



Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

**Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques**

**Caractérisation physico-chimique de la cendre de
pyrrhotite**

Présenté par:

ACHIK Maryam

Encadré par:

-Pr. Hayat BENMOUSSA

La cité de l'innovation Fès

-Pr. Nouredine El MOUDDEN

La cité de l'innovation Fès

Soutenu Le Juin 2015 devant le jury composé de:

- | | |
|------------------|-------------------------|
| - Pr.BENMOUSSA.H | La cité de l'innovation |
| Pr.OULMEKKI.A | FST Fès |
| - Pr.BOUAYAD.A | FST Fès |
| - Pr.BALI.H | FST Fès |

**Stage effectué au laboratoire de la chimie de la matière condensée, faculté
des sciences et des techniques de Fès.**

Dédicaces

Ce travail est dédié

Aux personnes les plus chères à mon cœur et qui ont attendu avec patience les fruits de leur bonne éducation, à mes chers parents.
Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler ;

Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie ;

A mes frères Hamza et Anouar, qui m'ont toujours aidée et encouragée ;

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes amis et collègues ;

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment, ma famille, mes amis et à tous ceux qui ont l'amour d'apprendre ;

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Remerciements

Avant d'entamer ce projet, Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et gratitude à mes encadrants de projet de fin d'étude **Pr. Madame Hayat BENMOUSSA** et **Pr. Nouredine El MOUDDEN**, qui n'ont pas cessé de m'encourager pendant la durée du projet, ainsi pour leur générosité en matière de formation et d'encadrement. Je les remercie de m'avoir orientée, aidée et conseillée.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions.

J'exprime également ma gratitude aux membres du jury ; **Pr.OULMEKKI.A** ; **Pr.BOUAYAD.A** ; **Pr.BALI.H**, qui m'ont honorée en acceptant de juger ce modeste travail.

Mes remerciements destinés également à mes collègues de stage au sein de laboratoire de la chimie de la matière condensée, qui ont été à ma disponibilité durant la période de stage.

A cette occasion, j'exprime mes vifs remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Liste des tableaux

Tableau III-3 : pourcentage de la cendre dans chaque tamis	30
Tableau III-8 : le taux de solubilité en fonction de pH	35
Tableau III-12 : Concentration des oxydes et des éléments présents dans le minerai et dans la cendre.....	44
Tableau III-13 : récapitulation des résultats obtenus dans ce travail.....	45

Liste des figures

Partie I :

Figure I-1.a : minerai Pyrrhotite.....	5
Figure I-2.a : Localisation du gisement de Kettara sur un extrait de la carte routière Michelin au millionième (A) et sur un schéma géologique du secteur de Kettara (B).....	6
Figure I-2.b : Coupes schématiques montrant la méthode d'exploitation Sublevel-Stopingutilisée au niveau de la mine de Kettara (BRPM 2004).....	8
Figure I-2.c : Photographies montrant la corrosion des infrastructures minière.....	9
Figure I-2.d : Schéma de production de concentré de pyrrhotine à la mine de Kettara (BRPM 2004).....	10
Figure II-1: Structure de l'acide sulfurique.....	12
Figure III-4.a : Stock de cendres de pyrrhotine	19

Figure III-4.b : Opération d'enlèvement des cendres de pyrrhotine dans des camions	19
--	----

Partie II :

Figure II-I-1.a : Interactions électron/matière (a. éjection d'un électron secondaire, b. rétrodiffusion de l'électron, c. émission de rayons X).....	21
---	----

Partie III :

Figure III-3.1 : TAMISEUSE DIGITAL FI-FTL0150 & FI-FTL0200.....	30
Figure III-3.2 : la répartition des grains de la cendre dans les tamis.....	30
Figure III-5: pycnomètre à bouchon capillaire.....	32
Figure III-8 : taux de solubilité en fonction de pH	35
Figure III-9.1 : spectre infrarouge de la cendre de pyrrhotite.....	36
Figure III-9.2 : spectre IFTR pour la partie magnétique de la cendre.....	37
Figure III-9.3 : spectre IFTR pour la partie non magnétique de la cendre.....	38
Figure III-9.4 : spectre d'IFTR pour le minerai.....	39
Figure III-10.1 : Observation de la cendre (électrons secondaires).....	40
Figure III-10.2 : observations de la partie non magnétique (électrons secondaires)	41
Figure III-10.3 : observations de minerai (électrons secondaires).....	42
Figure III-12.1 : pastilleuse HERZOG.....	43
Figure III-12.2 Spectromètre en dispersion de longueur d'ondes – Type Axios.....	43
Figure III-12.3 : préparations d'échantillon pour la fluorescence X.....	43

Table des matières

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

Partie 1 : Synthèse bibliographique

I- quelques notions sur le minerais pyrrhotite	4
1) Généralités sur le minerais pyrrhotite	4
2) A propos du site minier de Kettara.....	6
II- L'acide sulfurique	11
1. Présentation	12
2. Utilisations	12
3. Propriétés	13
4. Synthèse de l'acide sulfurique	15
III- Aperçu général sur la cendre et ses domaines de valorisation	17
1. Généralités	17
2. Caractéristiques minéralogiques et pouzzolaniques des cendres	17
3. Usage des cendres	18
4. Cas de la cendre de pyrrhotite au Maroc	18

Partie 2 : techniques d'analyses

I- Modélisation du déchet : caractérisations intrinsèques.....	21
I-1 Analyses minéralogiques.....	21
a. Microscopie électronique à balayage (MEB)	21
b. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	23
c. La spectrométrie de fluorescence X (XRF)	23
I-2 Analyses physique et hydrodynamique.....	24
a. Humidité	24
b. Perte au feu	25
c. Granulométrie (séparation granulométrique par tamisage sec)	26

Partie 3 : caractérisations physico-chimiques de la cendre de pyrrhotite

I.	Caractérisations physiques et hydrodynamiques	28
1.	Traitement thermique doux	28
2.	Perte au feu	28
3.	Granulométrie de la cendre de pyrrhotite	29
4.	Séparation magnétique de la cendre de pyrrhotite	31
5.	Densité	31
6.	Solubilité de la cendre de pyrrhotite.....	33
7.	Mesure du pH	34
8.	Solubilité de la cendre de pyrrhotite en fonction du pH	34
II.	Caractérisations chimique et minéralogique	35
9.	Infrarouge	35
10.	Microscopie électronique à balayage	40
11.	Fluorescence X	43
12.	Interprétation générale des résultats	44
	Conclusion et perspectives	47

Introduction générale

Le Maroc est un pays caractérisé par un contexte structural et géologique très varié qui a donné lieu à une richesse minière diversifiée et marquée par l'abondance du minerai phosphaté. Il est de ce fait considéré comme étant le troisième pays producteur et premier exportateur mondial de phosphates. L'exploitation de ce minerai est confiée à l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) qui se charge actuellement de son extraction et de sa transformation en acide phosphorique, comme produit intermédiaire, et de la production d'engrais phosphaté et d'acide phosphorique purifié, comme produits finis.

Sur le plan historique, le Maroc a été depuis les années 20 un traditionnel exportateur des phosphates bruts. Et dans le souci d'industrialisation du pays, il a été décidé, au début des années 60, d'installer un grand pôle d'industrie chimique de transformation des phosphates.

Ainsi, il a été mis en place un complexe chimique "Maroc Chimie" à Safi comprenant des unités chargées de produire les acides nécessaires à la transformation des phosphates à savoir l'acide phosphorique et l'acide sulfurique. En plus, ce projet optait pour l'utilisation du maximum de ressources nationales, ce qui avait poussé à l'exploitation de la pyrrhotite de la mine de Kettara pour la production d'acide sulfurique au lieu d'opter pour l'importation de quelques matières premières comme le soufre. Ainsi, l'acide sulfurique est obtenu à partir de la pyrrhotite et l'acide phosphorique est produit par action de l'acide sulfurique sur la roche phosphate.

Le procédé menant à l'acide sulfurique à partir de la pyrrhotite a généré un déchet appelé la cendre de pyrrhotite. Ce procédé s'est avéré non rentable et de ce fait il n'est plus utilisé. En effet, il y a eu sur la scène internationale la diminution du prix du soufre, et d'autre part, il y avait des problèmes techniques liés à la nature du minerai : grillage défectueux de la pyrrhotite, dérèglages fréquents des installations [4]. A tout cela, vient s'ajouter le fait que l'exploitation du gisement de Kettara n'a pas été rentabilisée puisqu'on n'a pas réalisé comme il était prévu l'extraction du cuivre et du fer à partir de la cendre de la pyrrhotite [F.OUALALOU]. Ceci a incité l'industrie concernée à substituer l'unité de grillage de pyrrhotite par la combustion du soufre natif.

Par ailleurs, la cendre de pyrrhotite, qui est un déchet généré et stocké depuis 1965 jusqu'à 1982, est actuellement utilisée par quelques industries cimentières marocaines. A notre connaissance, aucun travail de recherche se rapportant à la valorisation de ce déchet dans un

autre domaine n'a été publié jusqu'à présent. Et c'est pour cette raison que nous nous proposons dans le présent projet de fin d'étude de réaliser l'étude physico-chimique de la cendre de pyrrhotite, et ce dans la perspective de contribuer dans le futur à sa valorisation dans un domaine autre que celui de l'industrie cimentière.

Ce travail s'articule autour de trois parties :

- La première consiste en une étude bibliographique dans laquelle nous présentons quelques propriétés et informations se rapportant au minerai pyrrhotite et à la mine marocaine de Kettara, où existe ce minerai. Font également objet de cette partie, les procédés d'extraction de ce minerai et de sa transformation en acide sulfurique, ainsi qu'un aperçu sur la valorisation des cendres en général et plus particulièrement de la cendre de pyrrhotite au Maroc.
- La deuxième concerne les techniques expérimentales mises en œuvre durant la réalisation de ce travail.
- La troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus.

Partie I :

Synthèse bibliographique

I. Quelques Notions sur le minerai pyrrhotite :

1) Généralités sur le minerai pyrrhotite :

Le terme « minerai » désigne une roche, un minéral ou une association de minéraux contenant un ou plusieurs éléments chimiques utiles en teneurs suffisamment importantes pour permettre leur exploitation. Ce terme provient du latin « *minera* » qui signifie « mine ». Il a d'ailleurs une signification plus économique que géologique [1].

La pyrrhotite, appelée aussi pyrrhotine, est un minerai composé de sulfure de fer qui, selon le minéralogiste allemand Johann August Friedrich Breithaupt, présente les caractéristiques suivantes [2] :

- Origine du nom : du grec purrotos, rougeâtre.
- Localité type : mine chichibo, akaiwa, japon.
- Minéraux associés: pyrite, marcassite, chalcopyrite, pentlandite, magnétite, calcite, dolomite
- Classe chimique : II SULFURES
- Sous-classe chimique : sulfure, séléniure, tellures avec rapport métal/S, Se, Te=1.
- Formule chimique : $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0,2$)
- Système cristallin : Monoclinique.
- Classe de symétrie : 2/m Holoédrie monoclinique.
- Dureté « Mohs » : de 3,5 à 4.
- Densité : de 4,58 à 4,65.
- Couleur : Jaune bronze, rouge bronze, brun, brun jaune, irisé, rose.
- Éclat du minéral : Métallique.
- Pouvoir réflecteur : de 36,5 à 41,2 %.
- Cassures subconchoïdale, irrégulière ; minérale fragile, cassant.
- Utilisations : Minerai de fer très peu estimé, utilisé seulement après grillage.

-Propriétés optiques et autres : Opaque. Magnétique ou paramagnétique. Conducteur de l'électricité. Présent dans des météorites. Pseudomorphoses, possibles en marcassite, chalcopryrite, magnétite, arsénopyrite.

-Critères de détermination : Minéral décomposé par HCl avec un dégagement de H₂S. Au chalumeau, en tube ouvert il n'y a aucune transformation, mais en tube fermé il se produit un dégagement de vapeur sulfureuse. Sur le charbon, en flamme réductrice, il fond en une masse noire magnétique. Par oxydation, il se transforme en limonite, sidérite.

-Morphologie des cristaux : prismes hexagonaux, pyramides, hexagonales doubles, tabulaire, en tonnelets.

-Morphologie des agrégats : Massifs, grenus, lamellaires, en rosettes.

-Conditions de formation et/ou de gisement : C'est un sulfure des roches éruptives basiques, formé par ségrégation au sein du magma. Il se rencontre aussi parfois dans les dépôts de contact métamorphique. La température de formation se situerait entre 400°C et 600°C. Ce minéral a aussi été rencontré dans des météorites (troillite).



Figure I-1.a : minerais Pyrrhotite.

Par ailleurs, la pyrrhotite de la formule Fe_{0,88}S [R.HAKKOU] est également présente dans le sol marocain, et plus particulièrement dans la mine de Kettara d'où elle a été extraite pour le compte de l'Office Chérifien des Phosphates en vue servir de matière première pour la production de l'acide sulfurique. Actuellement, le procédé de fabrication de cet acide à partir de la pyrrhotite est abandonné et la mine est fermée en 1982 [3 ; 4].

