

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie physique

Par :

Mlle **TEBBAL ZINEB**

Sur le thème

---

## **Etude physicochimique du graphite naturel et ses impacts socioéconomiques**

---

Soutenu publiquement le 10 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> Djellouli Omar	Président	MCB C.U. Néama
M <sup>r</sup> Chabane Mostapha	Examineur	MCA C.U. Néama
M <sup>r</sup> Dahmani benamar	Encadreur	Université de Tlemcen
M <sup>me</sup> Belarbi Nadia	Co-encadreur	Chercheur CRAPC Bousmail

# REMERCIEMENTS

Ce mémoire été réalisée au sein de laboratoire de recherche de spectrochimie et pharmacologie structurale à l'Université d'Abou Bekr Belaid Tlemcen.

J'exprime tout mais profonde reconnaissance à mon encadrant Monsieur **BENAMAR DAHMANI** pour son encadrement, sa confiance, ses conseils, ces recommandation tout ou long de ce travail et surtout pour ses qualités humaines.

Je remercie aussi mon Co-encadreur **Madame Belarbi Nadia**, pour leur soutien et leur encouragement, et pour sa présence a tout instant j'ai pu, grâce à sa rigueur disposer se données faibles ayant permis la réussite de ce travail

J'adresse mes remerciements et ma gratitude à **Mr Djellouli (MCB) professeur** à C.U Néama, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à **Mr Chabane M. (MCA)** à C.U Néama, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie tous les membres du laboratoire et tous les collègues et amis, pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bonne humeur

Je remercie tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation.

Enfin, Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

# *Dédicace*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont  
chers*

## *A La mémoire de ma mère*

*disparu trop tôt. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il  
apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part  
d'une fille qui a toujours priée pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le  
tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde .Je t'aime très fort ma  
maman*

## *A mon père*

## *A mes deux chères grandes mères*

## *A mes chères sœurs et à frères*

## *A mes chères copines*

*Soria, chahinaze, khaddija*

## *A toute la promotion*

*De chimie physique 2020-2021 chacun par son nom, avec qui j'ai  
partagé mes meilleurs moments.*

*Je dédie ainsi cet humble travail à mes professeurs du département de chimie en  
souhaitant qu'on ait été à la hauteur de ce qu'ils attendaient de nous.*

# Sommaire

---

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste Des Symboles et Unités de mesure et glossaire	
Introduction général.....	1
<b>Chapitre I: Généralités sur graphite</b>	
I. Notions fondamentales sur les dérivés du carbone .....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 le carbone .....	4
I.2.1 Propriétés et caractéristiques de l'atome du carbone .....	5
I.2.2 les principaux dérivés du carbone .....	6
II. généralité sur le graphite .....	7
II.1 Les différents types de graphite .....	8
II.1.1 le graphite naturel .....	8
II.1.1.1 géologie et terminologie .....	8
II.1.1.1.1 Le graphite cristallin .....	8
II.1.1.1.2 Le graphite amorphe.....	11
II.1.2 le graphite synthétique .....	12
II.1.2.1 Le graphite synthétique primaire.....	12
II.1.2.2 Le graphite synthétique secondaire .....	12
II.1.2.3 Les fibres de graphite.....	12
II.2 Composés d'intercalations du graphite .....	13
II.3 la structure du graphite .....	14
II.4 propriétés physiques et chimiques du graphite .....	16
II.5 Les applications du graphite .....	19
II.6 Le graphite en mondes .....	21
II.7 L'enrichissement .....	22
<b>Chapitre II : le procédé de flottation</b>	
II.1 Introduction .....	24
II.2 Définition.....	24
II.3 principes de la flottation.....	24
II.4 Interfaces de la flottation.....	25
II.5 Paramètres influençant le système solide-liquide-gaz.....	25
II.6 Étapes de la séparation par flottation.....	27
II.7 Réactifs de flottation .....	28

# Sommaire

---

II.8 les différentes parties de l'appareil .....	29
II.9 variables du procédé.....	30
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b>	
III. Matériels et méthodes.....	33
III.1 Matériels .....	33
III.2 Réactifs et produits utilisés .....	36
III.3 Procédures et méthodologie.....	37
III.3.1 Préparation mécanique du minerai .....	36
III.3.2 Analyse granulométrique .....	36
III.3.3. Enrichissement du minerai par flottation .....	37
III.3.3.1 Préparation de la Pulpe.....	37
III.3.3.2 Essais de flottation .....	38
III.3.4 Méthodes d'analyses .....	40
III.3.4.1 La Perte au feu (PAF) .....	40
III.3.4.2 Diffraction aux rayons X (DRX) .....	41
<b>Chapitre IV : résultats et discussion</b>	
IV Résultats des analyses.....	45
IV.1 Analyse granulométrique par tamisage .....	45
IV.2 Les tests du procédé pilote de flottation.....	47
IV.2.1 Réglage des débits du procédé pilote de flottation.....	47
IV.2.2 Mesures du pH et la conductivité.....	47
IV.2.3 Mesures des masses des concentrés et rejets.....	48
IV.3 Analyse Thermique (PAF ou LOI) .....	48
IV.4 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X .....	49
IV.4.1 Référence de graphite .....	49
IV.4.2 Mineral 17 .....	51
IV.4.3 Echantillon 17 test 2 concentré .....	54

# Table des figures

---

## Chapitre I

Figure 1: Allotropies du carbone [19].....	5
Figure 2: Géométrie des orbitaux hybrides formés par les atomes de carbone [21].....	5
Figure 3 : Position du carbone (C) dans le tableau périodique des éléments. [22].....	6
Figure 4: le graphite dans la nature [20].....	8
Figure 5 : représentation du graphite en paillettes [33,34].....	9
Figure 6 : représentation du graphite en veine [33, 34].....	10
Figure 7 : représentation du graphite en amorphe [33,34].....	11
Figure 8: Notion de stades dans les composés d'intercalation du graphite [31].....	13
Figure 9 : Graphite intercalé et exfolié [31].....	14
Figure 10 : Maille élémentaire du graphite hexagonal [43].....	14
Figure 11 : Maille élémentaire du graphite rhomboédrique. [43].....	15
Figure 12 : Production mondiale du graphite naturel par pays et type en 2011 [22].....	21

## Chapitre II

Figure 1. Fixation des particules à la surface hydrophobe aux bulles d'air [60].....	25
Figure 2 : Système d'interfaces Solide-Liquide-Gaz [70].....	26
Figure 3 : Processus et principales opérations de la flottation [64].....	27
Figure 4 : Schéma d'une colonne de flottation [74].....	30

## Chapitre III

Figure 1 : photo du Concasseur.....	33
Figure 2 : photo du broyeur.....	33
Figure 3 : Photo de la cellule de flottation .....	35
Figure 4 : photo de l'échantillon avant et après le tamisage.....	36
Figure 5 : solution de la pulpe.....	37
Figure 6: Appareil de flottation ou niveaux du laboratoire .....	39
Figure 7 : Four à moufle.....	41
Figure 8 : Démonstration de la loi de Bragg.....	41
Figure 9 : Appareil DRX Rigaku.....	43

## Chapitre IV

Figure 1 : Courbe granulométrique du minerai.....	46
Figure 2 : Diffractogramme RX : Référence de graphite.....	51
Figure 3 : Diffractogramme RX : Minéral 17 .....	53
Figure 4 : Diffractogramme RX : Echantillon 17 test 2 concentré.....	55

# Liste des tableaux

---

## Chapitre I

Tableau 1 : caractéristiques du graphite en paillettes [33, 34] .....	9
Tableau 2 : caractéristiques du graphite en veine [33, 34] .....	10
Tableau 3: caractéristiques du graphite en amorphe [33, 34].....	11
Tableau 4 : Caractéristiques du graphite synthétique [32].....	12
Tableau 5 : Anisotropie de certaines propriétés physiques du graphite [49].....	16
Tableau 6 : Résistivité électronique du graphite en ( $\text{ohm.cm} \times 10^4$ ) à température ambiante [28].....	17
Tableau 7 : Conductivité thermique du graphite et d'autre substance en ( $\text{watt/Cm. } ^\circ\text{C}$ ) à température ambiante [28].....	18

## Chapitre III

Tableau 1 : Caractéristique de la cellule de flottation.....	35
--	----

## Chapitre IV

Tableau 1 : Résultats d'analyse granulométrique du minéral.....	46
Tableau 2 : Résultats d'analyse granulométrie des concentrés.....	47
Tableau 3 : Résultats d'analyse granulométrie des rejets.....	47
Tableau 4 : Débits des fluides du procédé pilote de flottation de laboratoire.....	47
Tableau 5 : Résultats de mesure de pH et de la conductivité.....	48
Tableau 6 : Masses récupérées par flottation d'échantillon 13 test 1.....	48
Tableau 7 : Masses récupérées par flottation d'échantillon 17 test 2.....	48
Tableau 8 : Analyse thermique (PAF ou LOI) d'échantillon 13 test 1.....	49
Tableau 9 : Analyse thermique (PAF ou LOI) d'échantillon 17 test 2.....	49
Tableau 10 : Analyse qualitative du : Référence de graphite.....	50
Tableau 11 : Liste des pics: Référence de graphite.....	50
Tableau 12 : Plans hkl: Référence de graphite.....	50
Tableau 13 : Analyses quantitatives : Référence de graphite.....	51
Tableau 14 : Analyse qualitative du : Mineral 17.....	51
Tableau 15 : Liste des pics : Mineral 17.....	52
Tableau 16 : Analyses quantitatives : Mineral 17.....	53
Tableau 17 : Analyse qualitative du : échantillon 17 test 2 concentré .....	54
Tableau 18 : Liste des pics : échantillon 17 test 2 concentré.....	54
Tableau 19 : Analyses quantitatives : échantillon 17 test 2 concentré.....	55

## Liste des symboles et unités de mesure et glossaire

---

### Liste Des Symboles Et Unités De Mesure

C : Carbone

CO : Oxyde de carbone

CO<sub>2</sub>: Dioxyde de carbone

H<sub>2</sub>O : molécule d'eau

tr/min : Tours par minute

tr/s : Tours par seconde

μm : Micromètres

μs : Microsecondes

Å : Angstrom

% : Pourcentage

mm : Millimètres

°C : Degré Celsius

g : Gramme

T : température

cm : Centimètre

cm<sup>3</sup> :centimètre cube

H : Heure

K : kelvin

S : Seconde

mL : Millilitre

L : Litre

Θ : L'angle (deg°)

λ : Lamda (Longueur d'onde)

ε : Epsilon (Déformation de traction)

## Liste des symboles et unités de mesure et glossaire

---

### GLOSSAIRE

**Pulpe** : solution aqueuse formé du mélange d'eau et du minerai.

**Rejet** : produit obtenu à la sortie d'un procédé minéralurgique comportant la portion appauvrie.

**Concentré** : Produit obtenu à la sortie d'un procédé minéralurgique comportant la portion enrichie (minéraux de valeur).

**Propriété hydrophobe**: propriété d'une surface de ne pas se laisser mouiller par l'eau

**Propriété hydrophile**: propriété d'une surface à se laisser mouiller par l'eau sans dissolution

**Minéralogie** : branche de la géologie qui traite des minéraux, de leurs propriétés chimiques et physiques ainsi que de leur identification

**Gangue** : substance stérile associée au minerai ou qui entoure une pierre précieuse dans un gisement. Il s'agit donc des minéraux indésirables dont la valeur est négligeable

**Minéraux** : désigne une substance inorganique, d'origine naturelle, caractérisée par sa formule chimique et par l'arrangement de ses atomes selon une structure géométrique particulière

# **Introduction**

# Introduction

---

Le graphite est l'un des deux allotropes naturels du carbone cristallin, l'autre étant le diamant. Le graphite est un minéral noir lustré, relativement mou, gras et d'une dureté de 0,5 à 1,0 sur l'échelle de Moh [1]. Le marché mondial du graphite se compose de deux produits principaux : le graphite microcristallin, dit amorphe, et le graphite en paillettes [2]. Le graphite apparaît généralement à la suite du métamorphisme de la matière organique dans les sédiments. Le graphite en paillettes est supposé provenir de sédiments à grain fin riches en matière organique. Lorsque le degré de métamorphisme augmente, la matière carbonée se transforme en graphite microcristallin [1, 3]. Sur la base de la taille des flocons cristallins, le graphite en paillettes est classé et calibré en fonction de sa teneur en carbone graphitique et de la taille de ses particules. Le processus de valorisation du graphite dépend de la nature et de l'association des minéraux de gangue présents et peut être enrichi facilement par flottation en raison de son hydrophobie naturelle [3-5]. Le procédé de flottation par mousse est largement utilisé car il permet de produire un concentré de graphite de haute qualité [6, 7] qui trouve des applications dans les réfractaires, les batteries et les produits à haute température et les lubrifiants.

La flottation utilise les différences dans les propriétés de surface, principalement l'hydrophobie du graphite [8-12], qui est l'un des facteurs déterminant l'efficacité de la séparation par flottation. Un minerai de faible qualité extrait de la mine et contenant environ 10 % de carbone fixe (CF) doit impérativement être enrichi avant d'être commercialisé. Dans la flottation par écume, les minerais de graphite sont souvent soumis à un traitement approprié à base d'huile hydrocarbonée pour modifier leur hydrophobie, améliorer la récupération et/ou la sélectivité [13]. Traditionnellement, le collecteur utilisé dans la plupart des circuits de flottation est le gazole associé à l'huile de pin comme agent moussant. Le dosage du collecteur et du moussant a un effet significatif sur les performances de flottation [14]. La méthode courante d'enrichissement est la réduction de la taille pour améliorer la libération, suivie de la flottation [15]. La flottation est effectuée en plusieurs étapes, de deux à plusieurs, selon les caractéristiques de libération du minerai à traiter. La présente étude vise à enrichir un minerai du graphite naturel à faible teneur par la technique de flottation

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres qui se terminent par une conclusion. Le premier chapitre « généralités sur le graphite » est consacré à une présentation des différents types de graphite, la structure du graphite, propriétés physique et chimique du

# Introduction

---

graphite et ses applications. Dans le deuxième chapitre ; On s'intéressera au procédé de flottation et son principe.

Le troisième chapitre est dédié à la description du matériel utilisé, et des échantillons étudiés ainsi qu'à la présentation des différents protocoles expérimentaux et les méthodes de caractérisation utilisés.

Dans le quatrième chapitre on présentera les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Une conclusion finale est nécessaire dans laquelle on résume toutes les principales idées étudiées en ce thème.

# **Chapitre I**

## **Généralité du graphite**

## I. Notions fondamentales sur les dérivés du carbone

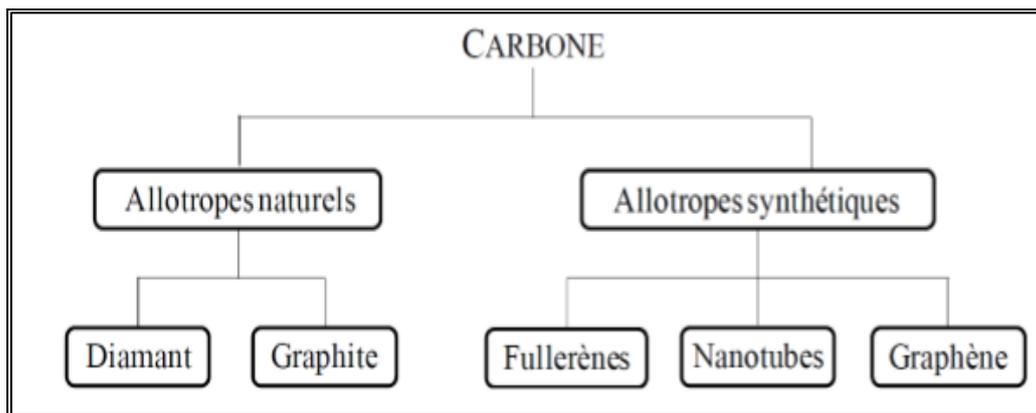
### I.1 Introduction :

Le graphite est l'une des trois formes de carbone cristallin naturel [16]. En général le graphite naturel a été classé en graphites floconneux, en graphites en morceaux et en graphites amorphes en fonction de la différence de morphologie cristalline [17,18]. Le graphite considéré comme l'un des minéraux non métalliques les plus importants, est largement utilisé dans les revêtements de fonderie, les réfractaires, les lubrifiants, les crayons, les batteries, les garnitures de freins, les roulements, les revêtements conducteurs et les creusets en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques [19]. C'est un solide cristallin noir à l'éclat métallique qui est composé d'empilements de plans d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille. Dans ces plans ou feuillets, les atomes de carbone, hybridés  $sp^2$ , sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Les électrons  $\pi$  permettent d'assurer une conductivité électrique élevée dans le plan. Les feuillets sont liés entre eux par des interactions de Vander Waal, la conductivité du graphite est ainsi fortement anisotrope [20].

