



Faculté des Sciences
Département de Chimie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Thème

Option : Catalyse

**ÉTUDE DE LA RÉACTION DE FORMATION DU SUPERPHOSPHATE
SIMPLE FABRIQUÉ À PARTIR DES PHOSPHATES DE DJEBEL ONK**

Par

BOULAHBEL Hani

Soutenu

Devant le Jury :

LOUHI Achour	Président	Professeur	Université de Annaba
MIZANE Abbas	Rapporteur	Maître de Conférences	Université de Annaba
REHAMNIA Rabah	Examineur	Maître de Conférences	Université de Annaba
MESSALHI Abd el Rani	Examineur	Maître de Conférences	Université de Annaba

Dédicace

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A toi mary

Et a tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire de magistère ont été réalisés au Laboratoire de contrôle du complexe minier de Djebel Onk – Tébessa

*Tout d'abord, je tiens à adresser mes vifs remerciements et ma très haute estime à Monsieur le docteur **MIZANE Abbas**, maître de conférence au département de chimie de l'université d'Annaba d'avoir accepter avec amabilité d'engager sa responsabilité pour diriger les travaux de ce mémoire de magistère.*

*Je tiens à exprimer ma très vive gratitude à Monsieur **LOUHI Achour** professeur au département de chimie de l'université d'Annaba, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant, avec amabilité, de présider le jury de soutenance.*

*Je suis très honoré par la présence à ce jury de Monsieur **REHAMNIA Rabah**, maître de conférence au département de chimie de l'université d'Annaba. Je me dois de lui exprimer mes remerciements et mon respect les plus sincères pour m'avoir intégré en tant que membre au sein du groupe magnétisme.*

*Mes remerciement vont encore a Monsieur **MESSALHI Abd elrani** maître de conférence au département de chimie de l'université d'Annaba, d'avoir accepté de siéger à ce jury et de juger le travail de ce mémoire de magistère .*

*Je remercie très profondément Monsieur **AMARA Bessem**, responsable de laboratoire de contrôle du complexe minier de Djebel Onk de m'avoir accueillir au sein du laboratoire, au quel j'ai passé des bon moments, je lui encore remercier pour son patience inestimable.*

Et enfin je tien a remercier tous ceux qui, par leurs aides, encouragements et soutiens, ont directement ou indirectement, contribué à la réussite de ce travail.

Résumé

Nul n'ignore l'importance des engrais chimique et plus particulièrement les engrais phosphatés et nous ne pouvons concevoir une agriculture moderne sans l'utilisation de ces engrais. L'engrais superphosphate simple appelé communément SSP résulte de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide sulfurique, il titre entre 16 et 22% en P_2O_5 et 9 à 12% en soufre (S) Il constitue une bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 90%.

Dans le présent travail, nous avons étudié le mûrissement de la bouillie résultant de l'attaque sulfurique. Celle-ci est la matière première du SSP avant son conditionnement. L'expérience consiste à étudier le SSP obtenus par 3 phosphates issus des gisements de Djebel Onk, à savoir le phosphate de Bled Elhadba, de Djmidjma et de Kef Essnoute.

Ces phosphates sont attaqués par H_2SO_4 aux températures 40 et 60 °C pendant des temps d'agitation de 10, 20 et 30 minutes. Le produit de la réaction (le SSP) est ensuite analysé pour déterminer les taux de P_2O_5 total et soluble eau. Nous avons constaté lors de ces expériences que le phosphate du gisement de Kef Essnoute est le plus riche en P_2O_5 . Ce même gisement donne les meilleurs taux de P_2O_5 total (19.30%) et de P_2O_5 soluble eau (16.50%) obtenus aux conditions suivantes :

P_2O_5 total :

- température d'attaque sulfurique = 60°C,
- temps d'agitation = 10 minutes,
- temps de séjour = 6 jours.

P_2O_5 soluble eau :

- température d'attaque sulfurique = 60°C,
- temps d'agitation = 30 minutes,
- temps de séjour = 8 jours.

Le phosphate issu du gisement de Bled Elhadba donne les taux les plus faibles en P_2O_5 soluble eau.

Abstract

Everyone knows the importance of chemical fertilizers, particularly phosphate fertilizers and we can not develop a modern agriculture without the use of such fertilizers. The single superphosphate fertilizer commonly called SSP. SSP is obtained by the reaction of phosphate rock with sulfuric acid, its concentration is between 16 and 22 % P_2O_5 and 9 - 12% sulfur (S). It's a good source of phosphorus with solubility in water ranging between 85% and 90%.

In this work, we studied the porridge resulting from the attack sulfuric .the porridge is the raw material prior to the handling of the SSP. The experiment is to study the SSP obtained by three phosphate deposits from Jebel Onk, namely phosphate Bled Elhadba of Djmidjma and Kef Essnounge.

These phosphates are attacked by H_2SO_4 at temperatures 40 and 60 ° C during the agitating times of 10, 20 and 30 minutes. The product of reaction (SSP) is then analyzed to determine rates of total P_2O_5 and P_2O_5 soluble water. We have concluded in these experiments that the phosphate of Kef Essnounge is richest in P_2O_5 . This same deposit contains the best rate of P_2O_5 total (19.30%) and P_2O_5 soluble water (16.50%).

Those rates are obtained under the following conditions:

Total P_2O_5 :

- Temperature of sulfuric attack = 60 ° C
- Stirring time = 10 minutes
- Time of stay = 6 days.

Water soluble P_2O_5 :

- Temperature of sulfuric attack = 60 ° C
- Stirring time = 30 minutes
- Residence time = 8 days.

The phosphate deposit Bled Elhadba giving the lowest rate of P_2O_5 soluble in water.

لا احد يجهل أهمية الكيمياء وخاصة الفوسفاتية و لا يمكن تصور زراعة متطورة بدون استعمال هذه . Simple Superphosphate (SSP) هو ناتج تفاعل الطبيعي مع حمض الكبريت, تركيز هذا السماد يتراوح بين 16 22 %
 (P₂O₅) 9 12% كبريت (S). يشكل هذا السماد مصدر هام حيث تقدر ذوبانيته بين 85 90 %.

في هذا , تفاعل الفوسفات الطبيعي و حمض الكبريت, هذا الحساء هو المادة الأولية "SSP" تجهيزه. "SSP" من منجم جبل العنق هي على التوالي "بلاد الهدبة" "جميعمة", "

بحمض الكبريت في درجتي حرارة 40°
 60° 10, 20, 30 دقيقة. "SSP" تم تحليله لتحديد تركيز P₂O₅ , من خلال هذه التجارب .
 هو من حيث P₂O₅ و هذا تركيز من حيث P₂O₅ (19.30%)
 P₂O₅ :

P₂O₅
 - = 60° .
 - = 10 .
 - = 6 أيام.

P₂O₅
 - = 60° .
 - = 30 دقيقة.
 - = 8 أيام.

"بلاد الهدبة" التركيز من حيث P₂O₅ , P₂O₅

SOMMAIRE

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I Etude bibliographique sur les phosphates naturels

I. Généralités sur les phosphates 3

I. 1. Le phosphore dans le système sol 3

 I. 1. 1. Minéraux des roches phosphatées. 4

 I. 1. 2. Les apatites 5

I. 2. Les phosphates de Djebel Onk 6

 I. 2. 1. Historique du gisement de Djebel Onk..... 6

 I. 2. 2. Caractéristiques des phosphates de Djebel Onk..... 7

 I. 2. 3. Etudes menées sur les phosphates de Djebel Onk..... 7

I. 3. Utilisation des phosphates 8

I. 4. Préparation des phosphates au niveau du complexe minier de Djebel Onk 9

 I. 4. 1 Situation géographique..... 9

 I. 4. 2. Description des gisements..... 10

 I. 4. 3. Traitement des phosphates 10

 I. 4. 3. 1. Préparation du phosphate dépoussiéré (63% - 65%) BPL..... 12

 I. 4. 3. 2. Préparation du phosphate débourbé (66% - 68%) BPL 12

 I. 4. 3. 3. Préparation du phosphate calciné (69% - 72%) BPL..... 12

I. 5. Dissolution des phosphates naturels dans les acides 13

 I. 5. 1. Dissolution des phosphates naturels dans les acides minéraux..... 13

 I. 5. 2. Attaque des phosphates par H_2SO_4 14

 I. 5. 3. Attaque des phosphates par HNO_3 15

 I. 5. 4. Dissolution des phosphates naturels dans les acides organiques..... 18

 I. 5. 5. Solubilisation des phosphates inorganiques 21

 I. 5. 6. Facteurs liés à composition du phosphate 22

 I. 5. 6. a. Facteurs Physiques 22

 I. 5. 6. b. Facteurs Chimiques..... 23

 I. 5. 6. c. Facteurs liés à la nature du sol..... 23

 I. 5. 6. d. Facteurs liés aux espèces de plantes 24

I. 6. Influence de différents paramètres sur la décomposition des phosphates	24
I. 6. 1. Influence de la température	24
I. 6. 2 Influence de la concentration de l'acide.....	25
I. 6. 3. Influence de la granulométrie du phosphate sur la décomposition.....	26
I. 6. 4. Influence du rapport solide-liquide sur la décomposition	27
I. 6. 5. Influence de l'agitation sur la décomposition	27
I. 6. 6. Influence de la composition minéralogique sur la décomposition	28

CHAPITRE II
Simple superphosphate et cinétique de la réaction Phosphate-acide

II. Les engrais phosphatés et le SSP	31
II. 1. Le superphosphate simple (SSP) : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$	31
II. 2. Le superphosphate triple (TSP): $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	31
II. 2. 1. Les phosphates d'ammonium.....	31
II. 2. 1. a. Monoammonium phosphate (MAP) : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	31
II. 2. 1. b. Diammonium phosphate (DAP) : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	32
II. 3. Procédé de fabrication du super simple phosphate.....	32
II. 3. 1. L'attaque sulfurique sur les phosphates.....	32
II. 3. 2. L'alimentation du réacteur	33
II. 3. 3. La granulation	34
II. 3. 4. Dépoussiérage et lavage des gaz	34
II. 4. Cinétique hétérogène	34
II. 4. 1. Degré d'avancement moyen α_{moy} . Cas général	36
II. 4. 2. Taux d'avancement (ou de conversion). Cas d'une particule sphérique	41

CHAPITRE III
Partie expérimentale

III. Expérimentale.....	47
III. 1. Etude de réaction de formation du simple superphosphate (SSP)	47
III. 2. Description de l'expérience	48
III. 3. Resultats obtenus	49
III. 3. 1. Phosphates de Bled Elhadba.....	49
III. 3. 1. 1. SSP obtenu après 10 minutes d'agitation.....	49

III. 3. 1. 2. SSP obtenu après 20 minutes d'agitation.....	49
III. 3. 1. 3. SSP obtenu après 30 minutes d'agitation.....	50
III. 3. 2. Phosphates de Djmidjma	50
III. 3. 2. 1. SSP obtenu après 10 minutes d'agitation.....	50
III. 3. 2. 2. SSP obtenu après 20 minutes d'agitation.....	50
III. 3. 2. 3. SSP obtenu après 30 minutes d'agitation.....	51
III. 3. 3. Phosphates de Kef Essnoute	51
III. 3. 3. 1. SSP obtenu après 10 minutes d'agitation.....	51
III. 3. 3. 2. SSP obtenu après 20 minutes d'agitation.....	52
III. 3. 3. 3. SSP obtenu après 30 minutes d'agitation.....	52
III. 7. interprétation des résultats.....	53
III. 7. 1. SSP obtenu du phosphate de BLED ELHADBA.....	53
III. 7. 2. SSP obtenu du phosphate de Djmidjma	56
III. 7. 3. SSP obtenu du phosphate de Kaf Essnoute.....	59
Conclusion générale	65
Bibliographie.....	66
Annexe I	74
Annexe II	77
Annexe III	78
Annexe IV	79

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Signification	Symbole	Signification
AC	Acide Citrique		
AF	Acide Formique		
ASP	Ammonium Sulfo - Phosphate		
aq	Aqueux		
BPL	Bonne Phosphate Lime		
CAN	Citrate d'ammonium neutre		
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Phosphate monocalcique		
CaH ₂ PO ₄	Phosphate bicalcique		
DAP	Diammonium phosphate		
DO ₂₀	Phosphate naturel commercial de Djebel Onk		
E 339	Additifs stabilisants		
E 340	Additifs stabilisants		
HAZARD	Hydroxy apatite synthétique		
Sol	Solide		
SSP	Simple superphosphate		
Susp	Suspension		
H ₂ PO ₄ ⁻	Anion orthophosphate monovalent		
HPO ₄ ²⁻	Anion orthophosphate divalent		
lg	Logarithme népérienne		
liq	Liquide		
MAP	Monoammonium phosphate		
MPa	Méga pascale		
P ₂ O ₅	Anhydride phosphorique		
ppm	Parti par million		
TSP	Triple superphosphate		
TSV	Turbo sélection ventilation		

Liste des figures

Fig.	Titre	Page
1	Carte de la situation de la wilaya de Tébessa	10
2	Schéma procédé complexe de djebel Onk	11
3	Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Prayon	16
4	Relation entre le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en poids et le P_2O_5 soluble dans le CAN, pour des francolites en excès de fluor	19
5	Valeur du paramètre cristallographique a par rapport à la solubilité dans le CAN des hydroxyapatites, fluoroapatites et apatites carbonatées	19
6	Solubilités dans le CAN des PN sédimentaires de divers pays	21
7	Pression partielle de HNO_3 à différentes concentrations en fonction de la température	25
8	Cinétique de dissolution en continu des PN dans de l'acide formique	29
9	Procédé de fabrication du simple superphosphate	35
10	Interface réactionnel du réactif solide	36
11	Système liquide-solide	42
12	Distribution des concentrations du composant A	42
13	Variation de α en fonction du temps	45
14	Variation du taux de conversion en fonction du temps	46
15	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Blad Elhadba : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 10 min)	54
16	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Blad Elhadba : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 10 min)	54
17	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Blad Elhadba : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min)	55
18	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Blad Elhadba : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min)	55
19	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Blad Elhadba : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 30 min)	56
20	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Blad Elhadba : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 30 min)	56

21	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 10 min)	56
22	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 10 min)	56
23	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min)	57
24	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min)	57
25	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 30 min)	58
26	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 30 min)	58
27	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Kaf Essnoute : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 10 min)	59
28	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Kaf Essnoute : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 10 min)	59
29	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Kaf Essnoute : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min)	60
30	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Kaf Essnoute : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min)	60
31	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Kaf Essnoute : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 30 min)	61
32	Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour(SSP Kaf Essnoute : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 30 min)	61
33	Variation du taux de P_2O_5 Soluble eau en fonction du temps d'agitation (Température d'attaque sulfurique = $40\text{ }^\circ\text{C}$)	62
34	Variation du taux de P_2O_5 soluble eau en fonction du temps d'agitation (Température d'attaque sulfurique = $60\text{ }^\circ\text{C}$)	62
35	Variation du taux de P_2O_5 total en fonction du temps d'agitation (Température d'attaque sulfurique = $40\text{ }^\circ\text{C}$)	63
36	Variation du taux de P_2O_5 Total en fonction du temps d'attaque (Température d'attaque sulfurique = $60\text{ }^\circ\text{C}$)	63

Liste des tableaux

Tab.	Titre	Page
1	Données de solubilité pour des échantillons choisis de phosphate naturel	20
2	Variation du taux de décomposition en fonction de la composition du phosphate à 56°C	26
3	P soluble dans le citrate du phosphate naturel de Caroline du Nord selon la dimension des particules	27
4	Composition chimique du phosphate de Bled Elhadba	47
5	Composition chimique du phosphate de phosphate de Djmidjma	48
6	Composition chimique du phosphate de Kef Essanoune	48
7	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 40 °C)	49
8	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 60 °C)	49
9	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 40 °C)	49
10	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 60 °C)	49
11	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 40 °C)	50
12	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 60 °C)	50
13	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 40 °C)	50
14	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 60 °C)	50
15	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 40 °C)	50
16	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 60 °C)	51
17	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 40 °C)	51

18	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 60$ °C)	51
19	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 40$ °C)	51
20	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 60$ °C)	51
21	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 40$ °C)	52
22	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 60$ °C)	52
23	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 40$ °C)	52
24	Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 60$ °C)	52

Introduction

INTRODUCTION

Le phosphore (P) est un élément nutritif essentiel pour les plantes et les animaux. Lorsque le sol est abondamment pourvu en éléments nutritifs, les plantes poussent bien et donnent des rendements élevés. Au contraire quand le sol est pauvre en l'un seulement des éléments indispensables aux plantes, la croissance de celles-ci est limitée et leurs rendements réduits. Si nous voulons obtenir de bons rendements, nous devons fournir aux cultures les éléments dont le sol n'est pas suffisamment pourvu. Les engrais permettent souvent de doubler et même de tripler les rendements. Pour qu'il devienne assimilable par les plantes, le phosphore doit être disponible dans le sol sous une forme soluble.

Le phosphate naturel (PN) est la matière première de la production des engrais phosphatés. Ces engrais sont obtenus par l'attaque des phosphates par les acides. Le composé phosphaté dans les PN est une forme d'apatite. Selon l'origine du gisement du phosphate naturel et l'ère géologique, les apatites peuvent avoir des propriétés physiques et des caractéristiques chimiques et cristallographiques très différentes. Les facteurs qui influencent l'efficacité agronomique des PN sont :

- La réactivité du PN,
- les caractéristiques du sol,
- les conditions climatiques,
- l'espèce cultivée et les techniques de gestion.

Les minerais comportant du phosphate montrent une structure complexe résultant de leur origine géologique et des processus de lessivage. Leur composition minéralogique et chimique est extrêmement variable. Par conséquent, la conversion du P_2O_5 en phosphore soluble varie d'un phosphate à un autre.

C'est dans cette optique que nous avons entamé ce présent travail de mémoire de Magister et qui est consacré à l'étude des réactions de 3 différents phosphates avec l'acide sulfurique. Le produit résultant de l'attaque des PN par H_2SO_4 constitue un engrais phosphaté soluble dit superphosphate simple (SSP).

Nos expériences consistent en la détermination des paramètres suivants :

- Les meilleures conditions d'attaque sulfurique,

- L'influence du temps de séjour sur le mûrissement du SSP
- Le phosphate le plus adapté à la production du SSP.

Ce présent travail est divisé en trois parties. La première partie est consacrée à l'étude bibliographique sur les phosphates naturels et plus particulièrement les phosphates de Djebel Onk. La seconde partie concerne l'étude de l'engrais SSP et la cinétique de la réaction phosphate naturel- acide sulfurique. Enfin, la troisième partie est une étude expérimentale des 3 phosphates issus des gisements de Bled Elhadba, de Djmidjma et de Kef Essnoute.

Dans cette dernière partie, nous déterminons tout d'abord la composition de chaque phosphate, ensuite on fait réagir le phosphate avec H_2SO_4 concentré à deux températures : 40 et 60°C pendant des intervalles de temps allant de 10 à 30 minutes. La bouillie formée (qui constitue la matière première du SSP) après attaque est laissée pour mûrissement et on y prélève des échantillons pendant des périodes allant de 1 à 16 jours. Nous déterminons ensuite les taux de P_2O_5 total et soluble eau pour chaque phosphate.

Chapitre I.

Etude bibliographique sur les phosphates naturels

I. Généralités sur les phosphates

I. 1. Le phosphore dans le système sol

Le phosphore (P) est un élément qui est largement distribué dans la nature. Il est considéré, avec l'azote (N) et le potassium (K), comme un constituant fondamental de la vie des plantes et des animaux. Le phosphore a un rôle dans une série de fonctions du métabolisme de la plante et il est l'un des éléments nutritifs essentiels nécessaires pour la croissance et le développement des végétaux. Il a des fonctions à caractère structural dans des macromolécules telles que les acides nucléiques et des fonctions de transfert d'énergie dans des voies métaboliques de biosynthèse et de dégradation. A la différence du nitrate et du sulfate, le phosphate n'est pas réduit dans les plantes mais reste sous sa forme oxydée la plus élevée [1].

Le phosphore est absorbé principalement pendant la croissance végétative et, par la suite, la majeure partie du phosphore absorbé est transférée dans les fruits et les graines pendant les étapes de reproduction. Des plantes déficientes en phosphore montrent un retard de croissance (réduction de la croissance des cellules et des feuilles, de la respiration et de la photosynthèse), et souvent une couleur vert foncé (concentration plus élevée en chlorophylle) et une coloration rougeâtre (augmentation de la production d'anthocyanes). Il a été signalé que le niveau de l'approvisionnement en phosphore pendant les étapes reproductrices règle la partition des photosynthétats entre les feuilles-sources et les organes reproducteurs, ceci étant essentiel pour les légumineuses fixatrices d'azote [1]. Des animaux et des êtres humains en bonne santé demandent également des quantités adéquates de phosphore dans leur nourriture pour que leurs processus métaboliques soient normaux [2].

Cet élément nutritif est absorbé par les plantes dans la solution du sol en tant qu'anion orthophosphate monovalent (H_2PO_4^-) et divalent (HPO_4^{2-}), chacun représentant 50 pour cent du phosphore total à un pH proche de la neutralité (pH 6 à 7). A pH 4-6, H_2PO_4^- représente environ 100 pour cent du phosphore total en solution. A pH 8, H_2PO_4^- représente 20 pour cent et HPO_4^{2-} 80 pour cent du phosphore total [3].

La physico-chimie du phosphore dans la plupart des sols minéraux est assez complexe, ceci étant dû à l'existence de séries de réactions instantanées et simultanées telles que dissolution, précipitation, rétention et oxydation/réduction. Les composés phosphatés solubles ont une réactivité très élevée, des indices de solubilité bas et une faible mobilité. La minéralisation et l'immobilisation des composés organiques phosphatés sont des processus

faisant partie du cycle du phosphore dans les sols contenant des quantités significatives de matière organique [3], [4].

Quand un engrais phosphaté hydrosoluble est appliqué au sol, il réagit rapidement avec les composants du sol. Les produits en résultant sont des composés phosphatés modérément solubles et du phosphore adsorbé sur les particules colloïdales du sol [4]. Une faible concentration en phosphore dans la solution du sol est habituellement adéquate pour la croissance normale des plantes. Par exemple, Fox et Kamprath [5] et Barber [6] ont suggéré qu'une concentration de 0,2 ppm de phosphore était adéquate pour une croissance optimale. Cependant, pour que les plantes absorbent les quantités totales de phosphore nécessaires afin de donner de bons rendements, la concentration en phosphore de la solution du sol en contact avec les racines doit être maintenue pendant tout le cycle de croissance.

En culture continue, des apports de phosphore, en particulier d'engrais hydrosolubles, doivent être effectués pour maintenir le statut phosphaté du sol pour les sols fertiles ou augmenter celui des sols ayant une faible fertilité phosphatée naturelle. Par conséquent, le sol, la culture, l'eau, les méthodes de gestion des engrais phosphatés, les conditions climatiques, etc. sont des facteurs importants à considérer quand on essaye de formuler des recommandations de fertilisation phosphatée et obtenir des réponses adéquates des rendements des cultures [2], [4].

Des engrais phosphatés solubles manufacturés tels que les superphosphates sont généralement recommandés pour corriger des insuffisances en phosphore.

I. 1. 1. Minéraux des roches phosphatées.

Le minerai de phosphate (roche concentrée en sels de phosphate) est une roche sédimentaire [7] dite exogène : elle se forme par concentration lorsque des ions phosphate précipitent dans une roche en diagenèse. Les formes biogènes, telles les guanos d'oiseaux et de chauve-souris, sont exploitées depuis des siècles. La valence du phosphore est une valence stable. On observe donc la formation de $(\text{PO}_4)^{2-}$. Les diverses formes de la roche de phosphates sont les suivantes :

- **Apatite** : $(\text{calcium, magnesium, azote})_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_y(\text{F,OH})_2$
- **Pristine** : fluorapatite
- **Francolite** : par substitution PO_4 en CO_3 .
- **Dahlite** : par substitution F en OH
- **Thuyaminite** : contient une phase d'uranium jaune

- **Vivianite** : phosphate de fer
- **Pyromorphite** : phosphate de plomb
- **Turquoise** : phosphate de cuivre et aluminium.

Des substitutions du calcium sont aussi possibles avec le potassium, le strontium, l'uranium, et le thorium. PO_4 peut se substituer par SiO_4 , AsO_4 , VO_4 . L'uranium contenu en substitution peut être utilisé pour une datation absolue aux isotopes radioactifs. La solubilité des phosphates augmente avec la présence de carbonates. La présence de magnésium empêche la croissance de l'apatite. Les gisements de phosphate naturel (PN) sont répartis géographiquement et géologiquement dans le monde entier, et les très grandes ressources existantes sont capables de satisfaire à la demande calculée pour un avenir prévisible. Les évaluations considèrent généralement un total de 200 à 300 milliards de tonnes de phosphate naturel de toutes les catégories. Une grande partie de ces quantités totales estimées inclut des dépôts composés de phosphate naturel riches en carbonates, dont l'exploitation commerciale dépend soit du développement de nouvelles technologies d'enrichissement soit de changements dans les conditions économiques [8], [9].

Les gisements les plus importants se trouvent en Amérique du Nord, sur Navassa au Maroc, en Tunisie, au Togo, en Israël, en Jordanie, en Chine et sur certaines îles d'Océanie : Nauru, Banaba et Makatea. Environ 80 pour cent de la production mondiale de phosphate naturel proviennent des dépôts d'origine sédimentaire marine, 17 pour cent sont dérivés des roches magmatiques et de leurs produits de lessivage, et le reste vient de dépôts sédimentaires résiduels et de guano.

I. 1. 2. Les apatites

Le terme apatite désigne une famille de composés de formule chimique $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où Me est un cation divalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ...), XO_4 un oxyanion (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ...) et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , OH^- ...). L'apatite de référence est la fluorapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ dans laquelle le fluor peut être remplacé par l'ion chlorure ou l'ion hydroxyle pour donner respectivement la chloroapatite et l'hydroxyapatite.

