

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

14/89

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Contribution à l'Etude
de la Solubilité
des Phosphates Algériens
Défluorés**

Proposé par :

Mr A. BENDJAMA

Etudié par :

Mr L. LADJ

Dirigé par :

Mr A. BENDJAMA

PROMOTION : JUIN 1989

COLLEGIATIONALE POLYTECHNIQUE المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département : Génie Chimique

دائرة: الهندسة الكيميائية

Promoteur : Mr A.BENDJAMA

الموجه: ع - بن جامة

Élève Ingénieur : L.LADJ

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

التلميذ: المهدي

الموضوع: المساهمة في دراسة ذوبان الفسفاط الأجنبي تجريبيا بعد إزالة الفلور منه بالطريقة الحرارية.

الملاحظ: يتضمن عملنا دراسة ذوبان الفسفاط الأجنبي بعد إزالة الفلور منه بالطريقة الحرارية تحت تأثير درجة الحرارة، زمن التلامس، وتركيز محلول حامض الكلور بعد مع الخلط مع الماء في كائنات خفضت نسبة الفلور على الذوبان في حلقتي الكلور بعد 94%.

Sujet : La solubilité du phosphate Algérien Défluoré par voie thermique .

Résumé:

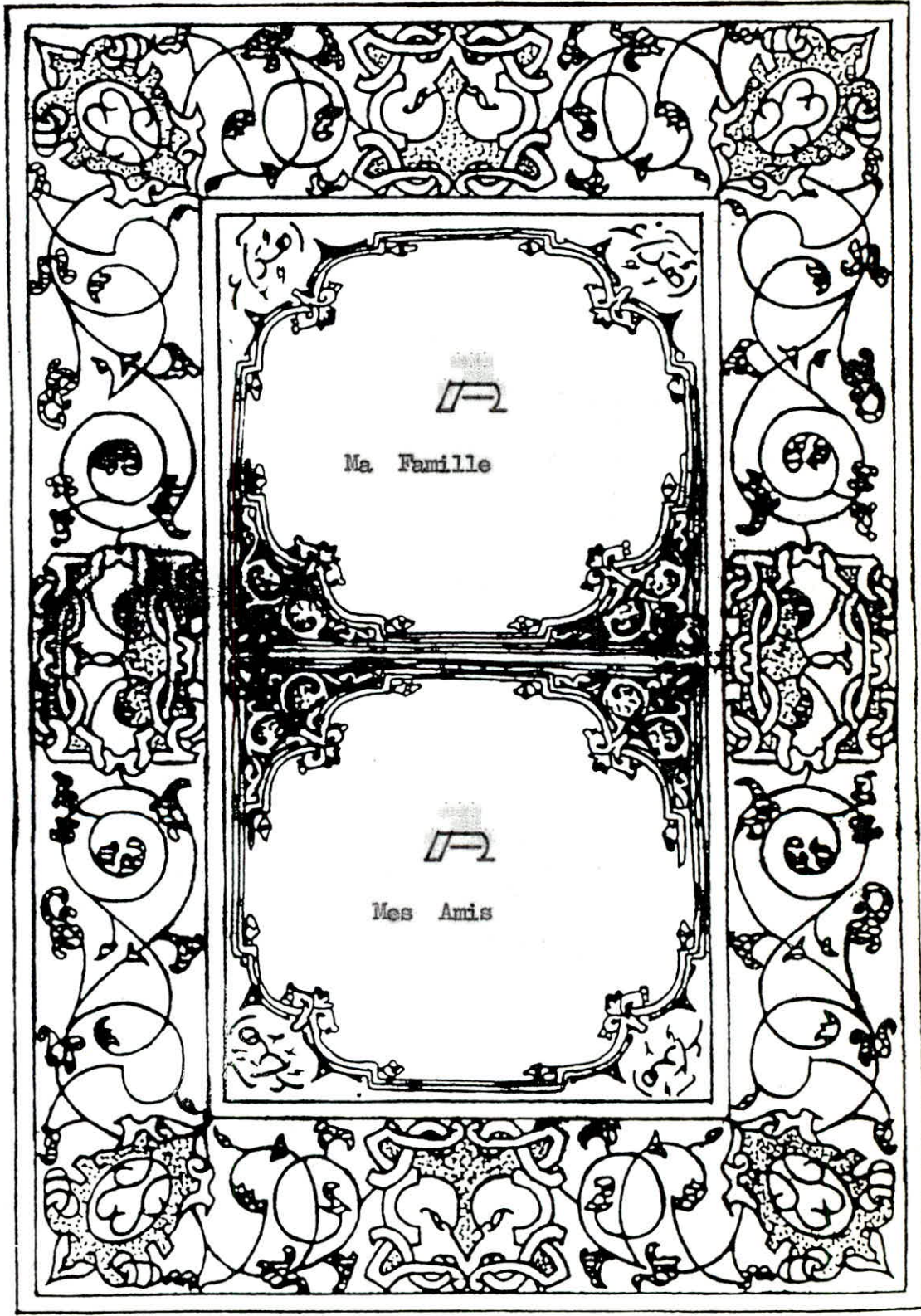
Notre travail consiste à procéder à la défluoration du phosphate par voie thermique et d'étudier sa solubilité dans l'Hcl (pour voir s'il répond à la norme de l'alimentation animale) en fonction de la temperature , du temps de contact et de la concentration de l'acide.

On a essayé d'Abaisser la teneur en fluor dans le minerai en tenant compte à chaque fois de sa solubilité dans Hcl à 0,4 % .

Subjet : Solubility of défluorated Algerian Phosphate .

Abstract : Our work consists in eliminating the fluorine from Algerian phosphate through Heating, And studying It's Solubility in chlorydric Acid against (Temperature , contact time and concentration of acid).

At the end we studied the influence of the % of fluorine on the solubility in chlorydric acid of (0,4%).



Membres de Jury

Président :

Mr. R. Belabbes

Professeur

Examineurs :

Mme F. Meziani

Maitre assistante

Mme F. Yagoub

Maitre assistante

Mr A. Bendjama

Charge de cours

§ R E M E R C I E M E N T S §

(Ce travail à été effectué au Laboratoire de Génie-Chimique de l'école Nationale Polytechnique d'Alger Sous la Direction de /))r A.BENDJAMA.

/e le pries de Trouver ici L'expression de ma Profonde Reconnaissance Pour l'aide et les nombreux Conseils qu'il m'a toujours Prodigés.

/))onsieur R.BELABBES me fait L'Honneur d'Avoir bien Accépter d'Assurer La Présidence du Jury de ce Projet. Qu'il me permette de lui exprimer ma respectueuse gratitude .

/)adresse mes plus vifs Remerciements à /))adame F.MEZIANI et à /))adame F.YAGOUB qui ont bien voulu Accépter de Juger ce travail.