### I.2 le carbone :

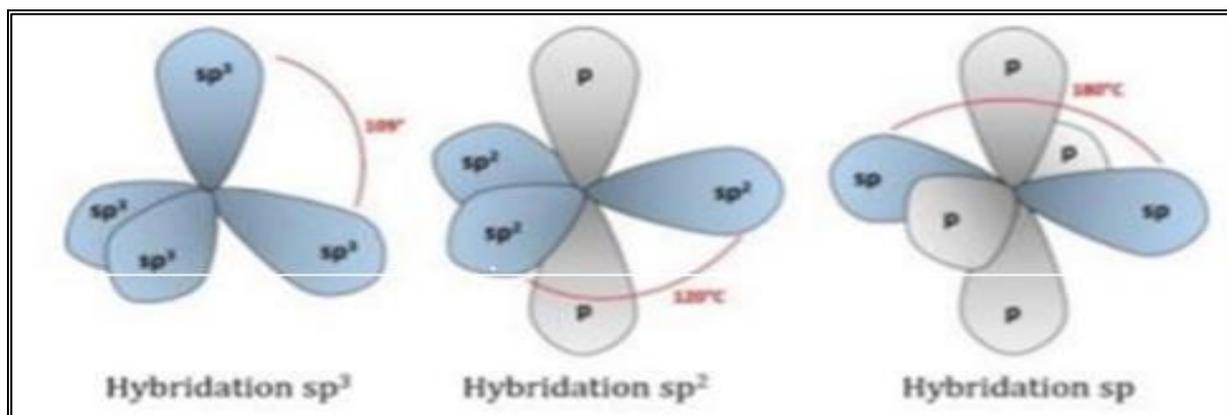
Le carbone est un élément chimique non métallique, c'est l'un des éléments les plus abondants dans la nature. On le retrouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécules organiques..... etc.), ainsi que sous deux formes allotropiques cristallines : le graphite et le diamant. Ces deux allotropies du carbone ont été intensivement étudiées tout au long du sixième siècle. En 1924, John Desmond Bernal identifia avec succès la structure cristalline du graphite. Au début des années 1950, Rosalinda Franklin affina l'étude en distinguant le carbone graphité (plans de graphite parfaitement ordonnés) du carbone non graphitées (plans de graphite désordonnés) [21] tandis que la synthèse du diamant devint possible dès 1955 [22]. Mais c'est en 1985 avec la découverte d'une troisième forme allotropique, les fullerènes [23] que le carbone a connu un regain d'intérêt.

Depuis, de nombreuses autres formes de structure du carbone ont été observées telles que les nanotubes ou les feuillets de graphène (**Figure 1**).



**Figure 1:** Allotropes du carbone [24]

Le carbone possédant 4 électrons sur sa couche externe, il peut former de multiples liaisons carbone-carbone par hybridation de ses orbitales, il contient donc quatre électrons de valence ce qui lui permet de former des liaisons de trois hybridations différentes,  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ , [25] dont la géométrie est représentée dans la figure suivante :



**Figure 2:** Géométrie des orbitales hybrides formées par les atomes de carbone [26]

### I.2.1 Propriétés et caractéristiques de l'atome de carbone :

Le carbone est le sixième élément du tableau périodique. Il constitue environ 0,02 % de la lithosphère (écorce terrestre), essentiellement sous forme de carbonates (calcaires et dolomies) et de produits carbonés (charbons et hydrocarbures) dérivés de la biosphère, dont il est l'un des constituants majeurs [27]

- symbole : C

- point de sublimation (à la pression atmosphérique) : 3 825 °C

- abondance dans la croûte terrestre : 200 ppm (200 g/t)

- concentration dans l'eau de mer : 28 mg/l (sous forme de 140 mg/l d'ions carbonates et bicarbonates) [27]
- Z (numéro atomique = nombre de protons ou d'électrons) : 6[28]
- N (nombre de neutrons) : 6 ou 7 (isotopes courants)
- A (Z + N ou nombre de nucléons ou nombre de masse) : 12 ou 13
- Masse atomique : 12,01115 uma
- Rayon atomique : 0,077 nm (structure du graphite).
- Potentiel de première ionisation :  $v = 11,260 \text{ eV}$
- Nombre quantique du dernier électron ajouté :  $n = 2, l = 1$
- Coquille la plus externe occupée : L[28]

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les numéros atomiques et les symboles chimiques. Le carbone (C) est entouré d'un cercle rouge. Les éléments sont classés par périodes et groupes.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Lanthanides	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Actinides															
Lanthanides :		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides :		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

**Figure 3 : Position du carbone (C) dans le tableau périodique des éléments. [27]**

## I.2.2 les principaux dérivés du carbone :

Sous sa forme pure, le carbone se présente essentiellement sous forme de trois allotropes (formes cristallines) naturels :

- **Le carbone amorphe (non-cristallin)** : noir de fumée par exemple, mais aussi le Constituant principal des charbons et de l'anthracite en particulier [27]
- **Le diamant** : carbone cristallisé dans le système cubique, chaque atome de carbone étant relié à quatre autres formant un tétraèdre. C'est la forme cristalline stable à très

haute pression, le diamant est transparent à éclat adamantin, très dur (la plus dure des substances naturelles, dureté 10 sur l'échelle de Mohs). Sa densité est de 3,51. Il est très rare dans la croûte terrestre supérieure [27]

- **Le graphite** : carbone cristallisé dans le système hexagonal. Il est formé de feuillets hexagonaux où chaque atome de carbone est fortement lié à trois autres atomes sur un même plan et faiblement avec les feuillets adjacents. C'est la forme cristalline stable du carbone à température et pression ordinaires. Le graphite est opaque, noir à éclat submétallique. Il est tendre sa dureté est anisotrope (différente parallèlement et perpendiculairement aux feuillets), elle est comprise entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs. Sa densité varie entre 2,1 et 2,3. Il est assez fréquent dans la croûte terrestre supérieure [27]
- **Le graphène** : Le graphène, forme allotropique de carbone, est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. En 1940, les chercheurs ont constaté théoriquement que le graphène est un bloc de l'empilement de graphite [29].

## II. généralité sur le graphite :

Le graphite est une espèce minérale qui est avec le diamant, la lonsdaleite et la chaoite, l'un des allotropes naturels du carbone [30]. C'est un élément natif dont les gîtes se sont formés aux dépens de roches carbonées (roches riches en carbone, du type charbon). Constitué de carbone pur, il correspond au degré ultime de houillification [31], atteint dans des conditions de métamorphisme régional ou de contact (pegmatites ou gîtes hydrothermaux dans l'auréole de contact de certains granites) [32]. Il peut aussi se former par réduction des carbonates. Il se présente dans les gîtes « sous forme de masses lamellaires micacées, foliacées, compactes ou pulvérulentes ; rarement en lamelles hexagonales ; souvent en paillettes irrégulières disséminées. Il offre un toucher gras, tache les doigts et laisse sur le papier une trace noirâtre [32].



**Figure 4:le graphite dans la nature [25]**

## **II.1 Les différents types de graphite :**

Le graphite utilisé par l'industrie est soit naturel, et se rencontre dans les roches métamorphiques, soit synthétique et élaboré par graphitisation à haute température de coke de pétrole [27].

### **II.1.1 le graphite naturel :**

#### **II.1.1.1 géologie et terminologie :**

Le graphite naturel est le graphite obtenu à partir de l'exploitation minière de roches contenant cette substance, à l'opposé du graphite synthétique (ou électro-graphite)

La terminologie appliquée aux différentes formes naturelles du graphite est fortement marquée par les aspects commerciaux liés à cette substance. On distingue deux grands types de graphite naturel commercialisable [33] :

##### **II.1.1.1.1 Le graphite cristallin :** il est subdivisé en deux sous types

- **Le graphite en mouchetures (ou les paillettes (flakes) graphite) :** localisé dans des roches métamorphiques d'origine sédimentaire, il est à l'état disséminé, en quantité variable, (jusqu'à 90% de la roche en place), dans des gneiss et micaschistes. Encaissant la dimension moyenne des mouchetures est de l'ordre de 0,25cm. L'épaisseur des horizons productifs, de forme lenticulaire ou lités peut atteindre jusqu'à 30m pour des extensions de plusieurs milliers de mètres [33], **Les paillettes (flakes)** se caractérisent par des cristaux de taille supérieure à 100 µm, dont le contenu en carbone peut varier de 5 à 40 % avant purification. Cependant, en Chine, le terme de « graphite cristallin » ou « graphite disséminé » désigne des cristaux dont la taille est supérieure à 1 µm [34], et concerne donc des produits cent fois plus fins. Cette différence notable mériterait d'être inventoriée plus en détail car elle présente des

enjeux notables quant aux caractéristiques des produits miniers chinois. Elle ne manque pas également d'induire une certaine confusion dans la catégorisation et jette un flou sur les statistiques officielles fournies par les organismes chinois [27], il est constitué de particules fines disséminées. Il présente un aspect terreux noir. La teneur en carbone varie de 65 à 90%, une teneur un peu faible par rapport aux autres types de graphite[35].



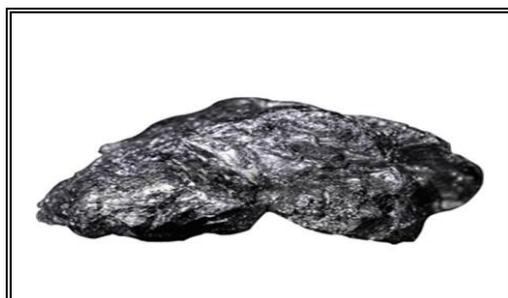
**Figure 5 : représentation du graphite en paillettes [38,39]**

**Tableau 1 : caractéristiques du graphite en paillettes [38, 39]**

<b>Description</b>	Bonne cristallinité, teneur en carbone comprise entre 80 et 95 % .IL présente une morphologie nettement feuilletée.
<b>Minerai</b>	5-30% graphite, lié aux strates, tabulaire ou lentilles, synergique
<b>Origine</b>	Métamorphisme régional
<b>Batteries lithium-ion</b>	Lithium-ion
<b>Technique</b>	Pour plusieurs travaux électriques, Electrodes pour la production d'aluminium et d'acier, comme garniture de frein
<b>Avantage</b>	Moins de coûts et d'impuretés, de cristallinité et de porosité
<b>Désavantage</b>	Qualité incohérente
<b>Métallurgique</b>	Réfractaires, creusets, moules, moulages. Batteries : Lithium-ion
<b>Principaux producteurs</b>	Chine, Australie, Mozambique, Brésil
<b>Autres</b>	Appareils scientifiques, énergie nucléaire, militaire, Crayons, lubrifiants, peintures,
<b>Densité g/cm3</b>	2,29
<b>Espacement d (002), nm</b>	0,029
<b>Morphologie</b>	Aiguille de plaque

▪ **Le graphite en filon ou « vein graphite, lump graphite » :**

Il se présente en veines de 75% à 100% de carbone graphitique, les épaisseurs varient depuis un film carboné (millimétrique) à des corps minéralisés de 3m d'épaisseur, s'étendant sur plusieurs centaines de mètres. Le graphite se présente en cristaux de forme variée dont la croissance s'est faite depuis les épontes vers l'intérieur il occupe, de façon secondaire des fissures de la roche encaissante en contexte métamorphique [33], se caractérise par sa présentation en blocs massifs et son contenu élevé en carbone (95 % en moyenne). Il est spécifiquement produit au Sri Lanka [27]. Ces deux sous-types se rencontrent essentiellement dans des roches métamorphiques d'âge précambrien, leur origine reste encore mal élucidée : elle peut être d'origine organique, le graphite résultant alors du métamorphisme d'anciens dépôts carbonés (pétrole)



**Figure 6 : représentation du graphite en veine [38, 39].**

**Tableau 2 : caractéristiques du graphite en veine [38, 39]**

<b>Description</b>	Principalement formé dans des tonnages fractionnés à une teneur > 98 % de carbone. La forme la plus rare et la plus prisée sur la base du prix par tonne.
<b>Minerai</b>	90%+graphite, veines et fractures
<b>Origine</b>	Épigénétique, métamorphisme régional
<b>Batteries lithium-ion</b>	Non
<b>Technique, Avantage</b>	Non Économiquement en termes de contenu C
<b>Désavantage</b>	Rare et coûteux
<b>Métallurgique</b>	Réfractaires, creusets, moules, pièces moulées
<b>Principaux producteurs</b>	Sri Lanka
<b>Autres</b>	Crayons, lubrifiants, peintures
<b>Densité g/cm3</b>	2,29
<b>Espacement d (002), nm</b>	0,031
<b>Morphologie</b>	Plaque

## II.1.1.1.2 Le graphite amorphe :

Cette dénomination commerciale est techniquement erronée car tout graphite est cristallin, elle désigne toute masse graphitique microcristalline, le graphite se présente alors avec un des variétés cristallines.

Il résulte du métamorphisme (soit régional, soit par contact) des sédiments carbonés (roche-magasin de pétrole, schistes bitumineux ou ampéliteux) et des couches de charbon, la teneur minimum économique est de 80% de graphite, des variétés cristallines [34].

Le graphite amorphe est aussi constitué des particules fines disséminées et est également appelé graphite microcristallin. Il présente un aspect terreux noir. La teneur en carbone varie de 65 à 90%, une teneur un peu faible par rapport aux autres types de graphite. Il se rencontre dans les gisements du Mexique, de Corée et d'Autriche [27]



**Figure 7** : représentation du graphite en amorphe [38,39]

**Tableau 3**: caractéristiques du graphite en amorphe [38, 39]

<b>Description</b>	Un minéral de veine, impuretés plus élevées, contient plus de cendres. La teneur en carbone est généralement < 85%
<b>Minerai</b>	Filons, fréquemment plissés et faillés
<b>Origine</b>	Métamorphisme syngénétique, de contact et/ou régional
<b>Batteries lithium-ion</b>	Non
<b>Technique</b>	Non
<b>Avantage</b>	Peu coûteux,
<b>Désavantage</b>	Faible cristallin, Petites sources économiques
<b>Métallurgique</b>	Réfractaires, creusets, moules, pièces moulées
<b>Principaux producteurs</b>	Chine, Mexique
<b>Autres</b>	Crayons, lubrifiants, peintures
<b>Densité g/cm<sup>3</sup></b>	2,31
<b>Espacement d (002), nm</b>	0,091

<b>Morphologie</b>	Granulaire
--------------------	------------

## II.1.2 le graphite synthétique :

La production du graphite synthétique suppose des matières premières carbonées qui peuvent être diverses : houilles, pétrole, polymères, hydrocarbures, brais (résidus de distillation de goudrons). La principale matière première utilisée est le coke de pétrole privilégié en raison de sa grande pureté (environ 1/3 de la production mondiale de coke de pétrole est destinée à la fabrication de graphite soit plus de 8 Mt). Sont également utilisés les résidus d'usinage du graphite[27]

Les graphites synthétiques sont obtenus par pyrolyse à partir de charbons et d'hydrocarbures et sont utilisés sans ou avec traitements. Il y a trois sortes de graphite synthétique :

### II.1.2.1 Le graphite synthétique primaire :

Il a un contenu en carbone très élevé (99,9 %) et est manufacturé à grande échelle dans des fours électriques en utilisant le coke de pétrole comme matière première. On s'en sert pour fabriquer des électrodes et des balais pour moteurs électriques.

### II.1.2.2 Le graphite synthétique secondaire :

Il est utilisé dans l'industrie des réfractaires.

### II.1.2.3 Les fibres de graphite :

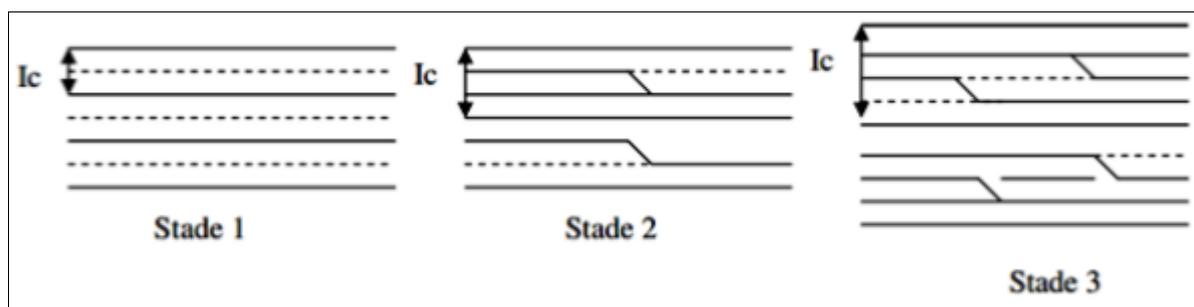
Elles sont produites à partir de rayonne, de polyacrylonitrile ou de brai de goudron, et sont utilisées comme agent de renforcement dans les composites polymères en aérospatiale et dans les articles de sport. [36]

**Tableau 4 : Caractéristiques du graphite synthétique [37]**

<b>Principaux producteurs</b>	Chine, Inde, Europe, États-Unis
<b>Avantage</b>	Valeur ou grades régulière, presque pas d'impuretés
<b>Désavantage</b>	Coûteux, énergie intensive.
<b>Batteries</b>	Non
<b>Métallurgiques</b>	Li
<b>Autres</b>	Crayons, lubrifiants, peintures.

## II.2 Composés d'intercalations du graphite :

Étant donné que les couches de graphène sont reliées par des liaisons de type de Vander Waals, il est possible d'insérer entre elles certains types de molécules, d'ions ou d'atomes. Il en résulte des composés appelés composés d'intercalation du graphite présentant un caractère lamellaire. Le caractère bidimensionnel de ce composé dû à la conservation de la planéité des couches carbonées, permet de définir la notion de stades (**Figure 8**).