L'apatite est le phosphate le plus abondant sur terre, c'est également le constituant principal des dents et des os.

Les minéraux apatitiques se forment facilement dans la nature et sont stables dans un large éventail d'environnements géologiques, et ce pour de très longues périodes. Les apatites les plus souvent rencontrées dans les milieux naturels sont phosphocalciques car les

phosphates de calcium évoluent spontanément vers leur forme la plus stable, l'apatite. Les apatites des roches ignées et métamorphiques c'est-à-dire ayant subi des transformations à haute température et pression (de l'ordre de 600°C, 120 MPa) sont bien cristallisées. Dans cet environnement, on observe essentiellement des apatites de composition proche de celle de la fluorapatite et une très faible proportion d'hydroxyapatite. En revanche les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et significativement substituées en carbonates. Les apatites sédimentaires sont formées de phosphates provenant des apatites authigènes ou de nature biogène c'est-à-dire issues de la dégradation de la matière organique (os, arrêtes...).

Les phosphates naturels sédimentaires sont composés principalement d'apatites. Ces apatites montrent une substitution isomorphe étendue dans le réseau cristallin. Ainsi, elles présentent une grande variation dans leur composition chimique et montrent en conséquence un large éventail de propriétés. Dans les dépôts sédimentaires, les principaux minéraux phosphatés sont des francolites (fluorapatites microcristallines carbonatées), qui sont en association avec une grande variété de minéraux accessoires et d'impuretés [10].

La teneur en phosphate du PN (ou grade) est par convention exprimée en pentoxyde de phosphore (P_2O_5). Dans certains gisements commerciaux de qualité inférieure, cette teneur peut n'être que de 4 pour cent. Dans l'industrie des phosphates, la teneur en phosphate du PN est habituellement exprimée en tant que phosphate tricalcique et traditionnellement désignée sous le nom de BPL (Bone Phosphate Lime = phosphate de chaux des os : $P_2O_5 \times 2,1853 = BPL$). Ce terme rappelle l'époque où les os étaient la source principale de phosphate dans l'industrie des engrais. Les fabricants d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés demandent normalement une teneur minimum de 28 pour cent de P_2O_5 , et la plupart des catégories de PN commercialisées contiennent plus de 30 pour cent de P_2O_5 (65 pour cent de BPL). Pour répondre à cette exigence, la plupart des minerais de phosphate subissent un enrichissement par lavage et tamisage, décarbonatation, séparation magnétique et flottation [11], [12].

I. 2. Les phosphates de Djebel Onk

I. 2. 1. Historique du gisement de Djebel Onk

Le Complexe de phosphate du Djebel Onk est situé au sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la ville de Tébessa et à 20 km de la frontière tunisienne. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Les réserves en phosphate reconnues du bassin phosphaté de Djebel-Onk s'élèvent à plus de 2

milliards de tonnes. Nous présentons brièvement ci-dessous l'historique de l'exploitation du gisement de phosphate :

- 1894 : Exploitation du gisement du Kouif situé au Nord de la wilaya de Tébessa par la compagnie de phosphate de Constantine, CPC (Alors principal producteur de phosphate en Algérie) ;
- 1930 Amodiation du gisement du Djebel-Onk à la CPC ;
- 1930 Création de la Société du Djebel-Onk ;
- 1936 Découverte de phosphate aux affleurements de Djebel Onk dans la région de Bir El-Ater, Tébessa ;
- 1955 Début de la réalisation du raccordement de chemin de fer de Tébessa – Djebel-Onk ;
- 1961 Installation de la Société du Djebel-Onk ;
- 1965 Mise en activité de la carrière de phosphate de Djmidjma ;
- 1973 Absorption de la Société du Djebel-Onk par la SONAREM ;
- 1983 Restructuration de la SONAREM et transfert de l'ensemble de ses activités de fer et de phosphate à FERPHOS ;
- 2003 Ouverture d'une nouvelle mine (Kaf Essnoue).
- FERPHOS group achève l'année 2006, avec une production de plus de un million cinq cent mille (1 500 000) tonnes de phosphate. Ce record de production et d'exploration n'a jamais été égalé dans l'histoire du phosphate en Algérie.

I. 2. 2. Caractéristiques des phosphates de Djebel Onk

Le minerai du Djebel-Onk est un phosphate en grain, sableux (pseudoolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires), dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites (gains < à 2 mm), plus rarement à celle des rudites (proportions des grains > à 2 mm). Le minerai tout venant titre généralement de 25 à 28 % P₂O₅ ; il est très carbonaté et présente un rapport CaO / P₂O₅ = 1,75 à 1,90. Le phosphate de Djebel-Onk est généralement peu siliceux et peu ferrailleux.

I. 2. 3. Etudes menées sur les phosphates de Djebel Onk

L'étude bibliographique que nous avons menée sur la dissolution des phosphates de Djebel Onk nous a montré que malgré l'importance économique et agricole de ces phosphates, le nombre de recherches les concernant reste très limité. Néanmoins, nous pouvons citer quelques travaux effectués sur les phosphates de Djebel Onk à savoir :

- L'attaque des phosphates par l'acide nitrique [13],
- Les tests de solubilité effectués par Chien [14] en vue de l'application direct des phosphates comme engrais,
- Les essais effectués par Rahmoune et al [15] sur le phosphate naturel commercial de Djebel Onk (DO₂₀).

Sans oublier les travaux récents de A. Mizane et A. Louhi concernant la comparaison de l'attaque nitrique et sulfurique des phosphates [16] et l'effet de la calcination des phosphates sur leur dissolution par l'acide sulfurique [17] .

I. 3. Utilisation des phosphates

Les apatites sont utilisées dans l'industrie des pierres fines en bijouterie en raison des couleurs très variées qu'elles peuvent présenter (vert, jaune, bleu, marron, blanc ou incolore). Des apatites «médicales» qui entrent dans la composition des matériaux pour implants de tissus osseux sont également développées. Enfin, une nouvelle technologie émerge : la remédiation par l'apatite des métaux lourds contenus dans les sols pollués. Une entreprise américaine (UFA VENTURE) propose déjà de l'apatite pour stabiliser des métaux lourds. Cette technique permet, soit de fixer les métaux sur l'apatite par sorption, soit de former de nouvelles phases stables par incorporation dans le réseau, empêchant ainsi le transfert des métaux vers des nappes phréatiques ou des chaînes alimentaires.

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que la nature des apatites, en particulier leur origine et leur mode de formation (précipitée, naturelle, synthétique) confèrent des propriétés radicalement différentes au matériau. Ainsi les apatites étudiées pour leur intérêt thérapeutique, les apatites biologiques, possèdent des caractéristiques et des propriétés différentes des apatites dites naturelles.

Presque 90% du phosphate naturel est employé principalement pour la production de l'acide phosphorique par voie humide pour les applications d'engrais. Le reste sert à la fabrication des suppléments d'alimentation des animaux, pour l'application directe sur le sol et pour la production élémentaire de phosphore [18].

Les phosphates entrent dans la composition du dentifrice où ils servent d'agent polisseur (sous forme de dihydrogénophosphate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) et comme apporteur de fluor $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. On emploie également les substances tampon de phosphate de sodium et de potassium dans la composition des certains aliments comme additif stabilisant (E 339, E 340).

Les phosphates sont davantage employés dans divers produits alimentaires [19],[20]: les phosphates ont fait partie de l'industrie de cuisson de pain et de gâteaux pour plus de 100 ans. La réaction entre les sels de phosphate acide et le bicarbonate de sodium libère le gaz carbonique pour donner une légère composition poreuse dans des articles cuits au four. Le lait évaporé peut être altéré par la formation d'un gel après la concentration lorsque le pH et l'équilibre calcium phosphore ne sont pas réglés. L'addition de 0.1% de phosphate disodique avant la concentration permet d'éviter ce problème. La gélification est également un inconvénient majeur dans la préparation de laits concentrés riches en solides. L'addition d'hexamétophosphate de sodium a permis de prolonger quelque peu la durée de conservation de ces produits.

Dans les boissons gazeuses, le pH est toujours maintenu à une faible valeur par l'addition d'une certaine quantité d'acide. L'acide phosphorique est l'acidulant le plus fréquemment employé dans les colas qui sont fortement acidulés. On peut également utiliser de l'acide phosphorique dans les boissons à saveur fruité. Les produits en poudre sont fréquemment acidulés à l'aide de sels de phosphate acide. Dans les nouvelles boissons isotoniques, rapidement assimilables par l'organisme, destinées à éteindre rapidement la soif et à redonner de l'énergie aux athlètes, on utilise des mélanges de phosphates de sodium et de potassium pour maintenir le pH et la concentration ionique à leur valeur critique.

I. 4. Préparation des phosphates au niveau du complexe minier de Djebel Onk

I. 4. 1 Situation géographique

La région du Djebel Onk est située en Nord-est du Sahara Algérien précisément, à l'est de monts de Nemamcha appartenant à l'Atlas saharien et à une vingtaine de kilomètres de la frontière Algéro-Tunisienne (Figure 1). La région appartient à la wilaya de Tébessa dont elle est éloignée d'environ 100 km. Llocalité la plus importante est la ville de Bir El Ater .

Djebel Onk est un massif montagneux calcaire qui culmine à 1338 m et dont le flanc Nord descend en pente douce tandis que le flanc Sud plonge rapidement sous les dépôts du miocène et du quaternaire. Au Sud se localisent les gisements de Djemi Djema et Kef Es Sennoun. Ce dernier est situé à environ 02 Km à l'Ouest du gisement de Djemi Djema. Plus au Sud se trouvent le gisement de Bled El Hadba et plus loin encore le gisement de Bettita. Du Nord vers le Sud, les gisements sont traversés par un réseau enchevêtré d'Oueds comblés par des alluvions torrentiels du quaternaire tel que : Oued el Abiod et oued El Bir. Tarfaya représente les affleurements de la couche productive au niveau du flanc sud de Djebel Onk.

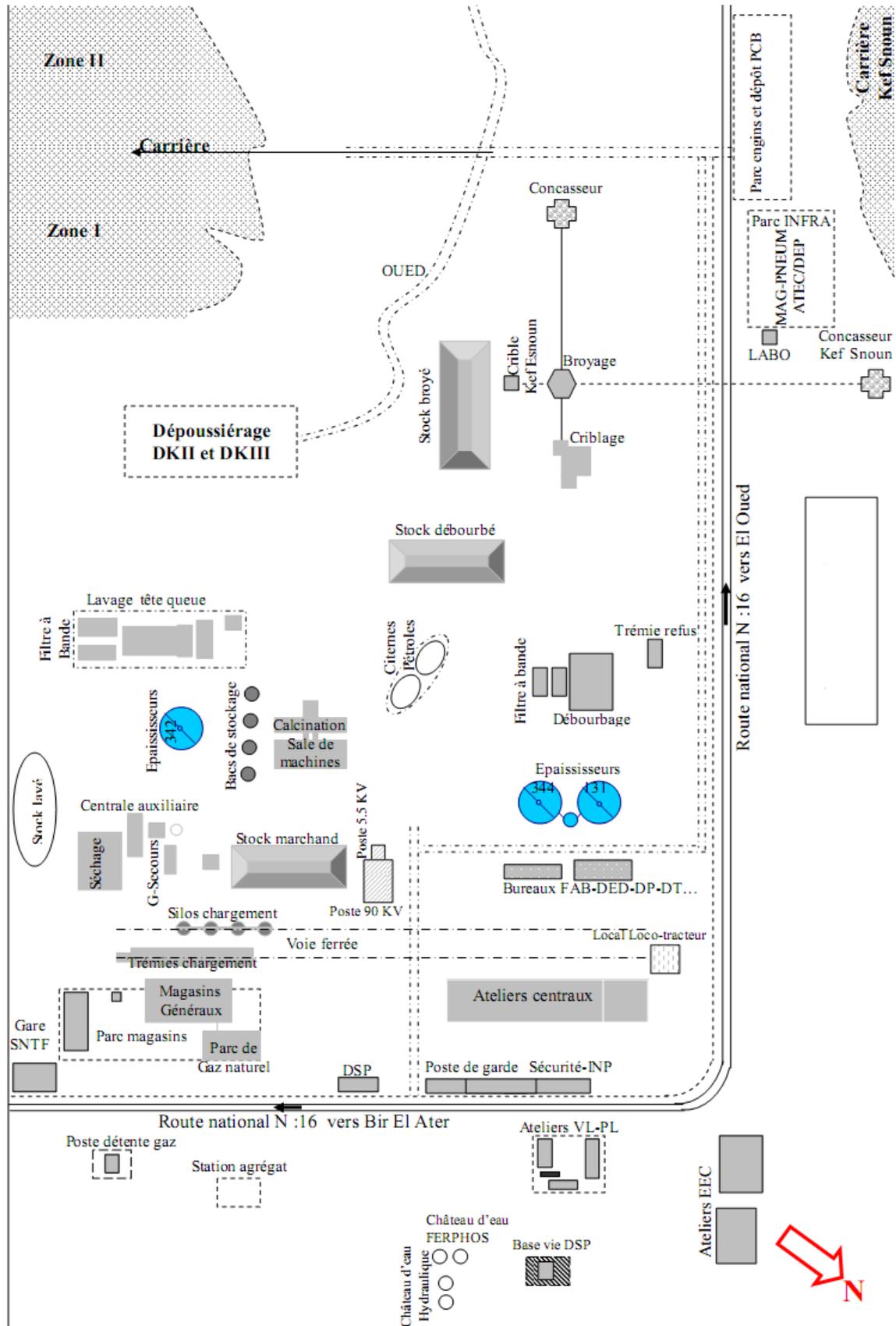


Fig. 2. Schéma procédé complexe de djebel Onk

I. 4. 3. 1. Préparation du phosphate dépoussiéré (63% - 65%) BPL

Le premier traitement est la préparation mécanique. Cette préparation passe par les étapes suivantes :

- Concassage.
- Criblage (15 mm).
- Broyage.
- Criblage (2 mm).

Le dernier traitement, c'est le dépoussiérage en utilisant un système appelé (TSV : Turbo Sélection Ventilation).

I. 4. 3. 2. Préparation du phosphate débourbé (66% - 68%) BPL

Dans cette préparation le phosphate passe par les traitements suivants :

- Concassage.
- Criblage (15 mm).
- Broyage.
- Criblage (2 mm).
- Débourage : élimination des argiles et des sels (réaction exogène).
- Filtration (par un filtre à bande).
- Séchage (réduction de l'humidité de 13% à 3% environ).
- Dépoussiérage (système TSV).

I. 4. 3. 3. Préparation du phosphate calciné (69% - 72%) BPL

Dans cette préparation, le phosphate naturel subit les traitements suivants :

- Concassage.
- Criblage (15 mm).
- Broyage.
- Criblage (2 mm).
- Débourage (réaction exogène).
- Filtration
- Calcination : en exposant le phosphate à une température de 800 C° (réaction endogène).
- Lavage (filtre à bande).
- Séchage (réduction de l'humidité).

Remarque : En exposant le phosphate à une température de 900 C°, on obtient le phosphate super calciné (73% - 77%) BPL.

I. 5. Dissolution des phosphates naturels dans les acides

Les réactions non-catalytiques hétérogènes jouent un rôle important dans l'industrie chimique. Ce genre de réaction se trouve dans divers domaines tels que la lixiviation ou la précipitation de minéral. Selon Szekely al [21], le processus global de réaction entre un solide et un liquide peut comporter la combinaison des résistances spécifiques représentées par les étapes suivantes :

- 1) diffusion des réactifs : transfert de masse des réactifs à partir de la partie de la solution à la surface externe de la particule solide;
- 2) diffusion des réactifs par les pores de la matrice solide;
- 3) adsorption des réactifs sur la surface de la matrice solide;
- 4) réaction chimique sur la surface de la matrice solide;
- 5) désorption des produits de la surface de la matrice solide;
- 6) diffusion des produits par les pores de la matrice solide;
- 7) diffusion des produits : transfert de masse des produits à partir de la surface externe du solide à la partie de la solution.

La dissolution des phosphates naturels (apatites) dans les solutions acides est considérée comme une réaction non-catalytique hétérogène qui se déroule essentiellement à la surface de la particule solide [22].

I. 5. 1. Dissolution des phosphates naturels dans les acides minéraux

Pendant les deux dernières décennies, la dissolution des apatites synthétiques ou naturelles a été intensivement étudiée [23],[24]. Ce qui montre l'importance de l'étude de la dissolution des phosphates par les acides. Il est bien connu que les phosphates naturels ne peuvent pas être utilisés directement comme engrais à cause de leur insolubilité.

Afin de les rendre assimilables par les plantes, les phosphates sont solubilisés par les acides minéraux. Ces acides qui sont employés dans la production industrielle des engrais complexes, sont principalement l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique.

La réaction du phosphate avec ces acides dépend de plusieurs facteurs [25]. Parmi eux, nous pouvons mentionner :

- la composition chimique et minéralogique du phosphate naturel,
- sa distribution granulométrique,

- sa surface spécifique,
- la température de la réaction,
- l'acidité de la phase liquide,
- le rapport d'acide-roche,
- la vitesse d'agitation pendant la réaction,
- le temps d'acidulation, et les produits formés pendant l'attaque.

Plusieurs auteurs ont étudié la solubilité de différents phosphates dans différents acides. C'est ainsi que Bouykin et al. [26] ont étudié la cinétique de la dissolution du phosphate naturel par l'acide nitrique. Ce procédé permet d'éviter la formation du phosphogypse, mais il ne donne pas la possibilité de fabriquer de l'acide phosphorique. Ben Brahim et al. [27] ont de leur part étudié la décomposition du phosphate naturel par l'acide phosphorique. Lors de cette étude, la vitesse de la dissolution partielle du phosphate tunisien par l'acide phosphorique dilué a été déterminée. Les études bibliographiques que nous avons menées montrent que pendant les deux dernières décennies, la dissolution des apatites synthétiques ou naturelles a été intensivement étudiée.

Cependant, la décomposition du phosphate naturel par l'acide sulfurique reste le procédé le plus utilisé [28]. En effet, plus de 90% de l'acide phosphorique produit dans le monde est fabriqué par digestion du phosphate naturel par l'acide sulfurique [29]. Les roches d'apatite, sont décomposées par l'acide sulfurique au niveau des unités de fabrication d'engrais phosphatés [22], suivant la réaction (1) :



La concentration de l'acide phosphorique obtenu par cette réaction (1) dépend de la granulométrie du phosphate, de la vitesse d'agitation dans le réacteur, du temps de séjour du mélange phosphate-acide, ainsi que du mode de filtration. La composition initiale du phosphate naturel reste le facteur déterminant de la qualité de l'acide phosphorique. En effet, différentes études [30], [31], [32], [25] ont montré que la composition chimique du phosphate influe considérablement sur sa décomposition.

I. 5. 2. Attaque des phosphates par H₂SO₄

L'attaque des phosphates naturels (apatites) par l'acide sulfurique concentré donne de l'acide phosphorique et du phosphogypse comme sous-produit selon la réaction suivante :



On obtient 2 phases principales : liquide (solution de H_3PO_4) et solide (sulfate de calcium). Il existe deux procédés par voie humide de fabrication de l'acide phosphorique : le dihydrate et l'hémi hydrate qui se distinguent par l'état d'hydratation de CaSO_4 [33]. Le dihydrate est le procédé le plus courant, les plus connus mondialement sont les procédés Rhône-Poulenc et Prayon (figure 1). Il donne de l'acide à 30 % de P_2O_5 qui est ensuite concentré par évaporation. L'hémi hydrate donne directement de l'acide à 40 % de P_2O_5 , mais, il est délicat à maîtriser. Dans ce procédé, l'acide fluorhydrique réagit, en partie, avec la silice présente dans le minerai pour donner de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6), le reste est fixé pour éviter la pollution : il est utilisé pour produire des fluosilicates et des fluorures. Chaque semaine, les unités de production doivent être arrêtées pendant environ 16 h pour éliminer, par lavage à l'eau, les fluosilicates déposés dans les installations. Les capacités des unités de production sont de 600 à 1000 t P_2O_5 /jour.

L'élimination du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, appelé dans ce cas phosphogypse) est effectuée par filtration (exemple : filtre Ugeco de Rhône-Poulenc). La quantité de phosphogypse formé est très importante : 5 t pour 3 t de phosphates naturels donnant 1 t de P_2O_5 . Pour produire une tonne de P_2O_5 produit sous forme d'acide à 54 % de P_2O_5 , on consomme :

- 3,4 tonnes de phosphate (à 33 % de P_2O_5),
- 2,9 tonnes de H_2SO_4 à 100%,
- 2 à 3 tonnes de vapeur,
- 200 à 300 kWh d'électricité.

I. 5. 3. Attaque des phosphates par HNO_3

Les phosphates naturels sont dissout par l'acide nitrique pour fabriquer des engrais NP ou NPK appelés nitrophosphates. Les nitrophosphates sont des engrais qui contiennent comme éléments nutritifs l'azote et le phosphore. On les obtient en acidulant du phosphate au moyen d'acide nitrique ; la boue obtenue contient un mélange complexe de nitrates et de phosphates [33].

La réaction d'acidulation entre le phosphate naturel et l'acide nitrique peut s'exprimer par la formule (2) suivante :



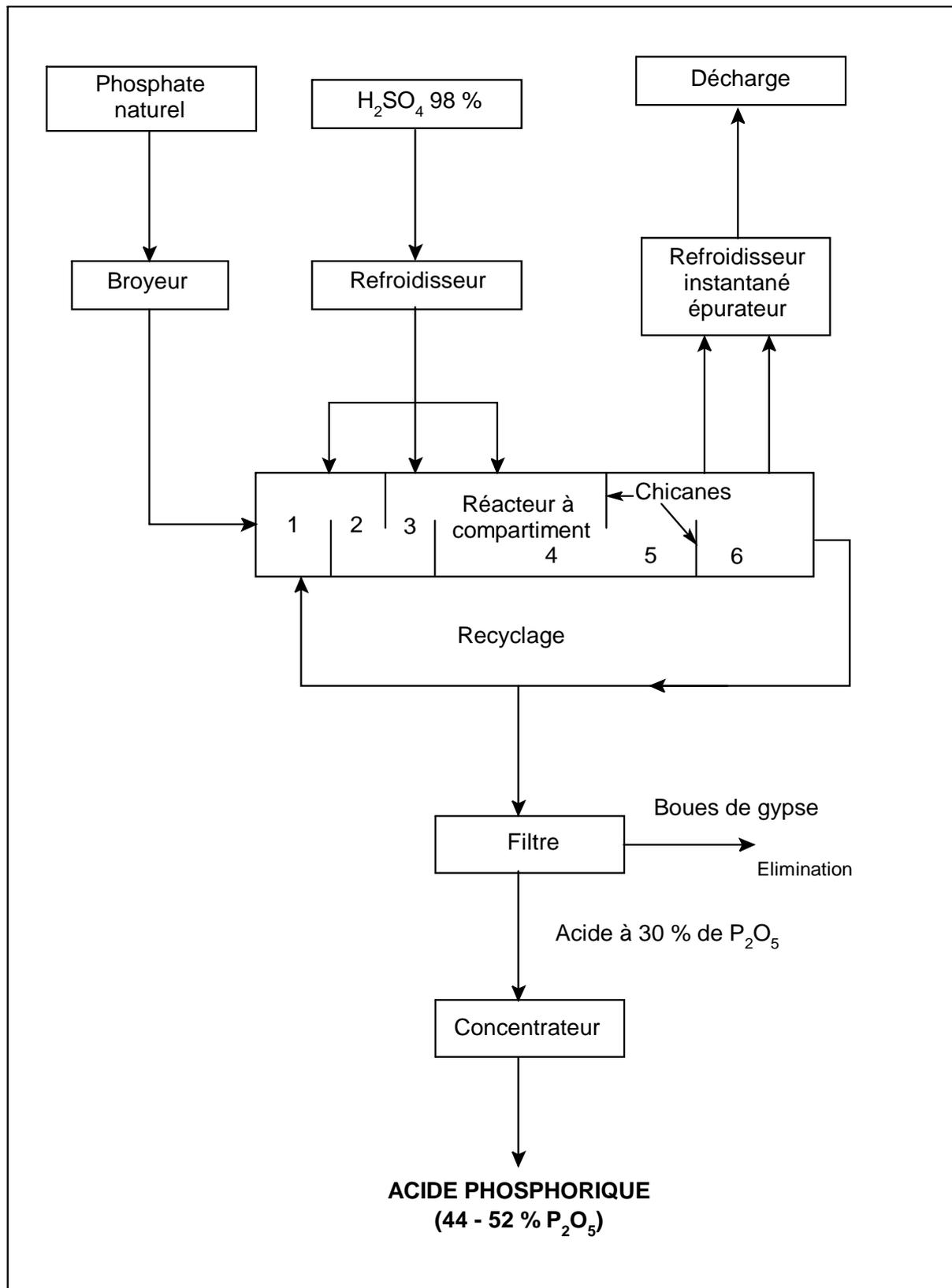


Fig. 3. Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Prayon

Le phosphate que contient le produit est sous la forme de phosphate monocalcique soluble dans l'eau. Le nitrate de calcium rend toutefois instable le phosphate monocalcique et le produit est hygroscopique. On a mis au point divers procédés pour éliminer le nitrate de calcium, à savoir :

- Enlèvement par cristallisation suivi de centrifugation ou de filtration (comme par exemple dans le procédé ODDA) ;
- Conversion en sulfate de calcium au moyen de sulfate d'ammonium ou d'acide sulfurique (procédé sulfonitrique) ;
- Conversion en phosphate monocalcique au moyen d'acide phosphorique (procédé phosphonitrique) ;
- Conversion en carbonate de calcium au moyen d'acide carbonique (procédé carbonitrique).

