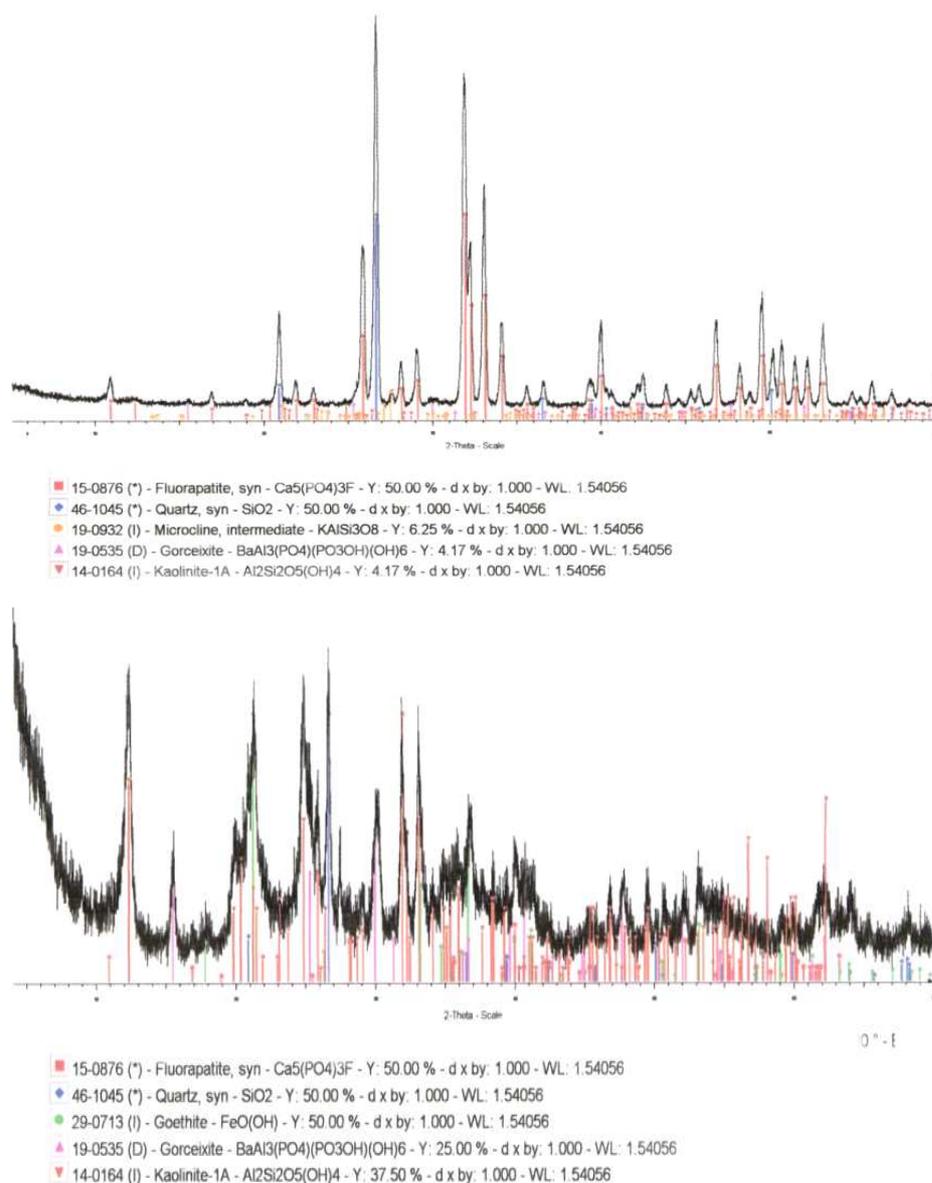


Figure III-30 - Spectres de rayons X d'échantillons du concentré apatitique d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil), fraction totale et -37 μm (400 mailles)

Dans la fraction totale de granulométrie strictement inférieure à $37\mu\text{m}$ (-400 mailles) ; ont été identifiés, outre l'apatite et le quartz, de la kaolinite, de la gorceixite et de la goethite en tant que phases d'importance.

3.2.3/ Observations au microscope électronique à balayage

Les analyses de microscopie électronique à balayage ont montré une grande homogénéité et simplicité minéralogique du concentré. Outre les phases déjà identifiées par diffraction de rayons X, ont été caractérisés des feldspaths et identifiés divers silicates, du zircon, de la baddeleyite et de la monazite en tant que traces et plus rarement des phosphates d'aluminium.

a/ fraction -65+100 de $d < 2.89$

Dans la fraction -65+100 de $d < 2.89$, des albites et des feldspaths potassiques avec presque toujours un peu de sodium et de baryum ont été caractérisés. Des silicates aluminés de Ca avec un peu de Fe, des silicates de calcium ; du Ca, du Mg, tous deux avec un peu de Fe ; de la titanite et du mica ont également été observés. Les figures III-31 à III-48 montrent les principales caractéristiques de texture et chimiques des diverses phases analysées dans la fraction -65+100 de $d < 2.89$.

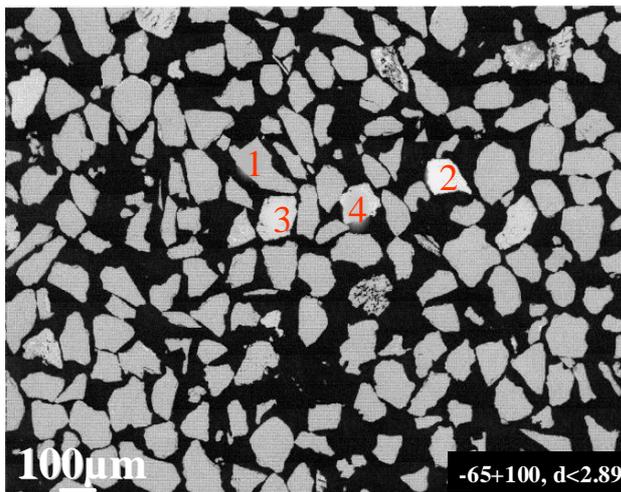


Figure III-31 - Vision générale de la section polie des particules (de densité inférieure à 2.89) d'un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias/Caracol (1 - apatite, 2 - apatite, 3 - feldspath, 4 - particules de composition mixte : kaolinite, oxydes/hydroxydes de fer, gorceixite)

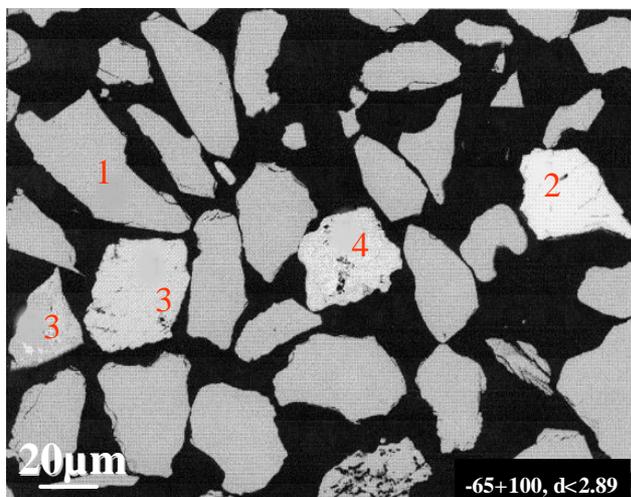


Figure III-32 - Image des principales particules (de densité inférieure à 2.89) d'un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias (1 - apatite, 2 - apatite, 3 - feldspath, 4 - particules de composition mixte : kaolinite, oxydes/hydroxydes de fer, gorceixite)

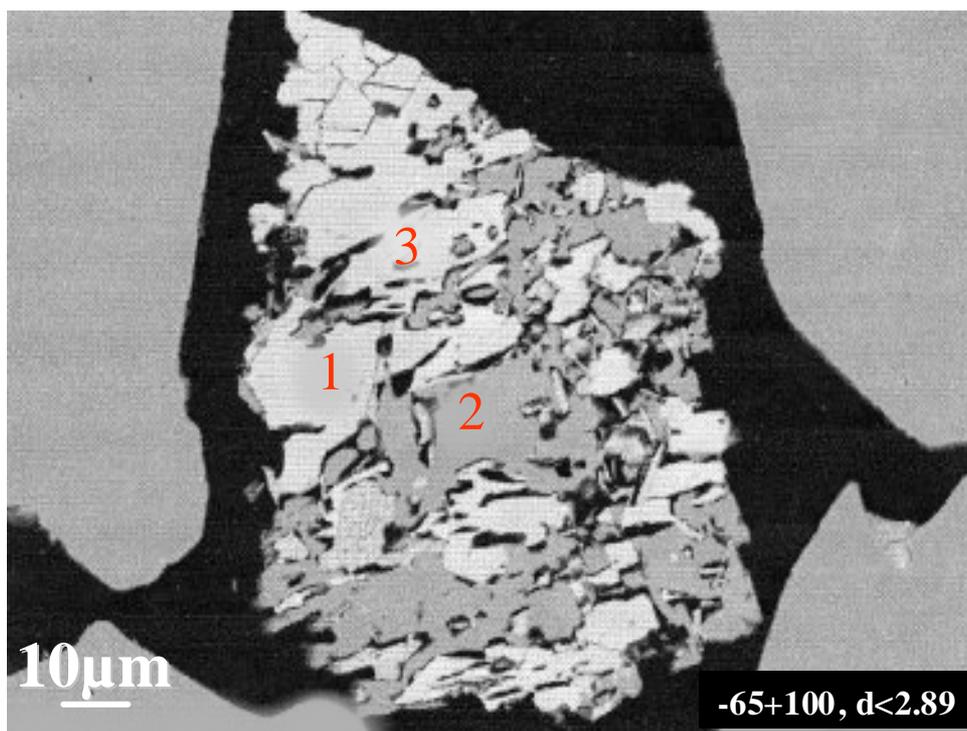


Figure III-33 - Particule formée par des cristaux de feldspaths divers et de mica (1 - feldspath potassique avec Ba et Na ; 2 (parties les plus claires) - albite calcique, 2 (parties les plus sombres) et 3 - mica avec Mg, Al, K, Fe et un peu de Ti)

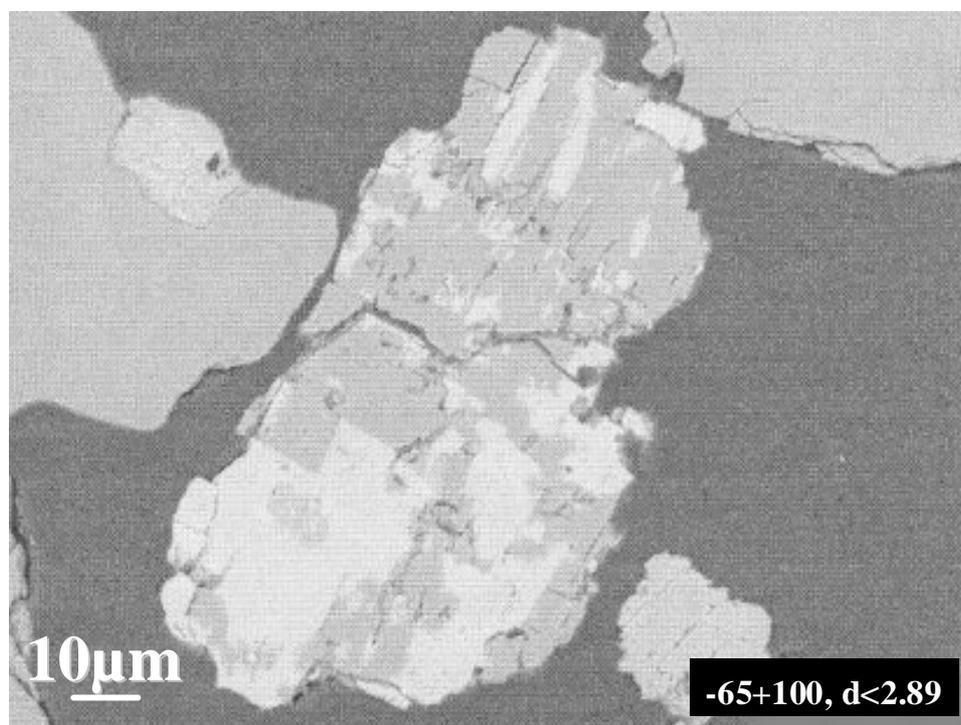


Figure III-34 - Particules de feldspaths sodiques (partie sombre) et potassiques (partie claire) d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

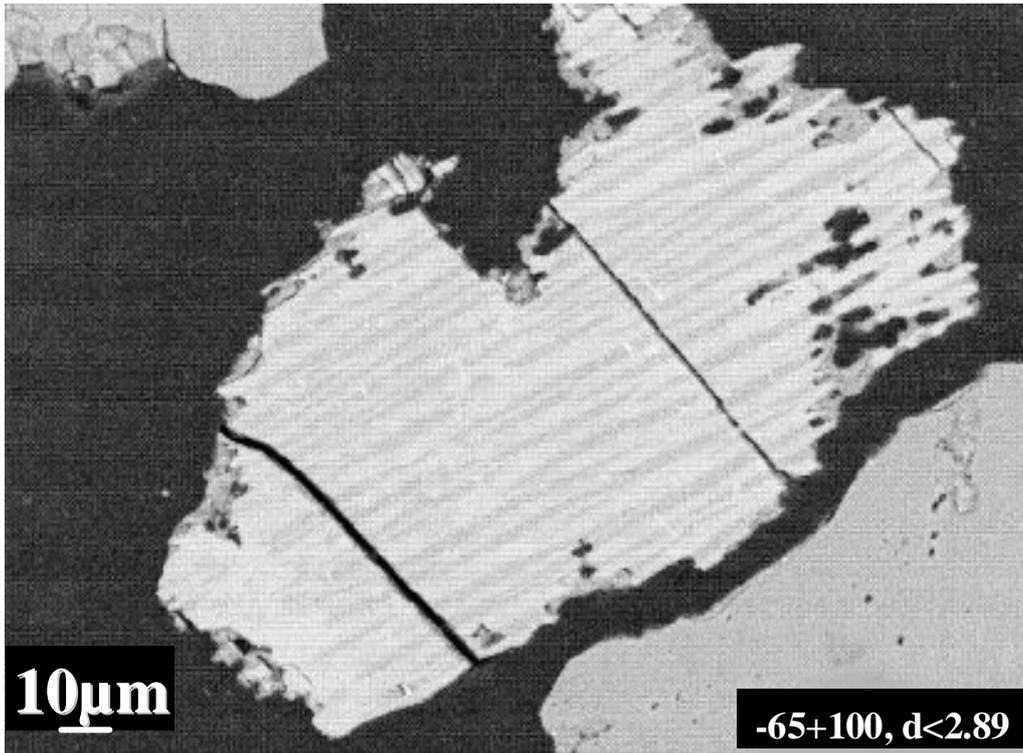


Figure III-35 - Particules de feldspaths sodiques (partie sombre) et calciques (partie claire) avec de probables inclusions de titanite d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

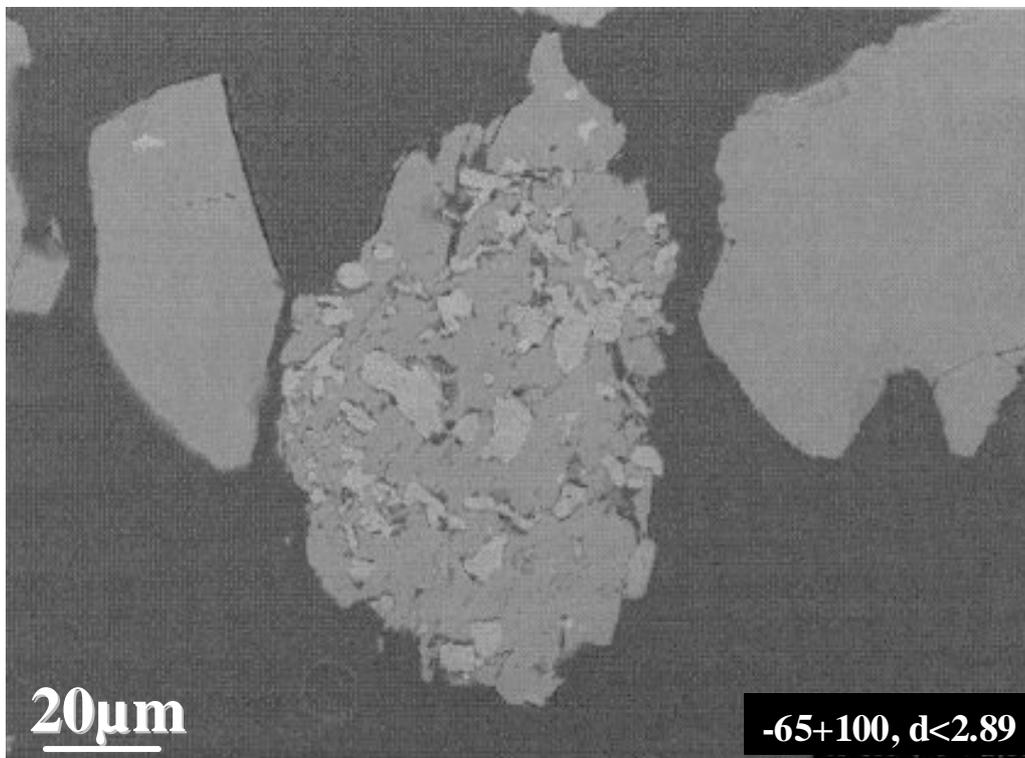


Figure III-36 - Particules d'albite (partie sombre) avec des inclusions de silicates d'Al, de Ca et de Fe d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

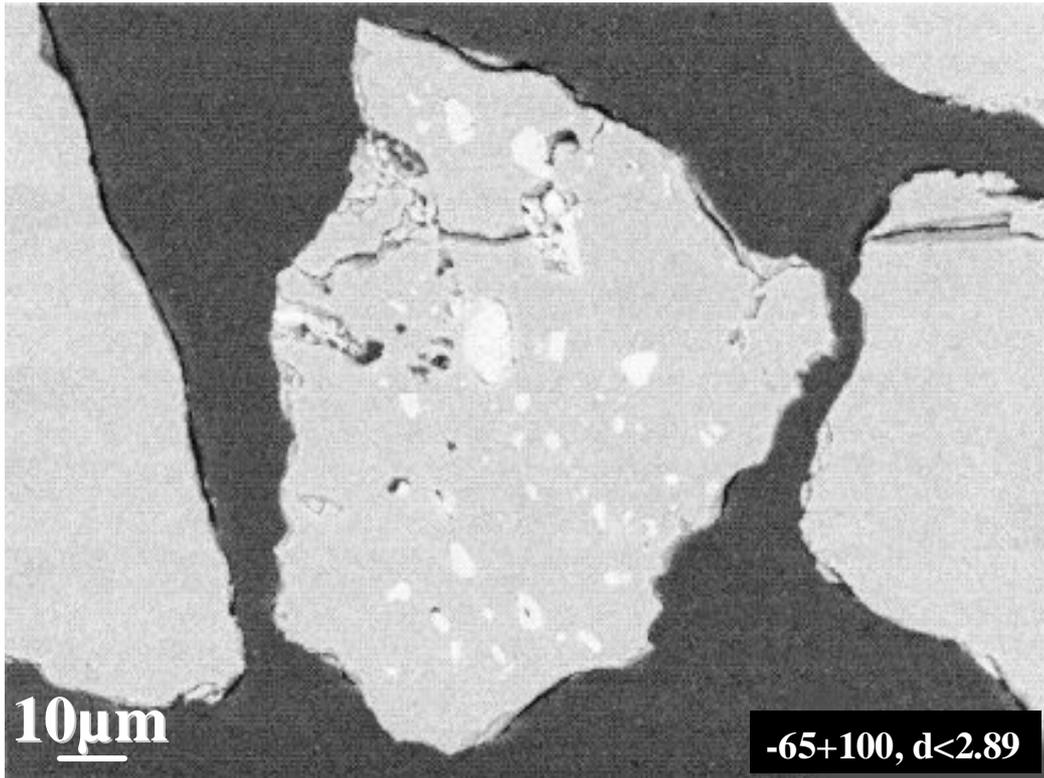


Figure III-37 - Cristaux de mica et de silicates de Mg, Ca et de Fe avec un peu d'Al inclus dans le quartz dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

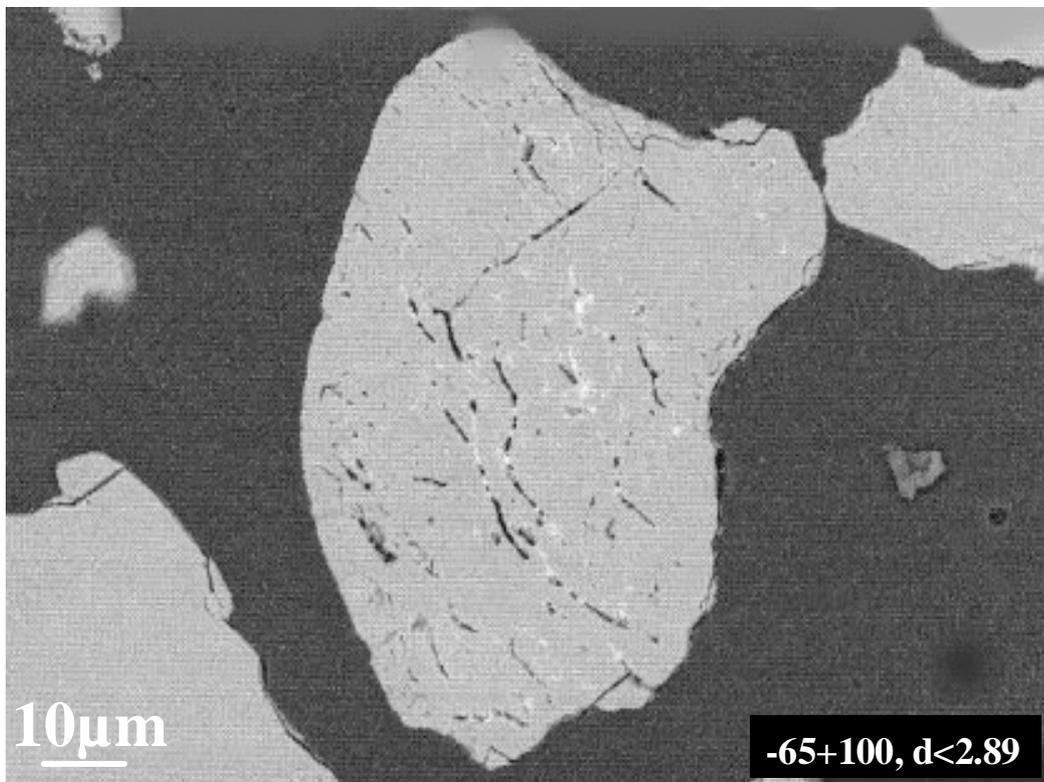


Figure III-38 - Cristal de quartz riche en inclusions d'oxydes/hydroxydes de fer dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

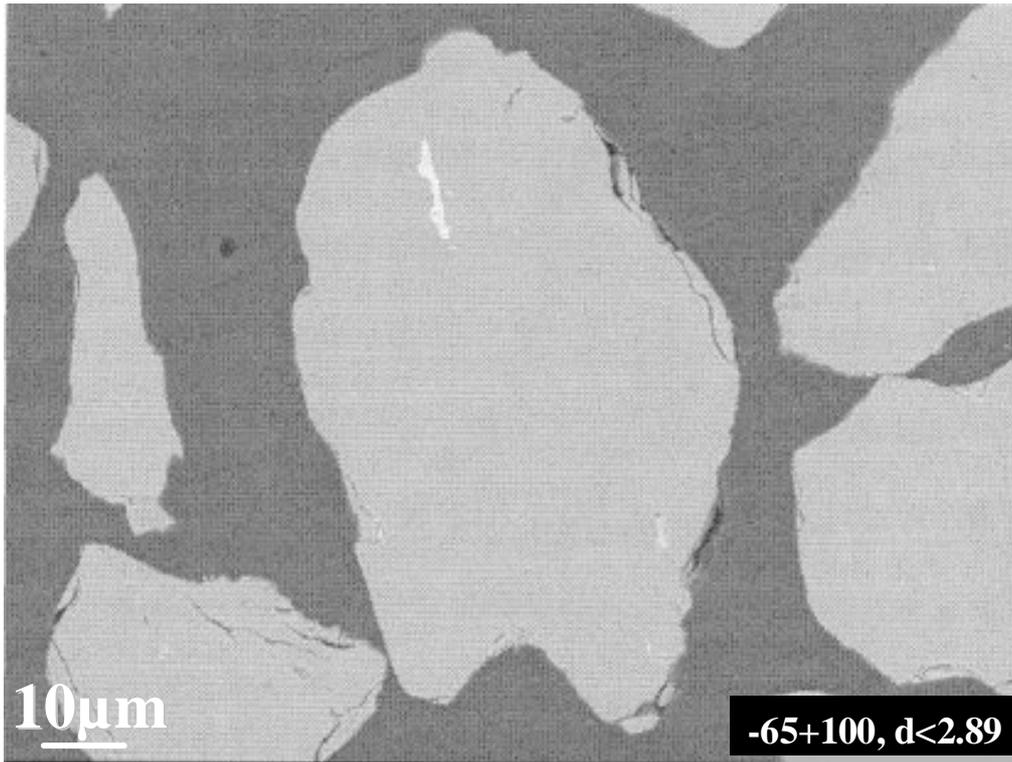


Figure III-39 - Cristal de quartz avec inclusion d'oxydes/hydroxydes de fer dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

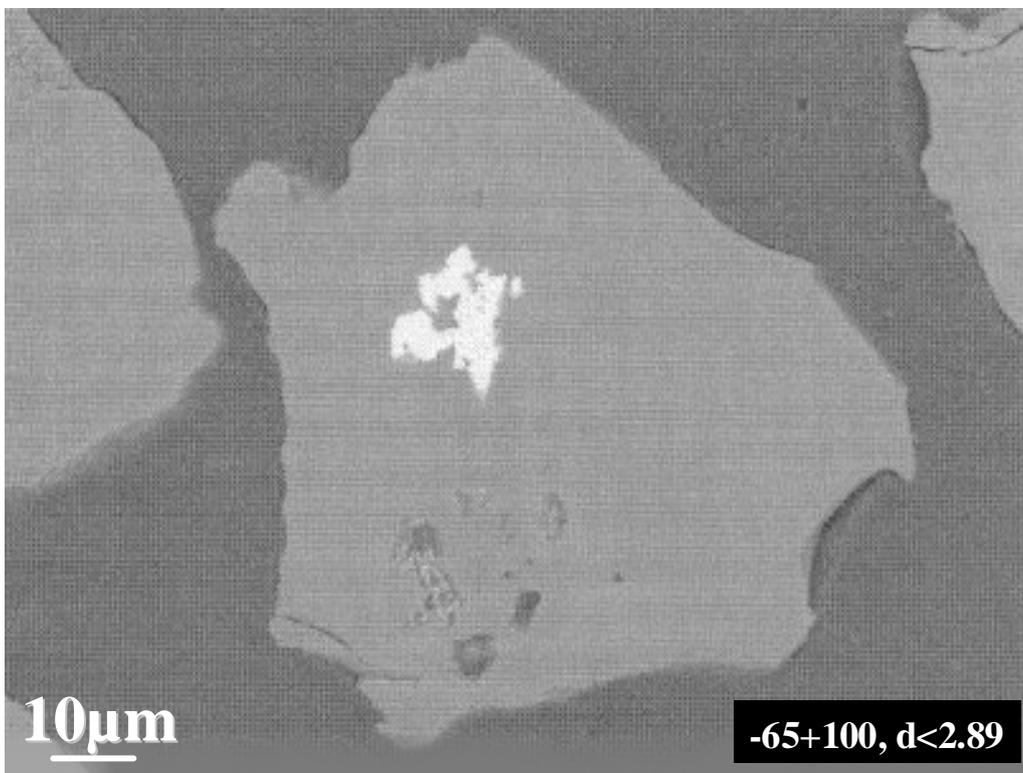


Figure III-40 - Cristal de quartz avec des inclusions de baryte (gris clair/blanc) et résidus de plasma de composition ferrugineuse et kaolinitique dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

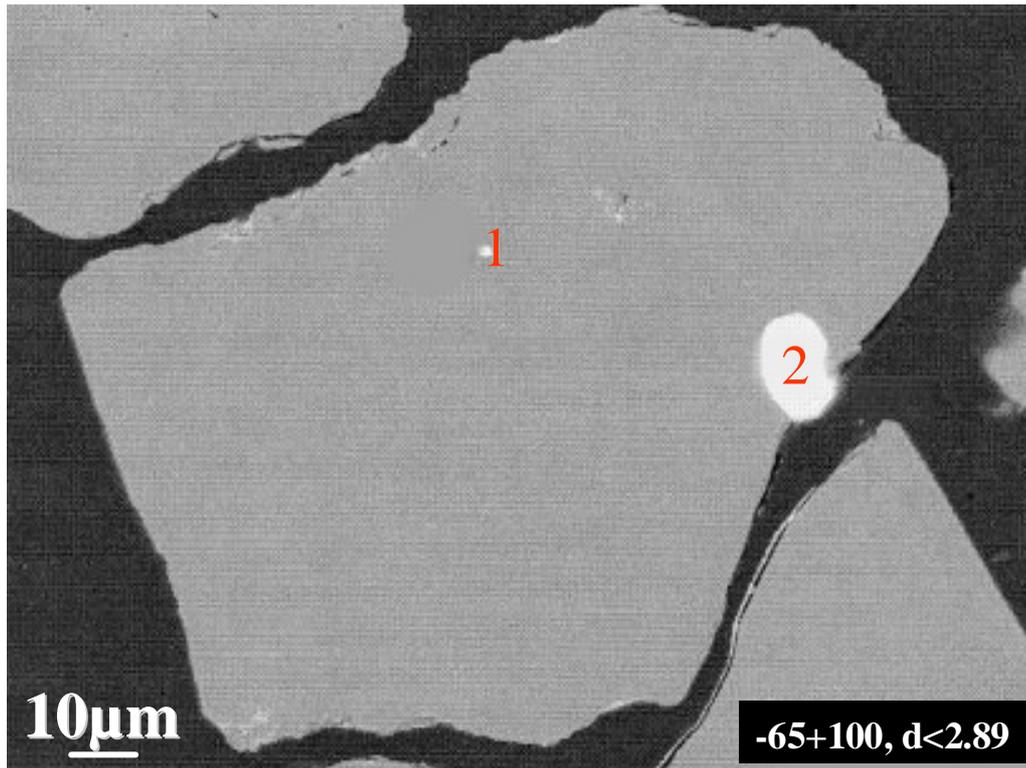


Figure III-41 - Cristal de quartz avec inclusion de monazite (1) et de zircon (2) dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

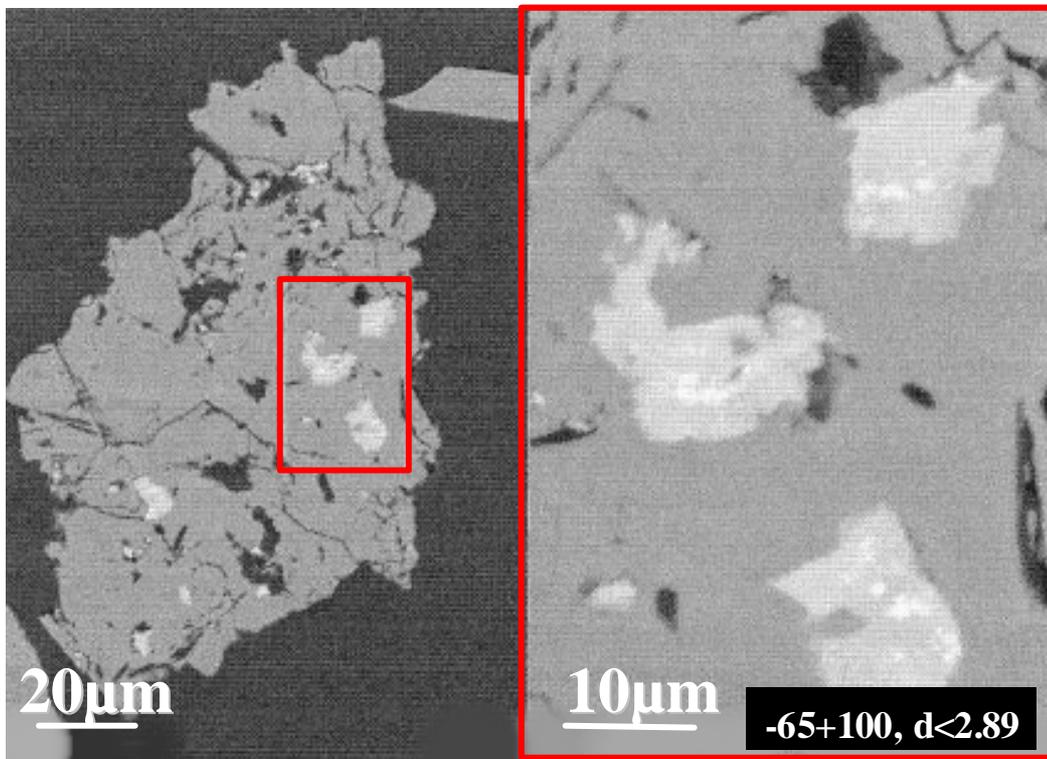


Figure III-42 - Cristal de quartz avec des inclusions de gorceixite et de monazite (gris clair/blanc) dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias

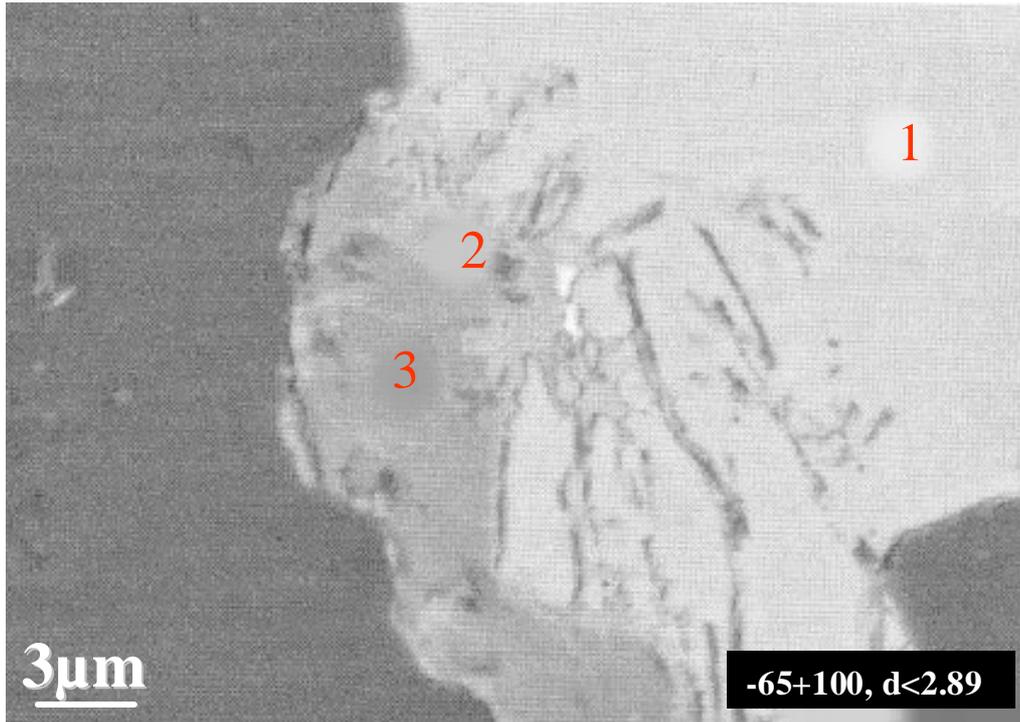


Figure III-43 - Cristal d'apatite (1) bordé par de la gorceixite (2) et des phosphates d'aluminium (3) et inclusions de monazite dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

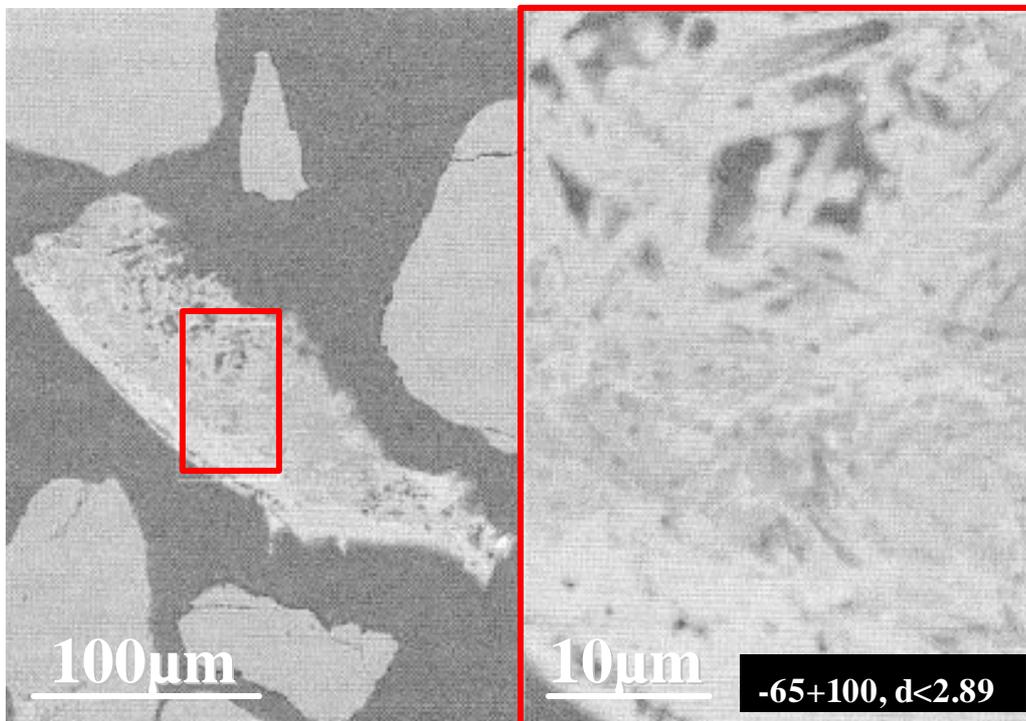


Figure III-44 - Matériel phosphaté. Parties sombres : phosphates d'aluminium, parties claires : phosphate du type gorceixite associé à de l'apatite, monazite : teinte gris clair/blanc au bord de la particule dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

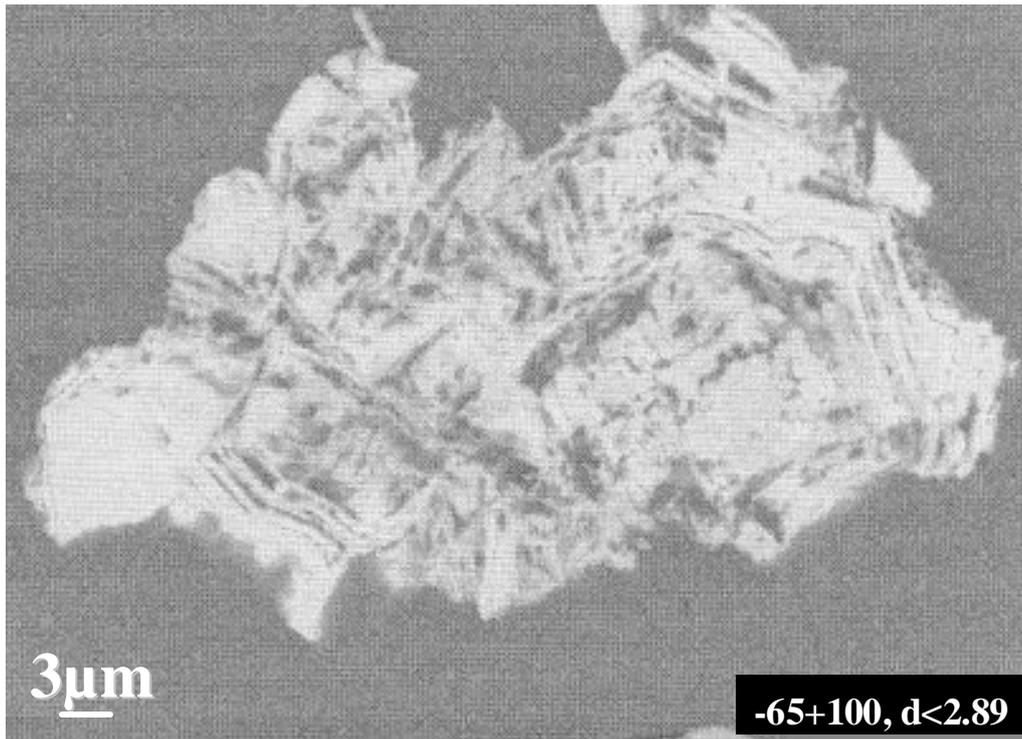


Figure III-45 - Cristal d'apatite et compositions mixtes de phosphates d'aluminium, Al, Ba, Sr et Ca dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

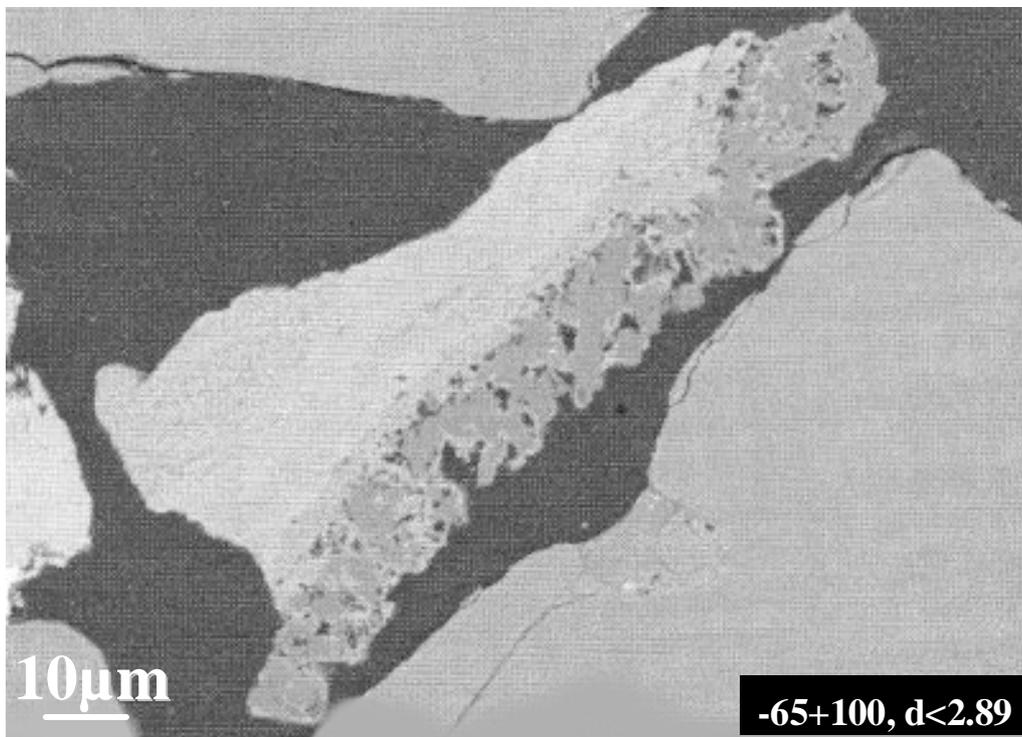


Figure III-46 - Associations de plasmas de composition kaolinitique, ferrugineuse et gorceixitique avec des cristaux de phosphates d'aluminium dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$)

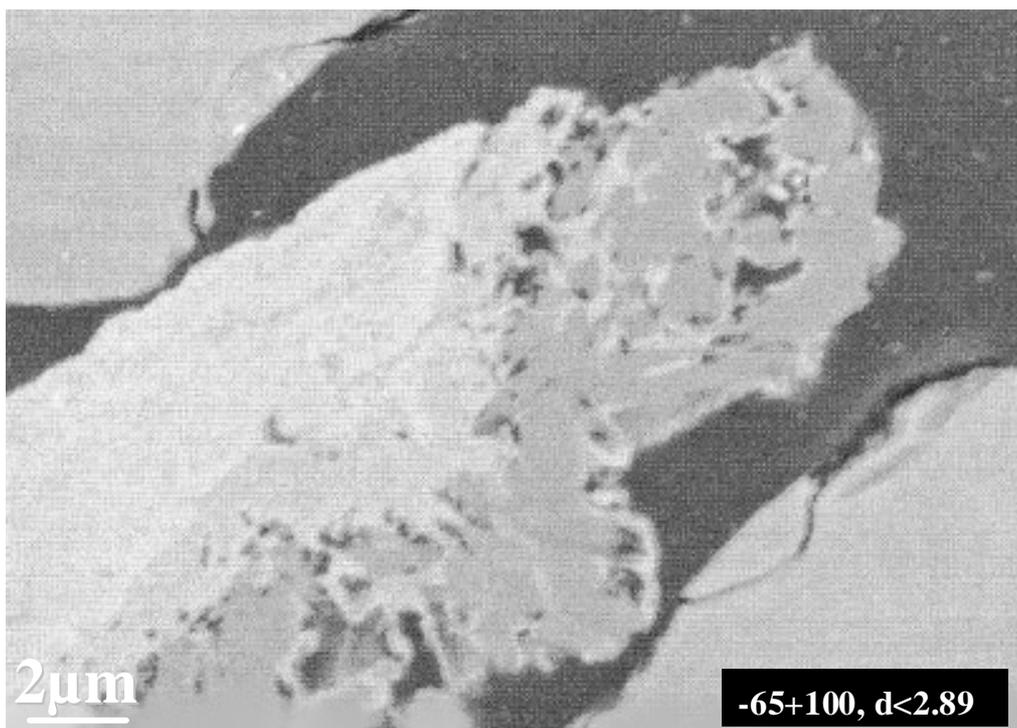


Figure III-47 - Détail des cristaux de phosphates d'aluminium de la figure III-47 dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d<2.89$)

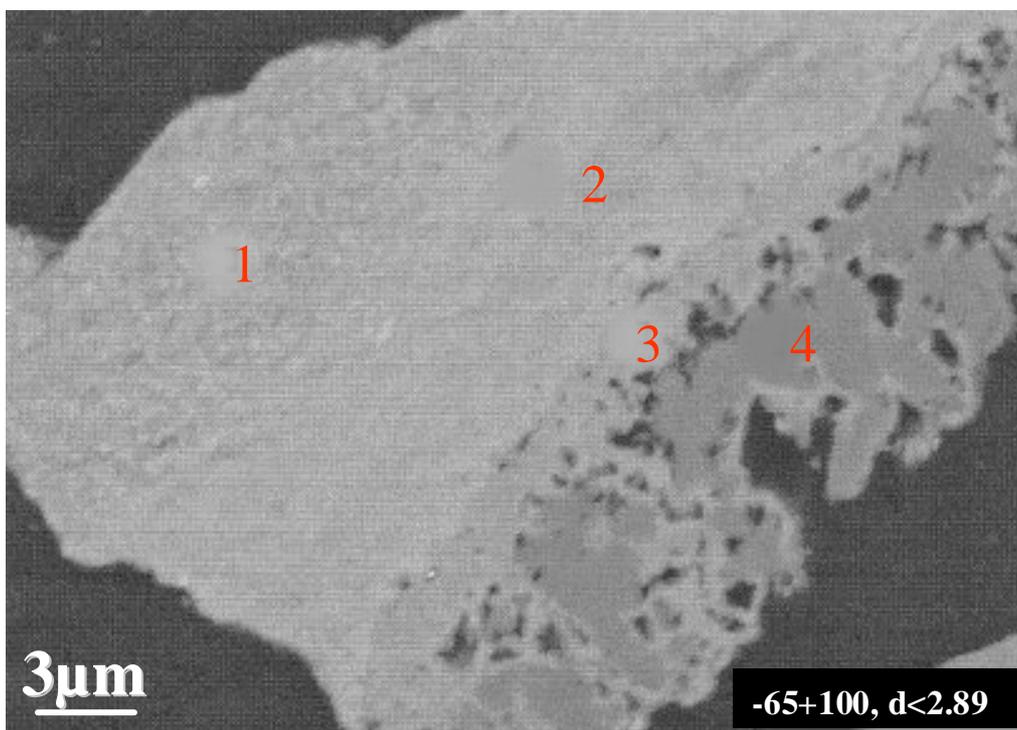


Figure III-48 - Variation de plasmas de composition kaolinitique, gorceixitique et ferrugineuse (1, 2 et 3) bordés par des cristaux de phosphates d'aluminium dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d<2.89$)

b/ fraction -65+100 de $2.89 < d < 3.3$

La fraction -65+100 de $2.89 < d < 3.3$ se caractérise par la prédominance des cristaux d'apatite pouvant contenir des inclusions de monazite (généralement de dimensions sous-micrométriques) et plus rarement des composés ferrugineux, qui lorsqu'observés en mode rétrodiffusé avec fort contraste et accélération du faisceau d'électrons (30kV), ne présentent aucune zonation de composition caractéristique. De la même manière, aucune zonation n'a été caractérisée dans les cristaux de monazite. Les figures III-49 à III-54 montrent les caractéristiques chimiques et de texture de l'échantillon étudié.

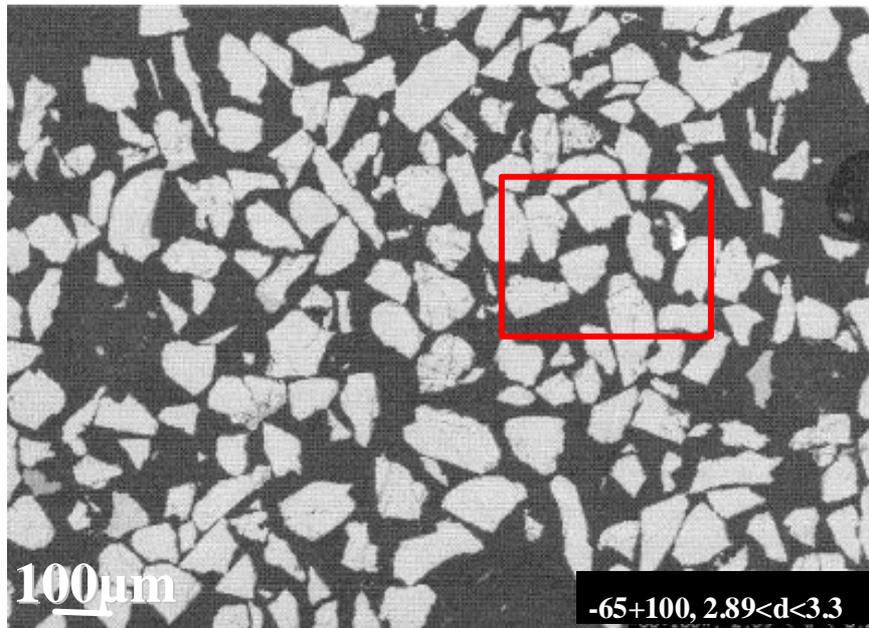


Figure III-49 - Vision générale de la section polie des particules de densité intermédiaire (comprise entre 2.89 et 3.3) d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (les tons de gris prédominants représentent l'apatite)

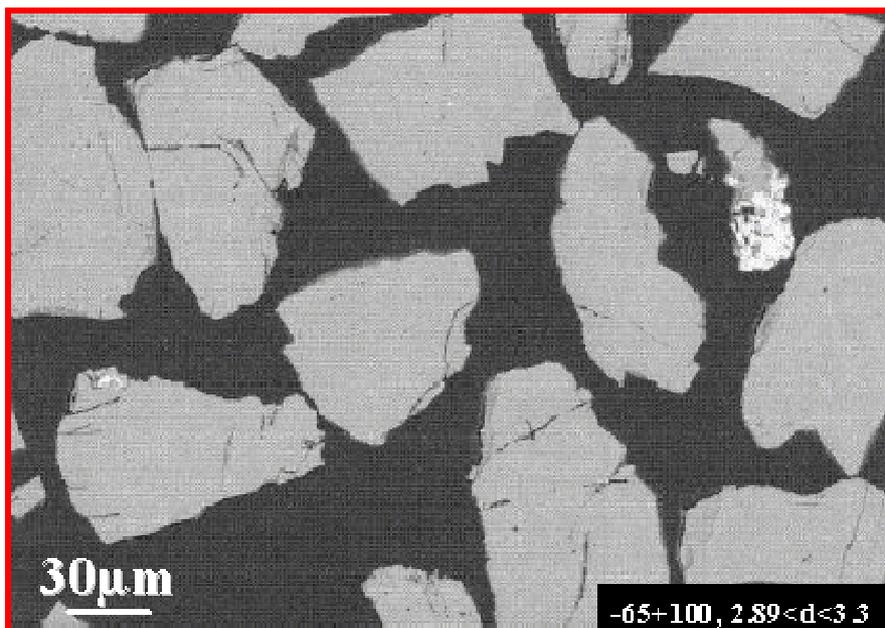


Figure III-50 - Détail de la figure précédente

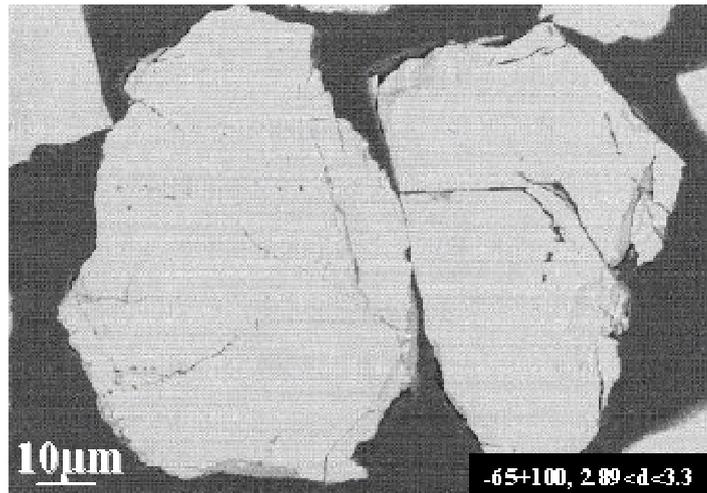


Figure III-51 - Cristaux d'apatite avec des microinclusions de monazite dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($2.89 < d < 3.3$)

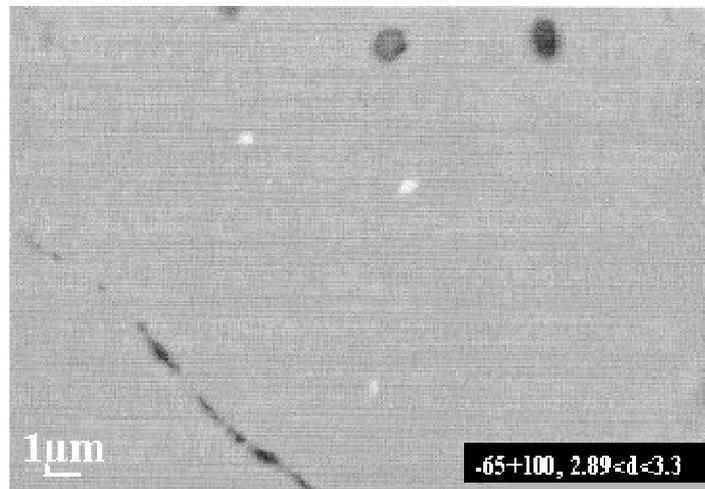


Figure III-52 - Cristaux d'apatite avec des microinclusions de monazite dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($2.89 < d < 3.3$)

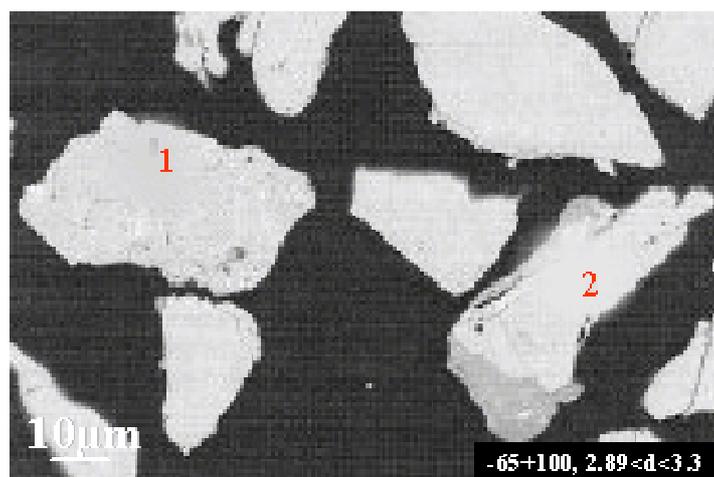


Figure III-53 - Cristaux d'apatite avec des inclusions d'oxydes/hydroxydes de fer (1) bordés par un plasma de composition ferrugineuse, kaolinitique et gorceixitique avec des inclusions de monazite dans un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias ($2.89 < d < 3.3$)

c/ fraction -65+100 de $d > 3.3$

La fraction -65+100 de $d > 3.3$ a montré la présence prédominante de Zr et de baddeleyite ZrO_2 . Texturalement, ces phases se caractérisent par l'apparition fréquente de cristaux de baddeleyite bordés de Zr. En tant que phases de moindre importance ont été observés des cristaux d'apatites avec des monazites en inclusions minérales, des plasmas de composition ferrugineuse et kaolinitique, et plus rarement des oxydes de Mn et de Ba. Les figures III-54 à III-56 montrent les principales caractéristiques de texture et chimiques des diverses phases analysées dans la fraction -65+100 de $d > 3.3$.