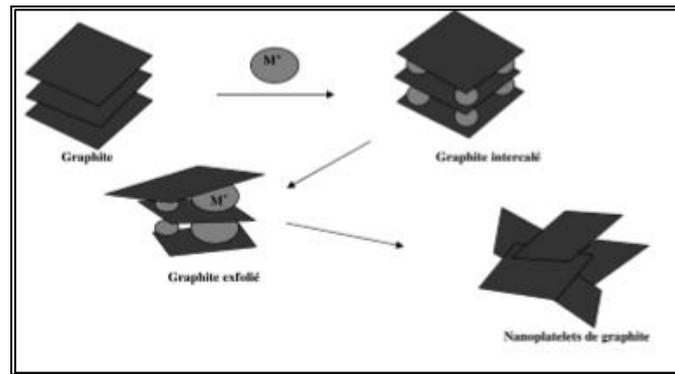


**Figure 8:** Notion de stades dans les composés d'intercalation du graphite [36].

Les composés du graphite sont classés en deux catégories :

- Les composés covalents : sont obtenus par l'attaque du graphite par des oxydants très forts tels que ( $\text{KMnO}_4$ , Fluor gazeux...). La structure du graphite oxydé contient des groupements hydroxyles, éthers, carboxyliques, cétoniques. La formule suggérée est  $\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_2$ [40,41].
- Les composés d'intercalation : Les composés d'intercalation sont basés sur l'existence de liaisons faibles ou ioniques entre les molécules insérées et le réseau carboné.

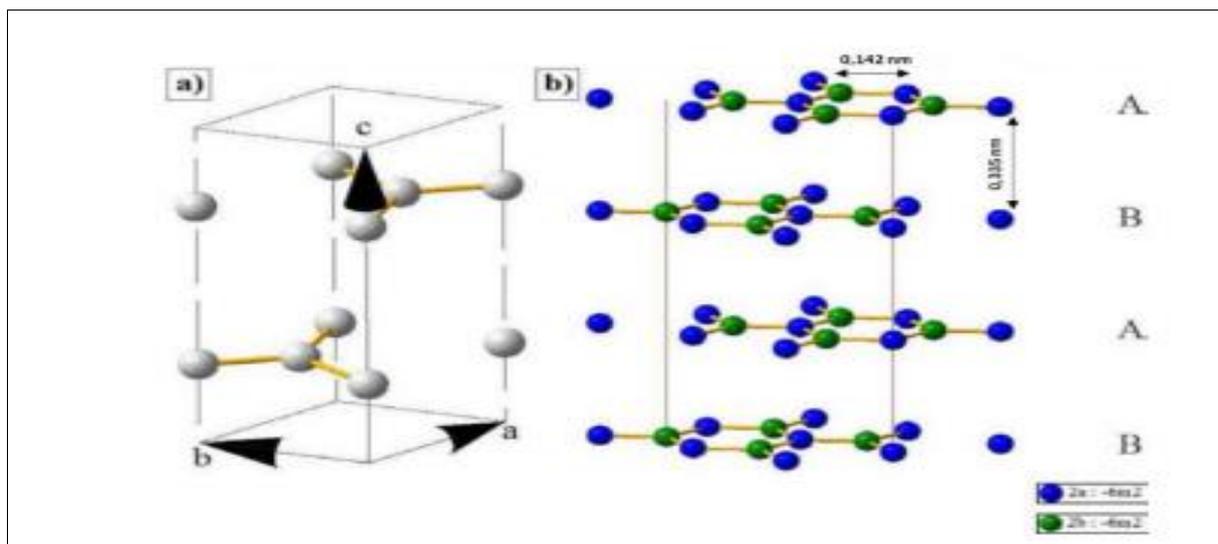
Dans le domaine des composés de type donneur  $[\text{M}^+\text{C}_n^-]$ , ce sont les composés du graphite avec les métaux alcalins (Li, K, Rb, Cs) qui ont été les plus étudiés. L'action de la vapeur du métal alcalin sur le graphite conduit à la formation de composés stables,  $\text{LiC}_6$ [42]. Néanmoins, quand de fortes pressions sont induites, la formation de phases encore plus riches en métal alcalin a été mise en évidence :  $\text{MC}_6$ [43] ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) et  $\text{MC}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}$ ) [44], Na [45]. En raison du développement des batteries au lithium, l'insertion des alcalins dans le graphite et les carbones graphitables se fait par voie électrochimique. Cette voie nous permet par ailleurs d'obtenir du graphite intercalé et exfolié (Figure 9).



**Figure 9 : Graphite intercalé et exfolié[36]**

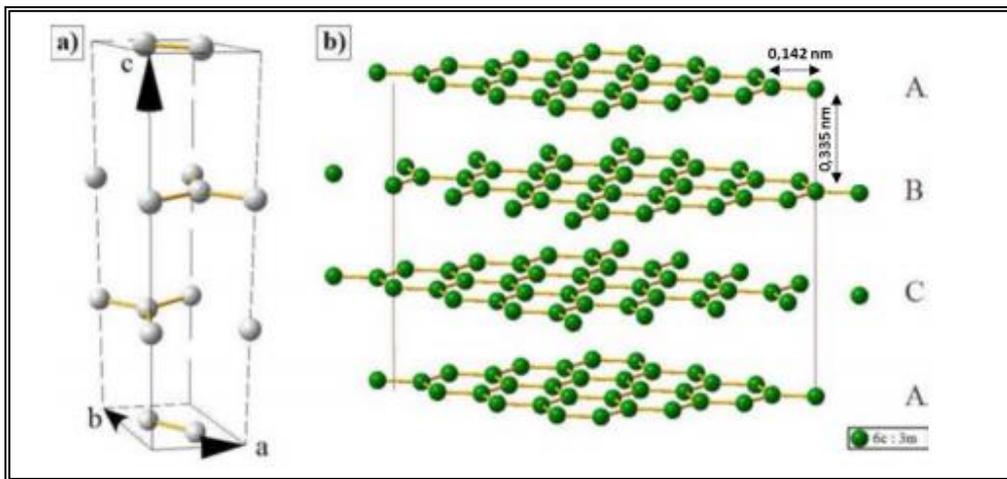
### II.3 La structure du graphite :

Le graphite existe sous plusieurs formes allotropiques. Il a une structure en feuillets constituée de couches polyaromatiques planes appelées graphène qui selon leur disposition relative et séquentielle donnent plusieurs structures différentes. Cependant la seule structure qui est stable dans les conditions standards : de pression et de température est le graphite hexagonal (ou h-graphite). Sa maille élémentaire possède quatre atomes et ses paramètres sont les suivants :  $a=b=2,461 \text{ \AA}$  et  $c=6,708 \text{ \AA}$  [46]. Les plans de graphène sont empilés le long de l'axe  $c$  pour former une structure hexagonale (empilement ABAB...). Le plan B est translaté par rapport au plan A d'une longueur d'une double liaison C=C égale à  $1,42 \text{ \AA}$  suivant la direction de la liaison[47].



**Figure 10 : Maille élémentaire du graphite hexagonal [48]**

Il existe un autre type d'empilement (ABCA...) caractéristique de la seconde forme allotropique prédominante du graphite (le graphite rhomboédrique ou r-graphite). Cette forme allotropique est présente au sein de la structure hexagonale sous forme de défauts d'empilements. Les plans de graphène sont alors empilés selon une séquence ABCA... En d'autres termes, le troisième plan (plan C) est décalé d'une demi-période par rapport au second (plan B) sans pour autant revenir à sa position initiale (plan A). Les paramètres de maille  $a$  et  $b$  sont identiques à ceux du graphite hexagonal, et seul diffère le paramètre  $c$  ( $c=10,1 \text{ \AA}$ ). [47]



**Figure 11** : Maille élémentaire du graphite rhomboédrique. [48]

Les deux structures décrites précédemment ne sont bien évidemment pas les seuls empilements possibles pour les phases graphitiques et il est facile d'imaginer d'autres séquences d'empilement sans ordre préférentiel, formant d'autres empilements ABCD... ou encore avec des translations aléatoires et/ou des rotations selon l'axe [48].

En réalité, n'importe quelle séquence d'empilement est envisageable. De telles structures sont qualifiées de turbostratiques. Warren a étudié pour la première fois ces graphites en constatant une asymétrie des pics de diffractions obtenus à partir de noirs de carbone. Cette asymétrie caractérise une perte de la symétrie selon l'axe d'empilement des plans graphéniques, provoquant une disparition des réflexions  $hkl$  à trois indices au profit de simples bandes asymétriques  $hk$ [49, 50, 61].

Le graphite hexagonal pur n'existe pas dans la nature et présente toujours des défauts d'empilement de type rhomboédrique ou turbostratique en quantité variable. Ces défauts d'empilement ne changent pas la symétrie à longue distance mais introduisent un désordre à

courte distance qu'il est possible d'atténuer par traitement thermique dans la mesure où l'énergie de stabilité de ces défauts décroît avec l'augmentation de la température [51, 52]. Dans le cas du carbone turbostratique les plans de graphène subissent des translations aléatoires d'une distance aléatoire et des rotations autour de l'axe c. La distance entre les feuillets de graphène peut varier jusqu'à 3,44 Å [53]. L'ordre cristallin tridimensionnel du graphite n'est donc pas conservé dans le carbone turbostratique.

Alors, le graphite présente une structure cristallographique hexagonale organisée selon des feuillets nommés graphène. Les atomes d'un même plan de graphène sont reliés entre eux par des liaisons covalentes de type  $sp^2$  et la cohésion entre les plans de graphène se fait par des liaisons de Vander Waals. Cette structure est responsable de l'anisotropie des propriétés physiques du graphite (Tableau 5).

**Tableau 5 : Anisotropie de certaines propriétés physiques du graphite [54]**

	Selon le plan (ab)	Selon le plan (c)
Résistivité électrique ( $\Omega.cm$ )	$40.10^{-6}$	0,04
Conductivité thermique ( $W.M^{-1}.K^{-1}$ )	$2.10^{-3}$	8

#### II.4 Propriétés physiques et chimiques du graphite :

En plus du carbone, le graphite contient le plus souvent de 0,2 à 2,6 % en volume de :  $H_2$ , N,  $CO_2$ , CO et  $CH_4$ , sont également présents  $H_2O$ , substances organiques,  $H_2S$  et des composés de Si, Al, Fe, Mg, Ca, Cu, Ni, Mo, Mn, Be, Ge, Ti, V, P et autres[55]. À l'intérieur des couches hexagonales de la structure du graphite, des liaisons covalentes fortes (liaisons  $\sigma$ ) sont formées. Trois électrons de chaque atome participent à leur formation. Le quatrième électron de valence participe à la fois aux liaisons à l'intérieur des couches et aux liaisons faibles entre elles. Il n'y a qu'un seul électron p par atome et toutes les orbitales ne peuvent pas être remplies. Pour cette raison, les électrons circulent d'une liaison à l'autre [55]. Il existe donc trois types de liaisons chimiques dans la structure du graphite :

- des liaisons covalentes pour les atomes de carbone dans les couches atomiques parallèles,
- des liaisons de type métallique dans tout le cristal,
- des liaisons de Vander Waals entre les couches atomiques parallèles.

Dans les individus graphitiques, la relation entre la structure cristalline et les propriétés est immédiatement apparente. Dans les matériaux graphitiques, une structure dite "dispersive" se superpose à la structure cristalline et de nouvelles propriétés apparaissent. Dans ce cas, la connaissance de la structure de l'atome de carbone, de la structure cristalline et des types de liaisons qu'elle contient est insuffisante pour expliquer et prédire les propriétés des matériaux en graphite polycristallin. Les agrégats de graphite sont noirs. Les grandes paillettes sont noires à gris acier et argentées. Pour des épaisseurs inférieures à 0,002 mm, les lamelles de graphite s'éclaircissent et deviennent bleu foncé. La ressemblance du graphite avec les métaux en termes de couleur, de brillance et d'opacité est due à l'interaction des rayons lumineux avec les électrons mobiles de la liaison de type métallique. La caractéristique du graphite est le noir. Ses cristaux sont fortement pléochroïques et anisotropes [55].

### Propriété physique [33] :

- ✓ **Dureté** : le graphite est un corps très tendre, de dureté 1 à 2 sur l'échelle de Mohs|
- ✓ **Densité** : varie entre 2,1 et 2,3 g/cm<sup>3</sup> selon le degré de cristallinité et de graphitisation
- ✓ **Conductivité et résistivité** : considéré comme un bon conducteur électrique, la résistivité du graphite (résistivité=1/conductivité) est supérieure à celle du cuivre, même selon la direction la plus favorable le long des feuillets élémentaires (Axe A) (**tableau 6**)

La résistivité décroît avec la température entre 500 et 1000 C° pour regagner la valeur qu'elle a, à température ambiante, entre 1 500 et 2 000 C°.

**Tableau 6 : Résistivité électronique du graphite en (ohm.cm×10<sup>4</sup>) à température ambiante [33]**

Monocristal		Graphite naturel	Cuivre
<b>Axe A</b>	1	1 à 100	0,02
<b>Axe C</b>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	

- ✓ **Conductivité thermique** : le tableau ci-dessous donne les principales valeurs de la conductivité thermique du graphite comparé à celles d'autres minéraux

**Tableau 7 : Conductivité thermique du graphite et d'autre substance en (watt/Cm.C°) à température ambiante [33].**

Substances	Axe A	Axe c
Monocrystal de graphite	4,0	0,8
Graphite naturel	4,0	0,8
Graphite synthétique	4,0	0,02 et 0,04
Cuivre	3,9	
Aluminium	2,4	
Fer	0,8	
Brique	-0,007	
Verre	-0,007	

- ✓ **Propriété lubrifiante** : le graphite est un excellent lubrifiant, cette propriété est liée à deux facteurs, la faible cohérence entre les feuillets, lesquels glissent très facilement les uns par rapport aux autres, et la présence de gaz adsorbé sur les surfaces feuillets (les qualités lubrifiantes disparaissent lorsque ces gaz sont enlevés sous vide)

Cette propriété est mesurée par le coefficient de friction statique  $\mu_s$  (ratio des forces nécessaire pour provoquer des mouvements entre corps aux forces de pression s'exerçant sur ces corps) pour le graphite naturel  $\mu_s = -0,15$ , valeur très basse, quasiment invariable à des températures de l'ordre de  $1000^\circ \text{C}$ .

- ✓ **Résistance à l'oxydation** : le taux d'oxydation (à l'air ou dans l'oxygène) varie en fonction de la dimension des particules et de la température, certaines impuretés augmentent ce taux par effet de catalyse :

**La diminution de taille** des particules augmente le taux d'oxydation par l'augmentation des surfaces disponibles pour l'attaque par l'oxygène.

**La température** : l'oxydation est imperceptible à  $400^\circ \text{C}$  et très rapide à  $850^\circ \text{C}$ , c'est une réaction exothermique qui s'auto-entretient et peut devenir rapidement incontrôlable [33].

## II.5 Les applications du graphite :

Nous avons classé les principales applications par familles ; applications liées à l'énergie portable (piles, batteries rechargeables et piles à combustible), au domaine de l'automobile, à la tribologie et à la métallurgie.

### II.5.1 Applications liées à l'énergie portable :

- **Piles alcalines** : le graphite est utilisé comme additif dans la formulation des cathodes dont la matière électro-active. Cette dernière étant un mauvais conducteur des charges électriques, il est nécessaire d'y ajouter du graphite en quantité suffisante pour former un réseau percolant du courant électrique à travers toute la masse cathodique. On préfère évidemment des poudres très cristallines, très conductrices, et de haute pureté pour éviter des réactions parasites indésirables. L'électrolyte utilisé étant de la potasse très concentrée, la stabilité chimique du graphite est également primordiale dans cette application. Pour cette application, on utilise aussi bien des graphites synthétiques que naturels. La dernière évolution technologique date du milieu des années 1990 et préconise l'utilisation d'un graphite dit « expansé » [56,57].
- **Batteries rechargeables à ion lithium** : le graphite est largement utilisé comme matériau électro-actif, constituant majoritaire de l'électrode négative. La poudre doit démontrer une capacité d'intercalation et de désintercalation du lithium élevée ainsi que des propriétés telles que, par exemple, une densité apparente élevée permettant un empilement compact des grains dans l'électrode, favorable à la fabrication de batteries à haute densité d'énergie. De telles densités peuvent être obtenues en « arrondissant » des grains de graphites naturel ou synthétique [58].
- **Piles à combustible**: certaines plaques bipolaires sont fabriquées par compaction d'un mélange poudre de graphite/résine liante, traité thermiquement par la suite. La plaque obtenue est étanche au gaz alimentant la pile à combustible et possède une bonne conductivité électronique. Notons que cette application pourrait être également classée dans la section suivante [59].

### II.5.2 Applications liées à l'automobile :

- **Pièces de friction** : le graphite est utilisé dans la fabrication des revêtements de pièces de frein (sabots et plaquettes des automobiles) et des garnitures d'embrayage. Le choix

du type de graphite utilisé permet d'ajuster le coefficient de frottement, la dissipation de l'énergie et la résistance à l'usure.

- **Balais électriques** : le graphite, composant majoritaire des balais employés dans les moteurs électriques, permet d'ajuster leur pouvoir lubrifiant, leur compressibilité, leur usure et leur conductivité électrique.
- **Joint d'étanchéité en graphite** : le graphite expansé est utilisé depuis longtemps pour la réalisation de joints d'étanchéité sous forme de feuilles pressées ou de plaques laminées en rouleaux. Ces feuilles d'épaisseurs variables servent à la fabrication des joints de culasse dans l'industrie automobile et de joints de soupapes et de brides dans l'industrie chimique. Les avantages des joints en graphite sont leur stabilité chimique et thermique, leur flexibilité et leur résistance au vieillissement[59].