Dans tous ces procédés on reconstitue l'azote en ajoutant de l'ammoniac en tel ou tel point. On peut aussi ajouter de la potasse pour obtenir diverses variétés d'engrais. L'attaque nitrique des phosphates permet d'obtenir directement, soit des composés binaires NP, soit des engrais ternaires NPK, ce qui exclut la possibilité de produire du TSP ou de l'acide phosphorique, mais nécessite par contre, l'apport de l'élément N (via l'ammoniac et l'acide nitrique) et de l'élément K (via KCl ou K_2SO_4).

La voie nitrique peut dans certains cas, offrir un triple avantage d'ordre économique et social :

- diminution voire suppression de la consommation de soufre,
- production des engrais composés directement utilisables où les fertilisants ne sont plus simplement mélangés grossièrement, mais intimement mêlés à l'échelle moléculaire,
- valorisation du gaz naturel (pour la fabrication de l'ammoniac).

Techniquement, une des caractéristiques importantes des engrais nitrophosphatés est le type de solubilité de leurs composés phosphatés. La solubilité dans l'eau des composés phosphatés est directement liée à leur nature, certains composés phosphatés de calcium, à savoir : les phosphates bi et tricalciques ($CaHPO_4$ et $Ca_3(PO_4)_2$) sont considérés insolubles dans l'eau, alors que le phosphate monocalcique (CaH_2PO_4)₂ est soluble dans l'eau.

Il existe deux voies essentielles pour l'élimination du calcium :

- sous forme de sulfate de calcium régénérable ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), c'est la voie dite par précipitation,

- sous forme de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, c'est la voie dite par cristallisation

I. 5. 4. Dissolution des phosphates naturels dans les acides organiques

Pour mesurer la solubilité (ou la réactivité) des phosphates naturels (apatites) dans le sol, c'est-à-dire pour une application directe du phosphate naturel comme engrais, on emploie généralement le citrate d'ammonium neutre (CAN), l'acide citrique à 2 pour cent (AC), et l'acide formique à 2 pour cent (AF). Les méthodes employées pour mesurer la solubilité du phosphate naturel proviennent des procédures employées pour analyser les engrais phosphatés conventionnels solubles dans l'eau et le citrate. A moins d'observer strictement les étapes de la procédure standard, les données de solubilité obtenues par différents expérimentateurs employant les mêmes méthodes sur les mêmes phosphates naturels peuvent montrer des divergences considérables [34].

La solubilité dans le CAN des francolites ayant une quantité connue maximum de substitution de CO_3 ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,67$) est d'environ 7 pour cent du P_2O_5 (figure 4). Cette valeur diminue avec la diminution de la substitution carbonatée jusqu'à environ 1-2 pour cent P_2O_5 pour les francolites sédimentaires ayant une substitution carbonatée très faible ($\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,33$). Les PN contenant de l'apatite carbonatée avec une faible teneur en fluor et une substitution OH peuvent avoir des solubilités dans divers milieux d'extraction aussi élevées que les francolites les plus fortement substituées (figure 5). Les solubilités dans le CAN des apatites magmatiques sont généralement d'environ 1 à 2 pour cent du P_2O_5 ou à peu près comme les francolites sédimentaires avec une faible substitution carbonatée.

Le tableau 1. montre des données de solubilité dans CAN, AC 2 % et AF 2 % pour quelques PN choisis (par ordre décroissant de substitution CO_3). Les deux PN qui montrent probablement les solubilités les plus uniformément élevées dans le CAN sont ceux de Caroline du Nord (Etats-Unis) et de Gafsa (Tunisie). Les PN de Floride centrale (Etats-Unis) et du Tennessee (Etats-Unis) ont moins de substitution carbonatée et de plus faibles solubilités. Le PN d'Araxa (Brésil), dérivé d'un PN igné, avec pratiquement aucune substitution carbonatée, a les plus faibles solubilités de cet ensemble d'échantillons.

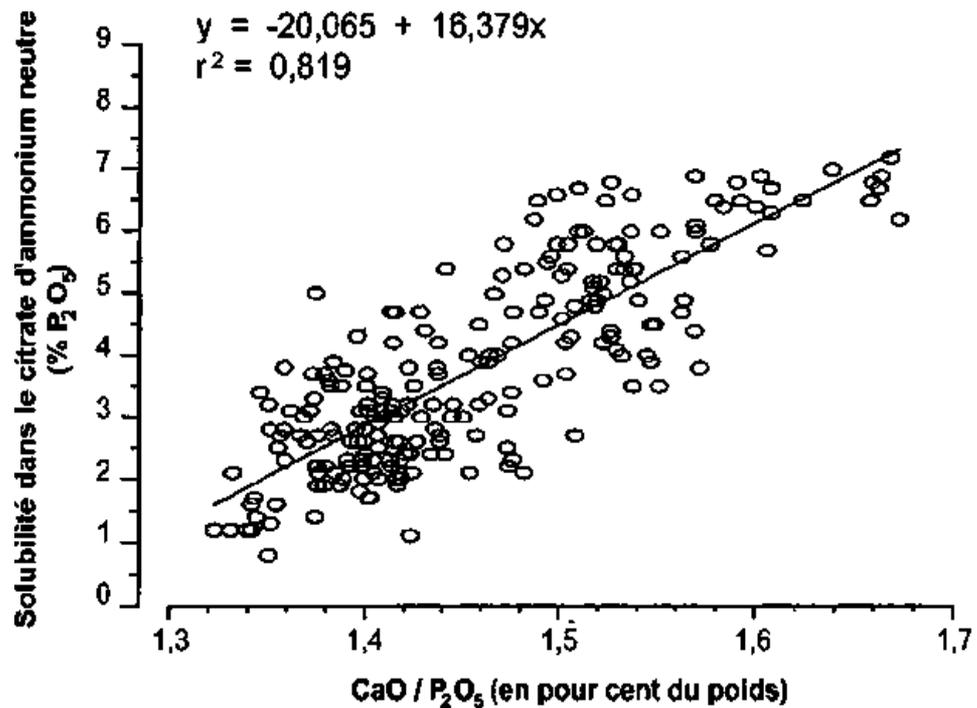


Fig. 4. Relation entre le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en poids et le P_2O_5 soluble dans le CAN, pour des francolites en excès de fluor [35].

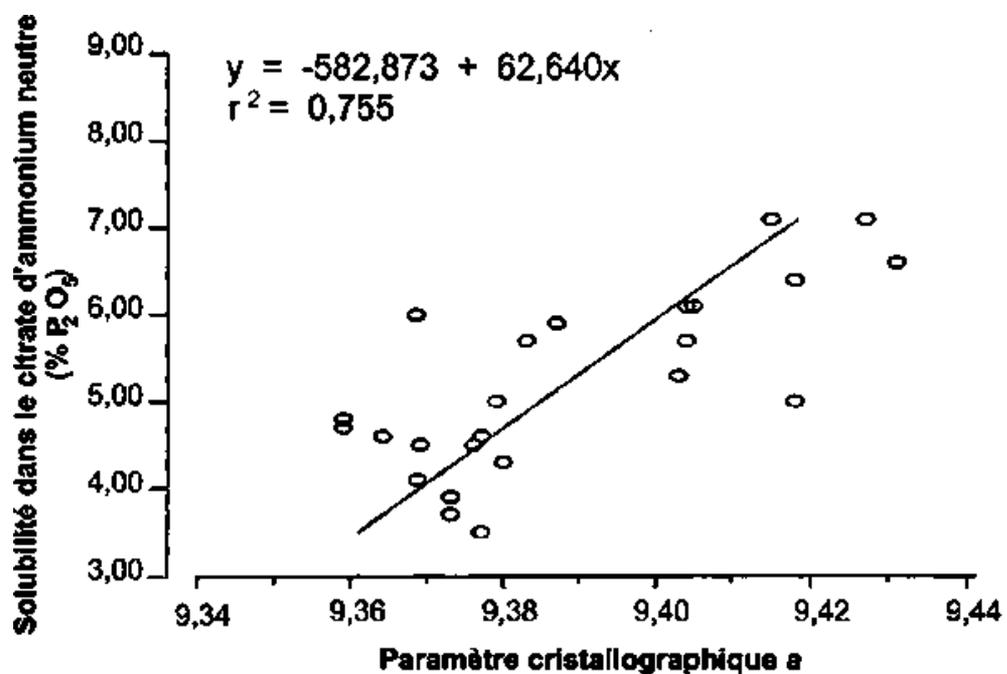


Fig. 5. Valeur du paramètre cristallographique a par rapport à la solubilité dans le CAN des hydroxyapatites, fluoroapatites et apatites carbonatées [35].

Les gammes mesurées (maximum et minimum) des solubilités dans le CAN des PN de divers pays montrent une grande variabilité (figure 6). Les impuretés telles que la calcite, la dolomie et le gypse peuvent causer des interférences dans les mesures de solubilité [36]. Il peut être nécessaire d'éliminer les carbonates qui interfèrent avec les mesures de solubilité. Il est possible d'éliminer les carbonates en utilisant la solution de Silverman (solution de citrate triammonique, pH 8,1) [37]. Les valeurs de P_2O_5 soluble dans le CAN peuvent augmenter sensiblement après extraction des carbonates. Toutes les données présentées dans ce paragraphe ont été obtenues en utilisant des échantillons décarbonatés ou des échantillons ne contenant aucun carbonate détectable.

Tab. 1. Données de solubilité pour des échantillons choisis de phosphate naturel

Echantillon	Type	P_2O_5 total	Subst* CO_3 de l'apatite	Solubilité ** (% de P_2O_5)			
				Citrate d'ammonium neutre		acide citrique 2%	acide formique 2%
				1 ^{ère} extraction	2 ^{ème} extraction		
				(% du poids)			
Caroline du Nord (Etats- Unis)	Sédimentaire	29,8	6,4	7,1	6,6	15,8	25,7
Gafsa (Tunisie)	Sédimentaire	29,2	5,8	6,6	6,8	11,9	18,6
Floride centrale (Etats-Unis)	Sédimentaire	32,5	3,2	3,0	3,2	8,5	8,2
Tennessee (Etats-Unis)	Sédimentaire	30,0	1,6	2,5	2,7	8,7	6,9
Araxa (Brésil)	Igné	37,1	0	1,7	1,7	3,5	3,9

* Basé sur les modèles statistiques développés à l'IFDC.

** Tous les échantillons sont broyés à 200 mesh Tyler (75 μ m) dans des conditions semblables.

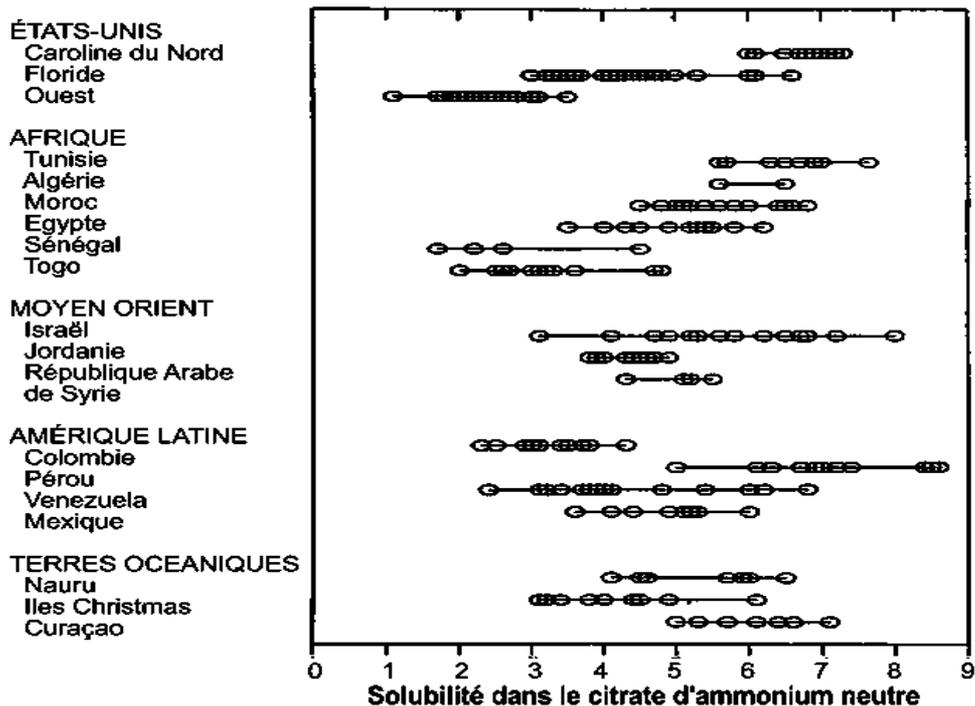


Fig. 6. Solubilités dans le CAN des PN sédimentaires de divers pays

I. 5. 5. Solubilisation des phosphates inorganiques

La dissolution des phosphates inorganiques est étroitement liée à l'activité des microorganismes du sol [38]. En effet, on trouve dans les sols un nombre important de microorganismes du sol, incluant des bactéries, des champignons et des algues [39], [40], [41]. Bien que ces microorganismes soient généralement liés à la surface des particules de sol, c'est surtout au niveau de la rhizosphère que leur activité est la plus élevée [42], [43]. Les champignons solubilisent plus efficacement les phosphates que les bactéries, en plus, une grande partie des champignons conservent cette propriété tandis que la majorité des bactéries la perdent après plusieurs repiquages successifs [44].

La solubilisation des phosphates est liée à une baisse du pH du milieu [45] car certaines souches bactériennes chimioautotrophes tirent leur énergie de croissance de l'oxydation de certains éléments chimiques avec production d'acides [46]. Les acides ainsi produits vont faire baisser le pH du milieu et ainsi dissoudre les phosphates naturels, réalisant en quelque sorte une fabrication biologique du superphosphate [47].

Le phénomène de dissolution des phosphates dans le sol est assez complexe. En effet, les microorganismes et les bactéries présents dans le sol agissent différemment. Par exemple, le pouvoir chélateur d'un acide organique donné par rapport à un métal donné

contenu dans le phosphate, varie avec le pH. Cline et al. ont montré que l'acide citrique chélate préférentiellement le fer à pH 6,0 alors qu'à un pH au-dessus de 6,0, apparaît une compétition entre le calcium et le fer [48]. De même, l'acidification artificielle du milieu de culture par ajout d'acide minéral industriel, a provoqué une dissolution inférieure à celle obtenue en utilisant les microorganismes, ce qui suggère que les acides organiques sont plus efficaces dans la dissolution des phosphates inorganiques que les acides minéraux et permettent par conséquent une meilleure nutrition phosphatée des plantes à partir des phosphates inorganiques. Les acides organiques produits au niveau de la rhizosphère, le sont essentiellement par les microorganismes rhizosphériques et les racines de certaines plantes. Ainsi, tous les facteurs agissant sur les microorganismes rhizosphériques occasionnent des variations de la solubilisation des phosphates :

I. 5. 6. Facteurs liés à composition du phosphate

Chien [49] a montré que la solubilité du phosphate naturel dépend en grande partie de la composition chimique et minéralogique de la roche considérée. Ses travaux sur différents roches phosphatées ont montré que la solubilité des roches phosphatées croît avec l'augmentation des structures de substitutions du carbonate pour le phosphore dans la structure de la roche phosphatée.

I. 5. 6. a. Facteurs Physiques

La structure et la du sol agissent sur l'activité microbienne soit directement, soit indirectement. Ainsi, dans un sol sableux suffisamment humide, nous avons une propagation rapide de l'activité microbienne. Tandis que dans un sol argileux, l'argile forme avec les substances organiques des complexes organo-minéraux dans lesquels ces substances deviennent moins accessibles aux microorganismes entraînant un ralentissement de l'activité microbienne dans ces sols [50]. De même, la qualité structurale du sol oriente la nature et l'intensité de la vie microbienne. En plus, l'activité microbienne est étroitement corrélée à la quantité d'eau présente dans le sol [51], [52].

Cette activité croît avec la teneur en eau, avec un maximum se situant au voisinage de 60%, les bactéries étant plus sensibles aux variations de l'humidité du sol que les champignons [50]. Eu égard à ce qui précède, nous pouvons dire que les facteurs physiques occupent une place importante dans l'intensité de développement des microorganismes du sol. Cependant, Morel [50] a montré que l'activité microbienne d'une saison donnée est principalement orientée par la combinaison humidité et température du sol.

I. 5. 6. b. Facteurs Chimiques

Un pH du sol et principalement de la rhizosphère relativement faible favorise l'activité des microorganismes dissolvant les phosphates inorganiques Hedley [45] a montré, suite à une expérience aux champs, que le pH du sol a un faible effet sur la réponse du riz au superphosphate triple; cependant, l'efficacité des phosphates naturels dépend du pH. Au pH 4.6 le riz flottant répond bien à l'application du phosphate naturel, le degré de réponse dépend de la réactivité de la roche phosphatée. A pH 8.0, cependant, tous les phosphates naturels sont inefficaces et n'améliorent pas la production du riz plus que le contrôle. Le contenu en calcium du sol joue un rôle important dans la dissolution des phosphates inorganiques.

Doumbia et al. [53] ainsi que Toro et al. [54] ont montré que la stimulation de l'activité de ces microorganismes entraîne une diminution du calcium échangeable du sol et favorise la dissolution des phosphates naturels. De même Kanabo et Gilks [55] ont indiqué que dans les sols sablonneux à CEC faible, ne fournissant pas de réservoir d'accumulation pour le calcium libéré, il y a ralentissement de la solubilisation des phosphates naturels avec pour conséquence baisse de la production agricole. En plus du contenu en calcium, l'état d'aération du sol a été reconnu comme facteur important de la dissolution des phosphates inorganiques. La nature de la flore microbienne dépend de l'état d'aération du sol qui détermine le pouvoir d'oxydoréduction de la portion de sol considérée. Ainsi, selon Morel [50] un sol bien aéré favorise l'activité des microorganismes aérobies qui tirent leur énergie de l'oxydation des substances organiques mortes avec comme accepteur d'électrons l'oxygène. En plus, les microorganismes du sol requièrent pour leur croissance un ensemble d'éléments chimiques, classés en macroéléments (C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg) et en micro-éléments (Cu, Zn, Mn, Mo, V...). Ainsi, la déficience d'un ou de plusieurs de ces éléments peut inhiber la dissolution des phosphates naturels en agissant négativement sur l'activité des microorganismes. De même, selon N'Diaye et al. [56] et Zawartka et al. [57] la méthode de placement et le temps d'application du phosphate, ainsi que, le chaulage des sols acides affectent énormément la dissolution des phosphates naturels.

I. 5. 6. c. Facteurs liés à la nature du sol

A cause de la libération de calcium lors de la solubilisation des phosphates naturels, les sols contenant une grande quantité de calcium peuvent diminuer la vitesse de dissolution de ces phosphates [34]. Au contraire, Khasawneh et Doll [58] comparant les effets du CaCO_3 et du SrCO_3 sur l'efficacité agronomique du phosphate naturel de la Caroline du Nord ont

trouvé que le SrCO_3 diminue le rendement des cultures plus que le CaCO_3 au même pH après chaulage. Ceci indique que le niveau de chaulage doit être choisis avec prudence afin d'éviter son effet négatif sur la dissolution de la roche phosphatée dans les sols acides.

I. 5. 6. d. Facteurs liés aux espèces de plantes

En étudiant l'effet de différentes plantes sur la solubilisation des phosphates inorganiques Chien et Menon [59] ont découvert que certaines plantes favorisent la solubilisation des phosphates naturels par une forte absorption du calcium. Kpombrekou et Tabatabaï [60] ont montré que les acides organiques à faibles poids moléculaire peuvent accroître la concentration du phosphore dans le sol par des mécanismes de complexion et d'échange. Selon Bation et al. [61], les plantes peuvent stimuler la dissolution des phosphates à travers une acidification de la rhizosphère. Chien et al. [62] quant à eux, ont montré que l'efficacité agronomique des phosphates naturels est plus élevée chez les plantes pérennes que chez les plantes à cycle végétatif relativement court comparativement au phosphate super triple. Certaines plantes libèrent dans la rhizosphère des acides organiques capables de mobiliser le P des sources pauvres [38]. La source de carbone et d'azote et le rapport Carbone / Azote (C / N) peuvent, dans certaines conditions, altérer la dissolution des phosphates naturels [63], [64].

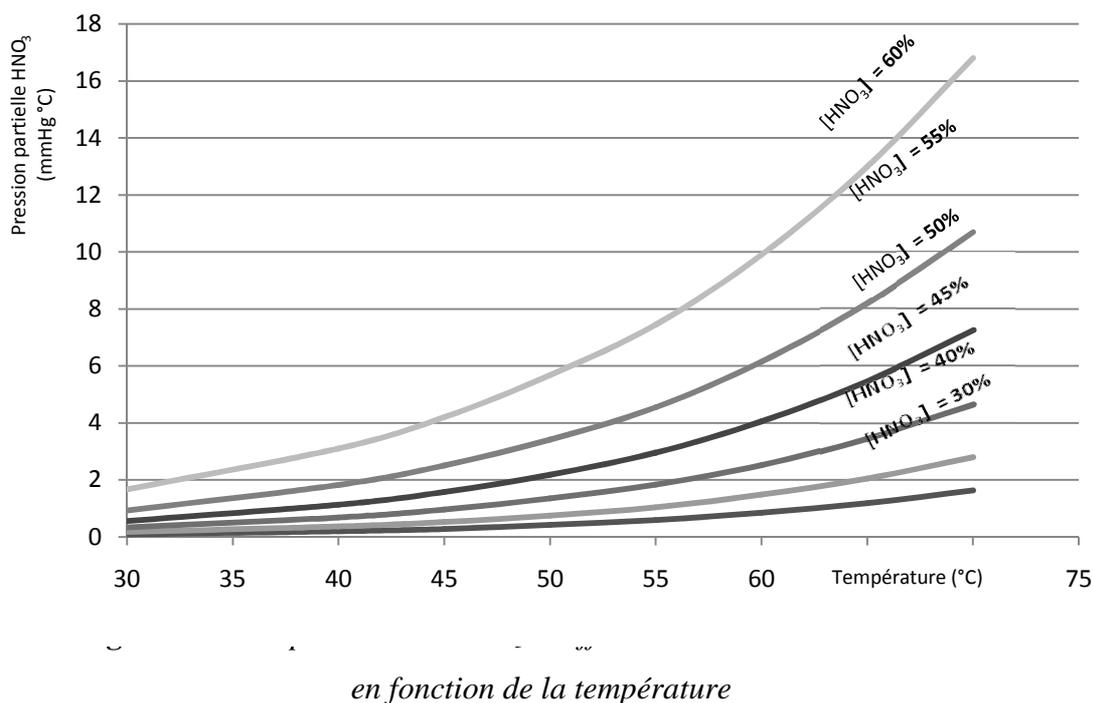
I. 6. Influence de différents paramètres sur la décomposition des phosphates

La décomposition des phosphates dépend de plusieurs facteurs : température, concentration, granulométrie, vitesse d'agitation, etc. En effet, différentes études [33], [31] [32], [25] ont montré que la composition chimique du phosphate influe considérablement sur sa décomposition.

Nous nous limitons dans notre travail à l'étude de l'influence des différents paramètres sur la décomposition du phosphate naturel par l'acide nitrique, c'est-à-dire sur le taux de conversion de P_2O_5 contenu dans le phosphate sous forme soluble.

I. 6. 1. Influence de la température

En principe la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la température. Dans le cas de l'attaque nitrique, l'accroissement de la température mène à l'augmentation de la pression partielle des vapeurs au dessus de la solution (Figure 7) [65].



La plupart des auteurs cités par Hussein [66] ont préconisé la limitation de la température à 55 ou 60 °C, car au-delà de cette température, le taux de conversion diminue à cause des pertes de l'acide nitrique par évaporation. Pandey et al. [67] ont examiné l'influence de la température sur le taux de décomposition du phosphate de Jordanie ($P_2O_5 = 32,79\%$, $CaO = 52,02\%$, insolubles et $SiO_2 = 2,98\%$) dans les limites 20-70 °C en utilisant de l'acide nitrique à 62,5 % massique et un rapport solide-liquide de 2 :1. D'après cette étude, le taux de décomposition augmente avec la température, mais au-delà de 60 °C, ce taux commence à diminuer. La meilleure décomposition (96,60%) est obtenue à la température 56 °C.

I. 6. 2 Influence de la concentration de l'acide

Plusieurs auteurs [67], [30], [31], [66] ont examiné l'effet de la concentration de l'acide sur la décomposition en utilisant de l'acide nitrique de 4 à 12 M et à une température de 25 à 55 °C. L'augmentation de la concentration de HNO_3 réduit le rapport liquide/solide et mène à l'augmentation de la viscosité puis à l'intensification de diffusion de HNO_3 vers les particules solides, ce qui réduit la vitesse de décomposition. En parallèle à ce phénomène, la force motrice du procédé s'élève et par conséquent, la vitesse de décomposition peut augmenter.

Dans le cas de l'attaque nitrique, l'effet de la concentration est donc un phénomène complexe [66] qui est dû probablement à ce que le phosphate naturel contient

beaucoup d'impuretés qui réagissent avec l'acide et défavorisent la conversion du P_2O_5 dans le phosphate en P_2O_5 soluble. Les mêmes auteurs ont examiné l'effet de la concentration de l'acide sur la décomposition du phosphate en utilisant des concentrations de HNO_3 allant de 4 à 12 M et à des températures de 25 à 55 °C. Cette étude a permis de conclure qu'une concentration inférieure à 4 M ne donne pas une bonne décomposition et l'utilisation d'un acide supérieur à 12 m provoque la précipitation du calcium et des nitrophosphates. Panday et al. [67] ont travaillé avec un acide de concentration allant de 4 à 18 M sur différents phosphates. Ces auteurs ont trouvé qu'à la température constante de 56 °C, il y'a une certaine concentration à laquelle la décomposition correspond au maximum. Les différents phosphates qui ont été étudiés ont donné des taux de décomposition différents (tableau 2).