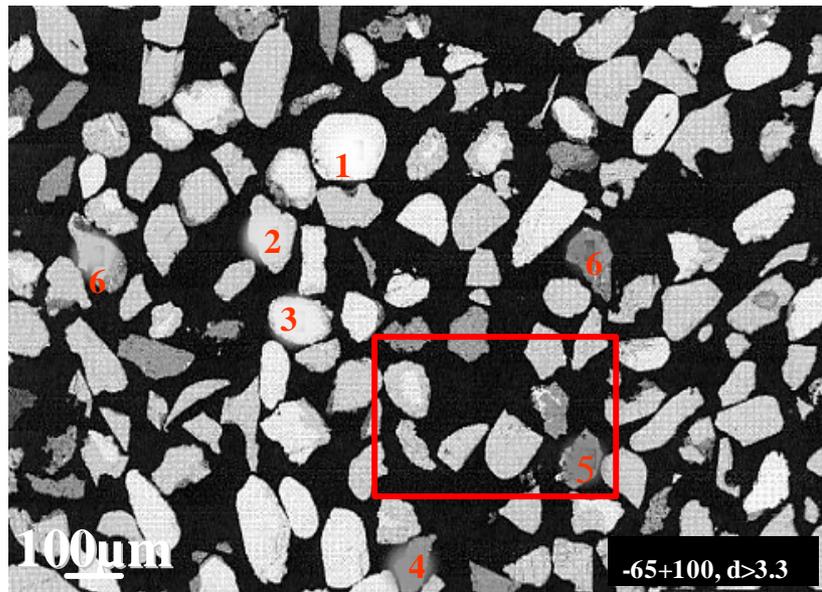


Figure III-54 - Vision générale de la section polie des particules de densité supérieure à 3.3 d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (1 - baddeleyite, 2 - zircon, 3 - baddeleyite bordée par Zr, 4 - apatite, 5 - apatite avec monazite, 6 - particules d'apatite et de zircon associées à des plasmas de composition ferrugineuse, kaolinitique et gorceixitique)

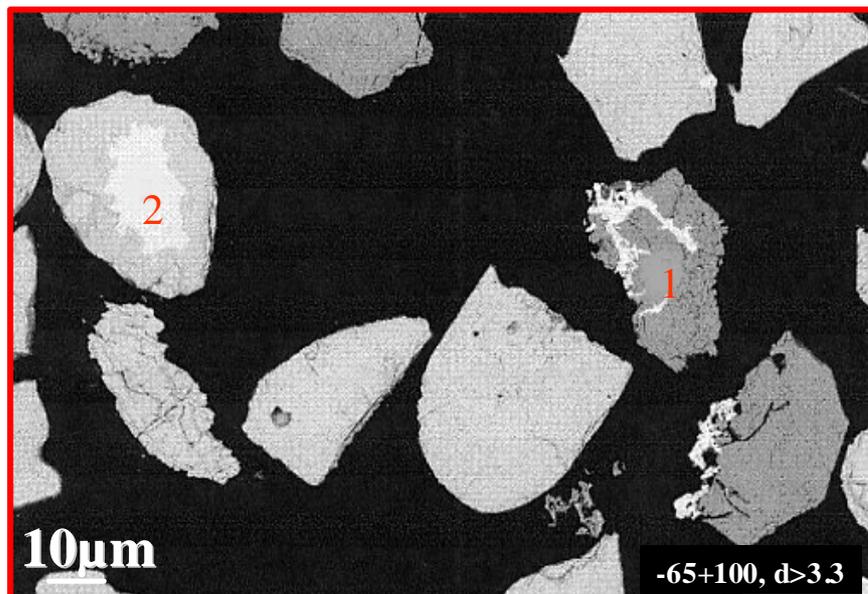


Figure III-55 - Détail des cristaux typiques d'un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias de densité supérieure à 3.3 (1 - apatite avec monazite, 2 - baddeleyite bordée par Zr)

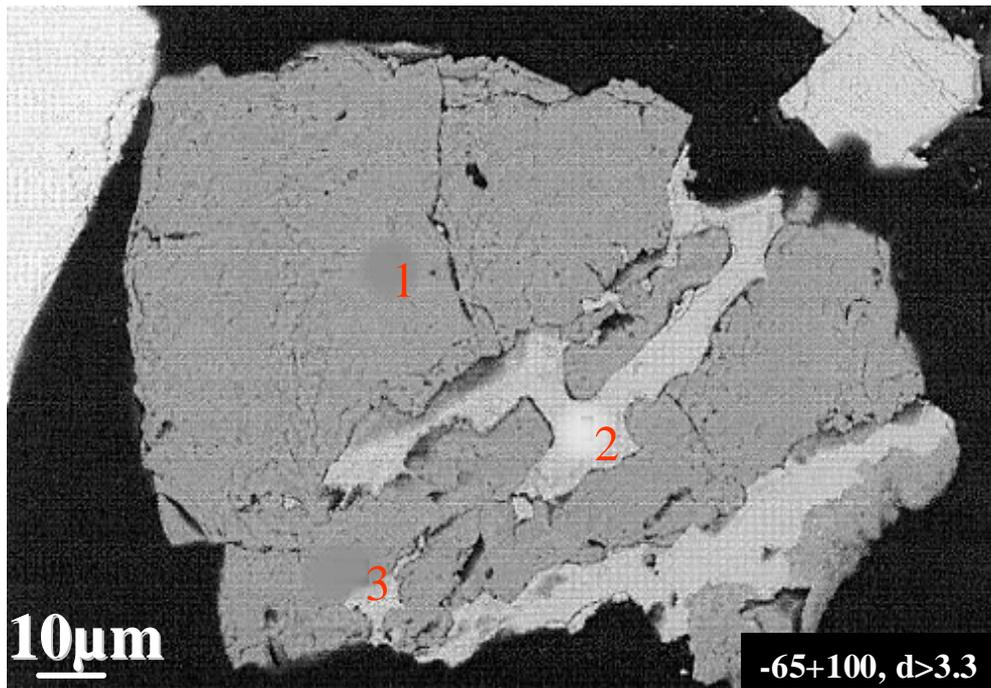


Figure III-56 - Cristal d'apatite (1) associé à des oxydes de Mn et de Ba (2) et inclusion de monazite (3)

4/ Bilan et conclusion

4.1/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

La caractérisation du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol a mis en évidence une constitution minéralogique simple et favorable au traitement. Des grains quasi monominéraliques d'apatite et de quartz, mixtes de kaolinite, des phosphates d'aluminium du type de la crandallite et des oxydes/hydroxydes de fer avec des inclusions de quartz et d'apatite prédominant. Des grains de minéraux de Fe (magnétite/hématite avec ou sans illménite associée), des feldspaths, de la titanite, de la goethite ont également été décelés.

Les fractions de granulométrie supérieures à 150 mailles présentent les meilleures teneurs en P_2O_5 (supérieures à 20%), concentrant plus de 80% du total des phosphates en moins de 60% de masse. Les fractions de granulométrie supérieures à 270 mailles concentrent près de 87% des phosphates en moins de 66% de masse. Les fractions fines (-400 mailles) concentrent 10% du P_2O_5 en 30% de masse, de manière que la perte en phosphates dans une éventuelle coupe granulométrique est proportionnellement réduite.

4.2/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

Le concentré apatitique issu du traitement du minerai phosphaté d'Angico dos Dias présente une minéralogie peu diversifiée avec de la fluorapatite (riche en strontium) et du quartz représentant à eux deux plus de 90% de sa masse totale. Des plasmas de composition mixte, des feldspaths potassiques (riches en Ba), de l'albite calcique, de la monazite, de la goethite et de la gorceixite ont également été décelées. En tant que phases de moindre importance, ont été observées du zircon, de la baddeleyite, des silicates de calcium avec ou sans Mg, des silicates aluminés de calcium, de la titanite et du mica avec du Mg, du K, du Fe et un peu de Ti.

La quantification estimée des principales phases du concentré apatitique étudié (calcul original et normalisé à 100%) calculée à partir des teneurs de ses éléments constitutifs est présentée dans le tableau III-14.

Phase	Concentration estimée	
	Originale	Normalisée
Quartz¹	21.16	20.75
Apatite²	72.79	71.73
Plasmas³	5.11	5.04
Zr / baddeleyite⁴	0.03	0.03
Monazite⁵	0.85	0.83
Albite⁶	0.93	0.92
K - Feldspath	0.71	0.7
Total	101.48	100

(1) considération de la teneur en SiO_2 dans l'échantillon ;

(2) calculé à partir de la teneur en CaO dans l'échantillon et considérant 55.5% de CaO dans l'apatite (utilisation de la valeur théorique de la fluorapatite une fois les quantifications obtenues/EDS peu satisfaisantes) ;

(3) calculé à partir des teneurs en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , BaO et PF ;

(4) calculé à partir de la teneur de Zr dans l'échantillon, considérant des portions équivalentes en silicates et en oxydes de zirconium ;

(5) calculé à partir de la teneur en oxydes de terres rares et considérant 65% en oxydes de terres rares dans la monazite (valeur obtenue par EDS) ;

(6) calculé à partir de la teneur en Na_2O dans l'échantillon.

Tableau III-14 - Composition minéralogique estimée du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil)

Les résultats de diffraction de rayons X montrent une participation majeure de la kaolinite, de la gorceixite et de la goethite dans les fractions de granulométrie inférieures à $44\mu\text{m}$ (270 mailles). Au cours de cette étude ; les éléments terres rares, structurels des apatites dans le minerai, ont été exclusivement observés au sein des cristaux de monazite.

CHAPITRE IV : Etude de la lixiviation chlorhydrique du concentré et du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

Au cours de ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude concernant la lixiviation chlorhydrique menée à température ambiante sur le concentré et le minerai phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil) d'origine ignée et sur le concentré phosphaté marocain issu de l'Office Chérifien des Phosphates d'origine sédimentaire, mis à notre disposition par Grande Paroisse.

1/ Objectif

L'objectif des manipulations de lixiviation à température ambiante est d'étudier l'influence que peuvent avoir certains paramètres (concentration en acide, rapport solide/liquide, temps de réaction, vitesse d'agitation et température) sur le déroulement du processus de dissolution de la roche phosphatée et de définir les paramètres optima permettant, à la fois, une dissolution maximale de la fluorapatite et des terres rares.

2/ Méthodologie

Les essais de lessivage ont été menés à température ambiante sous une atmosphère oxydante.

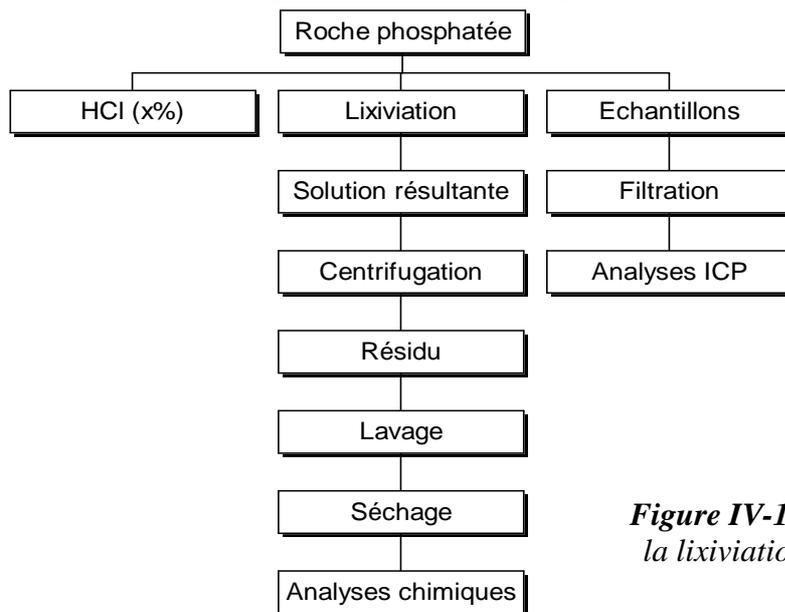


Figure IV-1 - Méthodologie appliquée pour la lixiviation chlorhydrique à température ambiante

Un volume d'acide chlorhydrique défini (HCl Merck, $d=1.19$) a été additionné à une quantité de concentré ou de minerai préalablement pesée, le tout sous agitation (secousse ou agitation mécanique à l'aide d'un moteur d'agitation).

Trois séries de tests ont été conduits : avec un rapport solide/liquide initial de 12.5% (25g de roche phosphatée, auxquels nous avons additionné 200ml d'acide chlorhydrique), avec un rapport solide/liquide initial de 40% (40g de roche phosphatée, auxquels nous avons ajouté 100ml d'acide chlorhydrique) et finalement dans les conditions de la stoechiométrie (quantités variables selon les concentrations en acide chlorhydrique - voir tableau IV-1) en se basant sur la réaction (1) suivante :



Concentration en HCl (%)	Rapport solide/liquide
37	60.9
28	46.1
20	32.9
15	24.7
10	16.4
5	8.2

Tableau IV-1 - Rapports solide/liquide pour les diverses concentrations en acide chlorhydrique dans les conditions de la stoechiométrie

Les essais ont été menés avec de l'acide chlorhydrique à diverses concentrations (37, 28, 20, 15, 10 et 5%) sur une durée totale de 2h (excepté pour les tous premiers essais menés avec table de secousse sur le concentré phosphaté d'Angico dos Dias, où la durée de la réaction est de 5h et les concentrations en acide chlorhydrique, respectivement, de 37, 20, 15, 10 et 5%). Toutes les demi-heures, 2ml de mélange réactionnel ont été prélevés puis filtrés pour enlever toute matière en suspension résiduelle avant d'être analysés par ICP/AES pour les éléments Ca, P et REE en priorité. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été soumis à une centrifugation d'une durée de 30mn. Le liquide obtenu a été soumis à une analyse ICP/AES. Le résidu obtenu a été lavé avec une quantité minimale d'eau désionisée (environ 5ml) avant d'être séché à 60°C (1 journée), broyé et analysé par fluorescence de rayons X, diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage MEB/EDS (concentré phosphaté brésilien uniquement).

3/ Influence de la concentration en acide chlorhydrique et du rapport solide/liquide

3.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

3.1.1/ Essais avec table de secousse

La figure IV-2 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du concentré phosphaté d'Angico dos Dias au bout de cinq heures de réaction.

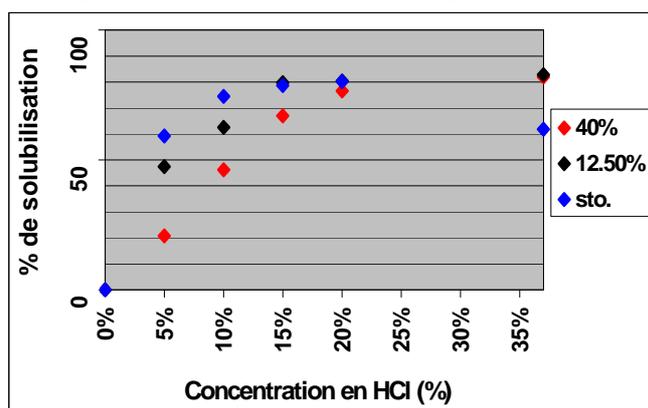


Figure IV-2 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (table de secousse, analyses de fluorescence X)

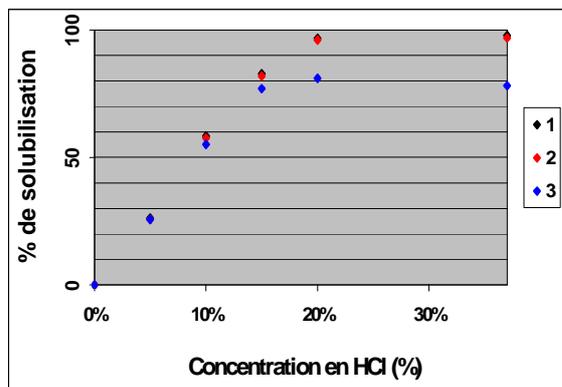
La figure IV-2 permet de mettre en évidence l'influence que peut avoir le choix du rapport solide/liquide sur le processus de dissolution de la roche. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, trois séries de tests ont été menées : avec un rapport solide/liquide de 12.5%, avec un rapport solide/liquide de 40% et dans les conditions de la stoechiométrie.

De cette étude préliminaire, il ressort, pour des rapports solide/liquide de 40% et de 12.5%, que :

- les deux courbes épousent sensiblement le même profil ;
- le processus de dissolution du concentré peut être décomposé en deux étapes bien distinctes :
 1. une première étape, où la solubilisation augmente de façon régulière (faibles concentrations en acide) ;
 2. une seconde étape, où la solubilisation aurait plutôt tendance à se stabiliser (concentrations en acide chlorhydrique de 20 et de 37%) ;
- aux faibles concentrations en acide (concentrations en acide chlorhydrique de 5 et de 10%), la solubilisation du concentré est bien meilleure lorsque le processus de lixiviation est mené en se plaçant dans les conditions de la stoechiométrie ;
- aux concentrations d'acide élevées (concentrations en acide chlorhydrique de 20 et de 37%), la solubilisation est meilleure pour un rapport solide/liquide initial de 12.5% ;
- plus la concentration en acide est élevée, plus la solubilisation du concentré est importante ;
- lorsque la lixiviation est menée avec une concentration en acide chlorhydrique de 37%, le pourcentage de solubilisation du concentré est de plus de 80%.

En ce qui concerne les essais effectués dans les conditions de la stoechiométrie, on constate que les pourcentages de solubilisation diminuent pour des concentrations en acide élevées (concentration en acide chlorhydrique de 37%). Il se passe un blocage d'attaque, l'enrobage des grains étant tel qu'il ne permette plus l'infiltration de l'acide chlorhydrique (rendant ainsi toute dissolution du concentré moins effective).

Les figures IV-3, IV-4 et IV-5 présentent l'évolution du pourcentage de solubilisation des oxydes CaO, P₂O₅ et (REE)₂O₃ pour divers rapports solide/liquide en fonction de la concentration en agent lixiviant.



1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃

Figure IV-3 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et des oxydes lanthanidiques en fonction de la concentration en agent lixiviant pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses de fluorescence X)

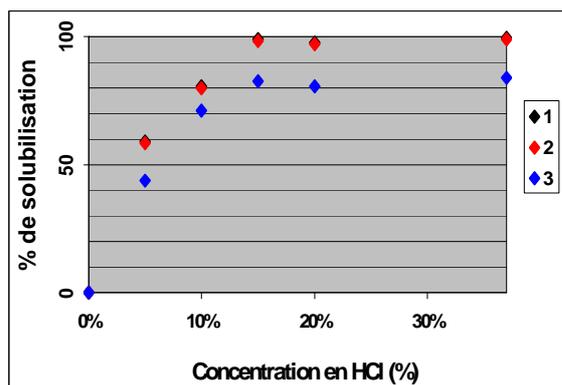


Figure IV-4 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses de fluorescence X)

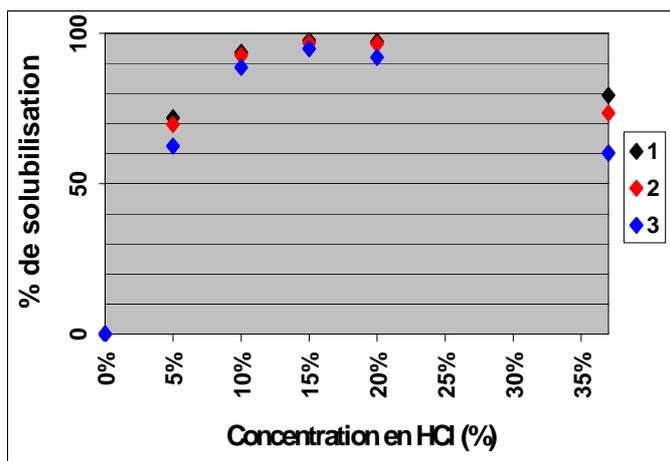


Figure IV-5 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la concentration en agent lixiviant dans les conditions de la stoechiométrie (analyses de fluorescence X)

1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃

Les courbes des figures IV-3 et IV-4 (rapport solide/liquide de 40% et de 12.5%) épousent sensiblement le même profil que celle du concentré proprement dit. Les courbes de solubilisation de CaO et de P₂O₅ sont superposées. Le rapport CaO/P₂O₅ est donc constant tout au long de l'attaque. Avec de l'acide chlorhydrique à 20 ou 37%, nous arrivons à des taux de solubilisation de la fluorapatite strictement supérieurs à 96%. Pour les terres rares (rapport solide/liquide de 40%), le comportement est sensiblement identique à celui de la fluorapatite (taux de récupération maximaux aux alentours de 80%).

Les autres éléments, présents initialement dans le concentré, passent également dans des proportions significatives (à plus de 70%) en solution (tableau IV-2). Seule la silice SiO₂, sous forme de quartz, reste retenue en très grande majorité (et ce quelle que soit la concentration en acide). Elle provient de la réaction des impuretés silicieuses non dissoutes avec l'acide fluorhydrique formé lors du processus.

Oxydes	Solubilisation (%)
P ₂ O ₅	96.92
CaO	97.82
Al ₂ O ₃	75.47
Fe ₂ O ₃	87.31
MnO	100
MgO	91.62
Na ₂ O	88.54
TiO ₂	73.26

Tableau IV-2 - Pourcentage de solubilisation des éléments majeurs du concentré phosphaté d'Angico dos Dias après lixiviation avec HCl 37% pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses de fluorescence X)

La figure IV-5 (conditions de la stoechiométrie) ne fait que confirmer ce que nous avons déjà pu dire précédemment. Lorsque la lixiviation est menée avec de l'acide chlorhydrique à 37%, la solubilisation des éléments CaO et P₂O₅ est moindre que si elle n'était menée avec des acides de concentrations plus faibles (l'infiltration de l'acide chlorhydrique au niveau des grains de fluorapatite n'étant plus optimale). Il est également intéressant de noter le léger décalage entre les courbes de solubilisation de CaO et de P₂O₅. Il y a plus de CaO que de P₂O₅ solubilisé laissant de ce fait à penser qu'une phase phosphatée a cristallisé lors de la lixiviation menée avec une concentration en acide chlorhydrique de 37%. Les analyses de

diffraction X et les analyses de microscopie électronique à balayage effectuées vont dans ce sens. Avec une concentration en acide chlorhydrique de 37%, outre la présence de quartz et de fluorapatite, a été détectée la présence prédominante d'un sel double $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pourvu d'autant d'ions Ca^{2+} que d'ions PO_4^{3-} tandis que dans la fluorapatite nous avons 10 Ca^{2+} pour 6 PO_4^{3-} d'où passage en solution d'une quantité moindre de PO_4^{3-} par rapport à CaO expliquant ainsi le décalage entre les deux courbes). Aux concentrations d'acide inférieures, un sel double est également présent en tant que trace. Le décalage entre les courbes de solubilisation de CaO et de P_2O_5 est, de ce fait, nettement moins marqué.

Analyses par diffraction de rayons X

Les analyses de diffraction X des trois séries (tableau IV-3) sont rigoureusement identiques si l'on se réfère aux concentrations d'acides les plus faibles. Outre la présence prédominante de quartz et de fluorapatite, a été également observée en moindre importance la présence de baddeleyite et d'un sel double $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, généré vraisemblablement par réaction de l'apatite avec de l'acide chlorhydrique résiduel.

Concentration	Série 1	Série 2	Série 3
5%	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2
10%	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2
15%	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2	SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20%	SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
37%	SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SiO_2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ SiO_2 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ZrO_2

série 1 - rapport solide/liquide de 40%, série 2 - rapport solide/liquide de 12.5%, série 3 - conditions de la stoechiométrie

Tableau IV-3 - Résultats des analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants)

Pour un rapport solide/liquide de 12.5% (ou dans les conditions de la stoechiométrie), on constate que la dissolution totale de la fluorapatite n'est réellement effective que pour une concentration en acide chlorhydrique de 15%. En effet, à cette concentration, seuls restent quartz et sel double. Pour un rapport solide/liquide de 40%, la dissolution totale de l'apatite n'est réellement effective que pour une concentration en acide chlorhydrique équivalente à 20%.

La figure IV-2 nous avait précédemment permis d'affirmer que pour des concentrations en acide élevées, il était préférable en terme de solubilisation du concentré d'opter pour un rapport solide /liquide de 12.5%. Les analyses de diffraction de rayons X nous confortent dans nos propos antérieurs. Pour une concentration en acide chlorhydrique de 37% et pour un rapport solide/liquide de 12.5%, seule la présence de quartz a pu être détectée.

Observations au microscope électronique à balayage

Les analyses de microscopie électronique à balayage nous ont permis d'observer, outre les composés cristallins identifiés par diffraction de rayons X, la présence de monazite (aux faibles concentrations en acide en tant qu'inclusion dans les cristaux de fluorapatite) et de phosphates aluminés.

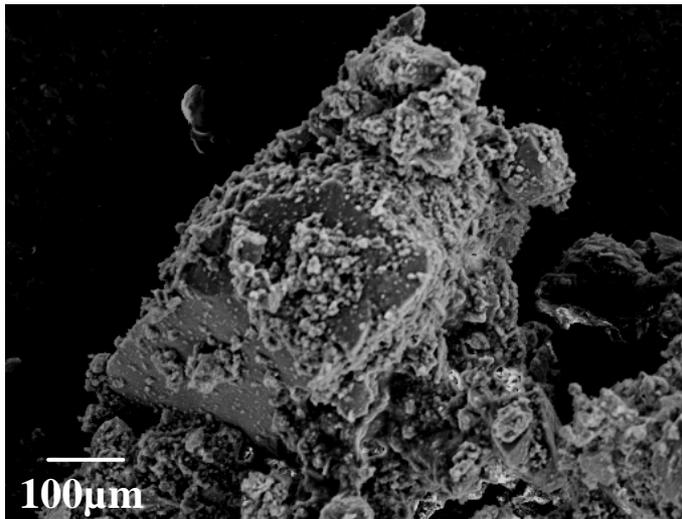


Figure IV-6 - Vision générale de la section non polie d'un résidu de lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (rapport solide/liquide de 40%, HCl 5%) - fluorapatite en teinte gris foncé, sel double $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en gris clair

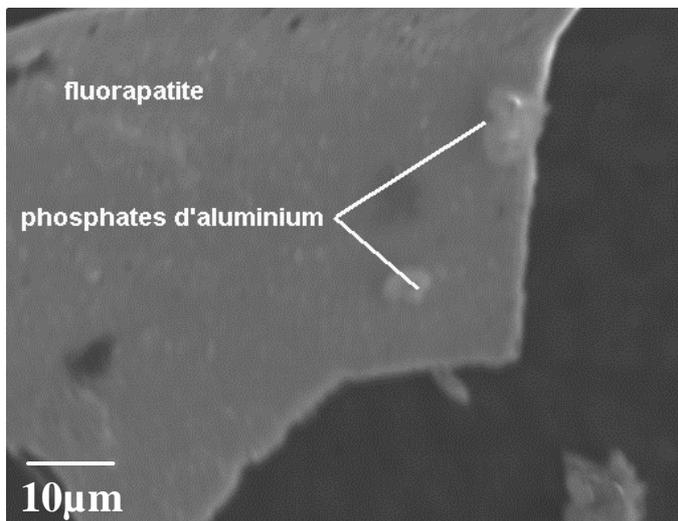


Figure IV-7 - Cristal d'apatite avec des inclusions de monazite (petits points blancs) – présence de phosphates aluminés (quantités stoechiométriques, HCl 10%).

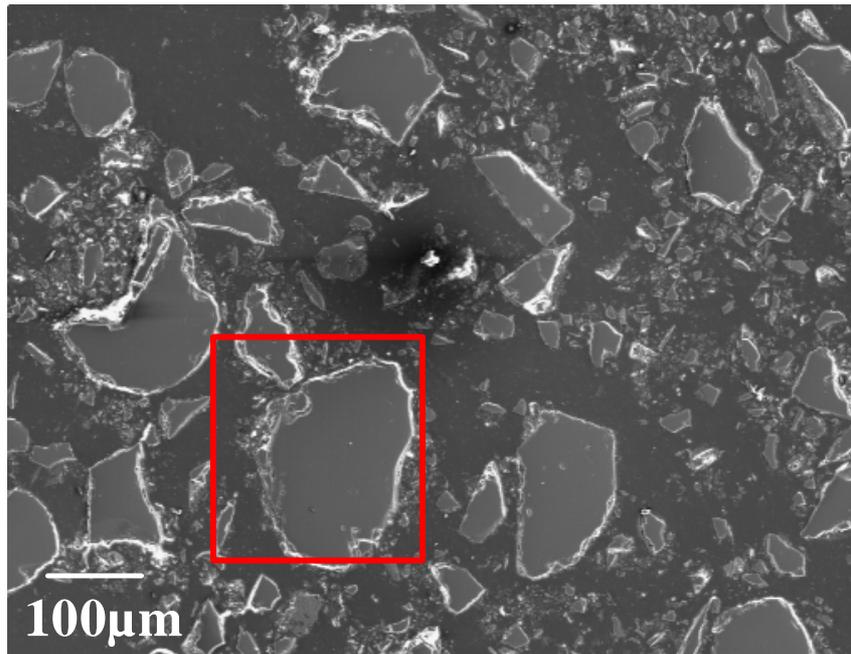


Figure IV-8 - Vision générale de la section polie des particules d'un résidu de lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (rapport solide/liquide de 12.5%, HCl 20%)

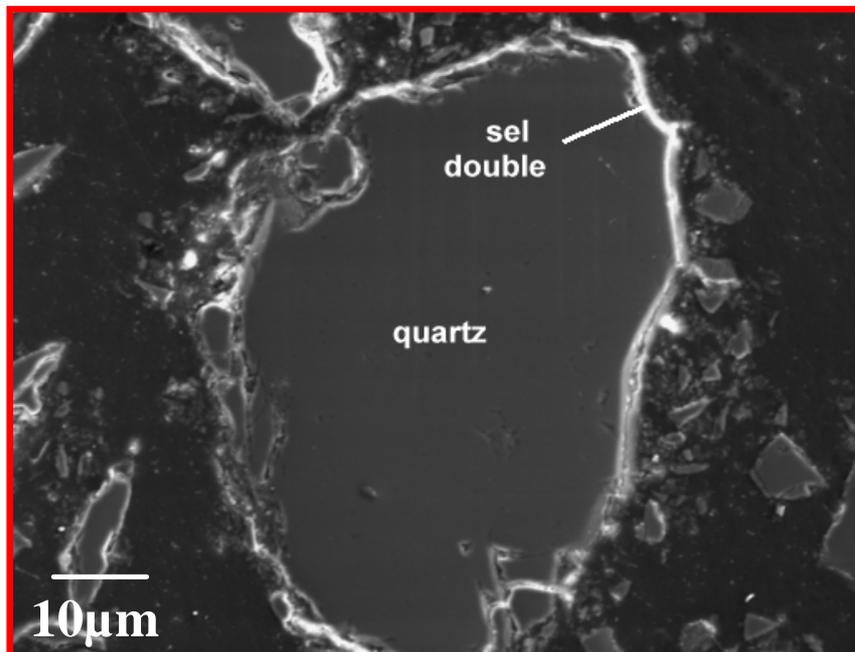


Figure IV-9 - Vision plus détaillée de la figure précédente - cristal de quartz bordé de sel double $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rapport solide/liquide de 12.5%, HCl 20%)

3.1.2/ Essais avec agitation mécanique

La figure IV-10 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du concentré phosphaté d'Angico dos Dias au bout de deux heures de réaction.

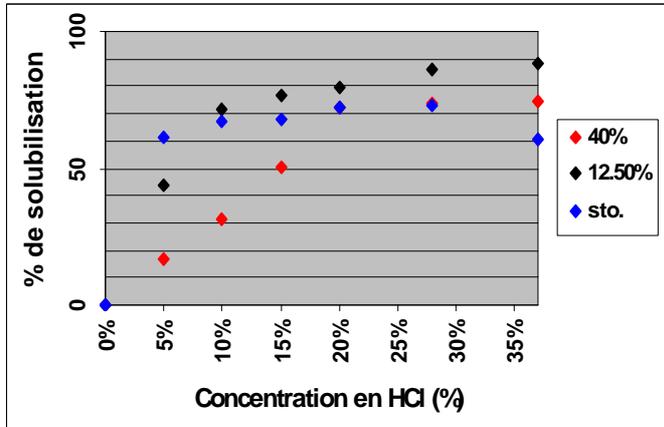
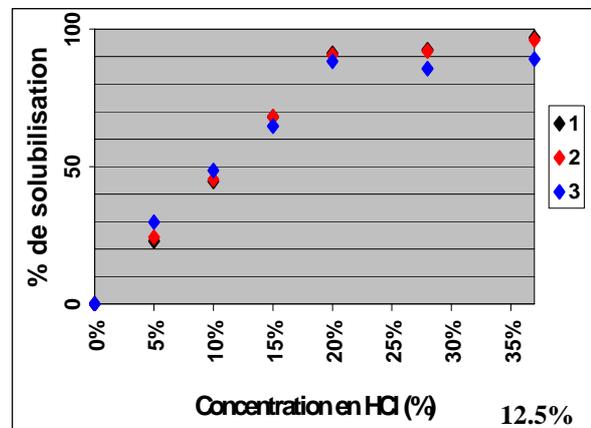
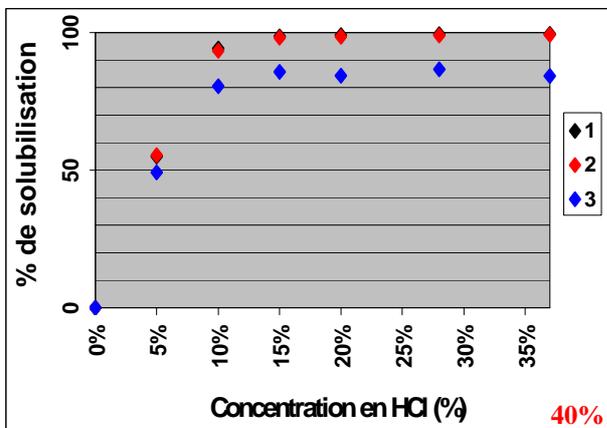
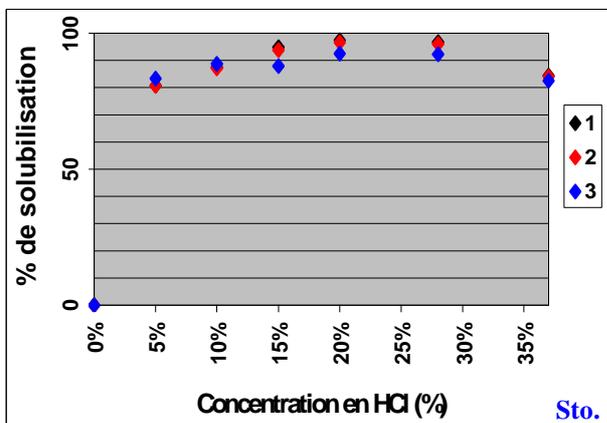


Figure IV-10 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (agitation mécanique, analyses de fluorescence X)

En terme de solubilisation proprement dite du concentré, les essais effectués avec moteur d'agitation (agitation mécanique) diffèrent peu de ceux obtenus avec table de secousse. Les pourcentages de solubilisation du concentré sont légèrement plus élevés lorsque l'agitation est mécanique. Le rapport solide/liquide de 12.5% est toujours celui permettant une récupération maximale du concentré. Les figures IV-11, IV-12 et IV-13 présentent l'évolution du pourcentage de solubilisation des oxydes CaO, P₂O₅ et (REE)₂O₃ en fonction de la concentration en acide chlorhydrique pour divers rapports solide/liquide.



1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃



Figures IV-11, IV-12 et IV-13 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X)

Les courbes de solubilisation de CaO et de P₂O₅ sont superposées dans les trois cas de figure. Le rapport CaO/P₂O₅ est donc constant tout au long de l'attaque. Pour un rapport solide/liquide de 40%, on constate des taux de récupération proches de 98% et ce dès emploi d'acide chlorhydrique à 15%. Il est également intéressant de noter, contrairement au concentré pris dans sa globalité, que les taux de récupération en solution sont bien meilleurs dans le cas où le rapport solide/liquide est de 40% (comparativement à un rapport solide/liquide de 12.5%). L'explication est simple et tient dans le fait que certains éléments présents initialement dans le concentré (notamment TiO₂, MgO, MnO,...) passent moins bien en solution dans le cas où le rapport solide/liquide est de 40%. En ce qui concerne les essais effectués dans les conditions de la stoechiométrie, on observe (comparativement aux essais menés avec table de secousse), outre le fait de ne plus avoir de décalage entre les deux courbes de solubilisation de CaO et de P₂O₅, une diminution nettement moins marquée de la solubilisation de ces deux oxydes après utilisation d'acide chlorhydrique de concentration supérieure à 20%.

Analyses par diffraction de rayons X

Les analyses de diffraction X des résidus chlorhydriques obtenus confirment les analyses de fluorescence X. Si l'on se reporte au tableau IV-3, on constate que dans les conditions de la stoechiométrie et pour une concentration en acide chlorhydrique de 37%, le sel double CaClH₂PO₄.H₂O n'est plus qu'une composante cristalline de moindre importance du résidu.

Concentration	Série 1	Série 2	Série 3
5%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂
10%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂
15%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
20%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O	SiO ₂
28%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂
37%	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O ZrO ₂

série 1 - rapport solide/liquide de 40%, série 2 - rapport solide/liquide de 12.5%, série 3 - conditions de la stoechiométrie

Tableau IV-4 - Analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction X (en rouge, composés cristallins prédominants)

Observations au microscope électronique à balayage

Les analyses de microscopie électronique à balayage nous ont permis d'observer les mêmes composés cristallins que ceux identifiés par diffraction de rayons X.

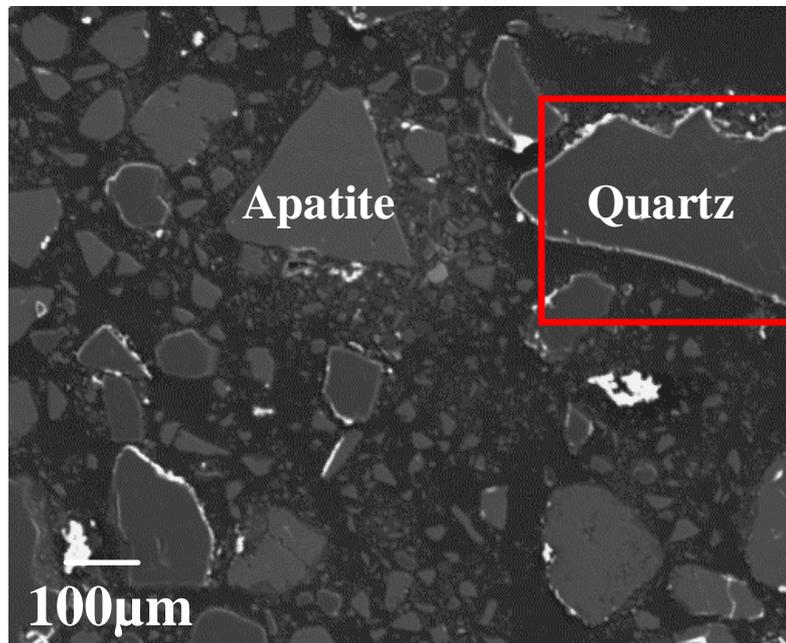


Figure IV-14 - Vision générale de la section polie d'un résidu de lixiviation chlorhydrique (rapport solide/liquide de 12.5%, HCl 15%)

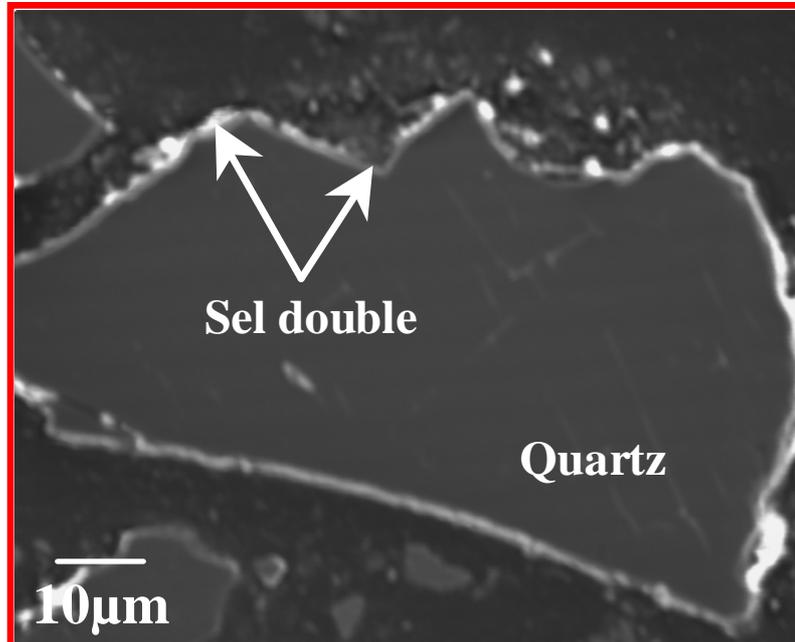


Figure IV-15 - Détail de la figure précédente - cristal de quartz bordé par un sel double

3.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias

3.2.1/ Essais avec table de secousse

La figure IV-16 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du minerai phosphaté d'Angico dos Dias au bout de deux heures de réaction.

La solubilisation est meilleure dans le cas du concentré que dans le cas du minerai. Ceci paraît logique dans le sens où le minerai est plus riche que le concentré en composés insolubles (notamment en silice SiO_2).

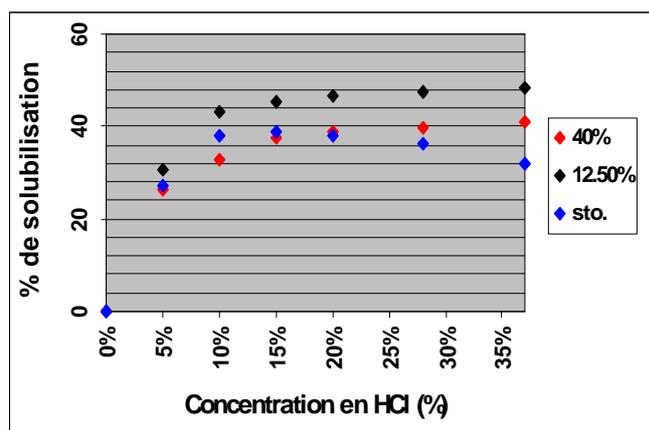


Figure IV-16 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (table de secousse, analyses de fluorescence X)

Dans tous les cas, les pourcentages de solubilisation les plus élevés ont été obtenus suite à une lixiviation menée avec un rapport solide/liquide de 12.5%. Les pourcentages maximaux de solubilisation ont été obtenus avec une concentration en acide chlorhydrique de 37%. Il est également intéressant de noter que la solubilisation obtenue après lixiviation avec une concentration en acide chlorhydrique de 20 ou de 28% est très proche de celle obtenue avec de l'acide fortement concentré.

Pour ce qui a trait aux essais effectués dans les conditions de la stoechiométrie, on constate que le pourcentage de solubilisation diminue pour des concentrations en acide élevées (même constatation que pour le concentré), l'enrobage des grains étant à forte concentration (37%) tel qu'il ne permette plus l'infiltration de l'acide chlorhydrique.

Les figures IV-17, IV-18 et IV-19 montrent l'évolution du pourcentage de solubilisation du minerai phosphaté d'Angico dos Dias en fonction de la concentration en agent lixiviant.

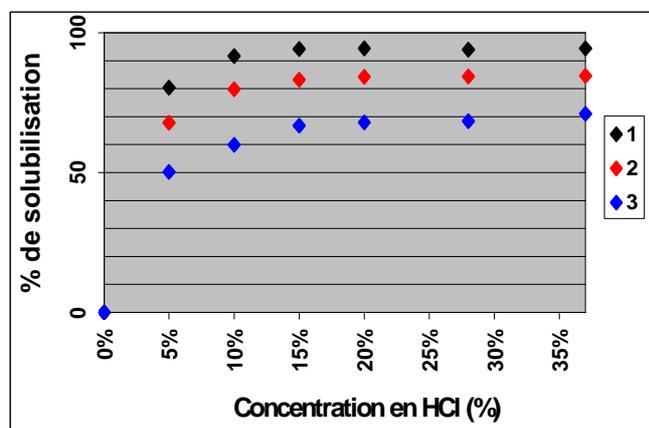
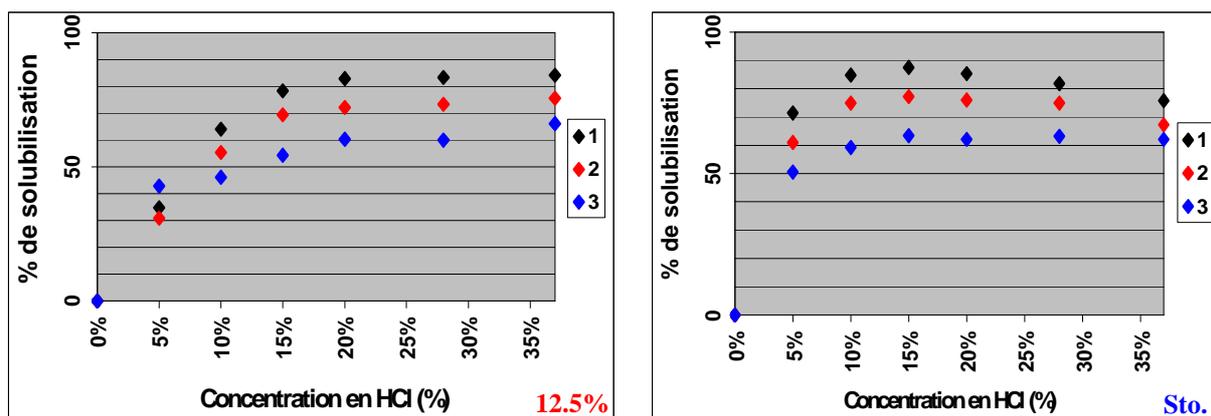


Figure IV-17 – Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses de fluorescence X)

1 - CaO , 2 - P_2O_5 , 3 - $(\text{REE})_2\text{O}_3$



1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃

Figures IV-18 et IV-19 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X)

Quel que soit le rapport solide/liquide initial, on constate toujours un décalage entre les courbes de solubilisation de CaO et de P₂O₅. Le rapport CaO/P₂O₅ reste néanmoins constant tout au long de l'attaque. P₂O₅ passe moins bien en solution que CaO, ceci indiquant clairement la cristallisation d'une phase phosphatée. Les analyses de diffraction X vont dans ce sens, un composé chlorophosphaté (REE)₂PCl (autre le sel double CaClH₂PO₄.H₂O) pouvant expliciter ce phénomène ayant été détecté à toute concentration.

Si le rapport solide/liquide de 12.5% est précédemment apparu comme celui permettant une récupération maximale du minerai, il n'en va pas de même pour certains de ses constituants (CaO, P₂O₅ et (REE)₂O₃), dont la solubilisation est bien meilleure suite à une lixiviation menée avec un rapport solide/liquide de 40%. Pour un rapport solide/liquide de 40%, les taux de solubilisation maximaux (concentration en acide chlorhydrique supérieure ou égale à 20%) sont de l'ordre de 85% pour P₂O₅ et de 70% pour les oxydes lanthanidiques.

Analyses par diffraction de rayons X

A de faibles concentrations (5, 10 et 15%), les analyses de diffraction X ont montré, outre la prédominance de quartz et de fluorapatite, la présence en tant que composés secondaires de baddeleyite, d'un sel double et de (REE)₂PCl. La fluorapatite ne peut être considérée comme réellement solubilisée qu'à partir d'une concentration en acide chlorhydrique de 20% (pour un rapport solide/liquide de 40% ou de 12.5%). Il est également intéressant de noter que la monazite, principale source de terres rares du minerai, a été totalement solubilisée (les lanthanides non solubilisés se retrouvant dans le composé cristallin (REE)₂PCl identifié par diffraction de rayons X avec REE = Ce, La ou Eu).

Dans les conditions de la stoechiométrie, on retrouve à de fortes concentrations (28% et plus) la présence en tant que trace de fluorapatite dans les résidus explicitant ainsi le phénomène inhibiteur au niveau de l'attaque des grains déjà entrevu pour le concentré.

Concentration	Série 1	Série 2	Série 3
5%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂
10%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂
15%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂
20%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂
28%	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl
37%	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl

série 1 - rapport solide/liquide de 40%, série 2 - rapport solide/liquide de 12.5%, 3 - stoechiométrie

Tableau IV-5 - Résultats des analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants)

3.2.2/ Essais avec agitation mécanique

La figure IV-20 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du minerai phosphaté d'Angico dos Dias en fonction de la concentration en agent lixiviant.