### II.5.3 Applications liées à la tribologie :

- **Lubrifiant** : le graphite peut être utilisé comme lubrifiant en poudre solide. A titre d'exemple, il est aggloméré en pains pour la lubrification des roues de train. Son pouvoir lubrifiant est également exploité dans les suspensions à bases d'huiles et de graisses. Dispersé dans l'eau en présence de divers additifs (surfactants), il assure la lubrification en haute température des mandrins lors de la production de tubes métalliques sans soudure. Mélangé comme additif aux boues de forage, il permet de rendre étanche la paroi des puits, diminuant ainsi les pertes des boues pompées à la base du puits pour évacuer les débris. Cela permet aussi une réduction de l'usure du trépan et des tiges de forage.

### II.5.4 Applications liées à l'industrie métallurgique :

L'industrie réfractaire est probablement la plus grande consommatrice de graphite naturel, devenu au fil des ans un additif essentiel grâce à son caractère d'excellent conducteur thermique, lubrifiant, et de matériau inerte et hydrophobe. L'addition de graphite dans certains produits réfractaires augmente de façon notable la résistance aux chocs thermiques et à la corrosion. En sidérurgie, l'application la plus répandue est sans doute celle des briques magnésio-carbone résistantes à la corrosion causée par la couche d'impuretés flottant à la surface du bain d'acier (lignes de laitier). Enfin, le graphite est utilisé comme couche protectrice lors de la fusion du cuivre et d'autres alliages non ferreux. Il isole le bain de fusion du contact avec l'air ambiant, évitant ainsi l'oxydation des métaux très réactifs.

La liste des applications évoquées ci-dessus et dans lesquelles interviennent les poudres de graphites n'est pas exhaustive (il faudrait citer aussi le crayon de papier, la métallurgie des poudres...)[59].

## II.6 Le graphite au monde : [27]

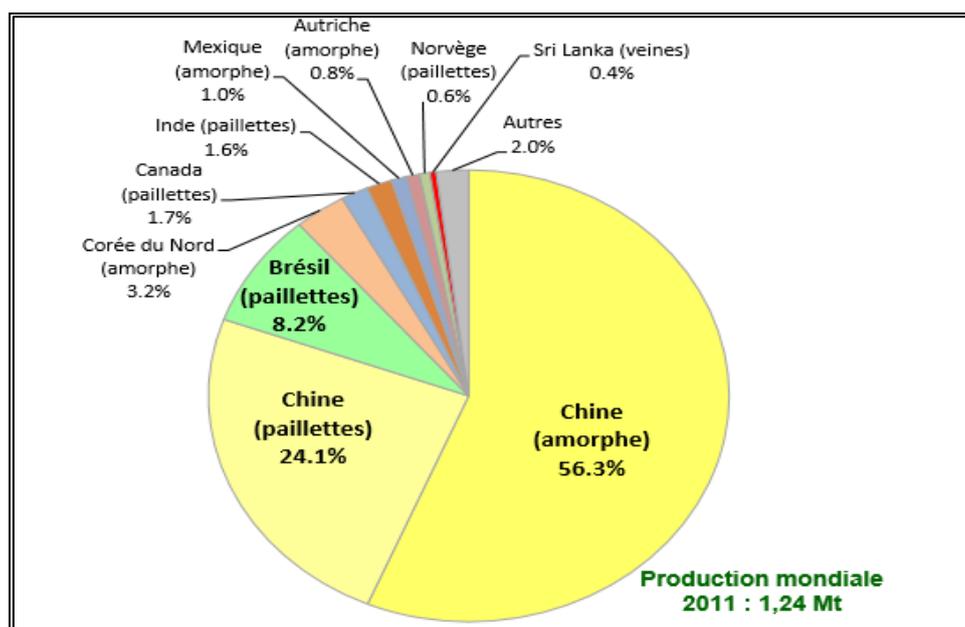
La figure 13 ci-dessous représente la production mondiale du graphite naturel en 2011, en tonnes et en % (données indicatives, incomplètes, variables selon les sources).

La Chine domine largement la production mondiale en fournissant environ 80 % du graphite naturel mondial. Ces 80 % se répartissent entre 70 % sous forme « amorphe » et 30 % sous forme de paillettes. Dans la province du Hunan, un grand nombre de mines propriété de l'État ont cessé leur activité en 2011 (environ 180 sur 200) pour des raisons environnementales et de protection de la ressource.

Le Brésil, qui est le seul pays producteur de graphite naturel en Amérique du Sud, a considérablement augmenté sa production et passe, en 2011, au 2<sup>ème</sup> rang mondial, avec environ 8 % de la production.

Le reste de la production se répartit entre une quinzaine de pays (Inde, Canada, Corée du Nord, Sri Lanka, Autriche, Norvège, etc.).

La production mondiale aurait été de l'ordre de 1,24 million de tonnes en 2011.



**Figure 12** : Production mondiale du graphite naturel par pays et type en 2011 [27].

## II.7 L'enrichissement :

On parle d'enrichissement des minerais pour désigner une succession d'opérations qui permettent de passer du minerai brut au minerai marchand. Ce procédé inclut des techniques de séparation physique ou chimique comme la concentration par gravité, séparation magnétique, séparation électrostatique, flottation, extraction par solvant, extraction par voie électrolytique, lixiviation, précipitation [60].

Dans le présent travail on s'intéresse à la technique de flottation qui est la méthode la plus largement utilisée pour l'enrichissement des minerais.

# **Chapitre II**

## **Procédé de flottation**

## **II. Procédé de flottation et son principe**

### **II.1 Introduction :**

La croissance industrielle du XXe siècle a nécessité de grandes quantités de métaux et, par conséquent, le développement de procédés capables de traiter des masses rocheuses massives. La flottation est l'un de ces procédés qui permet de séparer les solides les uns des autres en tirant parti des différences dans leurs propriétés de surface dans une solution aqueuse.

Lorsqu'on a découvert que les réactifs chimiques pouvaient améliorer le comportement naturel des particules solides, le procédé a pris une importance considérable dans les techniques de concentration, au point qu'il représente aujourd'hui 85 % de tous les minerais métalliques extraits dans le monde [61].

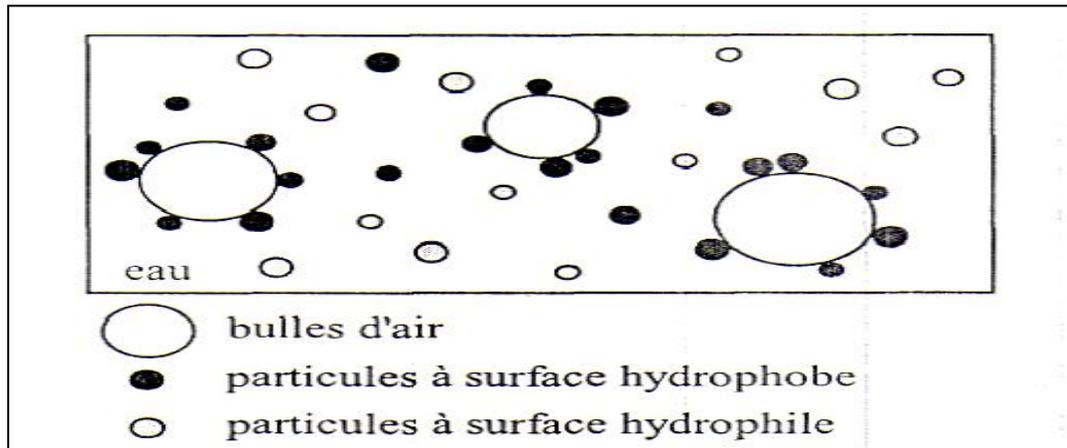
### **II.2 Définition :**

La flottation est une méthode de séparation des solides qui utilise les différences de propriétés des interfaces entre les solides, une solution aqueuse et un gaz généralement l'air [62,63].

### **II.3 Principe de la flottation :**

Le principe de la flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Les solides sont d'abord broyés jusqu'à une granulométrie suffisamment fine pour libérer chaque composé puis mis en suspension dans l'eau. Ce mélange solide-eau est conditionné avec un réactif chimique : collecteur, activant et déprimant dont le rôle est de rendre hydrophobe les particules à séparer, la pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des machines à flottation par addition simultanée d'un moussant et une injection d'air dans la cellule. Lorsque de l'air est introduit sous forme de petites bulles dans un tel milieu, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes. Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles.

Ce phénomène est dû à la grande affinité des surfaces hydrophobes pour l'air dont la nature est non-polaire[ 64]. Les bulles d'air entraînent ces particules jusqu'à la surface de la pulpe ou elles forment une mousse chargée. Par contre, les particules présentant des surfaces hydrophiles ne se lient pas aux bulles d'air et restent en suspension dans la pulpe (**Figure 1**). De cette façon les minéraux sont concentrés et séparés des gangues. Ces concentrés sous forme des écumes sont enlevés de la cellule tandis que les gangues tombent au fond [64,66].



**Figure 1 : Fixation des particules à la surface hydrophobe aux bulles d'air [65].**

#### II.4 Interfaces de la flottation [67] :

##### a. L'interface solide-liquide

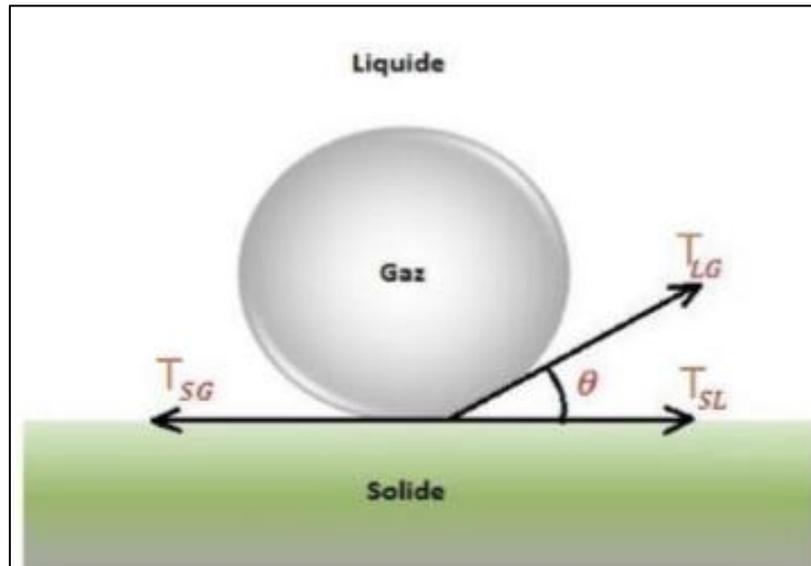
L'interface la plus importante dans la flottation est l'interface solide-liquide. Elle est caractérisée par des phénomènes électriques et d'adsorption. Le phénomène Probablement le plus important qui se produit à l'interface solide-liquide est celui de l'adsorption. Ce phénomène est à l'origine des mécanismes par lesquels tous les réactifs chimiques sélectifs se produisent sur les surfaces en flottation, lorsqu'agissent les collecteurs, les activant et les déprimants.

##### b. L'interface liquide-gaz

L'interface liquide-gaz relie la solution aqueuse aux bulles d'air utilisées pour entraîner les particules hydrophobes vers un état concentré dans la flottation. Les propriétés de cette interface sont influencées majoritairement par un composé appelé moussant. L'ajout de ce dernier à l'eau fait baisser sa tension inter faciale liquide-gaz et donc abaisser l'énergie potentielle d'une bulle d'air dans l'eau. En conclusion la bulle d'air se sent nettement plus à l'aise dans la phase aqueuse.

#### II.5 Paramètres influençant le système solide-liquide-gaz [68] :

Les interactions décrites ici n'existent pas en elles-mêmes, mais plutôt à proximité les unes des autres. Les propriétés du système délimité par les trois phases de l'eau, la particule minérale et la bulle d'air soit l'angle de contact et l'adhésion sont très importantes en flottation. La disposition s'illustre dans le schéma ci-dessous :



**Figure 2** : Système d'interfaces Solide-Liquide-Gaz [75].

Où  $\theta$  est appelé angle de contact ou angle de raccordement ;

$T_{sg}$  = tension superficielle à l'interface solide-gaz,

$T_{lg}$  = tension superficielle à l'interface liquide –gaz,

$T_{sl}$  = tension superficielle à l'interface solide-liquide,

### 1. Angle de contact

L'angle de contact est l'angle mesuré dans la phase aqueuse entre l'interface solide liquide et l'interface liquide-gaz. On comprend que l'expression angle de contact est bien choisie puisqu'elle désigne à quel point un contact donné est réussi entre une bulle d'air et un minéral. Ainsi, un angle de contact nul ou très petit caractérise un minéral non hydrophobe mais hydrophile. On dit alors que la solution mouille le solide. Un angle de contact élevé, par contre, signifie qu'une particule est hydrophobe, Par conséquent, elle est capable d'être solidement attachée à la bulle d'air, ce qui la rend flottable.

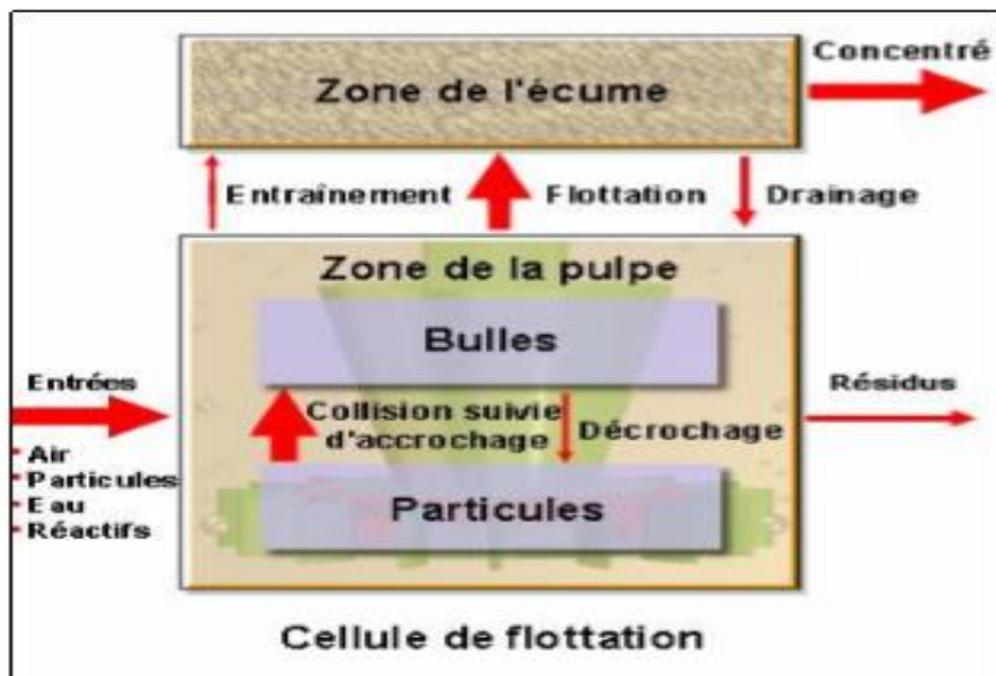
### 2. Adhésion

L'adhésion est un état stable de fixation qui résulte d'un contact, tel qu'une collision entre une bulle d'air et une particule. Cet état stable est caractérisé par un angle de contact favorable ( $>80^\circ$  généralement). En effet, il faut noter que le comportement de l'interface solide-liquide est conditionné, en flottation, par l'action des collecteurs, des activant et des déprimants. Quant aux caractéristiques de l'interface liquide-gaz, elles dépendent principalement de

l'action du moussant. Par ailleurs, ce sont presque tous les réactifs qui caractérisent l'interface solide-gaz.

**II.6 Étapes de la séparation par flottation** : On peut définir plusieurs opérations élémentaires lors du processus de flottation [61] :

- Conditionnement des surfaces des solides par des modificateurs de l'adsorption du collecteur dite Hydrophobisation des surfaces par des réactifs chimiques ;
- Adsorption du collecteur sur la surface d'un solide déterminé ;
- Contact entre les particules solides et les bulles d'air ;
- Transport de l'ensemble bulles-particules vers la surface de la pulpe ;
- Formation et récupération de l'écume souvent par raclage ;



**Figure 3** : Processus et principales opérations de la flottation [69]

**II.7 Réactifs de flottation :**

Dans la flottation du graphite, les réactifs sont utilisés pour stabiliser les bulles, pour modifier l'hydrophobie naturelle ou induite du graphite, de la pyrite ou des minéraux formant des cendres, ou pour modifier les conditions de fonctionnement de la flottation, par exemple par dispersion, floculation, contrôle de l'acidité, etc. Un réactif peut être très différent en fonction de la concentration utilisée. Les réactifs sont de différents types utilisés à des fins diverses, comme le collecteur, le moussant, le dépresseur, le dispersant et les régulateurs de pH. Dans le cas présent, le collecteur - gazole (mazoute)-, et le moussant - l'huile de pin - sont les deux produits chimiques utilisés dans cette étude [70].

**II.7.1 Les collecteurs [71, 66,72] :**

Il s'agit d'agents qui adhèrent préférentiellement à la surface de minéraux particuliers afin de former autour d'eux un revêtement non polluant qui repousse l'eau mais adhère aux bulles d'air et aux molécules d'huile non polluantes. Ils augmentent l'hydrophobie des particules flottantes.