2) A propos du site minier de Kettara

La mine de Kettara est située à 32 km au nord de Marrakech et à 120 km au sud de Safi, GPS N31°2' W3°8'10'34'' ; alt. 500 m. Elle se localise au niveau du massif des Jebilet. [3 ; 4]

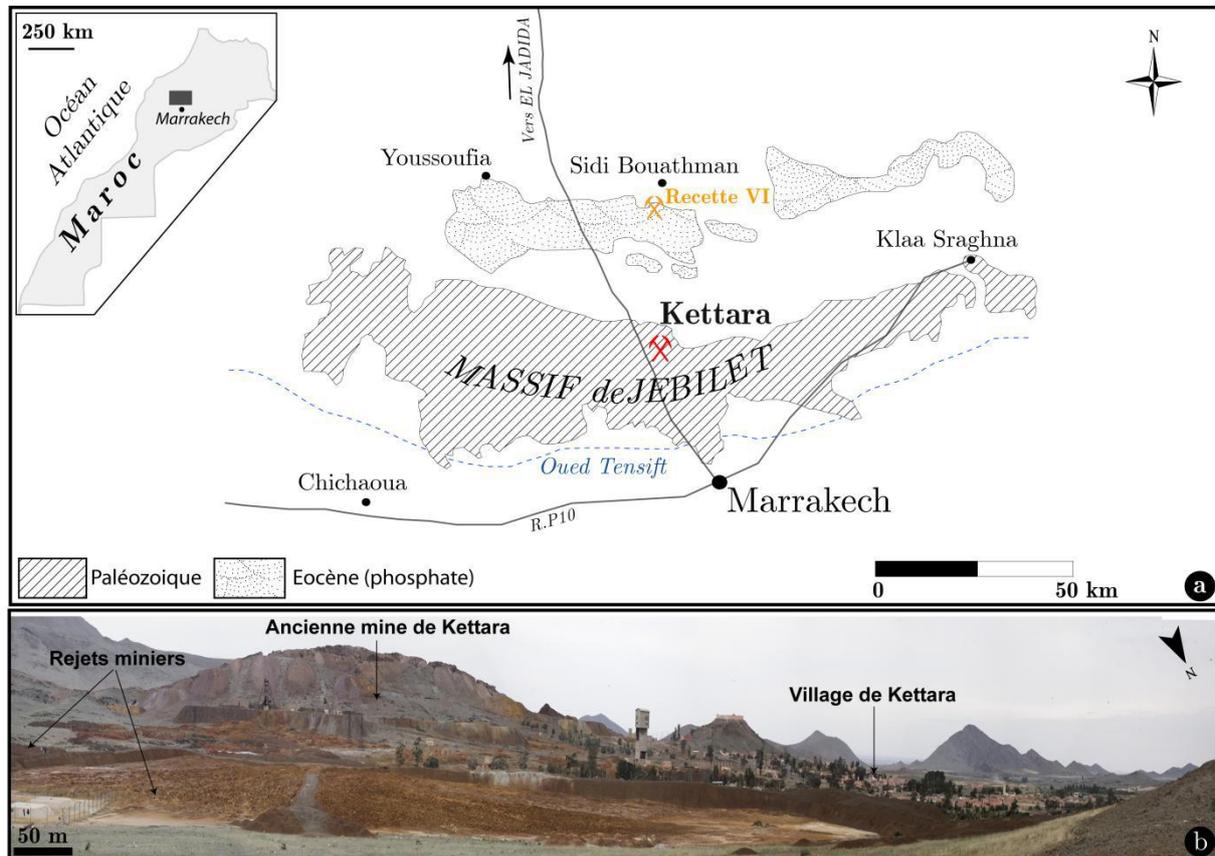


Figure I-2.a: Localisation du gisement de Kettara sur un extrait de la carte routière Michelin au millionième (A) et sur un schéma géologique du secteur de Kettara (B).

1. Historique de mise en activité de la mine [4] :

Le caractère affleurant du corps de sulfures massifs de Kettara a fait que l'histoire minière du gisement a très tôt commencé par des phases d'exploitation des produits accessibles directement à la surface et que l'exploration ne s'est activée qu'à la lumière de l'avancement de l'exploitation et des nouvelles données acquises sur les continuités en profondeur de la minéralisation.

L'exploitation démarra vers 1937 par la "Compagnie Minière Marocaine" CMM qui s'intéressa à l'exploitation des oxydes de fer (limonite) et surtout aux ocres jaunes du chapeau

de fer avec une production journalière de 80 à 100 t. Cette production s'est poursuivie jusqu'au début des années soixante et les produits extraits étaient en grande partie destinés à l'export. Dans la suite de l'exploitation, la CMM s'est intéressée à l'exploitation de la pyrite cuivreuse de la zone de cimentation. Située immédiatement en dessous de la limite d'oxydation, cette zone de cimentation montre des teneurs en cuivre très intéressantes (jusqu'à 8%) et permet d'extraire du minerai marchand sous forme de cendres riches en cuivre. Cette exploitation a été arrêtée en 1956 suite à l'épuisement des réserves et à des difficultés dans l'exploitation.

En 1959 et dans l'optique du développement d'une industrie chimique au niveau de Safi, le "Bureau de Recherches Pétrolière et Minière" BRPM a été chargé de procéder à la reconnaissance et à l'évaluation des réserves du gisement de pyrrhotine de Kettara ; l'objectif étant de mettre à jour des réserves en soufre suffisante pour garantir une durée de vie du futur complexe chimique au moins égale à vingt ans.

Pour accomplir cette mission, le BRPM a signé une convention d'exploitation avec la CMM et a mis en place un programme de sondage sur les zones avales du gisement de Kettara (en dessous de la zone de cimentation). Commencé en 1960, ce programme de reconnaissance a permis de cuber un tonnage global de réserves en pyrrhotite de quelques dix millions de tonnes et de prendre dans la foulée la décision de mettre en exploitation le gisement dès le début 1961. Les travaux de préparation ont été entamés au milieu de l'année 1961 et l'exploitation proprement dite commença en 1964 et durera jusqu'à 1982.

2. Extraction minière et méthode d'exploitation employée [4]

La méthode d'exploitation employée est le "Sublevel-Stoping". Elle consiste à découper le gisement (sub-vertical) en blocs de 50 m d'élévation (Figure I-2.b). Ces blocs sont composés de panneaux de 66 m de longueur et embrassant toute la puissance du filon (moyenne=11 m) lesquels sont limités à chaque extrémité par un bure (Petit puits intérieur reliant deux étages ou niveaux) (50 m x 2,50 m x 1,50 m). Ce bure généralement vertical, relie le niveau de tête au niveau de base.

D'un bure à un autre, à travers un panneau, sont réalisés les sous-niveaux d'abattage (section : 2,25 m x 2,25 m). Le mur du 1er sous-niveau est à 12 m du mur de la galerie de tête et le 2ème est à 15 m du 1^{er}.

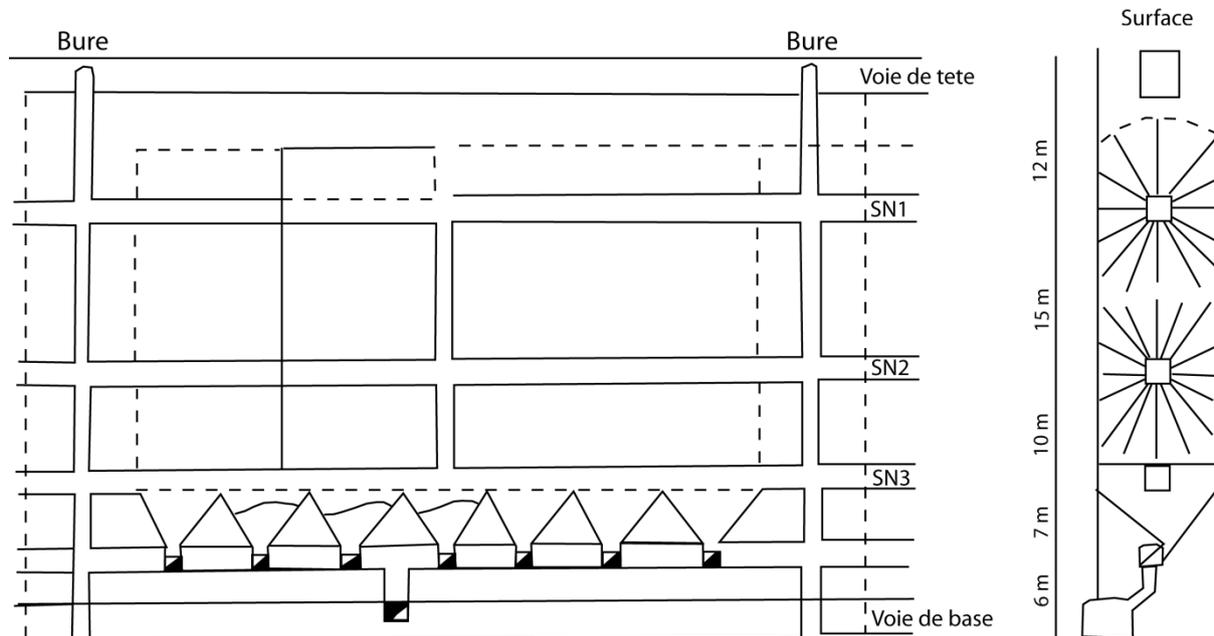


Figure I-2.b : Coupes schématiques montrant la méthode d'exploitation Sublevel-Stoping utilisée au niveau de la mine de Kettara (BRPM 2004)

3. Problèmes particuliers à l'exploitation [4]

La mine de Kettara est une mine de pyrrhotite ayant une teneur en soufre de 20 à 30 % qui, en présence de l'eau et de l'oxygène, entraîne la formation du drainage minier acide attaquant facilement les métaux. C'est ainsi que l'eau est polluée et tout le matériel est corrodé à savoir tôle de soutènement des parements des puits et des cadres de soutènement, pompes, conduites, échelles, usine de concentration, et en particulier des bacs de jigage (Une technique utilisée pour l'enrichissement gravimétrique des minéraux solides. Il utilise le principe de l'action d'un mouvement de l'eau à travers une masse de minerais placée dans des Jigs et qui permet la séparation des éléments lourds du minerai de ses constituants légers) (Figure I-2.c).

C'est ainsi que pour éviter la corrosion des pompes d'exhaure, le pH des eaux de la mine était contrôlé par adjonction de la chaux ou du gypse. Après la récupération totale du minerai, des chambres vides dont le volume est considérable sont créées.

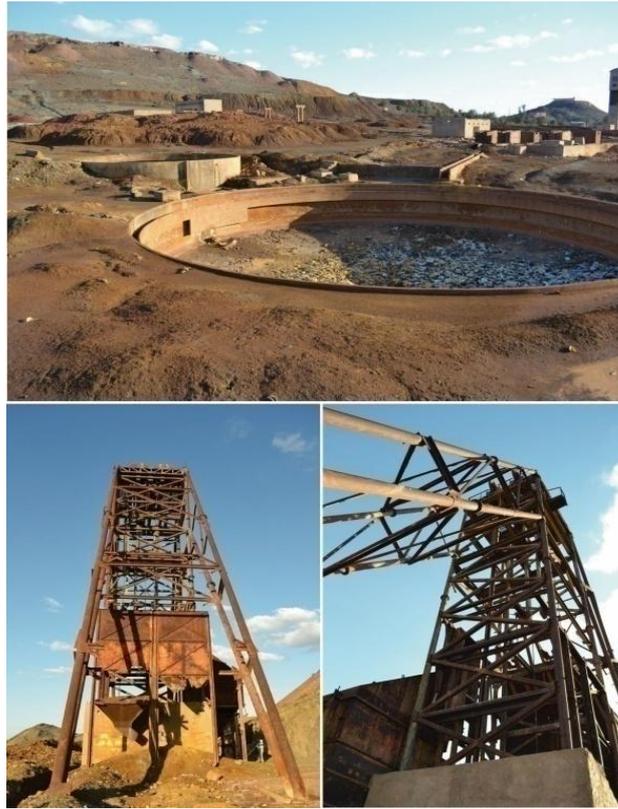


Figure I-2.c : Photographies montrant la corrosion des infrastructures minière

4. Traitement [4]

La méthode de traitement utilisée, est celle de la gravimétrie, elle consiste premièrement à passer le produit brute sous trois phases de concassages (Figure I-2.d), afin d'avoir un produit de taille entre 0 et 15 mm. Ces trois phases de concassages sont séparées par des opérations de criblage. Le produit de concassage tertiaire alimente la laverie par l'intermédiaire de trois trémies équipées d'alimentateurs (Huvelin 1977).

Après ces trois phases de concassage, les produits sont traités par gravimétrie. Cette dernière, comprend trois Jigs de débouchage et un quatrième Jig d'épuisement qui reçoit les rejets des trois premiers. Ces opérations produisent un concentré grenu (2-15 mm), un concentré fin (0,2-2 mm) et des rejets fins et grossiers.