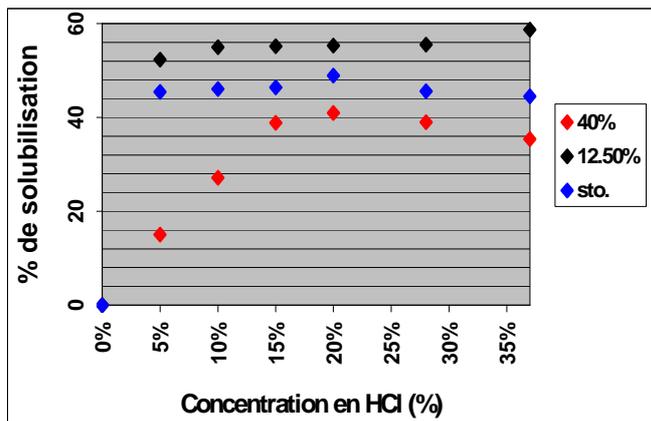
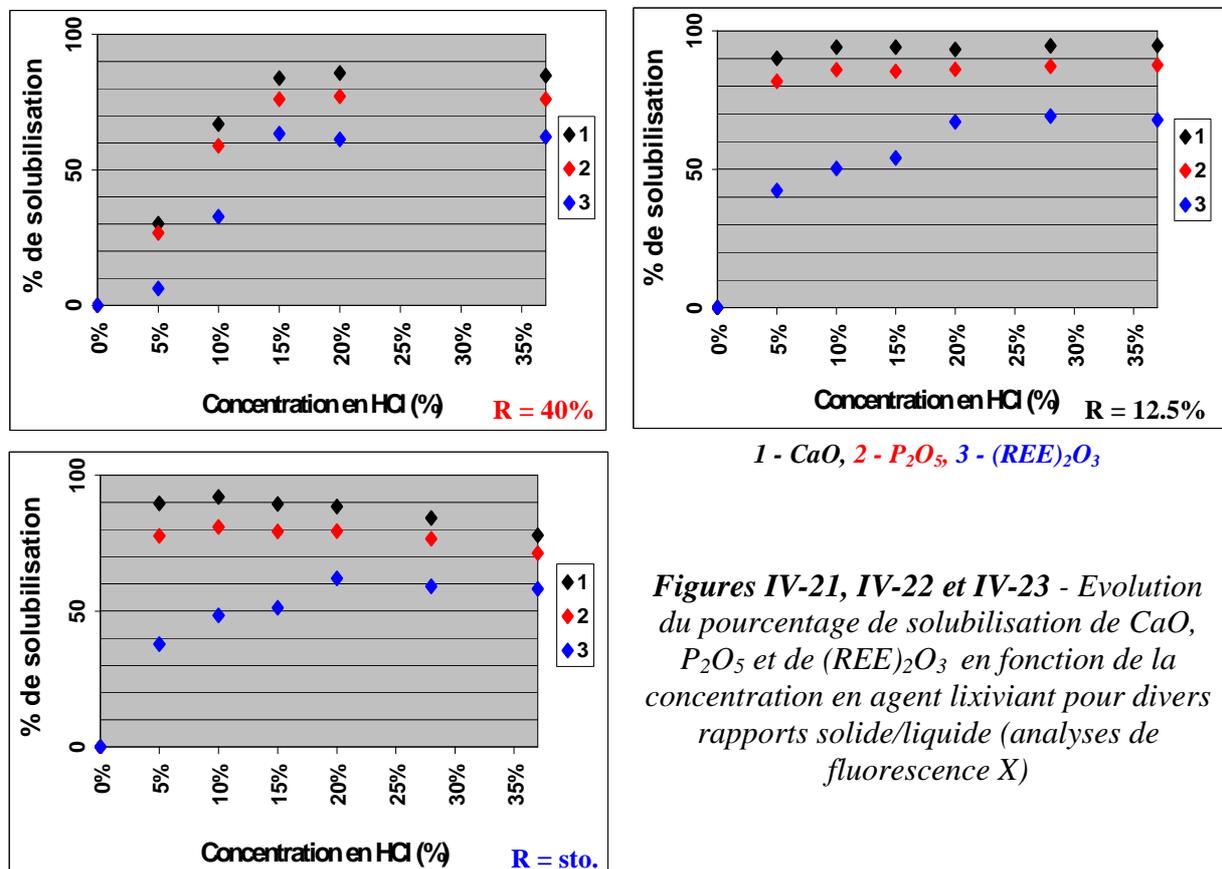


Figure IV-20 - Influence de la concentration en acide chlorhydrique et du rapport solide/liquide sur le processus de dissolution du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (agitation mécanique, analyses de fluorescence X)

En comparaison aux essais menés avec table de secousse, la solubilisation du minerai étudié est ici globalement meilleure. Le rapport solide/liquide est toujours celui aboutissant à une solubilisation maximale. Si l'on se place dans les conditions de la stoechiométrie, il est intéressant de noter que la baisse de solubilisation généralement constatée à forte concentration n'est plus ici aussi visible. Que ce soit pour un rapport solide/liquide de 12.5% ou dans les conditions de la stoechiométrie, le minerai est globalement dissout dès lixiviation avec de l'acide chlorhydrique à 5%. A des concentrations plus élevées, la solubilisation a ensuite tendance à se stabiliser.

Pour un rapport solide/liquide de 40%, la solubilisation du minerai augmente régulièrement à de faibles concentrations atteignant son maximum pour une concentration en acide chlorhydrique de 20%.

Les figures IV-21, IV-22 et IV-23 montrent l'évolution du pourcentage de solubilisation des principaux éléments constitutifs du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil) en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide.



Figures IV-21, IV-22 et IV-23 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X)

Le décalage entre les courbes de solubilisation de CaO et de P₂O₅ (précédemment entrevu pour les essais menés avec table de secousse sur le minerai) se confirme pour tout rapport solide/liquide initial. Antérieurement, nous l'avons déjà expliqué par la formation d'une phase cristalline chlorophosphatée (REE)₂PCl (confirmation avec le relevé des résultats de la diffraction de rayons X). Les meilleurs taux de solubilisation de CaO et de P₂O₅ (respectivement 94 et 85% environ) pour un rapport solide/liquide de 12.5%. Dans ce cas, l'apatite est majoritairement solubilisée dès utilisation d'acide chlorhydrique à 10%.

Analyses par diffraction de rayons X

Si pour de très faibles concentrations (concentration en acide chlorhydrique de 5%), les analyses de diffraction X ont montré (outre la présence secondaire de sel double, de baddeleyite et d'Eu₂PO₄Cl) la prédominance de quartz et de fluorapatite dans les résidus ; il n'en va pas de même à des concentrations plus élevées. Pour une concentration en acide chlorhydrique de 10%, la fluorapatite est déjà beaucoup moins présente. Elle disparaît totalement lorsque la lixiviation est menée avec une concentration en acide chlorhydrique de 28%.

Pour un rapport solide/liquide de 40%, comme pour les essais menés avec table de secousse, la dissolution totale de l'apatite ne commence à être réellement effective que pour des concentrations supérieures ou égales à 20% (contrairement à la monazite solubilisée à toute concentration). Les analyses de diffraction montrant, à ces concentrations, la présence essentiellement de quartz dans les résidus. Dans les conditions de la stoechiométrie, une concentration en acide chlorhydrique de 20% se révèle être optimale (pour une récupération maximale en solution de P₂O₅).

Concentration	Série 1	Série 2	Série 3
5%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂
10%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂
15%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl ZrO ₂
20%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl
28%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl
37%	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl	SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PO ₄ Cl

Tableau IV-6 - Résultats des analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants)

3.3/ Concentré phosphaté marocain

Les tests de lixiviation chlorhydrique menés sur ce concentré l'ont été avec des concentrations en acide de 15, 20, 28 et 37%. Ce concentré d'apatites, issu de l'Office Chérifien des Phosphates, est d'origine sédimentaire. Sa composition chimique est présentée dans le tableau IV-7 ci-dessous.

Oxydes et PF	% massiques
SiO ₂	3.34
Al ₂ O ₃	0.976
Fe ₂ O ₃	0.509
MnO	0.00982
MgO	0.411
CaO	48.7
Na ₂ O	0.587
TiO ₂	0.0454
P ₂ O ₅	35.3
PF	7.55
K ₂ O	0.0498

Tableau IV-7 - Composition chimique du concentré phosphaté de l'Office Chérifien des Phosphates (origine : Maroc)

Il est intéressant de noter la très faible valeur de la teneur en SiO₂ de ce concentré (totalement dépourvu d'oxydes lanthanidiques) comparativement à celle du minerai ou du concentré phosphaté (d'origine ignée) d'Angico dos Dias. Le rapport CaO/P₂O₅ de ce concentré est de 1.38.

3.3.1/ essais avec table de secousse

La figure IV-24 permet de mettre en évidence l'influence du choix du rapport solide/liquide et de la concentration sur le processus de dissolution de la roche phosphatée.

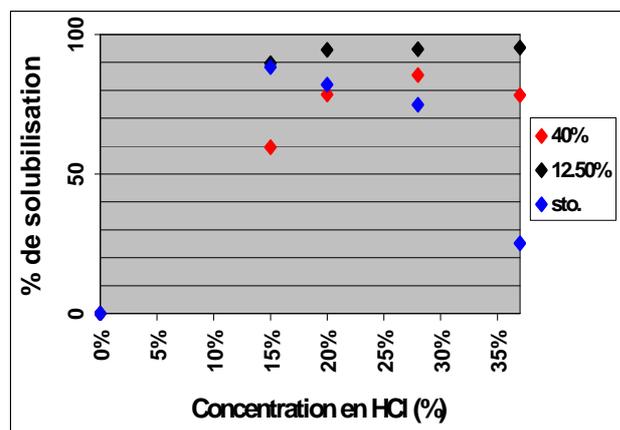
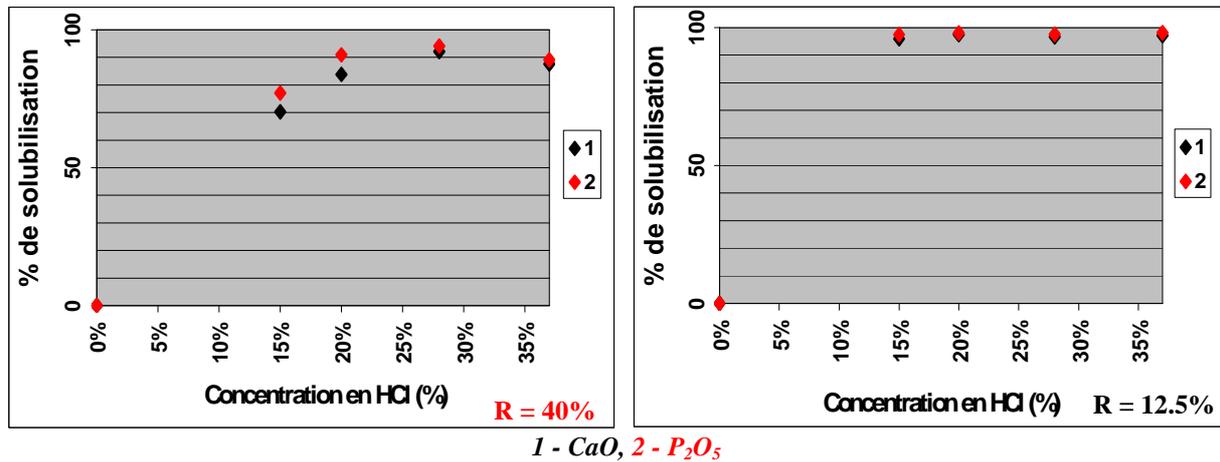


Figure IV-24 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution de la roche phosphatée (table de secousse, analyses de fluorescence X)

Comme pour le concentré phosphaté d'Angico dos Dias (origine ignée) précédemment étudié, le rapport solide/liquide de 12.5% est aussi celui permettant une solubilisation maximale de ce concentré d'origine sédimentaire. Les taux de solubilisation de ce concentré sont dans l'ensemble plus élevés que ceux du phosphate brésilien plus riche en matières insolubles (notamment en silice SiO₂). Une concentration en acide chlorhydrique de 20% est, pour ce rapport, optimale.

Pour un rapport solide/liquide de 40%, la solubilisation maximale est obtenue suite à une lixiviation menée avec une concentration en acide chlorhydrique de 28%. Dans les conditions de la stoechiométrie, on constate que plus la concentration en acide est élevée, plus la solubilisation du concentré est faible (phénomène inhibiteur → blocage au niveau de l'attaque des grains). Les figures IV-25, IV-26 et IV-27, présentant l'évolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ (terres rares non analysées car inexistantes dans ce concentré) en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide, confirment ces propos.



Figures IV-25 et IV-26 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour respectivement, un rapport solide/liquide de 40% et un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses de fluorescence X)

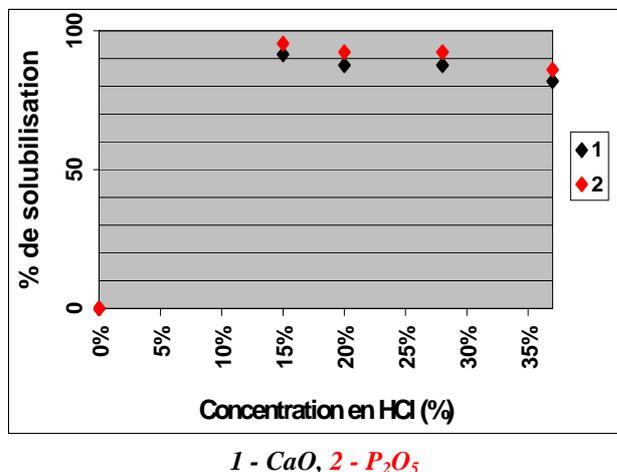


Figure IV-27 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la concentration en agent lixiviant dans les conditions de la stoechiométrie (analyses de fluorescence X)

3.3.2/ Essais avec agitation mécanique

La figure IV-28 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du concentré phosphaté de l'Office Chérifien des Phosphates au bout de deux heures de réaction.

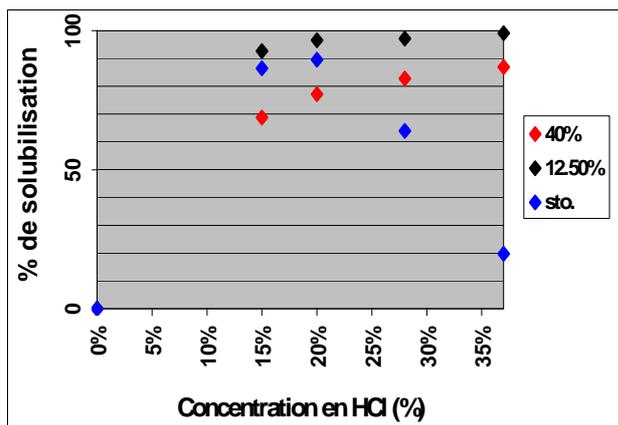
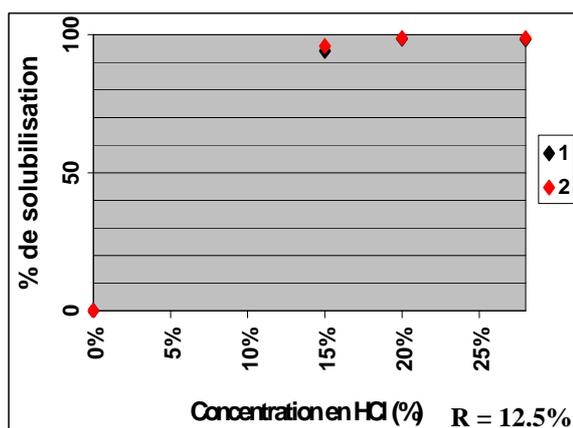
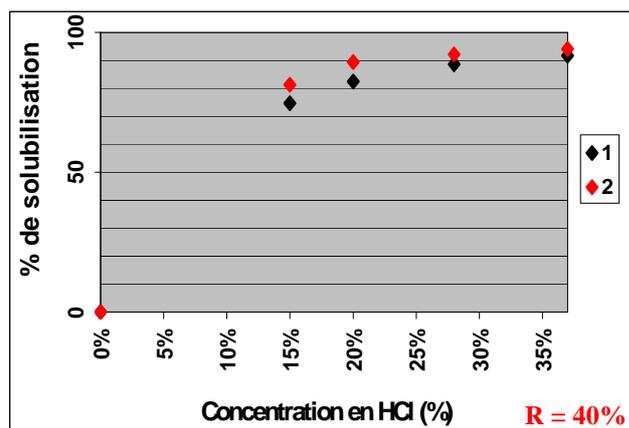
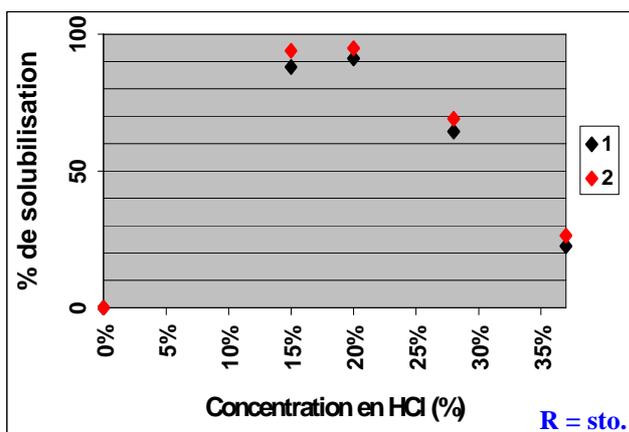


Figure IV-28 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du concentré phosphaté marocain (analyses de fluorescence X)

Les tracés de solubilisation de la figure IV-28 diffèrent peu de ceux obtenues avec l'autre type d'agitation. Les remarques à effectuer sont les mêmes mis à part pour les essais effectués avec un rapport solide/liquide de 40%, où la solubilisation du concentré est en constante augmentation (au fur et à mesure que la concentration augmente). Les tracés des figures IV-29, IV-30 et IV-31, présentant l'évolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅, sont similaires en tout point à la figure IV-28. Dans les conditions de la stoechiométrie ou pour un rapport solide/liquide de 12.5%, un léger décalage est observé entre les courbes de solubilisation des deux oxydes.



1 - CaO, 2 - P₂O₅



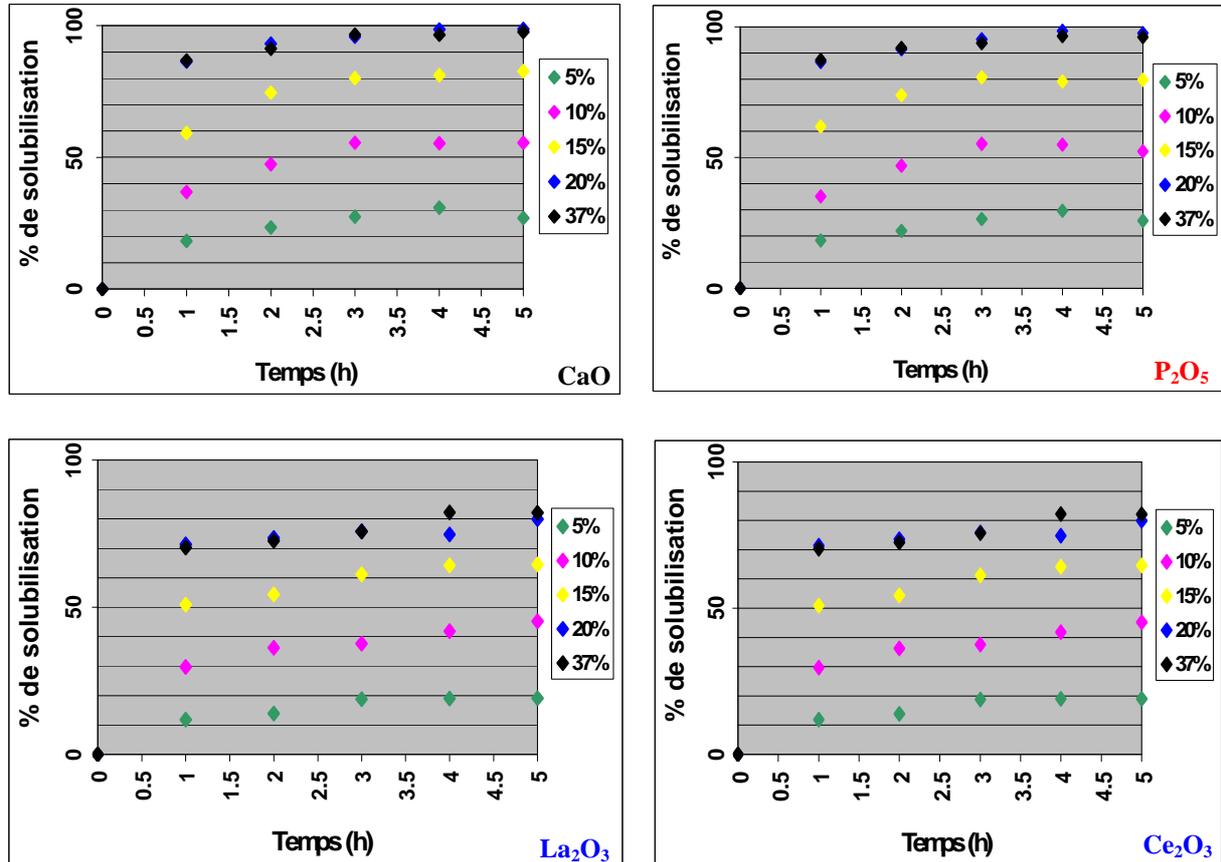
Figures IV-29, IV-30 et IV-31 - Evolution du pourcentage de solubilisation du concentré phosphaté marocain en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X)

4/ Influence du temps de lixiviation

4.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

4.1.1/ Essais avec table de secousse

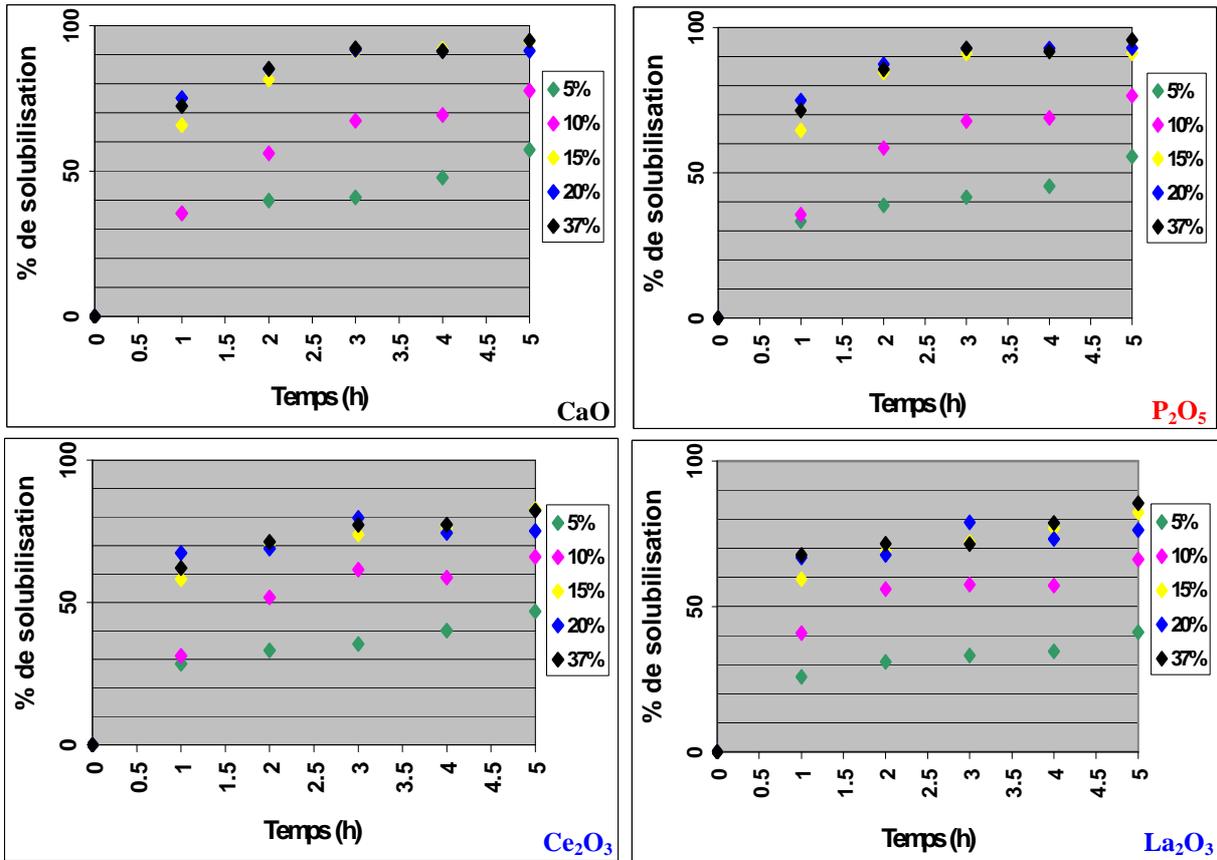
Les figures IV-32 à IV-43 permettent de mesurer l'influence du temps sur le processus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias.



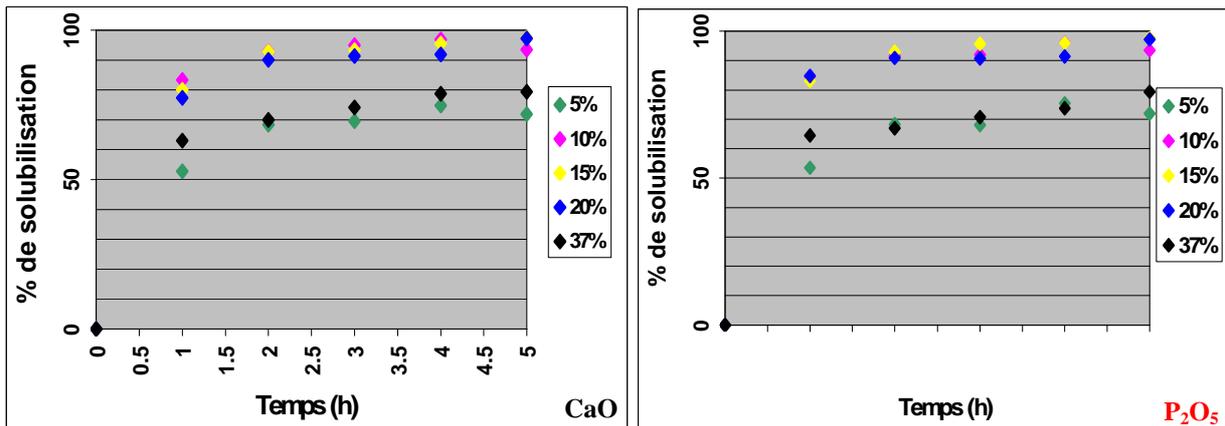
Figures IV-32, IV-33, IV-34 et IV-35 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅, de La₂O₃ et de Ce₂O₃ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)

D'après les figures IV-32 à IV-35 (rapport solide/liquide de 40%), on constate que les teneurs en CaO et en P₂O₅ sont maximales suite à une lixiviation menée avec une concentration en acide chlorhydrique de 20%. La majeure partie de l'apatite est dans ce cas solubilisée dès la première heure de réaction. Quelle que soit la concentration en acide utilisée, le profil des tracés des figures IV-32 et IV-35 est sensiblement le même : augmentation progressive de la solubilisation entre 0 et 1h de réaction puis stabilisation au delà. Avec une concentration en acide chlorhydrique de 20 ou de 37%, nous arrivons à des taux de solubilisation de l'apatite strictement supérieurs à 95% (parfaite corrélation avec les analyses de fluorescence X ou de diffraction X précédemment entrevues). Le comportement des oxydes lanthanidiques étudiés (Ce₂O₃ et La₂O₃) est en tout point similaire à celui de la fluorapatite. Les concentrations optimales aboutissant à une solubilisation maximale sont toujours de 20% et plus, la majeure partie des oxydes lanthanidiques étant solubilisée dès la première heure de réaction. Les taux

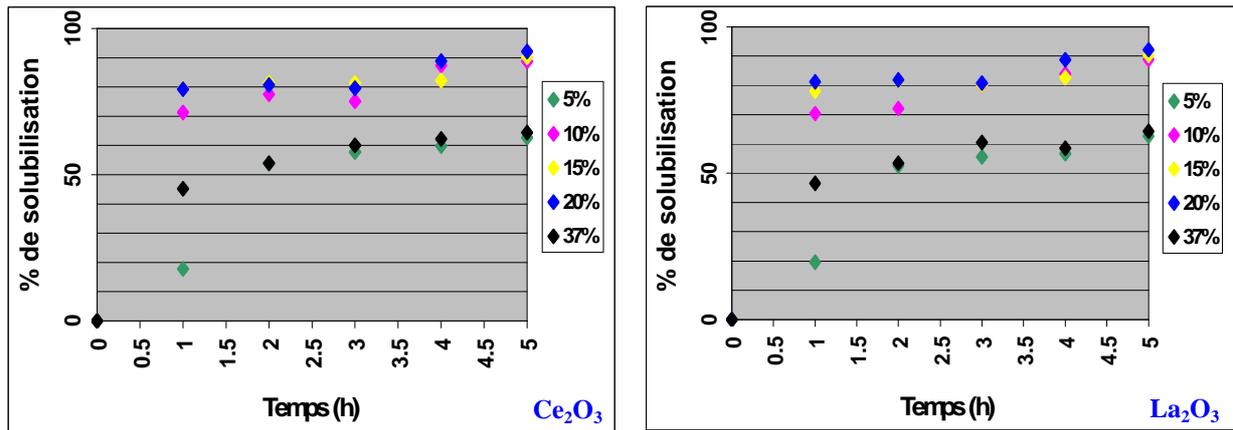
de solubilisation des $(\text{REE})_2\text{O}_3$ oscillent, aux concentrations d'acide optimales, aux alentours de 80%.



Figures IV-36, IV-37, IV-38 et IV-39 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅, de La₂O₃ et de Ce₂O₃ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES)



Figures IV-40 et IV-41 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)



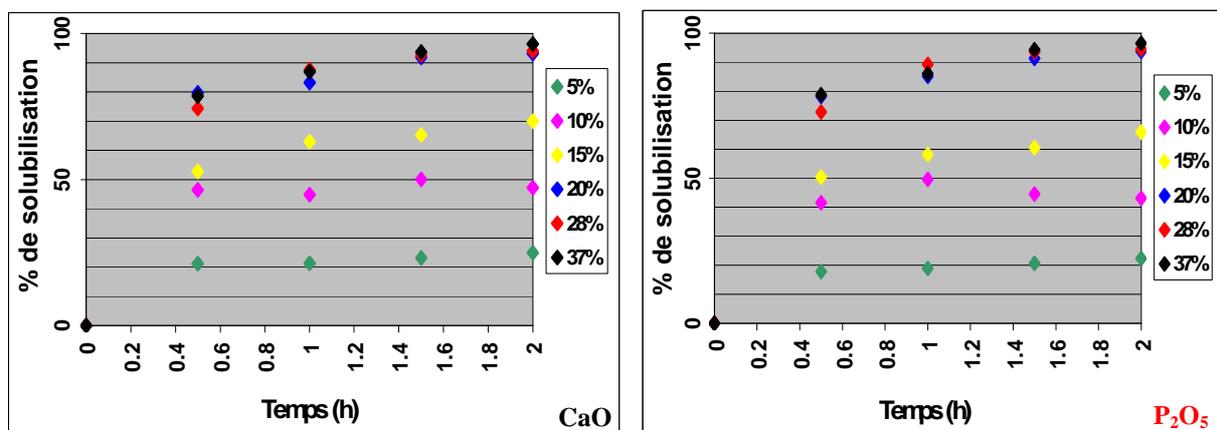
Figures IV-42 et IV-43 - Evolution du pourcentage de solubilisation de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)

D'après les figures IV-36 à IV-39 (rapport solide/liquide de 12.5%), la lixiviation est la plus efficace lorsqu'elle est menée avec une concentration en acide chlorhydrique de 15%. Le comportement de la fluorapatite et des terres rares est similaire à toute concentration (solubilisation maximale au bout d'une heure de réaction). Les taux de solubilisation, que ce soit pour la fluorapatite ou pour les terres rares, sont généralement quelque peu plus élevés que pour un rapport solide/liquide de 40%.

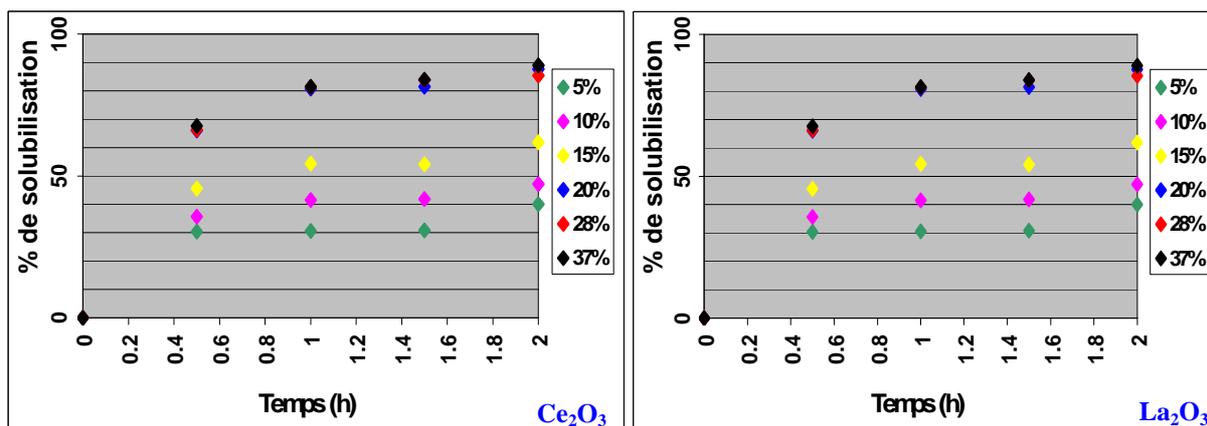
Lorsque nous nous plaçons dans les conditions de la stoechiométrie (figures IV-38 à IV-41), on constate que le comportement de la fluorapatite et des terres rares est identique à toute concentration. La majeure partie de la fluorapatite est solubilisée (comme pour les autres rapports solide/liquide) dès la première heure de réaction.

4.1.2/ Essais avec agitation mécanique

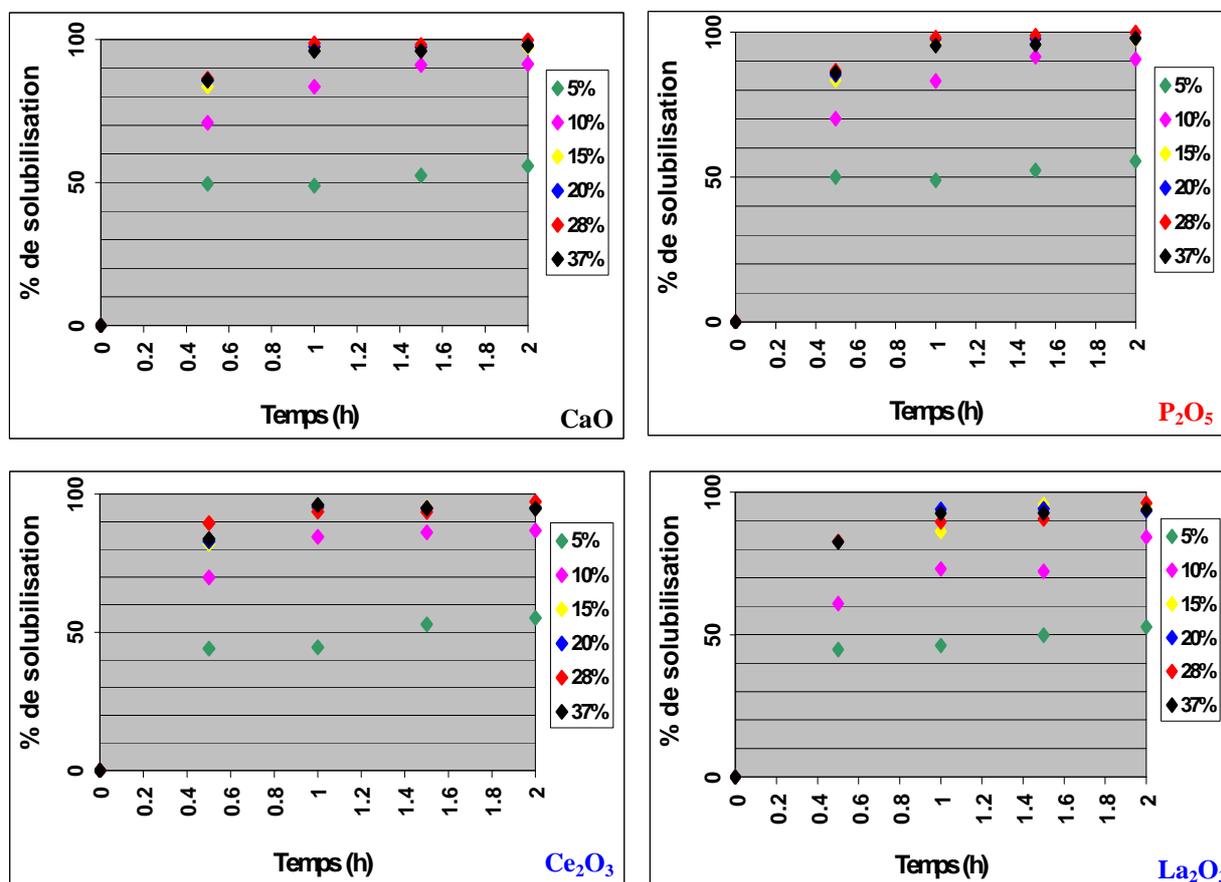
Les figures IV-44 à IV-55 permettent de mesurer l'influence du temps sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias.



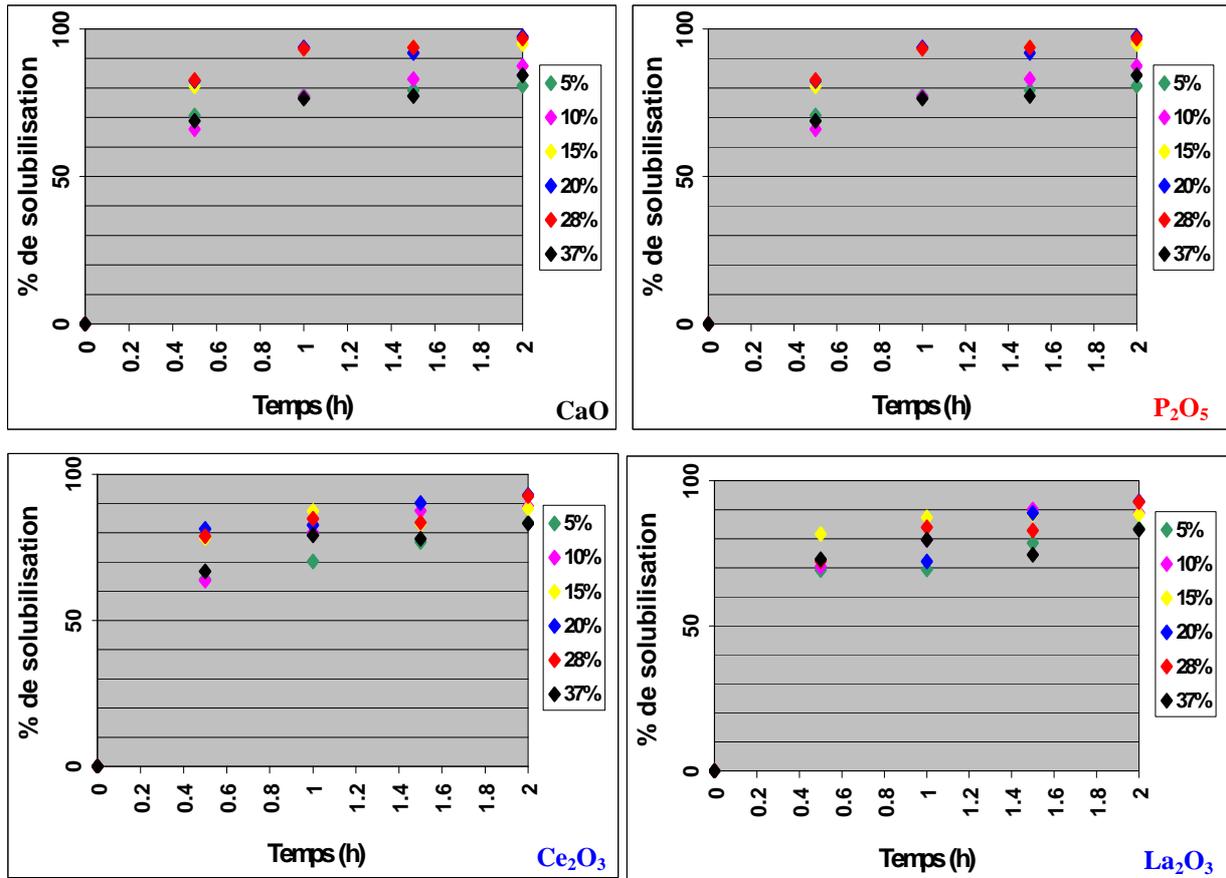
Figures IV-44 et IV-45 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)



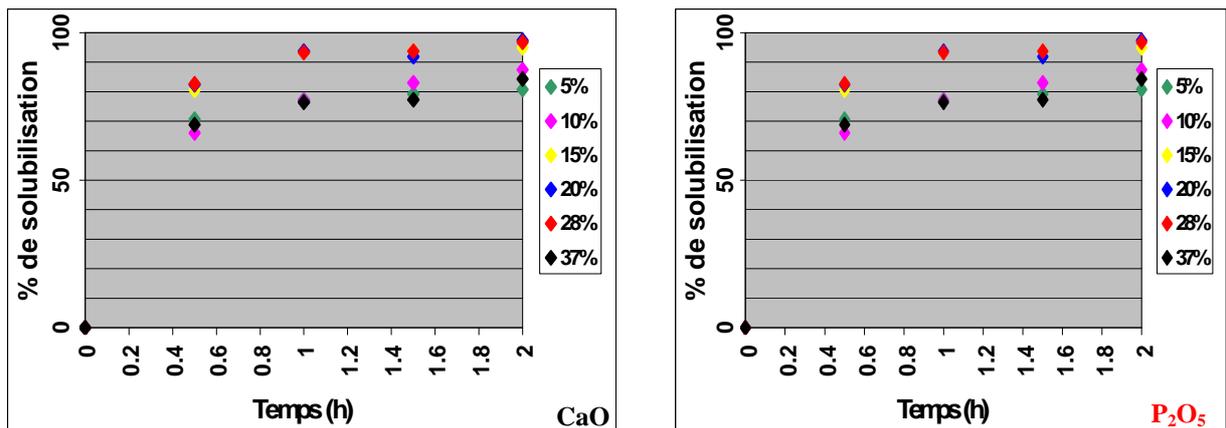
Figures IV-46 et IV-47 - Evolution du pourcentage de solubilisation de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)



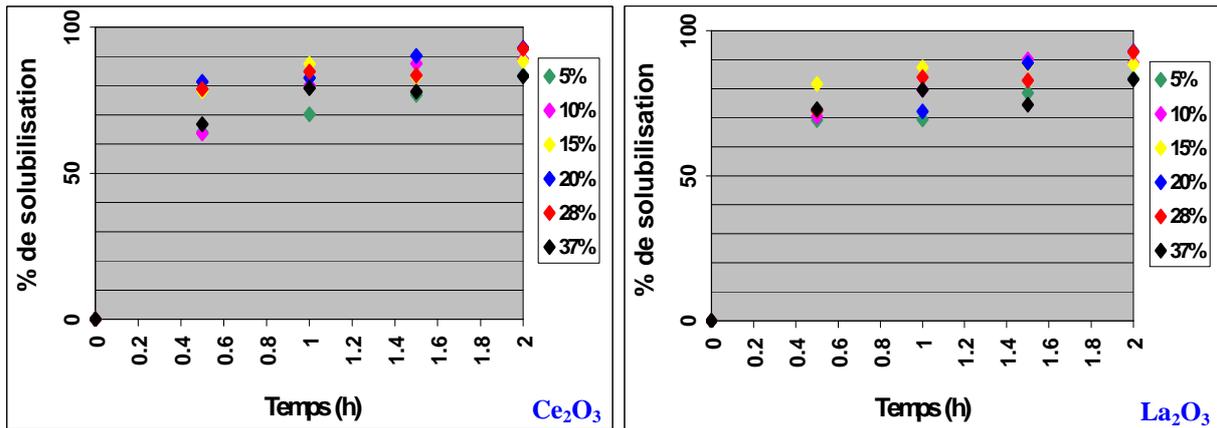
Figures IV-48, IV-49, IV-50 et IV-51 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 , de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES)



Figures IV-52, IV-53, IV-54 et IV-55 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅, de Ce₂O₃ et de La₂O₃ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES)



Figures IV-56 et IV-57 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)



Figures IV-58 et IV-59 - Evolution du pourcentage de solubilisation de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)

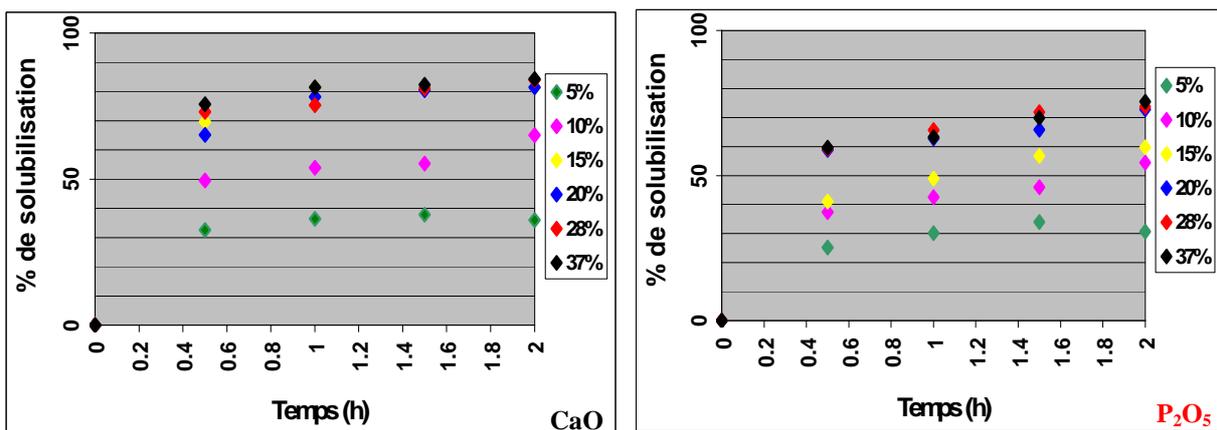
Quel que soit le rapport solide/liquide initial, il existe une constante pour les figures IV-48 à IV-59. La fluorapatite est majoritairement solubilisée dès la première heure de réaction (augmentation progressive de la solubilisation entre 0 et 1h de réaction puis stabilisation au delà). Le comportement des terres rares (La et Ce) est en tout point identique à celui de la fluorapatite et ce pour tout rapport solide/liquide et à toute concentration.

Pour un rapport solide/liquide initial de 40%, la récupération en solution de l'apatite et des terres rares est maximale suite à une lixiviation menée avec de l'acide chlorhydrique à 20%.

4.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias

4.2.1/ Essais avec table de secousse

Les figures IV-60 à IV-68 permettent de mesurer l'influence du temps sur le processus de dissolution du minerai phosphaté d'Angico dos Dias.



Figures IV-60 et IV-61 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)

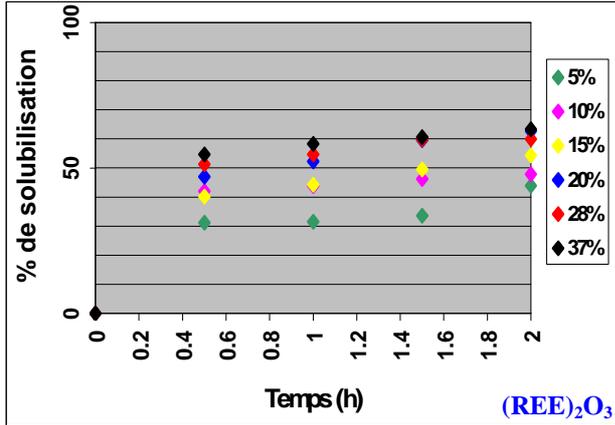
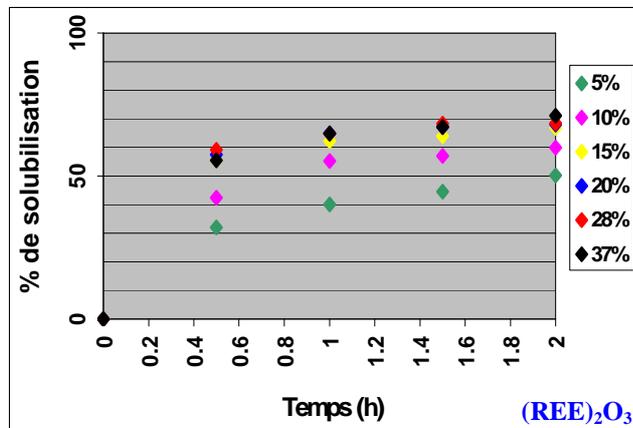
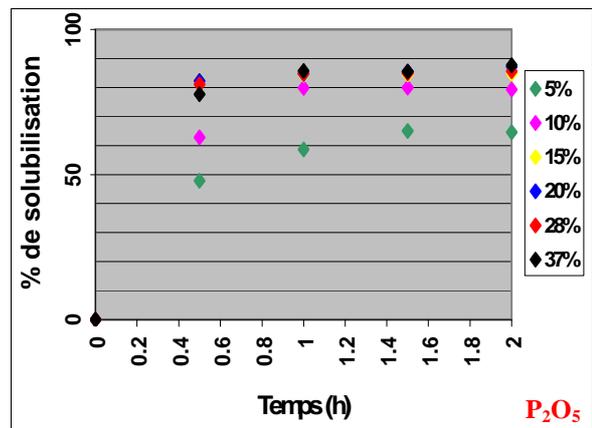
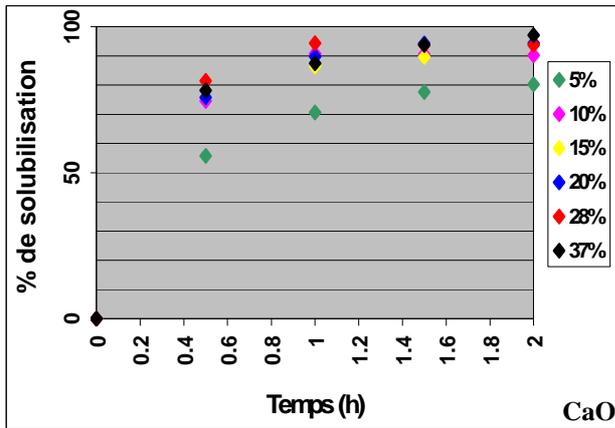
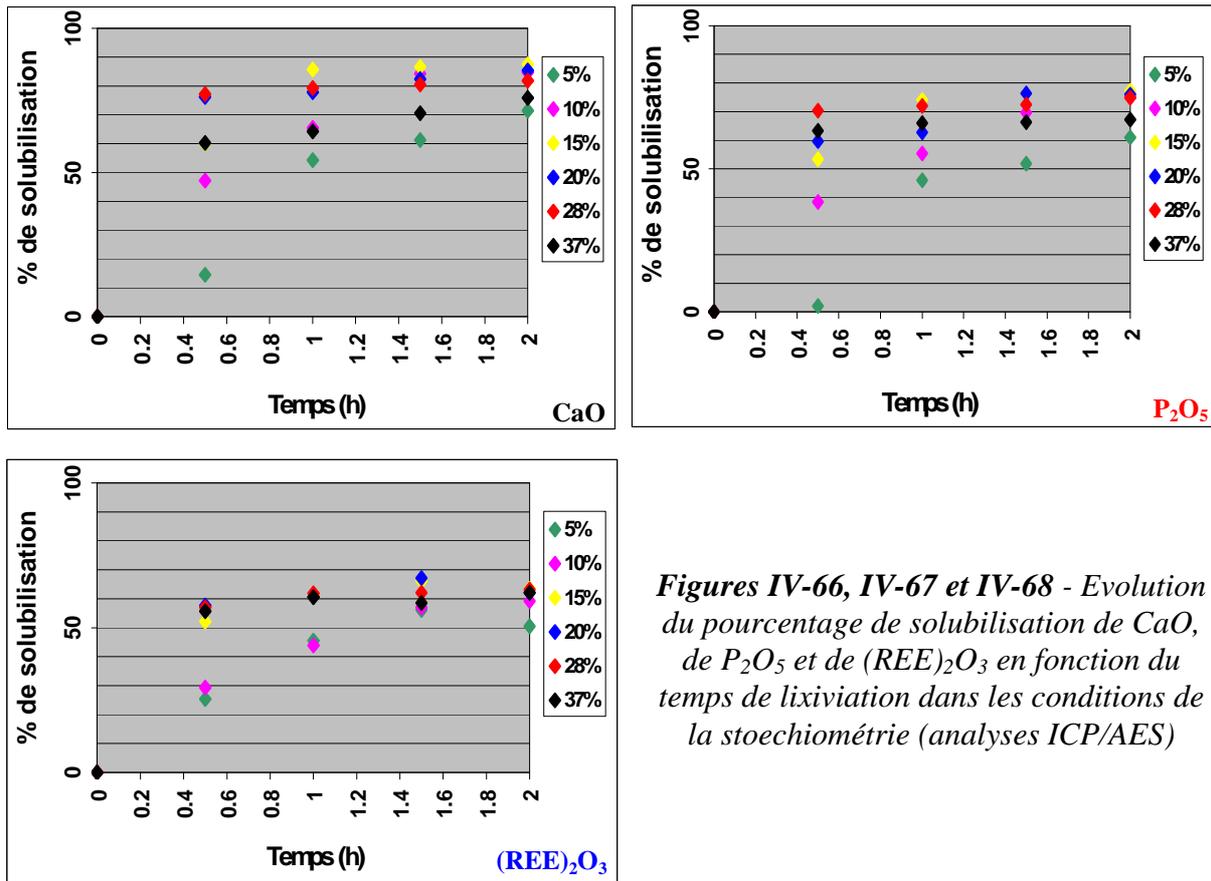


Figure IV-62 - Evolution du pourcentage de solubilisation de $(REE)_2O_3$ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)



Figures IV-63, IV-64 et IV-65 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 et de $(REE)_2O_3$ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES)



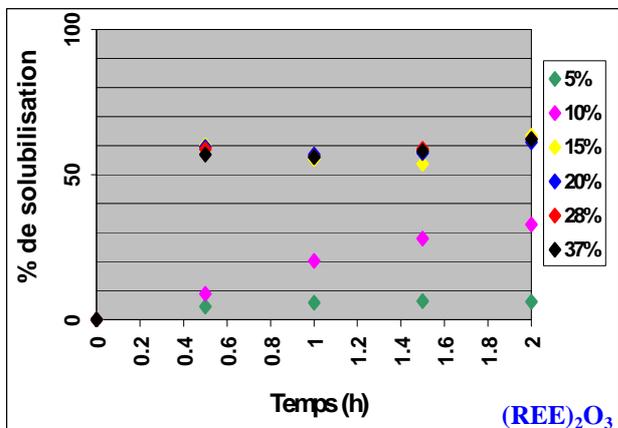
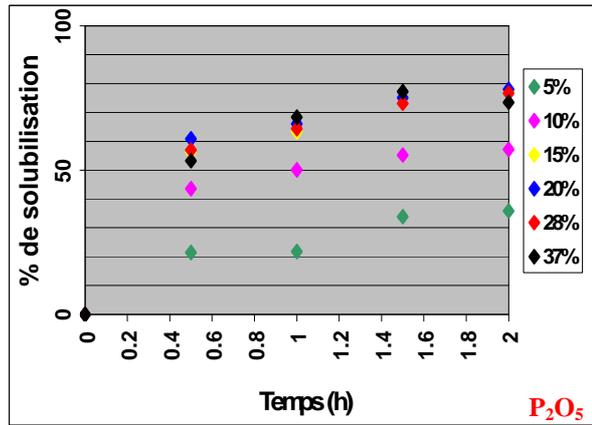
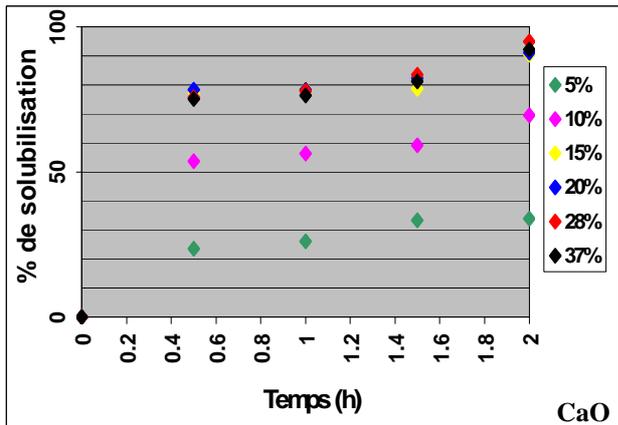
Figures IV-66, IV-67 et IV-68 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)

D'après les figures IV-60 à 62 (rapport solide/liquide de 40%), on constate que les teneurs en CaO et P₂O₅ sont maximales suite à une lixiviation menée avec une concentration en acide chlorhydrique de 20%. La majeure partie de la fluorapatite est dans ce cas solubilisée dès la première heure de réaction. Quelle que soit la concentration en acide utilisée, le profil des courbes est identique : augmentation progressive de la solubilisation entre 0 et 1h de réaction et stabilisation au-delà. Le comportement des terres rares est en tout point similaire à celui de la fluorapatite.