**II.7.2 Les moussants :**

Il s'agit de composés qui peuvent amener l'eau à former des mousses et à réduire la tension superficielle, ainsi qu'à stabiliser l'écume d'une surface contenant des matériaux hydrophobes pour faciliter la collecte.

**II.7.3 Dépresseur :**

C'est un réactif empêchant la flottation de certaines substances minérales que l'on ne désire pas flotter. Les déprimants permettent pour cette raison, la flottation sélective et ils agissent par :

- Une neutralisation des activant
- Un changement de signe des charges superficielles des particules
- Une destruction des couches de collecteur déjà fixées sur les particules
- Oxydation des collecteurs entraînant une réduction de leur pouvoir hydrophobes

**II.7.4 Activant :**

C'est un réactif qui augmente la flottabilité de certains minerais. Il neutralise l'action d'un dépresseur dans le cas de flottation successive.

Exemple de l'activant :

- amidon.
- silicate de sodium.

**II.7.5 Régulateur :**

Ce sont des agents qui servent à stabiliser les valeurs des phénomènes de surface étant très souvent sensibles au pH de la solution. Les régulateurs usuels sont :

➔ Pour un pH acide : acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et acide fluorhydrique (HF).

➔ Pour un pH basique : carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) et soude (NaOH).

**II.8 les différentes parties de l'appareil [73,64] :****➤ Le corps de la colonne**

C'est un tube cylindrique placé verticalement et fixé directement à un support.

**➤ Le système de génération des bulles**

C'est le système air-eau formé de deux cylindres coaxiaux, qu'on appelle le barboteur. L'air entre dans le cylindre intérieur et l'eau dans le cylindre extérieur. Le flux d'eau (cisaillement) coupe le flux de gaz à la sortie de l'anneau poreux, modifiant ainsi la taille des bulles injectées à l'intérieur de la colonne.

**➤ Le système d'alimentation en pulpe**

La pulpe préparée est ajoutée dans une cuve d'alimentation. Cette cuve est reliée avec un tuyau directement dans la colonne. Et il y a une vanne placée près de la cuve qui assure le réglage de la vitesse d'entrée de la pulpe.

**➤ Le système de récupération et le rejet**

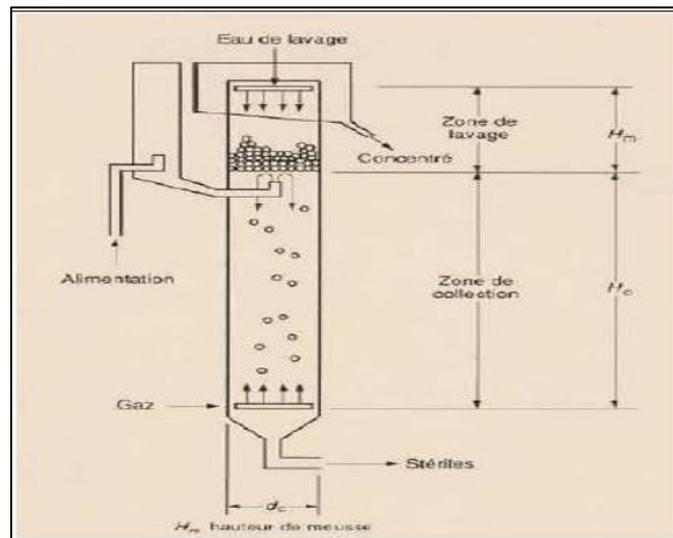
Les produits flottés sont récupérés par une cuve à l'aide d'un tuyau servant à une évacuation fixé au corps de la colonne, et les produits non flottés sont évacués au fond de la colonne avec un tuyau vanné. La vanne permet à la fois l'équilibrage du niveau d'eau dans la colonne et le réglage lors de l'évacuation.

**➤ Le compresseur**

C'est un appareil qui fournit l'air comprimé. Ce dernier est composé de l'azote, de l'oxygène, de l'air sec et du carbone.

**➤ Le système d'ajout d'eau de lavage**

L'eau de lavage est introduite en dessus de la colonne par une pomme de douche pour assurer le nettoyage d'écume.



**Figure 4 : Schéma d'une colonne de flottation [74].**

### II.9 variables du procédé [75] :

La performance de cet appareil est affectée par plusieurs variables :

- **Débit du rejet :**

Le débit du rejet est le volume de la pulpe soutiré au fond de la colonne par unité de temps permettant de déterminer la vitesse superficielle de rejet qui est calculée selon :

$$J_r = \frac{Q_r}{A_c} \quad (1)$$

Où

$Q_r$  : est le débit volumique de rejet,

$A_c$  : est l'aire de la section transversale de la colonne.

Pour obtenir une profondeur d'écume constante, le débit du rejet doit être sensiblement égal à la somme des débits d'alimentation de pulpe, d'eau de lavage qui atteint l'interface et d'eau de cisaillement du barboteur.

- **Débit d'eau de lavage :**

Le débit de l'eau de lavage est le volume d'eau de lavage par unité de temps. Il est exprimé comme la vitesse superficielle d'eau de lavage, qui est calculée selon :

$$J_w = \frac{Q_w}{A_c} \quad (2)$$

Où

$Q_w$  : est le débit volumique d'eau de lavage.

$A_c$  : est l'air de la section transversale de la colonne.

Dans ce procédé, l'utilisation d'eau de lavage a un effet stabilisateur sur l'écume. Cependant, des changements brusques ou de grandes quantités d'eau de lavage peuvent être catastrophiques pour le procédé puisqu'elles peuvent briser l'écume et ainsi réduire la récupération du concentré.

- **Débit d'air comprimé :**

Le débit d'air comprimé est le volume du gaz par unité de temps injecté au fond de la colonne. Il est exprimé comme la vitesse superficielle de gaz selon :

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} \quad (3)$$

Où

$Q_g$  : est le débit volumique d'air comprimé.

Le débit est une variable qui, en conditions normales d'opération, a un effet important sur les performances minéralurgiques du procédé de flottation. La manipulation du débit d'air permet de modifier la quantité d'air dans la zone de collecte (taux de rétention d'air), donc la capacité de capture des particules hydrophobes. Le débit d'air, et par conséquent la vitesse superficielle d'air, sont reliés à la récupération de minerai de valeur dans le concentré.

Un débit trop élevé va cependant diminuer considérablement la teneur au concentré même si un ajout d'air peut améliorer la récupération. Ceci est logique puisque plus il y a de l'air ascendant dans la colonne plus la remontée de particules de valeur est importante (plus grande récupération), mais également quelques particules de gangue (moindre teneur). A l'opposé, des quantités trop faibles d'air donnent moins de capacité de collecte et une écume moins résistante et donc instable, pouvant même empêcher le fonctionnement adéquat du procédé.

- **Débit d'eau de cisaillement du barboteur**

Le débit volumique d'eau de cisaillement du barboteur  $Q_s$  et l'aire transversale de la distance entre l'enveloppe et la zone poreuse du barboteur  $A_b$  permettent de calculer la vitesse superficielle de l'eau de cisaillement du barboteur selon :

$$J_s = \frac{Q_s}{A_b} \quad (4)$$

- **Taux de rétention de gaz**

Le taux de rétention de gaz est la fraction d'air contenu dans la zone de collecte:

$$\epsilon_g = \frac{V_b}{V_t} \quad (5)$$

Où

$V_b$  : est le volume des bulles,  $V_t$  : est le volume total de la section de colonne considérée.

Ce taux est principalement fonction de la valeur du débit de gaz, mais dépend aussi de la concentration de moussant dans la pulpe, de la taille des bulles et du pourcentage de solide de la pulpe.

De plus, le taux de rétention de gaz varie tout le long de la zone de collecte de la colonne. Cette variation est due à la pression hydrostatique de la pulpe sur l'air: les bulles de la partie inférieure de la colonne sont plus petites que celles de la partie supérieure. Pour cette raison, une mesure de  $\epsilon_g$  près du rejet est différente d'une mesure près de l'interface.

# **Chapitre III**

## **Matériels et méthodes**

L'objectif de ce chapitre est de présenter la méthodologie de travail effectuée, le matériel utilisé, ainsi que les différentes techniques d'analyses qui ont été faites pour déterminer les compositions chimiques et minéralogique des matériaux ainsi que les teneurs et les essais de flottation sur lequel nous avons travaillé.

### **III. Matériels et méthodes :**

Notre travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LSPS) de l'université Abou BekrBelkaid de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie.

#### **III.1 Matériels :**

- **Concasseur manuel :** Le concassage a été effectué à l'aide d'un concasseur manuel, modèle « 125 » au niveau du laboratoire de spectrochimie et pharmacologie structurale de l'université de Tlemcen. (**Figure 1**).



**Figure 1 : photo du Concasseur**

- **Broyeur :**

Un broyeur modèle ROCKLABS a été utilisé avec un temps de broyage de 45 min (**Figure 2**).



**Figure 2 : photo du broyeur**

- **Tamis** : de maille 100 $\mu$ m, 70 $\mu$ m et 50  $\mu$ m.
- **Balance analytique** : Une balance analytique de marque Ohaus et d'une précision  $\pm 0,0001$  g a été utilisée.
- **L'étuve** : Le séchage des échantillons a été effectué dans une étuve de marque BINDER.
- **pH mètre**: Le pH mètre utilisé est constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence.
- **Conductimètre** : est constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique de la conductivité électrique et d'une cellule conductimétrique permettant la mesure de la conductivité électrique.
- **La Cellule de flottation** : Nous avons réalisé un montage d'une cellule de flottation (**Figure 3**) au niveau du laboratoire de recherche de spectrochimie et pharmacologie structural dont les caractéristiques sont indiqués dans le tableau suivant :

**Tableau 1 : Caractéristiques de la cellule de flottation**

Valeur	Caractéristique
Hauteur de la cellule	65 cm
Diamètre de la cellule	6,5 mm
Surface	33,18 cm <sup>2</sup>
Volume de la cellule	2,16 L
Rapport H/D	10
Distance entre les sorties de mesure de rétention de gaz	30 cm
Pression d'air maximale pour le générateur de gaz	1 bar
Pression d'air minimale pour le générateur de bulles	0,25 bar



**Figure3 :la cellule de la flottation**

**III.2 Réactifs et produits utilisés :**

- Huile de pin (Moussant).
- Mazoute (collecteur).

**III.3 Procédures et méthodologie :**

Les échantillons utilisés dans cette étude sont des minerais de graphite naturel.

**III.3.1 Préparation du minerai :**

La préparation du minerai consiste principalement à réduire ses dimensions à des éléments unificateurs de plus petit volume. Le but de ces réductions est de faciliter les mélanges, les dissolutions et les réactions physico-chimiques. Elles consistent en une série d'opérations dont le concassage et le broyage.

➤ **Concassage :**

Cette tâche a été réalisée en utilisant un simple marteau qui nous a permis de réduire la taille des échantillons jusqu'à la valeur d'ouverture de notre machine.

- **Broyage et tamisage :** Après le concassage, les échantillons sont broyés pendant 45 minutes jusqu'à ce que le diamètre de granulométrie soit inférieur à 50  $\mu\text{m}$  pour mieux libérer le graphite dans le minerai brut.



**Figure 4 :** photo de l'échantillon avant et après le tamisage.

**III.3.2 Analyse granulométrique :**

Après le broyage, le minerai subit un tamisage qui consiste à répartir les grains d'échantillon brut à travers une série de tamis de diamètres allant de 100  $\mu\text{m}$  jusqu'à 50  $\mu\text{m}$ . Après la pesée des refus de chaque tamis, on calcule les pourcentages du refus, puis les pourcentages des cumulés, ces calculs nous permettent de tracer la courbe granulométrique.

### III.3.3 Enrichissement du minerai par flottation :

Nous avons effectué des essais de flottation pour l'échantillon du minerai brute, et les essais pour l'échantillon des rejets .Nous allons décrire ci dessous les conditions communes à tous les essais de flottation que nous avons réalisé dans la présente étude.

#### III.3.3.1 Préparation de la Pulpe :

Une quantité de 100g du minerai du graphite broyé a été mis dans une ampoule à décanté de 1000 mL à laquelle on ajoute 1000 ml d'eau (**Figure 5**).



**Figure 5** : solution de la pulpe

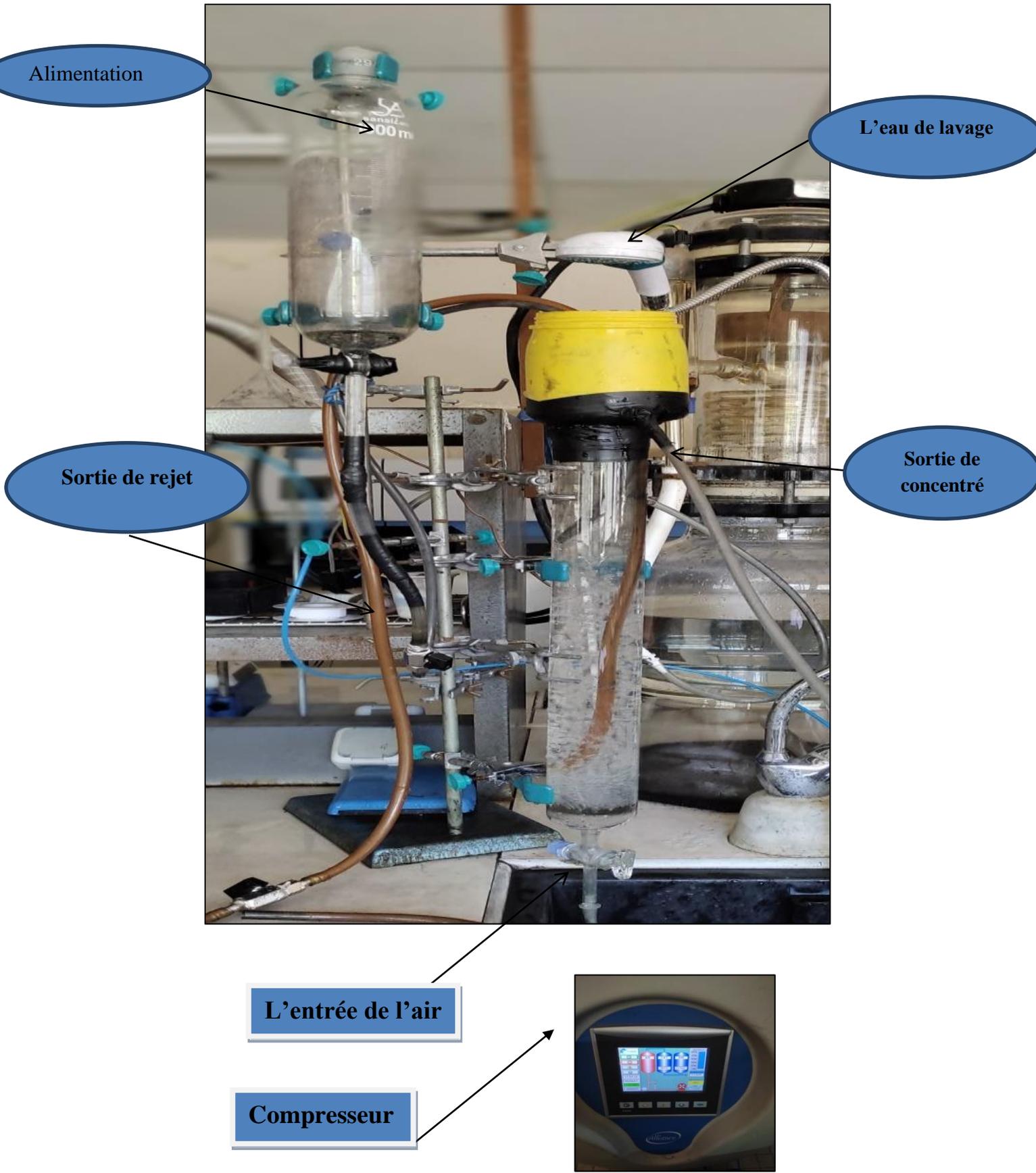
En remuant la solution pendant environ une minute. Après on ajoute 1 ml du collecteur (mazout) et 1 ml du moussant (huile de pin). Le mélange est agité manuellement pendant 3 minutes. On mesure le pH et la conductivité de la pulpe

**III.3.3.2 Essais de flottation :**

Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation au niveau du laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie structurale, avec un volume de cellule d'environ 2,16 L (**Figure 6**). Nous avons suivi le mode opératoire décrit ci-dessous :

- D'abord, remplir la colonne de flottation avec l'eau jusqu'au repère du niveau supérieur de la cellule.
- Ouvrir la vanne d'eau de lavage.
- On règle le débit de l'alimentation ( $J_F$ ), débit d'eau de lavage ( $J_W$ ) et le débit du rejet ( $J_R$ ).
- Ouvrir le robinet d'air
- Verser la pulpe dans la cuve de conditionnement et ouvrir la vanne d'alimentation et c'est la phase de flottation ici qui commence.
- Ouvrir la vanne du rejet.
- Ouvrir la vanne du concentré.
- Enregistrer le temps de flottation.
- On arrête l'essai de flottation en fermant le robinet d'air et la vanne d'eau.
- On mesure le pH et la conductivité des concentrés et rejets.
- Décantation des rejets et concentrés pendant 24h.