/))a Reconnaissance (/a également a tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, en particulier Monsieur M.BELHOUADJEB BEN-ALIA , Directeur de la MILD, m'avoir autorisé à effectuer mes analyses à L'E-R-E-M , ainsi que le Laboratoire de l'E-R-E-M, et de la cimentrie de MEFTAH où j'ai réalisé Les traitements thermiques.

I/ <u>I N T R O D U C T I O N</u>	
A. <u>PARTIE THEORIQUE</u>	01
II/ <u>Element de Zoothechnique</u>	02
II.1 Considerations générales	02
II.2 Le Phosphore dans l'alimentation de l'animale	03
III/ <u>Les Phosphates Naturels .</u>	04
III.1 Pétrographie	04
III.2 Les phosphates dans le monde	06
III.3 Nature et composition des Apatites	08
III.4 Les Phosphates Algeriens	11
III.5 Usage des Phosphates	16
IV/ <u>Le Fluor.</u>	17
IV.1 Etat Naturel	17
IV.2 Danger du Fluor	17
IV.3 Propriétés du Fluor	19
V/ <u>Traitement de défluoration :</u>	20
V.1 Les procédés de defluoration thermique	20
VI/ <u>Solubilité des Phosphates .</u>	24
VI. 1 Solubilité des Phosphates	24
VI. 2 Les applications des méthodes d'extraction.	24
B. <u>PARTIE EXPERIMENTALE.</u>	26
I/ <u>Traitement physique du phosphate Utilisé.</u>	26
I. 1 Broyage	26
I. 2 T A I N A G E	26
II/ <u>Propriétés physiques du minerai</u>	26
II.1 Surface Spécifique	26
II.2 Poids Specificque	26
II.3 Granulométrie	26

III/ <u>Composition chimique du minerai.</u>	27
IV/ <u>Analyse du fluor dans notre échantillon.</u>	28
IV. 1 Analyse qualitative du fluor	28
IV. 2 Analyse quantitative du fluor	29
IV. 3 Préparation des solutions étalons	29
V/ <u>Application du procédé de défluoration.</u>	33
VI/ <u>Etude de la solubilité des Phosphates défluorés.</u>	35
VI. 1 Méthode d'essai	36
VI. 2 Méthode de détermination de la solubilité chlorydrique	42
VI. 2.1. Influence de la temperature	44
VI. 2.2. Influence du temps de contact	46
VI. 2.3. Influence de la concentration	48
VI. 2.4. Influence du taux de défluoration.	51
VII/ <u>Conclusion.</u>	56
VIII/ <u>Annexe.</u>	58



I N T R O D U C T I O N

Le phosphore est l'un des éléments de base indispensable à toute forme de vie végétale ou animale. Cette simple constatation suffit à expliquer l'importance et le développement de l'industrie des phosphates dans le monde.

Parmi les moyens qui permettent d'accroître la production animale et végétale et de contribuer ainsi à la fourniture des protéines pour l'homme, l'emploi du phosphate de calcium défluoré $Ca_3(PO)_4$ étant l'un des principaux moyens, par le rôle essentiel qu'il joue dans le déroulement des processus biologiques, il en faut donc chaque jour davantage.

La croissance démographique d'une part, la production intensive de viandes, la réduction des terres algériennes d'élevage, le manque de bergers d'autre part causent une baisse des productions animales: le phosphate de calcium devient alors pour l'alimentation animale, ce que l'énergie est pour l'industrie.

Un facteur important à considérer dans la préparation des suppléments alimentaires phosphatés est l'assimilabilité du phosphate en effet, la solubilité des phosphates de calcium défluorés assure à l'animal une alimentation phosphatée optimum, car phosphate soluble à 80% ou plus met immédiatement à la disposition de l'animal de l'acide phosphorique assimilable.

Ce modeste travail est une suite d'un projet de fin d'étude étudié par Mr Benyattou et traitant la fluoration des phosphates Algériens par voie thermique et par addition de silice.

notre travail consiste à appliquer le même type de procédé de fluoration au phosphate de Djebel-ONK, et à étudier la solubilité (Thème central de notre travail), et par conséquent l'assimilabilité préalable par l'animal de ce phosphate de calcium défluoré, dans l'acide Chloridrique et sous l'influence de trois paramètres: - température, temps de contact et la concentration de l'acide. on a également essayé de voir l'influence du taux de défluoration thermique sur la solubilité Chloridrique.

**PARTIE
THEORIQUE**

/ Eléments de Zoothéchnique :

II.1/ Considerations Générales (187)

Jusqu'à la fin du XIX^e Siècle, il était admis que les besoins nutritifs devaient être couverts par l'apport des trois éléments essentiels : protides, glucides et lipides. Mais, l'utilisation de principes alimentaires purifiés chez les animaux d'expérience permit de constater que l'animal a besoin de recevoir autre chose pour rester en bonne santé.

Dès 1873, FORSTER avait démontré expérimentalement que les animaux nourris de régimes privés de matières minérales succombaient rapidement.

Des recherches en physique, en chimie et en physiologie ont permis de mettre définitivement en évidence, la présence et le rôle fondamental des éléments minéraux dans le fonctionnement de l'organisme animal.

Ces rôles sont variés :

- Rôle métabolique
- Rôle physico-chimique
- Rôle physiologique

Néanmoins, tous les éléments minéraux n'ont pas la même importance quantitative aussi, parle-t-on de macroéléments lorsque les besoins sont exprimés en grammes; calcium; phosphore; sodium; magnésium; chlore et potassium.

Microéléments ou oligoéléments ou éléments-traces lorsqu'ils sont exprimés en mg : Manganèse; Fer; Cuivre; Cobalt; Iode; Zinc

Les produits élaborés par l'animal (lait, viande, laine.....) sont riches en éléments minéraux. Ces différentes productions se traduisent

par des exportations qu'il faut compenser par un apport alimentaire dans la ration de base.

Dans l'organisme, on trouve les éléments minéraux soit sous forme de sels (phosphates; chlorures; sulfates....) soit sous forme de combinaison organique (acides aminés soufrés

Le corps des animaux domestiques renferment en moyenne 4% de cendres. Cette teneur varie avec l'état d'engraissement (Tableau 1)

Tableau 1 : Teneur en matière minérale des bovins (%MM)

Veau gras	3.86
Boeuf demi-gras	4.66
Boeuf gras	3.92
Agneau gras	2.94
Mouton maigre	3.16
Mouton gras	2.81

II.2/ Le phosphore dans l'alimentation animale :

a/ Les besoins en phosphore du bétail :

Le bétail subit annuellement une disette sévère consécutive à la mauvaise qualité des aliments mis à sa disposition, et dont le contenu en matières azotées, minéraux et vitamines est très notoirement insuffisant à la nutrition normale du bétail.