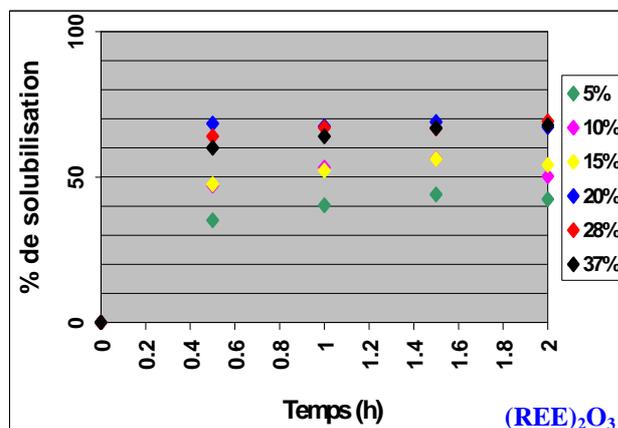
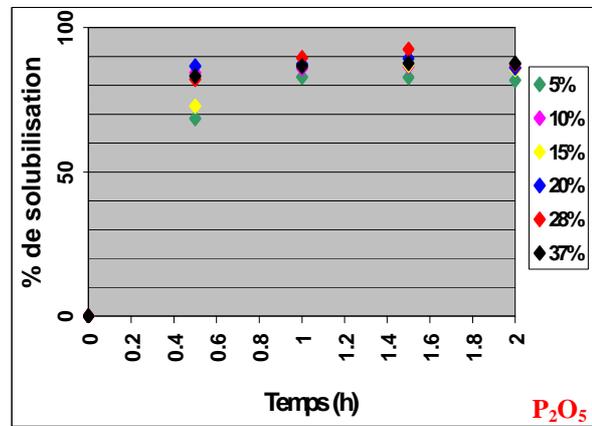
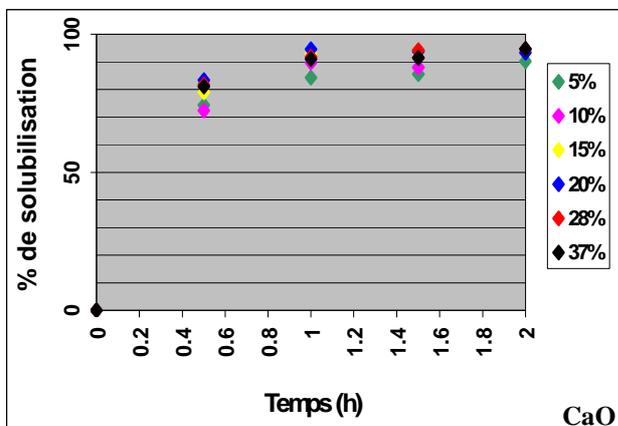
Pour un rapport solide/liquide de 12.5%, le comportement de la fluorapatite et des terres rares est similaire à toute concentration. Dès la première demi-heure de réaction, ces composés cristallins sont majoritairement solubilisés. Si l'on se place dans les conditions de la stoechiométrie, on constate que plus la concentration en acide est élevée, meilleure est la solubilisation. La concentration en acide chlorhydrique s'avérant être la plus efficace est de 15%.

4.2.2/ Essais avec agitation mécanique

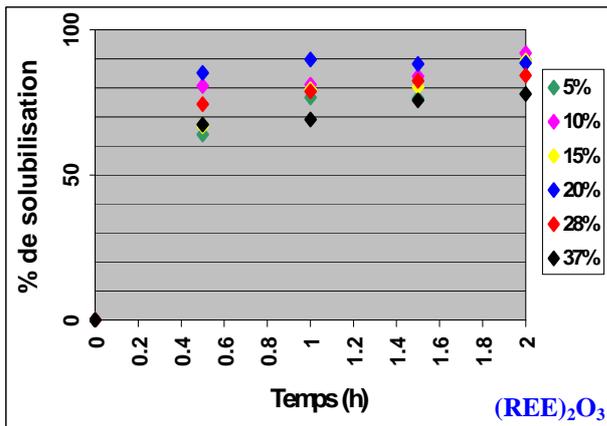
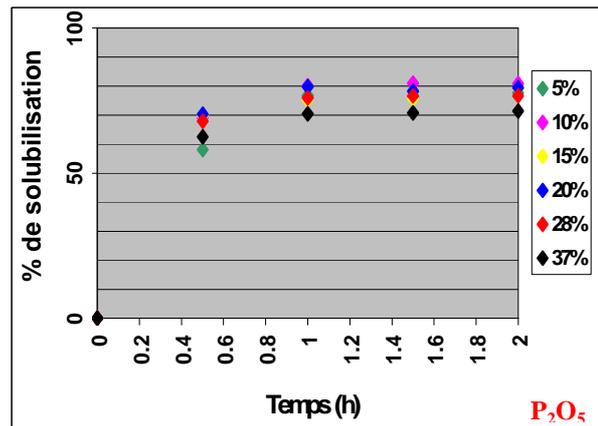
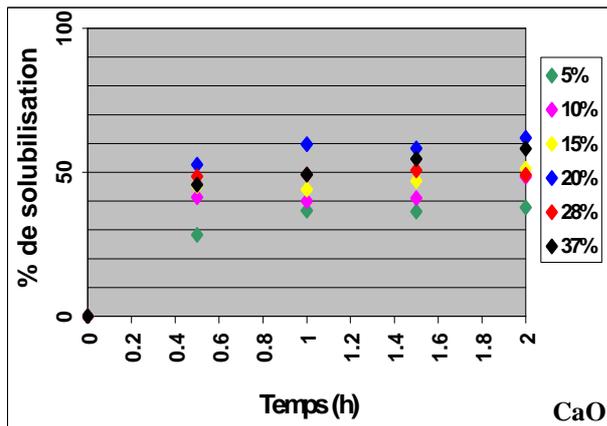
Les figures IV-69 à IV-76 permettent de mesurer l'influence du temps sur le processus de dissolution du minerai phosphaté d'Angico dos Dias pour divers rapports solide/liquide.



Figures IV-69, IV-70 et IV-71 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)



Figures IV-72, IV-73 et IV-74 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES)



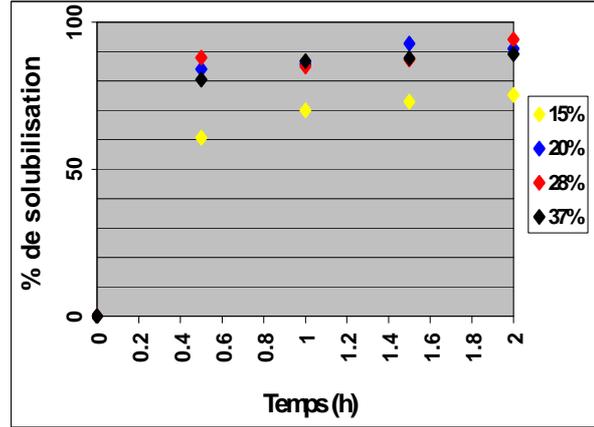
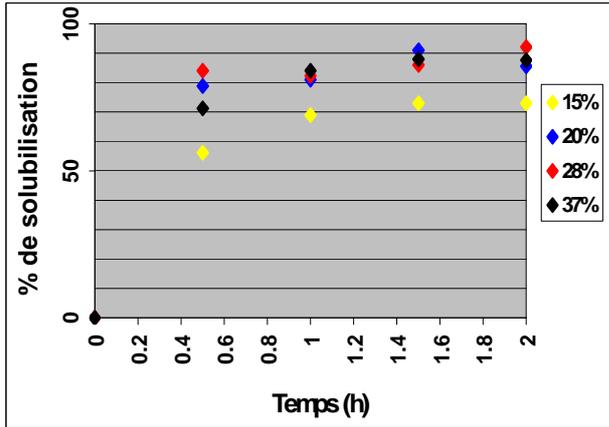
Figures IV-75, IV-76 et IV-77 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et des (REE)₂O₃ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)

Quel que soit le rapport solide/liquide initial, fluorapatite et lanthanides ont un comportement similaire. Dans tous les cas de figures, la fluorapatite est majoritairement solubilisée dès la première heure de réaction. Pour un rapport solide/liquide initial de 40%, les analyses ICP sont en parfaite corrélation avec les analyses de diffraction de rayons X ou de fluorescence X effectuées sur le résidu, la concentration optimale étant de 20% (et plus). Il en va de même pour les essais menés avec un rapport solide/liquide initial de 12.5%. Conformément aux résultats des analyses de diffraction de rayons X ou de fluorescence X, utiliser une concentration en acide chlorhydrique de 10% (et plus) se révèle bien être la meilleure solution. Dans les conditions stoechiométriques, on se retrouve dans le même cas de figure que pour les essais menés avec table de secousse. La concentration la plus efficace est de 20%.

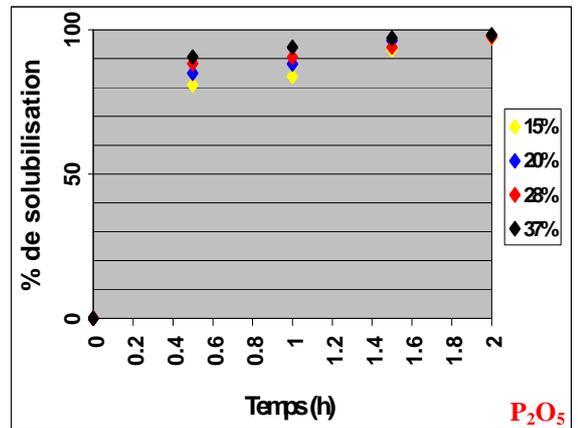
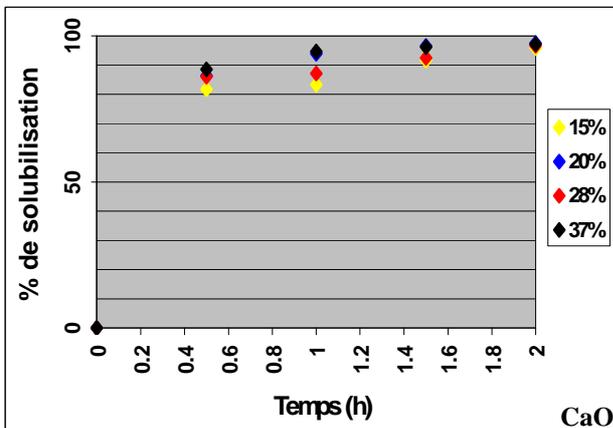
4.3/ Concentré phosphaté marocain

4.3.1/ Essais avec table de secousse

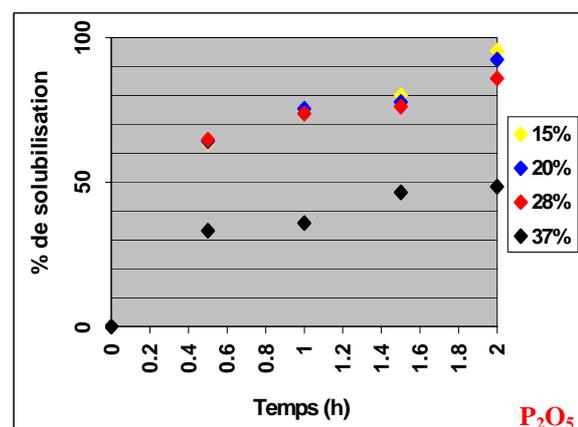
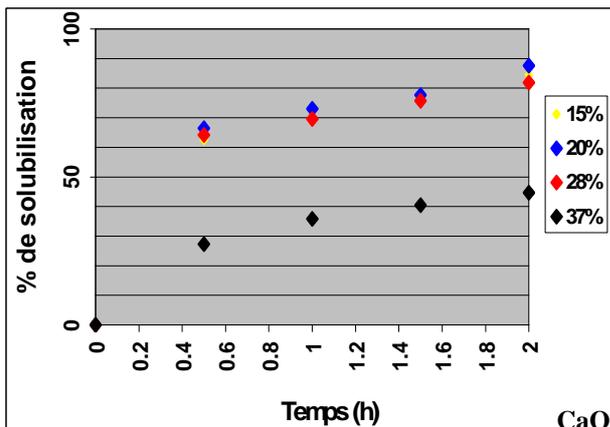
Les figures IV-78 à IV-83 permettent de mesurer l'influence du temps sur le processus de dissolution du concentré phosphaté marocain pour divers rapports solide/liquide.



Figures IV-78 et IV-79 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)



Figures IV-80 et IV-81 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES)

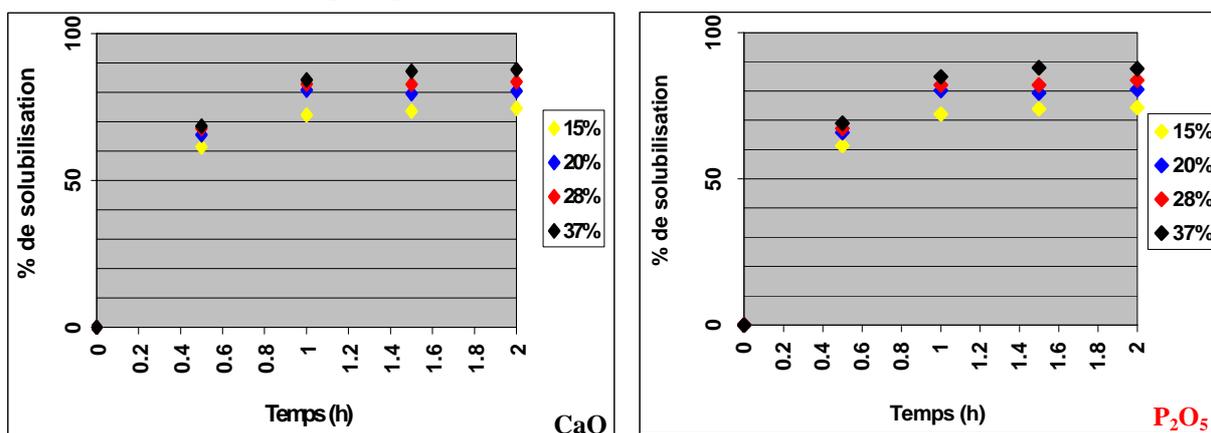


Figures IV-82 et IV-83 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)

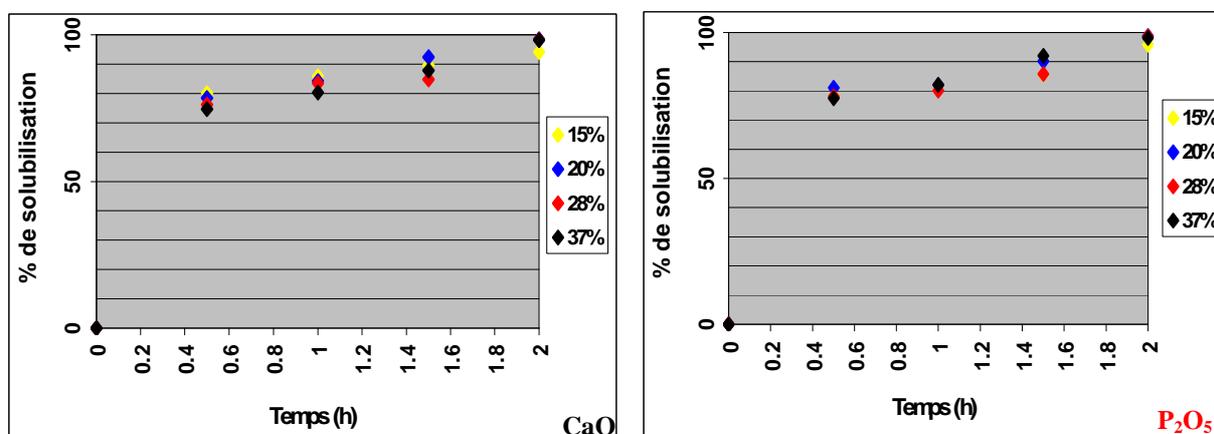
Quel que soit le rapport solide/liquide, la fluorapatite se retrouve grandement dans le lixiviat dès l'heure de réaction. Pour un rapport solide/liquide de 40%, 20 et 28% apparaissent comme les concentrations optimales. Pour un rapport solide/liquide de 12.5%, toutes les concentrations étudiées peuvent convenir.

4.3.2/ Essais avec agitation mécanique

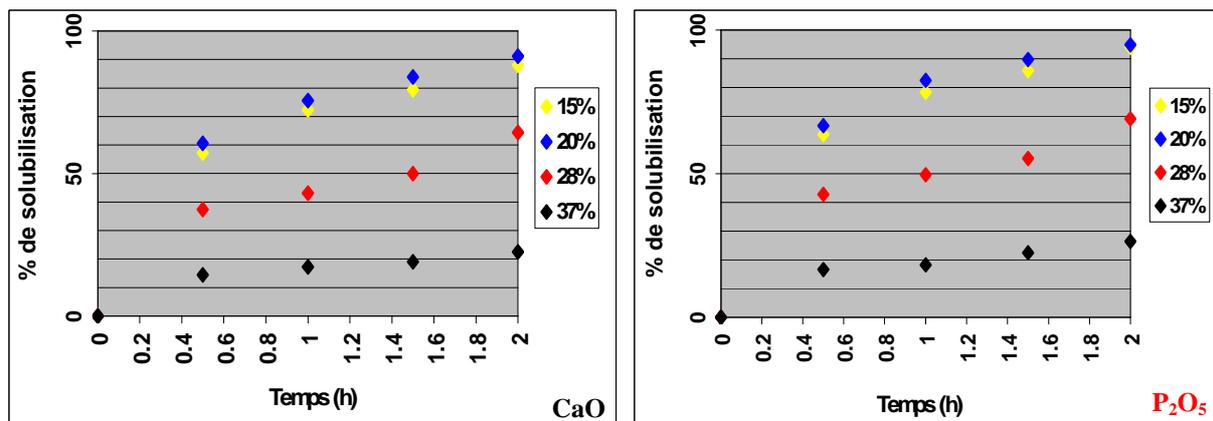
Les figures IV-84 à IV-89 permettent de mesurer l'influence du temps sur le processus de dissolution du concentré phosphaté marocain.



Figures IV-84 et IV-85 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES)



Figures IV-86 et IV-87 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES)



Figures IV-88 et IV-89 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES)

Quel que soit le rapport solide/liquide, la fluorapatite se retrouve grandement dans le lixiviat dès l'heure de réaction. Pour un rapport solide/liquide de 40%, 20 et 28% apparaissent comme les concentrations optimales. Pour un rapport solide/liquide de 12.5%, toutes les concentrations étudiées peuvent convenir.

5/ Influence de la vitesse d'agitation

5.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

Les tests exploratoires de lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias nous ont permis de définir les paramètres (temps, concentration en acide, rapport solide/liquide) permettant une dissolution maximale de la roche phosphatée. Si un rapport solide/liquide de 12.5% associé à une concentration en acide chlorhydrique de 37% (temps de 1h) sont apparus comme les paramètres optima (en terme de dissolution du concentré pris dans sa globalité), nous avons néanmoins opté afin de satisfaire à l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation pour les paramètres suivants :

- concentration en acide chlorhydrique C de 20% ;
- rapport solide/liquide R de 40%.

Ce choix s'est imposé naturellement :

- d'une part pour des raisons économiques (si l'on veut dans un proche avenir transposer notre étude sur le plan industriel, il serait préférable de faire appel à des solutions d'acide diluées beaucoup moins onéreuses) ;
- d'autre part, si un rapport solide/liquide de 12.5% et une concentration en acide chlorhydrique de 37% sont apparus comme les paramètres permettant une dissolution maximale du concentré dans sa globalité, les études menées antérieurement ont montré que pour les éléments nous intéressant en priorité (à savoir Ca, P et les lanthanides) les paramètres optima pour une dissolution efficace sont une concentration en acide chlorhydrique de 20% et un rapport solide/liquide de 40%.

Un volume d'acide chlorhydrique (concentration en acide chlorhydrique de 20%) préalablement défini (100ml) a donc été additionné à une quantité de concentré préalablement

pesée, le tout sous agitation (mécanique) pendant une durée de 2h. Onze séries de tests ont été effectuées en faisant varier la vitesse d'agitation de 0 à 1000rpm par pas de 100rpm. Toutes les demi-heures, 2ml de mélange réactionnel ont été prélevés puis filtrés pour enlever toute matière en suspension résiduelle avant d'être analysés par ICP/AES pour les éléments Ca, P et REE en priorité. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été soumis à une centrifugation (durée : 30 mn). Le liquide final a été soumis à une analyse ICP/AES. Le résidu obtenu a été lavé avec une quantité minimale d'eau désionisée (5ml) avant d'être séché à 60°C (1 journée), broyé et analysé par fluorescence et diffraction de rayons X.

La figure IV-90 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du concentré en fonction de la vitesse d'agitation.

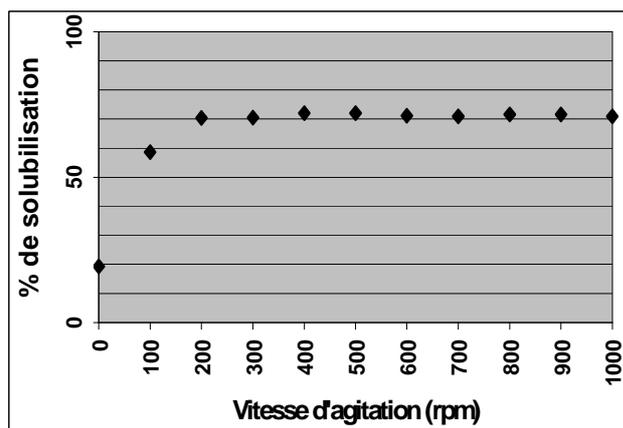


Figure IV-90 - Influence de la vitesse d'agitation sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (analyses de fluorescence X)

L'agitation joue un rôle primordial de par son influence sur la solubilisation du concentré. En effet, sans agitation (0rpm), la dissolution du concentré se révèle être peu efficace (aux alentours de 20%).

Au niveau du tracé de la figure IV-91, deux phases apparaissent clairement :

- une première phase (de 0 à 200rpm), où la solubilisation augmente de façon régulière ;
- une seconde phase (de 200 à 1000rpm), où la solubilisation du concentré a tendance à se stabiliser.

La vitesse d'agitation optimale pour ce type d'étude est donc de 200rpm. En se référant aux figures IV-91 (analyses de fluorescence X), IV-92, IV-93, IV-94 et IV-95 (analyses ICP/AES), nous en arrivons aux mêmes conclusions pour les oxydes CaO, P₂O₅ et les REE du concentré.

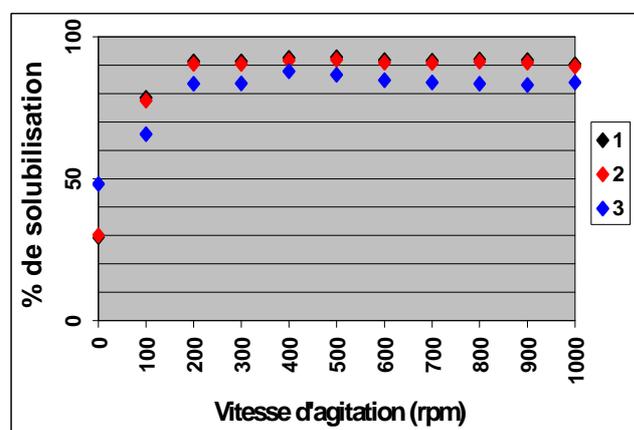
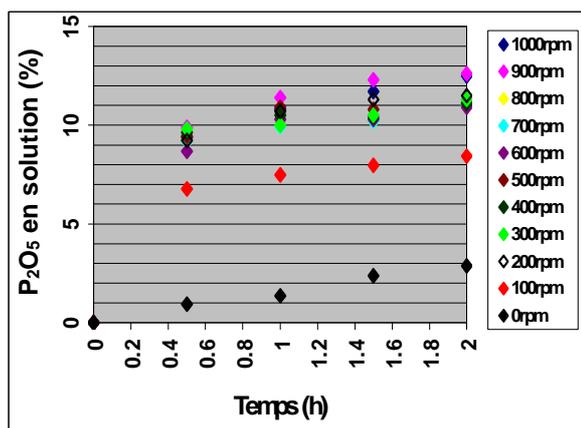
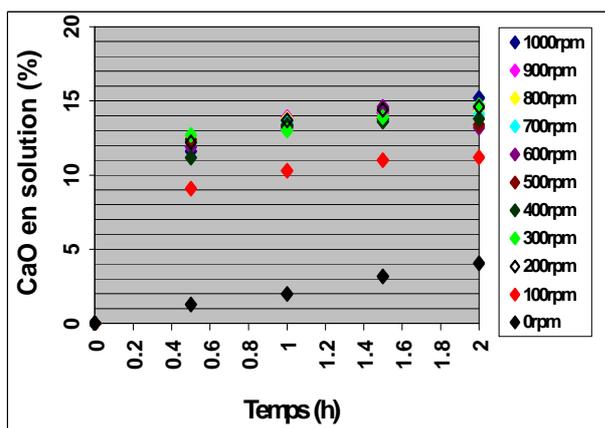
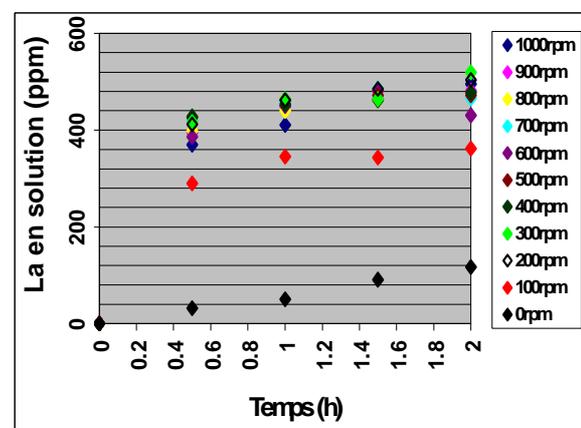
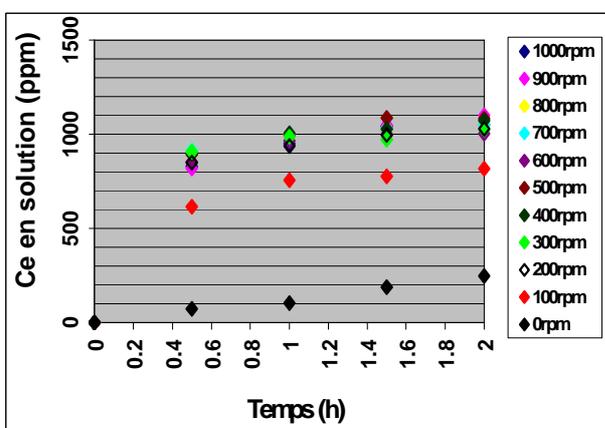


Figure IV-91 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses de fluorescence X)

1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃



Figures IV-92 et IV-93 - Evolution du pourcentage de CaO et de P₂O₅ en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES)



Figures IV-94 et IV-95 - Evolution des teneurs (exprimées en ppm) de Ce et La en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES)

Analyses par diffraction de rayons X

Les analyses de diffraction X ont montré, outre la présence prédominante de quartz et de fluorapatite, la présence secondaire de sel double et de baddeleyite lorsque la lixiviation chlorhydrique fut menée à faible vitesse d'agitation (0 et 100rpm). A 200rpm et plus, présence essentiellement de quartz (traces de sel double CaClH₂PO₄.H₂O).

Vitesse d'agitation	0rpm	100rpm	200 à 1000rpm
Concentré	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O SiO ₂ ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O SiO ₂ ZrO ₂	CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O SiO ₂

Tableau IV-8 - Analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants)

5.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

Comme pour le concentré phosphaté d'Angico dos Dias, nous avons décidé de mener cette étude en optant pour les paramètres suivants : concentration en acide chlorhydrique C de 20%, rapport solide/liquide de 40%. Ce choix s'est imposé de lui-même essentiellement en raison d'impératifs économiques.

La démarche expérimentale suivie est en tout point similaire à celle explicitée auparavant pour le concentré phosphaté d'Angico dos Dias. La figure IV-96 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du concentré en fonction de la vitesse d'agitation.

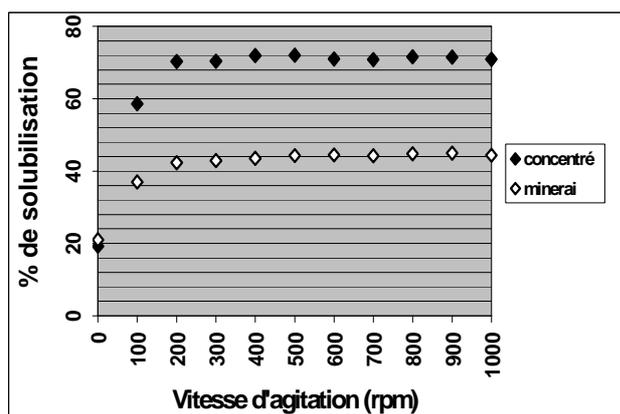


Figure IV-96 - Influence de la vitesse d'agitation sur le processus de dissolution du concentré et du minerai phosphaté d'Angico Dos Dias (analyses de fluorescence X)

Comme pour le concentré, l'agitation joue un rôle primordial sur le processus de dissolution du minerai phosphaté étudié. Sans agitation, la solubilisation du minerai se révèle être nettement moins efficace. Au niveau du tracé de la figure IV-96, apparaissent clairement deux phases :

- une première phase, où la solubilisation augmente de façon régulière (de 0 à 200rpm) ;
- une seconde phase, où la solubilisation se stabilise (de 200 à 1000rpm).

La vitesse d'agitation optimale est donc de 200rpm. Les conclusions sont les mêmes pour les terres rares ainsi que pour les oxydes CaO et P₂O₅ (voir figure IV-97 pour les analyses de fluorescence X et figures IV-98, IV-99, IV-100 et IV-101 pour les analyses ICP/AES).

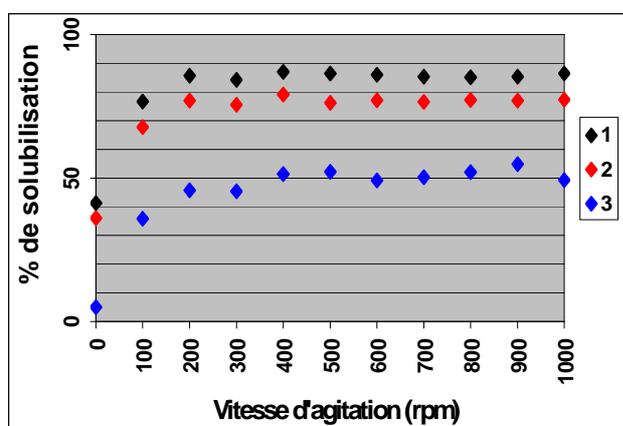
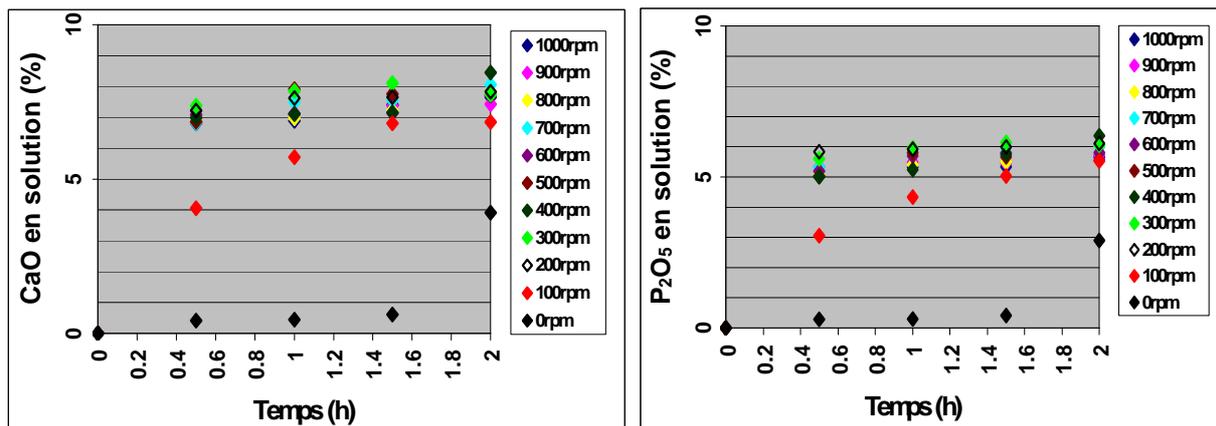
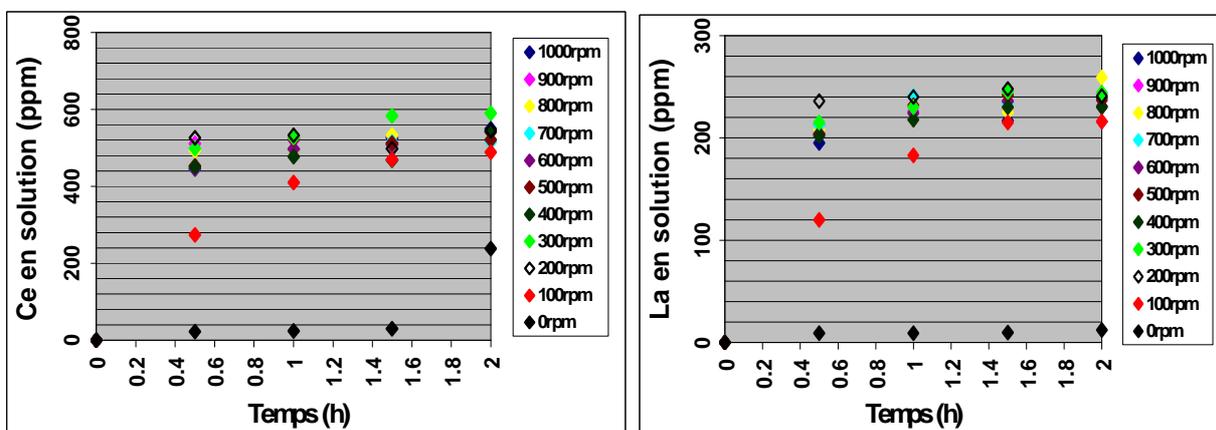


Figure IV-97 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses de fluorescence X)

1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃



Figures IV-98 et IV-99 - Evolution du pourcentage de CaO et de P₂O₅ en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES)



Figures IV-100 et IV-101 - Evolution des teneurs (exprimées en ppm) de Ce et de La en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES)

Analyses par diffraction de rayons X

Vitesse d'agitation	0rpm	100rpm	200 à 1000rpm
Minerai	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ SiO ₂ CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O (REE) ₂ PCl ZrO ₂

Tableau IV-9 - Analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction X (en rouge, composés cristallins prédominants)

En se plaçant dans les mêmes conditions opératoires que le concentré phosphaté d'Angico dos Dias (concentration en acide de 20%, rapport solide/liquide de 40%, vitesse d'agitation de 200rpm), les taux de solubilisation du minerai brésilien sont inférieurs d'une vingtaine de pour-cent. La cristallisation d'une phase chlorophosphatée (REE)₂PCl peut expliquer cette

différence. En réalisant une lixiviation ménagée (avec des acides de faibles concentrations) sur les résidus obtenus, il se pourrait que les solubilisations du minerai et du concentré redeviennent identiques. Il reste à déterminer si l'addition d'une telle étape deviendrait viable économiquement parlant.

5.3/ Concentré phosphaté marocain

Pour procéder à cette étude, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales (concentration en acide de 20%, rapport de 40%) que pour le concentré ou le minerai phosphaté d'Angico dos Dias, la démarche expérimentale suivie étant identique.

La figure IV-102 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du concentré en fonction de la vitesse d'agitation.

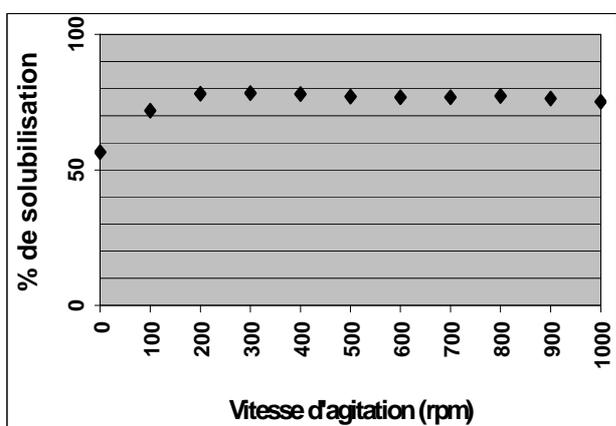


Figure IV-102 - Influence de la vitesse d'agitation sur le processus de dissolution du concentré phosphaté marocain (analyses ICP/AES)

Comme pour les phosphates d'origine magmatique étudiés, deux phases apparaissent clairement au niveau de ce tracé : augmentation progressive de la solubilisation du concentré entre 0 et 200rpm puis stabilisation au delà. Sans agitation (0rpm), la solubilisation du concentré est moindre de 20%. 200 rpm est la vitesse d'agitation optimale. La conclusion est la même pour les oxydes CaO et P₂O₅ du concentré (figure IV-104 d'après analyses de fluorescence X, figures IV-105 et IV-106 d'après analyses d'ICP/AES).

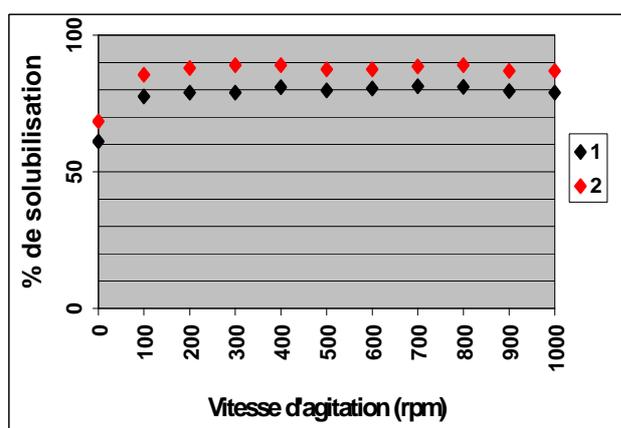
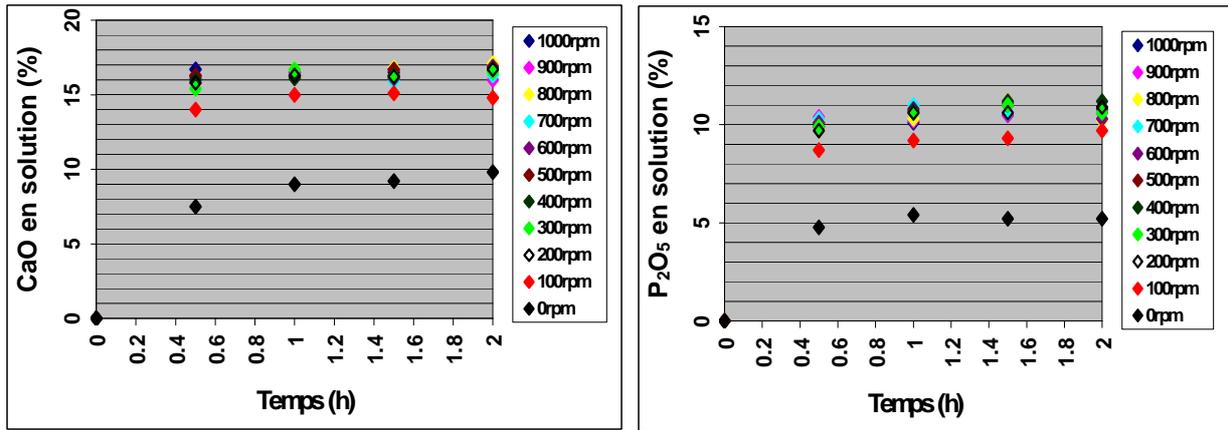


Figure IV-103 – Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses de fluorescence X)

1 - CaO, 2 - P₂O₅



Figures IV-104 et IV-105 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES)

6/ Influence de la température

Les essais de lessivage ont été menés sous une atmosphère oxydante. De travaux antérieurs, on sait qu'une concentration en acide de 20%, qu'un rapport solide/liquide de 40%, qu'une vitesse d'agitation de 200rpm et un temps de 2h sont les paramètres permettant une dissolution maximale à la fois des phosphates et des lanthanides. Pour parfaire à l'étude de l'influence de la température, nous nous sommes donc placés dans ces conditions.

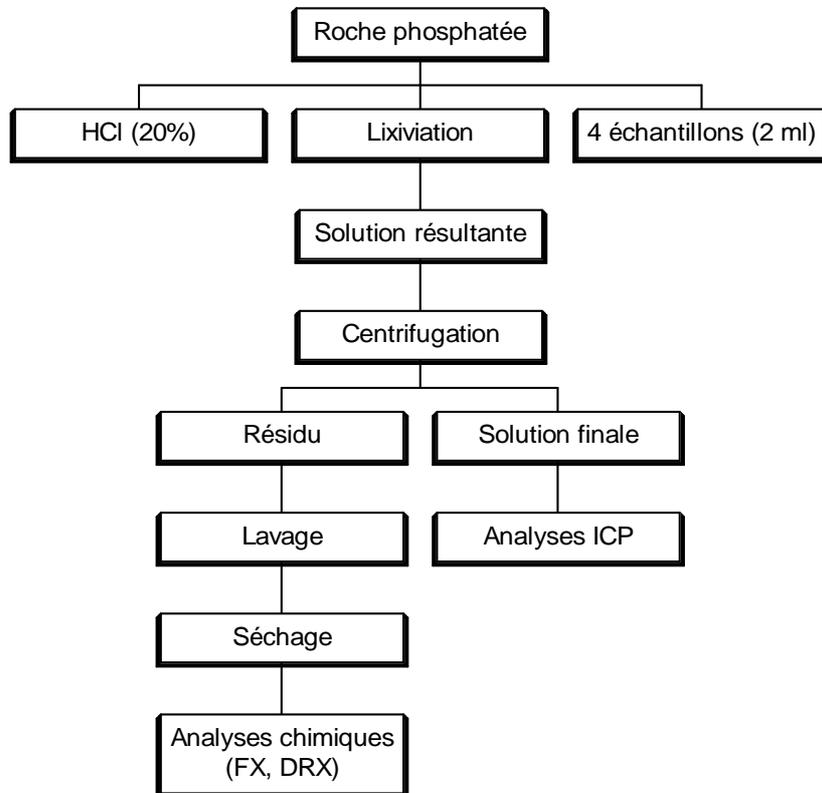


Figure IV-106 - Méthodologie appliquée pour l'étude de l'influence de la température

Un volume d'acide chlorhydrique (HCl Merck, $d = 1.19$) défini (100ml) a été additionné à une quantité de concentré ou de minerai (40g) préalablement pesée, le tout sous agitation. Pour l'étude de l'influence de la température, le tout a été placé dans un chauffe-ballon muni d'un réfrigérant (circuit ouvert).

Huit séries de tests ont été menées (à 25°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 65°C et 70°C) sur une durée totale de 2 heures. Toutes les demi-heures, 2ml de mélange réactionnel ont été prélevés puis filtrés pour enlever toute matière en suspension résiduelle avant d'être analysés par ICP/AES pour les éléments Ca, P et REE en priorité. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été soumis à une centrifugation d'une demi-heure. Le liquide obtenu a été soumis à une analyse ICP/AES. Le résidu obtenu a été lavé avec une quantité minimale d'eau désionisée avant d'être séché à 60°C (1 journée), broyé et analysé par fluorescence X et diffraction de rayons X.

6.1/ Concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

La figure IV-107 présente l'évolution du pourcentage de solubilisation du concentré phosphaté d'Angico dos Dias en fonction de la température.

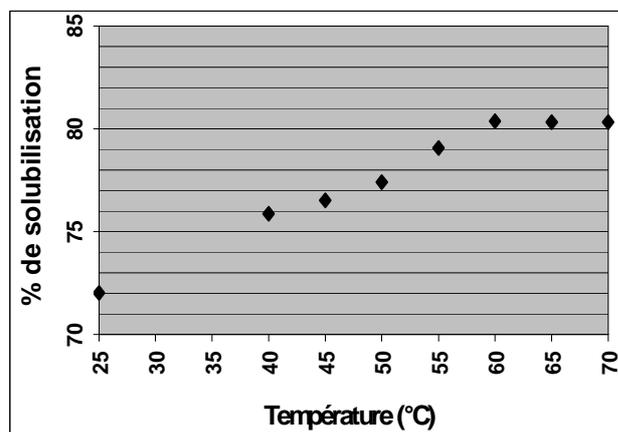


Figure IV-107 - Influence de la température sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (analyses de fluorescence X)

De cette étude préliminaire, il ressort que :

- le processus de dissolution du concentré peut être décomposé en deux étapes bien distinctes :
 1. une première étape, où la solubilisation augmente de façon régulière (de 25°C à 60°C);
 2. une seconde étape (au-delà de 60°C), où la solubilisation aurait plutôt tendance à se stabiliser;
- le gain en terme de pourcentage est d'environ 8% lorsque l'on opère à 70°C par rapport à l'ambiante.

Comme prévu, la température joue un rôle non négligeable dans l'accélération du processus de dissolution. Si, sur le plan industriel, le fait de chauffer ne posait pas autant de problèmes en raison notamment des caractéristiques de corrosivité de l'acide chlorhydrique, la température idéale de travail serait de 60°C.

La figure IV-108 présente l'évolution du pourcentage de solubilisation des oxydes CaO, P₂O₅ et (REE)₂O₃ en fonction de la température de travail.

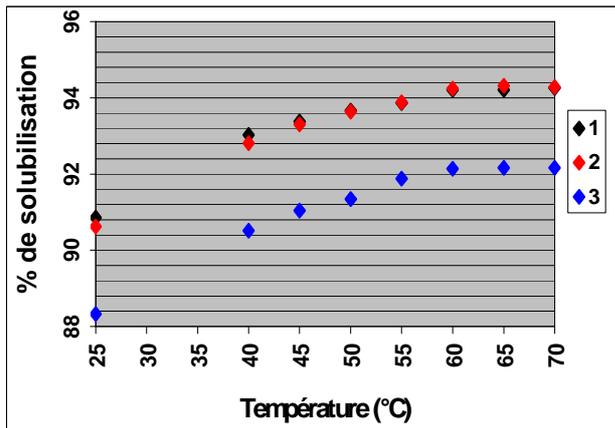
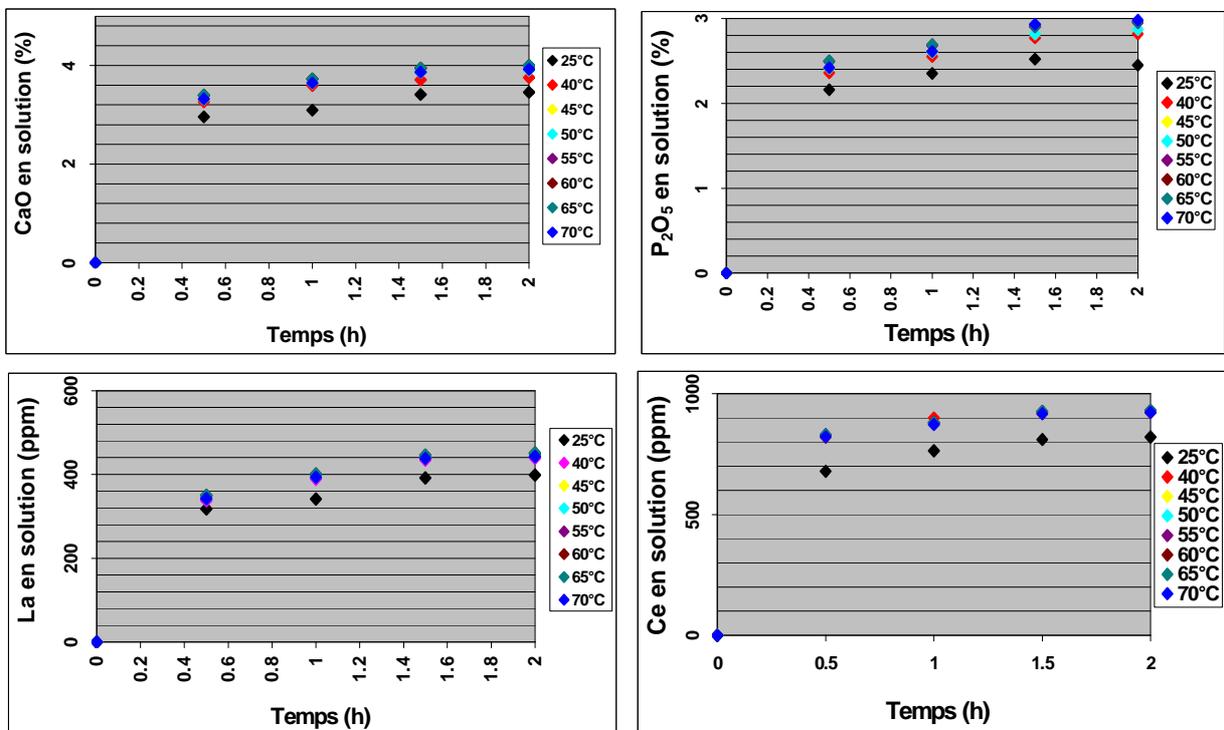


Figure IV-108 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et des lanthanides en fonction de la température de travail (analyses de fluorescence X)

Les courbes de solubilisation des éléments constitutifs du concentré étudié ont sensiblement le même profil que celle du concentré pris dans sa globalité. Les tracés de CaO et de P₂O₅ sont superposés. Le rapport CaO/P₂O₅ est donc constant tout au long de l'attaque. Le comportement des oxydes lanthanidiques étudiés (Ce₂O₃ et La₂O₃ notamment) est en tout point similaire à celui de la fluorapatite. La température optimale de travail aboutissant à une solubilisation maximale étant toujours de 60°C, les taux de solubilisation (de la fluorapatite aussi bien que des terres rares) étant à cette température de 3% plus élevés que ceux obtenus en travaillant à température ambiante.

Les figures IV-109 à IV-112 présentent l'évolution du pourcentage de CaO, P₂O₅ et des teneurs (exprimées en ppm) des lanthanides en solution en fonction de la température de travail.



Figures IV-109, IV-110, IV-111 et IV-112 - Evolution des teneurs en CaO, P₂O₅ (exprimées en pourcentage), Ce et La (exprimées en ppm) en solution en fonction de la température de travail (analyses ICP/AES)

La majeure partie des lanthanides et de la fluorapatite est solubilisée dès la première demi-heure de réaction. Les propos tenus antérieurement à savoir ceux d'une légère augmentation de la solubilisation dès application de chauffage sont confirmés par l'existence d'un décalage marqué entre la courbe obtenue en travaillant à l'ambiante et celles obtenues en chauffant. Les différences de solubilisation entre 45°C et 70°C étant minimales, on a une superposition de ces courbes.

Analyses par diffraction de rayons X

Température (°C)	Concentré (Brésil)
25	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , ZrO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
40	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
45	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
50	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
55	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
60	SiO ₂
65	SiO ₂
70	SiO ₂

Tableau IV-10 - Analyses des résidus de lixiviation chlorhydrique à différentes températures du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants)

Les résultats des analyses par diffraction de rayons X ont montré une prédominance absolue du quartz à toute température. A température ambiante, des traces de sel double CaClH₂PO₄.H₂O, de fluorapatite et de zircon ont été également décelées. Dès 40°C, toute trace de zircon a disparu, la fluorapatite et le sel double étant encore présents en tant qu'accessoires. Dès 60°C, il ne reste plus que du quartz dans les résidus ce qui confirme toutes les analyses discutées auparavant.

6.2/ Minerai phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

La figure IV-113 montre l'évolution du pourcentage de solubilisation du minerai phosphaté d'Angico dos Dias en fonction de la température de travail.