Les concentrés du graphite et les rejets de la flottation ainsi obtenus sont séchés puis pesés pour être ultérieurement analysés par Analyse thermogravimétrique (PAF) et la diffraction aux rayonnements X (DRX).



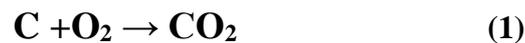
**Figure 6:** Appareil de flottation au niveau du laboratoire

**III.3.4 Méthodes d'analyses :****III.3.4.1 Analyse Thermogravimétrique (La Perte au feu PAF) :**

La perte au feu ou **LOI** (loss on ignition en anglais) est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un matériau. Cette perte au feu se constate quand l'élaboration d'objets manufacturés nécessite une forte chaleur, par exemple en métallurgie. De fait, le produit final n'a plus la même composition chimique que le produit d'origine puisque de la matière est transformée par effet de température de l'ordre de 1000°C (ce qui explique la variation de masse). La matière organique est oxydée et transformé sous forme de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et de vapeur d'eau. La mesure de la perte au feu (PAF) donne une indication sur le taux de matière organique et la teneur en carbone minérale (C)[78].

**Protocole :**

Une masse **m<sub>1</sub>** du minerai de graphite préalablement séché dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures est introduites dans le four à moufle (**Figure 7**) et chauffée à 500 °C en une heure et entre 750-950 °C en deux heures. Un lent courant d'air est maintenu à travers le four à moufle (pendant 45 min) pour permettre l'oxydation du carbone minérale :



Lorsque le carbone a été complètement éliminé comme indiqué par l'absence de particule noire lors de l'agitation avec une spatule, la température a été encore augmentée à 1050°C et maintenue pendant une heure. L'échantillon a ensuite été refroidi dans un dessiccateur et pesé (**m<sub>2</sub>**).

**m<sub>1</sub>** = La masse initiale

**m<sub>2</sub>** = La masse après la perte au feu (oxydation complète)

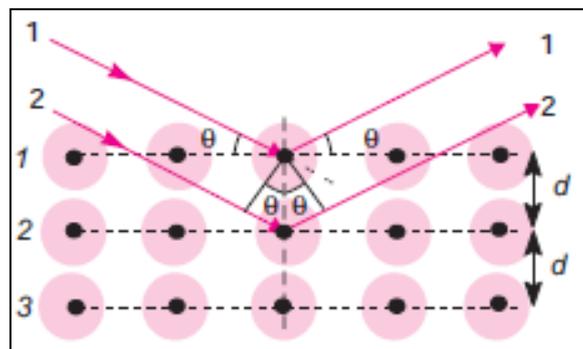


**Figure 7 : Four à moufle**

### III.3.4.2 Diffraction aux rayons X (DRX) :

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. La diffusion par la matière entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière et peut déterminer la composition minéralogique d'un minéral (cristal).

Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue. Dans le cas d'échantillons en poudres formés de très petits cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg. Celle-ci peut être déduite des conditions de Laue, mais également être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans inter-réticulaires, désignés par les indices de Miller ( $h, k, l$ ).



**Figure 8 : Démonstration de la loi de Bragg**

Pour que les deux rayons 1 et 2 soient en phase selon la figure ci-dessus, la différence de trajet optique doit être un multiple de  $\lambda$ . Quand cette condition est respectée entre les plans 1 et 2, elle est aussi pour tous les autres plans et l'effet global est donc renforcé. C'est le principe des interférences constructives. Chaque cristal permet d'explorer une plage de longueurs d'onde. Plus celle-ci est grande, plus le cristal choisi doit avoir une distance inter-réticulaire ( $d_{hkl}$ ) importante, mais plus sa dispersion angulaire est petite.

Ces plans distants entre eux de  $d$ , se comportent comme une succession de miroirs parallèles, le même que l'angle d'observation de la lumière réfléchi ( $\theta$ ). La combinaison de ces miroirs décalés de la distance  $d$  a le même effet qu'un réseau : seules seront observées les radiations dont la longueur d'onde satisfait à la condition de Bragg ( $n$  étant un entier appelé ordre de diffraction).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

Où  $\lambda$  : la longueur de d'onde du faisceau incident.

$\theta$ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

$d$  : la distance réticulaire entre les plans diffractant

#### Protocole :

Les analyses par diffraction des Rayons X sont réalisée au niveau du département de chimie, faculté des sciences à l'aide d'un diffractomètre de type Miniflex 600, Rigaku (**Figure 9**). Les rayons-X sont produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$  (anticathode de cuivre), de longueur d'onde de  $1.5418 \text{ \AA}$  et d'une tension d'accélération de 40kV avec un courant de 15 mA. Le logiciel pour l'acquisition des données est MiniFlex Guidance et le logiciel pour le traitement des données est PDXL<sub>2</sub>.

Le balayage est effectué dans une plage d'analyse comprise entre ( $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$ ) avec une vitesse de balayage de 5 degrés/min, un temps d'acquisition en seconde(s) et une rotation du porte échantillon de 15 tours / min.



**Figure 9:** Appareil DRX Rigaku.

La préparation consiste à passer l'échantillon dans un broyeur pour s'assurer qu'il soit totalement fin, le temps de broyage dépend de chaque échantillon, après on met la quantité de notre échantillon broyé et séché dans un porte échantillon.

On place le porte échantillon dans l'appareil DRX et on lance l'opération d'analyse à partir d'un logiciel.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

Dans ce chapitre on présentera les mesures effectuées lors des tests du procédé pilot de laboratoire réalisé et les résultats des différentes techniques d’analyses et traitement de minerai, ainsi que l’interprétation de ces résultats

**IV Résultats des analyses :**

**IV.1 Analyse granulométrique par tamisage :**

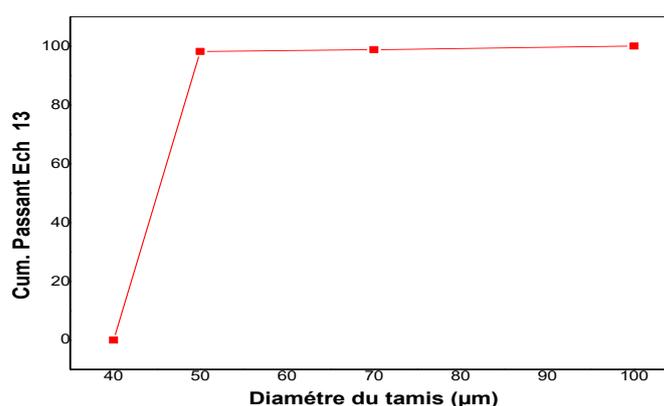
Avant d’entamer chaque essai de flottation, nous avons d’abord fait un broyage et un tamisage des échantillons. Les résultats de l’analyse granulométrique sont montrés dans les tableaux ci-dessous.

Nous avons fixé 100g d’échantillon 13 (test1), et 100g d’échantillon 17 (test 2).

**Tableau 1 : Résultats d’analyse granulométrique du minerai**

Fraction (µm)	Test 1 Ech 13			Test 2 Ech 17		
	Masse du Refus (g)	Masse (%)	Cum. Passant %	Masse du Refus (g)	Masse (%)	Cum. Passant %
+100	0	0	100	0	0	100
+70-100	1,19	1,19	98,81	0,50	0,50	99,50
-50+70	0,62	0,62	98,19	0,50	0,50	99,00
<50	98,19	98,19	0,00	99,00	99,00	0,00

Ces résultats sont traduits sous forme d’une courbe qui représente la variation du pourcentage du passant en fonction du diamètre du tamis :



**Figure 1 : Courbe granulométrique du minerai**

D’après cette courbe on observe que les pourcentages cumulatifs des tamisats augmentent avec l’augmentation des diamètres des tamis. Ces courbes sont identiques.

❖ Les résultats d'analyse de la granulométrie d'enrichissement :

**Tableau 2 : Résultats d'analyse granulométrie des concentrés**

Fraction (µm)	Echantillon 13 test 1 Concentré			Echantillon 17 test 2 Concentré		
	m(g)	m(%)	Cum. Passant (%)	m(g)	m(%)	Cum. Passant (%)
-100	0	0	100	0	0	100
+70-100	0,44	2,95	97,05	0,28	2,48	97,52
+50+70	0	0,00	97,05	0,00	0,00	97,52
<50	14,49	97,05	0	11	97,52	0

**Tableau 3 : Résultats d'analyse granulométrie des rejets**

Fraction (µm)	Echantillon 13 test 1 Rejet			Echantillon 17 test 2 Rejet		
	m(g)	m(%)	Cum. Passant (%)	m(g)	m(%)	Cum. Passant %
-100	0	0	100	0	0	100
+70-100	0,85	1,79	98,21	0,23	0,38	99,62
+50+70	1,19	2,51	95,7	1,08	1,82	97,8
<50	45,25	95,7	0	57,80	97,8	0

### IV.2 Les tests du procédé pilote de flottation

Nous avons mesuré les débits des entrées et sorties des fluides ainsi que : le volume, le PH, la conductivité et le poids de chaque concentré et rejet des différents essais de flottation réalisés.

#### IV.2.1 Réglage des débits du procédé pilote de flottation

**Tableau 4 : Débits des fluides du procédé pilote de flottation de laboratoire**

cm/s	V (mL)	t (s)	Q (mL/s)	Vitesse cm/s superficielle	Entrée /Sortie mL/s
J <sub>F</sub>	900	168	5,35	0,16	E = 31,32
J <sub>W</sub>	2000	77	25,97	0,75	
J <sub>R</sub>	2000	99	20,20	0,61	S = 25,40
J <sub>C</sub>	500	95	5,2	0,16	

Tél que :

**J<sub>F</sub>** : représente le débit de l'alimentation

**J<sub>W</sub>** : Le débit d'eau

**J<sub>R</sub>** : représente le débit des rejets,

**J<sub>C</sub>** : Le débit du concentré.

Lors des mesures effectuées des variables pendant les tests du procédé pilote de flottation installé au laboratoire tels que les débits des entrées et sorties des fluides présentés au tableau 4, nous constatons des pertes des liquides estimées à 5,92 mL/s dues au manque d'instruments électromécaniques pour contrôler ce procédé de flottation, par conséquent l'exploitation de ce procédé manuellement sera difficile à contrôler et provoque des pertes de fluides.

**IV.2. 2 Mesures du pH et la conductivité :**

**Tableau 5 : Résultats de mesure de pH et de la conductivité**

Débits	PH	Conductivité mS/cm	T (°C)
L'alimentation	7,48	850	22,6
Rejet	7,26	841	21,8
Concentré	7,15	836	21,5
Eau	7,10	853	22,0

D'après les résultats obtenus, on constate que le pH correspond au rejet, au concentré, à l'alimentation et à l'eau est légèrement basique, ceci est du au fait de la présence des teneurs en carbonates. Nous constatons que les conductivités des débits des liquides sont proches et ne permettent pas de faire un suivi des tests de flottation par conductivité.

**IV.2 .3Mesures des masses des concentrés et rejets :**

Après chaque essai de flottation, on a récupéré une masse des concentrés et une masse des rejets. Les résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau 6 : Masses récupérées par flottation d'échantillon 13 test 1**

Test de flottation	Échantillon	M <sub>i</sub> (g)	M <sub>C</sub> (g)	M <sub>R</sub> (g)	Perte
Concentré	13	14,05	1,13	11,09	1,83%
Rejet	13	47, 29	5,33	33,62	8,34%

Tél que :

**M<sub>i</sub>** : La masse initial de l'échantillon.

**M<sub>C</sub>**: La masse du concentré.

**M<sub>R</sub>**: La masse du rejet.

**Tableau 7 : Masses récupérées par flottation d'échantillon 17 test 2**

Test de flottation	Échantillon	M <sub>i</sub> (g)	M <sub>C</sub> (g)	M <sub>R</sub> (g)	Perte
Concentré	17	11,09	2,10	7,37	1,62%
Rejet	17	59, 11	4,87	48,32	5,92%

**IV.3 Analyse Thermique (PAF ou LOI) :**

L'analyse par perte au feu des concentrés ainsi que des rejets est noté dans le tableau 2.

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$PAF = ((m_1 - m_2) / m_1) * 100 \% \tag{1}$$

$m_1$  = La masse initial

$m_2$  = La masse après la perte (ou masse des cendres).

- Flottation de l'échantillon 13 test 1 :

**Tableau 8 : Analyse thermique (PAF ou LOI) d'échantillon 13 test 1 (Durée 12mn ; 51s, volume total =12L)**

Test1	Echantillon Masse (g)	Cendres Masse (g)	$\Delta m = m_i - m_c$ (calci) (g)	PAF % $\Delta m / m_i * 100$	Enrich. Gr
Concentré (13%)	1,13	0,85	1,13-0,85 =0,28	0,28/1,13*100=24,78%	+ 11,78%
Rejet (13%)	2	1,63	2-1,63=0,37	0,37/2*100=18,50%	+ 5,50%

- Flottation de l'échantillon 17 test 2 :

**Tableau 9 : Analyse thermique (PAF ou LOI) d'échantillon 17 test 2 (Durée 12 min ; 47s, volume total =13,25 L)**

Test 2	Echantillon Masse (g)	Cendres Masse (g)	$\Delta m = m_i - m_c$ (calc) (g)	PAF % $\Delta m / m_i * 100$	Enrich. Gr
Concentré (17%)	2	1,30	2-1,30 =0,70	0,70/2*100=35%	+ 18%
Rejet (17%)	2	1,32	2-1,32=0,68	0,68/2*100=34%	+ 17%
<b>Moyenne</b>					+13,07%

Ces résultats montrent que les enrichissements en graphite sont entre 5,5% et 18% selon ces tests et la moyenne est de 13,07% ; comparativement à un Laboratoire de recherche Autrichien les enrichissements en graphite réalisés par un même type procédé de flottation pilote étaient entre 9,84% et 17,48% dont la moyenne était de 14,02%.

IV.4 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X :

IV.4 .1 Référence de graphite :

A. Analyse qualitative

Tableau 10 : Analyse qualitative du : Référence de graphite

Phase name	Formula	Space group
Graphite	C	186 : P63mc
Quartz	O <sub>2</sub> Si	154 221

B. Liste des pics

Tableau 11 : Liste des pics : Référence de graphite

N°	2-theta (deg)	d (ang.)	Hauteur (cps)	FWHM (deg)	Int. (cpsdeg)	I	Int. (deg)	W	Asym. Factor
1	20.9859	4.22973	1.62741	0.27946	60.0441		36.895414		1.67505
2	26.617(4)	3.3463(5)	25745(359)	0.217(3)	8012(44)		0.311(6)		1.68(15)
3	36.5585	2.45592	136.522	0.27946	28.2177		0.206690		1.67505
4	39.5638	2.27602	5.77979	0.27946	20.1313		3.483057		1.67505
5	42.569	2.12203	23.575	0.27946	40.8912		1.734511		1.67505
6	43.523	2.0777	34.2756	0.27946	20.416		0.595642		1.67505
7	44.67(2)	2.0270(9)	148(27)	0.83(6)	239(10)		1.6(4)		2.6(11)
8	50.3921	1.80941	3.03214	0.27946	20.4999		6.760872		1.67505
9	54.719(11)	1.6761(3)	1122(75)	0.279(11)	453(6)		0.40(3)		1.5(3)
10	59.9802	1.54106	18.3794	0.27946	51.5186		2.803057		1.67505
11	68.2803	1.37254	27.9884	0.27946	21.8265		0.779842		1.67505
12	77.506(16)	1.2306(2)	176(30)	0.215(17)	44(3)		0.25(6)		1.1(4)

C. Plans hkl

Tableau 12 : Plans hkl : Référence de graphite

N°.	2-theta (deg)	d(ang.)	Plans hkl
1	20.9859	4.22973	
2	26.617(4)	3.3463(5)	002
3	36.5585	2.45592	
4	39.5638	2.27602	
5	42.569	2.12203	100
6	43.523	2.0777	
7	44.67(2)	2.0270(9)	102
8	50.3921	1.80941	004
9	54.719(11)	1.6761(3)	103
10	59.9802	1.54106	104
11	68.2803	1.37254	
12	77.506(16)	1.2306(2)	110

D. Analyses quantitatives :

Tableau 13 : Analyses quantitatives : Référence de graphite

Nom de la phase	Contenu (%)
Graphite	95(4)
Quartz	5.450581

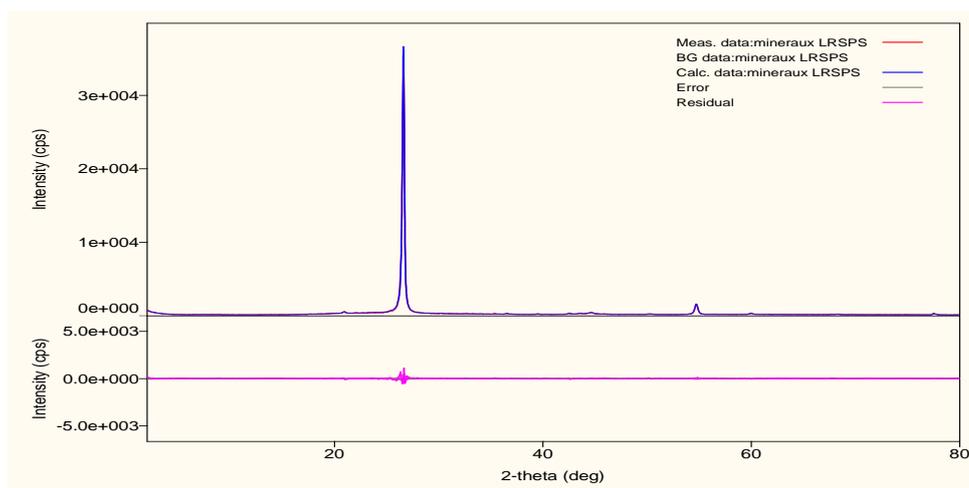


Figure 2 : Diffractogramme RX : Référence de graphite

IV.4 .2 Mineral 17 :