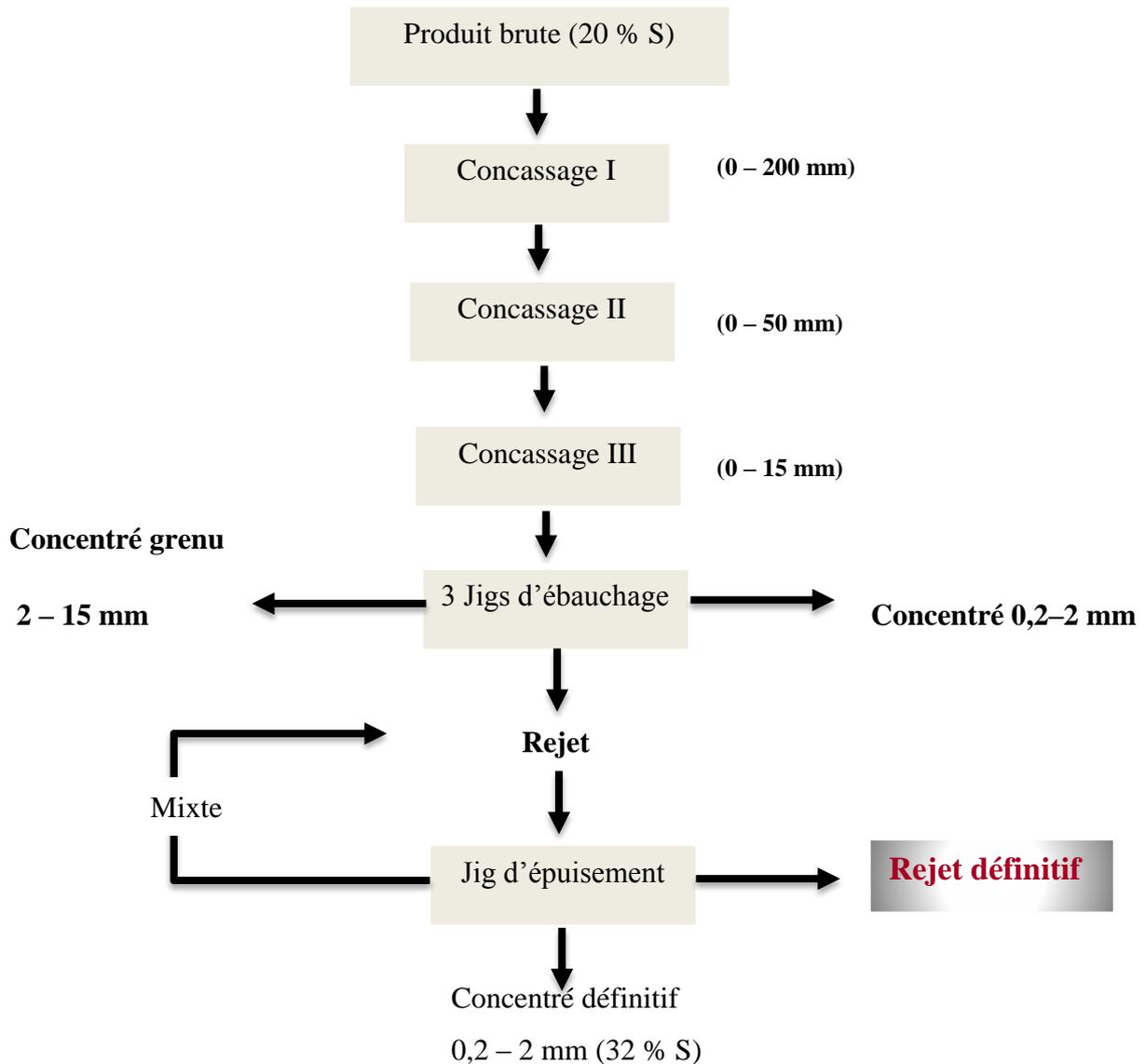


Figure I-2.d : Schéma de production de concentré de pyrrhotine à la mine de Kettara (BRPM 2004)

5. Fermeture de la mine [4]

L'unité d'acide sulfurique du complexe chimique de Safi, à base de pyrrhotite extraite du gisement de Kettara a démarré en 1965 et ses installations industrielles étaient programmées pour une durée de vie de 10 ans avec une capacité de 460 000 t/an de pyrrhotite. Ces installations ne fonctionnaient plus au-delà de cette durée pour les raisons inhérentes à la nature du minerai, à la variation de sa teneur en soufre provoquant des changements de température dans les fours, un grillage défectueux de la pyrrhotite et les dérèglages fréquents des installations, la consommation est toujours restée en deçà de la capacité installée. Cet unique

client a préféré substituer l'unité de grillage de pyrrhotite par la combustion du soufre natif importé qui est plus attrayante.

A la mine de Kettara, l'exploitation a connu des difficultés dues essentiellement à la vétusté des équipements miniers. La "Société d'Exploitation de Pyrrhotine de Kettara" SEPYK a fait face en outre à des problèmes liés dans l'ensemble à la dégradation de sa situation financière et aux difficultés techniques qui en ont résulté du fait de l'insuffisance des moyens de paiement nécessaires pour faire face aux investissements à caractère technique indispensables. Devant la complexité et la diversité des problèmes, l'administration des Mines dès le mois d'Août 1981 a demandé aux parties concernées par cette affaire (groupe OCP, le BRPM et la SEPYK) de choisir une orientation autre que celle suivie jusqu'à cette époque.

Ainsi, après un examen très approfondi des difficultés rencontrées par les deux organismes concernés pour la production de la pyrrhotine et son utilisation à l'unité de grillage installée à Safi, il a été décidé finalement de mettre fin à la mine de Kettara à partir du mois de Juin 1982.

Sur la période s'étalant de 1964 à 1981, la mine avait produit 5,2 millions de tonnes de concentré de pyrrhotine ayant une teneur moyenne en soufre de 29 % (Service Régional des Mines de Marrakech 1983) [3 ; 4], sachant que Maroc-Chimie (groupe OCP), qui utilisait la pyrrhotine dans la fabrication de l'acide sulfurique, fut le seul client demandeur de cette matière première.

II. L'acide sulfurique : [5]

L'acide sulfurique connu depuis des siècles sous le nom d'esprit de vitriol, de formule chimique H_2SO_4 , est essentiellement un produit issu de l'industrie. Il est utilisé dans de nombreuses industries chimiques au point que sa préparation peut être considérée comme l'industrie de base de la chimie minérale et qu'il est devenu assez difficile d'énumérer toutes ses utilisations possibles. Auparavant, la production d'acide sulfurique était associée au développement économique d'un pays. Actuellement, bien qu'il ne constitue plus une référence du développement économique, il reste un produit essentiel pour plusieurs secteurs industriels. A titre indicatif près du tiers de sa production est utilisé pour la fabrication d'engrais superphosphates et de sulfate d'ammonium. Aussi l'industrie chimique en fait un large usage en utilisant près de 20% de sa production totale alors que l'industrie pétrolière, avec des besoins en raffinage, en est le troisième consommateur.

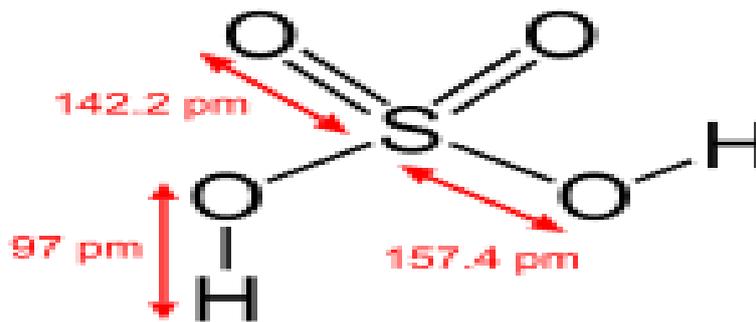
D'une manière générale, ses propriétés physico-chimiques ainsi que son faible coût ont largement contribué à étendre son utilisation à une grande variété d'autres applications assez importantes.

C'est un composé assez important et incontournable dans beaucoup de procédés industriels où il est devenu très rare de ne pas voir l'acide sulfurique impliqué dans une ou plusieurs étapes de production de différents produits.

L'acide sulfurique anhydre, pur à 100%, est commercialement disponible mais il est moins utilisé que l'acide sulfurique concentré. Celui-ci contient généralement 98% d'acide sulfurique, le reste étant de l'eau.

1. Présentation

L'acide sulfurique (Figure II-1) est un acide minéral fort, un liquide incolore, inodore, corrosif, dense et épais à température ambiante, de formule H_2SO_4 .



FigureII-1: Structure de l'acide sulfurique.

2. Utilisations : [5]

Près de 90 % de la production totale de soufre sert à la fabrication de l'acide sulfurique qui occupe la première place parmi l'ensemble de la production des produits chimiques. Les principales utilisations d'acide sulfurique sont :

- L'industrie des engrais (fabrication de l'acide phosphorique).
- L'industrie du textile synthétique, fabrication du caprolactame du polyamide.
- Fabrication du dioxyde de titane selon le procédé sulfurique.
- Alkylation pour la production d'essence sans plomb.
- Pour le séchage et la purification des gaz.

- Dans les batteries au plomb pour les voitures et autre véhicules.
- Fabrication du fluorure d'hydrogène.
- Catalyse de réaction d'estérification grâce à l'ion oxonium.
- Raffinage de pétrole.
- Etc....

Les divers usages de l'acide sulfurique en font un des produits essentiels de l'industrie chimique.

3. Propriétés [6]

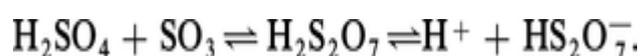
L'acide sulfurique anhydre, liquide incolore, inodore et visqueux, de poids spécifique 1,83 à + 15 °C, se solidifie à + 10,35 °C et forme plusieurs hydrates de formule générale $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$). La température de solidification varie de façon importante avec le degré d'hydratation.

L'addition d'eau à l'acide sulfurique produit un dégagement de chaleur considérable, en même temps qu'une contraction du volume total. Mis en contact avec la peau, l'acide pur occasionne de sérieuses brûlures. En conséquence, il faut avoir soin de verser lentement l'acide dans l'eau ; l'opération inverse provoque une réaction extrêmement violente avec projection d'acide.

L'acide sulfurique est un agent déshydratant efficace ; très avide d'eau, il fixe l'humidité de l'air.

Le point d'ébullition de l'acide dilué évolue avec la concentration. La distillation tend à amener le liquide à la composition de 98,3 % de H_2SO_4 pour laquelle la température d'ébullition est la plus élevée (330 °C environ sous 750 mm d'Hg). L'acide gazeux est alors partiellement dissocié en SO_3 et H_2O .

L'acide sulfurique absolu (100 %) dissout SO_3 . Les solutions obtenues sont appelées oléums ou acides fumants (en raison de la tension de vapeur de SO_3). Ces produits sont vendus avec l'indication du pourcentage en SO_3 dissous dans H_2SO_4 anhydre. Introduit en légère proportion, l'anhydride donne naissance à l'acide pyrosulfurique ou disulfurique $H_2S_2O_7$:



Les oléums plus concentrés contiennent des acides polysulfuriques $H_2O(SO_3)_n$ dont seuls les termes $H_2S_3O_{10}$ et $H_2S_4O_{13}$ sont bien connus.

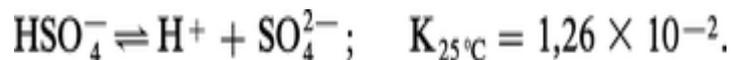
La conductivité présentée par l'acide absolu résulte d'une auto-ionisation de la molécule H_2SO_4 :



Dans les solutions aqueuses diluées, la première ionisation de l'acide est complète :



Mais l'ion bisulfate HSO_4^- est un acide assez faible :



La tendance de l'acide sulfurique à fournir de l'oxygène au cours de sa décomposition par la chaleur en fait un oxydant d'autant plus actif qu'il est concentré. C'est ainsi que presque toutes les matières organiques sont détruites par l'acide bouillant. Les non-métaux sont aisément oxydables ; le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic et le carbone sont oxydés par l'acide sulfurique chaud et concentré avec formation de gaz sulfureux. Quant aux métaux, ils sont tous attaqués, sauf l'or. Le plomb résiste à l'acide sulfurique jusqu'à 95 % de H_2SO_4 à température ambiante, 80 % de H_2SO_4 à 140°C . Le fer est facilement dissous par l'acide étendu, mais l'attaque se ralentit lorsque la concentration de l'acide augmente. L'acier est utilisable pour le stockage et la manipulation des acides de plus de 65 % et des oléums aux basses températures ; à des températures plus élevées, l'acier peut être protégé par une couche de matériaux réfractaires (quartz, porcelaine, céramique, ciments et pierres antiacides).

4. Synthèse de l'acide sulfurique [5]

L'acide sulfurique est obtenu à partir des minerais comme le cinabre (HgS), la galène (PbS), la Blende (ZnS), la stibine (est une espèce minérale composée de sulfure d'antimoine de formule idéale Sb_2S_3) et essentiellement des roches des pyrites (FeS_2).

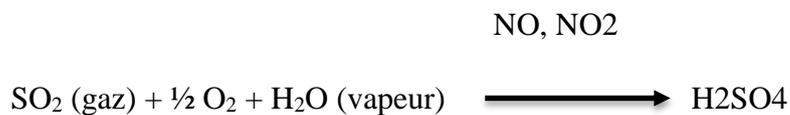
Généralement peut être produit selon deux procédés :

- le procédé de chambre de plomb
- le procédé de contact

Les deux procédés de synthèse de l'acide sulfurique partent de la production d'un mélange d'air et d'anhydride sulfureux (SO₂), soit par combustion de soufre ou d'hydrogène sulfuré (résidu d'une industrie voisine), soit par grillage d'un sulfure (cinabre, galène ou de la blende...), soit par décomposition d'un sulfate d'anhydrite (CaSO₄).