Tab. 2. Variation du taux de décomposition en fonction de la composition du phosphate à 56°C

Phosphate	Jamarkarta ($P_2O_5 = 37,18 \%$, $CaO = 52,16 \%$, insolubles et $SiO_2 = 3,87 \%$)	Naurau ($P_2O_5 = 36,08 \%$, $CaO = 52,59 \%$, insolubles et $SiO_2 = 0,49 \%$)	Jordanie ($P_2O_5 = 32,79 \%$, $CaO = 52,02 \%$, insolubles et $SiO_2 = 2,98 \%$)
Maximum du taux de décomposition du phosphate	0,69 %	0,68 %	0,66 %
Concentration HNO_3	12 M	10 M	12 M

I. 6. 3. Influence de la granulométrie du phosphate sur la décomposition

La granulométrie est une caractérisation fondamentale d'un produit pulvérulent. Elle est en rapport direct avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transferts. La granulométrie est aussi en relation avec les phénomènes d'échange et de réactivité, qu'ils soient physiques (migration d'eau, séchage, solubilisation), chimiques (oxydation) ou enzymatiques (digestion des aliments).

La granulométrie des phosphates influe considérablement sur sa décomposition par l'acide. Plus le phosphate est bien moulu, plus l'attaque est poussée car la surface spécifique augmente avec la dimension des particules de phosphates [68]. Par contre, un phosphate très

fin laisse décanter la cuve d'attaque et forme des précipités très stables notamment la fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 qui se dépose et crée des problèmes d'entretien des équipements. Peu d'auteurs ont étudié l'influence de ce paramètre sur la décomposition des phosphates. Hussein and Seif [66] ont travaillé sur un phosphate de 36 à 240 mesh BSS et ont montré que la granulométrie n'influe presque pas sur la décomposition parce que le phosphate soumis à l'expérience est très fin. Les données présentées dans le tableau 3 montrent une relation positive entre la finesse des particules de phosphate naturel (PN) de Caroline du Nord et l'augmentation du phosphore soluble dans le citrate de ce phosphate [69].

Tab. 3. P soluble dans le citrate du phosphate naturel de Caroline du Nord selon la dimension des particules (Source: Chien et Friesen, 1992)

Dimension des particules		P Total		P soluble dans le citrate
Mesh	μm	%	% du PN	% du phosphore total
-35	500	13,2	2,7	20,5
-65	230	12,9	2,8	21,7
-100	149	12,9	3,3	25,5
-200	74	13,2	3,8	28,7

I. 6. 4. Influence du rapport solide-liquide sur la décomposition

Le rapport solide-liquide, dans les proportions stœchiométriques, influe sur la viscosité de la suspension, sur la turbulence ainsi que sur la vitesse et le taux de décomposition. Le pourcentage de P_2O_5 récupéré augmente légèrement avec l'augmentation du rapport acide nitrique/phosphate. Lorsque le rapport acide/roche est augmenté de 20 :1 à 30 :1, en utilisant de l'acide à 6 M à une température de 45 °C, le pourcentage de P_2O_5 augmente de 84 à 91 % [66].

I. 6. 5. Influence de l'agitation sur la décomposition

La vitesse de la décomposition des phosphates dépend de la turbulence qui améliore le transfert de masse, ce transfert dépend du nombre de Reynolds. L'agitation améliore le contact entre le liquide et la phase solide et par conséquent augmente la vitesse de la réaction. L'agitation dans n'importe quel système est mieux caractérisée par le nombre de Reynolds. En pratique, pour calculer ce nombre, on utilise la formule suivante [70] :

$$Re = \frac{n \cdot d^2}{\mu} \quad (1.1)$$

Où:

- ρ : densité de la suspension (en kg/m^3),
 n : nombre de tours par minutes,
 d : diamètre de l'agitateur (m)
 μ : viscosité dynamique de la suspension (Pa.s)

La densité de la suspension est calculée d'après la relation suivante :

$$\frac{1}{\rho_{\text{susp}}} = \frac{1}{\rho_{\text{sol}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{liq}}} \quad (1.2)$$

Dans cette relation, x représente la partie massique du solide dans la suspension, ρ_{sol} et ρ_{liq} sont respectivement le poids spécifique du phosphate et de l'acide nitrique. Pour calculer la viscosité de la suspension μ , on utilise la formule ci-dessous [68]:

$$\mu = \mu_{\text{liq}} \cdot \frac{0,59}{(0,77-\phi)^2} \quad (1.3)$$

μ_{liq} étant la viscosité de l'acide nitrique et ϕ la partie volumique du solide dans la suspension. L'augmentation de la turbulence plus que $Re = 10^4$ ne change en rien le taux de décomposition [31].

I. 6. 6. Influence de la composition minéralogique sur la décomposition

Les différentes études ont montré que la composition chimique du phosphate naturel influe sur la décomposition [71]. Nous remarquons d'après la figure 8 que le taux de conversion du phosphore soluble varie selon la nature du phosphate.

Cette variation démontre que la différence dans les teneurs des phosphates naturels en P_2O_5 , en CaO et en SiO_2 est un paramètre très important. La composition du phosphate influe également sur la qualité des produits finaux. Il faut noter que le fluor est l'un des composants qui ralentit la décomposition [31].

Tiskina [72] a expérimenté dans les mêmes conditions plusieurs types de phosphates et a trouvé que la décomposition varie considérablement d'un phosphate à un autre. La présence de des carbonates CaCO_3 et MgCO_3 en grandes quantités diminue la vitesse et le taux de décomposition parce qu'ils réagissent les premiers avec l'acide nitrique en provoquant la diminution de la concentration des ions hydrogène dans la phase liquide. Il est évident que plus le P_2O_5 augmente plus la décomposition devient meilleure.

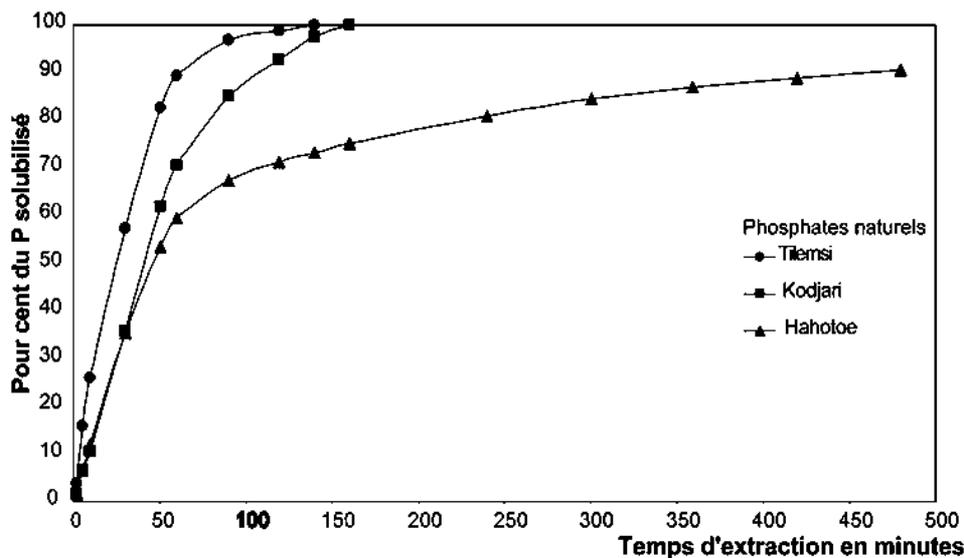
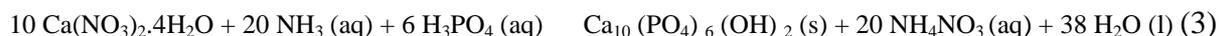


Fig. 8. Cinétique de dissolution en continu des PN dans de l'acide

Pour étudier l'influence de la composition minéralogique des phosphates sur leur décomposition par les acides, certains chercheurs ont travaillé avec des apatites synthétiques. C'est ainsi que Antar et al. [73], en attaquant une fluorapatite synthétique par des mélanges d'acide sulfurique et phosphorique, ont conclu que la décomposition se passe en deux étapes : la première est la dissolution de l'apatite et la seconde est la précipitation du gypse. Calmanovici et al. [29], ont acidulé de l'hydroxyapatite synthétique (HASARD) par d'acide chlorhydrique en augmentant le taux d'agitation et en mesurant le taux de dissolution. Le HASARD utilisé dans les expériences a été préparé par une méthode basée sur la réaction, dans le soluté, du phosphate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4]$ avec du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, selon l'équation :



La dissolution des particules de HASARD d'une granulométrie de $160 \mu\text{m}$, à la température 75°C dans des solutions d'acide chlorhydrique avec 38.6 % de masse de H_3PO_4 présente un coefficient estimé de transfert de masse de $1.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ et un coefficient de diffusion de $8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les conditions hydrodynamiques utilisées dans ces expériences.

Comme nous l'avons cité précédemment (§I.2), la vitesse de la décomposition des phosphates par l'acide nitrique dépend, comme tous les procédés hétérogènes, de la concentration des ions hydrogènes de la surface de contact, de la composition des phosphates

ainsi que d'autres facteurs (température, agitation granulométrie, etc.). La plupart des auteurs [67], [30], [72] ont appliqué l'équation du premier ordre pour calculer la constante de vitesse :

$$K = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x} \quad (1.4)$$

Où:

a : concentration initiale de P₂O₅ dans le phosphate

x : concentration instantanée de P₂O₅

En utilisant l'équation d'Arrhenius :

$$K = A \cdot e^{-E/RT} \quad (1.5)$$

On calcule l'énergie d'activation et le facteur A d'après la relation ci-après :

$$\lg K = \lg A - \frac{E}{2,303 RT} \quad (1.6)$$

Avant de calculer cette énergie, les auteurs su-cités ont vérifié la linéarité de $\lg K = f(1/T)$. Les énergies trouvées sont différentes suivant le type de phosphate. Par exemple, pour le phosphate de Jamokorta elle est égale à 5,18Kcal/mole ; pour celui de Nauru, elle est de 5,67 Kcal/mole et pour le phosphate de Jordanie elle est de 4,08 Kcal/mole. De telles valeurs d'énergie d'activation indiquent que la décomposition des phosphates se fait au régime de diffusion. Le même ordre de valeur a été trouvé en utilisant un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique [74].

Pour calculer la constante de vitesse de la réaction de l'attaque des phosphates par l'acide nitrique, Goldinov et al. [30] ont proposé une équation (1.7) qui tient compte de tous les paramètres (concentration, température, composition des phosphates) :

$$\tau = \frac{\alpha}{\left(\frac{c}{0,1694c+10+b}\right)^{2/3} \cdot (1-\alpha)^{2/3 (10+b-9,715 \alpha)}} \quad (1.7)$$

Chapitre II.

Simple superphosphate et cinétique de la réaction Phosphate-acide

II. Les engrais phosphatés et le SSP

Les engrais phosphatés proviennent de la transformation des roches phosphatées extraites de la terre par dissolution sulfurique. La réaction générale de fabrication des engrais phosphatés est la suivante :



II. 1. Le superphosphate simple (SSP) : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$

Le superphosphate simple (SSP) résulte de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide sulfurique, il titre entre 16 et 22% en P_2O_5 et 9 à 12% en S. Il constitue une bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 90%.

II. 2. Le superphosphate triple (TSP): $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Le superphosphate triple (TSP) Résulte de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide phosphorique. Il présente une teneur élevée en phosphore avec 45% P_2O_5 . C'est une très bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 95%. Il se présente sous une forme granulée. Il est utilisé pour la constitution de mélanges d'engrais composés. Puisque c'est l'acide phosphorique qui est utilisé au lieu de l'acide sulfurique, la teneur en soufre est inférieure à 2%.

II. 2. 1. Les phosphates d'ammonium

Ils constituent une large gamme d'engrais phosphatés et ils produits par la réaction de l'acide phosphorique avec l'ammoniac. Certains phosphates d'ammonium contiennent d'autres produits tels que l'acide sulfurique ou l'urée. Selon la quantité d'ammoniac utilisée pour la neutralisation de H_3PO_4 , on peut produire soit du MAP ou du DAP :

II. 2. 1. a. Monoammonium phosphate (MAP) : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Il est le produit de la réaction d'une molécule d'ammoniac avec une molécule d'acide phosphorique. Plusieurs formulations existent avec 10% à 12% N et 50% à 55% P_2O_5 et la formule principale au Maroc est le 11-55-0. Quand l'acide sulfurique est inclus dans le processus de fabrication, on obtient de l'ammonium sulfo-phosphate (ASP) : 19-38-0-S : le phosphore est sous forme de MAP et le soufre sous forme de sulfate d'ammoniaque. Le MAP et l'ASP sont d'excellentes sources de phosphore avec des teneurs élevées. Ils sont faciles à manipuler et à stocker. L'ASP fournit le soufre nécessaire à certaines cultures.

II. 2. 1. b. Diammonium phosphate (DAP) : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Il est le produit de la réaction de 2 molécules d'ammoniac avec 1 molécule d'acide phosphorique et il est de formule 18-46-0. L'engrais MAP est une excellente source de phosphore, il a une teneur élevée et il est facile à manipuler et à stocker. Malgré que la réaction initiale du DAP dans le sol soit alcaline, à long terme il possède un effet acidifiant sur le sol. A dose élevée et placée en contact avec les semences, il peut causer des problèmes de germination des graines et de toxicité des plantules causées par l'ammoniac (NH_3) libéré. Ceci peut constituer un problème surtout dans les sols basiques. Pour des applications autres qu'au contact des semences, l'efficacité du DAP, du MAP et de l'ASP sont incomparable.

II. 3. Procédé de fabrication du super simple phosphate

II. 3. 1. L'attaque sulfurique sur les phosphates

La réaction principale dans la production des super simple phosphates est la réaction entre le phosphate naturel insoluble et l'acide sulfurique pour former des phosphates solubles (phosphate mono calcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et peut être phosphate bi calcique CaHPO_4), l'équation de la réaction du cas est la suivante :



Les phosphates naturels de Djebel Onk, qui sont généralement des fluorapatites, titrent entre 28 et 30 % P_2O_5 en poids, l'exception est rencontrée avec les apatites de BLAD ELHADBA qui sont des chloroapatites titrant 23 à 26 % en P_2O_5 .

La réaction entre le phosphate et l'acide sulfurique se déroule dans un réacteur agité (Schéma N°1). La fabrication du simple superphosphate S.S.P par action de l'acide sulfurique sur le fluorapatite (ou chloroapatite) est un processus hétérogène à plusieurs phases (Voir § II.4) qui se déroule surtout dans le domaine de la diffusion. Ce processus peut être divisé conventionnellement en deux stades :

Dans le premier, nous avons une réaction rapide de décomposition d'échange qui se produit à la surface des particules du phosphate jusqu'à consommation totale de l'acide sulfurique ; la réaction est la suivante :



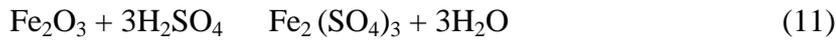
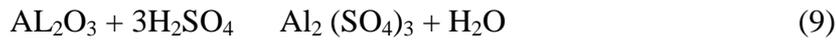
Au cours du deuxième stade, il ya diffusion de l'acide phosphorique formé à l'intérieur des particules non décomposées de l'apatite. L'acide phosphorique formé au cours de la réaction réagit avec le phosphate restant selon la réaction suivante :



La combinaison entre les deux équations conduit à l'équation de la réaction globale :



Le phosphate naturel étant un composé complexe qui contient beaucoup d'impuretés, sa réaction avec H_2SO_4 , provoque des réactions secondaires. Les plus importantes sont les suivantes :



II. 3. 2. L' alimentation du réacteur

Le phosphate naturel et l'acide sulfurique sont mis en réaction dans le réacteur (mélangeur horizontal), Les taux d'alimentation sont approximativement:

- Phosphate naturel : 25 tonnes / heure
- Acide Sulfurique à 98 % - 14.5 tonnes / heure
- Eau - 6 tonnes / heure

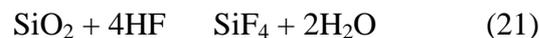
II. 3. 3. La granulation

Le simple superphosphate (S.S.P) est commercialisé comme superphosphate fin ou en forme granulée, les diamètres des grains ne doivent pas dépasser 6 mm. A ce propos, le superphosphate est mouillé avec de l'eau dans le granulateur ensuite il est séché puis criblé.

II. 3. 4. Dépoussiérage et lavage des gaz

Les gaz formés lors des réactions, généralement : HF , SiF₄ et CO₂ chargés de poussières, sont aspirés par un ventilateur vers l'atmosphère, en passant par deux tours de lavage. Le lavage se fait par arrosage pour dissoudre les composés fluorés, puis par scrubber (ce dernier rempli par les pélots de garnissages) pour retenir les particules solides. Ces opérations sont faites pour empêcher le dégagement de HF dans l'atmosphère.

Le fluorure d'hydrogène est un liquide incolore, fumant à l'air, dont les vapeurs sont très irritantes et très toxiques. Il bout à 19,7 C° et se condense facilement en un solide cristallin, incolore. Il est très soluble dans l'eau, sa solution concentrée qui fume à l'air renferme environ 70% d'acide. La solution est généralement très corrosive ; appliquée sur la peau, elle produit des brûlures profondes. Le fluorure d'hydrogène est peu réactionnel ; il se caractérise par son affinité pour le silicium et par conséquent pour tous les produits qui en dérivent (quartz, verre, argile, roches, etc.). L'attaque de la silice, par exemple ; se fait en libérant du fluorure de silicium :



II. 4. Cinétique hétérogène

La décomposition des phosphates par les acides représente un système hétérogène « solide-liquide ». Pour avoir une bonne décomposition des phosphates, il faut optimiser les différents facteurs qui peuvent influencer cette attaque.

Ces principaux paramètres sont : la concentration et l'excès d'acide, la température, les dimensions de graines de phosphate, sa composition minéralogique, le rapport liquide-solide et la turbulence du système réactionnel [32]. Les processus hétérogènes [75], [76], [77], [78] sont caractérisés par la présence de deux phases et la réaction chimique se passe dans l'une d'elles, la limite qui les sépare s'appelle surface de séparation.

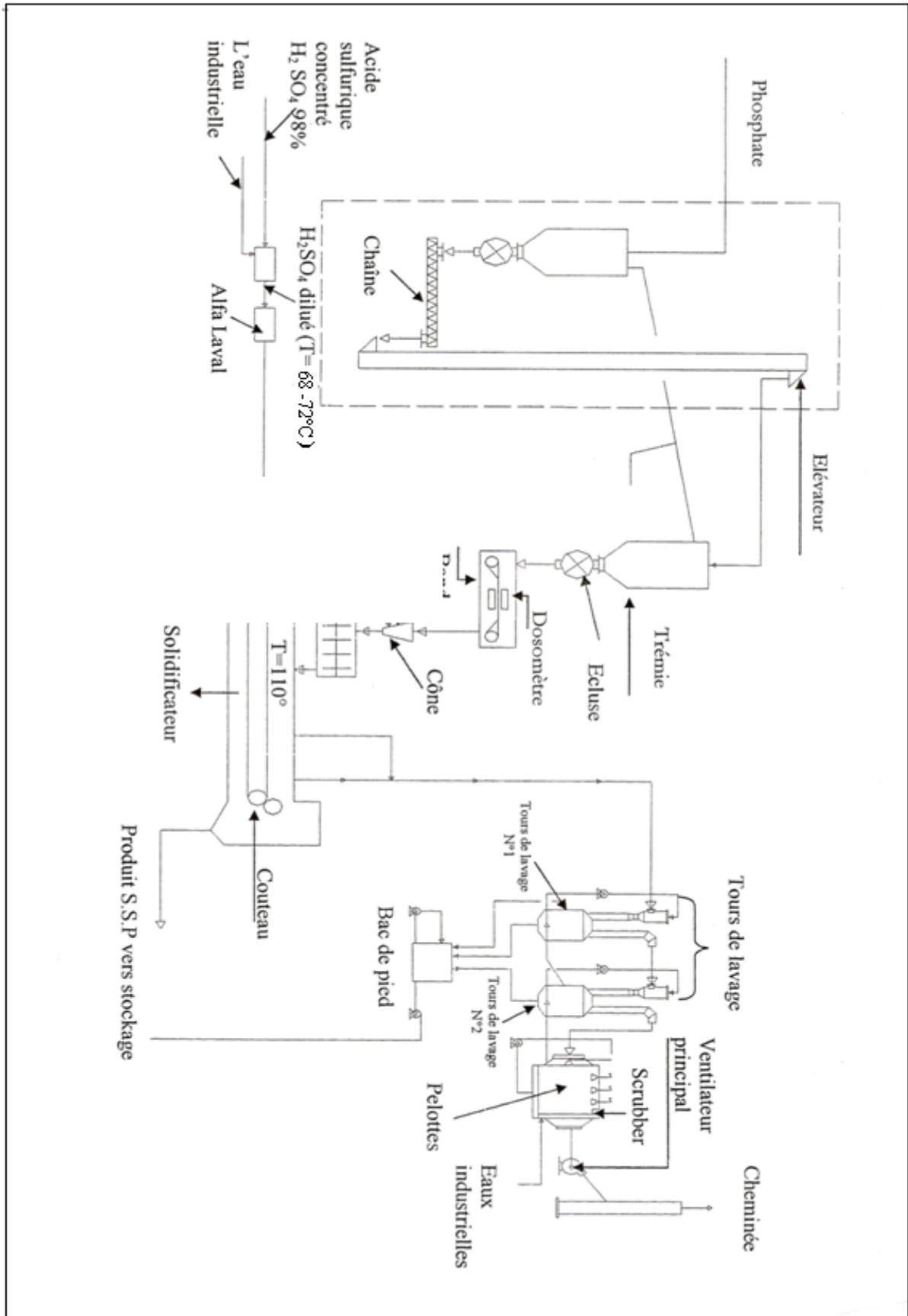


Fig. 9. procédé de fabrication du simple superphosphate

Dans les processus hétérogènes, il y'a obligatoirement le transport de matière (ou de masse). Expérimentalement, il est très difficile, voir impossible d'avoir des mesures très précises des paramètres se trouvant à l'interface vu que l'épaisseur de la couche limite à l'interface est difficile à déterminer avec exactitude, par contre, il est possible de mesurer ces paramètres dans chaque phase.

Presque dans la plupart des expériences en cinétique hétérogène, on mesure le taux de conversion appelé aussi taux de transformation ou d'avancement. Nous allons décrire dans ce qui suit les relations conduisant à l'expression de ce taux en fonction du temps et des dimensions de la phase solide dans le cas général [32] et dans le cas d'une particule sphérique [75].

II. 4. 1. Degré d'avancement moyen α_{moy} . Cas général

Considérant une réaction mettant en jeu un réactif fluide dont la transformation donne un produit fluide en proportion équimoléculaire ; on supposera qu'il n'a pas d'autre substance fluide (solvant ou gaz inerte). La description du phénomène fait intervenir deux équations différentielles fondamentales, l'une traduisant le phénomène chimique, l'autre constituant un bilan de matière au niveau de chaque tranche de cote Z du lit pulvérulent d'épaisseur Z_{pl} que l'on suppose déposé sur une surface plane de cote O (fig.9).

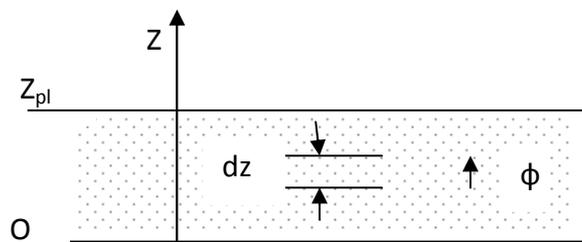


Fig. 10. Interface réactionnel du réactif solide

Exprimons d'abord la première relation. Soit C_R et C_P les concentrations respectives du réactif et du produit et C_F la concentration totale de la phase liquide. Avec les hypothèses énoncées plus haut, C_F est constant au cours de la réaction et l'on a :

$$C_P = C_F - C_R \quad (2.1)$$

Soit S_{IS} l'aire de l'interface réactionnel du réactif solide rapportée à l'unité de masse du réactif initial. Cette aire dépend évidemment du degré de transformation α du solide ; pour la généralité, on est obligé de tenir compte également du fait que cette aire

peut être différente suivant la succession des conditions expérimentales auxquelles a été soumise la fraction d'échantillon au niveau Z considéré. Il est inutile de surcharger les notations puisqu'il paraît assez illusoire de saisir la dépendance exacte de S_{IS} en fonction de ces variables. On écrira seulement :

$$S_{IS} = S_{IS}(\alpha, t, Z, C_R, \dots) \quad (2.2)$$

Mais il faut se souvenir que cette relation n'exprime pas toute la complexité des influences agissant sur S_{IS} . La vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse de réactif initial, exprimée en moles de réactif transformées par unité de temps est donnée par la relation suivante :

$$V = h_i S_{IS}(\alpha, t, Z, C_R, \dots) f(C_R, C_P) \quad (2.3)$$

Dans cette expression, h_i est la constante vraie de la vitesse interrassiale, et $f(C_R, C_P)$ une fonction non précisée des concentrations du réactif et éventuellement, du produit dans la phase fluide.