Un amaigrissement intense les frappe tout particulièrement durant les mois chauds précédant le retour des pluies.

La carence en phosphore a des conséquences directes sur la croissance qui se trouve très retardée. Mais elle a aussi des conséquences indirectes, la suppression de cette carence évite l'apparition de maladies mortelles du bétail.

b/ Les sources du phosphore utilisables en alimentation du bétail : (5)

Il peut paraître que les phosphates solubles dans l'eau sont plus hautement digestibles que d'autres. En effet, la différence est faible

car la digestion stomacale, en milieu acide $\text{pH} \approx 2$ permet la solubilisation de nombreux sels.

Les coefficients d'utilisation digestive des divers sources de phosphore s'établissent comme suit :

Phosphates monocalciques et autres sels solubles	80%
Phosphates bicalcique	65%
Phosphates tricalcique et apatite	50%
Phosphates alumino-calcique	15 à 20%
Pyrophosphates de calcium	15 à 20%

c/ Les différents rôles du phosphore en alimentation du bétail : (6)

On peut considérer deux formes du phosphore :

- Aspect dynamique : Participant à de nombreuses réactions du métabolisme et d'ailleurs indispensable à ces réactions
- Aspect plastique : Il contribue à la constitution de nombreux tissus, en particulier, le tissu osseux.

Il lui confère ses propriétés tout en constituant une réserve

permettant d'assurer la constance du phosphore sanguin.

Les proportions de ces deux catégories de phosphore sont proche dans toutes les espèces.

III/ Les phosphates naturels : (5)

Les phosphates naturels se classent parmi les minéraux les plus indispensables à notre civilisation, ils sont devenus la source d'un élément d'une importance considérable.

Si une quinzaine d'éléments paraissent nécessaires à la vie, quatre d'entre eux : calcium, oxygène, hydrogène et azote se rencontrent largement dans le milieu qui nous entoure.

Avec le phosphore nous touchant au premier élément fondamental dont la distribution dans le monde et loin d'être aussi généreuse mais grâce aux gisements de phosphates cette rareté peut être aisément corrigée.

L'apatite est à l'origine de tous les dépôts de phosphates terrestres, elle existe sous la forme d'apatite fluorée et d'apatite chlorée.

L'apatite fluorée $3[Ca_3(PO_4)_2]CaF_2$ est la formule qui se présente le plus souvent.

Elle cristallise dans un système régulier et contient à l'état pur : 42.216% de P_2O_5 , 53.94% de CaO, 3.8% de F.

Economiquement, elle est la plus importante.

III.1/ Pétrographie :

Les gisements de phosphates très variés quant aux minéraux qu'ils renferment par leur constitution qu'à leur caractéristiques

a/ Origine et formation :

Les gisements de phosphates se repartissent en deux grands groupes

suivant leur origine géologique : ignée ou sédimentaire

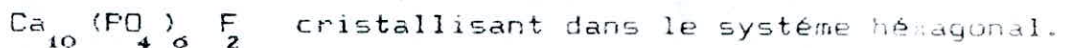
* Origine ignée :

Il s'agit de roches qui contiennent jusqu'à 35 et 37% de phosphore exprimé en oxydride phosphorique (P_2O_5).

On les rencontre dans les terrains très anciens où elles peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur.

Les gisements résultent d'intrusions du noyau dans des roches cristallines qui ont donné naissance à des veines ou filons.

Le phosphore y est lié au calcium et au fluor dans une construction moléculaire appelée fluorapatite de formule :



Les principaux gisements de cette nature se situent dans la péninsule de Kola (U.R.S.S) et en Ouganda. Ils sont d'une exploitation plus difficile que celle des phosphates sédimentaires

*. Origines sédimentaires :

Cette catégorie de phosphates fournit de 85% de la production mondiale .Elle est très répandue et se rencontre dans des étages géographiques très variés,mais tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables;leur situation géographique,leur richesse en phosphate tricalcique leur dimension,les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que se dernier doit subir pour devenir marchand limitent l'exploitation actuelle des phosphates sédimentaires à un nombre restreint de gisement

b/ Formation des gisements :

Divers hypothèses ont été émises pour expliquer la formation des gisements de phosphates sédimentaires.

Les innombrables débris d'animaux marins qui sont présents dans les phosphates ont longtemps fait croire que les dépôts s'étaient constitués par la lente accumulation de squelettes et d'ossements dans des fonds d'eaux calmes,comme ceux des lagunes.

Ainsi a-t-on pu dire pendant longtemps que les phosphates étaient le témoignage et la conséquence d'une vie disparue et que leur retour dans le cycle <<sol,plante,animal,homme>> fournissaient l'ensemble des éléments minéraux nécessaires aux exigences de la vie .

Quelque soit l'explication retenue,il semble que la précipitation des phosphates dans la mer et la formation éventuelle de gisements soient un phénomène continu.

Mais l'homme a su rompre ce cycle et faire usage de ce phosphore confisqué en l'utilisant pour accroître et améliorer les productions animales et végétales qui assurent sa subsistance.

c/ Les constituants phosphatés : (57)

Dans les roches sédimentaires ,on peut classer de la façon suivante les constituants phosphatés dans lesquels le phosphore existe :

- Colithes : est une forme sphérique,le centre est souvent constitué par un élément étranger. Ex : grains de Quartz
- Fisolites : Constitution analogue à celle d'un colithe, leurs diamètres sont supérieurs à 2 mm.
- Nodules : Granulés sphéroïdaux,de diamètre compris entre 1 à 10 cm.
- Coprolites : Eléments en forme de cylindres plus ou moins déformés considérés comme des excréments de crustacés riche en P_2O_5 .
- Débris osseux : On rencontre exceptionnellement des couches constituées essentiellement par des débris osseux. La matière phosphatée de ces débris est généralement la fluorapatite carbonatée avec des rapport variables entre (F et OH).

- Endoganne : Tous les éléments phosphatés contiennent des inclusions stériles de dimensions variables.
- Inclusion centrale : C'est le germe autour duquel s'est constitué l'oolithe, il peut-être un cristal de Quartz ou un élément osseux carbonaté.
- Inclusions périphériques : On rencontre la calcite, la ~~dolomite~~ dolomite, des argiles, des matières organiques diverses et des imprégnations de bitume.
- Exoganne : A côté des constituants phosphatés, la roche sédimentaire comprend des éléments stériles à savoir:
 - * Calcite : Sous forme de Rhomboèdres, elle se rencontre aussi sous forme de boues cryptocristallines à l'intérieur de testes de foraminifères
 - * Aragonite : Rarement, elle provient de coquilles de mollusques non phosphatisés.
 - * Dolomite : De formule $[(CO_3)_2 Mg Ca]$, on le rencontre souvent associé à la calcite.
 - * Silice : Se rencontre sous forme de Quartz de silex.
 - * Silicates : Surtout les argiles qui existent dans la plus part des minerais phosphatés.
 - * Glaconie : (Silico-aluminate hydraté de fer et de potassium), on le trouve en proportion faible dans tous les phosphates de chaux sédimentaires
 - * Sulfates : Le gypse est fréquent surtout en Afrique du Nord.
 - * Fer : Il se trouve sous forme d'hydroxydes colloïdaux associés en faible proportion à des argiles.
 - * Alumine : L'altération des argiles libère de la silice et l'aluminium.