Procédé des chambres de plomb :

Le principe est l'oxydation du gaz sulfureux par l'air en présence d'eau, catalysée par les oxydes de l'azote :



Le procédé aux oxydes d'azote ne permet d'obtenir directement que des acides à 78 %, alors que l'acide produit par le procédé de contact peut atteindre une concentration de 98,5 %.

Procédé de contact :

Ce procédé industriel est actuellement le plus largement mis en œuvre, il consiste en trois étapes :

Etape n°1 : Purification du dioxyde de soufre SO₂,

Etape n°2 : Oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre SO₃ à l'aide de pentoxyde de vanadium V₂O₅,

Etape n°3 : Conversion du trioxyde de soufre en acide sulfurique H₂SO₄.

La purification du SO₂ est nécessaire pour éviter l'empoisonnement du catalyseur de l'étape n°2 par des impuretés contenues dans l'air. Le mécanisme de la réaction d'oxydation catalysée est le suivant :



La réaction globale s'écrivant :



Le trioxyde de soufre est ensuite refroidi dans un échangeur thermique et recueilli dans une tour d'absorption où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum :



Qui est ensuite hydraté pour libérer de l'acide sulfurique.



Le procédé dit de double catalyse ou procédé avec inter absorption utilisé afin d'améliorer le taux de conversion pour atteindre des taux de 99.8%,

Le procédé utilisé actuellement dans la fabrication de l'acide sulfurique par le complexe MAROC-Chimie de SAFI est un procédé de contact. Il s'agit du procédé MONSANTO utilisant le soufre à l'état liquide et l'air de combustion [GHARIB.S]. Ce procédé vient remplacer l'ancien procédé de contact qui utilisait la pyrrhotite grillée. Ce dernier procédé a engendré, depuis 1965 jusqu'à 1982, des amas de résidus sous forme de cendre de pyrrhotite.

III. Aperçu général sur la cendre et ses domaines de valorisation

1. Généralités [7 ; 8 ; 16] :

La cendre est un résidu principalement acide de la combustion, de l'incinération, de la pyrolyse de diverses matières organiques et minérales.

Les cendres et autres résidus d'incinération sont des produits en partie chimiquement réactifs que l'on cherche à valoriser pour éviter leur coûteuse mise en décharge. Comme pour certaines boues d'épuration, une des possibilités de valorisation est de les inclure (en les inertant) dans des matériaux de construction compatibles avec leurs natures physicochimique.

La cendre se présente comme une fine poudre composée essentiellement de particules sphériques de structure principalement vitreuse.

La norme NF EN 197-1 distingue deux types de cendres volantes : siliceuses et calciques.

Les cendres calciques (aussi appelées « silico-calciques ») ont des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques, elles sont constituées d'oxyde de calcium (CaO) réactif, de dioxyde de silicium SiO₂ et d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃).

Les cendres siliceuses (aussi appelées « silico-alumineuses »), ont des propriétés pouzzolaniques, et sont essentiellement constituée de dioxyde de silice réactive et d'oxyde d'aluminium.

2. Caractéristiques minéralogiques et pouzzolaniques des cendres [8 ; 16]

Les cendres volantes sont constituées principalement d'une phase vitreuse amorphe (SiO₂), et de quelques phases cristallines, essentiellement Mullite (3Al₂O₃,2SiO₂), quartz (SiO₂), magnétite (Fe₃ O₄), anhydrite (CaSO₄), opaline (SiO₂, nH₂O), hématite (Fe₂O₃), chaux (CaO), chlorite (ClO₂⁻), feldspaths ((Ba,Ca,Na,K,NH₄)(Al,B,Si)₄O₈) et spinels (MgAl₂O₄), leur proportion variant en fonction de la minéralogie du minerai. Les éléments majeurs des cendres volantes de centrale thermique sont Si, Al, Fe et Ca, ainsi que Mg, K, Na, S, P et Ti en pourcentages significatifs.

Les cendres ayant un rapport Ca/S inférieur à 2,5 génèrent des percolâts acides, celles de Ca/S supérieur produisent des percolâts alcalins.

Les cendres volantes présentent à des degrés divers des propriétés pouzzolaniques, c'est-à-dire le pouvoir de se combiner en présence d'eau avec la chaux libérée lors de l'hydratation du ciment, pour former des composants durcissant dans le temps. Cette activité pouzzolanique est en relation avec la teneur en phase vitreuse des cendres, approximativement définie par la somme $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ qui doit être aussi élevée que possible.

Les cendres volantes ont, surtout, deux propriétés intéressantes

- ✓ un pouvoir plastifiant d'autant plus important que les particules soient fines et sphériques.
- ✓ une action pouzzolanique : en présence d'eau le SiO_2 de la cendre se lie à la chaux libérée lors de l'hydratation du ciment. La pouzzolanité augmente à mesure que la teneur en composants réactifs augmente et que la granulométrie s'affine.

Ces propriétés conduisent à utiliser les cendres volantes de deux manières :

- ✓ comme matière première dans la production des ciments.
- ✓ comme addition pour le béton soit comme remplacement partiel du ciment, soit comme filler extra fin, ou encore en combinant ces deux dernières méthodes.

3. Usage des cendres [8]

Les cendres volantes sont utilisées pour de nombreuses applications, soit seules, soit mélangées à d'autres constituants. L'addition de cendres volantes au ciment améliore sa maniabilité. Elles peuvent rentrer dans la composition de ciments (NF P 15-301), de liants hydrauliques routiers (NF P 15-108), de bétons (NF EN 450-1) ainsi que dans de nombreux produits brevetés avec des utilisations diverses et notamment le remblaiement de tranchées (produits auto-compactant), ainsi que le comblement de cavités.

4. Cas de la cendre de pyrrhotite au Maroc [9]

La cendre de pyrrhotite est un déchet de l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) et plus précisément du complexe MAROC CHIMIE de SAFI. Ce déchet est le résultat de l'ancien

procédé de fabrication de l'acide sulfurique à partir du minerai pyrrhotite. Il a été généré et stocké au sein du site de Safi durant la période allant de 1965 jusqu'à 1982.



Figure III-4.a: Stock de la cendre de pyrrhotite

Afin de récupérer, recycler, valoriser et éliminer les déchets de l'OCP, ce dernier a collaboré avec des partenaires leaders dans le domaine de la gestion de déchet. Ainsi, un partenariat avec les cimentiers pour la valorisation de **150.000** tonnes de cendres de pyrrhotite est mis en place en 2012.

La recherche bibliographique sur la valorisation de la cendre de pyrrhotite a révélé que le secteur cimentier est le seul secteur où cette cendre est valorisée jusqu'à présent.



Figure III-4.b : Opération d'enlèvement des cendres de pyrrhotite dans des camions spécialisés mis à la disposition de l'OCP par des cimentiers marocains

Partie II :

Techniques d'analyses

I. Modélisation du déchet : caractérisation intrinsèque [11]

La caractérisation intrinsèque du matériau doit fournir une description du déchet pour établir un modèle comportemental. Cette caractérisation implique :

- Une caractérisation physique et hydrodynamique : porosité, perméabilité, masses volumiques...
- Une caractérisation chimique et minéralogique : compositions, spéciation des éléments, mécanismes de rétention des polluants ...

I-1. Analyses minéralogiques

Diverses méthodes analytiques permettent l'étude de la minéralogie d'une matrice solide. Elles sont généralement basées sur l'observation de la réponse du matériau soumis à une sollicitation particulière (rayons X, bombardement électronique, augmentation de température...). On cite dans cette partie quelques méthodes pouvant être utilisées pour la caractérisation des déchets.

a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des matériaux par microscopie électronique renseigne, selon le mode d'observation, sur leur morphologie ou sur leur composition. Pour les matériaux hétérogènes comme les déchets, il est possible de réaliser des cartographies de répartition des éléments afin notamment de localiser les polluants (pour des teneurs supérieures à 1000 ppm). Ces observations sont basées sur les différentes interactions possibles entre la matière et un faisceau d'électrons (Figure II-I-1.a).

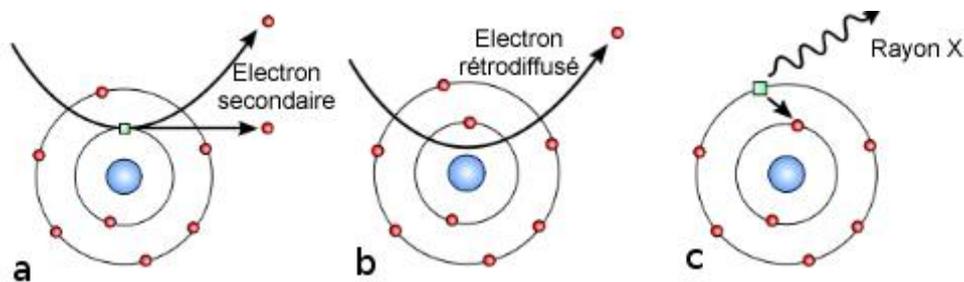


Figure II-I-1.a: Interactions électron/matière (a. éjection d'un électron secondaire, b. rétrodiffusion de l'électron, c. émission de rayons X)

Lorsqu'un électron primaire, hautement énergétique, frappe un atome à une distance voisine du rayon du nuage électronique, il peut fournir une partie de son énergie à un électron peu lié situé dans les bandes de conduction. Cet électron se retrouve alors éjecté de la matière (Figure II-I-1.a.a). Ces électrons dits secondaires possédant une faible énergie (≈ 50 eV), seuls les électrons émis à la surface du matériau peuvent être collectés. Les images formées à partir de ces électrons permettent donc l'observation de la surface (morphologie) des matériaux.

Lorsque les électrons primaires entrent en collision avec la matière à proximité du noyau des atomes, des interactions quasi-élastiques s'établissent, les électrons sont alors déviés sans grande perte d'énergie (Figure II-I-1.a.b). Ces électrons rétrodiffusés ayant une énergie élevée (jusqu'à 30 keV), des électrons déviés en « profondeur » peuvent être collectés. Par ailleurs, dans ce cas, les interactions électron/matière dépendent de la nature chimique des atomes frappés : déviation des électrons plus importants par les éléments lourds. L'imagerie issue de ces électrons rétrodiffusés renseignera donc sur la chimie du matériau.

Les systèmes de détection (deux capteurs) de ces électrons permettent d'obtenir soit des images de composition, soit des images topographiques.

Enfin, lors de la collision entre un électron primaire et un atome, ce dernier peut être ionisé. Sa désexcitation (réorganisation de la structure électronique) émet ensuite des rayons x caractéristiques de la nature de l'atome frappé (Figure II-I-1.a.c). L'analyse du spectre X émis par un matériau bombardé par un faisceau électronique renseigne donc sur sa composition chimique. Le détecteur des photons X traite les photons reçus, soit en fonction de leur longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy : WDS), soit en fonction de leur énergie (Energie Dispersive Spectroscopy : EDS). La modélisation du spectre X permet une quantification des éléments présents.

Remarque : Les modes d'observations donnant des informations sur la chimie (rayons X et électrons rétrodiffusés) sont également sensibles au relief de l'échantillon observé. Il est donc intéressant de travailler sur des échantillons polis lorsque l'on s'intéresse à la chimie.

La préparation de ces sections doit être réalisée avec soin. Par exemple, le séchage des échantillons doit être fait à basse température pour éviter la déshydratation de certaines phases présentes. Il faut également éviter toute lubrification à l'eau lors du polissage afin d'éviter des réactions indésirables des matériaux.

b. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [11]

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier révèle le type des liaisons interatomiques présentes dans la matrice. L'analyse se base sur l'absorption par la matrice des longueurs d'onde correspondant à la vibration des liaisons interatomiques lorsque le solide est bombardé par un faisceau infrarouge poly chromatique.

c. La spectrométrie de fluorescence X (XRF) [10]

Permet la détermination de la composition chimique d'un solide. La matière bombardée par un faisceau de rayons X réémet l'énergie reçue, notamment sous forme de rayons X dont le spectre est Caractéristique de la composition chimique du matériau.

Lorsqu'un électron d'une couche interne (E_0) est arraché à un atome sous l'effet d'un rayonnement quelconque (photons X ou γ , électrons, ions, protons), un électron d'une autre couche d'énergie supérieure E_1 vient immédiatement (10^{-16}s) prendre sa place en émettant un photon d'énergie $E_0 - E_1$. C'est le phénomène de fluorescence atomique ou fluorescence X.

Compte tenu du fait que le rayonnement d'excitation est suffisamment énergétique pour arracher des électrons de cœur, les photons émis lors du processus de fluorescence ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV, et une longueur d'onde allant d'un dixième d'Å à 300 Å. Ils « tombent » dans le domaine des rayons X, d'où le nom de fluorescence X.

Remarque : Comme il est mentionné plus haut, les énergies mises en jeu (photons X) vont de 50 eV à 100 keV. Seuls les électrons des couches internes sont donc concernés. Les électrons de valence sont concernés par les transitions optiques qui mettent en jeu des énergies beaucoup

moins élevées, de l'ordre de l'eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Après ionisation, l'émission radiative X est prépondérante pour les éléments les plus lourds ($Z > 30$).