La fraction $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ du réactif solide transformée par unité de temps correspond à la masse transformée par unité de masse de réactif initial. On l'obtient en multipliant V par la masse moléculaire Mm du réactif solide. Tenant compte de la relation (2.1), on aura finalement la première équation fondamentale :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = Mm \cdot h_i \cdot S_{IS}(\alpha, t, Z, C_R, \dots) f(C_R, C_F - C_R) \quad (2.4)$$

La deuxième relation fondamentale exprime que la différence des flux de diffusion en réactif fluide entrant dans une tranche de cote Z et d'épaisseur dZ et en sortant est égale à l'accumulation de réactif dans la phase liquide occupant la porosité du solide dans cette couche, augmentée de la consommation de réactif par transformation chimique :

$$\text{quantité apportée par diffusion} = \text{quantité accumulée} + \text{quantité consommée} \quad (2.5)$$

Soit R la portion du flux de réactif exprimée en nombre de mole traversant l'unité de surface d'une tranche de lit pulvérulent de cote Z pendant l'unité de temps. Ce flux est compté positivement s'il se dirige vers les Z positifs. En régime de diffusion équimoléculaire, le déplacement d'une molécule de réactif étant compensé par le déplacement en direction inverse d'une molécule de produit, le flux de diffusion a une expression simple ; il est proportionnel au gradient de concentration $\frac{\partial C_R}{\partial Z}$. Le coefficient de proportionnalité D_{PL} sera appelé coefficient de diffusion global :

$$R = -D_{PL} \cdot \frac{\partial C_R}{\partial Z} \quad (2.6)$$

Notons que l'on peut évaluer le coefficient D_{PL} . Il correspond en effet à la diffusion dans la phase fluide occupant la porosité du lit solide. Soit V_{PL} la fraction de volume laissée libre par le réactif solide, c'est-à-dire cette porosité. Elle se déduit de la densité réelle P_S du solide et de la densité apparente P_{PL} sous forme de poudre. Le rapport P_{PL}/P_S représente en effet la fraction du volume effectivement occupé par le solide ; on en déduit que V_{PL} est donné par la relation suivante :

$$V_{PL} = 1 - \frac{P_{PL}}{P_S} \quad (2.7)$$

En transportant le raisonnement classique de Wheeler [82] au cas de la porosité, non plus d'un grain mais d'une poudre, on doit admettre que la fraction de surface d'une section plane du lit pulvérulent laissée libre est, statistiquement, V_{PL} . On peut admettre, également que le trajet de diffusion dans les espaces entre les grains est multiplié, par rapport au trajet direct dans la direction de l'axe des Z , par un facteur 2 ou 1,4. On trouve alors, si l'on désigne par D_{RP} le coefficient de diffusion mutuelle du réactif et du produit :

$$D_{PL} = D_{RP} \cdot \frac{V_{PL}}{\sqrt{2}} \quad (2.8)$$

Pour ne pas compliquer inutilement les notations, on se contentera d'utiliser le symbole D_{PL} dans les raisonnements ci-dessous. L'équation (2.6) permet d'évaluer la quantité de réactif, en moles, que la diffusion apporte par unité de temps dans une tranche de cote Z , d'aire égale à l'unité et d'épaisseur dZ :

$$\begin{aligned} \text{quantité apportée par diffusion} &= C_R(Z) - C_R(Z + dZ). \\ \text{quantité apportée par diffusion} &= D_{PL} \frac{\partial^2 C_R}{\partial Z^2} dZ \end{aligned} \quad (2.9)$$

L'accumulation de réactif dans cette même tranche de lit pulvérulent se calcule en fonction de l'accroissement de concentration dans la phase fluide :

$$\begin{aligned} \text{quantité accumulée} &= V_{PL} \frac{\partial C_R}{\partial t} dZ \quad \text{ou encore} \\ \text{quantité accumulée} &= \frac{(P_S - P_{PL})}{P_S} \cdot \frac{\partial C_R}{\partial t} dz \end{aligned} \quad (2.10)$$

Il reste à évaluer la quantité de réactif fluide consommée par unité de temps dans cette même tranche. Soit μ_S le nombre de molécules de réactif solide transformées par une molécule de réactif fluide : R_S



Le poids de solide contenu dans l'unité de volume de la tranche considérée est représenté par P_{PL} , la densité apparente. Exprimée en nombre de moles par unité de temps, la quantité de réactif fluide consommée dans une tranche d'aire unité est le produit par $\frac{1}{\mu_S}$

du nombre de moles de réactif solide transformée dans cette même tranche. Elle est donnée par l'expression :

$$\text{quantité consommée} = h_i \cdot \frac{P_{PL}}{\mu_S} S_{IS} (\alpha, t, Z, C_R \dots) f (C_R, C_F - C_R) dZ \quad (2.12)$$

Ou encore, en tenant compte de (2.4) :

$$\text{quantité consommée} = \frac{1}{\mu_S} \cdot \frac{P_{PL}}{Mm} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} dZ \quad (2.13)$$

En utilisant, pour la commodité des notations, la relation (2.13) plutôt que (2.12), et en la combinant avec les équations (2.9) et (2.10), compte tenu de (2.5), on obtient la relation fondamentale suivante (2.14) qui, avec la formule (2.14) déjà écrite, fournit le système d'équation différentielle régissant les phénomènes :

$$\left\{ \begin{aligned} D_{PL} \frac{\partial^2 C_R}{\partial Z^2} &= \frac{(P_s - P_{r_s})}{P_s} \cdot \frac{\partial C_R}{\partial t} + \frac{1}{\mu_S} \cdot \frac{P_{PL}}{Mm} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} & (2.14) \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= Mm \cdot h_i \cdot S_{IS} (\alpha, t, Z, C_R, \dots) f (C_R, C_F - C_R) & (2.4) \end{aligned} \right.$$

Ce système se simplifie légèrement si l'on peut négliger l'accumulation de réactif dans la phase fluide remplissant la porosité du lit. Le système décrivant le phénomène dans cette hypothèse de quasi stationnarité du régime de diffusion est alors le suivant :

$$\left\{ \begin{aligned} D_{PL} \frac{\partial^2 C_R}{\partial Z^2} &= \frac{1}{\mu_S} \cdot \frac{P_{PL}}{Mm} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial t} & (2.15) \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= Mm \cdot h_i \cdot S_{IS} (\alpha, t, Z, C_R, \dots) f (C_R, C_F - C_R) & (2.4) \end{aligned} \right.$$

Dans un cas comme dans l'autre, le but est de déduire du système différentiel les fonctions :

$$\alpha = (Z, t) \quad (2.16)$$

$$C_R = C_R (Z, t) \quad (2.17)$$

Ces fonctions n'ont d'existence que dans le cadran où les variables Z et t sont positives. Le lit pulvérulent ayant une hauteur Z_{PL} , la fonction $\alpha = (Z, t)$ n'a plus d'existence pour Z supérieur à Z_{PL} . Dans l'hypothèse énoncée plus haut où le fluide est parfaitement homogénéisé, on a en outre :

$$C_R (Z, t) = C_R (Z_{PL}, t) \quad \text{pour } Z > Z_{PL}$$

La résolution du système différentiel nécessite que l'on énonce les conditions aux limites. Le premier groupe de conditions aux limites concerne les variables à l'instant initial : on suppose que le réactif solide est intact et que le réactif fluide, en concentration $C_R (Z_{PL}, 0)$, entre à cet instant en contact avec lui :

$$\alpha = (Z, t) = 0 \quad (2.18)$$

$$C_R = (Z, 0) = C_R (Z_{PL}, 0) \quad (2.19)$$

Un deuxième groupe décrit les conditions du fond de la couche pulvérulente. Aucun flux ne traversant le plan de cote 0, le gradient de concentration y est nul. Le gradient de transformation du solide est également nul. On trouve les conditions aux limites classiques dans de très nombreux problèmes similaires :

$$\left[\frac{\partial \alpha (Z, t)}{\partial Z} \right]_{Z=0} = 0 \quad (2.20)$$

$$\left[\frac{\partial C_R (Z, t)}{\partial Z} \right]_{Z=0} = 0 \quad (2.21)$$

Restent à exprimer les conditions aux limites à la surface de la couche pulvérulente. On le fera dans deux hypothèses distinctes. Celle où le fluide stagnant a un volume infini, et celle où il a un volume V_F fini. Si le fluide surmontant le lit solide a un volume infini, sa composition n'est pas affectée par la transformation :

$$C_R (Z_{PL}, t) = C_R (Z_{PL}, 0) \quad (2.22)$$

Il peut être utile d'exprimer en plus de la relation fixant le degré de transformation dans la tranche superficielle du lit on a :

$$\frac{d\alpha (Z_{PL}, t)}{dt} = M m. h_i. S_{is} [\alpha, t, Z_{PL}, C_R(Z_{PL}, 0), \dots] \cdot i [C_R (Z_{PL}, 0), C_F - C_R (Z_{PL}, 0)]$$

Cette expression est en principe intégrable.

Si le fluide surmontant le lit a un volume fini V_F , les conditions aux limites exprimant l'état de la tranche superficielle du lit solide résultant d'un bilan de la matière s'échangeant entre le lit pulvérulent et le fluide : à chaque instant, l'appauvrissement du fluide en réactif correspond au flux total traversant la surface du lit pulvérulent, d'aire S_{ce} :

$$V_F \frac{dC_R (Z_{PL}, t)}{dt} = S_{ce} \phi_R (Z_{PL}, t)$$

Soit encore :

$$V_F \frac{dC_R(Z_{PL}, t)}{dt} = \left[S_{ce} D_{PL} \right] \frac{\partial C_R(Z, t)}{\partial Z} \quad (2.23)$$

$Z = Z_{PL}$

Pour la commodité de résolution numérique, on peut en plus écrire une condition aux limites pour le degré de transformation α . On pourrait par exemple exprimer qu'il n'y a plus de réactif à partir de la cote Z_{PL} :

$$\alpha(Z_{PL}, t) = 1 \quad (2.24)$$

Ces équations aux limites sont déduites dans l'hypothèse où aucune limitation diffusionnelle ne se produit dans la phase fluide surmontant le lit pulvérulent. Dans la réalité, des gradients de concentration se manifesteront dans cette phase fluide. La mise en équation du problème est alors d'une complication excessive. Dans la plupart des expériences, les mesures ne donnent pas le degré de transformation du solide en chaque instant en chaque point du lit pulvérulent, mais seulement de degré d'avancement moyen α_{moy} de la transformation. Ce n'est donc pas la fonction (2.16) qu'il faudra utiliser, mais la quantité :

$$\alpha_{moy}(t) = \frac{1}{Z_{PL}} \int_0^{Z_{PL}} \alpha(Z, t) dz \quad (2.25)$$

Il est bien évident que cette fonction intégrale ne peut pas refléter tous les détails du phénomène. Aussi peut-on prévoir que le fait de connaître les variations du degré d'avancement moyen en fonction du temps ne fournirait que des indications assez vagues pour la détermination des paramètres cinétiques. Outre les difficultés mathématiques, l'interprétation du phénomène soulèverait donc de difficultés expérimentales, celles liées à la détermination du degré d'avancement local $\alpha(Z, t)$ laquelle paraît indispensable pour une analyse complète. Quant à la détermination expérimentale de la fonction $C_R(Z, t)$, elle serait pratiquement irréalisable dans de très nombreux cas.

II. 4. 2. Taux d'avancement (ou de conversion). Cas d'une particule sphérique

Pour la description des étapes conduisant à la formulation du taux de conversion en fonction du temps de séjour, on introduit le concept de vitesse de transformation observée et on le désigne par V_{obs} . La figure 10 illustre le système solide-liquide avec ses différents composants.

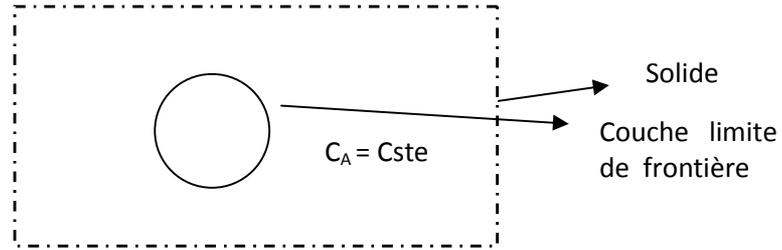


Fig. 11. *Système liquide-solide*



Le composant A_{LIQ} réagit avec le composant B solide en donnant un produit R liquide. B_S étant, dans notre cas, une sphère solide de rayon R et C_A est la concentration du produit liquide. La distribution des concentrations du composant A est représentée par la figure 11.

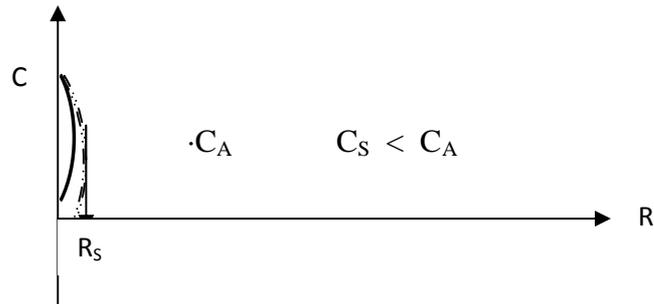


Fig. 12. *Distribution des concentrations du composant A*

C_A : concentration du composant A

C_S : concentration du composant A à la surface

R_S : rayon de la particule

A la surface de la particule, la concentration du liquide diminue ainsi que les dimensions (rayon) de la particule.

a) La substance liquide est transportée à travers la couche de séparation vers la surface de la particule, le transfert de masse est exprimé par la vitesse V_1 .

b) A la surface de la particule se passe la réaction, la réaction est exprimée par V_2 pour avoir le processus stationnaire, les vitesses des deux étapes doivent être égales :

$$V_1 = V_2 \quad (2.27)$$

La vitesse V_1 est exprimée par la relation (2.28) ci-dessous :

$$V_1 = \beta (C_A - C_n) \quad (2.28)$$

Où :

β : coefficient de transfert de masse ;

C_A : concentration du composant A ;

C_n : concentration inconnue à l'interface (elle ne peut être mesurée mais peut être calculée)

La vitesse V_2 est exprimée par la relation (2.29) :

$$V_2 = K \cdot C_n \quad (2.29)$$

Où K est la constante de vitesse de la réaction.

Puisque $V_1 = V_2$, on aura donc $\beta (C_A - C_n) = K \cdot C_n$ d'où :

$$C_n = \frac{C_A}{1 + \frac{K}{\beta}} \quad (2.30)$$

En multipliant les deux membres de l'équation (2.30) par K, on obtient :

$$K C_n = \frac{K}{1 + \frac{K}{\beta}} C_A \quad (2.31)$$

La relation (2.31) exprime la vitesse observée :

$$V = K_{\text{obs}} \cdot C_A \quad (2.32)$$

Avec :

$$K_{\text{obs}} = \frac{K}{1 + \frac{K}{\beta}} \quad (2.33)$$

K_{obs} étant la constante de vitesse observée.

L'équation (2.32) exprime la vitesse de transformation en fonction de la concentration de la substance A dans le flux.

Examinons maintenant l'équation de vitesse de transfert du composant B :

$$\frac{dN_B}{dt} = V_B \cdot S \quad (2.34)$$

Où :

N_B : quantité ou nombre de moles de substance solide ;

t : temps ;

V_B : vitesse de transport de B ou flux, en $\left[\frac{\text{Nbr de mol}}{\text{m}^2} / \text{temps} \right]$

S : surface de la particule, en $[\text{m}^2]$.

Le nombre de moles est proportionnel à la concentration de B dans la particule, désigné par n_0 .

$$dN_B = S \cdot dR \cdot n_0 \quad (2.35)$$

En remplaçant dN_B par sa valeur dans l'équation (2.34), on obtient :

$$S \cdot n_0 \cdot \frac{dR}{dt} = V_B \cdot S$$

D'où :

$$V_B = n_0 \cdot \frac{dR}{dt} \quad (2.36)$$

Puisque, selon l'hypothèse précédente, la vitesse de transformation de A est égale à celle de la substance B, on aura :

$$K_{obs} \cdot C_A = n_0 \cdot \frac{dR}{dt}$$

D'où:

$$dR = \frac{K_{obs}}{n_0} \cdot C_A \cdot dt \quad (2.37)$$

En intégrant cette équation:

$$\int_{R_0}^R dR = \int_0^t \frac{K_{obs}}{n_0} \cdot C_A dt$$

On aura:

$$R = R_0 - \frac{K_{obs}}{n_0} C_A \cdot t \quad (2.38)$$

Pour plus de commodité, on introduit le rayon adimensionnel :

$$\rho = \frac{R}{R_0} \quad (2.39)$$

L'équation (2.38) s'écrira donc :

$$\rho = 1 - \frac{K_{obs} C_A}{n_0 R_0} \cdot t \quad (2.40)$$

Lorsque $t = t_{final}$, $R = R_0 \Rightarrow \rho = 0$ et l'équation (2.40) devient :

$$0 = 1 - \frac{K_{obs} C_A}{n_0 R_0} \cdot t_{final}$$

D'où:

$$t_{\text{final}} = \frac{n_0 R_0}{K_{\text{obs}} C_A} \quad (2.41)$$

En remplaçant t_{final} dans l'équation (2.40), on obtient :

$$\rho = 1 - \frac{t}{t_{\text{final}}} \quad (2.42)$$

Cette équation exprime donc la variation du rayon de la particule en fonction du temps, elle peut être représentée par la figure 12 sur un graphe de coordonnées $(t/t_{\text{final}}, \rho)$:

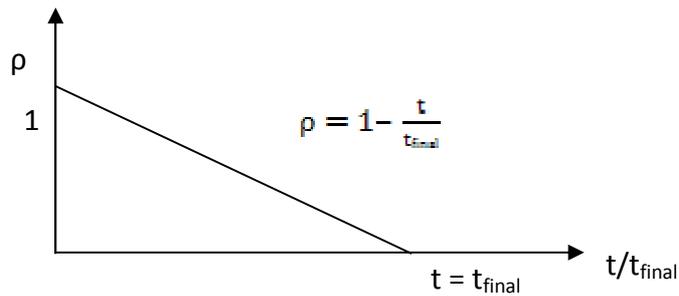


Fig. 13. Variation de ρ en fonction du temps

Le problème est que ρ est difficile à connaître ou à mesurer puisqu'on ne sait pas avec précision la variation de R . Pour pallier à cette difficulté, il est préférable d'utiliser le taux de conversion qui est défini par la relation suivante : $N - N_0$

$$X_B = \frac{N - N_0}{N_0} \quad (2.43)$$

Où :

N_0 : quantité de substance solide avant la réaction ;

N : quantité de substance (restante) après la réaction

$$X_B = \frac{\frac{4}{3} \pi R_0^3 n - \frac{4}{3} \pi R^3 n}{\frac{4}{3} \pi R_0^3 n} \quad (2.44)$$

Cette équation, après simplification devient :

$$X_B = \frac{R_0^3 - R^3}{R_0^3} \quad (2.45)$$

Ou $X_B = 1 - \rho^3$ ou encore :

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_{\text{final}}}\right)^3 \quad (2.46)$$

Cette équation exprime donc la dépendance du taux de décomposition (ou de conversion) en fonction du temps de séjour. Elle peut être représentée par la figure 13.

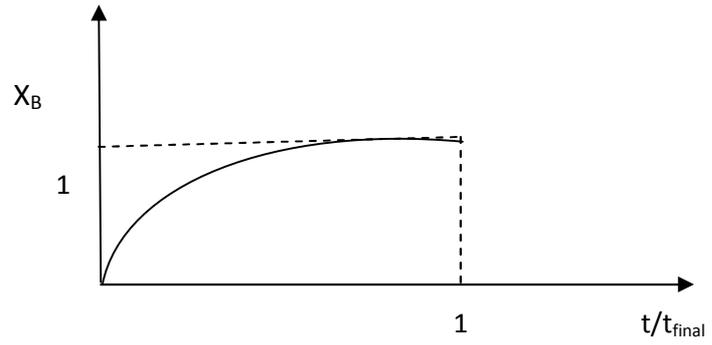


Fig. 14. Variation du taux de conversion en fonction du temps

Chapitre III.
Partie expérimentale.

III. Expérimentale

III. 1. Etude de réaction de formation du simple superphosphate (SSP)

Le présent travail est consacré à l'étude de la réaction de formation du simple superphosphate (SSP) obtenu à partir des différents phosphates de Djebel Onk dans le but d'optimiser les conditions conduisant à un SSP riche en P_2O_5 . Pour cela, nous avons opéré sur les des phosphates issus de trois différents sites (gisements) de la mine de Djebel Onk, à savoir :

- Le phosphate de Bled Elhadba,
- Le phosphate de Djmidjma,
- Le phosphate de Kef Essanoune,

Nous avons déterminé la composition chimique de chaque phosphate dans le laboratoire de contrôle et d'analyses du complexe phosphaté de Djebel Onk. Les résultats de ces analyses obtenues à l'aide de l'autoanalyseur dit " TECHNICON AUTO ANALYZER" (voir annexe) sont présentés dans les tableaux 5., 6. et 7.

Remarque :

La méthode gravimétrique décrite en annexe est utilisée pour suivre la fidélité de l'appareil.

Tab. 4. Composition chimique du phosphate de Bled Elhadba

Elément	Symbole	% mass.
Anhydride phosphorique	P_2O_5	23-26
Anhydride carbonique	CO_2	10.13 – 13.00
Chaux	CaO	40 - 43
Oxyde de magnésium	MgO	3 - 5
Soude	Na_2O	1.35
Potasse	K_2O	0.20
Oxyde de fer	Fe_2O_3	0.25 – 0.30
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	0.30 – 0.32
Anhydride sulfurique	SO_3	4.15
Silice	SiO_2	3.50
Fluor	F^-	2.2 – 3.00
Chlor	Cl^- (ppm)	1000
Matières organiques	/	4.00 – 6.00

Tab. 5. Composition chimique du phosphate de phosphate de Djmidjma

Eléments	Symbole	% mass.
Anhydride phosphorique	P ₂ O ₅	29.00 - 29.50
Anhydride carbonique	CO ₂	7.40 - 8.00
Chaux	CaO	48.14 - 49.00
Oxyde de magnésium	MgO	1.20 - 1.50
Soude	Na ₂ O	1.10 - 1.20
Potasse	K ₂ O	0.09 - 0.1
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	0.30 - 0.40
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	0.35 - 0.40
Anhydride sulfurique	SO ₃	2.30 - 3.00
Silice	SiO ₂	2.5 - 3.00
Fluor	F	3.20 - 3.50
Chlor	Cl ⁻ (ppm)	350 - 500
Matières organiques	/	3.80 - 4.50

Tab. 6. Composition chimique du phosphate de Kef Essnoune

Eléments	Symbole	% mass.
Anhydride phosphorique	P ₂ O ₅	29.80 - 30.00
Anhydride carbonique	CO ₂	6.40 - 6.80
Chaux	CaO	49.50 - 50.00
Oxyde de magnésium	MgO	0.85 - 0.95
Soude	Na ₂ O	1.10 - 1.20
Potasse	K ₂ O	0.09 - 0.10
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	0.33 - 0.38
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	0.38 - 0.42
Anhydride sulfurique	SO ₃	2.30 - 3.00
Silice	SiO ₂	2.50 - 3.00
Fluor	F	3.55 - 3.90
Chlor	Cl ⁻ (ppm)	250 - 300
Matières organiques	/	3.00 - 3.80

Nous constatons d'après les tableaux ci-dessus que le phosphate de Kef Essnoune est le plus riche en P₂O₅. Par contre le titre en P₂O₅ du phosphate de Bled Elhadba est très faible.

III. 2. Description de l'expérience

Une quantité de 30g de phosphate est attaquée en quantités stœchiométriques par une solution d'acide sulfurique en présence d'eau. Les paramètres de fonctionnement tels que la température de la réaction, la durée et la vitesse de l'agitation, la concentration de l'acide sulfurique sont préalablement fixés. Le phosphate est introduit dans un réacteur thermostaté muni d'un agitateur. L'acide sulfurique préalablement préparé est rajouté, avec de l'eau distillée, au phosphate en quantités stœchiométriques. L'agitation est assurée par un agitateur

mécanique, la vitesse d'agitation est fixée sur 200 tours par minute, pour des durées allant de 10 à 30 minutes.

La bouillie formée (SSP) est laissée au repos pendant quelques jours et on prélève, à intervalles de temps déterminés, des prises d'essai de 1g pour doser la quantité du P_2O_5 total et du P_2O_5 soluble eau.