III.2/ Les phosphates dans le monde :

a/ Ressources mondiales :

Les ressources de phosphates les plus grandes se trouvent aux U.S.A, U.R.S.S, en Afrique (Maroc, Tunisie, Egypte, Algérie, Sénégal), au proche-orient et en Amérique-centrale.

Les réserves mondiales sont évaluées à 50 billions de Tonnes de phosphates. Environ le tiers de ces réserves serait aux U.S.A qui sont les premiers producteurs et consommateurs de phosphates.

b/ Production du phosphate dans le monde :

Production Mondiale de Phosphate et capacité Prévisionnelle en 10³t
d'après W.F STOWASSER (1979), M SLOUSKY (1980)

T A B L E A U N° 2 /

	Production en 1977	Capacité Prévisionnelle		
		1977	1978	1980
AMERIQUE DU NORD	47 256	50 000	51 600	56 200
U.S.A				
autres	279	300	300	400
AMERIQUE DU SUD	754	800	1 000	1 500
EUROPE				
U.R.S.S	24 200	25 000	27 000	33 000
Autres	143	150	150	150
AFRIQUE				
Algerie	1 055	1 200	1 200	1 200
Maroc	17 027	21 000	24 000	27 000
Sénégal	1 869	2 000	2 000	2 000
Afrique du sud	2 403	2 500	2 500	3 000
Togo	2 857	3 000	3 000	3 000
Tunisie	3 614	4 500	5 000	6 000
Sahara de l'ouest	2 326	6 000	6 000	6 000
Autres	726	900	900	900

Production Mondiale de Phosphate et capacité Prévisionnelle en 10³.t
d'après W.F STOWASSER (1979), M SLOUSKY (1980)
(Suite)

	Production en 1977	Capacité Prévisionnelle		
		1977	1978	1980
ASIE				
Chine	4 100	4 500	5 000	6 000
Ile Christmas	1 186	2 000	2 000	2 000
Israël	1 232	1 500	1 500	2 000
Jordanie	1 781	2 000	2 500	3 000
Vietnam	1 500	1 500	1 500	1 500
Autres	1 687	2 000	2 000	2 000
OCEANIE				
Australie	485	1 000	1 000	1 000
Nauru	1 146	2 000	2 000	2 000
Iles du pacifique	416	300	/	/
TOTAL MONDIAL	116 000	134 000	142 000	160 000

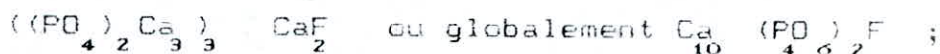
III.3/ Nature et composition des apatites :

Parmi les composés phosphorés minéraux solides qui présentent un intérêt du point de vue de l'économie ou du point de vue de la santé, les phosphates de calcium à structure d'apatite méritent une attention particulière : On sait, en effet, qu'ils forment la plus grande partie des gisements de phosphate.

Les phosphates d'aluminium et aluminocalciques ne comptent que pour une très faible part dans la production mondiale de phosphate, ils ne peuvent d'ailleurs se prêter, ou que médiocrement, aux attaques par les acides. Ce sont les phosphates de calcium qui représentent l'essentiel de cette production et constituent la quasi-totalité des phosphates traités par voie chimique. Divers constituants très variés tels que argile, sable siliceux, quartz ou calcaires sont associés au phosphate dans le gisement

et lui confèrent son caractère physique de dureté ou de tendreté.

Le phosphate de chaux est toujours présent sous forme cristallisée. L'étude du système de cristallisation, a révélé qu'il existe entre eux des différences mais qu'ils constituent une famille minéralogique distincte, celle des apatites. Les divers phosphates de chaux se caractérisent donc par la texture et la dimension de leur cristaux. Les apatites sont des solides cristallisés ioniques, isomorphes de la fluorapatite phosphocalcique de formule :



Choisie comme référence parce qu'elle existe pratiquement pure à l'état naturel (phosphate de Kola), et parce que c'est le composé plus stable de la famille. Elle se prête à des substitutions ioniques variées dont les plus importantes concernent le remplacement de F^- par Cl^- (chlorapatite) et par les radicaux OH^- (hydroxy-apatite) ou CO_3^- (carboxy-apatite). De plus, des groupes couplés tels que $\text{CO}_3^- + \text{OH}^-$ et $\text{CO}_3^- + \text{F}^-$, peuvent également prendre la place de PO_4^- , dans le cristal.

a/ Composition chimique des phosphates :

Quelques résultats d'analyse chimique, concernant les principaux phosphates qui donnent lieu à des échanges internationaux, figurent dans le tableau ci-après :

TABLEAU N° 4

	Apatite de Kola enrichie par flottation	Phosphates d'Afrique du Nord		Phosphate de Floride 75 pour cent de phosphate tricalcique
		Qualité 65-68 pour cent de phosphate tricalcique	Qualité 75-77 pour cent de phosphate tricalcique	
Humidité	0,17	2,37	1,25	1,10
Eau combinée, matières organiques		4,18	2,65	2,04
P ₂ O ₅	39,15	30,30	34,13	34,30
SO ₂	0,03	2,52	1,59	0,46
CO ₂	0,59	6,07	3,36	2,47
Matières siliceuses	2,54	2,60	1,75	6,29
Chlore	0,01	0,06	0,01	0,01
Fluor	3,00	2,85	3,56	3,71
CaO	52,89	49,66	52,32	48,70
MgO	0,04	0,62	0,26	0,24
Na ₂ O	0,42	1,23	0,77	0,14
K ₂ O	0,22	0,03	0,07	0,07
Oxydes de Fer et d'Aluminium (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	1,56	0,87	0,83	1,97
	100,62	101,01	101,30	101,56
Oxygène correspondant au Cl et au F	1,26	1,20	1,50	1,59
	99,36	99,81	99,80	99,91
Perte et non dosés	0,64	0,19	0,20	0,09
	100,00	100,00	100,00	100,00

b/ Composition physique des phosphates :

- 10 -

Les divers produits marchands sont habituellement l'objet de broyage et de tamisage qui leur confèrent une finesse variable

TABLEAU N° 5

Pourcentage des refus cumulés sur divers tamis et pourcentage passant au tamis 325					
Tamis	Module norme française	Intervalle entre fils	Apatite de Kola	Phosphate du Kouif	Pebble de Floride 73-74 pour cent
60	26	0 mm 246	1,17	6,84	65,46
100	23	0 mm 147	13,56	70,83	89,50
200	20	0 mm 074	46,09	90,22	95,87
325		0 mm 043	66,32	92,50	96,22
325			33,68	7,50	3,78

III.4/ Les phosphates Algeriens : (13)

L'Algerie recèle de grands gisements de phosphates. Dès 1873, Thomas avait constaté l'existence dans la region sud du tell de l'Algerie d'un etage suessonien riche en phosphate de chaux.