La fluorescence X est une méthode d'analyse qualitative et quantitative pour tous les éléments à partir de l'aluminium si aucune précaution particulière n'est prise et à partir du carbone si on travaille sous vide ou sous hélium.

Mise en œuvre de la spectrométrie de fluorescence X :

Les spectromètres de fluorescence X commerciaux utilisent des rayons X comme source d'excitation. Le faisceau est dirigé vers l'échantillon qui émet le rayonnement de fluorescence dans un angle solide uniquement limité par l'absorption.

Il y a deux types d'appareils selon le mode de détection du rayonnement de fluorescence :

- les spectromètres à dispersion d'énergie ;
- les spectromètres à dispersion de longueur d'onde.

Dans les spectromètres à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray fluorescence ; EDXRF), les photons émis par l'échantillon sont « triés » en énergie par un détecteur semi-conducteur refroidi suivi d'un amplificateur et d'un analyseur multicanaux.

Dans les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (Wavelength dispersive X-ray fluorescence ; WDXRF), on utilise des collimateurs pour définir un faisceau parallèle, un cristal analyseur pour séparer les photons d'énergies différentes par application de la loi de Bragg et un détecteur (compteur proportionnel à gaz ou ensemble cristal scintillateur – tube photomultiplicateur). Ces appareils ont une résolution bien meilleure ; ils permettent de séparer des pics d'émission plus proches que les spectromètres à dispersion d'énergie.

I-2. Analyses physique et hydrodynamique

a. Humidité : [13]

Le terme « taux d'humidité » correspond à la teneur en eau (sous forme liquide ou vapeur) de l'air ou d'une substance.

Si l'humidité, au sens strict du terme, ne concerne que la teneur en eau d'une substance, les pluparts des procédés dits de détermination du taux d'humidité mesurent en fait la teneur en substances se volatilisant par chauffage: huiles, solvants organiques, graisses, alcools, et autres...

Le taux d'humidité peut être déterminé de différentes façons, qui peuvent être classées selon les catégories suivantes :

- Les méthodes spectrométriques
- Les méthodes chimiques
- Les méthodes thermogravimétriques
- Autres méthodes : la conductimétrie, la réfractométrie, l'osmérie...

Parmi celles-ci, les méthodes thermogravimétriques sont les plus répandues, car elles conviennent à la plupart des applications, pour peu que la substance testée puisse résister à une température de séchage comprise typiquement entre 100 et 140°C. Ces méthodes consistent essentiellement en un triple processus de « pesage-séchage-pesage » : les échantillons sont pesés avant et après séchage par échauffement pour une température et un temps donnés en fonction du matériau, la perte de masse permettant de calculer l'humidité de l'échantillon.

b. La perte au feu : [14]

Lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'échantillon :

- à 100 °C : l'eau libre se vaporise ;
- au-dessus, l'eau liée se libère (par exemple molécules d'eau liées dans le gypse, l'argile).
- vers 550 °C : sous air ou atmosphère oxydante, la matière organique brûle donnant du dioxyde de carbone (CO₂) ou du graphite (C) ;
- le carbone s'oxyde lentement pour former du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone ;
- les carbonates se décomposent, par exemple :
$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$$
- sous air ou atmosphère oxydante, les métaux s'oxydent ;
- les sels volatils se vaporisent.

Les conditions de chauffage sont capitales :

- ✓ chauffage à la flamme : une flamme peut comporter des zones oxydantes et des zones réductrices, selon les conditions de combustion ;

- ✓ chauffage en four ou par induction : on peut travailler sous air (environnement oxydant) ou sous atmosphère neutre.

Si de telles réactions prennent place, on peut avoir :

- une perte de masse du fait du départ des espèces volatiles : c'est la perte au feu ;
- un gain de masse dû à l'incorporation d'atomes d'oxygène (oxydation), on parle alors de « perte au feu négative » ou parfois de « **gain au feu** ».

La perte au feu est donc simplement la différence de masse :

Perte au feu = masse avant calcination m_0 - masse après calcination m_1

On l'exprime parfois en pourcentage :

Perte au feu (%) = $100 \times (m_0 - m_1) / m_0$.

c. Granulométrie (Séparation granulométrique par tamisage sec) : [15]

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la distribution dimensionnelle des grains constituant un granulat dont les dimensions sont comprises entre **0,050** et **2mm**.

On appelle :

- Le Refus sur un tamis: quantité de matériau retenue sur le tamis;
- Le Tamisât (ou passant): quantité de matériau qui passe à travers le tamis.

L'essai consiste à fractionner au moyen d'une série de *tamis* un matériau en plusieurs classes granulaires de tailles décroissantes. Les masses des différents refus et tamisats sont rapportées à la masse initiale du matériau. Les pourcentages ainsi obtenus sont exploités sous deux formes : numérique et graphique.

La granulométrie est une technique qui permet d'étudier la fréquence des grains de différentes dimensions, et faciliter ainsi les analyses du contenu pétrographique et minéralogique du sol référence (*Rouiller et al. 1972*).

Partie III :
**Caractérisations physico-
chimiques de la cendre de
pyrrhotite**

Afin de pouvoir visualiser certaines différences de comportement et de composition chimique entre le minerai pyrrhotite et la cendre de pyrrhotite, nous nous sommes intéressées dans ce projet de fin d'étude à analyser à la fois le minerai et la cendre de pyrrhotite.

A l'exception des mesures de granulométrie, des tests de solubilités et des essais de séparation magnétique, toutes les analyses physico-chimiques effectuées ont concerné à la fois le minerai et la cendre de pyrrhotite.

I. caractérisation physique et hydrodynamique

1. Traitement thermique doux :

- Protocole :

Une masse bien précise du produit broyé est entrée à l'étuve à une Température de 108°C pendant 2h au moins.

- Résultats :

Cas de la cendre de pyrrhotite :

La masse initiale : $m_0 = 16,6156$ g

La masse après 10h de séchage :

$m = 16,0533$ g

Cas du minerai :

La masse initiale : $m_0 = 11,616$ g

La masse après 10h de séchage :

$m = 11,2906$ g

$$\text{Le taux d'humidité} = [(m_0 - m) / m_0] * 100$$

$$\underline{\underline{\text{TH}\% = 3,4\%}}$$

$$\underline{\underline{\text{TH}\% = 2,8\%}}$$

2. Perte au feu :

- Protocole :

Le produit est broyé à une granulométrie fine de l'ordre de micromètre puis traité au four à une Température de 1000°C pendant 6h.

- Résultats :

Cas de la cendre de pyrrhotite

La masse initiale : $m_0 = 12.0986$ g

La masse finale : $m = 11.1651$ g

$$\text{La matière sèche} = (m / m_0) * 100$$

$$\text{Ms\%} = 92.3\%$$

$$\text{La perte au feu} = [(m_0 - m) / m_0] * 100$$

$$\text{PF} = 7.7\%$$

Cas du minerai :

La masse initiale : $m_0 = 5,0203$ g

La masse finale : $m = 4,2073$ g

$$\text{Ms\%} = 83,8\%$$

$$\text{PF} = 16,2\%$$

- discussion :

La perte au feu du minerai est plus élevée que celle de la cendre. Ceci s'explique par le fait que la cendre est un déchet obtenu après calcination du minerai à 1000°C .

3. Granulométrie de la cendre de pyrrhotite :

- protocole :

Une masse de 500g de produit est tamisée sur une série de 5 tamis superposés par ordre décroissant de haut en bas : 2mm, 1,6mm, 1mm, $500\mu\text{m}$, $80\mu\text{m}$.

- Matériel disponible au laboratoire de la géologie à la FST :

Tamiseuse robuste pour utilisation intensive

Application: Tamisage par mouvement Tridimensionnel - Séparation de particules pour essais granulométriques pour tailles à partir de 40 microns par voie sèche.



Figure III-3.1 : TAMISEUSE DIGITAL FI-FTL0150 & FI-FTL0200

- Résultats :

Après 10 min de tamisage à l'aide d'un tamis vibreur les fractions du produit dans chaque tamis sont présentées dans le tableau suivant :

Dimension des mailles des Tamis (mm)	2	1,6	1	0,5	0,08
Masse (g)	127,6	79,9	135,6	148,8	8,1
Pourcentage (%)	25, 52	15,98	27,12	29,76	1,62

Tableau III-3 : pourcentage de la cendre dans chaque tamis

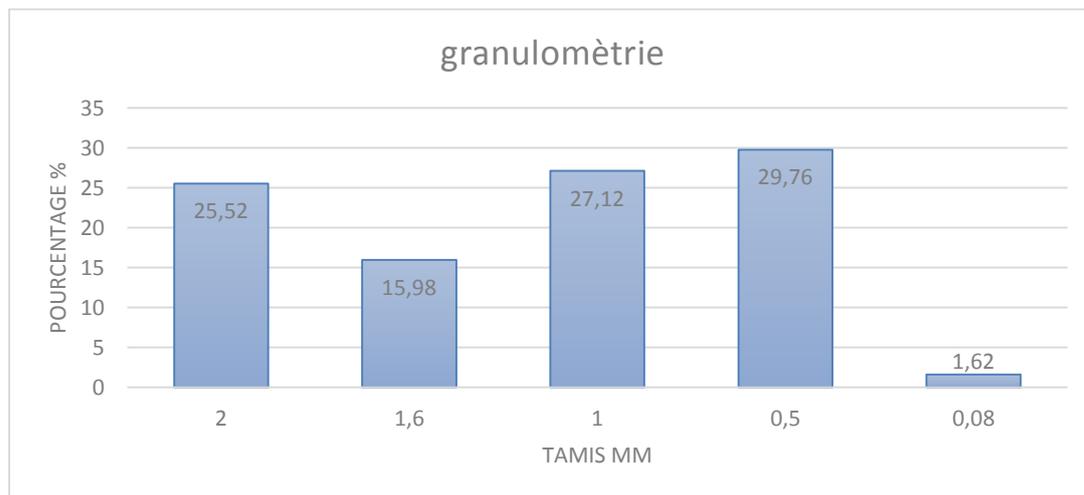


Figure III-3.2 : la répartition des grains de la cendre dans les tamis

- discussion :

Presque les trois quarts de la cendre présente une granulométrie inférieure à 2 mm.

4. Séparation magnétique de la cendre de pyrrhotite :

-Protocole :

La séparation magnétique a été effectuée à l'aide d'un aimant magnétique dans les cas de la cendre broyée et non broyée.

-Résultats :

⇒ Cas de la cendre broyée : la masse totale = 3,0074 g

La masse non magnétique = 0,9762 g → 32,47%

La masse magnétique = 2,0310 g → 67,53%

⇒ Cas de la cendre non broyée : la masse totale = 5,0019 g

La masse non magnétique = 0,7268 g → 14,53%

La masse magnétique = 4,2751 g → 85,47%

-Discussion :

Le pourcentage de la partie magnétique est important et il diminue avec le broyage de la cendre. Le broyage permet la séparation des grains, d'où les éléments ayant un pouvoir magnétique seront bien distingués et isolés.

5. Densité :

- matériel :

⇒ Pour un liquide : Pycnomètre en verre On trouve aussi l'appellation « pycnomètre à bouchon capillaire ». Il est généralement composé de deux éléments en verre s'assemblant précisément par un joint en verre rodé :

- une fiole (classiquement d'une capacité de 50 cm³) ;
- un bouchon percé d'un tube très fin (capillaire).

Lorsque l'on ajuste le bouchon sur la fiole, le trop-plein de liquide s'échappe par l'extrémité supérieure du tube et, dans la mesure où ce tube est très fin, le volume de liquide est déterminé

avec une grande précision. La capacité du pycnomètre propre étant connue avec précision (indiquée par le fabricant ou mesurée par étalonnage¹), il suffit de peser au moyen d'une balance de précision le pycnomètre avant et après remplissage pour déterminer par calcul la masse volumique d'un produit liquide, ou éventuellement solide.

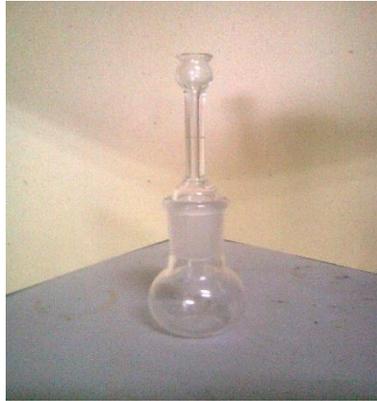


Figure III-5: pycnomètre à bouchon capillaire

Peser le pycnomètre vide = m_v

Peser le pycnomètre remplis d'eau = m_e

Peser le pycnomètre remplis du produit

dissout dans un solvant = m_p



$$d = (m_p - m_v) / (m_e - m_v)$$

⇒ Pour un solide : une éprouvette graduée et un solvant dans lequel le produit -sujet de la mesure de la densité- n'est pas soluble.

- Protocole :

On prend d'abord une masse bien déterminée du produit et on l'ajoute sur un volume précis du Pentane (solvant organique) dans une éprouvette. Ensuite, on observe l'augmentation du volume afin de calculer la densité. Dans notre cas on verse 1g du produit sur 2ml du pentane et on constate le changement du volume.