III. 3. résultats obtenus

III. 3. 1. Phosphates de Bled Elhadba

III. 3. 1. 1. SSP obtenu après 10 minutes d'agitation

Tab. 7. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	2	5	10	12	14	16
P_2O_5 total (% mass.)	14.40	15.36	15.35	15.35	15.15	14.90
P_2O_5 soluble eau (% mass.)	10.70	11.50	11.95	11.25	11.80	11.15

Tab. 8. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	3	4	5	6	7	8
P_2O_5 total (% mass.)	16.50	17.45	17.65	17.75	17.80	17.85	17.90
P_2O_5 soluble eau (% mass.)	11.80	11.15	10.80	11.25	11.00	11.25	9.70

III. 3. 1. 2. SSP obtenu après 20 minutes d'agitation

Tab. 9. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	2	5	10	12	14	16
P_2O_5 total (% mass.)	14.35	15.00	15.05	15.00	15.00	14.90
P_2O_5 soluble eau (% mass.)	10.30	11.69	11.75	11.55	11.45	11.30

Tab. 10. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	3	4	5	6	7	8
P_2O_5 total (% mass.)	16.70	17.00	17.60	17.50	17.80	18.05	18.00
P_2O_5 soluble eau (% mass.)	11.00	10.80	11.05	11.25	11.35	11.40	11.10

III. 3. 1. 3. SSP obtenu après 30 minutes d'agitation

Tab. 11. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	2	5	10	12	14	16
P ₂ O ₅ total (% mass.)	14.20	15.01	15.10	15.00	15.00	15.00
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	10.80	11.15	11.55	11.45	11.35	11.20

Tab. 12. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Bled Elhadba (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	3	4	5	6	7	8
P ₂ O ₅ total (% mass.)	17.00	17.40	17.60	17.65	17.80	18.00	18.00
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	10.70	11.00	11.05	11.00	11.30	11.30	11.05

III. 3. 2. Phosphates de Djmidjma

III. 3. 2. 1. SSP obtenu après 10 minutes d'agitation

Tab. 13. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	1	4	6	10	12	13
P ₂ O ₅ total (% mass.)	16.16	16.80	17.10	17.00	16.70	16.70
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	13.50	13.80	14.00	13.95	13.80	13.80

Tab. 14. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	2	3	4	5	6	7
P ₂ O ₅ total (% mass.)	18.80	19.05	19.30	19.40	19.35	19.50	19.50
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	13.50	13.20	13.60	13.65	13.80	13.90	13.90

III. 3. 2. 2. SSP obtenu après 20 minutes d'agitation

Tab. 15. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	1	4	6	10	12	13
P ₂ O ₅ total (% mass.)	14.78	15.02	15.16	15.15	14.85	15.00
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	12.25	12.70	12.85	12.66	12.43	12.35

Tab. 16. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma
(durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	2	3	4	5	6	7
P ₂ O ₅ total (% mass.)	17.90	18.00	17.95	18.30	18.35	18.40	18.40
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	14.05	14.35	14.40	14.40	14.50	14.50	14.50

III. 3. 2. 3. SSP obtenu après 30 minutes d'agitation

Tab. 17. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma
(durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	1	4	6	10	12	13
P ₂ O ₅ total (% mass.)	14.92	15.20	15.35	/	15.25	15.25
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	14.25	14.45	14.85	/	14.40	14.40

Tab. 18. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Djmidjma
(durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	2	3	4	5	6	7
P ₂ O ₅ total (% mass.)	17.90	18.05	/	18.20	18.55	18.60	18.60
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	14.80	14.95	/	15.10	15.40	15.50	15.50

III. 3. 3. Phosphates de Kef Essnoune

III. 3. 3. 1. SSP obtenu après 10 minutes d'agitation

Tab. 19. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune
(durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	1	2	7	10	12	13
P ₂ O ₅ total (% mass.)	13.65	13.85	17.45	/	/	16.00
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	12.00	12.02	15.00	/	/	15.15

Tab. 20. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune
(durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	2	3	4	5	6	8
P ₂ O ₅ total (% mass.)	17.80	/	18.90	18.20	19.00	19.30	19.30
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	15.00	/	15.30	15.45	15.75	15.75	15.60

III. 3. 3. 2. SSP obtenu après 20 minutes d'agitation

Tab. 21. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	1	2	7	10	12	13
P ₂ O ₅ total (% mass.)	/	14.52	16.00	16.30	16.40	16.50
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	/	13.46	15.15	15.00	15.20	15.40

Tab. 22. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	2	3	4	5	6	8
P ₂ O ₅ total (% mass.)	17.90	/	19.00	18.95	18.95	18.80	18.80
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	15.85	/	16.05	16.10	16.10	16.10	16.20

III. 3. 3. 3. SSP obtenu après 30 minutes d'agitation

Tab. 23. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 40$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C						
Temps de séjour (en jours)	1	2	7	10	12	13
P ₂ O ₅ total (% mass.)	/	13.52	16.00	16.05	/	16.05
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	/	13.10	15.35	15.50	/	15.70

Tab. 24. Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 60$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C							
Temps de séjour (en jours)	1	2	3	4	5	6	8
P ₂ O ₅ total (% mass.)	18.00	/	19.00	/	18.80	/	18.60
P ₂ O ₅ soluble eau (% mass.)	16.10	/	16.00	/	16.20	/	16.50

III. 7. interprétation des résultats

Les résultats d'analyse d'SSP obtenus pour chaque phosphate sont représentés dans les figures suivantes :

III. 7. 1. SSP obtenu du phosphate de BLED ELHADBA

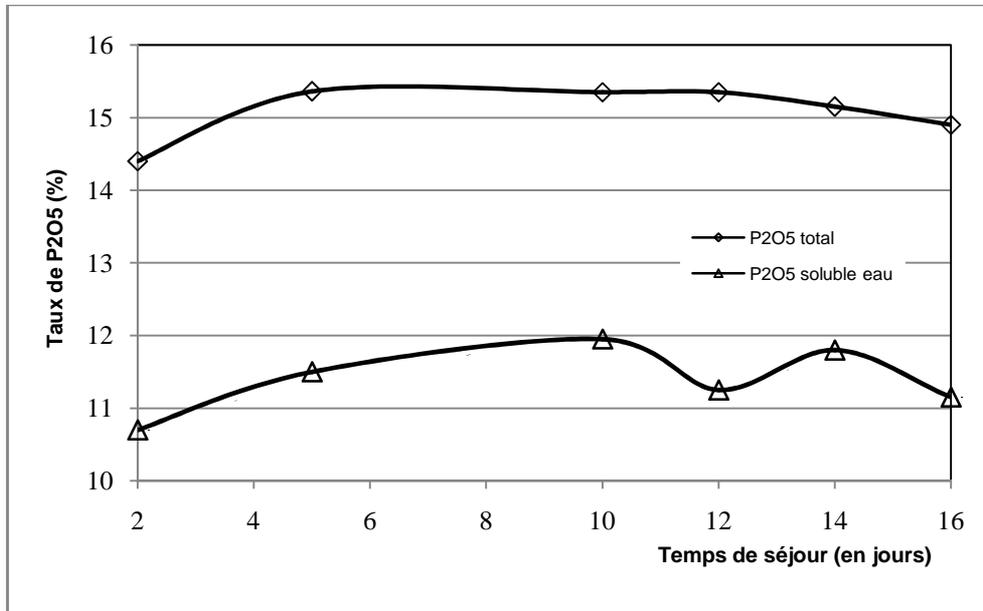


Fig. 15. Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Blad Elhadba : $T = 40\text{ °C}$, temps d'agitation = 10 min).

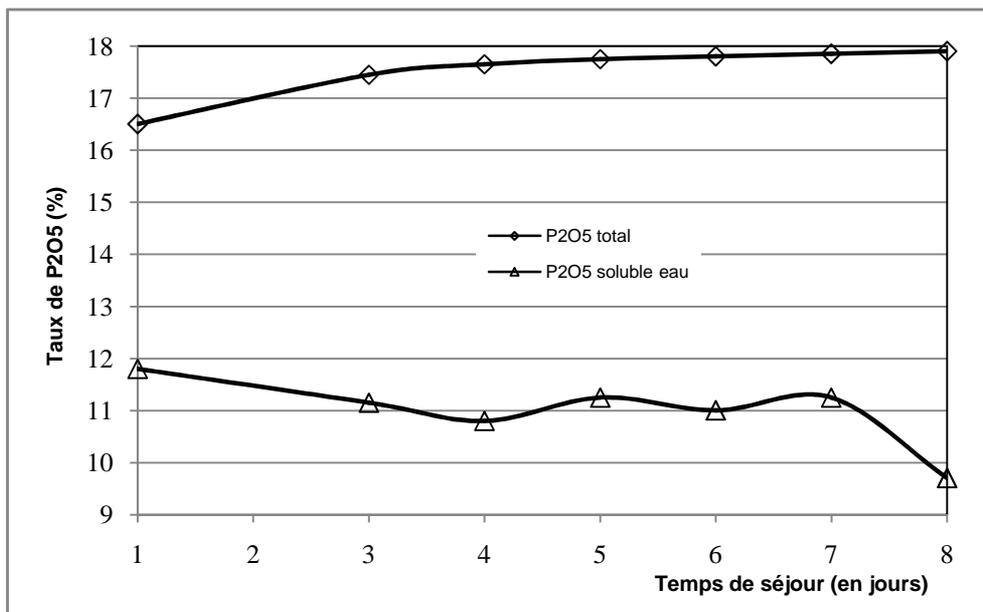


Fig. 16. Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Blad Elhadba : $T = 60\text{ °C}$, temps d'agitation = 10 min).

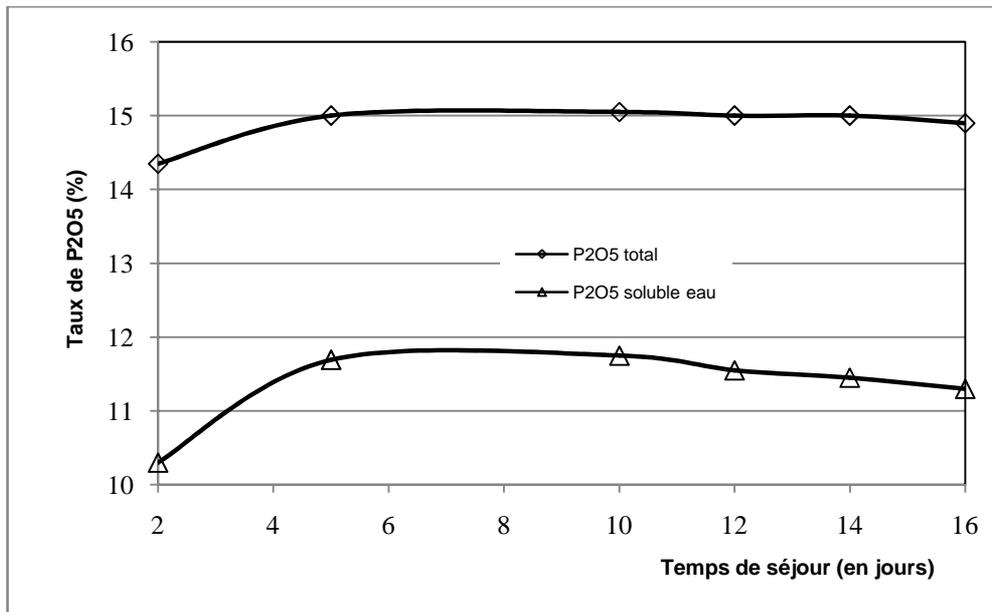


Fig. 17. Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Blad Elhadba : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min).

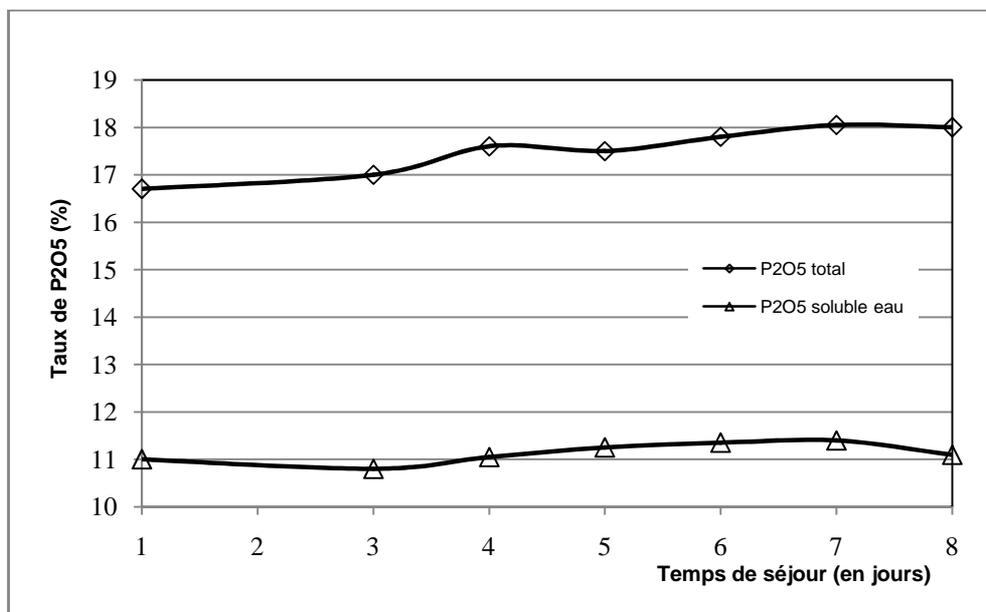


Fig. 18. Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Blad Elhadba : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min).

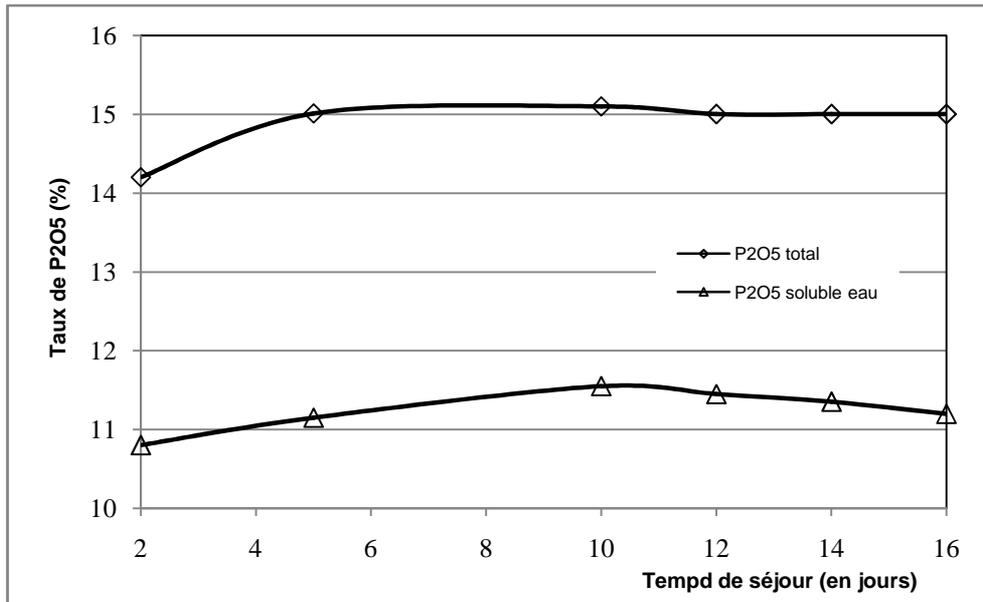


Fig. 19. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Blad Elhadba : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min).

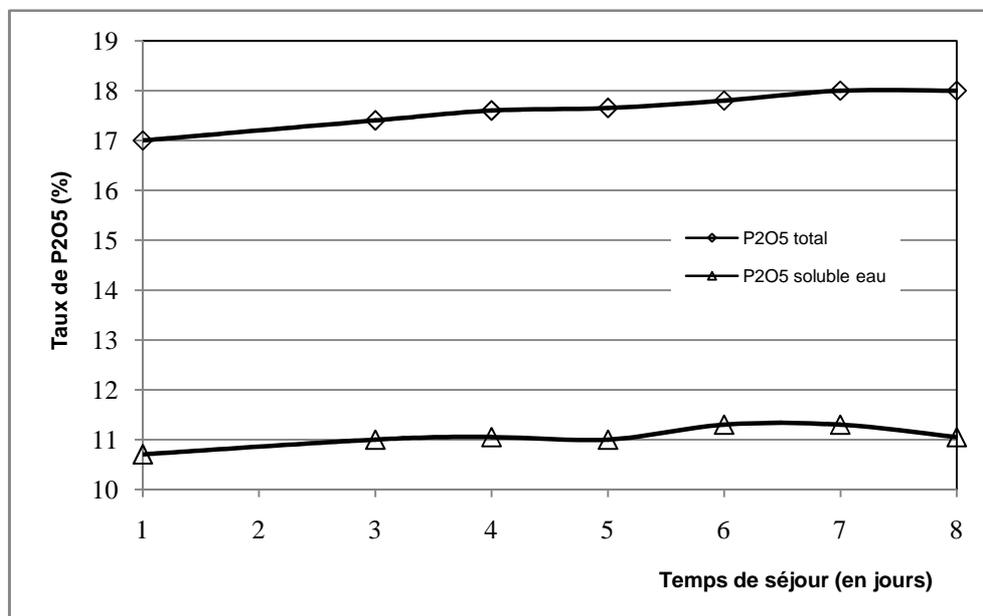


Fig. 20. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (BLAD ELHADBA : T = 60 °C, t = 30 min).

III. 7. 2. SSP obtenu du phosphate de Djmidjma

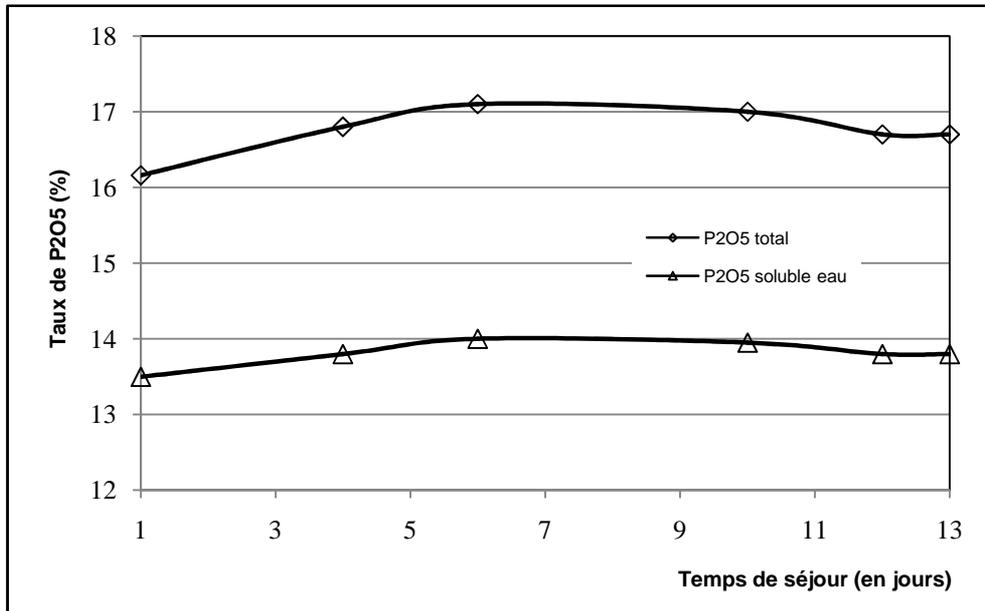


Fig. 21. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min).

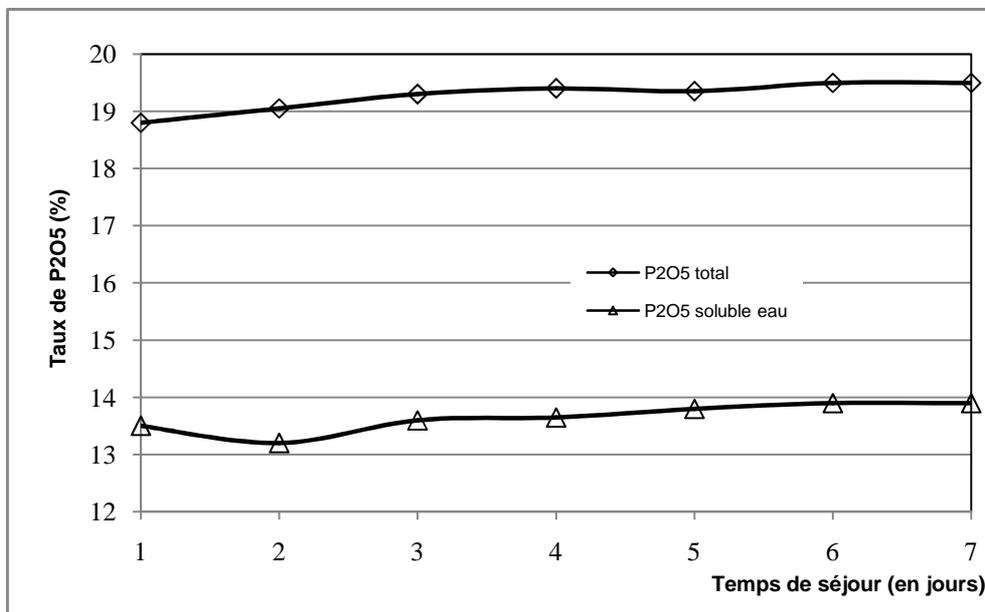


Fig. 22. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : T = 60 °C, temps d'agitation = 10 min).

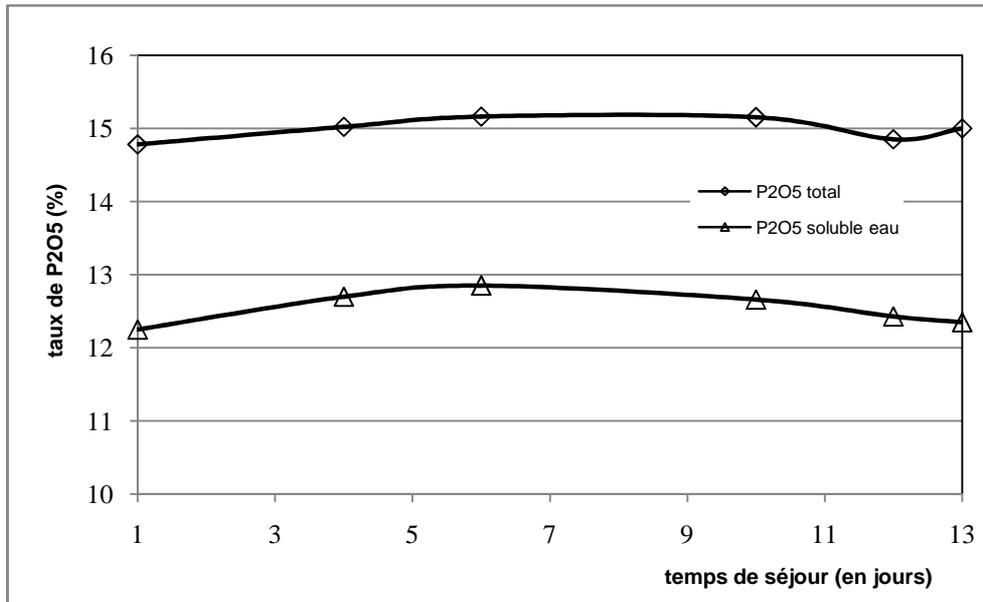


Fig. 23. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : T = 40 °C, temps d'agitation = 20 min).

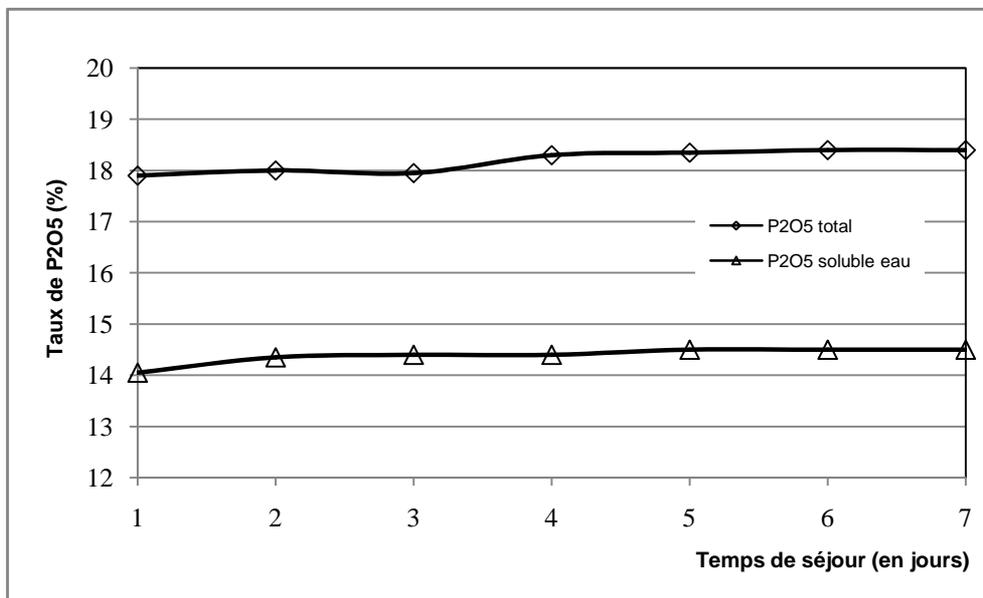


Fig. 24. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : T = 60 °C, temps d'agitation = 20 min).

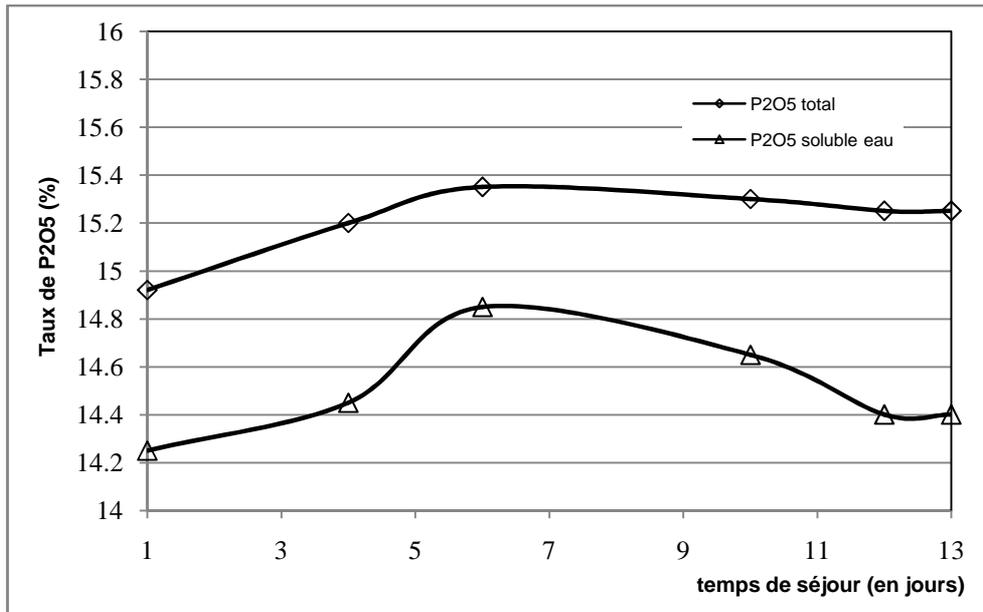


Fig. 25. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min).

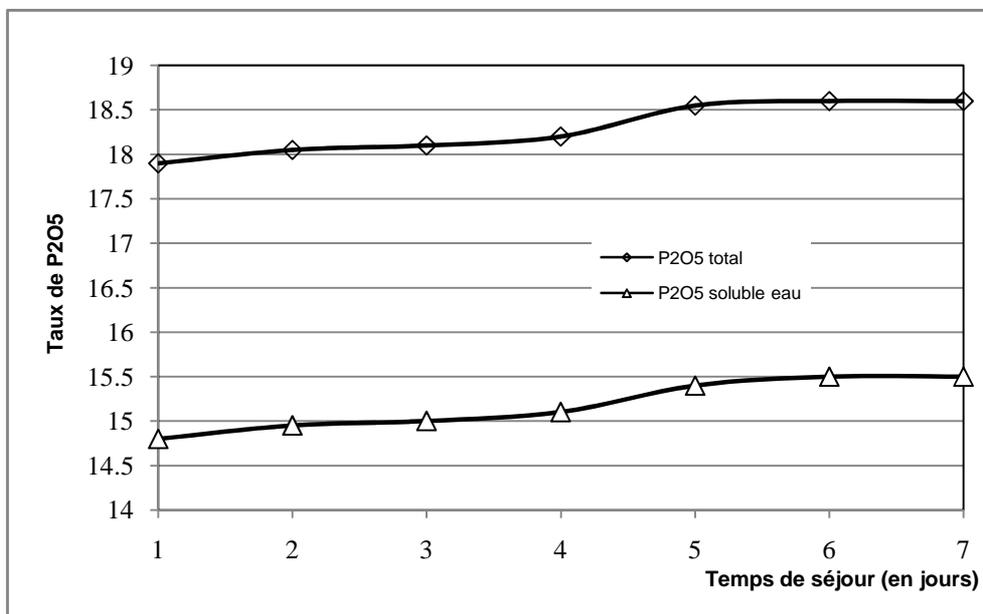


Fig. 26. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Djmidjma : T = 60 °C, temps d'agitation = 30 min).