A. Analyses qualitatives

Tableau 14 : Analyse qualitative du : Mineral 17

Phase name	Formula	Space group	DB cardnumber
Quartz	O <sub>2</sub> Si	154 : P3221	9013321
Graphite 2H	C <sub>4</sub>	186 : P63mc	1011060
Calcite	Ca(CO <sub>3</sub> )	167 : R-3c, hexagonal	9007286
Lime	Ca O	225 : Fm-3m	9006719
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	164 : P-3m1	9000112
Periclase	Mg O	225 : Fm-3m	9006753
Brucite	Mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	164 : P-3m1	9002353
Muscovite 3T	K (Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) (O H) <sub>2</sub>	151 : P3112	1101031
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	167 : R-3c, rhombohedral	1011267
Lepidocrocite	Fe O <sub>2</sub>	63 : Amam	9015231
Goethite	Fe H O <sub>2</sub>	62 : Pbnm	9003078

B. liste des pics

Tableau 15 : Liste des pics : Mineral 17

N°.	2-theta (deg)	D (ang.)	Height(cps)
1	9.052(7)	9.762(7)	398(71)
2	14.033(8)	6.306(4)	250(56)
3	17.84(5)	4.967(13)	134(41)
4	19.87(7)	4.464(15)	132(41)
5	21.060(5)	4.2151(10)	1026(113)
6	22.0826	4.02209	72.901
7	23.3163	3.81198	74.0399
8	23.591(4)	3.7683(7)	780(99)
9	24.36(2)	3.651(3)	332(64)
10	26.732(6)	3.3321(7)	10824(368)
11	28.083(10)	3.1749(11)	3731(216)
12	28.36(3)	3.145(3)	642(90)
13	30.5132	2.9273	106.353
14	31.6784	2.82224	55.4453
15	35.19(8)	2.548(5)	204(50)
16	36.63(4)	2.451(3)	413(72)
17	39.59(3)	2.2748(14)	284(60)
18	40.453(19)	2.2280(10)	331(64)
19	42.650(7)	2.1182(3)	384(69)
20	45.94(5)	1.974(2)	180(47)
21	50.295(15)	1.8127(5)	608(87)
22	50.718(15)	1.7985(5)	341(65)
23	54.95(3)	1.6695(7)	467(76)
24	60.069(14)	1.5390(3)	676(92)
25	61.8366	1.49917	144.305
26	63.9613	1.4544	87.1617
27	67.846(9)	1.38026(16)	1290(127)
28	68.31(3)	1.3720(6)	644(90)
29	75.725(13)	1.25502(19)	365(68)

C. Analyses quantitatives

Tableau 16 : Analyses quantitatives : Mineral 17

Phase name	Content (%)
Quartz	45(6)
Graphite 2H	16(9)
Calcite	22(6)
Lime	1.8(2)
Portlandite	0.6(5)
Periclase	2.7(3)
Brucite	1.2(10)
Muscovite 3T	7(2)
Hematite	2.1(3)
Lepidocrocite	1.6(3)
Goethite	0.07(16)

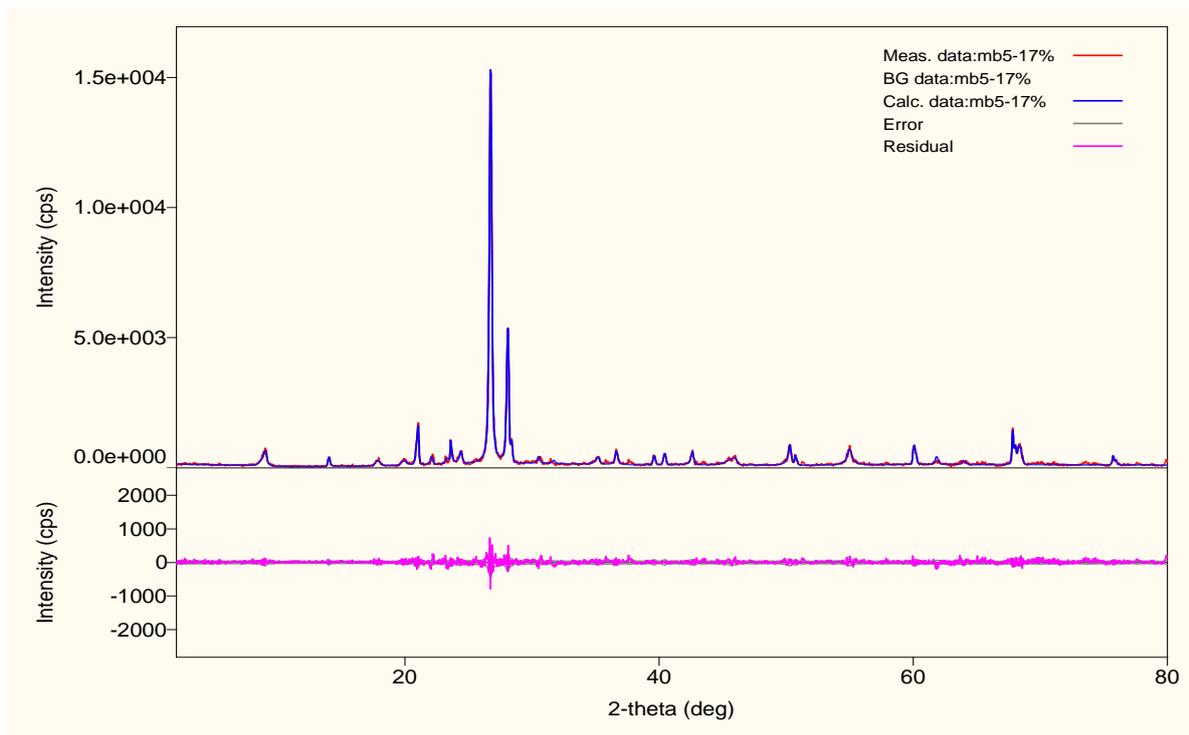


Figure 3 : Diffractogramme RX : Minéral 17

IV.4 .3 Echantillon 17 test 2 concentré :

A. Analyses qualitatives

Tableau 17 : Analyse qualitative de l'échantillon 17 test 2 concentré

Phase name	Formula
Graphite	C
Quartz	O <sub>2</sub> Si
Periclase	MgO
Brucite	Mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Vaterite	C Ca O <sub>3</sub>
Muscovite 2M1	K Al <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al O <sub>10</sub> ) (O H) <sub>2</sub>
Fe0.942 O	Fe0.942 O
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Goethite	Fe O <sub>2</sub>
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

B. Liste des pics

Tableau 18 : Liste des pics : échantillon 17 test 2 concentré

N°.	2-theta (deg)	d (ang.)	Height(cps)	Plans hkl
1	8.94(5)	9.88(5)	116(38)	
2	13.8576	6.38528	58.7566	
3	19.86(9)	4.47(2)	130(40)	
4	20.974(6)	4.2321(11)	1803(150)	
5	22.2197	3.99758	153.658	
6	23.72(3)	3.747(5)	248(56)	
7	24.288(15)	3.662(2)	289(60)	
8	26.787(7)	3.3254(8)	8422(324)	002
9	28.062(18)	3.177(2)	905(106)	
10	30.44(4)	2.934(3)	104(36)	
11	31.6098	2.8282	61.6738	
12	35.21(4)	2.547(3)	177(47)	
13	36.692(9)	2.4473(6)	530(81)	
14	39.58(3)	2.2750(16)	432(73)	
15	40.445(14)	2.2284(7)	166(46)	
16	42.57(3)	2.1222(13)	315(63)	100
17	43.536	2.07711	92.9434	
18	45.93(2)	1.9745(9)	174(47)	
19	50.249(19)	1.8142(6)	826(102)	102
20	54.92(3)	1.6704(10)	343(65)	004
21	60.117(7)	1.53787(16)	678(92)	103
22	64.167	1.45023	52.4332	
23	67.924(10)	1.37887(17)	381(69)	
24	68.31(4)	1.3720(7)	491(78)	
25	73.6257	1.28554	57.3933	
26	75.819	1.25371	335.187	
27	77.65(6)	1.2286(7)	204(51)	110

C. Analyses quantitatives

Tableau 19 : Analyses quantitatives de l'échantillon 17 test 2 concentré

Phase name	Content%
Graphite	47(54)
Quartz	18(9)
Periclase	7(5)
Brucite	2.0(16)
Vaterite	4(4)
Muscovite 2M1	15(8)
Fe <sub>0.942</sub> O	0.9(9)
Magnetite	0.7(8)
Goethite	6(4)
Hematite	0.2(6)

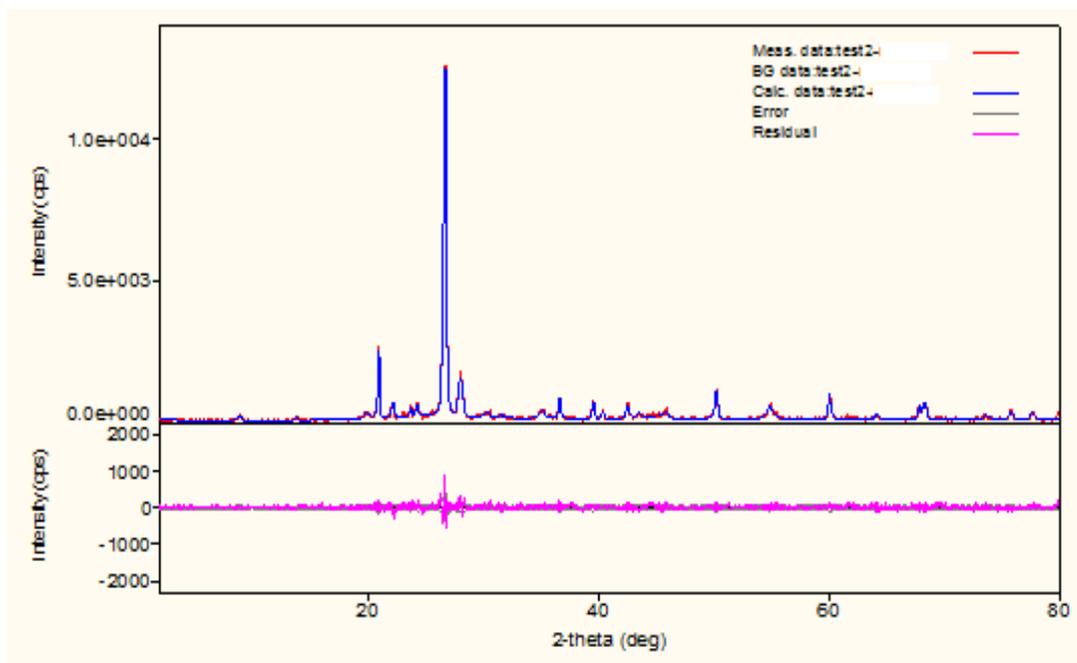


Figure 4 : Diffractogramme RX : Echantillon 17 test 2 concentré

L'analyse par DRX de ces échantillons nous a donné leurs qualités et leurs quantités en compositions minéralogiques qui sont constituées par les minéraux tels que principalement le **quartz**, le **graphite**, le **periclase**, **brucite**, **vaterite**, **muscovite**, **magnétite**, **goethite** et **l'hématite** qui sont caractéristiques aux roches métamorphiques de gneiss au niveau du métamorphisme régional.

L'analyse par DRX du minerai utilisé pour les tests du procédé de flottation pilote a confirmé que notre matière en suspension utilisée en alimentation pour ce procédé est de 16% en graphite et qu'après enrichissement sa teneur avait augmenté jusqu'à 47%, mais les résultats des analyses thermiques ont donnés que 35%, cet écart de 12% entre ces deux méthodes d'analyses, indique que la méthode du perte au feu (PAF) n'est pas précise comme celle de la DRX due à plusieurs erreurs de mesures qui se cumulent lors de l'analyse thermiques en pesées, en calcination et en opérateur.

# **Conclusion**

## Conclusion Générale

---

### Conclusion :

Le graphite est l'une des trois formes de carbone cristallin naturel non métallique et natif. En raison de ses propriétés physiques et chimiques particulières il est utilisé dans plusieurs technologies et industries allant des briques réfractaires pour les revêtements des fours de la fonderie due son isolation thermique jusqu'à l'énergie nucléaire. Le graphite est largement utilisé comme matériau électro-actif, constituant majoritaire de l'électrode négative. Il démontre une capacité d'intercalation et de désintercalation du lithium élevée ainsi que des propriétés telles que, par exemple, une densité apparente élevée permettant un empilement compact des grains dans l'électrode, favorable à la fabrication de batteries à haute densité d'énergie utiles pour les énergies renouvelables telles que solaires, transport et électronique.

L'enrichissement des minerais est une succession d'opérations qui permettent de passer du minerai brut au minerai marchand par des procédé de séparation physique ou chimique telle que la flottation utilisant les différences de propriétés d'interfaces entre les solides, une solution aqueuse et un gaz généralement l'air. Lorsque de l'air est introduit sous forme de petites bulles dans un tel milieu, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes. Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles. Ce phénomène est dû à la grande affinité des surfaces hydrophobes pour l'air dont la nature est non-polaire. Les bulles d'air entraînent ces particules jusqu'à la surface de la pulpe ou elles forment une mousse chargée de particules. Par contre, les particules présentant des surfaces hydrophiles ne se lient pas aux bulles d'air et restent en suspension dans la pulpe. De cette façon les minéraux sont concentrés et séparés des gangues. La performance de ce procédé est affectée par plusieurs variables telles que les débits d'alimentation en minerai à enrichir, d'eau de lavage, d'air d'un compresseur, de concentré qui est le minerai enrichi et de rejets.

L'objectif de cette étude consiste à enrichir par un procédé de flottation pilote un minerai du graphite naturel à faible teneur qui a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LRSPS) de l'université Abou BekrBelkaid de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie. La caractérisation du minerai étudié a été faite par différentes méthodes telles que la diffraction aux rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique par perte au feu (ATG - PAF). Les résultats des analyses par DRX montrent que ce minerai est composé principalement du quartz, du graphite, du periclase, du brucite, du vaterite, de la muscovite, qui sont caractéristiques aux roches métamorphiques de gneiss au niveau du métamorphisme régional.

Lors des mesures effectuées des débits pendant les tests du procédé pilote de flottation tels que les débits des entrées et sorties des fluides, nous avons constaté des pertes de liquides estimées à 5,92 mL/s dues au manque d'instruments électromécaniques pour contrôler ce procédé de flottation, par conséquent l'exploitation de ce procédé manuellement sera difficile à contrôler et provoque des pertes de fluides.

## Conclusion Générale

---

Ce procédé de flottation pilote installé au Laboratoire de Recherche en Spectrochimie et Pharmacologie Structurale de l'université de Tlemcen (LRSPS) a permis des enrichissements en graphite entre 5,5% et 18% selon les tests réalisés et la moyenne est de 13,07%. Par conséquent, La flottation a donné de bons résultats en termes de rendement du concentré ainsi que du rejet en comparaison aux résultats obtenus pour le cas d'échantillons bruts.

Les suivis de l'exploitation de ces types de procédé de flottation pilote ou industriel peuvent être effectués par des analyses en diffraction aux rayonnements X (DRX), par un instrument d'analyse thermogravimétrique (ATG), par spectroscopie Raman et en microscope électronique à balayage (MEB).

## Référence bibliographique

---

- [1] C. J. Mitchell, (1993), Technical report WG/92/30 on Flake Graphite, British Geological Survey. Natural Environment Research Council, Nottingham, pp. 1-31.
- [2] T. Wakamatsu, Y. Numata, (1991), Flotation of graphite. Minerals Engineering, pp. 975-982.
- [3] S. Dey, P. N. Pathak, (2005), Comparative studies of amenability to processing of graphite from different sources. Transactions Indian Institute of Metals, pp.905-910.
- [5] B. C. Acharya, D. S. Rao, S. Prakash, P. S. R. Reddy, S. K. Biswal, (1996), Processing of low-grade graphite ores of Orissa, India. Minerals engineering, pp.1165-1169.
- [6] V. Ravichandran, C. Eswaraiah, P. Manisankar, (2012), Beneficiation of low-grade graphite ore deposits of Tamilnadu (India). Ultra-Chemistry, pp.159-168.
- [7] G. Kim Byoung, K. Choi Sang, L. Park Chong, S. Chung Hun, S. Jeon Ho, (2003) Inclusion of graphite mineral and its mechanical separation from expanded graphite. Particulate Science and Technology, pp.341-351.
- [8] T. T. Chau, W. J. Bruckard, P. T. L. Koh, A. V. Nguyen, (2009) ,A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. Advances in Colloid and Interface Science, pp. 106-115.
- [9] G. Kim Byoung, G. Choi Sang, S. Chung Hun, J. Lee Jae, (2002), Dispersing characteristics of graphite suspension by surface modification with ABDM. Particulate Science and Technology, pp. 95-107.
- [10] B. Grabowski, J. Drzymala, (2008), Graphite flotation in the presence of sodium acetate. Annales Universitatis Mariae Curie, Sklodowska Lublin, Polonia, Section AA, pp. 68-72.
- [11] B. V. Deryagin, S. S. Dukhin, N. N. Rulev, (1982), Kinetic theory of the flotation of small particles. Russian Chemical Reviews. Russian Chemical Reviews, pp. 92-118.
- [12] V. Ravichandran, C. Eswaraiah, R. Sakthivel, S. K. Biswal, P. Manisankar, (2013), Gas dispersion characteristics of flotation reagents. Powder Technology, pp. 329-335.