En 1886, le même géologue publia ses premiers travaux sur les phosphates de chaux. Il avait surtout examiné les gisements des environs de GAFSA (Tunisie), en faisant pressentir leur continuation dans toute la region sud Algerienne.

Situé à proximité de la frontière Algéro-Tunisienne (une trentaine de Km), Près de Bir-El-Atter (à 100 Km environ au sud de Tebessa), Le gisement de phosphate du Djebel-Onk (qui n'est que le prolongement des gisements Tunisiens), est lié à Annaba par voie ferrée de 340 Km.

Ce gisement comprend cinq gites :

- Djebel Djemidjma;
- Djebel Tarfaya;
- Djebel Fouris;
- Kef Sennoun;
- Rass Margueb-Ettir.

Le phosphate de ce gisement est constitué essentiellement de fluoro-apatite $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ ou $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3\text{CaF}_2$ et de carbonate de chaux (CaCO_3).

- Il contient aussi :
- Les carbonates de magnésie
 - Les sulfates et les chlorures :
 - . de sodium;
 - . de potassium;
 - . de chaux;
 - La silice;
 - Le fer et l'aluminium sous forme d'oxydes
 - Les matières organiques (très peu);

Les réserves globales du gisement sont estimées à 500 millions de tonnes. Le seul gite en exploitation actuellement est celui de Djebel Djemidjma. Les réserves pour celui ci sont évaluées à 110 millions de tonnes. L'exploitation se fait à ciel ouvert. Le minerai titre de 55 à 56% en phosphate tricalcique ($\text{P}_2\text{O}_5\text{3CaO}$) ou (TPL).

a/ Unité de valorisation de Djebel-Onk :

L'unité de Djebel-Onk se compose actuellement de :

- a) Une carrière d'extraction minière à partie du gisement produisant un "phosphate brut" qui ne convient qu'exceptionnellement à un emploi immédiat comme engrais phosphaté, et titrant 55 à 56% en TPL.
- b) Une installation de préparation mécanique. (concassage, broyage et criblage).
- c) Une unité de valorisation du phosphate traite le produit venant de la carrière. Les traitements consistent à un enrichissement du titre en TPL, soit par "calcination", soit par un traitement sec dit : "Dépoussiérage" produisant du phosphate titrant 63 à 64% en TPL.

Cette amélioration du phosphate brut réside en l'élimination de parties stériles constituées, en quasi totalité par des silicates et des matières organiques, associées au phosphate. Ces installations de "calcination" et de "dépoussiérage" sont alimentées en combustibles par le pétrole du gisement d'hydrocarbure de Djebel-Onk même. L'exploitation est assurée par Fer-Phos issue de la restructuration de la SONAREM.

La mise en service de l'atelier de "calcination" date de 1966. La production est de 1200 tonnes par jour de phosphate calciné à 71-76% en TPL.

L'atelier de "dépoussiérage" a été conçu pour produire une quantité dite "dépoussiérage" à 63-65% en TPL, destinée à la fabrication de l'acide phosphorique. Il fonctionne depuis 1977 et la production est de 1500 tonnes par jour.

b) Procédé de valorisation :

- Traitement mécanique :

- * Concassage : le minerai brut est déversé dans un concasseur giratoire, travaillant avec une capacité maximale de 750 T/h. A la sortie, on obtient un minerai dont le diamètre maximal est de 200 mm.
- * Broyage : Il s'effectue dans trois broyeurs à marteaux travaillant en parallèle avec une capacité de 220 T/h.
- * Criblage : L'objectif de cette opération est l'élimination des éléments les plus durs qui sont pauvres en TPL.
- * Dosomètre : Permet la répartition des produits criblés.

- Traitement humide :

- * Débouillage : Il permet l'élimination de la majeure partie des matières silicieuses. Qui, au cours de la calcination, pourraient former des combinaisons avec les éléments du phosphate.

- * Calcination : Elle consiste essentiellement à porter le minerai débourbé dans des fours à une température suffisante (800-900° C) pour décomposer les carbonates et ainsi éliminer l'anhydride carbonique et détruire toute la matière organique.



Après calcination, le minerai subit un refroidissement brusque dans l'eau .

Refroidissement qui assurent :

- Une destruction mécanique des agrégats;
- Une extinction de la chaux qui entraîne sa dispersion en éléments fins.

- * Lavage du produit calciné :

La séparation ultérieure par lavage conduit à un enrichissement supplémentaire. Le but du lavage est d'éliminer la chaux et la magnésie libérées au cours de la décomposition thermique des carbonates ainsi que les sulfates alcalins.

Lorsque le minerai est mis au contact de l'eau , deux phénomènes interviennent :