- Résultats :

Cas de la cendre de pyrrhotite

Augmentation du volume=0,4ml

Donc 1g de la cendre occupe 0,4 ml.

Alors 1000ml sera occupé par 2500g

D'où **d = 2,5**

Cas du minerai :

Augmentation du volume =0,3ml

Donc 1g du minerai occupe 0,3ml.

Alors 1000ml sera occupé par 3333g

D'où **d=3,33**

6. **Solubilité de la cendre de pyrrhotite :**

- Protocole :

On teste la solubilité de la cendre dans différents acides à même concentration, choisissant la concentration 2M. Dans un ballon de 100ml, on introduit 0,5g de la cendre + 100ml de l'acide à 2M et on chauffe le mélange dans un chauffage à reflux à 100°C pendant 2h.

On applique ce test pour 4 acides : HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄.

- Résultat :

Le taux de solubilité de la cendre dans chaque acide s'exprime comme suit : $[(m_i - m_f) / m_i] * 100$

Pour H₃PO₄ la masse finale est m_f = 0,20 g → Taux de solubilité = 60 %

Pour H₂SO₄ m_f = 0,23 g → Taux de solubilité = 54 %

Pour HNO₃ m_f = 0,30 g → Taux de solubilité = 40 %

Pour HCl m_f = 0,18 g → Taux de solubilité = 64%

- Discussion :

La cendre est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que dans les autres acides, et sa solubilité à 100% s'effectue à une concentration de 8M selon le protocole suivant :

Mélanger 0,5g de la cendre avec 100ml de HCl à 8M, puis faire le mélange dans un chauffage à reflux à une température de 120°C pendant 22h.

Nous avons réalisé pour la solution obtenue (HCl à 8M + la cendre de pyrrhotite) la mesure de la densité. Pour cela un pycnomètre de 25ml est utilisé :

$$m_v = 31,2861 \text{ g} ; \quad m_e = 62,41 \text{ g} ; \quad m_p = 65,7924 \text{ g}$$

$$D'où \quad \underline{\underline{d=1,109}}$$

7. Mesure de pH :

- Protocole :

Le pH est mesuré sur une lixiviation à l'eau avec un rapport de 10L/Kg de matière sèche. On mélange 25ml d'eau distillé avec 2,5g de la matière sèche du produit et on chauffe le mélange à l'aide d'un chauffage à reflux à une température de 100°C pendant 16h, au bout de 16h on filtre le mélange et on mesure le pH du filtrat.

- Résultats :

Cas de la cendre de pyrrhotite :

pH = 2,92 → acide

Cas du minerai :

pH = 12,8 → basique

8. Solubilité de la cendre de pyrrhotite en fonction du pH :

- Protocole :

On fait dissoudre la cendre de pyrrhotite dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations et donc différents pH. On a choisi l'acide chlorhydrique puisqu'il a un taux de solubilisation élevé vers la cendre de pyrrhotite (64%).

Pour les pH basiques on fait le même test de solubilisation que pour les acides mais en utilisant la soude NaOH à différents pH.

0,5g de la cendre + 100ml du solvant (acide, base ou neutre) à différentes concentrations, on fait le mélange dans un chauffage à reflux à une température de 100°C pendant 3h. Puis, on filtre le mélange et on mesure après séchage le produit qui reste sur le papier filtre.

On sait que : $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ \rightarrow $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$[\text{OH}^-] * [\text{H}^+] = 10^{-14}$ \rightarrow $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$

- résultats :

pH	1	2	3	4	7	8	10	13	14
Solubilité%	28	20	10	8	5	18	24	26	28

Tableau III-8 : le taux de solubilité en fonction de pH

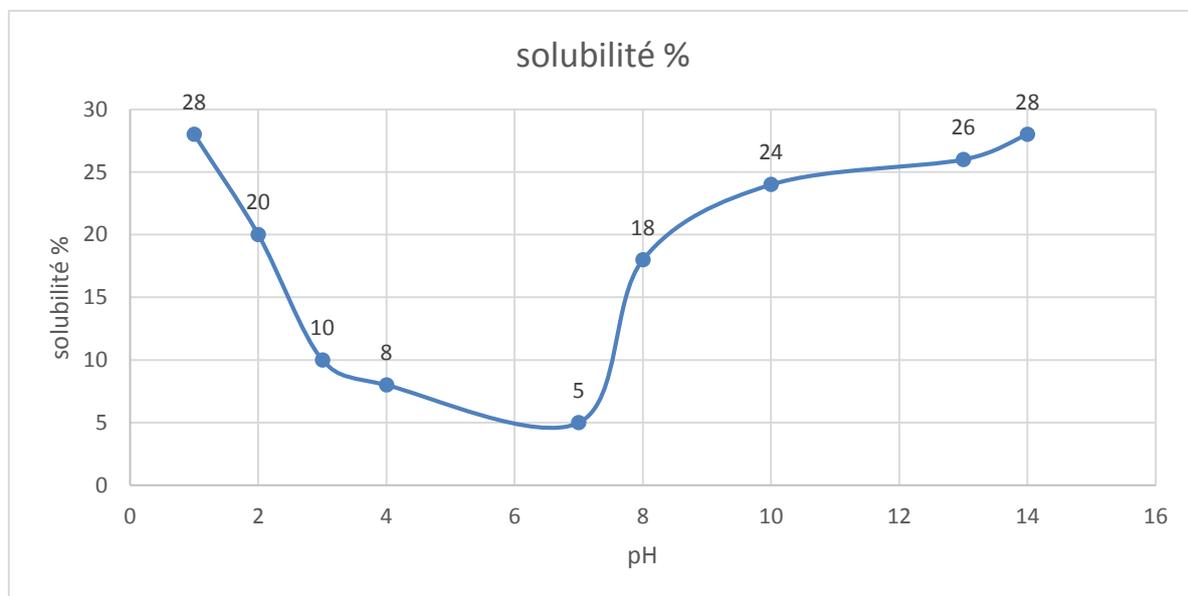


Figure III-8 : taux de solubilité en fonction de pH

- Discussion :

D'après la courbe, le taux de solubilité diminue avec la diminution de l'acidité du solvant jusqu'à un taux minimale à pH neutre. Puis, il augmente avec la basicité du solvant

II. Caractérisation chimique et minéralogique

9. L'infrarouge :

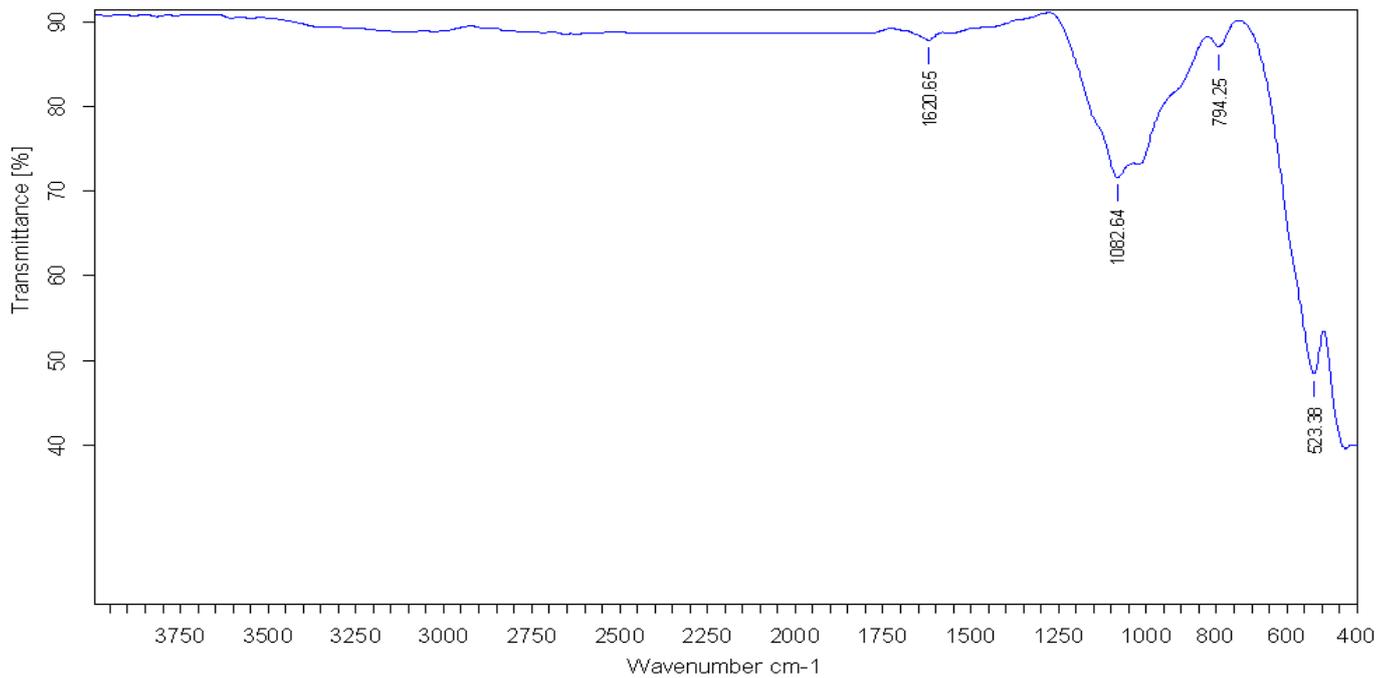
- Préparation des échantillons :

Après broyage à une granulométrie fine (80 μ m) le produit est traité à 100°C pendant quelques heures pour éliminer l'humidité et pour être prêt à analyser par l'infrarouge.

- résultats :

Cas de la cendre :

CURI - FEZ MAROC



Echantillon :	Spectre : I.0 (dans C:\NRTF 2015\Pr Zeroual\Achik 1)
mesuré le : 13/05/2015 sur VERTEX70	Technique : MVP2 STAR ATR DIAMAND
Résolution : 4 cm-1 (16 scans)	Operateur :

Figure III-9.1 : spectre infrarouge de la cendre de pyrrhotite

- Interprétation :

Deux parties remarquables : la première qui caractérise les oxydes des métaux qui se trouve entre 400- 1500 cm⁻¹, et la deuxième où apparaissent les bandes caractérisant l'eau.

1082,64 cm⁻¹ → la liaison d'oxyde de soufre SO₃

960 cm⁻¹ → Al₂O₃

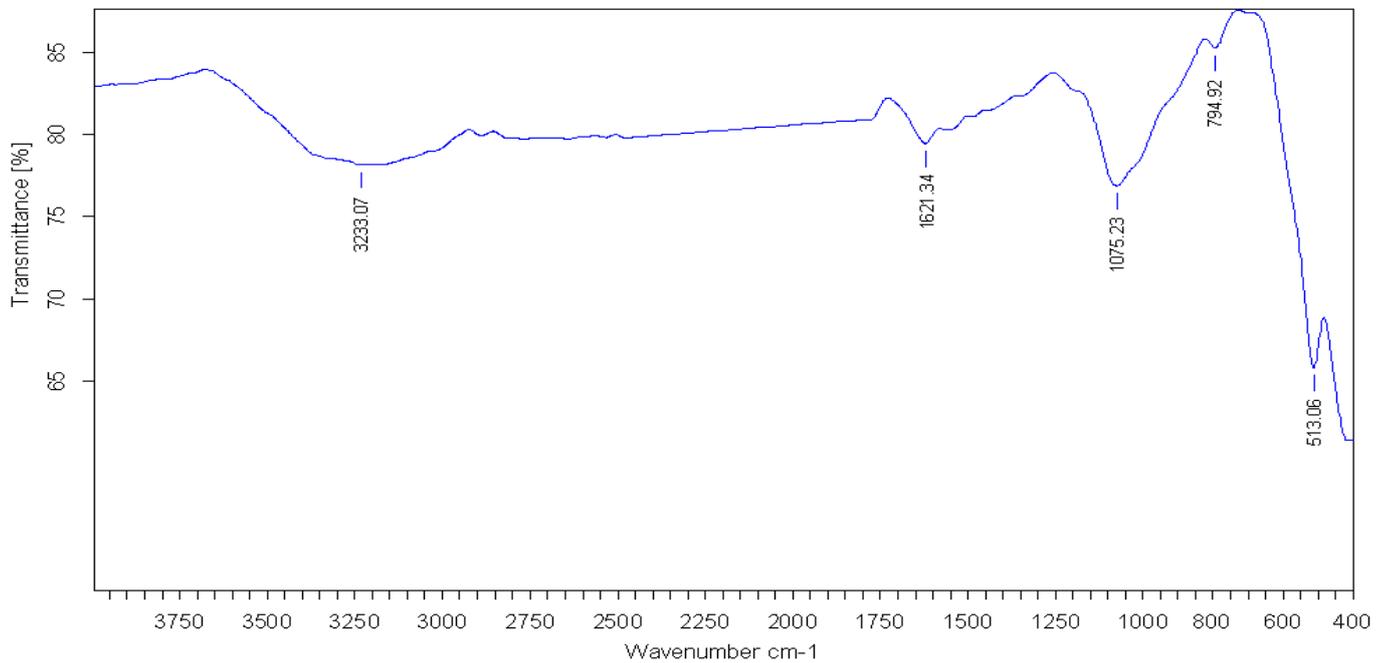
794,25 cm⁻¹ → Fe₂O₃

523,38 cm⁻¹ → SiO₂

$1620,65\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ OH-H l'eau d'hydratation et non pas de constitution.