## Référence bibliographique

---

- [13] M. R. Patil, K. S. Shivakumar, M. V. Rudramuniyappa, R. Bhima Rao, (2000), Flotation studies on graphite ores of Shivaganga area, Madurai district, Tamilnadu (India). *Metallurgy and Materials Science*, pp. 233-241.
- [14] R. J. Pugh, (2000), Non-ionic polyethylene oxide frothers in graphite flotation. *Minerals engineering*, pp.151-162.
- [15] V. K. Didolkar, S. U. Pathak, V. Asok Kumar, R. H. Tupkary, (2001), Nonionic polyethylene oxide frothers in graphite flotation. *Transactions Indian Institute of Metals*, pp. 13-20.
- [16] F.F. Florena, F. Syarifuddin, E.S. Hanam, N. Trisko, E. Kustiyanto, Enilisiana; A .Rianto, G. Arinton (2016), Floatability study of graphite ore from southeast Sulawesi (Indonesia). In *AIP Conference Proceedings*; American Institute of Physics: College Park, MD, USA, Volume 1712.
- [17] B. Acharya, D. Rao, S. Prakash, P. Reddy, S. Biswal (1996), Processing of low grade graphite ores of Orissa, India. *Miner. Eng.*, pp.1165–1169. [CrossRef]
- [18] X. Zhang, L.Y. Zhang, Y.S. Qiu, X. Qu (2015), Beneficiation of a Low-Grade Flaky Graphite Ore from Australia by Flotation. In *Advanced Materials Research*; Trans Tech Publication: Zurich, Switzerland, pp. 188–192.
- [19] L. Luke, Y. Chang (2002), *Industrial Mineralogy: Materials, Processes, and Uses*; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA
- [20] H. Wilhelm, J.L. Heureux (2006), Graphites naturels et synthétiques pulvérulents Production et principales utilisations industrielles, *Actual. Chim.* 295–296 ,19–22.
- [21] A. Biffis, S. Cunial, P. Spontoni, L. Prati (2007), *Journal of Catalysis*, 251, 1-6.
- [22] B. P. Vinayan and S. Ramaprabhu(2013), *Nanoscale*, 5, 5109-5118.
- [23] L. Mabena, S. Sinha Ray, S. Mhlanga, N. Coville (2011), *Appl Nanosci*, 1, pp 67-77.
- [24] M. Anas Benyounes (2016), *Synthese De Nanotubes De Carbone Dopes A L'azote Et Leur Application Catalytique*, Doctorat De L'université De Toulouse
- [25] O. Razika, L. Sylia (2018), *Le graphène et ses applications en électronique*, Faculte Du Genie Electrique Et D'informatique Departement D'electronique

## Référence bibliographique

---

- [26] L. Speyer (2016), thèse de doctorat, Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques, Université de Lorraine
- [27] F. Barthélémy, J.F.Labbé, J.C. Picot, (2012), Panorama 2011 du marché du graphite naturel. 15 fig., 20 tabl, pp 91.
- [28] O. Hugh Pierson, (1993), Handbook Of Carbon, Graphite, Diamond And Fullerenes Properties, Processing and Applications, Consultant and Sandia National Laboratories (retired) Albuquerque, New Mexico, pp. 374-384
- [29] PR. Wallace, (1947), Phys. Rev., Vol. 71, pp. 622–634
- [30] M. Jacques (2015), Graphene Fabrication Et Proprietes ; Robin Pralus Pierrick Charlier, Persello Laboratoire du LPMC Université de Nice Sophia-Antipolis, pp13-14
- [31] A.K. Geim , K.S. Novoselov (2007), The Rise Of Graphene, Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, United Kingdom, nature material, Vol 6
- [32] L. Chauris , (2009), *Propos sur le graphite en Bretagne, Penn ar Bed*, pp. 42.
- [33] J.F. Becq-Giraudon (1989), mémento roches et minéraux industriels, le graphite juillet, 15 fig., 18 tabl, pp 19- 20
- [34] Roskill Information Services (2009), The Economics of Natural Graphite, pp 233-234.
- [35] J. F. Becq-Giraudon, (1989), Le graphite. Mémento roches et minéraux industriels, Bureau de Recherches Géologiques et Mines, pp 22-23
- [36] A. Mohamed, (2016), Prédiction de l'Endommagement de l'Interface Fibre Matrice d'un Nano-Composite Carbone/Graphite Epoxy par Algorithme Génétique, thèse, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, pp 115-116
- [37] A.D jara et al (2019), international journal of Mining science and technology, pp671-689
- [38] W. Kenan(1991), Annual minerals review. Graphite .An. Ceram Soc Bull, pp865-6
- [39] A. Kavanagh, R. Schogl(1988), the morphology of some naturel and synthetic graphites carbon, 26(1):23-32

## Référence bibliographique

---

- [40] M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka, J. Kaupuzs(2004), Sensors and Actuators A: Physical. Vol.110, p.142-149
- [41] B. Pabin–Szafko, E. Winiewska, J. Szafko(2006), European Polymer Journal. Vol.42, p.1516-1520
- [42] E. Jakab, M. Omastová (2005), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.vol.74, pp.204-214,
- [43] L. Petersson, K. Oksman(2006), Composites Science and Technology, vol.66, p.2187-2196,
- [44] M.E. Malainine, M. Mahrouz, A. Dufresne(2005). Composites Science and Technology, vol.65, p.1520-1526
- [45] M.A.S. Azizi Samir, L. Chazeau, F. Alloin, J.Y. Cavaille, A. Dufresne, J.Y. Sanchez(2005), Electro chimica Acta, vol.50, p.3897-390
- [46] G.E. Bacon, R.E. Franklin, (1951), The a dimension of graphitep Acta Crystallographica, pp.561-562.
- [47] M. Rawen Jday, (2017), Caractérisation microstructurale du graphite sphéroïdal formé lors de la solidification et à l'état solide, Doctorat De L'université De Toulouse, pp. 91-95
- [48] M. Dumont, (2001), Composites C/C 3D densifiés par imprégnation/carbonisation de brai mésophasique, Thèse, Université Bordeaux.
- [48] A. Oberlin(1979), Application of dark-field electron microscopy to carbon study, Carbon), pp. 7-20
- [49] B. E. Warren(1934), X-ray diffraction study of carbon black, The Journal Of Chemical Physics, pp. 551-555
- [50] B. E. Warren(1941), X-ray diffraction in random layer lattices, Physical Review, pp. 693- 698
- [51] M. Monthieux(1997), Chapitre 4 : Structures, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, pp. 137-182
- [52] S. S. Major, J. C. Grosskreutz(1966), Thermal behavior of stacking faults in graphite platelets, Journal Of Applied Physics, pp. 4275-4277

## Référence bibliographique

---

- [53] J. Méring, J. Maire(1965), Chapitre 4 : Aspects Structuraux de la graphitisation, dans Les carbones Tome I, A. Pacault (dir.), GFEC, Masson Ed. Paris, pp. 129-192,
- [54] P. Dalhaès(1985), Introduction aux matériaux composites. Editions du CNRS ed, ed. R. Naslain. Vol 2
- [55] A. Vlahov, (2019), Graphite from Central and eastern rhodopes, Genesis and CharaCteristiCs, Geochemistry, Mineralogy and Petrology 50 Special Issue, pp183-185
- [56] Y.Mototani, J.Asaoka, H. Tanaka(1995), Alkaline manganese battery, Brevet EP 0'675'556, Matsushita Electric Ind. Co Ltd.
- [57] G. Furdin, J.F. Marêché, A. Hérold(1993), Flat micronic graphite, process for its preparation and its applications, brevet WO 93/08123
- [58] M.E. Spahr, D. Cattaneo, K. Streb (2001), Method for producing graphite powder with an increased bulk density, brevet WO 01/38220, Timcal Ltd.
- [59] M.E. Spahr, H. Wilhelm, (2003), Electrochemical cell, brevet WO 03/032415, Timcal Ltd.
- [60] B. A. Wills, T.J. Napier-Munn, ( 2006), An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery, mineral processing technology. 7<sup>th</sup> édition, elsevier science et technologies books.
- [61] A. Jdid.P. Blazy, Aspect pratique. Technique d'ingénieur, pp. 16
- [62] A.Boukraa. M.Bouhenguel (2014), Mise en valeur des minerais de phosphate par flottation, Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM), Université Larbi BenH'hidi Oum El-Bouagui.
- [63] H. Zhujun (2009), Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation, thèse, institut national des sciences appliquées de Toulouse.
- [64] B. Fares, (2012), Revalorisation Des Rejets Barytiques Issues Des Jigs et Impact Environnemental: Cas De La Mine D'ain Mimoune/Khenchla, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [65] P.Blazy. E.Jdid (2007), Technique de l'ingénieur, flottation mécanisme et réactifs.

## Référence bibliographique

---

- [66] R.L. Francine (2004), étude d'optimisation de valorisation de graphite de la société gallois par conception d'un appareil de flottation adapte, Mémoire de fin d'études, ESPA
- [67] S .Bouchard, (2001), Traitement du minerai. Flottation. Méthode physique, Quebec. Canada
- [68] Wills, (2006), Mineral processing technology.elsevier science et technologie books.
- [69] B. Gille, Flottation machines et circuit. Exploitation,Technique d'ingénieur.
- [70] A. Panda, (2018), Graphite Flotation and its Kinetic Study, government college of engineering keonjhar, pp .18-19.
- [71] R. D. Michel (2000.), conception et réalisation d'un appareil de flottation, flottation de la bauxite, Mémoire de fin d'études, ESPA.
- [72] S.M. Alexandrine(2010), contribution à l'essai d'enrichissement par la méthode de flottation de la chromite d'Antanimbary- district de Maevatanana, Mémoire de fin d'études, ESPA,
- [73] E. danny calisaya cervantes (2013), commande d'une colonne de flottation, Applications en laboratoire et en industrie, Mémoire de fin d'étude, Faculté des études supérieures et postdoctorales de l'Université Laval.
- [74] J, Finch, A. Dobby, G.S, (1990), Column Flotation. Ed. Pergamon Press, Livre.
- [75] A. Jurah Mamonjy, (2015), contribution A l'étude –conception-Elaboration et réalisation d'un prototype de colonne de flottation, Université D'Antananarivo
- [78] M. Pansu, J.Gautheyrou, (2003), L'analyse du sol : minéralogique, organique et minéral. Springer-Verlag France, p.993

## Résumé

Le graphite est l'une des trois formes de carbone cristallin naturel non métallique et natif. En raison de ses propriétés physiques et chimiques particulières il est utilisé dans plusieurs technologies et industries allant des briques réfractaires pour les revêtements des fours de la fonderie due son isolation thermique jusqu'à l'énergie nucléaire. Le graphite est largement utilisé comme matériau électro-actif, constituant majoritaire de l'électrode négative.

L'enrichissement des minerais est une succession d'opérations qui permettent de passer du minerai brut au minerai marchand par des procédés de séparation physique ou chimique telle que la flottation utilisant les différences de propriétés d'interfaces entre les solides, une solution aqueuse et un gaz généralement l'air. La performance de ce procédé est affectée par plusieurs variables telles que les débits d'alimentation en minerai à enrichir, d'eau de lavage, d'air d'un compresseur, de concentré qui est le minerai enrichi et de rejets.

L'objectif de cette étude consiste à enrichir par un procédé de flottation pilote un minerai du graphite naturel à faible teneur qui a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie et Pharmacologie Structurale (LRSPS) de l'université Abou BekrBelkaid de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie. La caractérisation du minerai étudié a été faite par différentes méthodes telles que la diffraction aux rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique par perte au feu (ATG - PAF).

Lors des mesures effectuées des débits pendant les tests du procédé pilote de flottation tels que les débits des entrées et sorties des fluides, nous avons constaté des pertes de liquides dues au manque d'instruments électromécaniques pour contrôler ce procédé de flottation, par conséquent l'exploitation de ce procédé manuellement sera difficile à contrôler et provoque des pertes de fluides.

Ce procédé de flottation pilote a permis des enrichissements en graphite en moyenne de 13 %. Par conséquent, La flottation a donné de bons résultats en termes de rendement du concentré ainsi que du rejet en comparaison aux résultats obtenus par d'autres laboratoires de recherche.

Les suivis de l'exploitation de ces types de procédés de flottation pilote ou industriel peuvent être effectués par des analyses en diffraction aux rayonnements X (DRX), par un instrument d'analyse thermogravimétrique (ATG), par spectroscopie Raman et par microscope électronique à balayage (MEB).

## Abstract

Graphite is one of the three forms of natural non-metallic and native crystalline carbon. Due to its particular physical and chemical properties it is used in several technologies and industries ranging from refractory bricks for linings for foundry furnaces due to its thermal insulation to nuclear energy. Graphite is widely used as an electroactive material, the major constituent of the negative electrode.

The enrichment of ores is a succession of operations which make it possible to switch from crude ore to merchantable ore by physical or chemical separation processes such as flotation using the differences in interface properties between solids, an aqueous solution and a gas usually air. The performance of this process is affected by several variables such as feed rates of ore to be enriched, wash water, air from a compressor, concentrate which is the enriched ore and tailings.

The objective of this study is to enrich by a pilot flotation process a low-grade natural graphite ore which was carried out at the Laboratory of Spectrochemistry and Structural Pharmacology (LRSPS) of the Abou BekrBelkaid University of Tlemcen, Faculty of Sciences, and Department of Chemistry. The characterization of the ore studied was made by different methods such as X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis by loss on ignition (ATG - PAF).

When measuring the flow rates during the tests of the pilot flotation process such as the flow rates of the fluids in and out, we observed losses of liquids due to the lack of electromechanical instruments to control this flotation process, consequently the Operating this process manually will be difficult to control and will cause loss of fluids.

This pilot flotation process graphite allows enrichments of 13% of an average. Therefore, the flotation performed well in terms of concentrate yield as well as discharge compared to results obtained by other research laboratories.

Monitoring of the operation of these types of pilot or industrial flotation process can be carried out by X-ray diffraction (XRD) analyzes, by a thermogravimetric analysis instrument (TGA), by Raman spectroscopy and by an electron microscope at scanning (SEM).

## الملخص

الجرافيت هو أحد الأشكال الثلاثة الطبيعية غير المعدنية والكربون البلوري الأصلي. نظرًا لخصائصه الفيزيائية والكيميائية الخاصة ، يتم استخدامه في العديد من التقنيات والصناعات التي تتراوح من الطوب الحراري لبطانة أفران المسابك نظرًا لعزلها الحراري للطاقة النووية. يستخدم الجرافيت على نطاق واسع كمواد ذات نشاط كهربائي ، وهو المكون الرئيسي للقطب السالب.

إثراء الخامات هو سلسلة متوالية من العمليات التي تجعل من الممكن التحول من خام إلى خام قابل للتداول عن طريق عمليات فصل فيزيائية أو كيميائية مثل التعويم باستخدام الاختلافات في خصائص السطح البيئي بين المواد الصلبة والمحلول المائي والغاز عادة الهواء. يتأثر أداء هذه العملية بعدة متغيرات مثل معدلات تغذية الخام المراد تخصيبه وغسل الماء والهواء من الضاغط والمركز وهو الخام المخصب والمخلفات

الهدف من هذه الدراسة هو إثراء خام الجرافيت الطبيعي منخفض الدرجة من خلال عملية تعويم تجريبية تم التابع لجامعة أبو بكر بلقايد في تلمسان ، وكلية (LRSPS) إجراؤها في مختبر الكيمياء الطيفية وعلم العقاقير الإنشائية والتحليل (XRD) العلوم ، وقسم. كيمياء. تم إجراء توصيف الخامات المدروسة بطرق مختلفة مثل حيود الأشعة السينية (ATG - PAF) الحراري الوزني بفقد الاشتعال

عند قياس معدلات التدفق أثناء اختبارات عملية التعويم التجريبية مثل معدلات تدفق السوائل داخل وخارج ، لاحظنا فقد السوائل بسبب نقص الأدوات الكهروميكانيكية للتحكم في عملية التعويم هذه ، وبالتالي فإن تشغيل هذه العملية يدويًا سوف يصعب السيطرة عليها وسوف تسبب فقدان السوائل

تسمح عملية التعويم التجريبية للجرافيت بإثراء 13 ٪ من المتوسط. لذلك ، كان أداء التعويم جيدًا من حيث إنتاجية التركيز وكذلك التفريغ مقارنة بالنتائج التي تم الحصول عليها من قبل مختبرات البحث الأخرى

يمكن إجراء مراقبة تشغيل هذه الأنواع من عمليات التعويم التجريبية أو الصناعية عن طريق تحليلات حيود ، والتحليل الطيفي لرامان ، وبواسطة مجهر (TGA) ، وأداة التحليل الحراري الوزني (XRD) الأشعة السينية (SEM) إلكتروني عند المسح