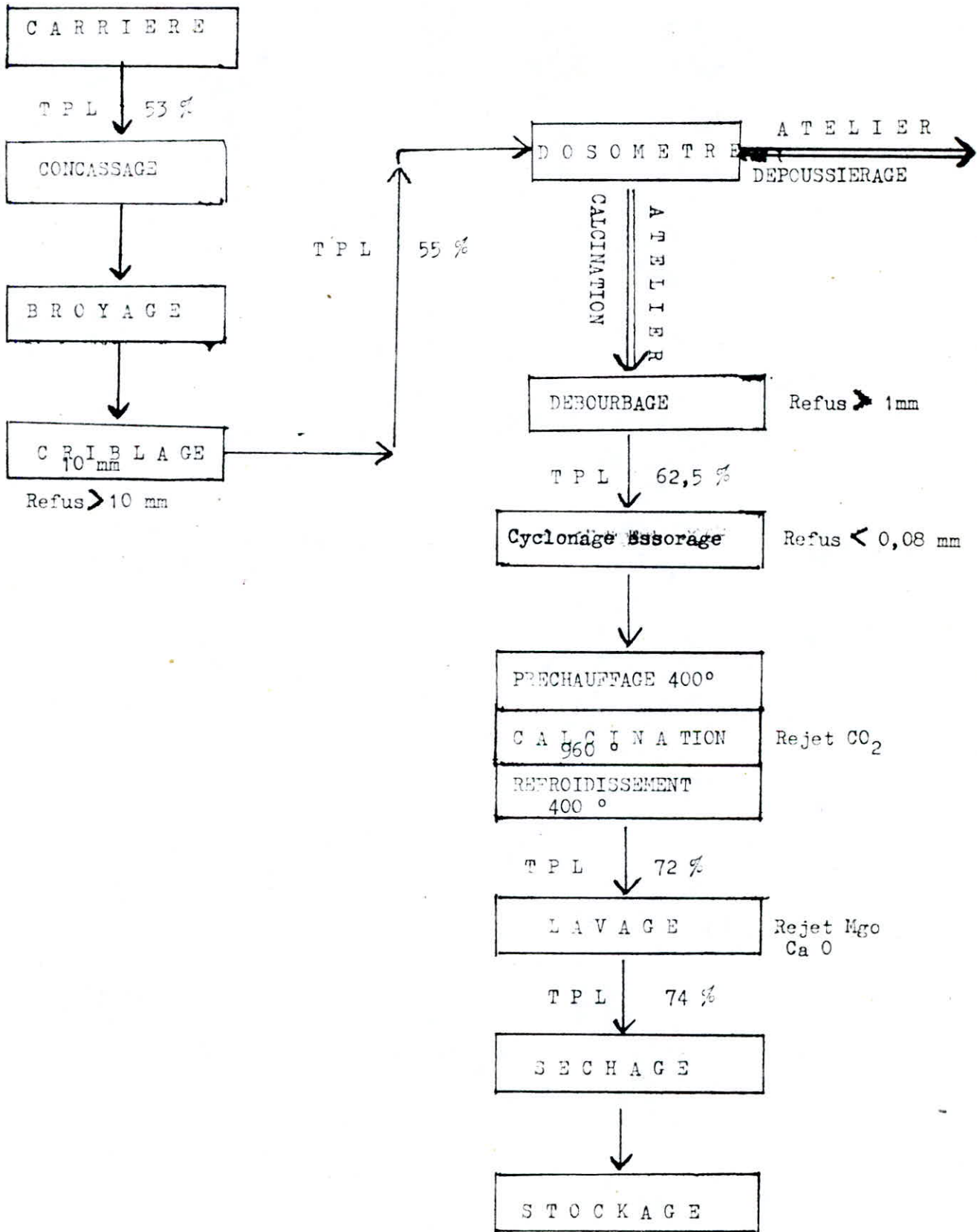
- Une dispersion mécanique des éléments fins stériles qui peuvent rester en suspension;
- Une dissolution partielle de la chaux ainsi formée et des sulfates. Ce qui entraîne la séparation de ces éléments stériles et permet un complément de désagregation qui amplifie le premier phénomène

Séchage : Le minerai lavé, essoré, subit un dernier traitement dans des fours rotatifs de séchage à fin de réduire l'humidité de 10 à 5% .

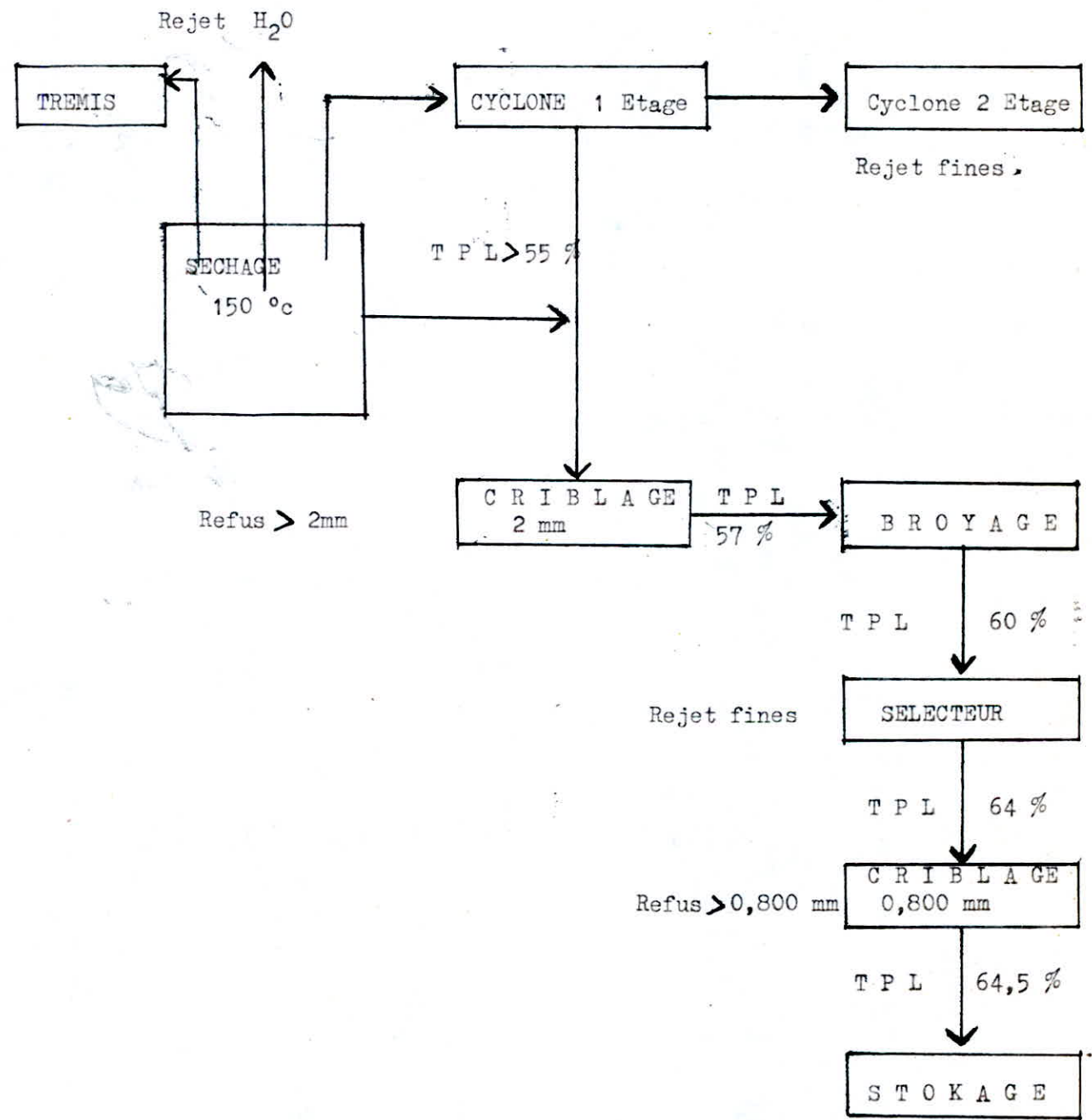
- Traitement sec (Dépoussiérage) :

- * Séchage : du minerai criblé en lit fluidisé,
- * Criblage primaire : A ce niveau le diamètre maximal des particules doit être inférieur à 2 mm,
- * Broyage : Il s'effectue dans un broyeur à percussion qui permet de libérer la maille argileuse enveloppant le minerai.
- * Sélection : A l'aide de selecteur pneumatiques qui éliminent les particules de diamètres inférieur à 0.08 mm.
- * Criblage secondaire : Le produit obtenu après cette opération constitue le phosphate dépoussiéré titrant 63-64% en TPL.