Cas de la partie magnétique :

CURI - FEZ MAROC



Echantillon : magnétique

Spectre : magnétique.0 (dans C:\MRTF 2015\Pr Zeroual\Achik 1)

mesuré le : 13/05/2015 sur VERTEX70

Technique : MVP2 STAR ATR DIAMAND

Résolution : 4 cm-1 (16 scans)

Operateur :

Figure III-9.2 : spectre IFTR pour la partie magnétique de la cendre

- **Interprétation :**

Les oxydes des métaux apparaissent dans le domaine de $400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

$1075,23\text{ cm}^{-1}$ caractérise SO_3

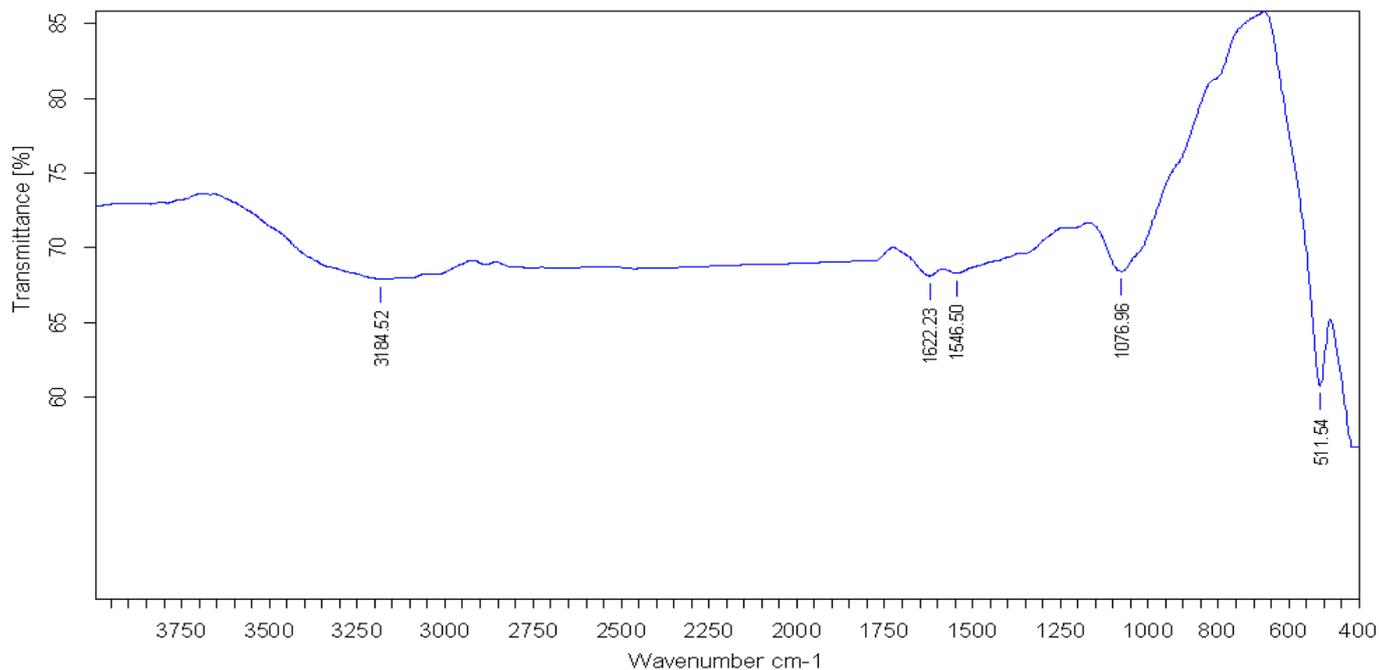
$794,92\text{ cm}^{-1}$ propre à Fe_2O_3

Vers $513,06\text{ cm}^{-1}$ apparaît la bande qui caractérise SiO_2

La présence d'eau est confirmée par les deux bandes situées à $3233,07\text{ cm}^{-1}$ et à $1621,34\text{ cm}^{-1}$ (OH-H)

Cas de la partie non magnétique :

CURI - FEZ MAROC



Echantillon : Nn magnétique

Spectre : Nn magnétique.0 (dans C:\IRTF 2015\Pr Zeroual\Achik 1

mesuré le : 13/05/2015 sur VERTEX70

Technique : MVP2 STAR ATR DIAMAND

Résolution : 4 cm-1 (16 scans)

Operateur :

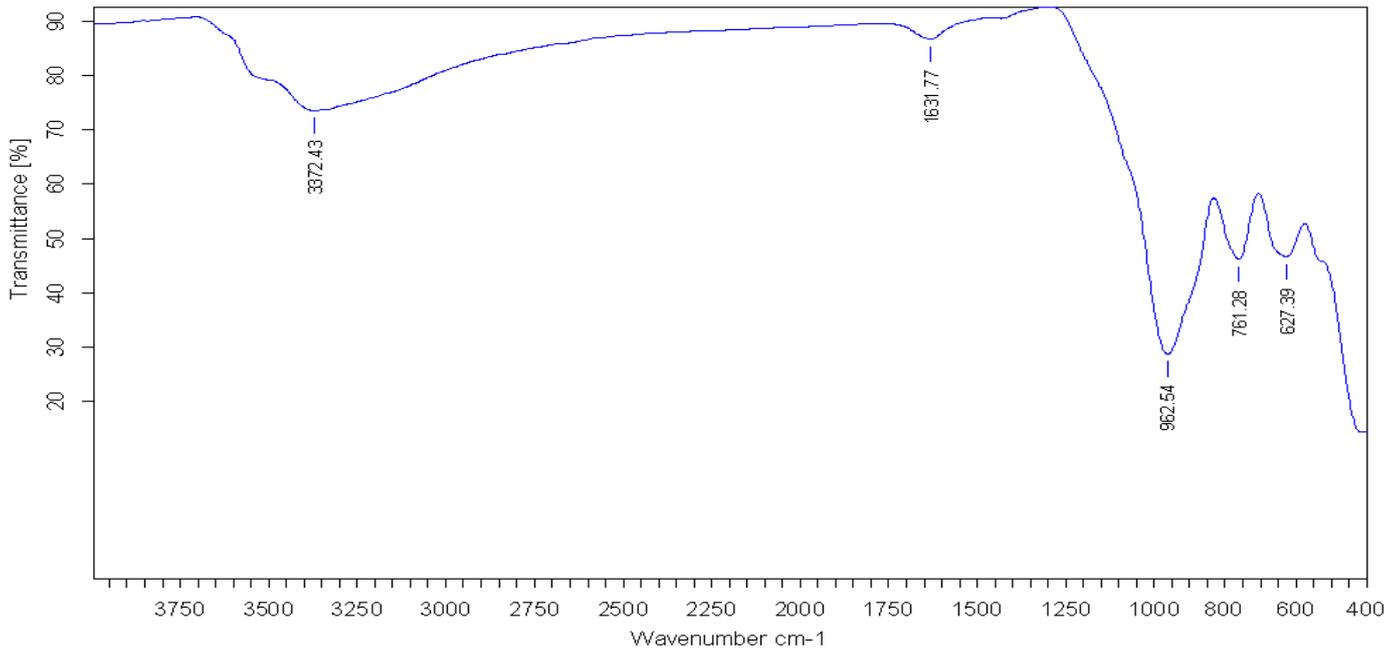
Figure III-9.3 : spectre IFTR pour la partie non magnétique de la cendre.**- Interprétation :**

Deux oxydes qui sont remarquables le SO_3 vers $1076,96\text{cm}^{-1}$ et SiO_2 vers $511,54\text{cm}^{-1}$

La présence d'eau est encore confirmée par les deux bandes situées à $3184,52\text{cm}^{-1}$ et à $1622,23\text{cm}^{-1}$ (OH-H)

Cas du minerai :

CURI - FEZ MAROC



Echantillon : Mine

Spectre : Mine.0 (dans C:\MRTF 2015\Pr Zeroual\Achik 1)

mesuré le : 13/05/2015 sur VERTEX70

Technique : MVP2 STAR ATR DIAMAND

Résolution : 4 cm-1 (16 scans)

Operateur :

Figure III-9.4 : spectre d'IFTR pour le minerai

- Interprétation :

Trois bandes occupent la partie des oxydes comme suit :

962,54cm⁻¹ pour Al₂O₃

761,28 cm⁻¹ caractérise Fe₂O₃

627,39cm⁻¹propre au SiO₂

La présence d'eau est confirmée par les deux bandes situées à 3372,43 cm⁻¹ et à 1631,77 (OH-H)

- Discussion :

Au niveau de type de liaison il n'y a pas une différence entre le minerai et la cendre de pyrrhotite, les deux présentent des liaisons de type métallique.

On remarque qu'au niveau du spectre de la partie non magnétique il y'a absence de la bande caractéristique de l'oxyde de fer.

10. Microscopie Electronique à Balayage :

- Préparation des échantillons :

A l'aide d'une pastilleuse à pompe hydraulique, on réalise des pastilles sous une pression de 8 tonnes, ces pastilles font l'objet d'une calcination à 900°C pendant 2h avant d'être analysées par le MEB.

- Résultats :

Cas de la cendre :

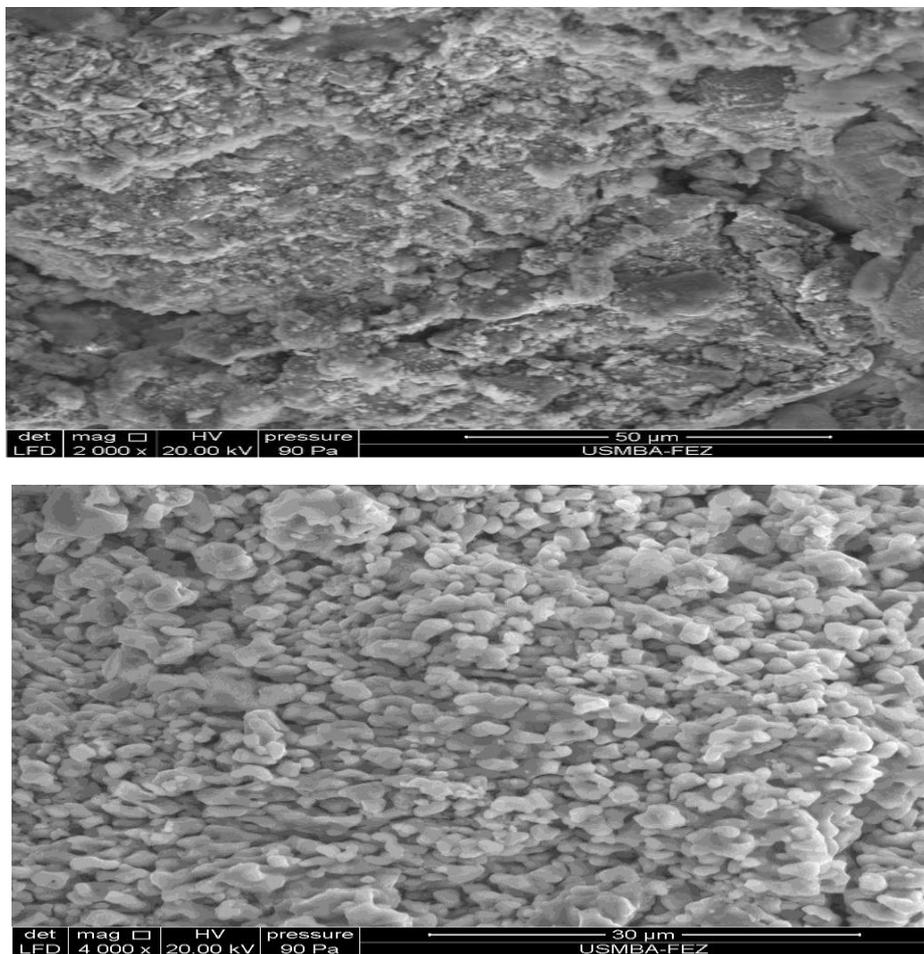


Figure III-10.1 : Observations de la cendre (électrons secondaires)

- Discussion :

L'observation de la cendre par les électrons secondaires montre une hétérogénéité de taille, et que la majorité de la cendre se présente par des grains sphériques d'une très petite taille.