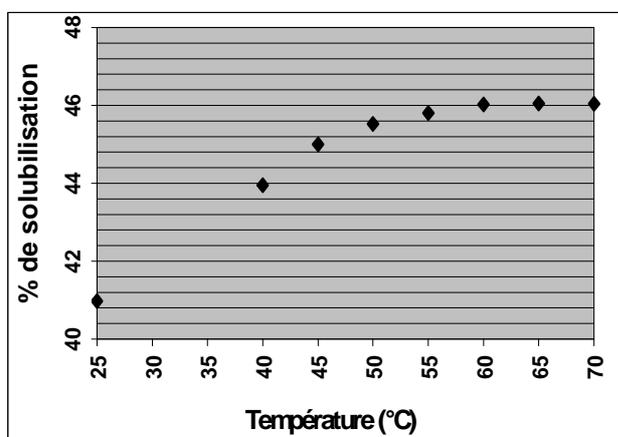


Figure IV-113 - Evolution du pourcentage de solubilisation du minerai phosphaté d'Angico Dos Dias en fonction de la température de travail (analyses de fluorescence X)

La solubilisation est meilleure dans le cas du concentré que dans le cas du minerai plus riche en composés insolubles et notamment en silice SiO₂. Les mêmes remarques que pour le concentré sont à réitérer :

- le processus de dissolution se décompose en deux phases bien distinctes (augmentation progressive de la solubilisation entre 25° C et 60°C et stabilisation au-delà) ;
- la solubilisation du minerai est de 5% plus élevée en opérant à 60°C et plus comparativement aux valeurs obtenues en travaillant à température ambiante.

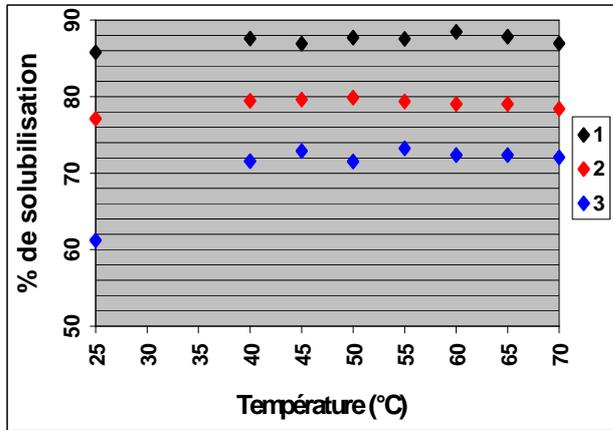
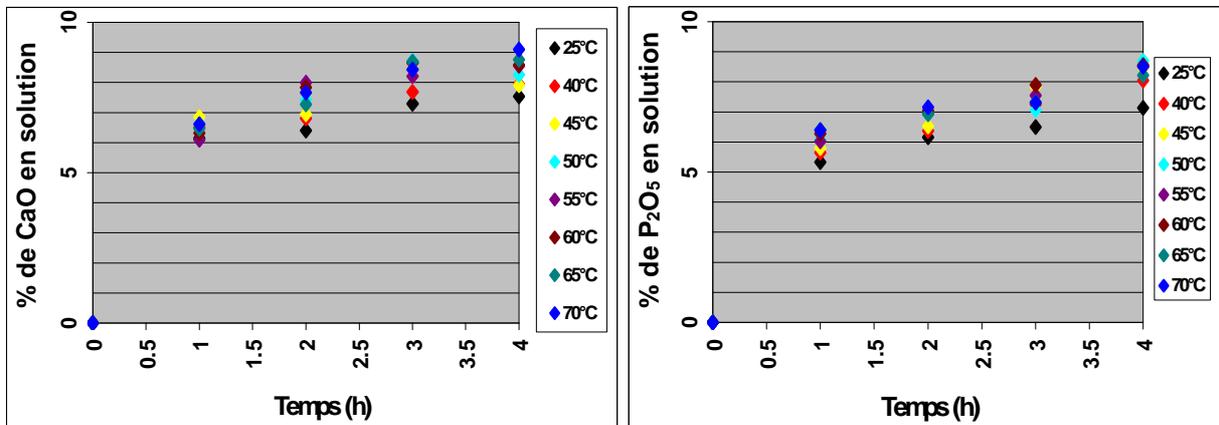


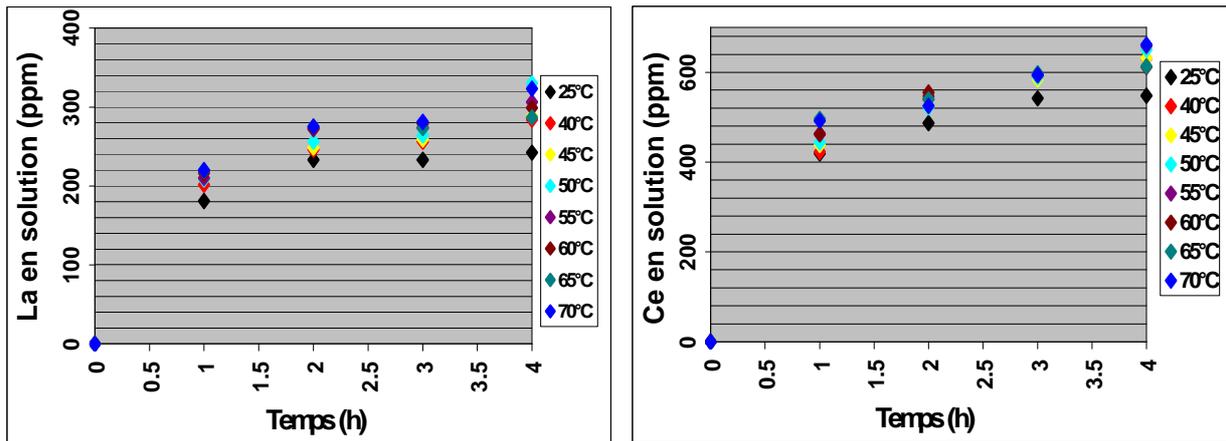
Figure IV-114 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la température de travail (analyses de fluorescence X)

1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃

Quel que soit le rapport solide/liquide initial, il existe toujours un léger décalage entre les courbes de solubilisation de CaO et de P₂O₅, le rapport CaO/P₂O₅ restant néanmoins constant tout au long de l'attaque. P₂O₅ passe moins bien en solution que CaO, ceci indiquant clairement la cristallisation d'une phase phosphatée prédominante. Les analyses de diffraction de rayons X vont dans ce sens, un sel double CaClH₂PO₄.H₂O ayant été décelé à toute température de travail. Le comportement des oxydes lanthanidiques est similaire à celui de la fluorapatite à toute température de travail.



Figures IV-115 et IV-116 - Evolution des teneurs en CaO et en P₂O₅ (exprimées en pourcentage) en solution en fonction de la température de travail (analyses ICP/AES)



Figures IV-117 et IV-118 - Evolution des teneurs en Ce et La (exprimées en ppm) en solution en fonction de la température de travail (analyses ICP/AES)

La solubilisation de la fluorapatite est marquée par deux phases :

- une première phase, où la solubilisation augmente de façon régulière ;
- une seconde phase (au-delà de 30 mn), où l'on observe une stabilisation.

La fluorapatite est solubilisée dès la première demi-heure de réaction. La température joue un rôle certain mais qui ne s'avère pas primordial eu égard au faible décalage entre la courbe obtenue à l'ambiante et les courbes obtenues après chauffage. Pour les oxydes lanthanidiques (figures IV-118 et IV-119), les mêmes remarques sont à reproduire.

Analyses de diffraction X

Température	Minerai (Brésil)
25°C	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , ZrO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O, (REE) ₂ PCI
40°C	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
45°C	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
50°C	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
55°C	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ , SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
60°C	SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
65°C	SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O
70°C	SiO ₂ , CaClH ₂ PO ₄ .H ₂ O

Tableau IV-10 - Analyses des résidus de lixiviation chlorhydrique à différentes températures du minerai phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants)

A température ambiante, les analyses de diffraction X ont montré, outre la prédominance de quartz, la présence en tant que composés secondaires de zircon, de fluorapatite, d'un sel double CaClH₂PO₄.H₂O et de chlorophosphate de terres rares. Ce dernier composé, sous l'influence de la température, disparaît totalement. Au-delà de 60°C, il ne reste essentiellement plus que du quartz dans les résidus analysés ; le sel double n'étant présent qu'en tant qu'élément accessoire.

6.3/ Concentré phosphaté marocain

Les essais en température effectués avec le concentré phosphaté marocain fourni par Grande Paroisse ne diffèrent en rien de ceux menés avec le concentré ou le minerai phosphaté d'Angico dos Dias.

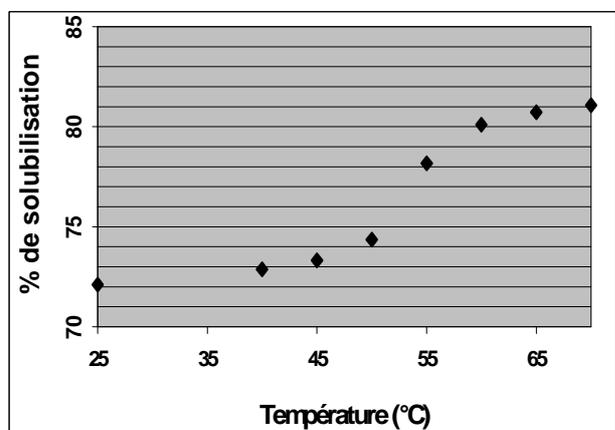


Figure IV-119 - Influence de la température sur le processus de dissolution du concentré phosphaté marocain (analyses de fluorescence X)

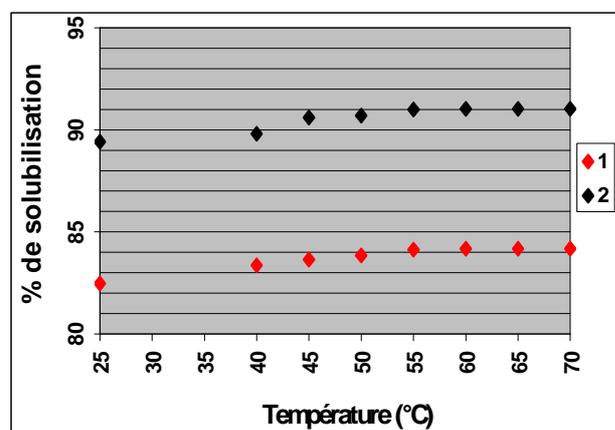


Figure IV-120 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la température (analyses de fluorescence X)

1 - CaO, 2 - P₂O₅

7/ Conclusion

De cette étude, il ressort que l'attaque d'une roche phosphatée apatitique (quelle que soit son origine) est rapide et totale. La dissolution de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ du concentré ou du minerai phosphaté d'Angico dos Dias est maximale suite à une lixiviation menée avec les paramètres suivants :

- concentration en acide chlorhydrique C de 20% ;
- rapport solide/liquide R de 40% ;
- vitesse d'agitation V de 200rpm.

Une heure de lixiviation (concentration en acide chlorhydrique de 20%) fut suffisante pour solubiliser des quantités non négligeables de CaO, P₂O₅ ou de (REE)₂O₃. Ainsi, dans le cas du concentré brésilien, nous sommes parvenus dans les conditions précédemment exprimées à des taux de solubilisation extrêmement intéressants (>95% pour CaO ou P₂O₅, autour de 80% pour les oxydes lanthanidiques), les analyses de diffraction de rayons X du résidu ainsi obtenu n'ayant décelé que des traces mineures de sel double CaClH₂PO₄.H₂O. Dans le cas du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (pour les mêmes conditions), les taux de solubilisation sont moindres d'une vingtaine de pour-cent. Les taux de solubilisation du phosphate marocain

étudié sont dans l'ensemble plus élevés que ceux du phosphate brésilien d'Angico dos Dias plus riche en quartz. La réaction de dissolution du concentré s'est avérée être bloquée à de fortes concentrations en acide chlorhydrique. Pour les paramètres suivants (concentration en acide chlorhydrique de 20%, rapport solide/liquide de 40%, vitesse d'agitation de 200rpm), le phosphate marocain a été totalement solubilisé au bout d'une demi-heure de réaction.

Il aurait été intéressant de déterminer si traiter directement le minerai (plutôt que le concentré) malgré une solubilisation moindre serait viable économiquement parlant. Ce choix ne s'est malheureusement pas posé à nous. Faute de matière première (minerai phosphaté d'Angico dos Dias) en quantité suffisante, tous les tests de purification de l'acide phosphorique (explicités au cours du chapitre suivant) ont été menés sur des lixiviats issus de l'attaque chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias. Les constituants majeurs du lixiviat chlorhydrique (issu de l'attaque chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias) sont les ions calciques, phosphates et fluorures. Sa composition chimique typique est indiquée sur le tableau IV-11.

	Composition (g/l)
P₂O₅	116
CaO	151.5
(REE)₂O₃	2.95
F	8.8

Tableau IV-11 - Composition chimique du lixiviat issu de l'attaque chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

La majeure partie des composés fluorés (67.3% très exactement), initialement présents dans la roche phosphatée (à hauteur de 6.69% dans le concentré phosphaté d'Angico dos Dias), se retrouve essentiellement dans le résidu insoluble ou se volatilise, lors de la réaction, sous la forme de HF et de SiF₄. Les 32.7% restants se retrouvent dans le lixiviat chlorhydrique.

CHAPITRE V : Purification de l'acide phosphorique

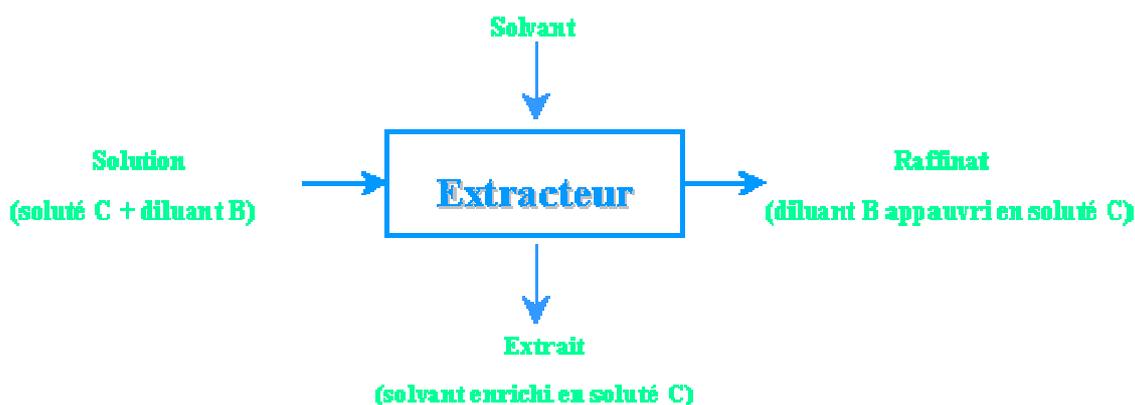
Après attaque de la roche phosphatée par un acide fort (en général, acide sulfurique), la solution d'acide phosphorique industrielle contient de nombreuses impuretés (fluorures, radioéléments, métaux lourds, ...) qui doivent être éliminées afin de conférer à l'acide phosphorique la meilleure pureté possible.

Il existe de nombreux procédés de purification de l'acide phosphorique, le plus répandu étant néanmoins l'extraction liquide-liquide. Au cours des trente dernières années, plus d'une centaine de brevets ayant trait à ce sujet ont été déposés. Toutefois, le nombre de procédés industrialisés connus est plus modeste.

1/ Caractéristiques générales de l'extraction liquide-liquide

1.1/ Définition

Dans le sens le plus général du terme, l'extraction liquide-liquide consiste à faire passer un corps d'une phase liquide (en général, aqueuse) à une autre phase généralement peu miscible avec la première que l'on nomme solvant.



*soluté C : constituant à extraire dissous dans le diluant
diluant B : solvant initial du soluté*

Figure V-1 - Principe de l'extraction liquide-liquide

Généralement, on met en contact la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant, qui contient alors le ou les solutés, est désigné sous le terme d'extrait organique ; la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants étant quant à elle dénommé raffinat. Le solvant d'alimentation est le liquide, qui permet d'extraire le soluté de la solution. Pour ce faire, le solvant ne doit pas être (ou peu) miscible avec le diluant et de masse volumique différente (pour permettre une décantation rapide). Le raffinat est la phase liquide, qui correspond à la solution résiduelle de l'extraction, c'est à dire celle qui renferme la plus grande quantité de diluant (raffinat = phase appauvrie en soluté). L'extrait est la phase liquide qui contient le soluté extrait par le solvant (extrait = phase enrichie en soluté).

L'extraction liquide-liquide se déroule en trois étapes :

- l'extraction, proprement dite, est réalisée par contact entre le solvant et la solution à extraire dans des mélangeurs (ampoule à décantier, mélangeur rotatif, ...), des colonnes (à

garnissage, à plateaux agités ou pulsés) ou des décanteurs centrifuges. Lors de cette opération, le contact doit être suffisamment prolongé pour que le soluté puisse traverser l'interface et passer du diluant au solvant jusqu'à l'obtention de la concentration d'équilibre ;

- la séparation est réalisée par décantation des deux phases dans des décanteurs gravimétriques ou centrifuges (afin d'activer la séparation). La décantation est d'autant plus rapide que les phases sont non miscibles et de densités différentes. Cette séparation peut être influencée par la température ;
- la récupération du soluté du solvant d'extraction par des évaporations telles que l'évaporation, la distillation ou encore la cristallisation.

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en œuvre reste assez complexe. Comme nous allons le voir, il faut successivement choisir le soluté, le système liquide-liquide, le procédé et enfin l'appareil qui donneront les meilleures performances.

1.2/ Divers types d'extraction et leurs bilans matières

Plusieurs types d'extraction peuvent être utilisés selon la nature des espèces en présence et la finalité de l'opération. Ces méthodes peuvent être mises en œuvre en mode soit continu, soit discontinu.

1.2.1/ Extraction sur un étage

Une opération d'extraction consiste en un mélange de solvant et de solution d'alimentation suivi d'une décantation afin d'assurer la séparation de la dispersion en phases discrètes. Une telle opération est appelée extraction sur un étage. Il s'agit de la méthode d'extraction la plus simple ; elle est surtout utilisée en mode discontinu en laboratoire (ampoule à décanter) et très rarement dans l'industrie. En pratique, l'extraction liquide-liquide est usuellement menée sur plusieurs étages (extraction sur plusieurs étages).

1.2.2/ Extraction en continu sur plusieurs étages

Toute extraction de soluté sur un étage n'est réellement efficace qu'en utilisant d'énormes quantités de solvant, c'est pourquoi une extraction en continu sur plusieurs étages est généralement utilisée. Cette dernière peut être accomplie par le biais d'une extraction à co-courant (les solutions d'alimentation aqueuses et organiques fluctuant dans la même direction) ou à contre-courant (les solutions d'alimentations aqueuses et organiques fluctuant dans des directions opposées). En métallurgie, par exemple, seule l'extraction à contre-courant est industriellement utilisée. Elle permet une récupération totale du soluté et utilise simultanément l'extractant efficacement.

Lors d'une extraction à contre-courant, le bilan de matière est le suivant :

$$\begin{aligned} O_{y_2} + Ax_0 &= O_{y_1} + Ax_1 & (1) & \quad (\text{pour le premier étage}) \\ O_{y_{n+1}} + Ax_{n-1} &= O_{y_n} + Ax_n & (2) & \quad (\text{pour les } n \text{ étages suivants}) \end{aligned}$$

Les volumes de flux aqueux et organiques sont respectivement désignés par A et O, les concentrations en espèces extractables étant respectivement x et y pour les phases aqueuses et organiques.

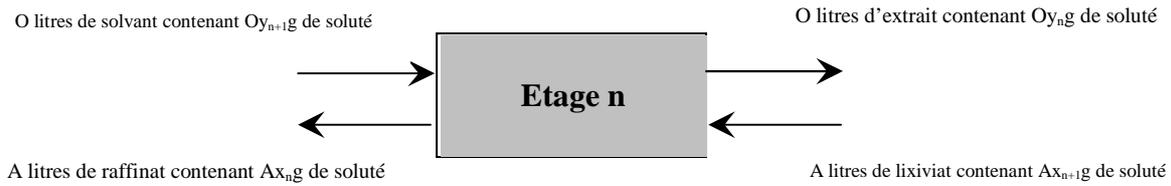


Figure V-2 - Flux d'entrées et de sorties d'un circuit d'extraction à contre-courant à n étages

Le bilan massique pour les n étages est :

$$Ax_0 + Oy_{n+1} = Ax_n + Oy_1 \quad (3)$$

$$\text{soit } y_{n+1} = (A/O)(x_n - x_0) + y_1 \quad (4)$$

De l'équation (4), qui est l'équation d'une droite, on peut noter que la composition du flux organique entrant dans les n étages est une fonction linéaire de la composition du flux aqueux quittant ces mêmes n étages. La droite représentée par l'équation (4) est appelée droite d'opération dans le diagramme de Mac Cabe et Thiele.

1.3/ Extraction liquide-liquide dans l'industrie

1.3.1/ Choix d'un système d'extraction liquide-liquide

L'extraction industrielle s'accompagne souvent d'une des opérations suivantes : une opération sélective ou une séparation des matières premières diluées. La nécessité économique d'une bonne efficacité des séparations conduit à ne considérer que des systèmes continus. L'extraction peut se diviser en trois étapes :

- l'extraction du solvant à l'aide d'un solvant contenant l'agent actif de la séparation ;
- la récupération des composés de l'extrait (solvant et soluté purs), pouvant être effectuée par une nouvelle extraction liquide-liquide, par cristallisation, par précipitation ou par complexation chimique.

Pour un bon procédé industriel, il faut une installation économique, fiable, compacte et efficace qui assurera la séparation avec une excellente sélectivité, une cinétique d'échange rapide à des températures et pressions voisines des conditions ambiantes. Le choix du solvant est primordial et très complexe. En effet, celui-ci doit satisfaire différentes conditions : avoir une forte capacité d'extraction, une grande sélectivité, des caractéristiques physico-chimiques permettant une récupération aisée à la fois du soluté et du solvant, une solubilité négligeable dans le raffinat et être stable chimiquement. Un solvant dissout bien un composé qui lui ressemble. Les solvants polaires et dissociants tels que l'eau dissolvent les composés ioniques et/ou polaires hydrophiles. Les solvants apolaires et peu dissociants dissolvent les molécules et les composés hydrophobes (solvants chlorés ou hydrocarbures). Les solvants, qui présentent un moment dipolaire permanent, sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires, qui ne possèdent pas de moments électriques. Le caractère hydrophile ou hydrophobe se superpose assez bien avec la polarité. Les solvants les plus polaires sont aussi les plus hydrophiles.

Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut également classer les solvants en :

- solvants protiques : eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amines non substituées ;
- solvants aprotiques dipolaires : cétones, dérivés nitrés, nitriles, sulfones ;

- solvants aprotiques apolaires : hydrocarbures et dérivés halogénés.

Ces classifications n'ont rien de rigoureux. La nature du soluté intervient aussi pour beaucoup. Ainsi, l'acide stéarique présente un caractère polaire (groupement carboxyle) mais aussi un caractère apolaire (longue chaîne hydrocarbonée).

1.3.2/ Définition du procédé

Le soluté et son système liquide-liquide étant choisis, la réalisation d'un atelier requiert la détermination d'un diagramme de procédé. Celui-ci définit les conditions opératoires : flux entrants et sortants ainsi que les débits de composition (bilan matière). Il est établi à partir des données suivantes :

- le nombre d'étages nécessaires aux séparations pour chaque étape du procédé ;
- le rapport des phases dans chaque contacteur ;
- les performances des séparations caractérisées par la teneur en soluté du raffinat, la teneur en soluté de l'extrait avant et après lavage éventuel à reflux, les coefficients de séparation des solutés (notamment, des impuretés du composé principal à traiter).

1.3.3/ Classification des extracteurs liquide-liquide

On distingue trois classes d'appareils d'extraction liquide-liquide :

- les mélangeurs décanteurs constitués d'une chambre de mélange suivie d'une chambre de décantation. Les principaux avantages sont une efficacité élevée, une extrapolation fiable et une grande flexibilité ; les inconvénients majeurs étant le coût par étage, le temps de séjour et la taille de l'installation ;
- les extracteurs colonnes dans lesquels la circulation est due à la différence de densité entre la phase lourde (introduite en haut de colonne) et la phase basse (introduite en bas de colonne) ;
- les extracteurs centrifuges pouvant être de deux types :
 1. à étage : mélangeur et décanteur sont regroupés ;
 2. différentiels continus : les phases circulent en sens inverse dans des garnissages variés.

1.3.4/ Choix d'un extracteur liquide-liquide

La détermination du contacteur optimal est un problème complexe. En effet, ce choix doit prendre en compte :

- des contraintes liées aux propriétés physiques du système : masse volumique, viscosité, tension interfaciale, ...
- des contraintes liées à la thermodynamique de transfert : débit et concentration des phases ;
- des contraintes liées à la cinétique de transfert : temps de séjour des phases, aires interfaciales de contact ;
- des contraintes industrielles : de conception (fiabilité d'extrapolation), de construction (faisabilité des appareils), économiques (coût d'immobilisation, d'exploitation et d'entretien), opératoires (facilité d'exploitation et d'entretien, souplesse et adaptivité aux variations commerciales).

1.4/ Termes courants

1.4.1/ Solvant

Dans l'extraction par solvant (plus communément, extraction liquide-liquide), le terme solvant est fréquemment utilisé mais parfois avec des sens différents. Au sens physico-chimique du terme, le solvant est un liquide soit organique, soit inorganique capable de dissoudre de la matière. La matière dissoute est appelée soluté qu'elle soit organique, inorganique ou organométallique. Utilisé en hydrométallurgie, le terme solvant désigne un liquide avec lequel la solution d'alimentation est en contact.

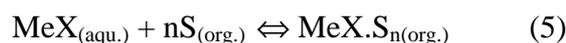
1.4.2/ Extractant

Habituellement, le terme extractant implique un soluté organique actif dissout dans un solvant inerte, ce dernier n'étant pas impliqué dans les réactions chimiques causant un transfert de masse. De tels composés sont nommés diluants ou "carriers". Par exemple, l'extractant tributylphosphate est ordinairement utilisé dilué dans une solution de kérosène ou d'hexane. Toutefois, une substance non diluée utilisée lors de l'extraction liquide-liquide peut être proprement désignée soit comme un solvant, soit comme un extractant. Les termes organique, solvant et extractant sont souvent interchangeables dans la description de la phase organique.

1.4.3/ Constantes d'équilibre

Les applications commerciales de l'extraction liquide-liquide englobent habituellement des phases immiscibles (variations de volumes causées par des transferts de masse de la phase aqueuse vers la phase organique et vice versa).

La représentation mathématique de l'extraction liquide-liquide est basée sur des systèmes de composants immiscibles ne conduisant pas à des changements appréciables au niveau des volumes.



Dans (5) et (6), Me désigne un ion métallique ; X, un anion ; RH, un acide organique fonctionnant en tant qu'extractant organique et S, une molécule d'un solvant organique.

$$K = ([\text{MeXS}_n]/([\text{MeX}][\text{S}]^n)) * F \quad (7)$$

$$K = ([\text{MeR}][\text{H}^+])/([\text{Me}^+][\text{HR}]) * F \quad (8)$$

avec K : constante d'équilibre et F: rapport des coefficients des activités molaires.

L'équation (8) peut aussi s'écrire sous une autre forme (équation (9)) dans laquelle E_0^a est défini en tant que coefficient d'extraction (ou coefficient de distribution).

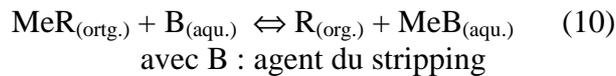
$$E_0^a = (\text{HR}/\text{H}^+) * K * F^{-1} = [\text{Me}]_{\text{org.}}/[\text{Me}]_{\text{aqu.}} \quad (9)$$

1.4.4/ Stripping

Le stripping est une étape du procédé d'extraction liquide-liquide au cours de laquelle une substance spécifique est obtenue sous une forme enrichie et purifiée et le solvant simultanément préparé afin d'être réutilisé. Parmi les réactions chimiques du stripping, on peut avoir :

- un revirement du mécanisme d'extraction liquide-liquide ;
- une neutralisation de l'extractant, qui est souvent un acide ou une base forte ;
- une réduction ou une oxydation d'un élément des espèces extraites ce faisant formant des espèces peu solubles dans la phase organique.

Les synonymes de stripping sont "back extraction", "back wash" ou encore "réextraction".



L'expression de l'équilibre (10) peut ainsi être écrite :

$$S_a^0 = K(B)/(R)F = [\text{Me}]_{\text{aqu.}}/[\text{Me}]_{\text{org.}} \quad (11)$$

avec S_a^0 : coefficient de stripping

1.4.5/ Pourcentage d'extraction

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse à une phase organique est fréquemment exprimé quantitativement en terme de pourcentage extrait. Le coefficient d'extraction E_a^0 et le pourcentage d'extraction sont intimement liés comme le montre l'équation (12).

$$\% \text{ d'extraction} = 100/(1+(V_a/(E_a^0 \cdot V_0))) \quad (12)$$

avec : V_a et V_0 respectivement, volumes des solutions d'alimentation aqueuses et organiques

1.4.6/ Sélectivité

Savoir si oui ou non l'extraction liquide-liquide peut être adaptée à une application spécifique dépend usuellement de la capacité des réactifs à séparer une substance d'une autre ou de plusieurs autres dans les opérations d'extraction et de stripping. La sélectivité d'un extractant est exprimée par le facteur de séparation β , qui est dérivé des coefficients d'extraction de deux substances A et B.

$$\beta = E_a^0(A)/E_b^0(B) \quad (13)$$

La sélectivité peut être améliorée par un choix judicieux des paramètres opératoires ; particulièrement la concentration en extractant, la température, l'alcalinité ou l'acidité des solutions d'alimentation, le temps de séjour, le potentiel redox, la concentration en soluté dans le solvant, ...

1.4.7/ Isotherme de distribution

Un isotherme de distribution est un diagramme d'équilibre à une température donnée. La concentration des espèces extraites est exprimée en fonction de la concentration de ces mêmes espèces dans le raffinat (convient aussi bien aux procédés d'extraction que pour les opérations de stripping).

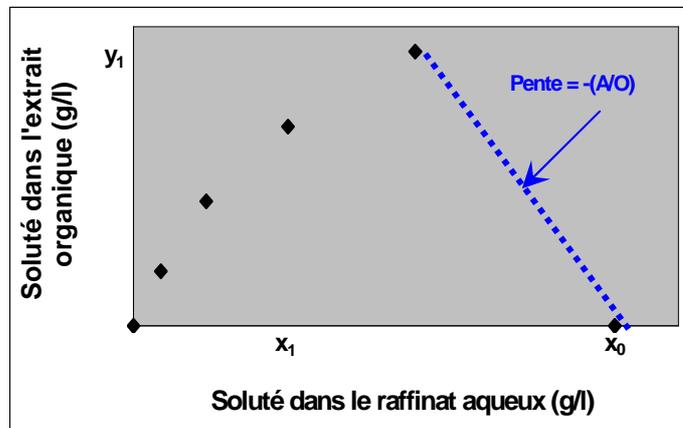


Figure V-3 - Construction d'un isotherme d'extraction (extraction à contre-courant)

Soit A litres d'une solution d'alimentation contenant x_0 g/l de soluté en contact avec O litres de solvant. A l'équilibre, le raffinat contient x_1 g/l de soluté et l'extrait organique y_1 g/l.

Le bilan massique peut ainsi être exprimé :

$$Ax_0 = Ax_1 + Oy_1 \quad (14)$$

$$\text{soit } A = (Ax_1 + Oy_1)/x_0 \quad (15)$$

$$\text{soit } -(A/O) = y_1/(x_1 - x_0) \quad (16)$$

1.4.8/ Diagramme de Mac Cabe et Thiele

Un diagramme de Mac Cabe et Thiele sert à estimer le nombre d'étages théoriques requis afin d'obtenir des résultats satisfaisants lors d'une opération d'extraction liquide-liquide.

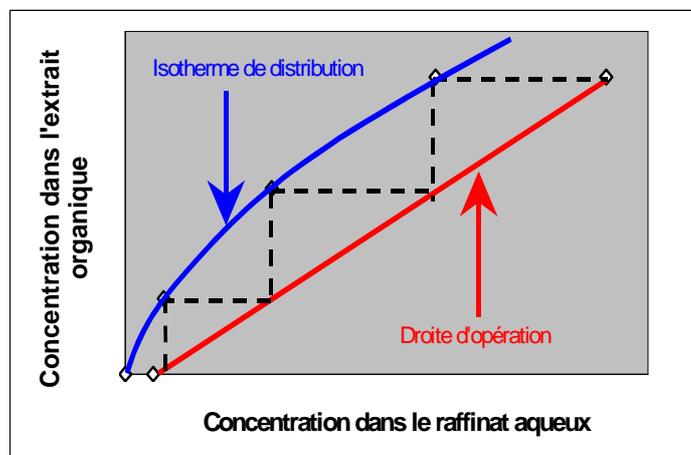


Figure V-4 - Hypothétique diagramme de Mac Cabe et Thiele

2/ Cas de l'acide phosphorique

Dans le cas de l'acide phosphorique, le solvant idéal devrait être capable d'extraire toutes les impuretés contenues dans l'acide brut sans extraire ce dernier. Compte tenu de la diversité des éléments présents et de leur comportement chimique, un tel solvant n'existe pas. On peut tout au plus extraire une famille d'éléments voisins; ainsi Occidental Petroleum extrait efficacement Mg^{2+} mais très médiocrement les autres impuretés même de nature cationique.

Dans tous les procédés actuellement industrialisés (Prayon, Rhône Poulenc, ...), on réalise l'extraction de l'acide phosphorique, les impuretés étant censées demeurées dans la phase aqueuse. L'agent d'extraction utilisé est du type solvatant ou moléculaire, c'est à dire qu'il extrait l'acide phosphorique préférentiellement aux impuretés de type cationique (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{2+} , ...) ou de type anionique (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , ...).

Les différentes espèces présentes dans l'acide phosphorique brut ont généralement vis à vis d'un extractant de type moléculaire le comportement qualitatif suivant :

- extraites préférentiellement : H_3PO_4 , H_3AsO_3 ;
- extraites plus ou moins fortement (selon la nature du solvant utilisé) : H_2SO_4 , HF, H_2SiF_6 ;
- très faiblement extraites : les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , UO_2^{2+} ,

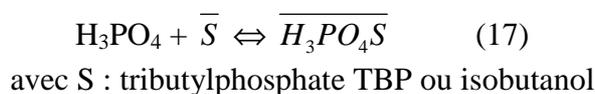
On distingue dans les procédés industrialisés de purification par extraction liquide-liquide deux classes de solvants moléculaires selon leur miscibilité avec l'eau :

- les solvants relativement miscibles à l'eau tels les alcools légers (butanol, isobutanol, isopropanol, ...)
- les solvants, dont la solubilité dans l'eau est très réduite, par exemple le tributylphosphate TBP (tributylphosphate $(C_4H_9O)_3PO$).

Dans ce qui suit, nous décrivons les caractéristiques du procédé au TBP utilisé notamment par Habashi [1987] pour séparer chlorure de calcium et acide phosphorique après attaque chlorhydrique d'un concentré d'origine sédimentaire (conditions : agitation, 40°C).

3/ Propriétés extractives du tributylphosphate et de l'isobutanol

Le mécanisme d'extraction de H_3PO_4 par un extractant solvatant tel que le TBP ou l'isobutanol peut être représenté de manière simplifiée par l'équation suivante :

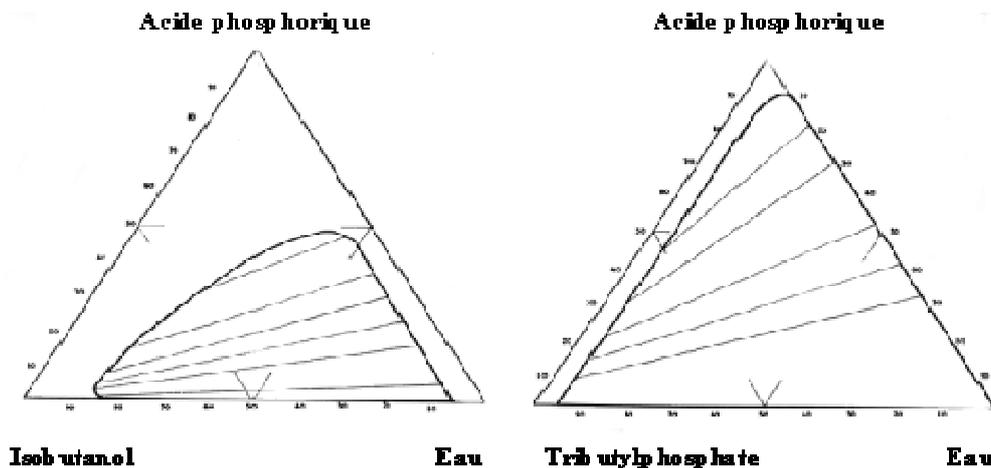


Les espèces surlignées sont celles existant en phase organique.

Avant d'aborder les propriétés extractantes de ces deux solvants, il convient de rappeler quelques unes de leurs caractéristiques physico-chimiques (tableau V-1).

	Tributylphosphate	Isobutanol
Formule	(C ₄ H ₉ O) ₃ PO	C ₄ H ₁₀ O
Densité	0.973	0.8032
Température d'ébullition (°C)	289	107.9
Viscosité (20°C)	3.32	3.91
Tension superficielle (dyne/cm)	26.7	22.8

Tableau V-1 - Caractéristiques du tributylphosphate et de l'isobutanol



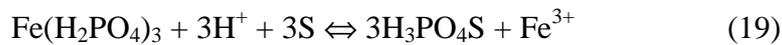
Figures V-5 et V-6 - Diagrammes d'équilibre à 25°C des systèmes H₃PO₄ - H₂O - TBP et H₃PO₄ - H₂O - isobutanol (Fitoussi et Helgorsky [1982])

Le tributylphosphate possède une zone de miscibilité totale très réduite : il est très peu soluble dans l'eau (0.1 à 0.3%) mais par contre il extrait 4 à 6% d'eau. Le tributylphosphate possède en outre le désavantage d'être dense et visqueux. Il est donc nécessaire de le diluer ou d'opérer à chaud pour obtenir de bonnes propriétés hydrodynamiques. La zone de miscibilité totale de l'isobutanol est importante, ce qui peut limiter son utilisation pour l'extraction de solutions concentrées d'acide phosphorique (supérieure à 50%). Sa solubilité dans la phase aqueuse est importante (5 à 7%). Il faudra envisager de le récupérer par distillation.

La présence de diverses impuretés dans les lixiviats peut modifier les propriétés extractives du tributylphosphate vis à vis de l'acide phosphorique. C'est le cas des cations métalliques (en particulier Fe³⁺ et Al³⁺) qui complexent plus ou moins fortement H₃PO₄ mais également HF et H₂SO₄ et diminuent de ce fait les coefficients de partage notamment aux faibles concentrations en H₃PO₄. Pour les solutions provenant de minerais très impurs, surtout en Fe³⁺ et Al³⁺, le coefficient de partage est pratiquement nul au niveau des faibles concentrations en H₃PO₄. L'extraction par le TBP ne pourra être significative que si les coefficients de partage sont augmentés. L'une des solutions serait selon Helgorsky et Fitoussi [1982] l'introduction d'un acide plus fort que H₃PO₄, partiellement dissocié en solution aqueuse, qui permettrait de déplacer l'équilibre de la réaction suivante dans le sens de la formation de l'acide phosphorique :



Dans les lixiviats, où l'acide phosphorique est partiellement complexé par les ions métalliques, l'introduction d'un acide plus fort que H_3PO_4 permet de dissocier les complexes phosphates et libérer de ce fait une partie de H_3PO_4 .



4/ Séparation des composés fluorés

La plupart des impuretés présentes dans les solutions industrielles d'acide phosphorique sont séparées lors de l'extraction liquide-liquide. Cependant quelques unes doivent être éliminées soit avant, soit après. C'est le cas notamment des composés fluorés.

Le fluor (3 à 4% en moyenne de la roche phosphatée) est présent dans l'acide phosphorique industriel sous différentes formes dont les acides fluorhydrique (HF) et fluosilicique (H_2SiF_6). On les rencontre à des teneurs plus ou moins élevées selon l'origine de l'apatite et éventuellement les traitements préalables de l'acide.

Lors de la production d'acide phosphorique par voie sulfurique, il a été établi que 20% du fluor présent initialement dans la roche se volatilise en tant que HF et SiF_4 , 15% reste dans l'acide et 65% se fige dans le gypse.

Les composés fluorés sont généralement récupérés par lavage industriel des gaz.



Le fluor restant dans l'acide n'est pas perdu mais sa présence est indésirable et ce pour plusieurs raisons :

- lorsque l'acide est concentré par évaporation, des problèmes de corrosion peuvent survenir (précipitation des composés fluorés sur les parois de l'évaporateur) ;
- contamination de l'engrais \rightarrow présence indésirable dans les sols ;
- teneurs en P_2O_5 plus faibles dans l'acide.

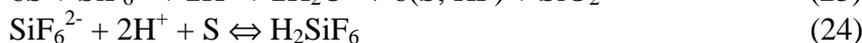
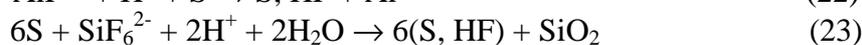
Il doit donc être éliminé par une opération dite de défluoration. Différents procédés sont décrits dans la littérature tels que :

- élimination des acides fluorés par entraînement à la vapeur (méthode la plus utilisée) ;
- addition d'un gel de silice et chauffage sous vide (sous ces conditions, formation de SiF_4 qui se volatilise) ;



- extraction de l'acide phosphorique par le tributylphosphate, l'isobutyl alcool ou un mélange de ces deux solvants.

Dans ces conditions, les acides fluorés vont être partiellement extraits. Le comportement de HF et de H_2SiF_6 au cours de l'extraction de l'acide phosphorique est complexe et difficilement modélisable. Il est probable que les cations métalliques limitent leur extraction en complexant les ions fluorés. Helgorsky et Fitoussi [1982] écrivent les réactions hypothétiques suivantes :

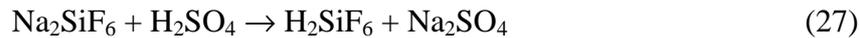


- précipitation de Na_2SiF_6 ou K_2SiF_6 par addition d'un sel de sodium ou de potassium.



Na_2SiF_6 (ou K_2SiF_6) peut alors être utilisé :

1. pour produire de l'acide fluosilicique ;



2. pour produire du fluorure de sodium et du tétrafluorure de silicium ;



3. en tant que matière première nécessaire à la production de la cryolithe artificielle (dans l'industrie de l'aluminium).



5/ Purification de l'acide phosphorique (expérimental)

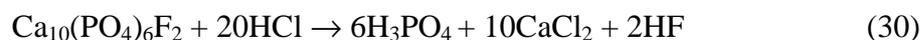
Après avoir optimisé tous les paramètres afférents à la lixiviation chlorhydrique, nous nous sommes intéressés au traitement du lixiviat chlorhydrique (issu de l'attaque acide du concentré phosphaté d'Angico dos Dias) proprement dit afin de conférer à l'acide phosphorique la meilleure pureté possible.

Pour cette étude, les lixiviats ont été préparés à température ambiante ; les autres paramètres opératoires étant respectivement : concentration en acide chlorhydrique de 20%, rapport solide/liquide de 40%, vitesse d'agitation de 200rpm et temps de 2h (voir chapitre IV).

5.1/ Défluoration

Afin de s'affranchir des problèmes (contamination possible de l'engrais, ...) causés par les acides fluorés (en particulier H_2SiF_6), il est nécessaire de les éliminer avant extraction. Pour ce faire, nous avons opté pour la précipitation, sous forme de Na_2SiF_6 , après addition au lixiviat d'un sel de sodium NaCl . Après préparation d'un litre de lixiviat, dix séries de tests ont été effectuées : 100ml de lixiviat ont été additionnés à diverses quantités de NaCl à température ambiante, le tout sous agitation, et ce pendant 30 mn. Le mélange réactionnel a ensuite été prélevé puis filtré. Les précipités collectés ont été séchés, broyés avant d'être analysés par diffraction de rayons X ; les solutions étant elles passées en chromatographie ionique pour l'analyse des ions fluorures en priorité.

La voie chlorhydrique pour la production d'acide phosphorique peut être schématisée par la réaction suivante :



L'addition de NaCl s'avère efficace dans la précipitation de fluorosilicate de sodium selon la réaction (31) :



La figure V-7 montre l'évolution du pourcentage de défluoration du lixiviat chlorhydrique préparé en fonction de la quantité de NaCl additionnée.

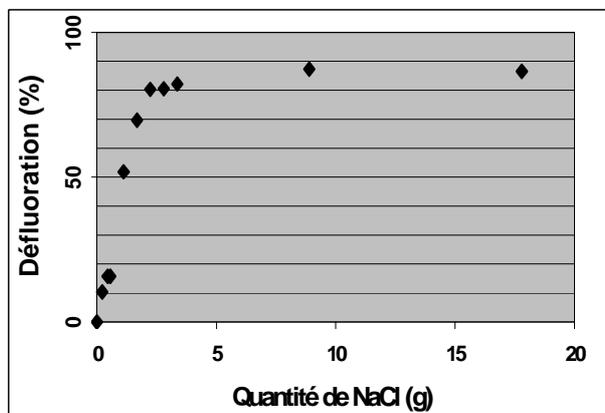


Figure V-7 - Défluoration du lixiviat chlorhydrique obtenu par précipitation de fluorosilicate de sodium après addition d'un sel de sodium (analyses de chromatographie ionique)

La précipitation de fluorosilicate de sodium est mieux menée à température ambiante en utilisant le double de la quantité stoechiométrique de NaCl requise (en accord avec la réaction 31). Dans un test typique, 3.36g (double de la quantité stoechiométrique nécessaire) de NaCl ont été additionnés à 100ml de lixiviat (teneur en fluorures = 8.74g/l) le tout sous agitation pendant une demi-heure. Le précipité obtenu, analysé en diffraction de rayons X, montre que plus de 80% des fluorures initialement présents dans la roche peuvent être récupérés après lixiviation chlorhydrique en tant que fluorosilicate de sodium.

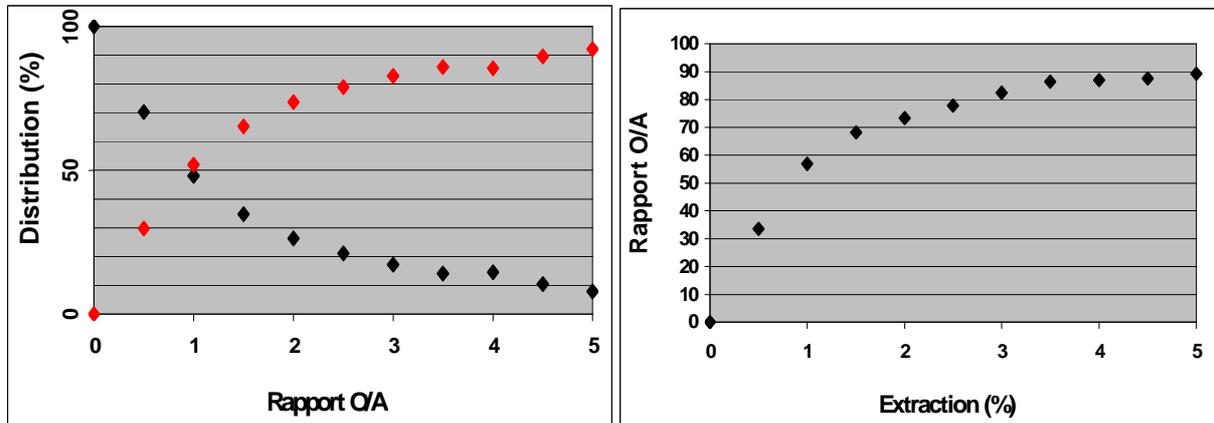
5.2/ Séparation CaCl₂-H₃PO₄

5.2.1/ Mode discontinu

N'étant pas possible de cristalliser le chlorure de calcium du lixiviat chlorhydrique par analogie avec la voie nitrique, où Ca(NO₃)₂.4H₂O peut être déposé par simple refroidissement ; le tributylphosphate et l'isobutanol ont été utilisés pour séparer le chlorure de calcium de l'acide phosphorique. Les expériences d'extraction ont été menées par agitation (utilisation de barreaux aimantés) des solutions d'alimentations aqueuses (lixiviats chlorhydriques) et organiques en bâteaux, le temps de séjour choisi étant de 15mn. Les ampoules utilisées doivent avoir un robinet et un bouchon parfaitement rodés afin d'être hermétiques. Le mélange réactionnel a ensuite été transféré dans une ampoule à décanter afin d'effectuer la séparation des phases. L'extraction a été effectuée sur un étage en faisant varier le rapport phase organique/phase aqueuse de 0.5 à 5 par pas de 0.5 (exemple : pour un rapport O/A de 1, addition de 20ml de lixiviat à 20ml de tributylphosphate). Les phases aqueuses collectées ont été analysées en chromatographie ionique pour les éléments Ca, P et REE en priorité.

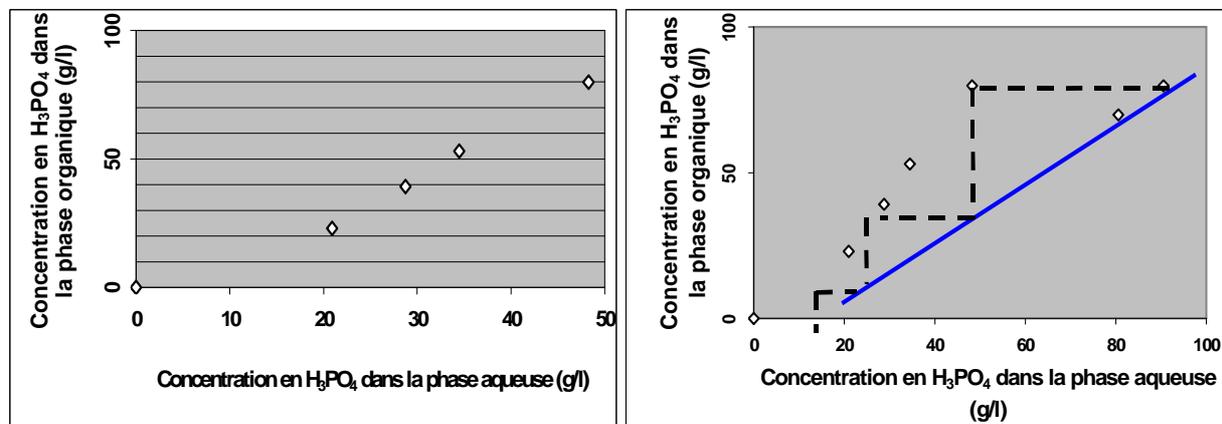
a/ Essais avec le tributylphosphate

Les essais suivants ont été menés au CETEM (Rio de Janeiro, Brésil) puis répétés à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines. La figure V-8 montre la distribution des phases aqueuses et organiques en fonction du rapport solide/liquide. On observe un enrichissement progressif de l'extrait organique et un appauvrissement dans le raffinat, les opérations de mélange et de séparation aboutissant à un transfert sélectif de l'acide phosphorique en phase organique.



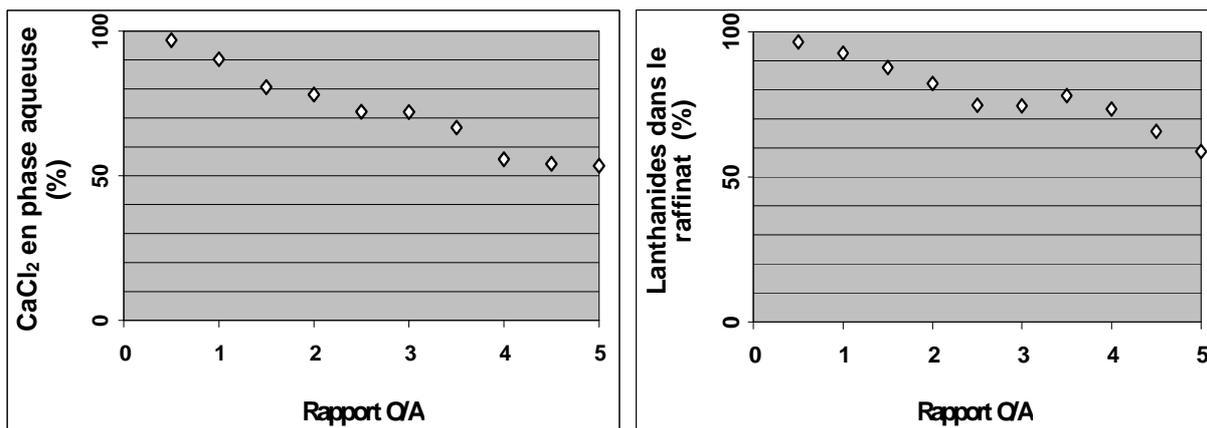
Figures V-8 et V-9 - Enrichissement progressif de l'extrait organique (en rouge) et appauvrissement du raffinat - extraction de l'acide phosphorique par le tributylphosphate pour divers rapports phase organique/phase aqueuse (analyses de chromatographie ionique)

Pour un rapport O/A de 3, le taux de récupération des teneurs en P_2O_5 est supérieur à 80%.



Figures V-10 et V-11 - Isotherme de distribution de l'acide phosphorique dans le système HCl-TBP à température ambiante (analyses de chromatographie ionique) - diagramme de Mac Cabe et Thiele dans le système HCl-TBP à température ambiante.