III. 7. 3. SSP obtenu du phosphate de Kaf Essnoue

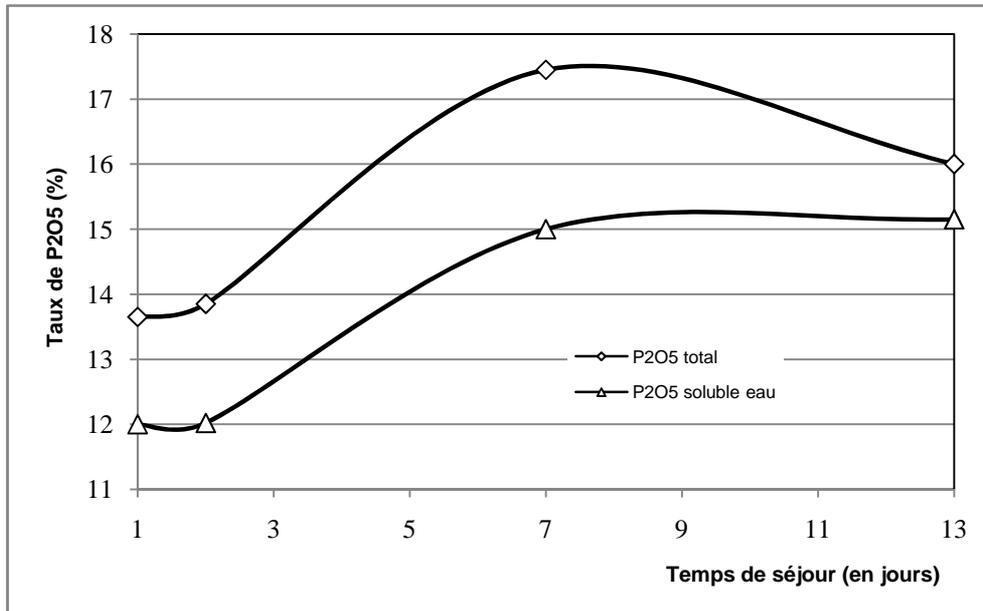


Fig. 27. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kaf Essnoue : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min).

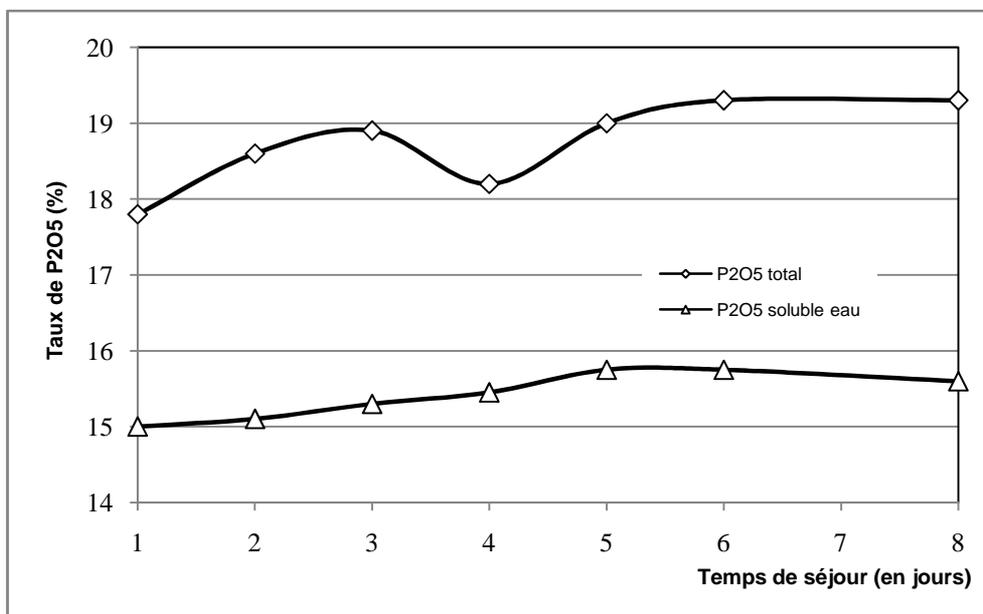


Fig. 28. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kaf Essnoue : T = 60 °C, temps d'agitation = 10 min).

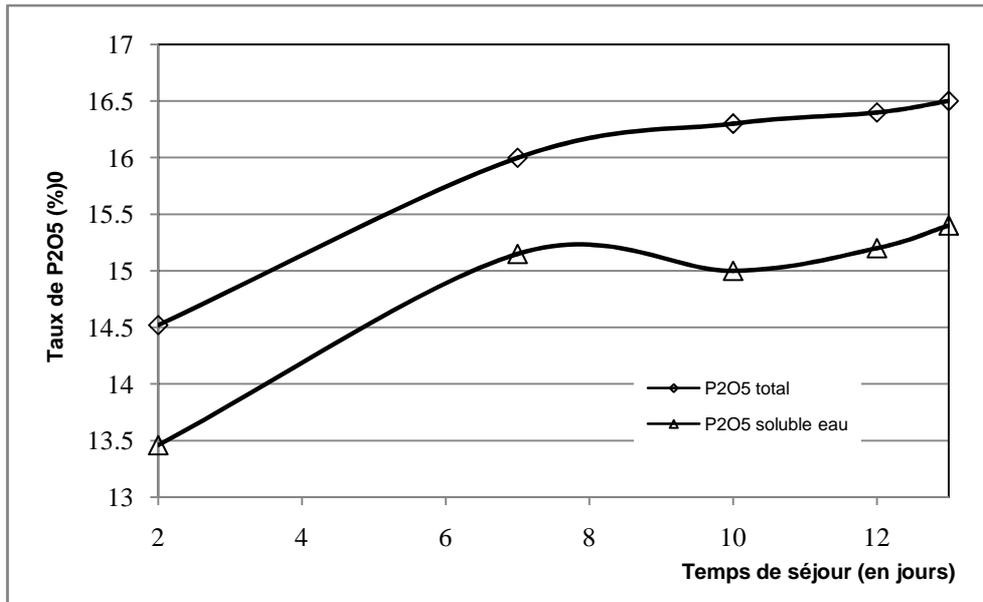


Fig. 29. Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Kaf Essnoute : $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min).

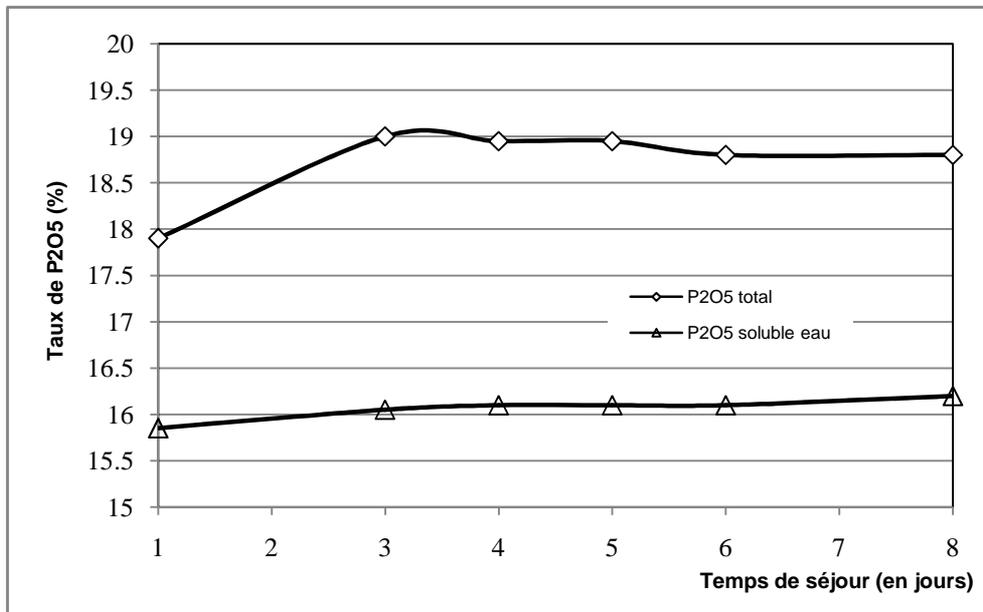


Fig. 30. Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Kaf Essnoute : $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, temps d'agitation = 20 min).

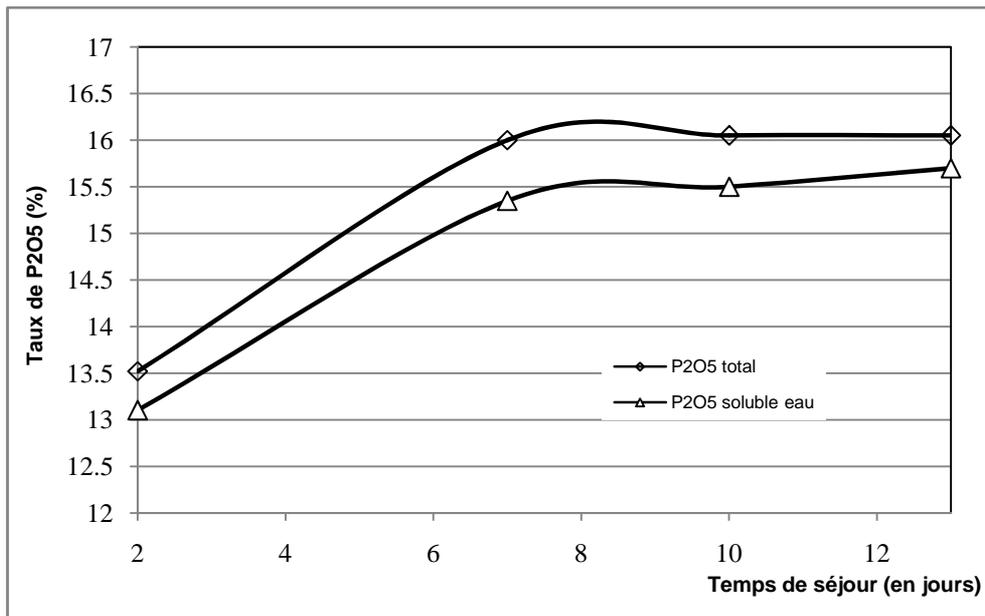


Fig. 31. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kaf Essnoute : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min).

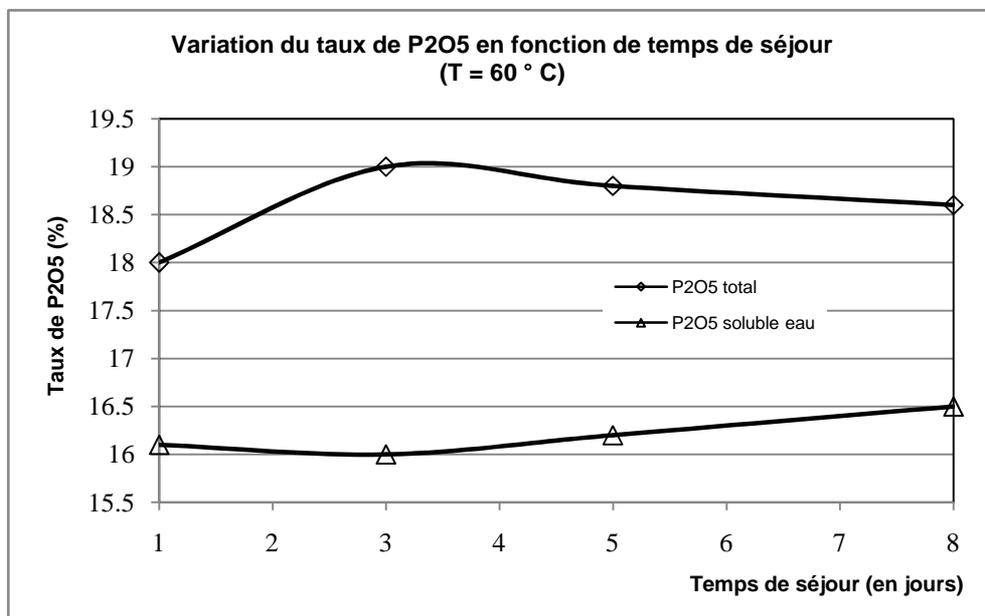


Fig. 32. Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kaf Essnoute : T = 60 °C, temps d'agitation = 30 min).

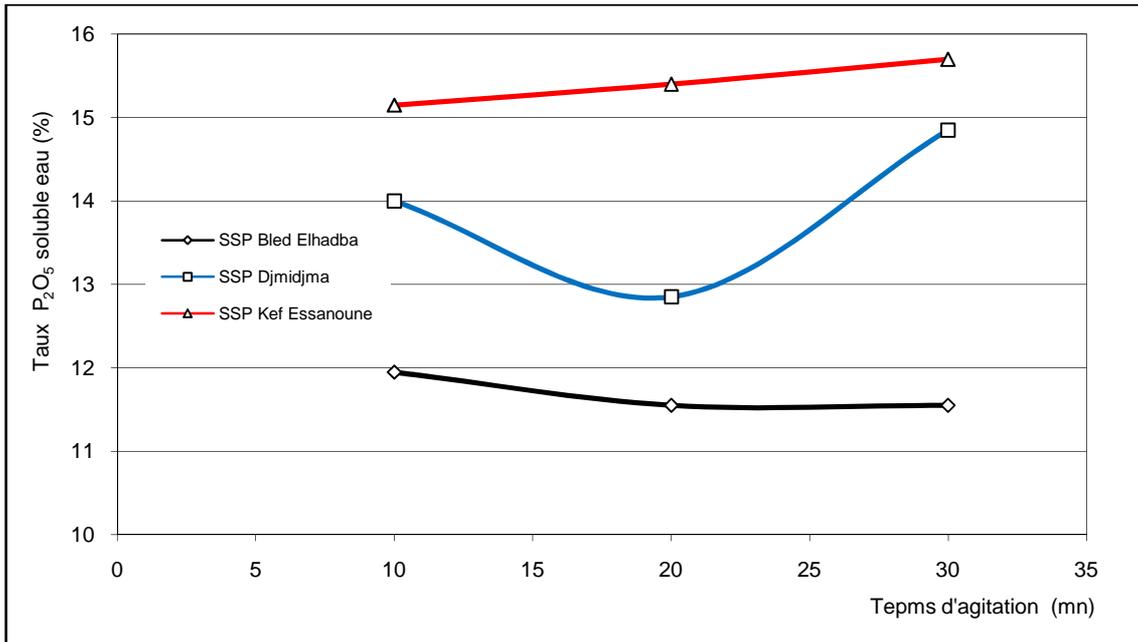


Fig. 33. Variation du taux de P₂O₅ Soluble eau en fonction du temps d'agitation (Température d'attaque sulfurique = 40 °C)

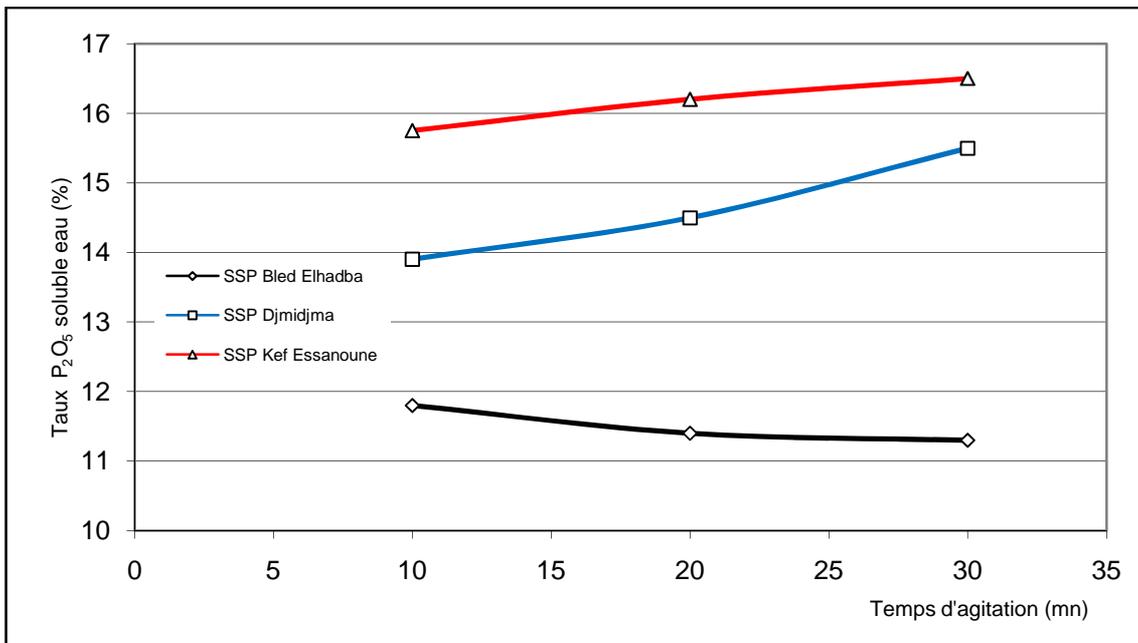


Fig. 34. Variation du taux de P₂O₅ soluble eau en fonction du temps d'agitation (Température d'attaque sulfurique = 60 °C)

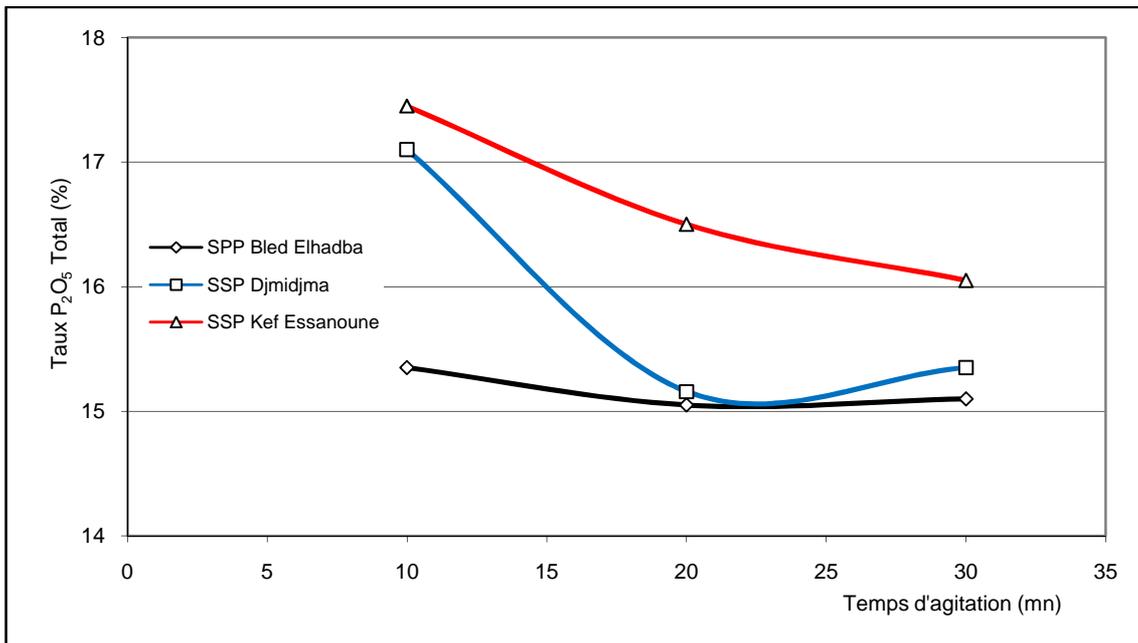


Fig. 35. Variation du taux de P_2O_5 total en fonction du temps d'agitation (Température d'attaque sulfurique = 40 °C)

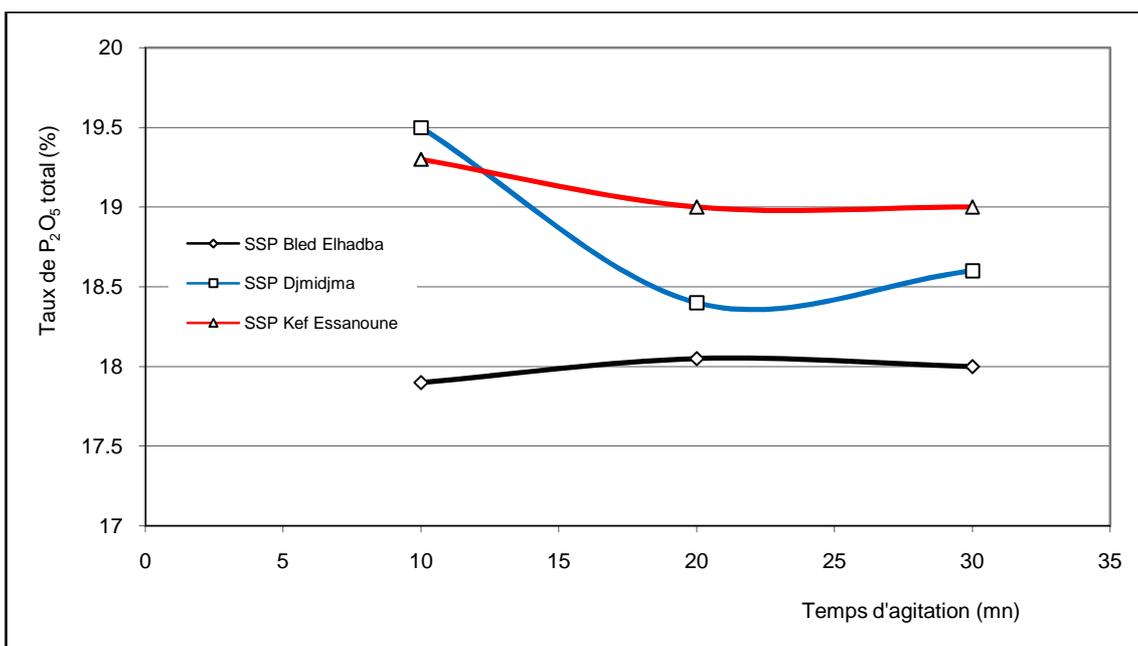


Fig. 36. Variation du taux de P_2O_5 Total en fonction du temps d'attaque (Température d'attaque sulfurique = 60°C)

Les expériences effectuées sur le phosphate de Blad Elhadba montrent que les taux les plus élevés de P_2O_5 total sont obtenus à la température $60^\circ C$ après un temps d'agitation de 10 mn (figure 16). Ce taux qui dépasse 16 % reste relativement constant ou delà du troisième jour de séjour de la bouillie. Pour ce même phosphate, le taux de P_2O_5 soluble eau demeure faible (moins de 11 %) à la température d'attaque sulfurique de $60^\circ C$ et avec un temps d'agitation de 30 mn (figure 20).

Le phosphate de Djmidjma donne de meilleurs résultats à la température $60^\circ C$ et après un temps d'agitation de 10 mn, en effet, le taux de P_2O_5 total reste presque constant autour de 19% (figure 22). A la même température mais avec un temps d'agitation de 20 minutes, on obtient avec ce phosphate un P_2O_5 soluble eau compris entre 14 et 15% même après un mûrissement de 7 jours (figure 24).

Le taux de P_2O_5 dans le SSP obtenu du phosphate de Kaf Essnoute n'est pas stable en fonction du temps de séjour (figure 27, 28, 29 et 30). Nous constatons d'après ces dernières figures que le taux de P_2O_5 total et soluble eau ont tendance à augmenter progressivement jusqu'au septième jour de mûrissement et deviennent relativement stable au delà de cette période.

En comparant les trois phosphates, nous remarquons que le phosphate de Kaf Essnoute donne les taux les plus élevés de P_2O_5 total et P_2O_5 soluble eau (figure 33, 34, 35 et 36). Les phosphates de Blad Elhadba donnent les plus faibles taux de P_2O_5 avec des taux inférieurs à 12% pour le soluble eau, et compris entre 15 et 18 pour le P_2O_5 total. Nous constatons également que le taux de P_2O_5 reste relativement constant au cours de l'agitation pour les phosphates de Kaf Essnoute et de Blad Elhadba, par contre, les taux de P_2O_5 obtenus avec le phosphate de Djmidjma sont instables en fonction du temps d'agitation.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail que nous avons effectué dans le cadre de la réalisation de ce mémoire nous a permis d'approfondir nos connaissances dans le domaine de l'analyse chimique notamment en gravimétrie, et en spectrophotométrie.

Nous avons également compris le procédé de traitement des phosphates de Djebel Onk, depuis l'extraction du gisement jusqu'à la préparation du phosphate dit "phosphate marchand".

Les expériences que nous avons effectuées sur trois phosphates issus des gisements de Djebel Onk montrent que le phosphate de Kaf Essnoune est le plus approprié à la fabrication de l'engrais simple superphosphate (SSP) car il donne un P_2O_5 total pourrait atteindre un taux de 19.5% et un P_2O_5 soluble eau dépassant 16%. Par contre, le phosphate de Blad Elhadba donne les taux les plus faibles de P_2O_5 .

La température d'attaque sulfurique de 60°C donne des taux de P_2O_5 plus élevés que celles du 40°C pour les trois phosphates.

L'agitation influe différemment pour chaque phosphate, cela est due à la composition des phosphates.