ATELIER - CALCINATION



ATELIER-DE POUSSIERAGE



III 5/Usages des phosphates :

L'utilisation essentielle du phosphate consiste en la fabrication d'engrais pour l'agriculture , en effet :

- 90 % de la production sont utilisés dans la fabrication des divers engrais.
- 5 % sont utilisés dans la sidérurgie des minerais de fer peu Phosphateux,
- 5 % vont à l'industrie chimique pour la production du phosphore et des produits phosphores divers (détergent, industries alimentaires ou pharmaceutiques).

IV / Le FLUOR : ((H₃F))

IV 4/ Etat Naturel :

Sous Forme de combinaison , le fluor est relativement abondant dans le régime des minerais, il constituerait environ 0,08 % de l'écorce terrestre soit 800 G/T , il est plus abondant que le chlore , beaucoup plus abondant que les métaux comme le cuivre ou le plomb .

Le Fluor est rencontré dans un grand nombre de minéraux , les minerais essentiels sont la cryolithe $Al_2 F_6 \cdot 6NaF$ et la fluorine du spath fluor $Ca F_2$.

On trouve le fluor combiné comme impureté dans les pyrites, blanches calomines les bauxites , sous forme de fluosilicates, fluoarseniates , et fluovonadates, il entre dans la constitution de fluoroapatite et se trouve souvent en quantité variable dans les phosphates , apatites , phosphorites . Les phosphates d'Afrique du Nord renferme 3 à 4 % de fluor .

Dans le régime animal le fluor entre dans la constitution des os et des dents . la teneur du fluor est élevée, dans les os anciens (0,88 - 0,24 %) que dans les os frais (0,20 - 0,63) .

dans le régime végétal le fluor est également rencontré, il est présent dans les bois fossiles, la houille , il a été aussi signalé dans divers matières alimentaires, raisin, Vin , extrait de malt...

IV.2/ Danger du fluor :

A. Action sur les Végétaux.

L'intoxication fluorée provoque chez les plantes des troubles caractéristiques, et ceci spécialement autour des centres d'émission, cela est dû au fait que les gaz fluorés pénètrent par les stomates et s'accumulent (le fluor n'étant pas métabolisable) dans le système foliaire, où il peut atteindre 200 mg /Kg de tissus Sec, la pollution fluorée, en agissant sur les hormones de croissance de la plante, particulièrement sur l'auxine perturbe de façon visible le développement de la famille.

Les dégâts causés aux fleurs se remarquent sur les pétales, les stigmates, les étamines aussi avortent et se dessèchent .

B. Action sur les animaux :

De tous les polluants atmosphériques, le fluor est celui qui cause les accidents les plus fréquents chez les animaux , en effet le fluor est un élément important de la structure des os et les dents dans les quels il se trouve à la concentration de 0,02 à 0,05 % , mais une absorption trop importante cause divers troubles caractéristiques , on dit alors que l'animal est atteint de fluorose.

B. Action sur l'homme :

Le fluor constitue un véritable danger pour la santé, étant l'un des éléments les plus abondant de la croûte terrestre ; il se trouve à l'état de traces dans l'environnement de l'homme.

L'homme est moins sensible que les plantes et les animaux au fluor, de ses dérivés gazeux (dues aux activités industrielles et agricoles, et qui contribuent à l'augmentation des teneurs en fluor principalement dans les eau et l'atmosphère), et les vapeurs d'acide fluohydrique, qui sont de puissants caustiques, ils causent un œdème de poumon nécessitant un traitement urgent. La concentration maximale supportable est de 0,1 ppm pour le fluor et 3 ppm pour NaF . Ses dérivés minéraux (HF, NaF, fluosilicate) entraînent en cas d'intoxication aiguë un Blocage de certaines enzymes , leur ingestion occasionne des douleurs abdominales accompagnées de vomissements, leur contact avec la peau ou les yeux provoque des brûlures très profondes et graves .

L'intoxication chronique par le fluor entraîne une altération de l'état général et des atteintes osseuses s'accompagnant de douleurs, de très légers symptômes dentaires apparaissent chez l'homme lors d'une ingestion d'environ 0,1 mg de fluor par Kg de poids de l'individu.

Les principales sources d'exposition de l'homme au fluor sont : l'eau, les aliments, et l'atmosphère ?.

A faible dose, le fluor est un agent inhibiteur des caries dentaires, mais à forte dose, il peut être la cause de la fluorose plus ou moins grave.

Les effets biologiques du fluor en fonction des concentrations./

T A B L E A U /)° 6 /

CONCENTRATION	MILIEU	E F F E T
2 ppm	Air	(/égétation endommagée
1 ppm	eau	réduction des caries
2 ppm et plus	eau	émail tâcheté
20 à 30 mg/jour	eau ou Air	Fluoroses paralysante
100 ppm	eau au Nour-	Retarde de croissance
100 à 125 ppm	eau ou Nour-	Affection rénales
2,5 à 5 g	dose critique	Mort

IV 3/ Propriétés du fluor :

A/ propriétés physiques :

Le fluor doit être préparé et manipulé avec soin au laboratoire en petites quantités sous la pression ordinaire. A l'état gazeux, il possède une couleur jaune légèrement verdâtre. Lorsqu'il est parfaitement pur, il est inodore, à l'état liquide comme à l'état solide.

- densité : $d = 1,319$ (à l'état gazeux) ;
- Tension superficielle : $= 17,9$ dynes / cm (à 69,2 K) ;
- Température de fusion : $T_f = 55$ K ;
- Température d'ébullition : $T_{eb} = 84,93$ K.

B.) Propriétés chimiques :

Le fluor se combine directement avec les métalloïdes, le plus souvent la réaction est extrêmement vive

Cependant l'azote ne réagit pas avec le fluor, la grande quantité d'énergie mise en jeu permet d'envisager au moins théoriquement l'emploi du fluor comme carburant pour la propulsion de fusées.

Avec les métaux l'action est brutale pour les alcalins et alcalineux terreux, plus au moins facile avec les autres métaux, la réaction est facilitée par une élévation de température.