Après construction du diagramme de Mac Cabe et Thiele (et ce dans l'hypothèse d'un rapport phase organique/phase aqueuse de 1), on constate que trois étages théoriques (schématisés par les escaliers en pointillé sur la figure V-11) sont nécessaires pour faire passer tout l'acide phosphorique en phase organique. Trois extractions successives avec un rapport phase organique/phase aqueuse de 1 sont donc suffisantes pour que tout l'acide phosphorique, présent initialement dans le lixiviat, se retrouve dans l'extrait organique.



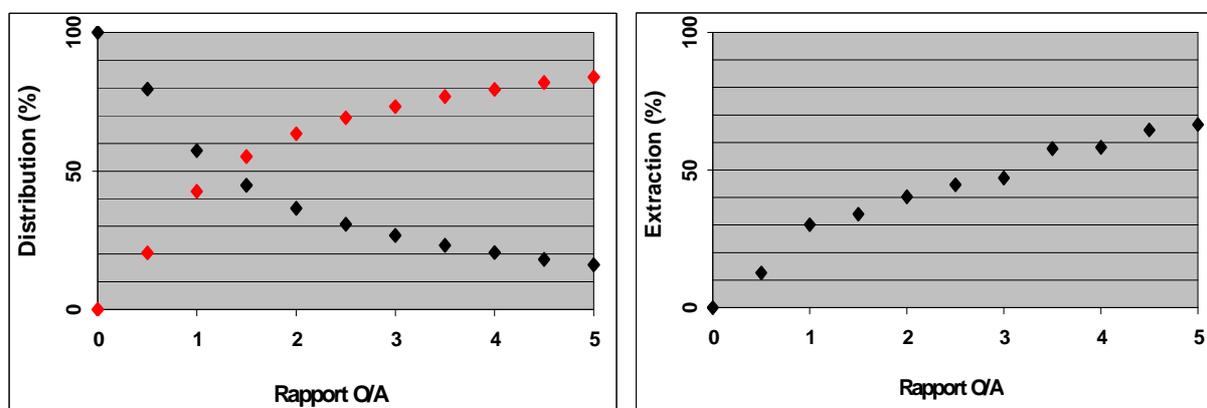
Figures V-12 et V-13 - CaCl₂ et lanthanides en phase aqueuse en fonction du rapport phase organique/phase aqueuse (analyses de chromatographie ionique)

Lors de l'extraction par le tributylphosphate, les lanthanides et le chlorure de calcium restent majoritairement en phase aqueuse. Lorsque le rapport phase organique/phase aqueuse augmente, des quantités appréciables de ces composés restent retenues en phase organique. En travaillant avec un rapport phase organique/phase aqueuse de 1, on a un peu plus de 50% de l'acide phosphorique présent dans l'extrait organique et près de 90% de chlorure de calcium et des lanthanides qui sont demeurés en phase aqueuse. Le tributylphosphate s'avère donc être un extractant efficace de l'acide phosphorique. Le chlorure de calcium CaCl₂ coextrait en phase organique pourra être ultérieurement éliminé lors du stripping destiné à la concentration de l'acide phosphorique (élimination des impuretés extraites conjointement à l'acide phosphorique et recyclage de l'extractant).

Des essais menés avec du tributylphosphate dilué dans de l'hexane ont également été finalisés. Les résultats obtenus ont été sensiblement les mêmes qu'avec le tributylphosphate seul.

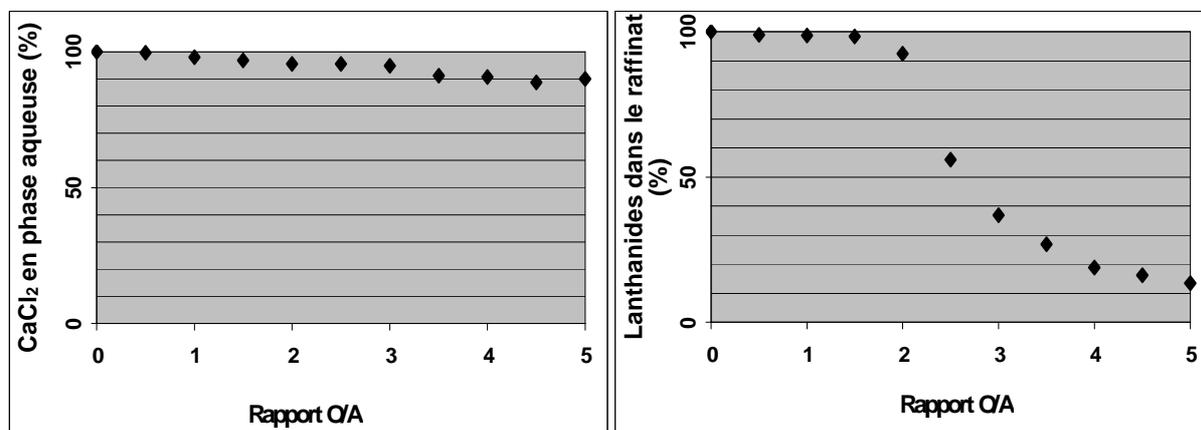
b/ Essais avec l'isobutanol

La figure V-14 montre la distribution des phases aqueuses et organiques en fonction du rapport solide/liquide.



Figures V-14 et V-15 - Distribution des phases organiques et aqueuses et extraction de l'acide phosphorique pour divers rapports O/A (analyses de chromatographie ionique)

Comme pour les essais menés avec le tributylphosphate, on observe un enrichissement progressif de l'extrait organique et un appauvrissement relatif du raffinat, les opérations de mélange et de séparation aboutissant à un transfert sélectif de l'acide phosphorique en phase organique. Plus le rapport O/A est élevé, plus le pourcentage d'acide phosphorique extrait en phase organique est important. Pour un rapport O/A de 1, le taux de récupération des teneurs en P_2O_5 est de l'ordre de 30%, soit bien inférieur à la valeur obtenue (aux alentours de 50%) dans les mêmes conditions en utilisant le tributylphosphate en tant qu'extractant.



Figures V-16 et V-17 - $CaCl_2$ et lanthanides en phase aqueuse en fonction du rapport phase organique/phase aqueuse (analyses de chromatographie ionique)

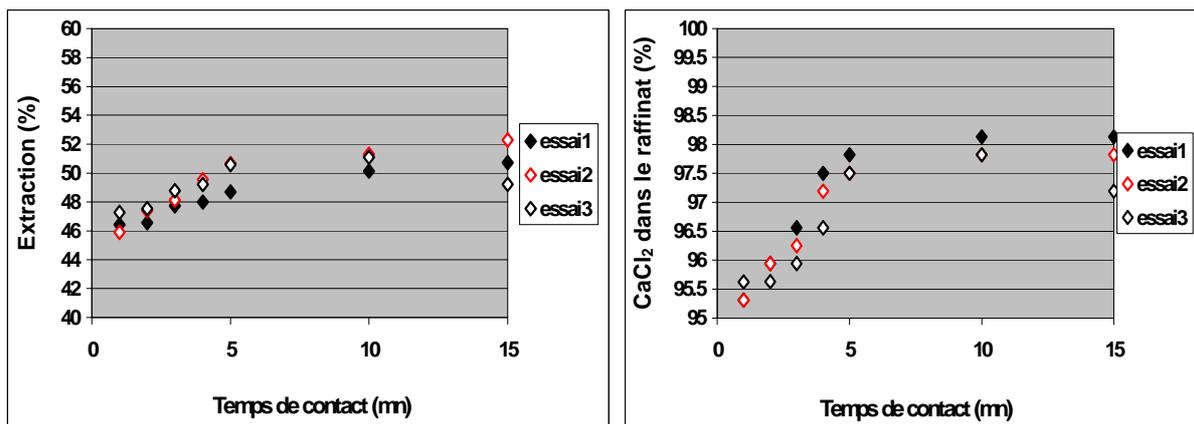
Lors de l'extraction par l'isobutanol, les lanthanides et le chlorure de calcium restent majoritairement en phase aqueuse. Lorsque le rapport O/A augmente, des quantités appréciables de lanthanides restent retenues en phase organique. Pour un rapport O/A de 1, on a 30% de l'acide phosphorique présent dans l'extrait organique et plus de 95% de $CaCl_2$ et de lanthanides, qui sont restés en phase aqueuse.

c/ Conclusion

Pour notre application, le tributylphosphate s'est avéré être un bien meilleur extractant de l'acide phosphorique que l'isobutanol. Les essais d'extraction liquide-liquide menés avec ce solvant après défluoration du lixiviat ont permis une bonne séparation $CaCl_2 - H_3PO_4$, les lanthanides restant essentiellement en phase aqueuse.

Optimisation du temps de séjour

Afin de définir le solvant le plus approprié à notre étude, nous avons choisi un temps de séjour initial de 15mn. Pour atteindre l'équilibre entre les deux phases organiques et aqueuses, un temps de séjour moindre est certainement requis. Les expériences d'extraction ont été menées par agitation (utilisation de barreaux aimantés) des solutions d'alimentations aqueuses (lixiviats chlorhydriques) et organiques (solvant TBP) en bêchers, le temps de séjour choisi étant de 15mn. Le mélange réactionnel a ensuite été transféré dans une ampoule à décanter afin d'effectuer la séparation des phases. L'extraction a été effectuée sur un étage en faisant varier le temps de contact de 1 à 15mn par pas de 1mn. Les phases aqueuses collectées ont été analysées en chromatographie ionique pour les éléments Ca, P et REE en priorité. Ces expériences ont été renouvelées deux fois.



Figures V-18 et V-19 - Extraction de l'acide phosphorique (rapport O/A de 1) en fonction du temps de séjour dans le réacteur - CaCl₂ dans le raffinat en fonction du temps de séjour (analyses de chromatographie ionique)

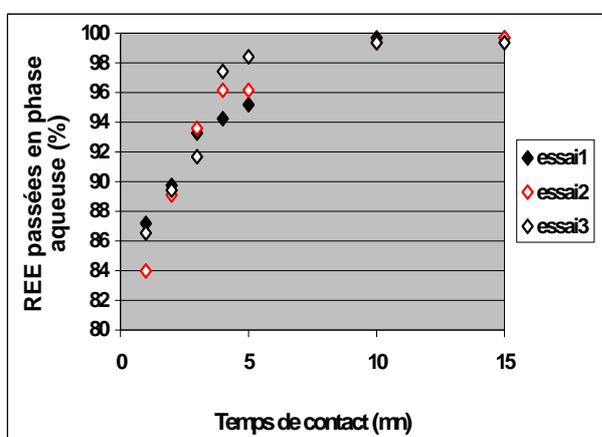
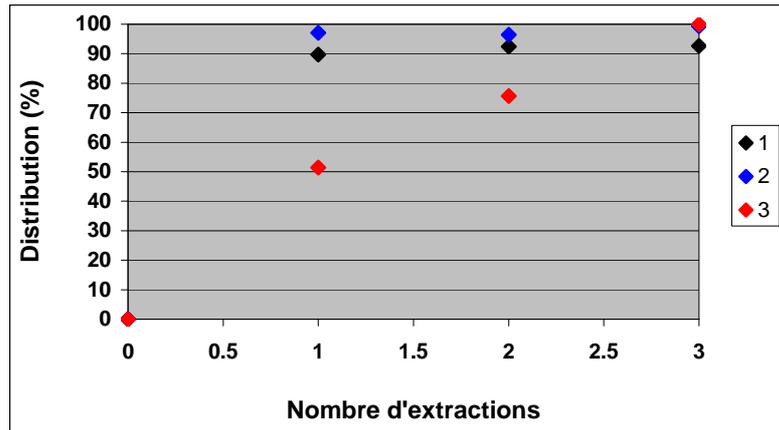


Figure V-20 - Lanthanides en phase aqueuse en fonction du temps de séjour (analyses de chromatographie ionique)

D'après les figures V-18, V-19 et V-20 ; l'équilibre des phases organiques et aqueuses est atteint après 5mn. Les tests menés ont également permis de mettre en évidence une bonne reproductibilité. Lors de l'extraction par le tributylphosphate (rapport O/A de 1), les lanthanides et le chlorure de calcium sont majoritairement présents en phase organique (à plus de 90%) et l'acide phosphorique est transféré dans l'extrait organique à hauteur de 50% ; ce qui coïncide parfaitement avec les tests préliminaires effectués avec ce même solvant (voir a/).

Extractions successives

Nous avons vu précédemment, après construction du diagramme de Mac Cabe et Thiele, que trois étages sont théoriquement nécessaires pour faire passer tout l'acide phosphorique (teneurs en P₂O₅) en phase organique (voir a/). Des essais d'extraction par le tributylphosphate ont donc été menés sur trois étages pour confirmation. Sur la figure V-21, nous pouvons suivre la distribution de l'acide phosphorique dans l'extrait organique et celle des lanthanides et du chlorure de calcium en phase aqueuse en fonction du nombre d'extractions.



1- chlorure de calcium, 2 - lanthanides, 3 - acide phosphorique

Figure V-21 - Distribution de l'acide phosphorique dans l'extrait organique, des lanthanides et du chlorure de calcium en phase aqueuse en fonction du nombre d'extractions pour un rapport O/A de 1 après extraction par le tributylphosphate (analyses de chromatographie ionique)

Lorsque l'extraction est conduite sur trois étages, plus de 95% des teneurs en phosphates se retrouvent dans l'extrait organique tandis que plus de 90% du chlorure de calcium et des terres rares restent dans le raffinat.

5.2.2/ Mode continu

Nous avons également procédé à des tests en mode continu en utilisant un mélangeur décanteur de laboratoire à 4 étages (rapport phase organique/phase aqueuse de 1) et le tributylphosphate en tant que solvant.

Un étage de mélangeur décanteur réalise les opérations successives suivantes :

1/ la mise en contact dans le mélangeur de la phase multi-composants A, à purifier et de la phase d'extraction B, non miscible à la précédente, qui extrait sélectivement un ou plusieurs éléments (solutés) de la phase A ;

2/ la séparation en deux phases, par gravité, de l'émulsion formée, dans un décanteur associé à chaque mélangeur. Les deux phases passent ensuite à contre-courant dans les étages contigus.

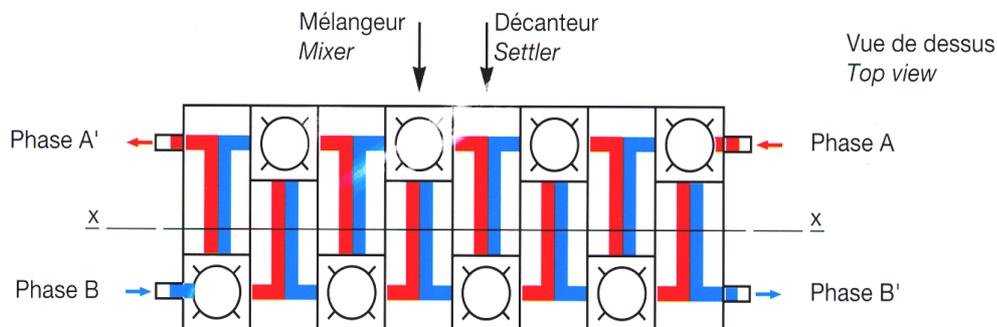


Figure V-22 - Schéma d'une batterie de mélangeurs décanteurs à 4 étages

Les opérations successives de mélange et de séparation permettent de transférer les solutés de A vers B créant ainsi une phase A' appauvrie (ou raffinat) et un solvant enrichi B' (ou extrait). A chaque étage, un groupe moteur interchangeable et réglable en hauteur, entraîne une turbine de mélange et de pompage. Celle-ci aspire les phases à partir des décanteurs des étages adjacents, les met en contact et refoule dans le décanteur l'émulsion ainsi créée dans le mélangeur, les transferts d'un étage à l'autre s'effectuant par débordement au-dessus des déversoirs.

Nous venons de voir que trois extractions successives avec un rapport phase organique/phase aqueuse de 1 (ce rapport ayant été préféré aux autres pour des raisons essentiellement économiques, l'utilisation de solvant y étant moindre) sont suffisantes pour extraire la totalité des teneurs en phosphates présentes initialement dans le lixiviat chlorhydrique. Des essais expérimentaux ont donc été menés sur trois étages d'une batterie de mélangeurs décanteurs. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V-2.

	Lixiviat défluoré (V=500ml)		Raffinat (V=324.67ml)		Extrait
	Concentration (g/l)	Poids (g)	Concentration (g/l)	Distribution (%)	Distribution ^a (%)
P₂O₅	116	58	8.45	4.73	95.27
CaO	151.5	75.75	212.38	91.03	8.97
Cl⁻	275.2	137.6	266.45	62.87	37.13
(REE)₂O₃	2.95	1.475	4.5	98.97	1.03
Fe	2.7	1.35	0.18	4.3	95.7
Al	1.9	0.95	2.85	97.3	2.7

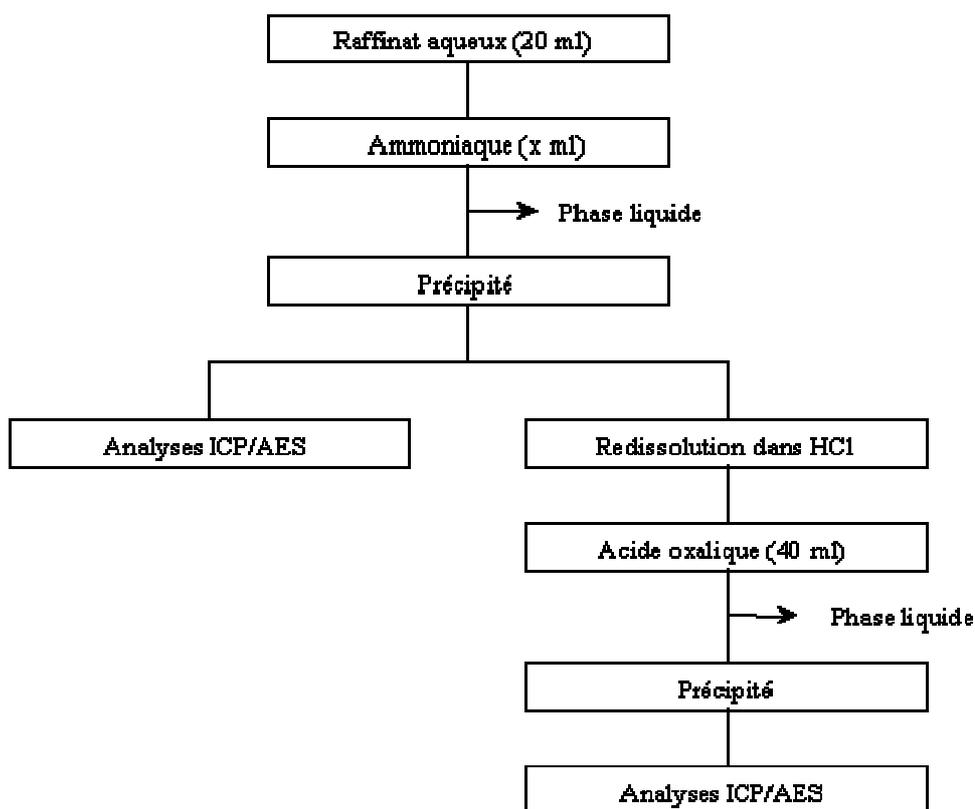
(a) obtenue par différence

Tableau V-2 - Extraction liquide-liquide de lixiviat chlorhydrique défluoré par le tributylphosphate (extraction menée sur trois étages avec un rapport O/A de 1)

L'extraction liquide-liquide menée sur trois des quatre étages de notre batterie de mélangeurs décanteurs a permis de récupérer près de 96% des phosphates présents initialement dans le lixiviat défluoré. Près de 9% d'ions calciques passent également dans l'extrait organique. Ces derniers pourront être ultérieurement éliminés lors du traitement de la phase organique. Les lanthanides restent majoritairement présents en phase aqueuse. Les ions chlorures se distribuent à plus de 60% dans le raffinat. Des quantités appréciables de fer restent retenues dans l'extrait organique.

5.3/ Récupération des terres rares

Nous venons de voir que les lanthanides se réfugient dans leur très grande majorité (à plus de 90%) en phase aqueuse après extraction liquide-liquide par le tributylphosphate. Conformément aux travaux menés par Habashi et Awadalla [1986], nous avons opté pour une précipitation des lanthanides (voir 3.2/ du chapitre II). Après extraction par le tributylphosphate sur trois étages (rapport O/A de 1), 20ml de raffinat (composition exprimée sur le tableau V-2) ont donc été additionnés à diverses quantités d'ammoniaque et d'acide oxalique dans diverses conditions le tout sous agitation, et ce pendant 30mn. Les précipités collectés ont été séchés, broyés et calcinés (à 1000°C) avant d'être analysés par ICP/AES. Pour ce faire, nous avons procédé à leur redissolution dans un excès d'acide chlorhydrique HCl. Le protocole expérimental suivi est résumé sur la figure V-23.



x : 3, 4, 5, 6 et 7ml

Figure V-23 - Traitements réalisés sur le raffinat aqueux en vue de récupérer les terres rares

Le pH du mélange phase aqueuse-ammoniaque se maintient constant tout au long de la réaction. Sur la figure V-24, on représente la variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume d'ammoniaque additionné.

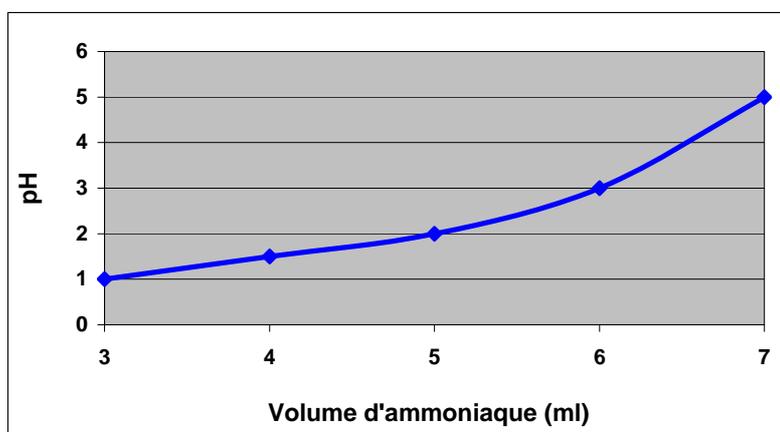
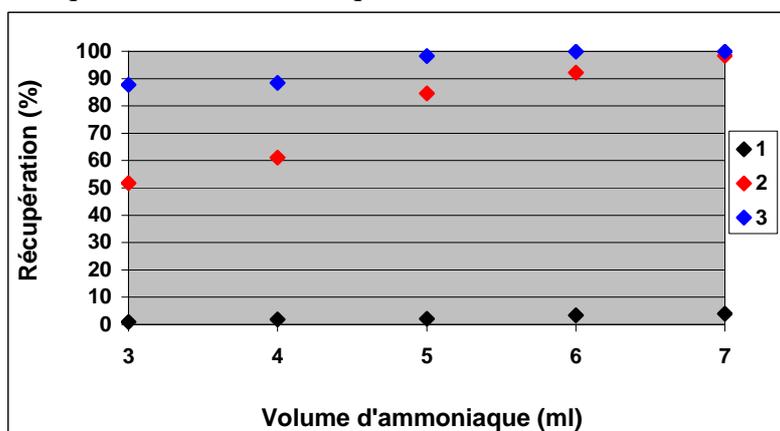


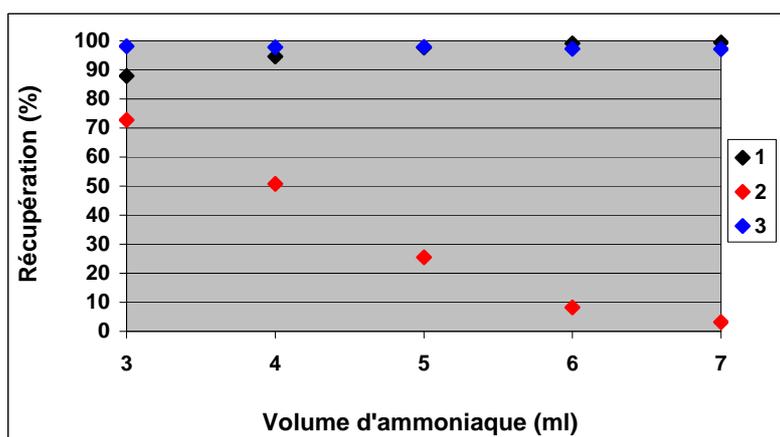
Figure V-24 - Variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume d'ammoniaque additionné

Les figures V-25 et V-26 présentent le pourcentage de récupération en phase solide de CaO, de P₂O₅ et des (REE)₂O₃ après traitement du raffinat aqueux soit par de l'ammoniaque seul, soit par de l'ammoniaque et de l'acide oxalique.



1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃

Figure V-25 - Récupération de CaO, de P₂O₅ et des (REE)₂O₃ en phase solide (résidu calciné) en fonction du volume d'ammoniaque additionné - raffinat aqueux traité par de l'ammoniaque (analyses ICP/AES)



1 - CaO, 2 - P₂O₅, 3 - (REE)₂O₃

Figure V-26 - Récupération de CaO, de P₂O₅ et des (REE)₂O₃ en phase solide (résidu calciné) en fonction du volume d'ammoniaque additionné - raffinat aqueux traité par de l'ammoniaque et de l'acide oxalique (analyses ICP/AES)

La récupération lanthanidique est excellente quel que soit le traitement subi par le raffinat aqueux. Après traitement par de l'ammoniaque seul, la récupération des terres rares s'avère optimale (très proche de 100%) dès utilisation d'un volume d'ammoniaque de 5ml. Parallèlement, le concentré lanthanidique obtenu présente quelques impuretés en phosphates. Un peu moins de 90% des teneurs en phosphates du raffinat aqueux (de faible teneur en phosphates, l'immense majorité de ces derniers se trouvant en phase organique après extraction par le tributylphosphate - voir tableau V-2) se retrouve dans le résidu obtenu. La teneur en CaO de ce résidu reste très faible. Après traitement par de l'ammoniaque et de l'acide oxalique, la récupération lanthanidique est totale quel que soit le volume d'ammoniaque additionné. L'inconvénient majeur lié à ce traitement de raffinat aqueux est la présence dans le résidu de grandes quantités de CaO (plus de 90% des teneurs en CaO du

raffinat aqueux, déjà très riche en cet oxyde). En outre, pour une raison évidente de coût (suppression d'une étape), il reste préférable de traiter le raffinat aqueux en vue de récupérer les lanthanides par de l'ammoniaque seul. Par le biais de cette méthode, nous sommes arrivés à récupérer, sous la forme d'un concentré phosphaté de terres rares, près de 80% des lanthanides, initialement présents à l'intérieur de la roche phosphatée.

5.4/ Traitement de la phase organique

5.4.1/ Elimination des ions chlorures

L'acide phosphorique (exprimé sous forme de teneurs en P_2O_5) se distribue principalement dans l'extrait organique (à plus de 95% - voir tableau V-2). Lors de l'extraction par le tributylphosphate, des quantités appréciables de chlorures sont également co-extraites. Afin de s'affranchir de la présence de ces derniers, nous avons procédé au scrubbing (traitement par de l'eau désionisée) de l'extrait. L'extraction a été menée sur un étage en faisant varier le rapport phase organique/phase aqueuse de 10 à 30 par pas de 10. Les phases aqueuses collectées ont été analysées en chromatographie ionique pour les ions phosphates, calciques et chlorures en priorité. La figure V-27 montre le pourcentage d'extraction des ions chlorures, phosphates et calciques en fonction du rapport O/A.

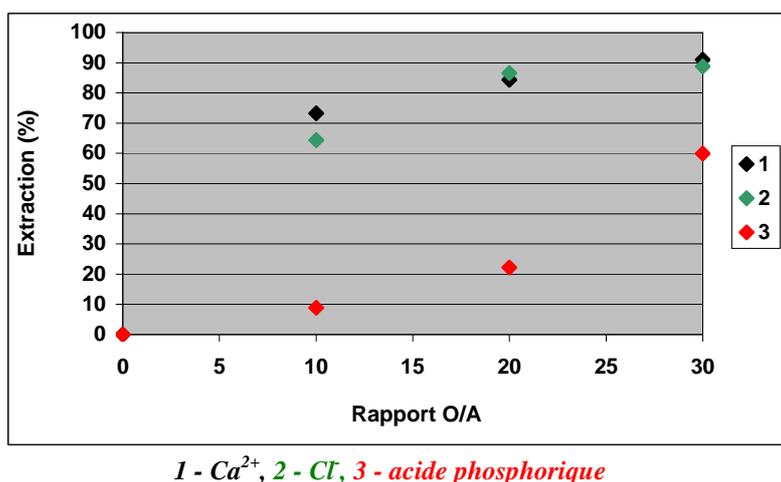


Figure V-27 - Scrubbing de l'extrait organique par de l'eau désionisée (analyses de chromatographie ionique)

En additionnant une quantité minimale d'eau désionisée à l'extrait organique, résultant de l'extraction liquide-liquide par le tributylphosphate, il est possible d'éliminer un pourcentage conséquent d'ions chlorures et calciques de la phase organique. Les rapports O/A de 20 et 30 ne peuvent être retenus, les pertes en acide phosphorique en phase aqueuse étant supérieures à 20%. Le scrubbing est mieux mené pour un rapport O/A de 10 (20ml d'extrait organique additionnés à 2ml d'eau désionisée). Dans ce cas, on arrive à éliminer près de 70% des ions calciques et chlorures de l'extrait organique et les pertes en acide phosphorique sont minimales (aux alentours de 8%).

5.4.2/ Recyclage du tributylphosphate

Conformément aux travaux menés par Habashi et Awadalla [1986], la phase organique débarrassée de tout chlorure de calcium (voir 5.4.1/) a subi un traitement ammoniacal. 20ml d'extrait organique ont été additionnés à 20ml d'ammoniaque, le tout sous agitation pendant

une demi-heure. Le mélange réactionnel a ensuite été prélevé puis filtré. Un précipité d'une masse de 12.6g a été collecté, séché puis broyé avant d'être analysé par diffraction de rayons X. Les composés identifiés par le biais de cette technique figurent dans le tableau V-3. Ce sont des phosphates d'ammonium, pouvant être directement utilisés en tant qu'engrais dans les sols. La phase liquide, parallèlement récupérée lors de la filtration, correspond à du tributylphosphate, pouvant être réutilisé lors des expériences d'extraction menées sur le lixiviat chlorhydrique (issu de l'attaque acide du concentré phosphaté d'Angico dos Dias). Des expériences d'extraction ont d'ailleurs été conduites ici en laboratoire avec cette phase liquide. Elles ont conduit aux mêmes taux de récupération de l'acide phosphorique (aux alentours de 50% - voir 5.2/) dans l'extrait organique. Le recyclage du solvant s'avère donc être total.

Précipité	Composés
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$

Tableau V-3 - Composés identifiés (par ordre décroissant d'importance) par diffraction de rayons X après traitement ammoniacal sur l'extrait organique

6/ Conclusion

La défluoration du lixiviat chlorhydrique, issu de l'attaque chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias, est menée par précipitation de Na_2SiF_6 après addition d'un sel de sodium. L'acide phosphorique peut être extrait du lixiviat chlorhydrique par le tributylphosphate, qui s'est avéré être un bien meilleur extractant pour notre application que l'isobutanol. Trois étages sont théoriquement nécessaires pour récupérer tout l'acide phosphorique dans l'extrait d'organique. Les expériences d'extraction, menées aussi bien en mode continu que discontinu, ont conduit sensiblement aux mêmes résultats, les lanthanides et le chlorure de calcium se distribuant principalement dans le raffinat aqueux. La phase organique, renfermant la quasi-totalité des teneurs en phosphates de la roche phosphatée acidifiée, est traitée :

- dans un premier temps, par de l'eau désionisée pour éliminer la majeure partie (environ 70%) des ions chlorures restés dans l'extrait organique après extraction liquide-liquide ;
- dans un second temps, par de l'ammoniaque afin de régénérer le tributylphosphate pour recyclage. Le précipité obtenu (essentiellement, des phosphates d'ammonium) peut directement être utilisé en tant qu'engrais dans les sols.

La phase aqueuse peut, quant à elle, être traitée par de l'ammoniaque afin de récupérer les lanthanides, initialement présents à l'intérieur de la roche phosphatée, sous la forme d'un concentré phosphaté.

La technologie employée, ne laissant pratiquement pas de place à la formation de déchets solides ou liquides, est résumée sur la figure V-28.

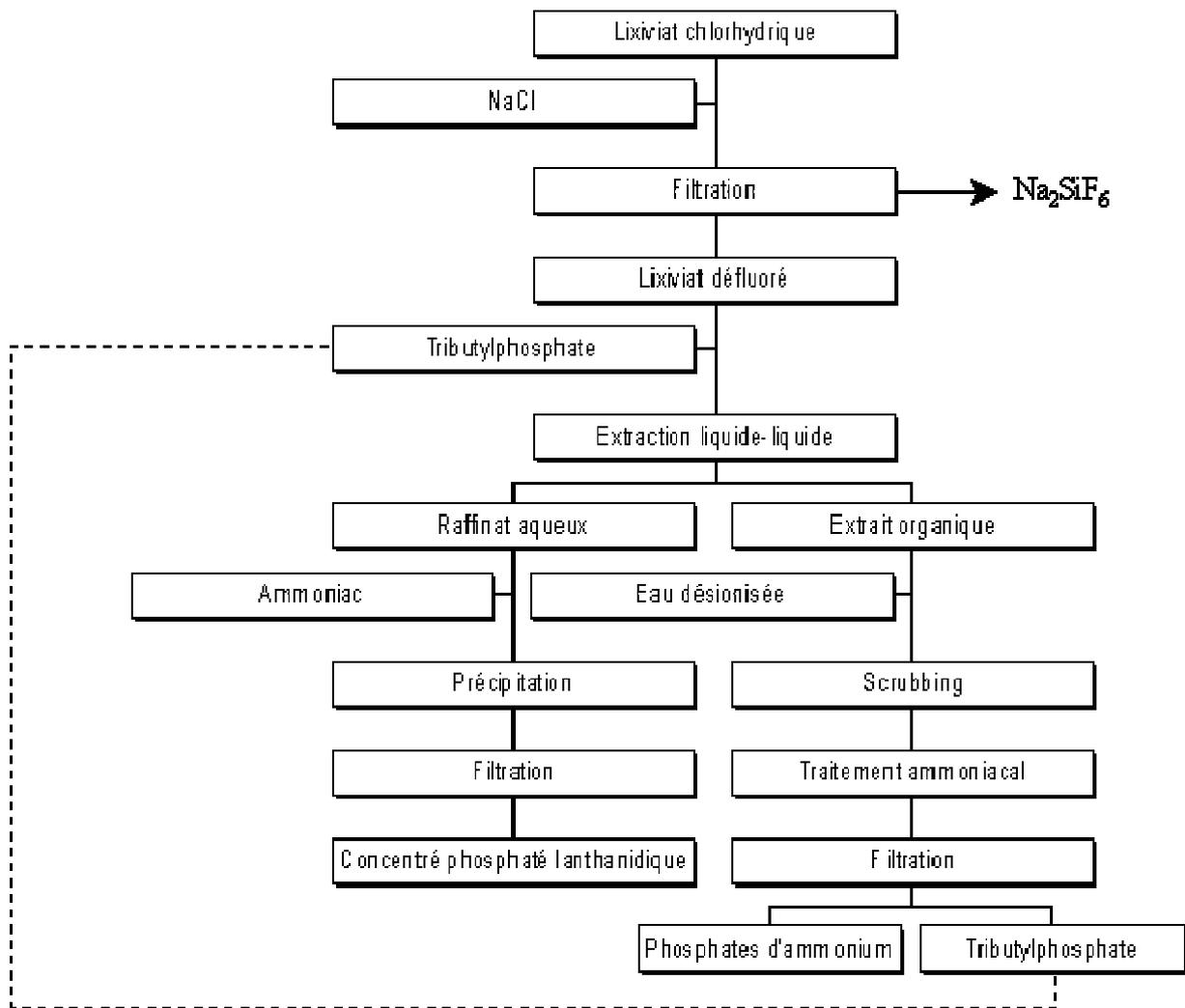


Figure V-28 - Méthodologie employée pour le traitement du lixiviat chlorhydrique, issu de l'attaque acide du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil)

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au Brésil, la croissance de la production agro-alimentaire s'appuie sur l'avancée de ses frontières et l'augmentation de la productivité. Dans les deux cas, les engrais jouent un rôle éminemment important. Attendu l'actuelle tendance d'implantation des nouveaux complexes minéro-industriels à proximité des aires minières et des grands centres de consommation, l'intériorisation des complexes industriels paraît fondamentale.

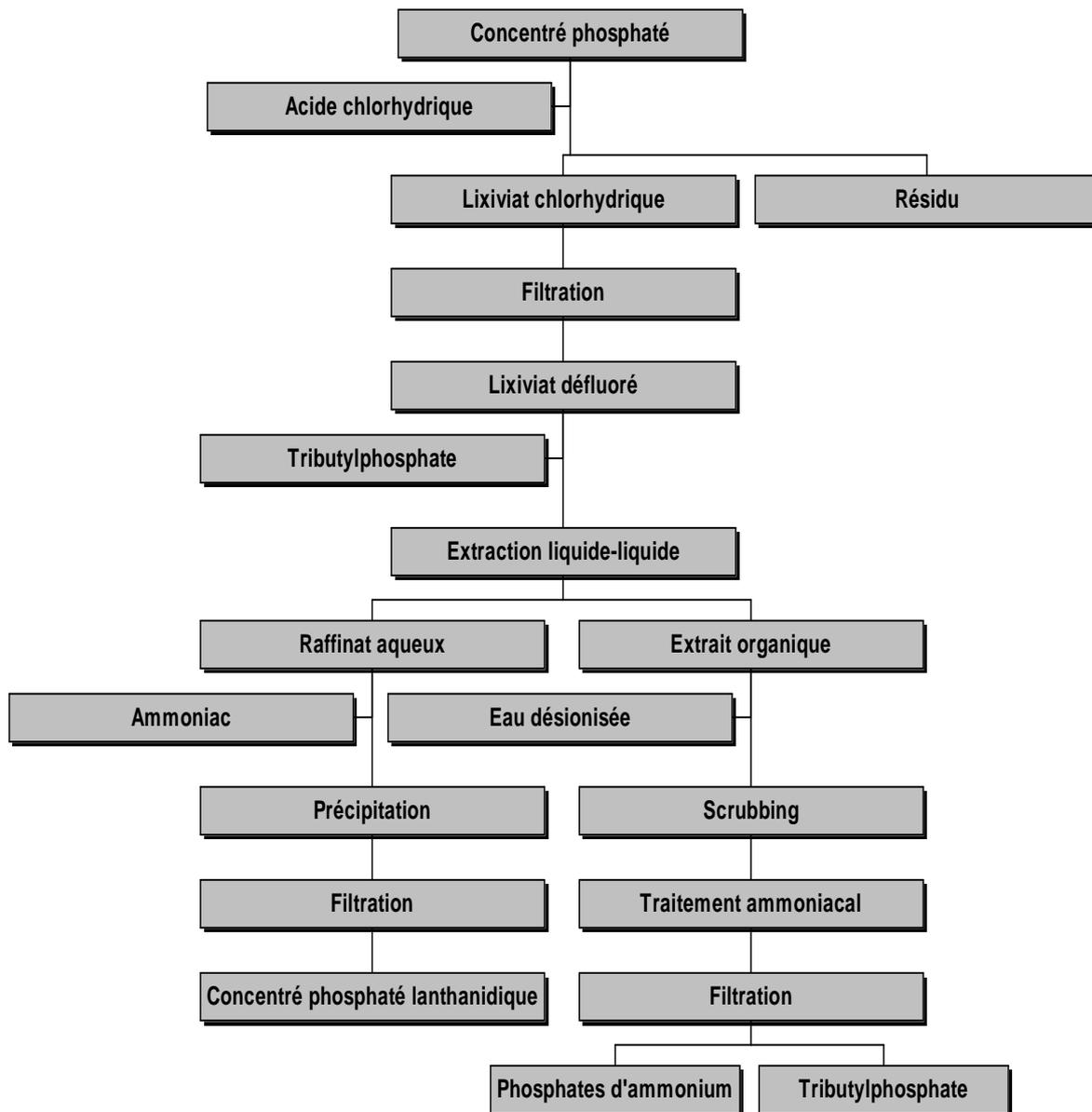
La voie sulfurique pour la production d'acide phosphorique (la seule, à ce jour, suivie dans ce pays) présente, comme nous l'avons déjà fait remarquer, de nombreux inconvénients : formation de grands volumes de rejets (5 tonnes de phosphogypse par tonne de P_2O_5 produite), nuisances écologiques liées au stockage du phosphogypse, non récupération de sous-produits de haute valeur commerciale tels les terres rares, existence de fortes restrictions environnementales tant en terme de qualité des produits que des énormes volumes de rejets générés. Cette technologie de traitement de la roche phosphatée peut être considérablement modifiée de manière à s'affranchir de la majeure partie des problèmes environnementaux (essentiellement liés à la formation de phosphogypse) en utilisant l'acide chlorhydrique en tant qu'agent lixiviant. HCl, même s'il est d'un coût (4 fois plus cher) et d'un maniement relativement plus difficile que l'acide sulfurique, présente l'avantage non seulement de solubiliser le P_2O_5 contenu dans la roche mais également les lanthanides et l'uranium éventuellement présents (Habashi et Awadalla [1988]).

Nous avons travaillé essentiellement sur le concentré phosphaté d'Angico dos Dias, des essais en parallèle ayant également été menés sur un concentré phosphaté marocain d'origine sédimentaire. Angico dos Dias, situé à la frontière des états de Bahia et de Piauí, est un gisement, dont le concentré apatitique (issu du traitement du minerai phosphaté) présente une minéralogie peu diversifiée avec de la fluorapatite (riche en Sr) et du quartz représentant à eux deux plus de 90% de sa masse totale.

Les différentes expériences menées en laboratoire sur ce concentré phosphaté d'origine ignée nous ont permis de définir le procédé de traitement chlorhydrique d'une roche phosphatée suivant :

1. acidification du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par HCl 20% durant deux heures à température ambiante (rapport solide /liquide de 40%, vitesse d'agitation de 200rpm). Dans ces conditions, les taux de solubilisation de CaO et de P_2O_5 sont supérieurs à 95% (autour de 80% pour les oxydes lanthanidiques) ;
2. précipitation, à température ambiante, de Na_2SiF_6 après addition au lixiviat d'un sel de sodium NaCl. Le précipité obtenu montre que plus de 80% des fluorures, initialement présents à l'intérieur de la roche phosphatée, peuvent être récupérés sous forme de fluorosilicate de sodium ;
3. extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique par le tributylphosphate. La phase organique est d'abord "scrubée" avec un minimum d'eau désionisée afin d'éliminer tout ion chlorure co-extrait puis traitée par de l'ammoniaque afin de récupérer d'une part la totalité des teneurs en phosphates de la roche phosphatée sous forme de phosphates d'ammonium et d'autre part de régénérer le tributylphosphate pour recyclage ;
4. la phase aqueuse est traitée par de l'ammoniaque pour précipiter les terres rares sous la forme d'un concentré phosphaté.

La technologie employée ne laisse pratiquement pas de place à la formation de résidus solides ou liquides.



Traitement chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil) pour la production d'acide phosphorique et la récupération des terres rares

Cette méthode proposée présente de nombreux avantages :

- réduction substantielle des impacts environnementaux ;
- élimination des composés fluorés (amélioration de la qualité de l'engrais) et production de fluorosilicate de sodium, matière première nécessaire à la production de cryolithe artificielle ;
- utilisation des excédents en acide chlorhydrique de l'industrie brésilienne ;
- production de phosphates d'ammonium, pouvant être directement utilisés en tant qu'engrais ;
- récupération des terres rares sans interférer sur le circuit normal de production des engrais ;
- génération d'un minimum de rejets.

En prolongement de ce travail, nous pourrions envisager de porter cette étude à l'échelle pilote et d'évaluer la viabilité économique du procédé mis oeuvre. Une première approche avait été effectuée dans ce sens. En fonction des résultats obtenus, nous avons estimé le surcoût de la voie chlorhydrique comparativement à la voie sulfurique à 25%. Pour le Brésil, qui ne dispose pas de dépôts économiques de soufre mais possède des excédents en acide chlorhydrique, la voie chlorhydrique nous semble la plus intéressante.

Références bibliographiques

ABIQUIM [1994] - Anuário da Indústria Química Brasileira. *São Paulo*.

ABIQUIM [1994] - Guia da Indústria Química Brasileira. *São Paulo*.

ADLER H.H. [1977] - Geochemical factors contributing to uranium concentration in alkali igneous rocks. *IAEA, TC 25/4, Viena*.

ALBUQUERQUE G. [1996] - A produção de fosfatos no Brasil : uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas. *Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 130p., Série Estudos e Documentos, 31*.

ALCOVER NETO A. [1999] - Caracterização mineralógica e tecnológica do minério fosfático de Angico dos Dias (BA/PI). *CETEM, Setembro 1999*.

ALCOVER NETO A., NEUMANN R. [1999] - Caracterização mineralógica do concentrado apatítico do minério fosfático de Angico dos Dias/Caracol (BA/PI). *CETEM, Novembro 1999*.

ALCOVER NETO A., NEUMANN R. [1997] - Caracterização do concentrado fosfático de Catalão I (Goiasfértil). *Rel. Técn., CETEM*.

ALTSCHULER Z.S., BERMAN S., CUTTITTA F. [1967] - Rare earth in phosphorites. Geochemistry and potential recovery. *Geological Survey Research, pp. 1-9*.

AMES L.L., XAI D. [1978] - Radionucleide Interactions with soil and rock media. Processes influencing radionucleide mobility and retention, element chemistry and geochemistry, conclusions and evaluations. *Vol.1, Report n°EPA520/678/007-A. U.S. Environmental Protection Agency*.

ARMAN A., SEALS R.K. [1990] - A preliminary assessment of utilization alternatives for phosphogypsum. *Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum, Orlando, FL. FIPR Pub. n°01-060-083, vol.2, pp. 562-575*.

BANIEL A., BLUMBERG R., ALON A., EL ROY M., GONIADSKI D. [1962] - The I.M.I. phosphoric acid process. *Chemical Engineering Progress, vol.58, 11, pp. 100-04*.

BARR J.A. [1971] - Phosphate rock. *Industrial Mineral and rocks, pp. 649-68*.

BECKER P. [1989] - Phosphates and phosphoric acid : raw materials, technology and economics of the wet process. *Fertilizer Science Technology Ser., 2nd edition, vol.6, Marcel Dekker Inc., New York, 752 p.*

BENEDETTO J. [1979] - Estudos preliminares de abertura química e separação física em amostras de processamento semi-industrial da METAGO. *Rel. Interno, NUCLEBRAS/Super. Eng. Mineral/Departamento de Engenharia de Processos, Rio de Janeiro*.

BERISH C.W. [1994] - Potential environmental hazard of phosphogypsum storage in central Florida. *Proc. Of the Third Intern. Symp. On Phosphogypsum, Orlando, F.L. FIPR Pub. n°01-060-083, vol.2, pp. 1-29*.

BLAZY P. [1970] - La valorisation des minerais. *Manuel de Minéralurgie, Presses Universitaires de France, Paris.*

BLISKOVSKIY V.Z., MINEYEV D.A., KHOLODOV V.N. [1969] - Accessory lanthanides in phosphorites. Geochemistry and crystal chemistry of rare earth elements. *Geokhimiya, 11*, pp. 1348-61.

BLUMBERG R. [1971] - Industrial extraction of phosphoric acid. *Solvent Extraction Revs, 1(1)*, pp. 96-104.

BORN H., KAHN H. [1990] - Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimentos fosfáticos. *Encontro Nacional de rocha fosfática, São Paulo, IBRAFOS*, pp. 213-33.

BOURGIER V. [2003] - Identification et évaluation des potentialités du phosphogypse pour une utilisation industrielle. *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, rapport interne.*

BRAGA J.R.K., BORN H. [1988] - Características geológicas e mineralógicas da mineralização apatítica de Araxá. *Congresso bras. de geologia, 35, Belém, S.B.G., 1*, pp. 219-26.

CARMICHAEL J.B. [1988] - Worldwide production and utilization of phosphogypsum. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Phosphogypsum, Miami, F.L., FIPR Pub. n°01-037-055, 1*, pp. 105-16.

CLARK A.M. [1984] - Mineralogy of the rare earth elements. *P. Henderson, ed., Rare earth elements geochemistry, 510 p., Amsterdam : Elsevier*, pp. 329-43.

DAMASCENO E.C. [1988] - Recursos minerais de fosfato no Brasil. *Encontro Nacional de rocha fosfática, 4, 1988, Brasilia : IBRAFOS*, pp. 76-83.

DAVISTER A., PEETERBROECK M. [1982] - The Prayon process for wet acid purification. *Société de Prayon, Liège, Belgique, Mars 1982.*

DE FELIPPE Jr. G. [1990] - Panorama da rocha fosfática e ácido fosfórico. *Encontro Nacional de rocha fosfática, 5, São Paulo, IBRAFOS.*

DNPM [1996] - Sumário Mineral.

DUTRA C.V., FORMOSO M.L.L. [1995] - Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. *Geochimica Brasiliensis, 9 (2)*, pp. 185-99.

EDGAR E.L. [1993] - Periodic table of elements.

EDMONSON N. [1995] - Phosphate trade patterns in the new world order. *Mining Engineering*, pp. 1129-35.

FOUCAULT A., RAOULT F. [1997] - Dictionnaire de géologie. 4^{ème} édition, éditions Masson.

FERGUSON F. [1988] - Phosphogypsum : an overview. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Phosphogypsum, Miami, F.L., FIPR Pub., vol.1, pp. 117-30.*

FITOUSSI R., HELGORSKY J. [1982] - Purification de l'acide phosphorique. *Société Rhône Poulenc Recherches.*

FLEISCHER M. [1987] - Glossary of mineral species. *Tucson : Mineralogical Record.*

GORECKA H., GORECKI H. [1984] - Determination of uranium in phosphogypsum. *Talanta, 31, pp. 1115-17.*

HABASHI F. [1994] - Trends in fertilizer technology and its impact on the environment. *Materials and Society, 9 (3), pp. 393-409.*

HABASHI F. [1994] - Phosphate fertilizer Industry. *Processing Technology. Industrial Minerals, pp. 65-9.*

HABASHI F. [1995] - A new approach to the processing of phosphate rock. *Tema, 2 (3-4), CETEM.*

HABASHI F. [1985] - The recovery of lanthanides from phosphate rock. *Journal Chem. Tech. Biotechnol., 35A, pp. 5-14.*

HABASHI F., AWADALLA F.T. [1986] - The recovery of uranium during the purification of phosphoric acid by organic solvents. *Separation Science and technology, 21(4), pp. 327-37.*

HABASHI F., AWADALLA F.T. [1988] - In situ and dump leaching of phosphate rock. *Ind. & Eng. Chem. Res., 27 (11), pp. 2165-69.*

HABASHI F., AWADALLA F.T. [1986] - Determination of uranium and radium in phosphate rock and technical phosphoric acid. *Fresenius Z Anal Chem., 324, pp. 33-36.*

HABASHI F., AWADALLA F.T. [1983] - The removal of fluorine from wet process phosphoric acid. *Separation Science and Technology, 18(5), pp.485-491.*

HABASHI F., AWADALLA F.T. [1985] - The removal of radium during the production of nitrophosphate fertilizer. *Radiochimica Acta, 38, pp. 207-210.*

HABASHI F., AWADALLA F.T. [1989] - Recovery of uranium and lanthanides from $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - CaCl_2 - H_2O systems. *Ind. & Eng. Chem. Res., 28, pp. 1101-03.*

HABASHI F., AWADALLA F.T., ZAILAF M. [1986] - The recovery of uranium and the lanthanides from phosphate rock. *Journal Chem. Tech. Biotechnol., 36, pp.259-67.*

HABASHI F., AWADALLA F.T., ZAILAF M. [1986] - Determination of the total lanthanides in phosphate rock. *Fresenius Z Anal Chem., 325, pp.478-79.*

HABASHI F., AWADALLA F.T., XIN-BAO Y. [1986] - The hydrochloric acid route for phosphate rock. *Journal Chem. Techn. Biotechnol., 38, pp. 115-126.*

HABASHI F., AWADALLA F.T., NAITO K. [1983] - Crystallisation of impurities from black phosphoric acid at high temperatures. *Journal Chem. Techn. Biotechnol.*, **33A**, pp. 261-65.

HAWKER T.G. [1965] - Magnetic technics for mineral processing. *Mining Magazine*.

HEINRICH E.W. [1980] - The geology of carbonatites. *Robert Krieger Publ. Comp. Inc., New York*.

HIGNETT T.P. [1985] - Fertilizer Manual. *Intern. Fertilizer Development Center, Muscle Shoals*.

HOGAR D.D. [1989] - Pyrochlore, apatite and amphibole : distinctive minerals in carbonatite. *K. Bell ed., Carbonatites genesis and evolution*, pp. 105-48.

IMBERNON R.A.L. [1993] - Evolução geoquímica e mineralogical dos produtos da alteração intempérica sobre as rochas do complexo de CatalãoI (Goiás). *Dissertação de Mestrado, USP-IG*.

INGHAM J. [1967] - Solvent Extraction in Israël. *Chemistry and Industry*, **4**, pp. 1863-67.

IONESCU E., TOMESCU E., RĂCHITA R. [1981] - Contribution à la récupération des lanthanides des phosphates naturels. *Institut de recherches chimiques ICECHIM, rapport interne, Bucarest, Roumanie, 14 p.*

JAROSINSKI A., KOWALCZYK J., MAZANEK C. [1993] - Development of the Polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earths. *Journal of alloys and compounds*, **200**, pp. 147-50.

KAANKANPÄÄ T., NIELSEN M. [1996] - Future Development of fertilization. *Kemira Danmark, Danmark*.