Le travail de recherche bibliographique que nous avons effectué sur les phosphates naturels nous montre que les phosphates de Djebel Onk comparativement à d'autres phosphates dans le monde ne sont pas étudiés d'une manière plus approfondie.

Enfin, nous pouvons conclure que ce mémoire s'ajoute aux différentes recherches effectuées sur les phosphates de Djebel Onk et met en valeur leur qualité à servir comme matière première appréciable à la production des engrais phosphatés.

Bibliographie

- [1] H. Marschner. Mineral nutrition of higher plants, London Academic Press Ltd., *Harcourt Brace & Co. Publishers*, (1993).
- [2] FAO. Integrated plant nutrition systems, by R. Dudal & R.N. Roy, eds., *FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin*, N°12, Rome (1995).
- [3] C.A. Black. Soil-plant relationships, *John Wiley & Sons*, New York (1968).
- [4] FAO. Fertilizer and plant nutrition guide, *FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin*, N°9, Rome (1984).
- [5] R.L. Fox and E.J. Kamprath. Phosphorus sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34, pp. 902-907, (1970).
- [6] A. Barber. Soil nutrient bioavailability a mechanistic approach, *John Wiley & Sons*, New York (1995).
- [7] Hervé Chamley. Bases de Sédimentologie, 2^e Ed. *Dunod* 192p, Paris (2000).
- [8] British Sulphur Corporation Limited. *World survey of phosphate deposits*, p.247, London (1987).
- [9] A.J.G. Notholt., R.P. Sheldon., D.F. Davidson. Eds. *Phosphate deposits of the world*, Vol.2: phosphate rock resources, University Press Cambridge, Cambridge, UK (1989).
- [10] G.H. McClellan and S.J. Van Kauwenbergh. Mineralogy of sedimentary apatites, *A.J.G. Notholt & I. Jarvis, eds*, Phosphorite research and development, Geological Society. Special Publication, 5, p. 23-31 (1990).
- [11] L.L. Hammond and D.P. Day. Phosphate rock standardization and product quality. *In A.T. Bachik & A. Bidin, eds*. Proceedings of a workshop on phosphate sources for acid soils in the humid tropics of Asia, pp. 73-89. Kuala Lumpur, Malaysian Society of Soil Science, (1992).

- [12] UNIDO and IFDC. United Nations Industrial Development Organization & IFDC, *Fertilizer manual, The Netherlands Kluwer Academic Publishers*, p. 615, Dordrecht (1998).
- [13] Mizane, A., Samar, M.H. and Allal, K.M., Etude de la Cinétique de Décomposition des Phosphates de Djebel Onk par l'Acide Nitrique, *Bull. Soc. Chi. Belg.*, Vol. 105, No. 1, (1996).
- [14] S.H. Chien. Evaluation of Gafsa (Tunisia) and Djebel Onk (Algeria) phosphate rocks and soil testing of phosphate rock for direct application, *In A.E. Johnston & J.K. Syers, eds., Nutrient management for sustainable food production in Asia*, pp. 175-185., Proc. IMPHOS-AARD/CSAR. Wallingford, UK, CAB International (1998).
- [15] C. Rahmoune., S. Maâlem., M. Bennaceur. Etude comparative de rendement en matière sèche et en matière azotée de 3 espèces de plantes steppiques, Séminaire « Agriculture Pluviale Méditerranéenne, Zaragoza (Espagne) », *Publications du CIHEAM-IAMZ*, pp. 219-221 (2004).
- [16] Abbes MIZANE and Achour LOUHI, Comparative Study of Dissolution of Phosphate Rock by the nitric acid and sulfuric acid, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2(6) pp. 1016-1019, (2007).
- [17] Abbes MIZANE and Achour LOUHI, Calcination Effects on Sulfuric Dissolution of Phosphate Extracted from Djebel Onk Mine (Algérie), *Asian Journal of Chemistry*, Vol.20, N°1, pp. 711-717, (2008).
- [18] U.S. Geological *Survey Minerals Yearbook* (2005).
- [19] *Molécules* n°8, juillet 1983, Magazine de l'Union des Industries Chimiques (1983).
- [20] *Informations Chimie*, n°302, janvier-février (1989).
- [21] Y Y.J. Szekely., J.W. Evans., H.Y., Sohn. Gas-Solid Reactions, *Academic Press* New York (1976)

- [22] P. Becker. Phosphates and Phosphoric Acid, Fertiliser Science and Technology Series, Marcel Dekker, vol.6, New York (1989).
- [23] J. M. Thomann., J.C. Voegel., P. Gramain. Kinetics of Dissolution of Hydroxyapatite Powder IV. Interfacial Calcium Diffusion Controlled Process, *Colloids and Surfaces*, 54, pp. 145-159 (1991).
- [24] J. Zhang and G.H. Nancollas. Dissolution Kinetics of Calcium Phosphates Involved in Biomineralization, *Advances in Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann Ltd., Essex, GB. pp.47-62 (1991).
- [25] C.E. Calamnovici and M. Giuliatti. Technological Aptitude of Some Brazilian Phosphate rock for Acid, *Ind.Eng.Chem.Res.*,29, pp. 482-488 (1990).
- [26] B.A Bouykin., N.S. Tishkina., R.V Kostyanets. Relation between the kinetic characteristics of the décomposition of apatite by HNO₃, *Himiceska Technolohia*, N°3, p 43-47, Moscow (1988).
- [27] F. Ben Brahim., A. Mgaidi., M. Elmaaoui. Kinetics of Leaching of Tunisian Phosphate Ore Particles in Dilute Phosphoric Acid Solutions. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, Vol. 77, February, (1999).
- [28] IMPHOS, Institut Mondial du Phosphate, www.imphos.org, *rapport annuel* (2004).
- [29] C.E. Calmanovici., B. Gilot., C. Laguérie. Mechanism and Kinetics for the Dissolution of Apatitic Materials in Acid Solutions, *Braz.J.Chem.Eng.*, Vol.14, N°2 (1997).
- [30] A. Goldinov., L. Abranova., A.R. Shishkanov. Kinetics of decomposition of apatite concentrate in continuous mode, *Priklanov Chimie*, Vol.51, N°7, pp. 1474-1477 (1978).
- [31] A.K Magrilova., V.G. Kazak., Y.A. Goulaeva. Study of some characteristics of the decomposition by HNO₃ of rock phosphates, *Journal prikladnoy khimi*, N°6, pp. 1201-1205 (1984).

[32] M.E. Posine. Technology of mineral manures, *Editions Chemistry*, pp. 304-308, Leningrad (1983).

[33] ONUDI. Procédés de fabrication des engrais phosphatés, *INTIB, Banque d'informations industrielles et technologiques* (1978).

[34] L.L. Hammond., S.H. Chien., A.U. Mokuwunye. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics, *Adv. Agron.*, 40, 89-140, (1986).

[35] S.J. Van Kauwenbergh. Mineralogy and characterization of phosphate rock. In K. Dahanayake, S.J. Van Kauwenbergh & D.T. Hellums, eds., Direct application of phosphate rock and appropriate technology fertilizers in Asia - what hinders acceptance and growth, pp. 29-47, Kandy, Sri Lanka, Institute of Fundamental Studies , (1995).

[36] S. Axelrod and D. Greidinger. Phosphate solubility test -interference of some accessory minerals, *J. Sci. Food Agric.*, 30, 153-157 (1979).

[37] S.R. Silverman., R.K. Fuyat., J.D Weiser. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites, pp. 211-222, *US Geological Survey*, (1952).

[38] A. Richardson. Prospects for using soil microorganisms to improve the acquisition of phosphorus by plants, *Aust. J. Plant Physiol.*, 28, pp. 897-906, (2001).

[39] B. Sundara., V. Natarajan., K. Hari. Influence of phosphorus solubilizing bacteria on the changes in soil available phosphorus and sugarcane and sugar yields, *Field Crops Research*, 77, pp. 43-49, (2002).

[40] F. Oehl., A. Oberson., M. P. A. Fliessbach, H. R. E. Frossard. Kinetics of microbial phosphorus uptake in cultivated soils, *Biol. Fertil. Soils*, 34, pp. 31-41, (2001).

[41] J. Berthelin., C. Leyval., F. Laheurte., P. De Giudici. Some considerations on the relations between phosphate solubilizing rhizobacteria and their effect on seedlings and plants

growth related to phosphorus mobilization, *Plant growth-promoting rhizobacteria progress and prospects*, Éditeurs : Keel, C., Koller, B., Défago, G. *IOBC-WPRS Bulletin*, XIV (8), pp. 359 – 538, (1991).

[42] G. Andrade., R. G. Linderman., G. J. Bethlenfalvay. Bacterial association with the mycorrhizosphere and hyphosphere of the arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus mosseae*, *Plant and soil*. 202: 79-87, (1998).

[43] P. Marschner., D. E. Crowley., B. Sattelmacher. Root colonization and iron nutritional Status of a *Pseudomonas fluorescens* in different plant species. *Plant and soil*., 196: 311-316. materials by means of radioisotope techniques, ISSS & BG eds. Trans. 13th Int, (1997).

[44] R. M. N. Kucey., H. H. Jansen., M. E. Leggett. Microbially mediated increases in plant- available phosphorus, *Adv. Agron.*, 42, pp. 199-223, Hinsinger, (1989).

[45] M. J. edley., A. Hussin., N. S. Bolan. New approaches to phosphorus fertilization, Phosphorus requirements for sustainable agricultura in Asia and Oceania, *Proceedings of a symposium, 6-10 March 1989*, pp. 125-142, (1990).

[46] J. Pelmont. Bactéries et environnement, *Presse Universitaire de Grenoble*, (1993).

[47] V.Narsian and H. H Patel. *Aspergillus aculeatus* as a rock phosphate solubilizer, *Soil Biol. Biochem.*, 32, pp. 559-565, 64, (2000).

[48] G G. R.Cline., P. E. Powell., P. J. Szanizlo., C. P. P. Reid. Comparison of the abilities of hydroxyamic, synthetic, and other natural organic acids to chelate iron and other ions in nutrient solution, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, pp. 1158-1164, (1982).

[49] S.H. Chien. Evaluation of Gafsa (Tunisia) and Djebel Onk (Algeria) phosphate rocks and soil testing of phosphate rock for direct application, *In A.E. Johnston & J.K. Syers, eds.*, Nutrient management for sustainable food production in Asia, pp. 175-185., Proc. IMPHOS-AARD/CSAR. Wallingford, UK, CAB International (1998).

- [50] R. Morel. Les sols cultivés. *2e edition Lavoisier*, Paris, **(1996)**.
- [51] A. Bationo and A.U. Mokwunye. Alleviating soil fertility constraints constraints to increased crop production in west Africa : the experience in the Sahel, *Fertilizer Research*, 29 (1), pp. 95 -115, **(1991)**.
- [52] H. Ssali, and S. C. Gupta. Effects of nitrogen and phosphate fertilizers on sorghum grain yield, *Proceeding of the Sixth regional workshop on sorghum and millets for southern Africa*, Bulawayo, Zimbabwe, 18-22 September, pp. 255-258, (1990).
- [53] M. D. Doumbia., L.R. Hoosner., A.B. Onken. Variable sorghum growth in acid soils of subhumid West Africa., *Arid soil research and rehabilitation*, 7 (4), pp.335-346, **(1993)**.
- [54] M. Toro., R. Azcon., J. M. Barea. The use of isotopique dilution techniques to evaluate the interactive effects of Rhizobium genotype, mycorrhizal fungi, phosphate solubilising rhizobacteria and rock phosphate on nitrogen and phosphorus acquisition by *medicago sativa*, *Biology and Fertility of Soils*, 138(2), pp. 265-273, **(1998)**.
- [55] A. K. Kanabo and R. J. Gilkes. The effect of soil texture on the dissolution of North Carolina phosphate rock. *J. Soil Sci.*, 39, pp. 191 – 198, **(1988)**.
- [56] M. K. N'Diaye., A. Traoré., Y. Doumbia. Increasing the efficiency of soluble phosphorus fertilizers in irrigated rice in Mali, *Institut Mondial du Phosphate (IMPHOS)* Casablaca, Morocco, p.10, **(1991)**.
- [57] L. Zawartkuszca-Ciolkowska., E. Szumska. Effects of poly- and orthophosphates of some macro-and micro-nutrient elements in soil material of varied pH. II, Phosphorus, commun. *Soil Sci. Plant Anal.*, 30 (5-6), pp. 645-653. **(1999)**.
- [58] F.E. Khasawneh and, E. C. Doll. The use of phosphate rock for direct application to soils, *Adv. Agron.*, 30, pp. 159 – 206, **(1978)**.

- [59] S.H. Chien and R.G. Menon. Agronomic evaluation of modified phosphate rock products, *Fer. Res.*, 41, pp. 197-209, **(1995)**.
- [60] A. K. Kpombrekou and M. A. Tabatabaï. Metal content of phosphate rocks, *Comm. Soil Sci, Plant Anal*, **(1994)**.
- [61] A. Bationo., S. Kaola., E. Ayuk. Fertlity of soil for cereal production in the sahelo-soudanian zone and evaluation of natural phosphates, *Cahiers Agricultures*, 7 (5), pp. 365-371, **(1998)**.
- [62] S.H.Chien., P.W.G. Sale., L.L. Hammond. Comparison of the effectiveness of phosphorus fertilizer products, *Proc. Symposium on phosphorus requirements for sustainable agriculture in Asia and Oceania*, pp. 143 – 156, International Rice Reasearch Institute, Manila, Phillipines, **(1990)**.
- [63]P. E. A. Asea., R.M.N. Kucey, J.W.B. Stewart. Inorganic phosphate solubilization by two Penicillium species in solution culture and soil., *Soil. Biol. Biochem.*, 20: 459-464, Asia - what hinders acceptance and growth, pp. 29-47, Kandy, Sri Lanka, **(1988)**.
- [64] J. E. Cunningham and C. Kuick. Production of citric and oxalic acid and solubilization of calcium phosphate by Penicilium Bilaii., *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, pp. 1451-1458, **(1992)**.
- [65] *Techniques de l'ingénieur, constantes physico-chimiques*, K660, Paris **(1988)**.
- [66] M. Hussein and S. Seif. Influence of various parameters on the decomposition of phosphates of Jordan, *Journal of Chemical Engineering*, vol.12, N°2, pp. 37-41, Faculty of Engineering Alexandra University, Egypt **(1980)**.
- [67] A.D. Panday., K.K. Mallick., A.K. Roy. Propriétés des phosphates de Jordanie, *Technology*, Vol.10, n°34, pp. 236-241, Moscou **(1973)**.

[68] A.N. Planovski and Y.M. Ramine. Procédés et appareils de la technologie chimique, *Editions Mir*, Moscou (1978).

[69] S.H. Chien., and D.K.Friesen. Phosphate rock for direct application *In F.J. Sikora, ed.* Future directions for agricultural phosphorus research, pp. 47-52. Bulletin Y-224. Muscle Shoals, USA, Valley Authority (1992).

[70] P.R. Kagan. Recueil des problèmes et exercices sur les processus et appareils, *Editions Mir*, Moscou (1978).

[71] B.Truong and Fayard. Small-scale fertilizer production units using raw and partially solubilized phosphate. *In H. Gerner & A.U. Mokwunye, eds*, Use of phosphate rock for sustainable agriculture in West Africa, pp. 181-198, Miscellaneous Fertilizer Studies N° 11, Muscle Shoals, Alabama, USA, IFDC Africa (1995).

[72] N.S. Tishkina. Decomposition of the Phosphates by the nitric acid, *Hemiceska Technologia*, N°1, pp. 29-31, Moscow (1985).

[73] K. Antar., K. Brahim., A. Jemal. Etude cinétique et thermodynamique de l'attaque d'une fluoapatite par des mélanges d'acide sulfurique et phosphorique, *Thermochimia Acta*, vol.449,issue 1-2, pp.35-41, (2006).

[74] Sh.S. Namasov. Dissolution of apatite in an acid mixture, *chemical magazine of Uzbekistan*,N°3, pp.56-61, Moscow (1976).

[75] B. Delmon. Introduction à la cinétique hétérogène, *Editions Technip*, Paris (1968).

[76] M. Mahan. Chimie, *Interéditions*, Paris (1968).

[77] G. Dévoré. Thermodynamique et cinétique Chimiques, *Librairie Vuibert*, Paris (1976).

[81] Z. Sekal. Introduction à la Thermodynamique et à la cinétique chimique, *OPU*, Alger (1982).

Annexes

**Annexe I : dosage de P₂O₅ par la méthode spectrophotométrie a l'aide de l'appareil “
TECHNICON AUTO ANALYZER” normalisé NS. NF U42-201.**

I. Principe et méthode de l'analyse de P₂O₅

Le principe du dosage du P₂O₅ est basé sur la Complexation des ions phosphates, des ions vanadates et des ions molybdates afin d'obtenir un complexe phospho-vanado-molybdique d'une couleur jaune. Le taux de P₂O₅ est mesuré par spectrophotométrie à l'aide de l'appareil “ TECHNICON AUTO ANALYZER” normalisé NS. NF U42-201.

II. Préparation de l'échantillon (attaque perchlorique)

Le but de l'attaque perchlorique est de rendre soluble la totalité du P₂O₅ contenu dans l'échantillon (phosphate naturel, SSP...) sous forme d'ions HPO₄⁻².

II. 1. Réactifs.

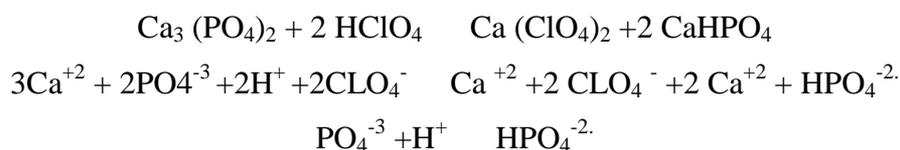
Acide perchlorique (HClO₄) pur pour analyse de densité d = 1,62 ; 70 % en poids.

II. 2. Mode opératoire

Pour préparer l'échantillon à l'analyse, on procède de la manière suivante :

- Peser 01 gramme d'échantillon de phosphate finement moulu ;
- Mettre séché dans un Becher de 250 ml, verser quelques ml de d'eau distillée et ajouter 15 ml de l'acide perchlorique HClO₄ ;
- Laisser chauffer sur plaque chauffante jusqu' à disparition de toute la coloration blanche ;
- Laisser refroidir, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml en rinçant soigneusement le béccher avec de l'eau distillée ;
- Ajuster au trait de jauge, homogénéiser filtrer sur filtre plissée ;
- Rejeter les premier ml du filtrat et recueillir dans un flacon sec.

La réaction de dissolution du phosphate par l'acide d'attaque perchlorique se déroule en 3 étapes :



III. Préparation du réactif vanado-molybdique

Mélanger dans l'ordre et en proportion égales les trois solutions A, B et C. ces solutions sont préparées de la manière suivante :

Solution A : Préparer 2000 ml d'une solution contenant un volume de HNO₃ (d =1,38) et deux volumes d'eau distillée.

Solution B :

- Dissoudre 5g de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 dans 500ml de l'eau distillée bouillante.
- Ajouter 40 ml de HNO_3 ($d = 1,38$) et compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée et laisser refroidir.

Solution C : Dissoudre 100g de molybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24} (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ dans 1500 ml d'eau

bouillante et compléter à 2000 ml par l'eau distillée.

IV. Préparation de la gamme d'étalonnage

IV. 1. Réactifs

- Acide nitrique HNO_3 , densité $d = 1,38$; 65% en poids (réactif 1).
- Acide perchlorique HClO_4 densité $d = 1,61$; 70% en poids (réactif 2).
- Réactif vanado - molybdique (réactif 3).

IV. 2. Appareillage :

Matériel courant de laboratoire et notamment :

- Fioles jaugés de classe A.
- Pipettes à un trait de classe A.
- Etuve réglée à $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.
- Spectrophotomètre équipé d'un monochromateur réglé sur 430 nm.

IV. 3. Préparation de la solution-mère

La solution-mère doit être de concentration égale à 10mg / ml en P_2O_5 . Cette solution étalon est préparée à partir d'une solution de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (phosphate monoammonique) ou d'une solution de KH_2PO_4 (phosphate mono potassique). Une quantité égale à 19,174 g de KH_2PO_4 , préalablement séchée à 105°C pendant 2 heures, est introduite avec 1000 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée.

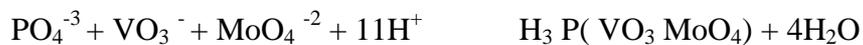
IV. 4. Préparation de la solution étalon filles

A partir de la solution étalon mère, on prépare 7 solutions étalons filles de la façon suivante :

- Dans une séries des fioles de 500 ml introduire les volumes de solution mère respectivement : 5-10-15-20-25-30 ml.
- Dans toutes les fioles ajouter 15 ml de HClO_4 (réactif 2) , compléter le volume au trait de jauge avec de l'eau distillée ,homogénéiser.

Ces solutions correspondent selon l'attaque perchlorique aux teneurs en % P_2O_5 suivantes : 5-10-15-20-25-30 et 35%.

Faire passer les solutions étalons et les solutions analyses dans l'appareil, et déterminer les concentrations de P₂O₅ en % en fonction des densités optiques pour une longueur d'onde à 430 nm. La réaction de la formation du complexe phospho vanado molybdique est :



Le dosage du P₂O₅ nous permet de savoir la teneur du phosphate tricalcique qui est le TPL (triple phosphate of lime) soit :

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 \times 2.185 = \% \text{TPL}$$

Annexe II : Dosage de P₂O₅ soluble eau

Méthode de l'association française de normalisation " NF X 31-161 "

Dans cette analyse, le dosage permet de savoir le taux de P₂O₅ qui est soluble dans l'eau, c.à.d. le phosphate mono calcique et phosphate bi calcique. Le P₂O₅ soluble eau est mesuré par spectrophotométrie selon la norme " **NF X 31-161**".

Mode opératoire

- Dans une fiole de 1000 ml introduire 1g du SSP et ajouter environ 400 ml d'eau distillée et agiter environ 20 minutes pour le solubiliser et volumer à 1000 ml avec l'eau distillée ; puis agiter pour homogénéiser ;
- Filtrer sur papier filtre rapide en recueillant dans un flacon en plastique propre et sec (jeter les premiers millilitres de la solution filtrée jusqu'à obtention d'un filtrat clair) ;
- Prélever 5 ml du filtrat dans une fiole de 100 ml et y ajouter environ 50 ml d'eau distillée et 20 ml de réactif vanadomolybdique, volumer à 100 ml avec l'eau distillée, bien homogénéiser et laisser reposer 10 minutes ;
- Faire la même chose pour la solution zéro ;
- Dans une fiole de 100 ml ; ajouter environ 50 ml d'eau distillée et 20 ml de réactif vanadomolybdique (RVM des eaux) ; volumer à 100 ml avec de l'eau distillée ; bien homogénéiser et laisser reposer 10 minutes ;
- Mesure la quantité de P₂O₅ soluble eau par l'autoanalyseur.

Annexe III : dosage de P_2O_5 par la méthode gravimétrie

But : Cette méthode a pour but de déterminer le taux de P_2O_5 dans l'échantillon.

Principe : Formation d'un complexe jaune de phosphomolybdate de quinoléine.

Réactifs :

- Acide nitrique (HNO_3).
- Acide chlorhydrique (HCl).
- Réactifs de quinoléine.

Mode opératoire

Dans un vase à saturation on prend cinq gramme (5g) d'échantillon, on ajoute soixante-quinze millilitre d'eau distillée (75ml), cinq millilitre (5ml) d'acide nitrique (HNO_3) et trente cinq millilitre (35ml) d'acide chlorhydrique (HCl). On chauffe jusqu'à la disparition de la fumée pendant 15 mn à une température de 50 à 70°C. on refroidie le mélange à une température ambiante. On transvase dans une fiole de mille millilitre (1000 ml), puis on ajuste avec de l'eau distillée et on filtre dans un creuset de verre fritté. On prend dix millilitre (10ml) du filtrat clair dans un vase de saturation, on ajoute soixante-quinze millilitre d'eau distillée (75ml), quinze millilitre d'acide nitrique et cinquante millilitre du réactif de quinoléine. On porte sur bain marie jusqu'à apparition d'un précipité jaune. On refroidie et on filtre dans un creuset, puis on calcine à 240°C pendant une heure. On laisse refroidir, on pèse. La différence entre les masses m_2 et m_1 ($m = m_2 - m_1$), donne la masse du précipité.

m_1 : Masse du creuset plein.

m_2 : Masse du creuset vide

calcul

$$P_2O_5\% = \frac{m \cdot 0.03207 \cdot V_f \cdot 100}{P_0 V_p}$$

M : masse du précipité

V_p : volume de pipette (10ml)

0.03207 : facteur d'analyse

P_0 : prise d'essai

V_f : volume du fiole

Annexe IV : calcul du taux d'acidulation sulfurique

La détermination du taux d'acidulation nous permet de calculer la quantité de l'acide sulfurique, ce taux d'acidulation se calcule en se basant sur les différences constituants du phosphate naturel.

Dans cet exemple, le phosphate titre 48.38% en CaO et 28.75% en P₂O₅.

- Quantité de CaO fixée sur SO₃ du phosphate :

$$\frac{56}{80} \cdot 2.48 = 1.74$$

2.48 est le pourcentage en masse du SO₃ dans le phosphate.

- Quantité de CaO fixée sur F :

Dans le présent cas, le fluor est combiné en quantité négligeable avec CaO pour former du fluorure de cadmium.

- Quantité totale de CaO consommant H₂SO₄ :

$$48.38 - 1.74 = 46.64 \text{ kg}$$

48.38 représente la quantité du CaO contenant dans le phosphate de cet exemple.

Consommation sulfurique :

$$\text{Pour 100 kg de phosphate} \quad (98 \cdot 46.64) / 56 = 81.62 \text{ kg d' H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{pour 100 kg de P}_2\text{O}_5 \quad 81.62 \cdot 100 / 28.75 = 283.9 \text{ kg}$$