La partie non magnétique :

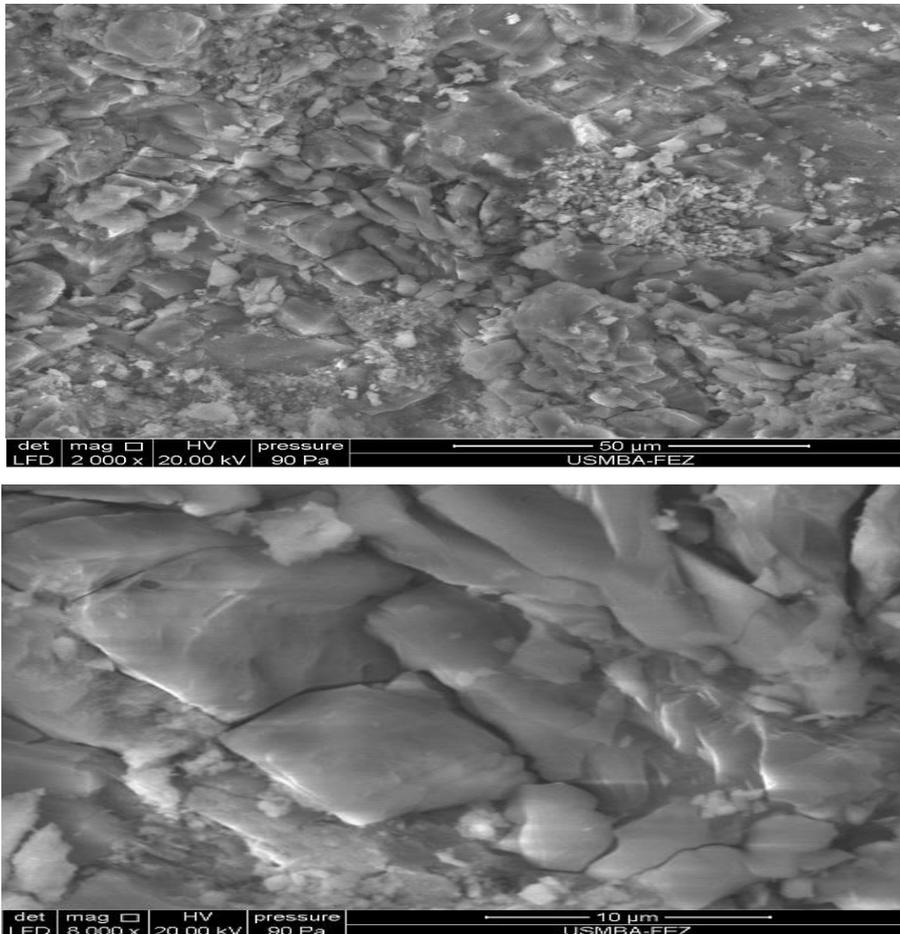


Figure III-10.2 : observations de la partie non magnétique (électrons secondaires)

- Discussion :

La partie non magnétique présente une morphologie géométrique homogène où les particules sont plus claires.

Le minerai :

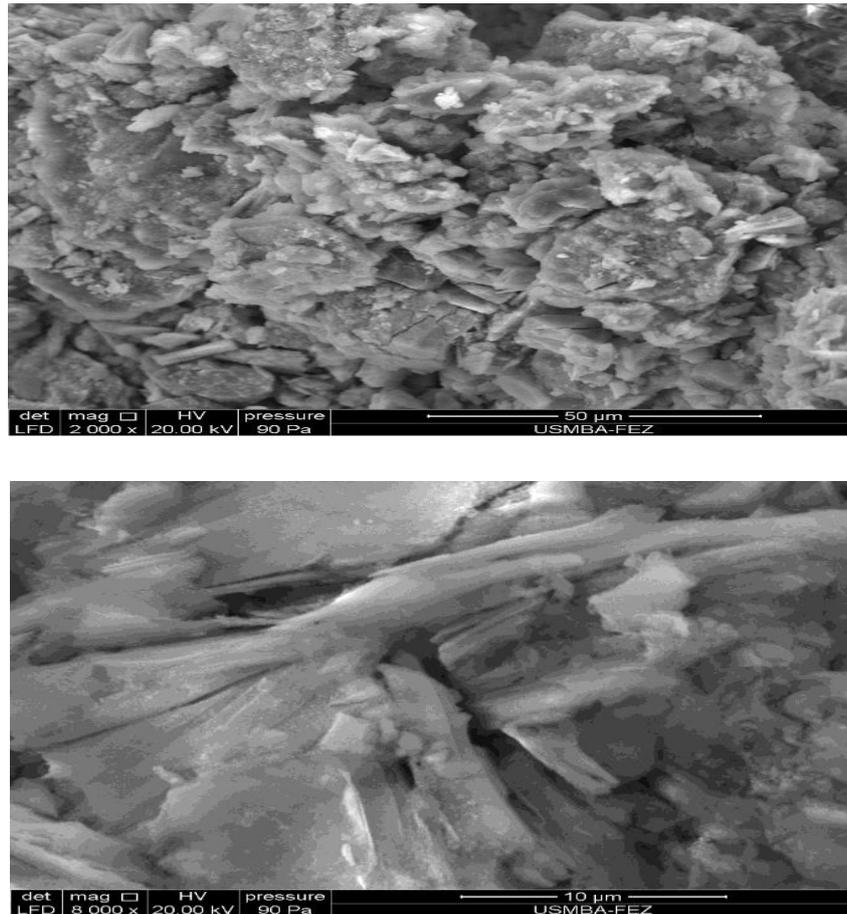


Figure III-10.3 : observations de minerai (électrons secondaires)

- Discussion :

Le minerai pyrrhotite se présente en des structures allongées feuilletés.

Remarque :

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse qualitative et quantitative,

Dans ce travail on s'intéresse aux résultats qualitatifs pour deux raisons :

→ Les pastilles présentées pour les analyses sont calcinées et donc leur composition est modifiée.

→ Le rayonnement émis par un élément A peut provoquer la fluorescence d'un élément B de la matrice : il s'ensuit que la concentration de A est sous-estimée, celle de B surestimée.

11. Fluorescence X :

- Matériels disponibles au centre national de la recherche scientifique et technique :



Figure III-12.1 : pastilleuse HERZOG



Figure III-12.2 : Spectromètre en dispersion de longueur d'ondes – Type Axios

- Protocole :

On mélange 4g du produit avec 4g de KBr à l'aide d'un mortier, puis le mélange est versé dans un support en aluminium ce dernier est introduit dans la pastilleuse pour faire des pastilles qui vont être subi l'analyse par fluorescence X.

KBr : Utilisé pour la production de pastilles à partir de poudre. Facilite le broyage et permet une meilleur stabilité de la pastille compressée.



Figure III-12.3 : préparations d'échantillon pour la fluorescence X

- Résultats :

	Les oxydes majeurs %				Les éléments majeurs %				
	Fe2O3	SiO2	Al2O3	SO3	Fe	O	Si	Al	S
La cendre de pyrrhotite traitée à 108°C .Réf. FX02	64,9	13	4,01	3,96	45,4	37,2	6,1	2,12	1,59
La partie magnétique de la cendre traitée à 108°C .Réf. FX03	58,4	13,5	8,31	3,6	40,8	39,4	6,32	3,33	1,91
Le minerai traité à 108°C Réf. Echantillon FX01	31,3	25,8	14	5,14	46,5	18	14,6	7,41	2,06
Le minerai traité à 1000°C Réf .FX04	39,5	31,1	13,8	1,73	42,9	21,8	18,5	7,28	0,693

Tableau III-12 : Concentration des oxydes et des éléments présents dans le minerai et dans la cendre.

- Discussion :

Pour le minerai la teneur en oxyde de fer augmente après calcination. Et comme la cendre est le résultat d'une calcination du minerai, elle présente une prépondérance remarquable d'oxyde de fer (64,9% dans la cendre ; 25,8% dans le minerai).

12. Interprétations générales des résultats :

Les analyses physico-chimiques réalisées pour le minerai pyrrhotite et la cendre de pyrrhotite aboutissent aux résultats suivants :

Echantillons Caractéristiques	Minerai pyrrhotite	Cendre de pyrrhotite
Humidité %	2,8	3,4
Perte au feu %	16,2	7,7
Densité	3,3	2,5
Granulométrie	—————	Presque les trois quarts des grains < 2mm
Solubilité	—————	Dans l'acide chlorhydrique à 8M
pH	Basique= 12,8	Acide=2,92
Type de liaison	Liaison métallique	
Forme des gains	Allongés, feuilletés	une hétérogénéité de taille dont la majorité se présente par des grains sphériques.
Composés majeurs	SiO ₂ (31,3%) Fe ₂ O ₃ (25,8%) Al ₂ O ₃ (14%)	Fe ₂ O ₃ (64,9%) SiO ₂ (13%) Al ₂ O ₃ (4,01%)
Éléments majeurs	Fe (18%) Si (14,6%)	Fe (45,4%) Si (6,1%)

Tableau III-13 : récapitulation des résultats obtenus dans ce travail.

La cendre de pyrrhotite est un déchet solide d'une densité égal à 2,5 dont les grains se présentent sous une forme sphérique avec un aspect d'hétérogénéité de taille (presque les trois quarts des grains ayant une granulométrie inférieure à 2mm).

La présence des oxydes Al₂O₃, Fe₂O₃ et SiO₂ justifie bien l'utilisation de la cendre pyrrhotite dans l'industrie cimentière.

Ce déchet est caractérisé par la présence des liaisons de type métalliques et par l'abondance de l'oxyde de fer Fe_2O_3 (64,9%) contrairement au minerai qui contient plus d'oxyde de silicium SiO_2 (31,3%) que d'oxyde de fer Fe_2O_3 (25,8%).

Cette remarquable prépondérance d'oxyde de fer dans la cendre de pyrrhotite peut être exploitée en vue d'identifier un nouvel domaine de valorisation de la cendre.

Conclusion et perspectives

De nos jours, les préoccupations majeures du monde entier et des écologistes en particulier, se focalisent sur l'état critique actuel de notre environnement (pollution, réchauffement de planète, sécheresse,...) et comment le rendre plus biotique. Cet état n'est que le résultat de plusieurs facteurs. Et vu que le secteur industriel fut le participant principal à ce résultat dramatique de la planète, les chercheurs scientifiques tentent à rendre l'activité industrielle plus rentable avec moins de gaspillage d'énergie et surtout réduire la quantité des résidus industriels.

La cendre de pyrrhotite est un déchet rejeté par le complexe MAROC-CHIMIE de SAFI en aval de la chaîne de production de l'acide sulfurique. Ce déchet acide présente une granulométrie inférieure à 2mm et a un pouvoir magnétique important. Il est riche en oxydes métalliques et plus précisément en oxyde de fer(III). Ce déchet n'a été exploité que dans le domaine de la cimenterie.

Les résultats obtenus à l'issue du présent projet de fin d'étude, nous incitent à mener une réflexion en vue d'envisager dans un travail ultérieur, la valorisation de la cendre de pyrrhotite dans un domaine s'appuyant sur des composés de fer (oxyde de fer, sels de fer, complexe de fer...) sachant que de tels composés ont un large spectre d'utilisation dans les domaines des colorants, du traitement des eaux usées, de l'industrie agroalimentaire... La réalisation de l'un de ces perspectives, contribuera à transformer un déchet industriel gênant l'environnement en un autre élément pouvant être plus bénéfique à notre environnement et au développement du secteur industriel de notre pays.

Référence :

[F.OUALALOU]. http://aan.mmsh.univ-aix.fr/Pdf/AAN-1974-13_34.pdf

[GHARIB.S]. <http://www.memoirepfe.fst-usmba.ac.ma/get/pdf/2088>

[I] futura-science, <http://www.futura-sciences.com/magazines/terre/infos/dico/d/geologie-minerai-1553/>

[2] Encyclopédie de géologie, minéralogie, paléontologie et autres Géosciences, 10/04/2015, pyrrhotite, <http://www.geowiki.fr/index.php?title=Pyrrhotite> ;

[3] A. ESSAIFI, L'ancienne mine de pyrrhotite de Kettara (Jebilet centrales) /The Former Pyrrhotite Mine of Kettara (Central Jebilet)

[4] Meriem LGHOUL, thèse, apport de la géophysique, de l'hydrogéochimie et de la modélisation du transfert du drainage minier acide au projet réhabilitation de la mine abandonnée de KETTARA (région de MARRAKECH, MAROC), Présentée et soutenue publiquement le 13/05/2014, Université Pierre et Marie Curie Université Cadi Ayyad.

[5] Mme SOUHEILA TOUATI, Thèse, Etude Expérimentale et Modélisation de la Purification de l'Acide Sulfurique /2012, Algérie, faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, en vue de l'obtention du doctorat en science en génie des procédés ;

[6] Encyclopédie Universalis France. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/acide-sulfurique/>

[7] http://fr.wikipedia.org/wiki/Cendre#Cendres_d.27incin.C3.A9ration

[8] Les cendres volantes, <http://www.gramme.be/unite9/pmwikiOLD/pmwiki.php?n=PrGC0910.LesAdditions>

[9] brochure des déchets de l'OCF SAFI http://www.ocpgroup.ma/sites/default/files/alldocs/Brochure_Dechets_VFinale.pdf

[10] SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE ATOMIQUE, <http://www.iut-acy.univ-savoie.fr/fileadmin/DUT/MPH/fichiers/semestre3/techniques-pectroscopiques/Spectrometrie-Fluorescence-Atomique.pdf>

- [11] Olivier PEYRONNARD, Thèse, Soutenue le 5 mai 2008, Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ;
- [12] Spectrométrie par torche à plasma,
http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_par_torche_%C3%A0_plasma;
- [13] Wikipédia, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Humidit%C3%A9>
- [14] Wikipédia <https://fr.wikipedia.org/wiki/Calcination>
- [15] Atika MOUADDINE, Master Sciences et Techniques, Le 25 Juin 2010, caractérisation granulométrique physico-chimique et géochimique des sols d'ouest de Fès ;
- [16] Cendres Volantes, <http://ofrir2.ifsstar.fr/materiaux/categories-de-materiaux/residus-sous-produits-industriels-miniers/cendres-volantes/>