KAHN H. [1988] - Caracterização mineralógica e tecnológica da jazida de fosfato do maciço alcalino de Anitápolis. *S.C., São Paulo, 219 p., Dissertação de Mestrado, Instituto Geoc. Univer. São Paulo*.

KAHN H. [1990] - Caracterização tecnológica do minério residual de fosfato de Angico dos Dias. *BA/PI, Encontro Nacional de tratamento de minérios e hidrometalurgia*, **14**, Salvador, *ABM, vol.1*, pp. 196-211.

KIJKOWSKA R. [1977] - Studies on the separation of rare earth elements from phosphoric acid. *1st International Congress on Phosphorus Compounds, Rabat, Marocco*.

KIJKOWSKA R. [1982] - Recovery of lanthanides from phosphoric acid based on Kola apatite. *Przem. Chem.*, **48**, pp. 769-78.

KOSYNKIN V.D., MOISEEV S.D., PETERSON C.H., NIKIPELOV B.V. [1993] - Rare earths industry of today in the Commonwealth of Independent States. *Journal of alloys and compounds*, **192**, pp. 118-20.

KULAIF Y. [1997] - A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. *Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP.*

LAHMADI K., BEN ATTIA A. [1996] - Etude du rapport F/SiO₂ en vue de minimiser l'émission du fluor. *Compagnie des Phosphates de Gafsa, Tunisie.*

LAPIDO LOUREIRO F.E. [1996] - A indústria de fosfatos no Brasil : rumos alternativos. *Tema, CETEM, Setembro 1996.*

LAPIDO LOUREIRO F.E. [1997] - A indústria de fosfatos no Brasil : rumos alternativos para o aproveitamento de subprodutos e a redução de impactos ambientais. *Tema, CETEM.*

LAPIDO LOUREIRO F.E. [1980] - Urânio associado a rochas fosfáticas. *NUCLEBRAS, Rel. Interno, Rio de Janeiro.*

LAPIDO LOUREIRO F.E. [1994] - Terras raras no Brasil : depósitos, recursos identificados, reservas. *Série Estudos e Documentos, 21, 189 p., CETEM/CNPq, Rio de Janeiro.*

LAPIDO LOUREIRO F.E., NEUMANN R. [1993] - Terras raras no Brasil : revisão dos conceitos de minérios, depósitos e reservas associados a complexos carbonatíticos (mineralogia, geoquímica, metalogenia). *4º Congresso Brasileiro de Geoquímica, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro.*

LAPIDO LOUREIRO F.E., CONTE M.S., CARAGEORGOS T. [1997] - Estudo de rotas alternativas para o beneficiamento de fosfatos brasileiros. *Anais da V jornada interna do CETEM, pp. 201-09.*

LENHARO S.L.H. [1994] - Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfatos. *USP, Dissertação de Mestrado, 131 p..*

LIETO J. [1998] - Le génie chimique à l'usage des chimistes.

LIU Y., COMODI P. [1993] - Some aspects of the crystal chemistry of apatites. *Mineralogical Magazine, 57, pp.709-19, December 1993.*

MACHADO I.F. [1989] - Recursos minerais. Política e sociedade. *Pró-Minério, Secr. Ciênc., Tecnol. e Desenv. Econ., Edit. Edgard Blücher Ltda, 410 p..*

MAESTRO P. [1992] - Les terres rares : des propriétés aux applications industrielles.

MALAVOLTA E. [1980] - Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas. *Seminário Nacional sobre Política de fertilizantes.*

MARCIANO NETO A., RODRIGUES A.J., ARAUJO A.C. [1990] - Caracterização tecnológica do fosfato de Patos de Minas. *Simp. EPUSP de Caract. Tecn. na Eng. E Ind. Mineral, 1, São Paulo, EPUSP, pp. 281-91.*

MARIANO A.N. [1989] - Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. K. Bell ed. "Carbonatites Genesis and Evolution".

MARQUES DE SOUSA K.G., LAPIDO LOUREIRO F.L., EMERY TRINDADE R. [2000] - Rota alternativa para a produção de ácido ortofosfórico a partir do concentrado apatítico de Angico dos Dias. *BA/PI*.

MENZEL R.G. [1992] - Uranium, radium and thorium content in phosphate rocks and their possible radiation hazard. *Journal Agr. Food Chem.*, **16**, pp. 231-35.

MOISSET J. [1990] - Complete removal of radium from phosphogypsum. Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum, Orlando, F.L., FIPR Pub. n°01-060-083, vol.1, pp. 181-96.

NARASARAJU T.S.B. [1971] - pH dependance of solubilities and solid solutions of hydroxylapatite and fluorapatite. *Indian Journal Chem.*, pp. 308-09.

NORRIS E.M. [1969] - Western Phosphates. *Waggaman (Ed.), Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers. Am. Chem. Soc. Monogr. Ser. Hafner Pub. Co., New York, pp. 84-99.*

NOTHOLT A.J.G. [1979] - The economic geology and development of igneous phosphate deposits in Europe and USSR. *Economic Geology*, **74**, pp. 339-50.

PALASVIRTA O.E. [1959] - Trans. Americ. Inst. Min. Eng.. *Mining Engineering*, **II**, **214**, pp. 1244-48.

PALMER J.W., GAYNOR J.C. [1984] - Phosphohemihydrate process for purification of gypsum. *US Patent, n°4, 424, 196 p.*

PAULO ABIB ENGENHARIA S/A [1988] - Avaliação de reservas e otimização de malha complementar. Relatório interno - CBMM.

PEREIRA F., BILAL E., LAPIDO F., GRUFFAT J.J., MOUTTE J. [2001] - Production d'acide phosphorique sans nuisances écologiques (Brésil). *Tecbahia, Revista Baiana de Tecnologia*, Vol.16, pp.71-72.

PEREIRA F., BILAL E., LAPIDO F., GRUFFAT J.J., MOUTTE J. [2001] - Dissolution of apatite ore from Angico dos Dias Carbonatite Complex (Brazil) and recovery of rare earth elements. *Journal of African Earth Sciences*, Vol.32, **1**, pp.28-29.

PEREIRA V.P. [1995] - L'altération dans le massif alcalino-carbonatitique de Catalão (Brésil). Evolution minéralogique. *Thèse de doctorat, Porto Alegre, 279 p., UFRGS/Université de Poitiers.*

RAPPEL E., LOIOLA E. [1993] - Estudo da competitividade da indústria brasileira : competitividade da indústria de fertilizantes. *Campinas, MCT, FINEP, 75 p.*

ROESSLER C.E., SMITH W.E., PRINCE R.J. [1979] - Uranium and radium-226 in Florida phosphate materials. *Health Phys.*, **37**, pp.269-77.

RONSBØ J.G. [1989] - Coupled substitutions involving REE, Na and Si in apatites in alkaline rocks from Illmaussaq. South Greenland and petrological implications. *American Mineralogist*, **74**, pp. 896-901.

RUTHERFORD P.M., DUDAS M.J., SAMEK R.A. [1994] - Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of Total Environment*, **149**, pp.1-38.

SILVA A.B., LIBERAL G.S., ISSA FILHO A., RODRIGUES C.S., RIFFEL B.F. [1987] - Depósito de fosfato em carbonatito do Pré-Cambriano Angico dos Dias, BA. *Soc.Bras. Geol., Nucleo da Bahia, Salvador*, 15p. (inédito).

SKOROVAROV J.I., KOSYNKIN V.D., MOISEEV S.D., RURA N.N. [1992] - Recovery of rare earth elements from phosphorites in the USSR. *Journal of alloys and Compounds*, **180**, pp. 71-76.

SLACK A.V. [1968] - Phosphoric Acid. *Marcel Dekker, Inc., New York*.

SLANSKY M. [1980] - Géologie des phosphates sédimentaires. *Mémoire du BRGM, n°114, Orléans*.

STORCK A. [1992] - Introduction au génie des procédés de séparation. *ENSIC – INPL*.

VILLAS BOAS R.C. [1981] - Perspectivas tecnológicas no aproveitamento do fosfogesso. *II Encontro Nacional de Rocha Fosfática, IBRAFOS*, pp. 123-39.

WAGGAMAN W.H. [1969] - Phosphoric acid and phosphatic fertilizers. *Hafner Publishing Company, New York & London*.

WALTER A.V. [1991] - Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquiá (Brésil). *Comportement des terres rares dans les minéraux phosphatés. Thèse de doctorat, Marseille, Université d'Aix-Marseille III*.

WAMSER T. [1972] - Recovery of fluorine, uranium and rare earth metal values from phosphoric acid by-product raffinate. *United States Patent 3937783*, **19**.

WAMSER T. [1975] - Recovery of uranium from HCl digested phosphate rock solution. *United States Patent 3880980*, **19**.

WITKAMP G.J., VAN ROSMALEN G.M. [1988] - Recrystallisation of calcium sulfate modifications in phosphoric acid. *Proceedings of the 2nd Inter. Symp. On Phosphogypsum, Miami, F.I., FIPR Publ. n°01-037-055, vol.1, pp.377-405*.

YARNELL J.J. [1981] - Wet process phosphoric acid production. *F.T. Nielsen (ed.) Manual of Fertilizer Processing. Fert. Sci. Tecn. Ser., vol.5, Marcel Dekker, New York*, pp. 147-58.

ZENAIDI B., KARRAY E.P. [1981] - Le secteur des phosphates et des engrais phosphatés : structure et perspectives d'avenir. *Industrie Minérale*.

Liste des figures

- Figure I-1** - Répartition des phosphates industriels.
- Figure I-2** - Recristallisation des phosphates.
- Figure II-1** - Voie thermique pour la production d'acide phosphorique (Habashi [1985]).
- Figure II-2** - Schéma conceptuel simplifié de la voie sulfurique (Habashi [1985]).
- Figure II-3** - Diagramme de Nordengren (Lieto [1998]).
- Figure II-4** - Schéma de principe du procédé dihydrate (source : Becker [1989]).
- Figure II-5** - Bilan matière d'une unité de production d'acide phosphorique (capacité de production : 1000t de P_2O_5 par jour) selon le procédé dihydrate - matière première : P_2O_5 (28.8%), SO_3 (3.8%), CaO (49.7%), SiO_2 (3.3%), CO_2 (6.5%), F (3.6%), Al_2O_3 (0.6%), Fe_2O_3 (0.5%), MgO (0.6%), Na_2O (1%) (source : Becker [1989]).
- Figure II-6** - Schéma de principe du procédé hémihydrate (source : Becker (1989)).
- Figures II-7, II-8 et II-9** - Schémas de principe des procédés de recristallisation HDH, DH/HH et HRC (source : Becker [1989]).
- Figure II-10** - Photographie MEB d'agglomérats polycristallins d'un phosphogypse (Bourgier [2003]).
- Figures II-11 et II-12** - Voie sulfurique pour la production d'engrais phosphatés (Habashi [1985]).
- Figure II-13** - Schéma conceptuel simplifié de la voie chlorhydrique (Habashi [1985]).
- Figure II-14** - Schéma conceptuel simplifié de la voie nitrique (Habashi [1985]).
- Figure II-15** - Procédé Norsk Hydro de production d'engrais phosphatés suivant la voie nitrique (Habashi [1985]).
- Figure II-16** - Enlèvement de la surcharge par des moyens mécaniques dans une mine au Togo (source : Compagnie Togolaise des Phosphates).
- Figure II-17** - Photographie d'une exploitation minière souterraine en Tunisie (source : Compagnie des Phosphates de Gafsa, Tunisie).
- Figures II-18 et II-19** - Taux de récupération de P_2O_5 en fonction de la concentration en acide (Habashi et Awadalla [1988]).
- Figure II-20** - Schéma simplifié du traitement chlorhydrique ou nitrique (acides dilués) de roches phosphatées (Habashi [1994] et [1995]).
- Figure II-21** - Récupération de l'U, du Sc et des REE dans l'industrie des engrais en ex-URSS (Skorovarov et al [1992]).
- Figure II-22** - Traitement nitrique de concentrés phosphatés pour la récupération des terres rares (Skorovarov et al [1992]).
- Figure II-23** - Production d'engrais avec récupération d'uranium et de lanthanides à partir de roches phosphatées (Habashi et al [1986]).
- Figure II-24** - Extraction des oxydes de calcium et de terres rares d'une solution nitratophosphatée par le tributylphosphate (Habashi et al [1986]).
- Figure II-25** - Extraction des lanthanides de la phase organique par HNO_3 0.05M (Habashi et al [1986]).
- Figure II-26** - Chaîne de désintégration de l'U-238 (source : Rutherford [1994]).
- Figure II-27** - Série de désintégration du Th-232 (source : Rutherford [1994]).
- Figure II-28** - Extraction de l'uranium d'une solution chlorophosphatée pour divers rapports phase organique/phase aqueuse (Habashi [1987]).
- Figure II-29** - Elimination du radium d'une solution nitratophosphatée par coprécipitation avec $BaSO_4$ (Habashi [1985]).
- Figure II-30** - Nuisances écologiques liées au stockage du phosphogypse (Rutherford [1994]).

Figure II-31 - Méthodologie suivie pour la purification de phosphogypses dans la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993]).

Figure II-32 - Purification du phosphogypse résultant de la production d'acide phosphorique à partir du minerai phosphaté de la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993]).

Figure III-1 - Localisation du complexe d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil) à la frontière des états de Bahia et de Píauí.

Figure III-2 - Carte géologique du complexe d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-3 - Méthodologie appliquée pour la caractérisation minéralogique et technologique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-4 - Schéma d'un séparateur à aimant permanent "terres rares".

Figure III-5 - Caractéristique générale du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-6 - Caractéristique générale du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-7 - Grain aggloméré mixte à matrice de kaolinite, de crandallite et d'oxydes/hydroxydes de fer ; inclusions d'apatite et de monazite.

Figure III-8 - Grain aggloméré mixte à matrice de kaolinite, de crandallite et d'oxydes/hydroxydes de fer ; inclusions d'oxydes de Mn et de Ba.

Figure III-9 - Inclusion de monazite dans un cristal d'apatite du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-10 - Distribution des intersections linéaires (conditionnelle par taille) à partir de l'analyse d'images.

Figure III-11 - Distribution de surface (conditionnelle par taille) à partir de l'analyse d'images.

Figure III-12 - Spectre de libération en masse de l'apatite après correction (conditionnelle par taille) à partir de l'analyse d'images.

Figure III-13 - Spectre de libération naturelle en masse, bivariée taille/teneur de l'apatite.

Figure III-14 - récupération de l'apatite (exprimée en pourcentage) en fonction de sa teneur dans le concentré supposant une séparation idéale.

Figure III-15 - Perte de masse (exprimée en pourcentage) en fonction de la teneur en apatite du concentré dans l'hypothèse d'une séparation idéale.

Figure III-16 - Perte de masse (exprimée en pourcentage) en fonction de la récupération globale de l'apatite (exprimée en pourcentage) dans le concentré supposant une séparation idéale.

Figure III-17 - Spectre naturel de libération en masse et bivariée de l'apatite après coupe granulométrique à 150 mailles.

Figure III-18 - Spectre naturel de libération en masse et bivariée de l'apatite après coupe granulométrique à 270 mailles.

Figure III-19 - Récupération de l'apatite en fonction de sa teneur dans le concentré, après coupe granulométrique à 150 mailles, dans le cas d'une séparation idéale.

Figure III-20 - Récupération de l'apatite en fonction de sa teneur dans le concentré, après coupe granulométrique à 270 mailles, dans le cas d'une séparation idéale.

Figure III-21 - Perte de masse en fonction de la teneur en apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 150 mailles, dans le cas d'une séparation idéale.

Figure III-22 - Perte de masse en fonction de la teneur en apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 270 mailles, dans le cas d'une séparation idéale.

Figure III-23 - Perte de masse en fonction de la récupération globale de l'apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 150 mailles, dans le cas d'une séparation idéale.

Figure III-24 - Perte de masse en fonction de la récupération globale de l'apatite dans le concentré, après coupe granulométrique à 270 mailles, dans le cas d'une séparation idéale.

Figure III-25 - Teneurs en P_2O_5 , Fe_2O_3 et Al_2O_3 dans le concentré non magnétique.

Figure III-26 - Distribution de P_2O_5 , Fe_2O_3 et Al_2O_3 en fonction du champ magnétique (fraction -1.19+0.074mm).

Figure III-27 - Schéma conceptuel du processus du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-28 - Méthodologie appliquée pour la caractérisation minéralogique et technologique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-29 - Distribution granulométrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Figure III-30 - Spectres de rayons X d'échantillons du concentré apatitique d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil), fraction totale et -37 μ m.

Figure III-31 - Vision générale de la section polie des particules (de densité inférieure à 2.89) d'un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias/Caracol (1 - apatite, 2 - apatite, 3 - feldspath, 4 - particules de composition mixte : kaolinite, oxydes/hydroxydes de fer, gorceixite).

Figure III-32 - Image des principales particules (de densité inférieure à 2.89) d'un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias (1 - apatite, 2 - apatite, 3 - feldspath, 4 - particules de composition mixte : kaolinite, oxydes/hydroxydes de fer, gorceixite).

Figure III-33 - Particule formée par des cristaux de feldspaths divers et de mica (1 - feldspath potassique avec Ba et Na, 2 (parties les plus claires) - albite calcique, 2 (parties les plus sombres) et 3 - mica avec Mg, Al, K, Fe et un peu de Ti).

Figure III-34 - Particules de feldspaths sodiques (partie sombre) et potassiques (partie claire) d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-35 - Particules de feldspaths sodiques (partie sombre) et calciques (partie claire) avec de probables inclusions de titanite d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-36 - Particules d'albite (partie sombre) avec des inclusions de silicates d'Al, de Ca et de Fe d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias.

Figure III-37 - Cristaux de mica et de silicates de Mg, de Ca et de Fe avec un peu d'Al inclus dans le quartz dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-38 - Cristal de quartz riche en inclusions d'oxydes/hydroxydes de fer dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-39 - Cristal de quartz avec inclusion d'oxydes/hydroxydes de fer dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d > 2.89$).

Figure III-40 - Cristal de quartz avec des inclusions de baryte (gris clair/blanc) et résidus de plasma de composition ferrugineuse et kaolinitique dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-41 - Cristal de quartz avec inclusion de monazite (1) et de zircon (2) dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-42 - Cristal de quartz avec des inclusions de gorceixite et de monazite (gris clair/blanc) dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias.

Figure III-43 - Cristal d'apatite (1) bordé par de la gorceixite (2) et des phosphates d'aluminium (3) et inclusions de monazite dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-44 - Matériel phosphaté. Parties sombres : phosphates d'aluminium, parties claires : phosphate du type gorceixite associé à de l'apatite, monazite : teinte gris clair/blanc au bord de la particule dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-45 - Cristal d'apatite et compositions mixtes de phosphates d'aluminium, Al, Ba, Sr et Ca dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-46 – Associations de plasmas de composition kaolinitique, ferrugineuse et gorceixitique avec des cristaux de phosphates d'aluminium dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-47 - Détail des cristaux de phosphates d'aluminium de la figure III-47 dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-48 - Variation de plasmas de composition kaolinitique, gorceixitique et ferrugineuse (1, 2 et 3) bordés par des cristaux de phosphates d'aluminium dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($d < 2.89$).

Figure III-49 - Vision générale de la section polie des particules de densité intermédiaire (comprise entre 2.89 et 3.3) d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (les tons de gris prédominants représentent l'apatite).

Figure III-50 - Détail de la figure précédente.

Figure III-51 - Cristaux d'apatite avec des microinclusions de monazite dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($2.89 < d < 3.3$).

Figure III-52 - Cristaux d'apatite avec des microinclusions de monazite dans un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias ($2.89 < d < 3.3$).

Figure III-53 - Cristaux d'apatite avec des inclusions d'oxydes/hydroxydes de fer (1) bordés par un plasma de composition ferrugineuse, kaolinitique et gorceixitique avec des inclusions de monazite dans un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias ($2.89 < d < 3.3$).

Figure III-54 - Vision générale de la section polie des particules de densité supérieure à 3.3 d'un échantillon du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (1 - baddeleyite, 2 - zircon, 3 - baddeleyite bordée par Zr, 4 - apatite, 5 - apatite avec monazite, 6 - particules d'apatite et de zircon associées à des plasmas de composition ferrugineuse, kaolinitique et gorceixitique).

Figure III-55 - Détail des cristaux typiques d'un échantillon du concentré apatitique d'Angico dos Dias de densité supérieure à 3.3 (1 - apatite avec monazite, 2 - baddeleyite bordée par Zr).

Figure III-56 - Cristal d'apatite (1) associé à des oxydes de Mn et de Ba (2) et inclusion de monazite (3).

Figure IV-1 - Méthodologie appliquée pour la lixiviation chlorhydrique à température ambiante.

Figure IV-2 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (table de secousse, analyses de fluorescence X).

Figure IV-3 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 et des oxydes lanthanidiques en fonction de la concentration en agent lixiviant pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses de fluorescence X).

Figure IV-4 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 et de $(REE)_2O_3$ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses de fluorescence X).

Figure IV-5 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 et de $(REE)_2O_3$ dans les conditions de la stoechiométrie (analyses de fluorescence X).

Figure IV-6 - Vision générale de la section non polie d'un résidu de lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (rapport solide/liquide de 40%, HCl 5%) – fluorapatite en teinte gris foncé, sel double $CaClH_2PO_4 \cdot H_2O$ en gris clair.

Figure IV-7 - Cristal d'apatite avec des inclusions de monazite (petits points blancs) – présence de phosphates aluminés (quantités stoechiométriques, HCl 10%).

Figure IV-8 - Vision générale de la section polie des particules d'un résidu de lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (rapport solide/liquide de 12.5%, HCl 20%).

Figure IV-9 - Vision plus détaillée de la figure précédente – cristal de quartz bordé de sel double $\text{CaCl}_2\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (rapport solide/liquide de 12.5%, HCl 20%).

Figure IV-10 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (agitation mécanique, analyses de fluorescence X).

Figures IV-11, IV-12 et IV-13 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X).

Figure IV-14 - Vision générale de la section polie d'un résidu de lixiviation chlorhydrique (rapport solide/liquide de 12.5%, HCl 15%).

Figure IV-15 - Détail de la figure précédente – cristal de quartz bordé par un sel double.

Figure IV-16 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (table de secousse, analyses de fluorescence X).

Figure IV-17 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses de fluorescence X).

Figures IV-18 et IV-19 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X).

Figure IV-20 - Influence de la concentration en acide chlorhydrique et du rapport solide/liquide sur le processus de dissolution du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (agitation mécanique, analyses de fluorescence X).

Figures IV-21, IV-22 et IV-23 – Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X).

Figure IV-24 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution de la roche phosphatée (table de secousse, analyses de fluorescence X).

Figures IV-25 et IV-26 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction de la concentration en agent lixiviant pour respectivement, un rapport solide/liquide de 40% et un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses de fluorescence X).

Figure IV-27 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction de la concentration en agent lixiviant dans les conditions de la stoechiométrie (analyses de fluorescence X).

Figure IV-28 - Influence du rapport solide/liquide et de la concentration en acide chlorhydrique sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (analyses de fluorescence X).

Figures IV-29, IV-30 et IV-31 - Evolution du pourcentage de solubilisation du concentré phosphaté marocain en fonction de la concentration en agent lixiviant pour divers rapports solide/liquide (analyses de fluorescence X).

Figures IV-32, IV-33, IV-34 et IV-35 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 , de La_2O_3 et de Ce_2O_3 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figures IV-36, IV-37, IV-38 et IV-39 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P_2O_5 , de La_2O_3 et de Ce_2O_3 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES).

Figures IV-40 et IV-41 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figures IV-42 et IV-43 - Evolution du pourcentage de solubilisation de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figures IV-44 et IV-45 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figures IV-46 et IV-47 - Evolution du pourcentage de solubilisation de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figures IV-48, IV-49, IV-50 et IV-51 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 , de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES).

Figures IV-52, IV-53, IV-54 et IV-55 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 , de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES).

Figures IV-56 et IV-57 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figures IV-58 et IV-59 - Evolution du pourcentage de solubilisation de Ce_2O_3 et de La_2O_3 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figures IV-60 et IV-61 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figure IV-62 - Evolution du pourcentage de solubilisation de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figures IV-63, IV-64 et IV-65 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES).

Figures IV-66, IV-67 et IV-68 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figures IV-69, IV-70 et IV-71 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figures IV-72, IV-73 et IV-74 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES).

Figures IV-75, IV-76 et IV-77 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO , de P_2O_5 et de $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figures IV-78 et IV-79 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figures IV-80 et IV-81 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES).

Figures IV-82 et IV-83 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figures IV-84 et IV-85 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses ICP/AES).

Figures IV-86 et IV-87 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation pour un rapport solide/liquide de 12.5% (analyses ICP/AES).

Figures IV-88 et IV-89 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P_2O_5 en fonction du temps de lixiviation dans les conditions de la stoechiométrie (analyses ICP/AES).

Figure IV-90 - Influence de la vitesse d'agitation sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (analyses de fluorescence X).

Figure IV-91 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses de fluorescence X).

Figures IV-92 et IV-93 - Evolution du pourcentage de CaO et de P₂O₅ en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES).

Figures IV-94 et IV-95 - Evolution des teneurs (exprimées en ppm) de Ce et La en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES).

Figure IV-96 - Influence de la vitesse d'agitation sur le processus de dissolution du concentré et du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (analyses de fluorescence X).

Figure IV-97 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses de fluorescence X).

Figures IV-98 et IV-99 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES).

Figures IV-100 et IV-101 - Evolution des teneurs (exprimées en ppm) de Ce et de La en solution en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES).

Figure IV-102 - Influence de la vitesse d'agitation sur le processus de dissolution du concentré phosphaté marocain (analyses ICP/AES).

Figure IV-103 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES).

Figures IV-104 et IV-105 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la vitesse d'agitation (analyses ICP/AES).

Figure IV-106 - Méthodologie appliquée pour l'étude de l'influence de la température.

Figure IV-107 - Influence de la température sur le processus de dissolution du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (analyses de fluorescence X).

Figure IV-108 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et des lanthanides en fonction de la température de travail (analyses de fluorescence X).

Figures IV-109, IV-110, IV-111 et IV-112 - Evolution des teneurs en CaO, P₂O₅ (exprimées en pourcentage), Ce et La (exprimées en ppm) en solution en fonction de la température de travail (analyses ICP/AES).

Figure IV-113 - Evolution du pourcentage de solubilisation du minerai phosphaté d'Angico dos Dias en fonction de la température de travail (analyses de fluorescence X).

Figure IV-114 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO, de P₂O₅ et de (REE)₂O₃ en fonction de la température de travail (analyses de fluorescence X).

Figures IV-115 et IV-116 - Evolution des teneurs en CaO et en P₂O₅ en solution en fonction de la température de travail (analyses ICP/AES).

Figures IV-117 et IV-118 - Evolution des teneurs en Ce et La (exprimées en ppm) en solution en fonction de la température de travail (analyses ICP/AES).

Figure IV-119 - Influence de la température sur le processus de dissolution du concentré phosphaté marocain (analyses de fluorescence X).

Figure IV-120 - Evolution du pourcentage de solubilisation de CaO et de P₂O₅ en fonction de la température (analyses de fluorescence X).

Figure V-1 - Principe de l'extraction liquide-liquide.

Figure V-2 - Flux d'entrées et de sorties d'un circuit d'extraction à contre-courant à n étages.

Figure V-3 - Construction d'un isotherme d'extraction (extraction à contre-courant).

Figure V-4 - Hypothétique diagramme de Mac Cabe et Thiele.

Figures V-5 et V-6 - Diagrammes d'équilibre à 25°C des systèmes H₃PO₄ - H₂O - TBP et H₃PO₄ - H₂O - isobutanol (Fitoussi et Helgorsky [1982]).

Figure V-7 - Défluoruration du lixiviat chlorhydrique obtenu par précipitation de fluorosilicate de sodium après addition d'un sel de sodium (analyses de chromatographie ionique).

Figures V-8 et V-9 - Enrichissement progressif de l'extrait organique (en rouge) et appauvrissement du raffinat - extraction de l'acide phosphorique par le tributylphosphate pour divers rapports phase organique/phase aqueuse (analyses de chromatographie ionique).

Figures V-10 et V-11 - Isotherme de distribution de l'acide phosphorique dans le système HCl – TBP à température ambiante (analyses de chromatographie ionique) - diagramme de Mac Cabe et Thiele dans le système HCl - TBP à température ambiante.

Figures V-12 et V-13 - CaCl_2 et lanthanides en phase aqueuse en fonction du rapport phase organique/phase aqueuse (analyses de chromatographie ionique).

Figures V-14 et V-15 - Distribution des phases organiques et extraction de l'acide phosphorique pour divers rapports O/A (analyses de chromatographie ionique).

Figures V-16 et V-17 - CaCl_2 et lanthanides en phase aqueuse en fonction du rapport phase organique/phase aqueuse (analyses de chromatographie ionique).

Figures V-18 et V-19 - Extraction de l'acide phosphorique (rapport O/A de 1) en fonction du temps de séjour dans le réacteur - CaCl_2 dans le raffinat en fonction du temps de séjour (analyses de chromatographie ionique).

Figure V-20 - Lanthanides en phase aqueuse en fonction du temps de séjour (analyses de chromatographie ionique).

Figure V-21 - Distribution de l'acide phosphorique dans l'extrait organique, des lanthanides et du chlorure de calcium en phase aqueuse en fonction du nombre d'extractions pour un rapport O/A de 1 après extraction par le tributylphosphate (analyses de chromatographie ionique).

Figure V-22 - Schéma d'une batterie de mélangeurs décanteurs à 4 étages.

Figure V-23 - Traitements réalisés sur le raffinat en vue de récupérer les terres rares.

Figure V-24 - Variation du pH du mélange réactionnel en fonction du volume d'ammoniaque additionné.

Figure V-25 - Récupération de CaO , de P_2O_5 et des $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en phase solide (résidu calciné) en fonction du volume d'ammoniaque additionné - raffinat aqueux traité par de l'ammoniaque.

Figure V-26 - Récupération de CaO , de P_2O_5 et des $(\text{REE})_2\text{O}_3$ en phase solide (résidu calciné) en fonction du volume d'ammoniaque additionné - raffinat aqueux traité par de l'ammoniaque et de l'acide oxalique (analyses ICP/AES).

Figure V-27 - Scrubbing de l'extrait organique par de l'eau désionisée (analyses de chromatographie ionique).

Figure V-28 - Méthodologie employée pour le traitement du lixiviat chlorhydrique, issu de l'attaque acide du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil).

Liste des tableaux

- Tableau I-1** - Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés de diverses origines (Becker [1989]).
- Tableau I-2** - Composition chimique du concentré d'apatite de Khibiny - teneurs des minerais d'apatite de Khibiny et de Kovdor (Notholt [1979]).
- Tableau I-3** - Réserves par zone de coût de minerais phosphatés (U.S. Bureau of Mines [1985]).
- Tableau I-4** - Réserves bases et production de concentrés phosphatés en 1994 et 1995 dans le monde (Mineral Commodity Summaries et DNPM [1996]).
- Tableau I-5** - Importations de soufre au Brésil de 1990 à 1997 (DNPM [1998]).
- Tableau I-6** - Capacité installée (exprimée en t) pour la production d'acide chlorhydrique au Brésil en 1997 (ABIQUIM [1998]).
- Tableau I-7** - Production et ventes déclarées (exprimées en t) d'acide chlorhydrique au Brésil de 1993 à 1997 (ABICLOR [1998]).
- Tableau I-8** - Principales applications des phosphates industriels (Becker [1989]).
- Tableau I-9** - Production d'engrais phosphatés au Brésil de 1990 à 1997 (DNPM [1998]).
- Tableau I-10** - Importations d'engrais phosphatés au Brésil de 1994 à 1997 (DNPM [1998]).
- Tableau I-11** - Composition minéralogique (exprimée en pourcentage) de minerais phosphatés brésiliens (Albuquerque [1996] et pour Catalão, Lapido Loureiro [1994]).
- Tableau I-12** - Composition chimique de concentrés phosphatés brésiliens de diverses origines (Becker [1989], Lapido Loureiro [1994], Albuquerque [1996]).
- Tableau I-13** - Analyses chimiques d'apatites du Brésil (Pereira [1995]).
- Tableau I-14** - Analyses chimiques des éléments majeurs et des traces d'apatites du complexe carbonatitique de Catalão I (Lenharo [1994]).
- Tableau I-15** - Analyses chimiques des éléments majeurs et des traces d'apatites du complexe carbonatitique de Catalão I (Lenharo [1994]).
- Tableau I-16** - Composition chimique d'apatites de Juquiá – analyses par microsonde électronique (Walter [1991]).
- Tableau I-17** - Ressources et réserves brésiliennes de P_2O_5 (Damasceno et al [1988]).
- Tableau II-1** - Teneurs des solutions résultantes de la lixiviation de roches phosphatées d'origine floridienne (Habashi et Awadalla [1988]).
- Tableau II-2** - Lixiviation et recyclage de fractions (100g) de roches phosphatées par de l'acide chlorhydrique HCl 10% (Habashi et Awadalla [1988]).
- Tableau II-3** - Teneurs en $(REE)_2O_3$ (oxydes de terres rares, d'uranium et de thorium) et en P_2O_5 (Lapido Loureiro [1994]).
- Tableau II-4** - Composition d'apatites de carbonatites (Hogarth [1989]).
- Tableau II-5** - Teneurs en terres rares et rapport La/Yb dans des apatites de divers pays (Hogarth [1989], Dutra et Formoso [1995]).
- Tableau II-6** - Teneurs de REE et rapport $\sum(REE)_l/\sum(REE)_p$ dans des apatites des roches phosphatées et des carbonatites du Brésil (Dutra et Formoso [1995]).
- Tableau II-7** - Principales sources de terres rares en ex-URSS (Kosynkin et al [1993]).
- Tableau II-8** - Composition de terres rares (exprimée en pourcentage) de minerais de l'ex-URSS (Skorovarov et al [1992]).
- Tableau II-9** - Composition d'un échantillon de roche phosphatée de Floride (Habashi et al [1986]).
- Tableau II-10** - Analyse de 30 éléments (en ppm) d'échantillons du circuit de l'usine semi-industrielle de Metago à Catalão I.
- Tableau II-11** - Composition chimique (exprimée en pourcentage) de phosphogypses après divers traitements sulfuriques de roches phosphatées (Rutherford et al [1994]).

Tableau II-12 - Teneurs en éléments traces (exprimées en ppm) de phosphogypses de diverses origines (Rutherford et al [1994]).

Tableau II-13 - Technologie de traitement de phosphogypses obtenus suite à une lixiviation sulfurique d'apatites de la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993]).

Tableau II-14 - Composition de deux échantillons de phosphogypses résultants de la production d'acide phosphorique à partir du minerai phosphaté de la péninsule de Kola (Jarosinski et al [1993]).

Tableau III-1 - Composition chimique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-2 - Distribution granulométrique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-3 - Teneurs en CaO et P₂O₅ des diverses fractions granulométriques du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-4 - Distribution des teneurs en CaO et en P₂O₅ dans les diverses classes granulométriques du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-5 - Importance (% massiques) des fractions obtenues lors des essais de séparation en milieu dense pour les différentes granulométries.

Tableau III-6 - Importance (% massiques) des fractions obtenues après séparation magnétique des produits lourds des différentes fractions granulométriques.

Tableau III-7 - Composition chimique semi-quantitative (EDS normalisée à 100%) de cristaux d'apatite (et moyenne correspondante) du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-8 - Composition chimique semi-quantitative (EDS normalisée à 100%) de cristaux de monazite (et moyenne correspondante) du minerai phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-9 - Résultats des essais effectués dans un séparateur magnétique à disques sur la fraction de granulométrie -1.19+0.105mm.

Tableau III-10 - Résultats des essais effectués dans un séparateur magnétique à disques sur la fraction de granulométrie -1.19+0.074mm.

Tableau III-11 - Résultats des essais de séparation magnétique (haute intensité de champ) effectués sur la fraction -1.19+0.074mm après attrition à sec.

Tableau III-12 - Composition chimique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-13 - Distribution granulométrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau III-14 - Composition minéralogique estimée du concentré phosphaté d'Angico dos Dias/Caracol (Brésil).

Tableau IV-1 - Rapport solide/liquide pour les diverses concentrations en acide chlorhydrique dans les conditions de la stoechiométrie.

Tableau IV-2 - Pourcentage de solubilisation des éléments majeurs du concentré phosphaté d'Angico dos Dias après lixiviation avec HCl 37% pour un rapport solide/liquide de 40% (analyses de fluorescence X).

Tableau IV-3 - Résultats des analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-4 - Analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction X (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-5 - Résultats des analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-6 - Résultats des analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du minerai phosphaté d'Angico dos Dias (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-7 - Composition chimique du concentré phosphaté de l'Office Chérifien des Phosphates (origine : Maroc).

Tableau IV-8 - Analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique du concentré phosphaté par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-9 - Analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-10 - Analyses des résidus de la lixiviation chlorhydrique à différentes températures du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-11 - Analyses des résidus de lixiviation chlorhydrique à différentes températures du minerai phosphaté d'Angico dos Dias par diffraction de rayons X (en rouge, composés cristallins prédominants).

Tableau IV-12 - Composition chimique du lixiviat issu de l'attaque chlorhydrique du concentré phosphaté d'Angico dos Dias (Brésil).

Tableau V-1 - Caractéristiques du tributylphosphate et de l'isobutanol.

Tableau V-2 - Extraction liquide-liquide du lixiviat chlorhydrique défluoré par le tributylphosphate (extraction menée sur trois étages).

Tableau V-3 - Composés identifiés (par ordre décroissant d'importance) par diffraction de rayons X après traitement ammoniacal sur l'extrait organique.

ANNEXE A : Méthodes et conditions d'analyses utilisées

Deux grands ensembles de techniques d'analyses ont été ici utilisés. Le premier ensemble (diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage) permet de caractériser les phases minérales ainsi que les propriétés texturales des minéraux. La composition chimique élémentaire de la roche, des minéraux et des solutions (lixiviats chlorhydriques) peut être obtenue par le second ensemble de techniques (fluorescence de rayons X, ICP/AES, chromatographie ionique), qui présentent l'avantage de permettre l'analyse rapide et précise d'un grand nombre d'échantillons. Toutes ces techniques d'analyses, aujourd'hui très répandues, ainsi que le mode de préparation des échantillons est décrit dans ce qui suit.

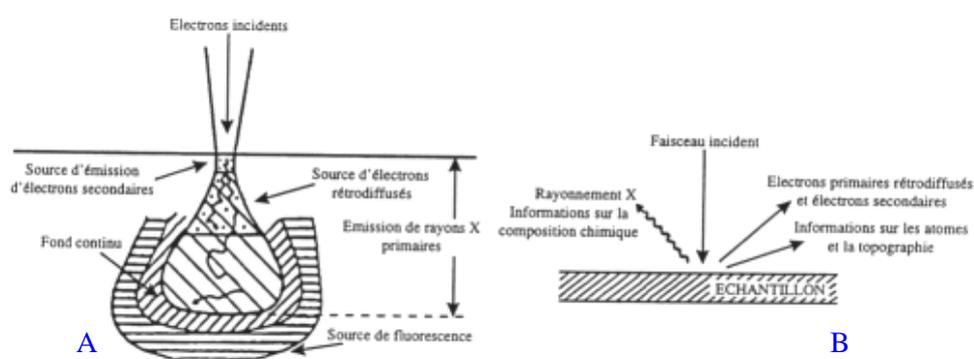
1/ Microscopie électronique à balayage

1.1/Principe

Dans un microscope électronique à balayage (MEB), des électrons, destinés à bombarder l'échantillon, sont produits par un filament chauffé puis accélérés sous une différence de potentiel (qui peut varier de 1 à 50kV). Le faisceau électronique est alors focalisé, puis arrive à la surface de l'échantillon. Le principe du MEB repose sur la récupération des signaux produits lors de l'interaction entre le faisceau et la matière. Les principaux signaux résultants de cette interaction sont (figure A1) :

- des rayons X, produits par désexcitation des atomes. Ils sont alors utilisés pour caractériser chimiquement la matière ;
- des électrons secondaires, émis par les couches d'atomes superficielles de l'échantillon, lorsque ceux-ci sont entrés en collision avec des électrons incidents ;
- des électrons rétrodiffusés, qui sont des électrons incidents simplement déviés lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon.

L'intérêt du MEB est de balayer la surface de l'échantillon avec le faisceau et de capter les signaux produits en chaque point par un ensemble de détecteurs, ce qui permet de reproduire une image point par point, sur un écran. Les modes de visualisation de l'échantillon principalement utilisés sont les observations en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés.



A/ Volume excité et source des différents signaux. Les zones concernées par chaque signal ne sont pas équivalentes - *B/* Informations portées par les différents signaux résultant de l'interaction du faisceau incident et de l'échantillon.

Figure A1 - Signaux produits lors de l'excitation de la matière par un bombardement d'électrons

- **les électrons rétrodiffusés** : ces électrons appartiennent initialement au faisceau primaire et ont subi dans l'échantillon essentiellement des chocs élastiques et peu de chocs inélastiques. Ils ressortent de la cible avec une énergie cinétique proche de l'énergie des électrons du faisceau incident. Leur signal est lié à la composition de la cible. En effet, la probabilité d'observer des électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique moyen des éléments rencontrés par les électrons sur leur trajectoire.
- **les électrons secondaires** : ces électrons appartiennent initialement au solide. Ils sont mis en mouvement à la fin des différents processus en cascades impliqués dans le ralentissement du faisceau primaire. Leur énergie cinétique est faible par rapport à celle du faisceau incident (de 0.001 à 0.1keV). Ces électrons viennent donc d'une faible épaisseur sous la surface (les électrons de ce type, qui sont plus en profondeur, n'ont pas assez d'énergie pour sortir de l'échantillon). Leur signal est lié à la topographie de l'échantillon.

1.2/ Appareillage

Les observations ont été conduites sur le MEB JEOL JSM-840 de l'Ecole des Mines avec une tension d'accélération de 15kV et un courant de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} A. Les échantillons ont été préalablement métallisés au carbone afin d'être conducteurs. Les échantillons ont été essentiellement étudiés sous la forme de lames minces (observation de la surface plane). L'acquisition d'images est pilotée par le système IMIX PTS mis au point par la société PGT (Princeton Gamma-Tech), installé sur une station de travail.

Les images numériques acquises en niveaux de gris sur la station de travail associée au MEB ont pu être traitées (réduction du bruit de fond, binarisation de l'image) par le logiciel d'analyse d'image du système IMIX PTS.

2/ Diffraction de rayons X

2.1/ Principe

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction entre un rayonnement X de longueur d'onde bien définie et la matière. Le rayonnement X résulte du bombardement d'une surface métallique, appelée anticathode, par un faisceau d'électrons produits par une cathode et accéléré par une différence de potentiel. Les rayons X émis par l'anticathode (et donc leur longueur d'onde) sont caractéristiques des atomes qui la constitue. L'interaction de ce rayonnement avec la matière, lors de son absorption, provoque notamment la diffusion des rayons X ; les électrons des atomes excités de l'échantillon vont émettre un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident. On parle alors de diffraction des rayons X (DRX). Pour un solide cristallisé, l'observation d'un rayonnement diffracté est soumise à des conditions géométriques particulières permettant l'existence d'interférences constructives. Ainsi, pour des plans d'atomes parallèles (hkl) séparés par une distance d_{hkl} (distance interréticulaire), ces conditions se traduisent par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

où θ représente l'angle d'incidence du faisceau primaire à la surface de l'échantillon, n , l'ordre de la réflexion et λ , la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (figure A2). Une famille de plans d'indice (hkl) ne pourra donc diffracter les rayons X que dans la direction définie par l'angle θ . Cette relation permet de déterminer les distances interréticulaires du

solide cristallisé analysé et donc d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon. Cette technique de caractérisation des phases ne peut donc pas être utilisée pour identifier des phases amorphes, car celles-ci sont dépourvues de structure cristalline.

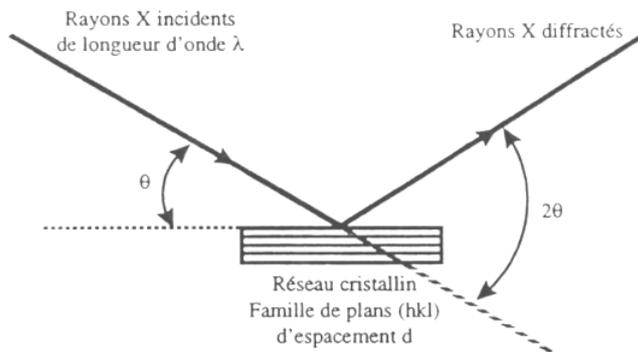


Figure A2 - Illustration de la loi de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

2.2/ Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre D5000 de Siemens, à goniomètre. Le rayonnement X est obtenu à partir d'une anticathode de cuivre et caractérisé par une longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 1.54056\text{\AA}$. Les conditions d'analyse sont 40kV et 40mA. Le choix des fentes utilisées résulte d'un compromis entre résolution et intensité du rayonnement diffracté. En entrée, on trouve une fente de divergence de 1mm et des fentes de Soller qui permettent de focaliser le rayonnement incident afin de limiter sa divergence. En amont du détecteur, on trouve une fente anti-diffusion de 1mm, un bloc de fentes de Soller et une fente de résolution de 0.1mm. En sortie, un monochromateur en graphite permet de s'affranchir du rayonnement K_{β} et de la fluorescence émise par l'échantillon. Ceci a pour conséquence de réduire considérablement le signal (80% de perte) et d'améliorer le rapport signal/bruit. Le monochromateur est une alternative au filtre de nickel couramment utilisé qui ne supprime que le rayonnement K_{β} . La limite de détection des phases est de l'ordre de 2%. Le principe du système d'analyse est présenté sur la figure A3.

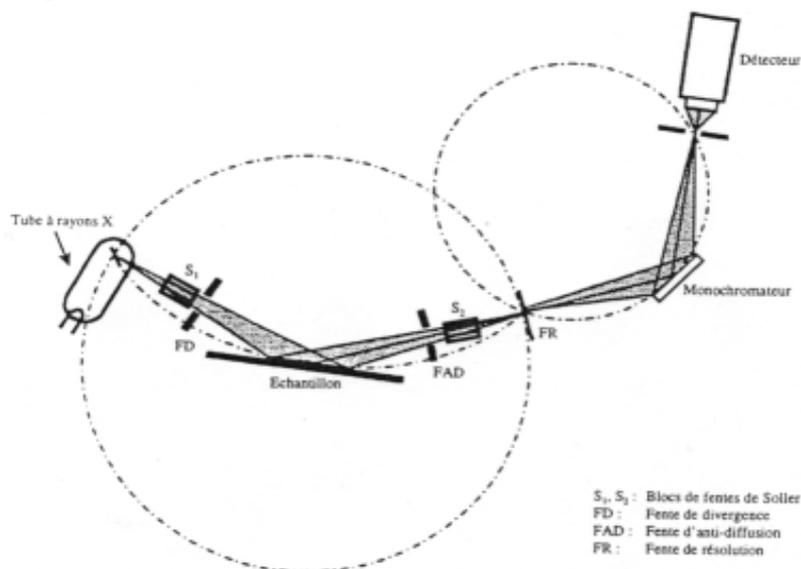


Figure A3 - Schéma de principe du système d'analyse diffractométrique à goniomètre, muni d'un monochromateur

Le domaine angulaire balayé, le pas angulaire et le temps de comptage dépendent du type de préparation analysée. Ainsi, afin de caractériser l'ensemble des phases minérales potentiellement présentes, les acquisitions ont été effectuées sur l'intervalle $[4^\circ ; 100^\circ]$ en 2θ , pour les poudres non orientées avec un pas angulaire de 0.02° en 2θ , pour les poudres non orientées avec un pas angulaire de 0.015° en 2θ et un temps de comptage de 3s.

L'acquisition et le traitement des diffractogrammes est réalisé sur PC. L'analyse qualitative et l'identification des phases est effectuée à l'aide du logiciel DIFFRAC-AC v3.3 de la société SOCABIM. Le module de traitement comprend les options communes de lissage, de soustraction de bruit de fond et de recherche automatique de phases à partir de critères définis par l'utilisateur (nom du minéral, éléments constitutifs du minéral). L'identification des phases est réalisée par comparaison des raies de diffraction obtenues avec le fichier PDF (Power Diffraction File) édité et mis à jour chaque année par l'ICDD (International Center on Diffraction Data).

2.3/ Préparation des échantillons

La poudre résultant du broyage est déposée sur une lame de verre rainurée et arasée sans compactation, afin d'obtenir une surface plane. Les effets de texture et l'orientation des cristaux sont à priori limités.

3/ Fluorescence de rayons X

3.1/ Principe

Le principe de la fluorescence de rayons X (XRF) est semblable à ceux mis en œuvre dans les méthodes précédentes. Les radiations primaires produites par le tube à rayons X excitent les atomes de l'échantillon et entraînent l'émission, par ces derniers, d'un rayonnement photonique, dit de fluorescence dans toutes les directions. Ces photons ont une longueur d'onde caractéristique de l'élément qui a émis le rayonnement. L'intensité d'une raie de longueur d'onde donnée est alors convertie en concentration de l'élément, ayant produit cette raie, dans l'échantillon.

Cependant, la composition des échantillons est généralement multi-élémentaire et les effets interéléments compliquent la relation entre intensité et composition de l'échantillon (effet de matrice) : le rayonnement de fluorescence X émis par un élément peut jouer le rôle de faisceau incident sur un autre élément de l'échantillon. Le second élément émet alors un rayonnement résultant de la fluorescence liée au faisceau incident et de celle liée à un élément de l'échantillon. Le signal émis par le second élément sera renforcé et celui issu du premier élément sera diminué du fait de son absorption partielle.

3.2/ Appareillage

L'appareil utilisé est un analyseur XRF Philips PW 1404, à source de rayonnement X polychromatique constitué par un tube à anticathode en rhodium. Les conditions d'analyse sont variables suivant les éléments dosés et sont prises dans la gamme 40-80kV pour la différence de potentiel et 35-70mA pour l'intensité. Un collimateur permet la récupération d'un faisceau secondaire unidirectionnel qui est dirigé sur un cristal analyseur. Ce dernier diffracte les longueurs d'onde suivant la loi de Bragg. Trois cristaux analyseurs sont disponibles. Le choix du cristal dépend de l'élément dosé. Il est également possible d'utiliser

deux détecteurs, seuls ou en combinaison : détecteur à flux gazeux, efficace pour les éléments légers et détecteur à scintillation, utilisé préférentiellement pour les éléments lourds. Le schéma de principe de la XRF est illustré sur la figure A4.

La fluorescence X permet de doser des éléments dont le numéro atomique est compris entre 5 et 92 (i.e. du bore à l'uranium). Cependant, les préparations et les programmes d'analyse diffèrent selon que l'on dose des éléments majeurs ou des éléments présents à l'état de traces. Pour les éléments majeurs, les effets de matrice sont atténués grâce à la préparation qui consiste à diluer fortement l'échantillon initial (1/20). Pour les éléments en trace, les effets de matrice sont corrigés par comparaison des raies caractéristiques de fluorescence, d'une part, et de l'effet Compton pour chaque élément ("méthode des α théoriques"), d'autre part. Ceci n'est possible que pour les éléments plus lourds que le fer. Ainsi, les traces légères telles que V, Cr et Sc ne sont pas dosées en XRF.

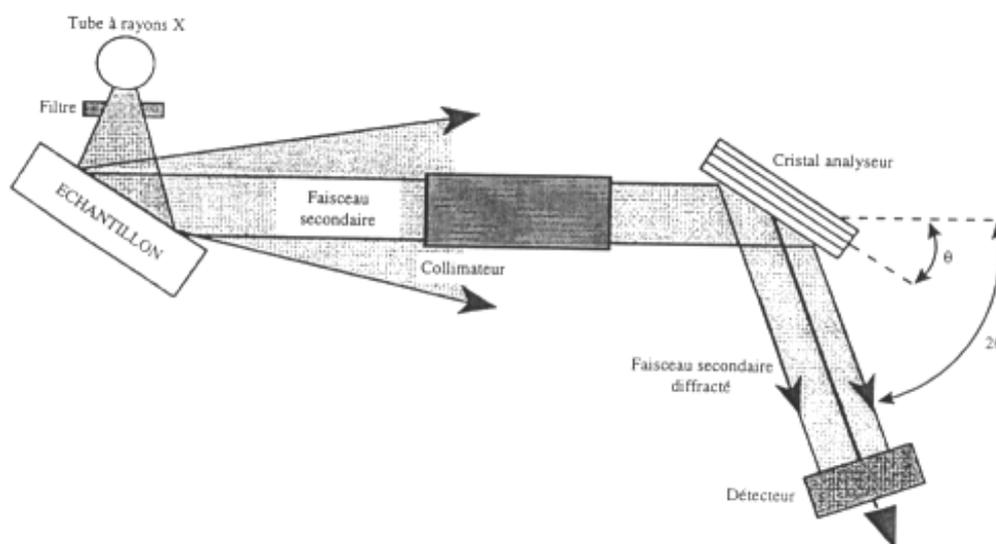


Figure A4 - Schéma de principe du système d'analyse de fluorescence de rayons X

Le seuil de détection est en moyenne, de l'ordre de 2 à 10ppm. Toutefois, l'erreur relative est plus importante aux faibles teneurs et le rendement de fluorescence croît avec le numéro atomique de l'élément dosé. Enfin, l'étalonnage de l'appareil est régulièrement réalisée par régression linéaire, à partir du dosage de standards internationaux de composition connue. Les éléments majeurs dosés (représentés sous la forme d'oxydes) sont : SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O et P_2O_5 . Le programme d'analyse des éléments en trace concerne dans notre étude : Ce, La, Sr, Ba, F, Th et U.

3.3/ Préparation des échantillons

Les préparations sont de deux types suivant que l'on analyse les éléments majeurs ou en traces. Les échantillons destinés aux analyses des éléments en traces sont préparés sous la forme de pastilles pressées. La préparation est constituée d'un mélange de 10g de poudre de roche et de 3g de cire à compacter. Le mélange est ensuite compacté pour donner une pastille cylindrique. La préparation des échantillons destinés à l'analyse des éléments majeurs nécessite une dilution de l'échantillon afin de réduire les effets de matrice et est techniquement plus compliquée car elle demande plus d'opérations. Dans un premier temps, 1g de poudre de roche est porté à 960°C dans un four durant deux heures. A la sortie, après refroidissement, la poudre calcinée est pesée et la variation de masse (perte au feu, PF)

constatée traduit la perte des éléments volatils, tels que l'eau ou les carbonates, lors du chauffage. Par la suite, on procède à la dilution de l'échantillon en mélangeant 300mg de poudre calcinée à 300mg de nitrate de lithium et 5.4g de fondant ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Le tout, placé dans un creuset, est porté à 1100°C durant 11mn puis coulé dans un moule et refroidi. Le produit final consiste en une perle prête à être analysée.

4/ Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une des plus anciennes techniques chromatographiques. Paradoxalement, les appareils automatiques de chromatographie ionique n'ont été développés que depuis un peu plus d'une trentaine d'années.

Une colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer des anions), soit négativement (pour séparer des cations). L'éluant emporte les anions ou les cations à séparer. Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement.

Le principe de la chromatographie ionique (figure A5) consiste en un échange d'ions sur résine. Les ions sont entraînés par une phase mobile et séparés par l'action de la phase stationnaire.

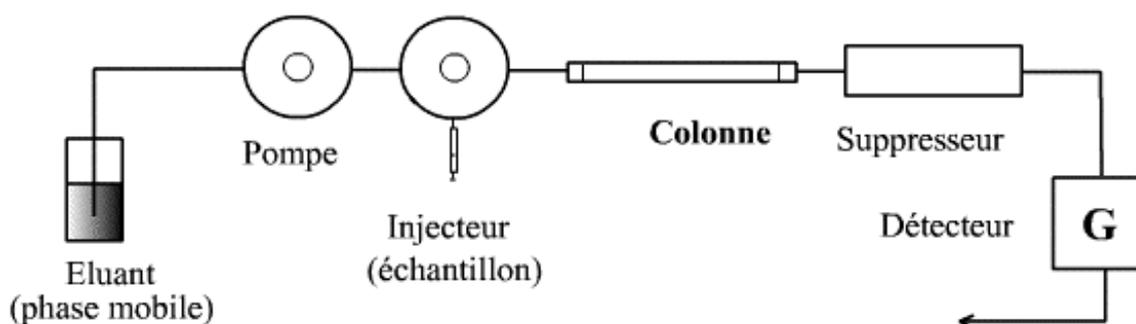


Figure A5 - Schéma de principe de la chromatographie ionique

Pour notre étude ; les phosphates, les fluorures, les chlorures et les ions calciques des solutions résultantes de nos tests d'extraction liquide-liquide ont été dosés par le biais de cette méthode.

5/ Spectrométrie d'émission atomique source plasma à couplage inductif (ICP/AES)

5.1/ Principe

Comme pour les méthodes précédemment décrites, un atome de l'échantillon est excité à la suite du transfert d'une certaine quantité d'énergie engendrée par la collision avec une autre particule. Ceci entraîne l'éjection des électrons des couches supérieures et une modification de l'état énergétique de l'atome. Le retour à un niveau énergétique stable se traduira par l'émission d'un photon de longueur d'onde λ , caractéristique de l'élément excité. Le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'atomes de l'élément considéré. La source d'énergie utilisée pour exciter les particules est ici un plasma, i.e. un gaz ionisé électriquement neutre dont la température peut être localement très élevée (10000K).

5.2/ Appareillage

L'appareil utilisé (Jobin-Yvon 138 Ultratrace à analyse séquentielle) comprend (figure A6) :

- une source de nébulisation, d'atomisation et d'excitation de l'échantillon ; celui-ci, sous forme liquide, est aspiré dans le nébuliseur, transformé en un aérosol fin et homogène ; l'atomisation de l'aérosol et l'excitation des atomes est réalisée dans le plasma obtenu à partir de l'ionisation d'un gaz, l'argon ;
- un dispositif optique de récupération et d'analyse du signal émis comprenant un monochromateur contenant un réseau sur lequel sont gravés 2400 traits/mm et dont le but est de diffracter la lumière ;
- un système de traitement du signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative du signal émis (photomultiplicateur, système d'information informatique Spectralink).

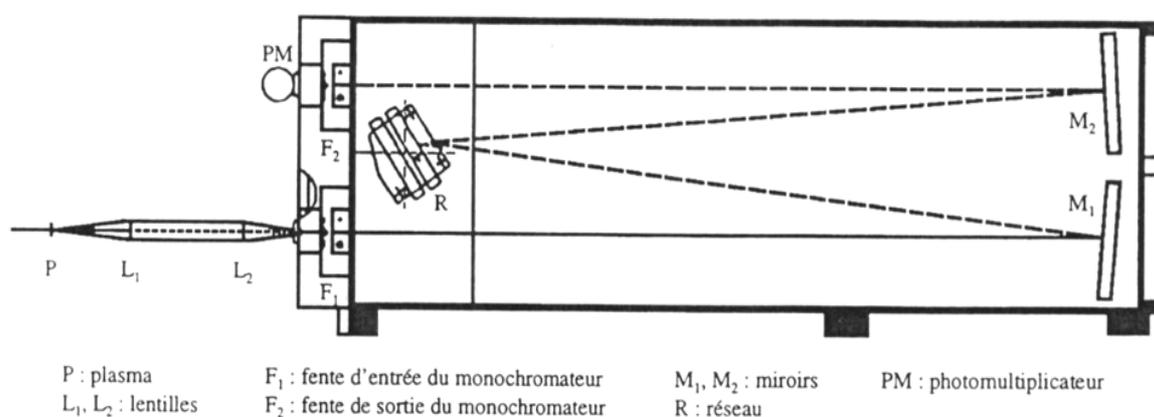


Figure A6 - Schéma de principe du système d'analyses ICP/AES à monochromateur

Il est possible de doser tous les éléments stables du tableau périodique. Le seuil de détection est théoriquement très bas (bien inférieur au ppm), mais, en pratique, il est relativement variable et dépend non seulement des éléments dosés mais également des conditions opératoires.

Pour chaque élément à doser, la procédure de calibration est la suivante :

- calage des raies avec une solution dont la teneur en l'élément considéré est supérieure à 10ppm ;
- calibration en concentration à partir d'une solution dite de contrôle, passée régulièrement lors des séances d'analyses, afin de compenser les dérives de l'appareil ;
- les concentrations finales des éléments analysés sont corrigées en ayant recours à des standards internationaux aux concentrations connues.

Hormis le silicium, les éléments majeurs dosés sont les mêmes qu'en fluorescence de rayons X. Les éléments en trace dosés par ICP/AES sont : Sc, V, Cr, Ni, Sr, Y, Zr, Nb, Ba et les terres rares La, Ce, Eu, Yb et Nd.

5.3/ Préparation des échantillons

La préparation consiste en la mise en solution de la poudre de roche. Pour cela, 20 à 500mg de poudre calcinée (i.e. le résidu de la perte au feu) placés dans un récipient en Téflon, subissent des attaques acides successives (acide nitrique, acide chlorhydrique, acide

fluorhydrique) à une température de l'ordre de 100 à 150°C. L'évaporation de l'acide fluorhydrique entraîne la volatilisation du silicium qui ne pourra donc pas être dosé par cette technique. A la suite des attaques acides, le résidu est mis en solution dans 250ml d'acide chlorhydrique 2M et prêt à être analysé.

ANNEXE B :

Aspects techniques du traitement de minerais

1/ Etapes principales de la concentration d'un minerai

Les opérations dans une usine de concentration ont généralement lieu en plusieurs étapes (Blazy [1970]).

1.1/ L'extraction

L'extraction se fait dans des mines à ciel ouvert ou souterraines en utilisant des charges explosives ou des moyens mécaniques. Selon le type de gisement, le minerai peut être vendu tel quel ou subir des traitements supplémentaires.

1.2/ Le nettoyage

Le nettoyage consiste à débarrasser le minerai de tout corps étranger. Il se compose de trois opérations : le délitage pour libérer les grains de la gangue, le tamisage et le cyclonage pour enlever, respectivement, les gros grains et les fines de teneur faible (Guedri et Lahmadi [1996]).

1.3/ Le broyage

Le broyage, appelé encore comminution ou concassage, est un stade de préparation mécanique du minerai, où il convient de libérer les entités minéralogiques valorisables des minéraux de la gangue. Il peut se faire par voie sèche ou voie humide et est généralement suivi d'une opération de classement visant, soit à obtenir un simple calibrage de la matière fragmentée, soit à soustraire à la fragmentation les grains de dimensions requises.

1.4/ La séparation

Les espèces à valoriser sont séparées des minéraux de la gangue par des opérations basées sur les caractéristiques des minéraux.

1.4.1/ La séparation par voie physique

Après classement par granulométrie, les minerais peuvent être séparés par densimétrie. Le comportement magnétique ou électrostatique d'un minerai peut également être utilisé pour effectuer une concentration du minerai avant la séparation par voie chimique.

1.4.2/ La séparation par voie chimique

La lixiviation est la méthode d'extraction par voie chimique la plus utilisée. La méthode consiste en une dissolution sous l'action d'un lixiviant, en une récupération de l'effluent suivie de son traitement. Elle est appliquée au minerai en sortie de concentration par voie physique. On utilise aussi cette méthode pour extraire le minerai d'un gisement in situ par l'envoi de lixivants spécifiques (eau, acides ou bases). Les minerais à l'état de très fines particules peuvent aussi être séparés par la méthode de flottation. Cette technique utilise la propriété des suspensions aqueuses contenant des particules à surface hydrophobes (montée en surface sous l'action d'un courant de bulles, en général d'air). Sur des suspensions très diluées, issues des

étapes précédentes, l'épaississage est utilisé en tant que méthode de concentration . Les particules en suspension sont traitées par des flocculants afin d'augmenter la taille des particules et de permettre une meilleure décantation. Après le broyage humide, la solution contient souvent des particules trop fines (d'environ 20µm) pour pouvoir être récoltées par flottation ou décantées : les schlamms. On doit donc, au préalable, pratiquer un déschlammage. Cette opération consiste à séparer les schlamms des autres particules. On la réalise souvent à l'aide d'hydrocyclones. Les schlamms sont alors coagulés et flocculés puis retraités au même titre que les concentrés.

1.5/ La filtration

La filtration est la dernière opération de concentration du minerai après les étapes de flottation ou de déschlammage. On obtient un minerai concentré pouvant être séché pour aboutir à un produit de transport facile et prêt pour des purifications ou des transformations ultérieures.

2/ Libération des espèces minérales

Un minerai est constitué par au moins deux espèces minérales plus ou moins intimement associées. Supposons que le minéral, symbolisé par le carré ABCD, soit fragmenté en 100 parties égales et que le minéral valorisable soit symbolisé par un carré dont la surface est seize fois inférieure à la surface totale.

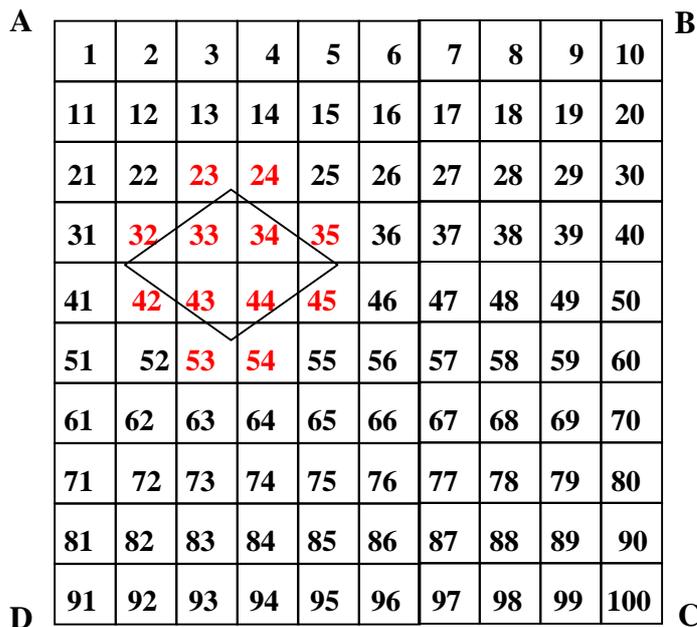


Figure B1 - Libération des espèces minérales (source : Blazy [1970])

Les morceaux symbolisés par les carrés 33 et 43 sont constitués essentiellement par l'espèce valorisable. Les morceaux symbolisés par les carrés 23, 24, 32, 34, 35, 42, 44 et 54 sont des mixtes minéralogiques constitués par l'espèce valorisable et la gangue. Ainsi, bien qu'une réduction amenant à des fragments seize fois plus petits ait été appliqué au matériau originel ABCD, seul deux fragments sont constitués par l'espèce valorisable pure. Il faudrait pousser à l'extrême la fragmentation de l'espèce minérale pour atteindre la libération totale. Par conséquent, la "maille de libération totale" qui est la dimension à laquelle toutes les espèces valorisables sont libérées de leur gangue n'est qu'une vue idéale du problème. Aussi, dans la pratique, on ne recherche pas la libération complète mais un juste milieu entre une libération insuffisante et une libération totale. Cette libération économique correspond à une maille de fragmentation appelée maille de "broyage". Elle dépend des teneurs en substances

valorisables, de la complexité et de la dispersion de la minéralisation : plus la teneur est élevée, plus l'installation est importante, plus il convient de se rapprocher d'une libération complète (Gaudin [1957]). Dans la réalité, on recherche une fragmentation donnant au maximum 20% en poids des mixtes minéralogiques.

Le schéma de la figure A2-1 ne décrit toutefois pas la réalité. En fait, et heureusement, la fragmentation provoque de nombreuses fissures, puis des désintégrations au niveau des limites des cristaux préférentiellement à des fissures à travers les cristaux. Il en résulte, que plus homogène et moins friable sera un minerai, plus il sera nécessaire de pousser la fragmentation pour obtenir une libération des espèces valorisables.

3/ Procédés de valorisation

Une fois que les espèces minérales sont suffisamment libérées, il convient de les séparer pour obtenir un ou plusieurs concentrés. Pour les différencier entre elles, il est possible de faire appel à la densité, à la couleur, à la forme, aux propriétés magnétiques, aux propriétés superficielles, à la radioactivité, aux propriétés chimiques des diverses particules.

Tout procédé est plus ou moins efficace ou sélectif suivant le minerai auquel il est appliqué. En particulier, les mixtes minéralogiques qui sont toujours présents dans la matière fragmentée réagissent plus ou moins bien au traitement.

Par la suite, nous nous bornons aux méthodes basées sur la gravité et le magnétisme.

3.1/ Méthodes basées sur la gravité

Les procédés de concentration par gravité utilisent l'effet combiné de la masse, du volume et de la forme des particules pour obtenir des trajectoires de particules différentes dans un milieu liquide, statique ou en mouvement.

Trois méthodes ont été mises au point industriellement :

- *méthode de la nappe pelliculaire fluante* : il s'agit d'une nappe d'eau de faible épaisseur (quelques mm à quelques cm) s'écoulant sur un plan incliné. Les particules, suivant leur vitesse de chute et leur résistance au mouvement, se séparent en plusieurs catégories densimétriques.
- *méthode de l'accélération différentielle* : les particules sont soumises à des oscillations imposées à un liquide. Le mouvement périodique provoque une sédimentation différentielle entre les particules lourdes et légères.
- *méthode des milieux denses* : les blocs ou les particules de minerai sont plongés dans un mélange d'eau et de fines particules denses se comportant comme une pseudo-solution appelée milieu dense. Les éléments légers surnagent à la surface, alors que les éléments lourds plongent. Le milieu dense peut alors être statique ou dynamique.

Les procédés de concentration par gravité deviennent inefficaces lorsque les forces de friction dues à la viscosité du liquide ou aux frottements entre particules deviennent prépondérantes vis à vis des forces de gravité.

3.2/ Méthodes basées sur le magnétisme

Les techniques de séparation magnétique consistent à soumettre des grains de minerais à des forces magnétiques et mécaniques développées par un séparateur. Suivant les propriétés magnétiques, les différentes catégories minéralogiques possèdent des trajectoires caractéristiques de leur nature. On obtient, de la sorte, des fractions extractibles de composition chimique et minéralogique particulière. Les trajectoires des grains résultent avant tout de l'interaction des forces mécaniques et des forces magnétiques.

D'une manière générale, il faut que, pour une fraction minéralogique du minerai, les forces magnétiques soient nettement supérieures aux forces mécaniques s'exerçant sur les grains appartenant à cette fraction pour espérer leur extraction.

ANNEXE C : Lexique de géologie

Acide (roche) : s'applique aux roches magmatiques contenant 66% ou plus en poids de SiO_2 , d'où en général présence de cristaux de quartz, et pauvres en Mg, Fe ou Ca (15% ou moins).

Actinote (ou actinolite) : amphibole calcique ferromagnésienne.

Agate : variété de calcédoine colorée par zones.

Albite : variété de feldspath plagioclase sodique.

Alluvion : sédiment des cours d'eau et des lacs composé, selon les régions traversées et la force du courant, de galets, de gravier et de sable en dépôts souvent lenticulaires.

Aluminosilicates : silicate dans lequel certains atomes de silicium des tétraèdres sont remplacés par des atomes d'aluminium, d'où association de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

Amiante : terme sans signification minéralogique précise, qui désigne des minéraux *silicatés* fibreux textiles, résistants au feu, soit des amphiboles, soit des serpentines.

Amphibole : inosilicate en chaîne double, en général du système monoclinique, hydroxylé (ion OH^-) et ferromagnésien. Les amphiboles constituent une famille de minéraux en prismes plus ou moins allongés, en aiguilles ou en fibres, à section transversale losangique, à angles tronqués, montrant deux clivages à 124° . La couleur est noirâtre, vert sombre à vert clair, brune, parfois bleue lavande ou gris bleuâtre.

Andalousite : néosilicate d'alumine Al_2SiO_5 , avec faible pourcentage de Fe^{3+} du système orthorhombique. Les cristaux, gris clairs ou rosés, sont souvent en prismes plus ou moins grands à section transversale losangique ou presque carrée, à clivages parallèles aux faces du prisme. C'est un minéral rare dans les roches magmatiques (pegmatites, granites acides), mais commun dans les roches du métamorphisme général (schistes, micaschistes, gneiss) et de contact (schistes à andalousite).

Andésite : roche éruptive à structure microlithique correspondant à la diorite ; contient du feldspath calcosodique (plagioclase), du mica, de l'amphibole et du pyroxène ; se compose de gros cristaux dans une pâte claire ; dure, rugueuse et de couleur gris violacé.

Anhydre : qui ne contient pas d'eau.

Anhydrite : voir gypse.

Anorthite : variété de feldspath plagioclase.

Antophyllite : variété d'amiante.

Apatite : phosphates de calcium pouvant aussi contenir du fluor, du chlore et des hydroxyles en substitution entre eux ; minéral commun en tant qu'accessoire de très nombreuses roches métamorphiques et ignées, dans lesquelles elle peut cristalliser depuis les premiers stades du

processus de solidification magmatique. Les cristaux sont peu durs (5 sur l'échelle de Mohs) et ont un éclat vitreux. Ils peuvent être de toutes les couleurs.

Apatite : roche constituée à 80% de cristaux d'apatite.

Archéen : période géologique de l'histoire de notre planète entre 4000 et 2500 millions d'années, durant laquelle des continents de grande étendue émergent et les premières traces de vie tangibles apparaissent dans l'océan.

Ardoisier (schiste) : roche de faible métamorphisme formée par l'écrasement de sédiments argileux ; roche tendre de couleur noirâtre ou grise se débitant facilement.

Arénite : roche sédimentaire détritique meuble ou consolidée dont les éléments ont des dimensions comprises entre 1/16mm (62.5µm) et 2mm. Pour certains auteurs, ce terme implique aussi que la proportion de ciment dans la roche soit inférieure à 15%.

Argile : roche sédimentaire à grain fin contenant au moins 50% de silicate d'alumine, auquel s'ajoutent d'autres minéraux (quartz, feldspath, calcite, oxydes de fer) ; résulte de la décomposition de roches riches en feldspaths ; absorbe l'eau et forme une pâte imperméable (terre glaise) ; souvent colorée par des oxydes de fer provenant de la décomposition de micas.

Argileuse (roche) : roche sédimentaire à grain fin ; comprend les argiles, le kaolin, les marnes, la bauxite et le loess.

Attrition : action de séparer des particules par des frottements et des chocs.

Augite : pyroxène ferromagnésien formant généralement des cristaux noirs.

Baddeleyite : minéral de formule ZrO_2 accompagnant les roches plutoniques à fort déficit de silice.

Basalte : roche magmatique effusive très commune, les basaltes, avec les andésites à pyroxène, constituant 95% des laves continentales et océaniques. C'est une roche noire, microlitique, à verre peu abondant et en général non bulleuse, comportant des plagioclases et des clinopyroxènes, accompagnés selon les cas d'olivine, d'hypersthène, de magnétite, d'ilménite ; il peut s'y ajouter, en faible pourcentage, soit du quartz, soit des feldspathoïdes.

Basique (roche) : s'applique à une roche magmatique pauvre en SiO_2 (45 à 52% en poids) d'où absence de cristaux de quartz, et riche en Mg, Fe et Ca.

Bauxite : roche sédimentaire ou résiduelle qui est un minerai d'aluminium (40% au moins de Al_2O_3), car riche en hydrates d'alumine $AlO(OH)$. Il s'y ajoute des oxydes de fer, des minéraux argileux, des minéraux titanés. La structure est variable mais souvent pisolitique.

Biotite : minéral de la famille des phyllosilicates ; espèce principale du mica noir contenant du potassium, du magnésium et du fer de formule chimique $K(Mg, Fe, Mn)_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$; couleur brun à noir ; un des principaux composants des granites, du gneiss et des micaschistes ; se transforme par altération en chlorite.

Calcaire : roche sédimentaire formée de carbonate de calcium. La formation du calcium peut être :

- d'origine organique : calcaire à foraminifères (dont la craie), calcaire coquillier ;
- d'origine chimique : calcite, calcaire oolithique, pisolithique.

Calcédoine : variété microcristalline de quartz. Ce mot désigne soit le minéral, soit la roche qui en est formée ; certains recommandent calcédonite pour le minéral, et réservent calcédoine pour la roche.

Calcite : carbonate de calcium cristallisé CaCO_3 , constituant commun des roches (surtout sédimentaires) cristallisant dans le système rhomboédrique.

Carbonate : minéral caractérisé par l'ion CO_3^{2-} .

Carbonatite : roche magmatique grenue à aspect cristallin car constituée à 80% de grands cristaux de carbonate, soit calcite (sövite), soit calcite et dolomite (béforsite), avec parfois ankérite ou sidérose. Les autres minéraux sont très variés : feldspath, feldspathoïde, biotite, pyroxène, péridot, grenat, apatite et minéraux spéciaux riches en Nb, Ta, Ti, Th, U et terres rares (roches ayant donc souvent un intérêt minier).

Carbonée (roche) : roche sédimentaire comprenant du carbone en proportion variable.

Chalcolite : phosphate $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ du système quadratique, en lamelles vertes à éclat nacré, ou en prismes vert émeraude. Minerai des gîtes d'uranium.

Chlorite : phyllosilicate à feuillets élémentaires épais de 1.4nm hydraté et ferromagnésien $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3\text{Mg}_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{OH})_6$, du système monoclinique pseudo-hexagonal.

Cipolin : calcaire métamorphique à minces veines de serpentine favorisant un débit en fines pelures. Au sens large, roche métamorphique calcaire (calcaire cristallin) formés de cristaux de calcite enchevêtrés, à cassure saccharoïde, donnant souvent de beaux marbres.

Coprolithe : excrément fossile. Certains calcaires sont riches en coprolithes de crustacés, qui, en plaque mince, observés au microscope, apparaissent comme des éléments rectangulaires ou ovoïdes (0.5 à 1mm environ), percés de petits trous plus ou moins nombreux et alignés.

Coquillier (calcaire) : calcaire renfermant des coquilles fossiles.

Craie : calcaire d'origine organique (boue formée de coquilles de foraminifères) ; friable, poreux et avide d'eau ; se calcine à 800°C pour donner de la chaux vive.

Crandallite : phosphate d'aluminium de formule chimique $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Cristallin (système) : forme cristalline simple des minéraux au nombre de 7 : cubique, tétragonal, hexagonal, rhomboédrique, orthorombique, monoclinique et triclinique.

Cristalline (roche) : englobe les roches métamorphiques et magmatiques.

Détritique : formé de débris ; qui résulte de la désagrégation d'une roche préexistante.

Diagenèse : ensemble des processus qui affectent un dépôt sédimentaire et le transforment progressivement en roche sédimentaire solide. La diagenèse commence dès le dépôt du sédiment.

Diorite : roche magmatique plutonique grenue, à éléments blanchâtres et verdâtres ou noirâtres, essentiellement composée de plagioclases blanchâtres subautomorphes et d'amphiboles vertes, avec un peu de biotite. Le quartz est absent ou très rare, le pyroxène est rare ou absent, sauf exception (opdalite, ...).

Disthène : néosilicate Al_2SiO_5 , du système triclinique, appartenant au groupe des silicates d'alumine, avec l'andalousite et la sillimanite. Le disthène se présente en baguettes aplaties, à clivages nets, bleutés et nacrés ; c'est un minéral surtout présent dans les roches métamorphiques ayant subi de hautes pressions (micaschistes, gneiss, certaines éclogites).

Eruptive (roche) : voir magmatique.

Epidote : minéral de la famille des aluminosilicates de calcium et de fer né de la décomposition thermique et de l'altération des aluminosilicates riches en fer ; peut contenir également d'autres métaux rares ; cristaux allongés, transparents et de couleur vert foncé ; se trouve dans les roches métamorphiques et magmatiques.

Faciès : catégorie dans laquelle on peut ranger une roche ou un terrain, et qui est déterminée par un ou plusieurs caractères lithologiques (lithofaciès) ou paléontologiques (biofaciès).

Feldspath : tectosilicate du système monoclinique ou triclinique qui est chimiquement un silico-aluminate potassique, sodique ou calcique. Les feldspaths sont des minéraux essentiels de la plupart des roches magmatiques et de certaines roches métamorphiques.

Filon : lame de roche, épaisse de quelques centimètres à quelques mètres, recoupant les structures de l'encaissant (différence avec le sill ou filon couche). Un filon correspond le plus souvent au remplissage d'une fracture (diacalse, faille) et est constitué soit de roches magmatiques, soit de roches dont le matériel (souvent enrichi en substances utiles) provient de roches magmatiques ou de l'encaissant, et a été déplacé par des fluides aqueux eux mêmes d'origine magmatique ou métamorphique, voire superficielle, d'où une typologie complexe par combinaison de ces diverses modalités.

Foliée (structure) : qui a la forme d'une feuille.

Foraminifères : protozoaires surtout marins du groupe des Rhizopodes. Leur grande importance géologique est liée au fait qu'ils s'entourent d'une coquille (test) chitinoïde (foraminifères agglutinants ou imperforés) facilement conservée dans les sédiments.

Forstérite : péridot magnésien $Mg_2[SiO_4]$.

Gabbro : roche magmatique plutonique grenue, de teinte générale vert noirâtre, plus ou moins mouchetés de blanc (méso à mélanocrate), composée de plagioclase subautomorphe et de pyroxène interstitiel, secondairement de hornblende brune, d'olivine, de biotite.

Gabbroïque : se dit d'une roche qui possède les caractères du gabbro et des massifs de roches de ce type.

Gangue : substance entourant un minéral.

Gneiss : roche métamorphique du métamorphisme général, très commune, méso, à catazonale le plus souvent, à grain moyen ou grossier (du mm au cm), à foliation souvent nette caractérisée par des lits généralement de teinte sombre, riches en minéraux ferromagnésiens (micas, amphiboles, ...) alternant avec des lits clairs (blancs, gris, rosés) de quartz et de feldspaths, ces derniers nombreux et visibles à l'œil nu.

Goethite : hydroxyde FeO-OH , du système orthorhombique, en cristaux tabulaires (à clivages parfaits) ou en prismes courts, aiguilles, lamelles et en masses concrétionnées ; elle est jaunâtre, rougâtre, brun noir, et accompagne les autres oxydes de fer.

Gorceixite : phosphate d'aluminium de formule chimique $\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$; du système monoclinique ; appartenant au groupe de la crandallite.

Granite : famille de roche éruptive à structure grenue ; constituée de quartz, de feldspaths et de micas ; roche la plus répandue sur la Terre ; nom dérivant du latin "granum" : grain.

Graphite : forme tendre du carbone pur (le diamant étant la forme dure) ; formé à haute température dans les roches métamorphiques.

Grenat : néosilicate de formule générale $\text{Y}_2^{3+}\text{X}_3^{2+}[\text{SiO}_4]_3$, du système cubique, en grains ou en cristaux automorphes à nombreuses troncutures, à cassure conchoïdale ou esquilleuse, le plus souvent de teinte brun rouge.

Grenue (structure) : s'applique à une structure, ou à une roche, montrant un assemblage de cristaux tous en grains visibles à l'œil nu. La structure grenue est, en particulier, caractéristiques de nombreuses roches magmatiques plutoniques.

Grès : roche sédimentaire détritique terrigène composée à 85% au moins de cristaux de quartz plus ou moins arrondis, de 1/16mm (62.5 μm) à 2mm (classe des arénites).

Gypse : sulfate de calcium hydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; minéral des roches sédimentaires à structure cristalline monoclinique.

Hématite : oxyde Fe_2O_3 du système rhomboédrique, de formes variées suivant la température de cristallisation, bipyramidée (HT) à lenticulaire ou tabulaire, et enfin à lamellaire (BT), à macles fréquentes, avec certaines faces finement striées.

Hornblende : amphibole calcique, brune ou verte, très commune, comportant de nombreuses variétés.

Ignée : voir magmatique.

Ilménite : oxyde FeTiO_3 du système hexagonal, en tablettes ou lamelles, à éclat submétallique, noir à brun ; fréquent dans les roches métamorphiques et les roches magmatiques ignées (basaltes, ...).

Kaolin : roche argileuse constituée de kaolinite. Elle résulte principalement de l'altération superficielle (sous climat chaud et humide) ou hydrothermale de roches magmatiques acides

(type leucogranite), riches en feldspaths potassiques et pauvres en minéraux ferromagnésiens. C'est une roche réfractaire, qui entre dans la composition des porcelaines.

Kaolinite : minéral argileux provenant principalement de l'altération des roches acides riches en feldspaths (granites, ...).

Labradorite : roche magmatique effusive de type andésitique par son faible pourcentage en minéraux ferromagnésiens (leucocrate, de teinte gris foncé) et de type basaltique par son plagioclase de type labrador. Elle forme des coulées, à débit en grosses dalles, le plus souvent associées à des basaltes.

Lanthanides : voir terres rares.

Lamprophyre : roche magmatique filonienne, microgrenue, caractérisée par l'abondance de mica noir et/ou d'amphibole brune (jusqu'à 25% du volume) en grands et petits cristaux, accompagnés selon les cas d'olivine (presque toujours altérée en talc, chlorite, minéraux argileux), de feldspaths, de clinopyroxènes, parfois d'analcime. Ce sont des roches issues de magmas riches en H₂O, ayant rapidement cristallisé si bien que les équilibres chimiques sont souvent incomplets, d'où coexistence possible d'olivine et de quartz.

Limonite : terme englobant un ensemble d'hydroxydes de fer (type FeO-OH, nH₂O). Les masses de limonite peuvent être amorphes et colloïdales, ou cryptocristallines et sont d'un aspect compact, brun foncé. La limonite forme aussi des rognons concrétionnés à surface noire luisante, et des grains dans les minerais oolitiques de fer. Mélangée à des argiles, elle donne des ocres jaunes.

Loess : dépôt détritique sédimentaire meuble, non stratifié, argilo-calcaire et siliceux, à grain inférieur à 62.5µm, continental et d'origine éolienne.

Magma : liquide à haute température (au moins 600°C) qui donne des roches par solidification, soit à une certaine profondeur au cours d'un refroidissement lent (roches plutoniques), soit en surface par refroidissement rapide de laves (roches volcaniques). Un magma peut tirer son origine de niveaux plus ou moins profonds du manteau (magma primaire) ou de la fusion de roches préexistantes, ou encore parfois d'une combinaison de ces deux phénomènes.

Magmatique (ou éruptive) : roche résultant de la solidification du magma. On distingue selon leur composition et leur texture :

- les roches plutoniques ou d'intrusion (cristallisation en profondeur), acides ou granitiques contenant 66% de silice ; texture grenue traduisant un lent refroidissement tels que les granites, les gabbros et les diorites (formées vers 10 à 20km de profondeur) ;
- les roches volcaniques (refroidissement superficiel de roches expansées), basiques ou basaltiques contenant de 45 à 52% de silice ; texture microlithique ou vitreuse traduisant un refroidissement rapide tels que les basaltes.

Magnétite : oxyde de formule chimique Fe₃O₄ appartenant au système cristallin cubique, de couleur noire et à éclat métallique, gras ou mat. La magnétite se trouve dans les roches magmatiques, métamorphiques, sédimentaires et hydrothermales.

Marbre : roche métamorphique dérivant de calcaires ou de dolomies, par métamorphisme général ou de contact.

Marne : roche sédimentaire constituée d'un mélange de calcaire et d'argile (pour 35 à 65%) formant la transition entre les calcaires argileux et les argiles calcareuses. Les marnes sont moins plastiques que les argiles, et moins compactes que les calcaires.

Métamorphisme : transformation de roches sédimentaires ou éruptives en roches métamorphiques par des phénomènes mécaniques, thermiques et chimiques. Le métamorphisme peut être léger (schistosité) ou plus poussé provoquant une recristallisation fine (micas) ou grossière (gneiss). Il peut être général ou de contact (à l'occasion de la remontée des roches magmatiques à travers des roches sédimentaires). On distingue :

- les roches sédimentaires
 - . argiles et marnes transformés en schistes argileux, en phyllades, en schistes sériciteux et chloriteux, en micaschistes et gneiss ;
 - . calcaires en marbres, en cipolins, en micaschistes et serpentines ;
 - . sables et grès en quartzites ;
 - . charbons en anthracite et gneiss graphiteux.
- les roches magmatiques
 - . granites et rhyolites transformés en gneiss et micaschistes ;
 - . gabbros et diorites en "roches vertes", en schistes verts et chloriteux, en amphibolites et en pyroxénites ;
 - . péridotites en schistes verts et chloriteux, en talcschistes et en serpentinites.

Mica : phyllosilicate composé de feuillets élémentaires, épais de 0.1nm, comportant deux couches de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$, avec substitution partielle de Si par Al, encadrant une couche d'octaèdres ; les feuillets sont unis entre eux par des cations K, Na, Fe, Mg, ... ; les micas sont du système monoclinique pseudo-hexagonal. Ils forment une famille de minéraux en prismes aplatis, à clivage (001) parfait, à débit en minces lamelles flexibles et élastiques.

Micaschiste : roche métamorphique commune, épi à mésozonale, à grain généralement moyen, à schistosité et foliation marquées, riches en lamelles de mica visibles à l'œil nu, d'où une structure lépidoplastique et un débit facile en plaquettes (quelques mm ou cm) à surface brillante, claire ou sombre selon la couleur du mica.

Microcline : variété de feldspath potassique triclinique.

Microlithique (structure) : s'applique à la structure des roches magmatiques volcaniques, caractérisées par la présence de nombreux microlites sans orientation privilégiée, ou avec (microlitique fluidale).

Migmatite : ensemble qui, à l'échelle de l'affleurement et non du petit échantillon isolé, est un mélange de roches de type granite et gneiss, celui-ci en général à grain grossier et à foliation souvent peu marquée ou confuse, avec quartz, microcline et oligoclase, myrmékites fréquentes, et selon les cas biotite, muscovite, andalousite, sillimanite, cordiérite, grenat. Ces roches sont à la limite des roches métamorphiques catazonales et des roches magmatiques, et leur genèse est liée à une anatexie (fusion) partielle ; certaines parties de la roche fondent et constituent alors le mobilisat (magma à composition granitique), d'autres restent solides (le restat ou les restites).

Minéral : espèce chimique se présentant le plus souvent sous la forme de solide cristallin.

Monazite : phosphate $CePO_4$ ou $(Ce, La, Th)PO_4$, du système monoclinique, en cristaux souvent nets, bruns à brun violacé ou jaunâtres, de grande taille dans les pegmatites. C'est un minéral accessoire des granitoïdes à biotite, et de leur biotite, qui peut être assez abondant (et riche en Th) dans les complexes charnockitiques. Résistant à l'altération, il peut être concentré dans des alluvions où on l'exploite. C'est le principal minerai des lanthanides (cérium, lanthane), et parfois une source de thorium.

Muscovite : variété la plus courante de mica blanc.

Néphéline : variété de feldspathoïde.

Nésosilicate : silicate formé de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ isolés (c'est à dire non reliés par leurs atomes O).

Oligoclase : variété de feldspath plagioclase.

Olivine : variété de péridot de formule chimique $(Fe, Mg)_2(SiO_4)$; couleur vert-jaune, vert-olive ou noir verdâtre.

Oolithique (calcaire) : calcaire formé de grains entourés de couches concentriques de calcite de taille très petite (oolithique) ou petite (pisolithique).

Orthose : feldspath monoclinique $K[Si_3AlO_6]$ très courant dans les granites et les pegmatites.

Paléozoïque : ère géologique ayant duré de 570 (ou 530) à 230 (ou 245) millions d'années.

Pegmatite : roche magmatique silicatée dont les cristaux, fréquemment automorphes, sont de grande taille (un à plusieurs centimètres ou décimètres, parfois plus du mètre). Elle est liée le plus souvent à des granitoïdes ou à des migmatites, et ses minéraux essentiels sont alors ceux du granite : quartz, feldspath, mica.

Péridot : nésosilicate de formule $(Fe, Mg)_2(SiO_4)$ du système orthorombique formé principalement par l'olivine qui comprend une série isomorphique. Les péridots se forment dans les roches magmatiques ou plus généralement dans les roches anhydres de haute température à déficit en SiO_2 .

Péridotite : gabbro renfermant de l'olivine.

Phosphate : minéral caractérisé par le radical PO_4^{3-} .

Phosphorite : roche sédimentaire des cavités karstiques, correspondant à un encroûtement compact, blanc à jaune, riche en phosphates (dans le ciment, en débris osseux épigénisés, parfois en pisolites), et contenant en outre des argiles résiduelles (provenant de la dissolution des calcaires), et parfois des concrétions ferrugineuses et manganifères. Les phosphates proviennent du lessivage de cadavres et d'excréments (de chauve-souris en particulier).

Phyllade : schiste cristallin d'aspect feuilleté ; nom dérivant du grec "phullon" : feuille ; comprend les schistes ardoisiers, les schistes sériciteux et les talcschistes.

Phyllosilicates : silicates, dont les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont disposés en feuillets.

Pisolithique (calcaire) : voir oolithique.

Plagioclase : variété de feldspath sodicalcique.

Plutonique (roche) : qui se rapporte aux plutons et aux roches magmatiques les constituant. Les roches magmatiques sont formées par cristallisation lente d'un magma à une certaine profondeur (roches endogènes), et sont en général grenues, à texture équante, et homogènes dans de grands volumes. On y ajoute les roches, souvent filoniennes, formées en bordure des plutons et nommées également roches périplutoniques (anciennement roches de semi-profondeur).

Précambrien : ère datée d'environ -3800 Ma à -530 Ma, divisée par les systèmes Archéen et Protérozoïque.

Protérozoïque : portion la plus récente des temps précambriens (2500 à 570 millions d'années).

Pyromorphite : variété de phosphate de plomb du système hexagonal de formule chimique $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl})$.

Pyroxène : inosilicate en chaîne simple, ferromagnésien, avec en proportions variables, Ca et Na, du système orthorombique (orthopyroxène) ou monoclinique (clinopyroxène). C'est une famille complexe de minéraux, en prismes plus ou moins allongés, à sections rectangulaires, à angles tronqués montrant en général deux clivages presque orthogonaux, rarement fibreux, à couleur noire, à éclat métallique, parfois verte, violacée, grise ; ils peuvent être mâclés et zonés. La classification, complexe, est liée aux systèmes cristallins, et aux variations progressives des compositions chimiques.

Pyroxénite : roche métamorphique rare composée essentiellement de pyroxènes.

Quartz : forme très commune de la silice SiO_2 .

Quartzite : roche siliceuse, compacte, à cassure conchoïdale lisse ou finement esquilleuse, en général claire et d'aspect gras. Un quartzite est constitué de cristaux de quartz intimement soudés, souvent dentelés et engrenés ; le plan de cassure de la roche traverse les cristaux, et ne contourne pas les grains.

Rhyolite : roche magmatique effusive, riche en verre, de teinte claire (leucocrate), à microlites et phénocristaux rares : quartz souvent bipyramidé et corrodé (quartz rhyolitique), feldspath (sanidine), amphibole et biotite. La structure est fluidale, plus ou moins sphérolitique par dévitrification ; les teintes sont grises à rosées ou rouges (rubéfaction avec formation d'hématite) dans les faciès paléovolcaniques (porphyre amarante).

Sable : au sens courant, matériau meuble formé de grains de quartz (grains de sable) tel celui des plages ou des dunes. Plus précisément, sédiment détritique meuble dont les grains sont majoritairement compris entre 1/16mm (62.5 μm) et 2mm (classe des arénites).

Saline (roche) : roche sédimentaire provenant de l'évaporation de l'eau de mer, qui produit successivement du sulfate de calcium (gypse), du chlorure de calcium (sel gemme), des sels de magnésium et du chlorure de potassium (sel de potasse).

Schiste : famille de roches issues du métamorphisme de sédiments argileux, comprenant différents variétés :

- phyllades (schistes cristallins) : schistes ardoisiers, séricitoschiste, talcschiste ;
- chloritoschiste : contenant de la chlorite, de couleur verte ;
- calcschistes (issus de marnes, contenant de la chlorite et du calcaire).

Sédiment : ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport.

Sédimentaires (roches) : roches exogènes, c'est à dire formées à la surface de la Terre, et qui représentent 5% en volume de la croûte terrestre (continentale et océanique) et en couvrent 75% de la surface. Elles sont très variées car leur genèse dépend de nombreux facteurs : nature initiale des matériaux désagrégés et altérés, types d'altération, modes de transport, zones de dépôt, modalités de la diagenèse. Elles constituent le plus souvent des dépôts stratifiés en lits superposés (strates).

Séricite : terme désignant les très petits cristaux de mica blanc, en paillettes ou en aiguilles flexueuses, pouvant avoir diverses compositions chimiques (muscovite, paragonite, phengite, pyrophyllite, ...). Il s'agit soit de minéraux d'altération, soit de minéraux de recristallisation dans les roches métamorphiques.

Séricitoschiste : schiste du métamorphisme général faible, caractérisé par l'abondance de séricite donnant des surfaces à aspect soyeux.

Serpentine : phyllosilicate en feuillet à 2 couches, épais de 0.7nm, $Mg_6[Si_4O_{10}(OH)_2](OH)_6$, du système monoclinique ou orthorombique, en lamelles (antigorite) ou en fibres (chrysotile), souvent associées dans des roches (appelées serpentinites ou serpentines) montrant des masses vert pétrole à vert noirâtre (antigorite) traversées de filonnets de fibres soyeuses vert-jaune (chrysotile), orthogonales aux épontes.

Serpentinite : roche dérivant, par altération et/ou métamorphisme, de roches magmatiques basiques ou ultrabasiques, et composée en totalité, ou presque, de chrysotile et/ou d'antigorite, ces deux minéraux étant regroupés sous le nom de serpentine, accompagnés d'oxydes de fer, et parfois de résidus des minéraux originels.

Silicate : minéral caractérisé par le motif élémentaire tétraédrique $[SiO_4]^{4-}$ comportant un atome Si au centre, et des atomes O aux 4 sommets.

Silice : tectosilicate SiO_2 se présentant sous diverses variétés polymorphes : quartz, tridymite, cristobalite, coésite, stishovite, calcédoine, opale.

Siliceuses (roches) : roches sédimentaires riches en silice (>50%) d'origine chimique, biologique ou biochimique (à distinguer des roches sédimentaires détritiques siliceuses, dont la silice est sous forme de grains de quartz terrigènes).

Sillimanite : néosilicate d'alumine Al_2SiO_5 , du système orthorombique, en prismes fins et allongés, souvent cannelés, blanc porcelané, ou en bouquet de fibres ; elle est présente dans les roches métamorphiques de type micaschiste et gneiss.

Siluro-dévonien : troisième système du paléozoïque daté d'environ -425 à -400Ma.

Sphène : néosilicate $\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ (avec traces de Na, Fe et terres rares) du système monoclinique, en cristaux souvent automorphes à bords tranchants (forme en "toit de maison"), à macles fréquentes, à éclat adamantin, jaune de miel, brun, rougeâtre, polychroïque. C'est un minéral accessoire répandu dans de nombreuses roches magmatiques (granites, diorites, syénites et les laves correspondantes) et métamorphiques (le plus souvent à amphiboles) ; son altération est facile en leucoxène.

Staurotide (ou staurolite) : néosilicate $\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_9\text{O}_6[\text{SiO}_4]_4(\text{O}, \text{OH})_2$ du système orthorombique. C'est un minéral en prismes trapus, brunâtre, à éclat résineux, souvent maclé en croix, à 90° ou 60° : il est commun dans certains micaschistes et gneiss.

Stéatite : talc compact ou granulaire.

Syénite : roche magmatique grenue dépourvue de quartz cristallisé. De couleur rosâtre à rougeâtre, elle se compose de feldspaths alcalins, d'un peu de mica noir et d'hornblende. Ces roches sont assez peu fréquentes. Elles sont en petits massifs ou en faciès de variation au sein de grands massifs.

Talc : phyllosilicate voisin de la pyrophyllite et des micas, du système monoclinique pseudo-hexagonal, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, en fines paillettes nacrées, onctueuses et rayées à l'ongle ; il est présent dans des roches métamorphiques (schistes, calcaires à dolomies).

Talcschiste : schiste riche en talc.

Terres rares : nom générique d'un groupe d'éléments de propriétés chimiques très voisines.

Titanite : synonyme de sphène.

Topaze : néosilicate $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ du système orthorombique, en prismes assez trapus, à faces finement canelées, jaune ou incolore, bleuâtre, verdâtre. Elle est assez fréquente dans les granites et les pegmatites acides, et dans les filons hydrothermaux. Les belles variétés sont utilisées comme pierres précieuses.

Trémolite : variété d'amiante.

Turquoise : phosphate $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ du système triclinique, bleu pâle, bleu vert, vert clair, le plus souvent en globules radiés, ou en masses compactes et rognons dans certaines roches sédimentaires. Les belles variétés sont des pierres précieuses.

Uranite : variété de phosphate du système tétragonal ou quadratique.

Vivianite : phosphate $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ du système monoclinique, en cristaux prismatiques allongés à clivage parfait, bleu transparent. Il est présent dans certaines roches sédimentaires

riches en matière organique (diatomite) et peut constituer une pellicule sur les quartz de filons métallifères.

Volcanique (roche) : roche éruptive qui se forme en surface par refroidissement brutal, au contact de l'air ou de l'eau, du magma qui s'échappe d'un volcan.

Volcanisme : ensemble des manifestations volcaniques.

Zircon : néosilicate de formule chimique $Zr(SiO_4)$ appartenant au système quadratique ; de couleurs variées (incolore, jaune, marron, rouge, ...) et d'éclat vitreux. C'est un minéral accessoire de certaines roches métamorphiques ou magmatiques (tels les gneiss, les granites, ...).

SUMMARY

The sulphuric acid route for phosphate rock (intended to the industry of fertilizers) presents many inconveniences : impossibility of recuperation of high commercial value's by-products such the rare earths, existence of strong restrictions conditioned by the protective environment's laws, 250 millions of tons of impure and radioactive phosphogypsum annually produced, environmental problems bound to the phosphogypsum storage (pollution of the grounds waters, of the rivers, ...). This treatment's technology of phosphate rock is by far the most widespread (essentially, because of economic imperatives). Nowadays, it's the only one followed in Brazil. For this country, that doesn't have any economic deposits of sulfur, the choice of another process imposes itself on the one hand to reduce its imports in sulfur and, on the other hand to reduce the ecological nuisances generated at the time of the phosphogypsum formation.

For it, it is necessary to study alternative routes and methodologies to the sulphuric acid route so as to opt for the one that offers the more of ecological, economic and technical advantages. Brazil, propertied an important hydrochloric acid's capacity, we interested logically ourselves at the hydrochloric acid route.

Our works essentially carried on the phosphatic concentrate of Angico dos Dias (concession of the Brazilian society GALVANI), although we also led some tests in parallel (to comparative title) on a phosphatic Moroccan extract of sedimentary origin (ore used by Grande Paroisse). We first of all conducted the characterization of the extract and the phosphatic ore of Angico dos Dias to the mineralogical and chemical level before starting a laboratory's study.

The different experiences led in laboratory on this phosphatic concentrate allowed us to define the next one process of hydrochloric treatment :

1. acidification of the phosphatic concentrate of Angico dos Dias by HCl 20% during two hours at ambient temperature (solid/liquid ratio of 40%, agitation's speed of 200rpm). In these conditions, the solubilisation's rates of CaO and P₂O₅ are superior to 95% (around 80% for (REE)₂O₃);
2. precipitation, at ambient temperature, of Na₂SiF₆ after addition to the chlorophosphated solution of a sodium salt. The precipitate gotten watch that more than 80% of fluorides, (initially present inside the phosphate rock), can be recovered as sodium fluorosilicates ;
3. liquid-liquid extraction of the phosphoric acid by the tributylphosphate. The organic phase is first scrubbed with a minimum of desionised water in order to eliminate all Cl⁻ ions co-extracted and then treated by ammonia so as to recover, on the one hand, the totality of the phosphate contents of the phosphate rock as ammonium phosphates and, on the other hand, to regenerate the tributylphosphate for recycling. The aqueous phase is treated by ammonia to precipitate the rare earths under the shape of a phosphatic concentrate.

The process put in work doesn't practically let any place to the formation of residues (quartz, essentially) or liquids. The rare earth recovery to height of 80% constitutes a source of valorization of the proposed process.

Keywords : *hydrochloric acid route, phosphate rock, leaching, rare earth recovery.*

RESUME

La voie sulfurique pour la production d'acide phosphorique (destiné à l'industrie des engrais) présente de nombreux inconvénients : impossibilité de récupération de sous-produits de haute valeur commerciale tels les terres rares, existence de fortes restrictions conditionnées par les lois de protection de l'environnement, 250 millions de tonnes de phosphogypse impur et radioactif annuellement produites, problèmes environnementaux liés au stockage du phosphogypse (pollution des nappes phréatiques, des cours d'eau, ...). Cette technologie de traitement de la roche phosphatée est de loin la plus répandue (essentiellement en raison d'impératifs économiques). Elle est la seule, à ce jour, suivie au Brésil. Pour ce pays, qui ne dispose pas de dépôts économiques de soufre, le choix d'un autre procédé s'impose d'une part pour réduire ses importations en soufre et, d'autre part pour réduire les nuisances écologiques générées lors de la formation de phosphogypse.

Pour cela, il faut étudier des voies et des méthodologies alternatives à la traditionnelle voie sulfurique pour opter pour celle qui offre le plus d'avantages écologiques, économiques et techniques. Le Brésil, possédant une capacité oisive importante en acide chlorhydrique, nous sommes logiquement intéressés à la voie chlorhydrique.

Nos travaux ont essentiellement porté sur le concentré phosphaté d'Angico dos Dias (concession de la société brésilienne GALVANI), bien que nous ayons également mené des essais en parallèle (à titre comparatif) sur un concentré phosphaté marocain d'origine sédimentaire (minerai utilisé par Grande Paroisse). Nous avons tout d'abord procédé à la caractérisation du concentré et du minerai phosphaté d'Angico dos Dias au niveau minéralogique, granulométrique et chimique avant d'entamer une étude de laboratoire.

Les différentes expériences menées en laboratoire sur ce concentré phosphaté nous ont permis de définir le procédé de traitement chlorhydrique suivant :

1. acidification du concentré phosphaté d'Angico dos Dias par HCl 20% durant deux heures à température ambiante (rapport solide /liquide de 40%, vitesse d'agitation de 200rpm). Dans ces conditions, les taux de solubilisation de CaO et de P₂O₅ sont supérieurs à 95% (autour de 80% pour les oxydes lanthanidiques) ;
2. précipitation, à température ambiante, de Na₂SiF₆ après addition au lixiviat d'un sel de sodium NaCl. Le précipité obtenu montre que plus de 80% des fluorures, initialement présents à l'intérieur de la roche phosphatée, peuvent être récupérés sous forme de fluorosilicates de sodium ;
3. extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique par le tributylphosphate. La phase organique est d'abord "scrubée" avec un minimum d'eau désionisée afin d'éliminer tout ion chlorure co-extrait puis traitée par de l'ammoniaque afin de récupérer d'une part la totalité des teneurs en phosphates de la roche phosphatée sous forme de phosphates d'ammonium et d'autre part de régénérer le tributylphosphate pour recyclage. La phase aqueuse est traitée par de l'ammoniaque pour précipiter les terres rares sous la forme d'un concentré phosphaté.

Le procédé mis en oeuvre ne laisse pratiquement pas de place à la formation de résidus solides (quartz, essentiellement) ou liquides. La récupération des terres rares (initialement présentes à l'intérieur de la roche phosphatée) à hauteur de 80% constitue une source de valorisation du procédé proposé.

Mots clés : *voie chlorhydrique, roche phosphatée, lixiviation, récupération des terres rares*