Très fréquent, les fluorures métalliques formés arrêtent l'attaque à moins qu'ils ne soient volatils dans les conditions de l'expérience. Le fluor ne réagit pas avec les gaz rares.

V/ Traitement de défluoration :

Les essais de fabrication de phosphates "assimilables" sont nombreux et quelques uns sont couronnés de succès .

Le traitement physique subit par les phosphates naturels lors du broyage qui les transforme en phosphates moulus n'altère en rien la molécule apatitique où le P_2O_5 se trouve combiné au calcium et généralement au fluor ((5)).

Les traitements chimiques ont précisément pour but de rompre cet édifice moléculaire, d'où libérer le fluor et d'aboutir à la formation de phosphates calciques doués d'une solubilité variable, toujours supérieur à celle de l'apatite originelle . L'industrie transforme les phosphates naturels $Ca_3 (PO_4)_2$ en superphosphate simple en les faisant réagir sur l'acide sulfurique la transformation s'effectue comme suit :



On obtient un mélange de gypse et de phosphate monocalcique ayant une teneur de 18% en P_2O_5 , de nos jours , la technologie qui se développe le plus, est celle qui utilise comme moyen d'attaque, l'acide phosphorique. Le produit obtenu est le (TSP) qui titre de 44 à 48% en P_2O_5 . Le processus réactionnel est :



L'acide phosphorique nécessaire à ce dernier procédé est fabriqué à la suite d'une attaque à l'acide sulfurique des phosphates naturels, par la réaction :



Les disponibilités en soufre étant limitées, c'est ainsi que l'industrie essaye de solubiliser le minerai de phosphate brut par des acides tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ou en le décomposant thermiquement ((16)).

Les traitements thermiques ont été proposés pour détruire la molécule apatitique et lui substituer un phosphate plus soluble. Néanmoins pour atteindre une solubilité suffisante de phosphate, il est nécessaire d'adjoindre des sels alcalins et alcalineux terreux au phosphates naturels .

V.1 / Les procédés de défluoration thermique :

a) " Le phosphate Germania "

Il est fabriqué avec des phosphates très ferrugineux par calcination avec de la potasse . Sur une teneur de 8,7 % en P_2O_5 total, 6,1 % passant sous forme soluble au citrate , après ce traitement .

b) " Le phosphate Rhénania "

C'est un Basi-Phosphate qui, d'après une série de brevets, résulte du traitement thermique des phosphorites par SiO_2 et Na_2CO_3 . Le procédé de fabrication de phosphates frittés, bien que le plus ancien, il reste toujours le plus important .

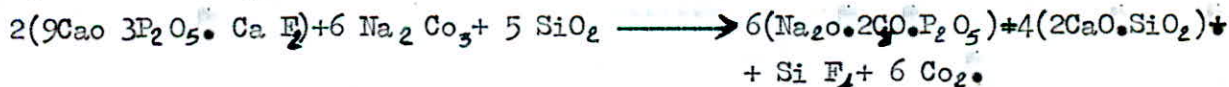
Le " RHEMANIA - Phosphat -Werke " utilisant des phosphates de constantine et des phosphates de KOIA , mélangés au carbonate de soude et sable , on obtient dans un four tournant à 1100 - 1150°C°, un phosphate calciné dont 90 à 95 % du P₂O₅ total sont solubles au citrate .

Hawes et LEA en rapportent la composition suivante :

Eléments	Phosphate KOIA (%)	Phosphate Constantine (%)
P A F	0,60	
SiO ₂	10,54	9,84
Fe ₂ O ₃	0,71	0,34
Al ₂ O ₃	1,53	0,56
CaO	40,05	43,10
Na ₂ O	15,43	13,41
K ₂ O	0,30	0,23
P ₂ O ₅ total	29,09	31,19
F	2,19	1,26
So ₃	0,20	
P ₂ O ₅ Soluble au Citrate	28,00	28,00

Ces derniers résultats ont été obtenus grâce aux choix de matières de haute valeur des phosphates riches en P₂O₅ (30 à 38 %) du carbonate de soude et de la silice ont été utilisés en remplacement de phosphate crayeux et de phonolithe .

La calcination, d'après Hawes et lea doit porter sur un mélange qui correspond à l'équation ci - après :



Dans le procédé "RHEMANIA" la forme sous laquelle on retrouve le phosphate est le phosphate double de calcium et de sodium, de formule Ca₂Na₂PO₄ .

Le carbonate de soude peut-être remplacé par le sulfate de sodium, le sulfate de potassium en d'autres composés du sodium ou potassium .

c Le Phosphate " CORONET "

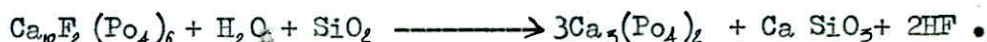
Il résulte de la défluoration des phosphates bruts par calcination. La réaction a lieu en présence de silice et de vapeur d'eau , à 1400 -1500° C .

Jacob et ses collaborateurs par réaction du mélange minéral de phosphate-silice, à 1400 ° C, en présence de vapeur d'eau , volatilisent 95% du fluor total 90% du P₂O₅ total passent sous forme soluble au citrate .

Le phosphate brut est chauffé avec un très grand excès de SiO₂ (plus de 35%) en présence de vapeur d'eau, à des températures de 1400 à 1600 °, dans un four tournant. Le chauffage se fait à contre courant et est maintenu de 20 à 30 minutes, immédiatement à la sortie du four, le produit réactionnel (fritté et non fondu) est refroidi brusquement par un jet d'eau. Le produit qui ressemble à des clinkers est broyé et ensaché, c'est alors un produit métro insoluble à l'eau, s'épandant facilement et non-hygroscopique. Il présente la composition suivante :

- P ₂ O ₅ Total	21,01 %
- P ₂ O ₅ Soluble HCL 0,4%	20,56 %
- P ₂ O ₅ Soluble acide citrique.....	19,83%
- P ₂ O ₅ " Citrate.....	18,01 %
- Cao	18,77 %
- Fe ₂ O ₃	0,83 %
- Al ₂ O ₃	0,71 %
- F	0,66 %
- SiO ₂	47,64 %

La méthode pour l'obtention du thermophosphate du type "CORONET" repose sur la réaction suivante :



La forme assimilable de ce thermophosphate et le phosphate tricalcique "α" stable à haute température.

La transformation allotropique du phosphate tricalcique "β" (stable à basse température), en phosphate tricalcique "α" (stable à haute température) se produit à 1100 ° C.

Afin de maintenir la forme "α" (Forme soluble au citrate et assimilable) aux basses températures, il suffit de faire au composé un trempé énergétique, après réaction.

d) Le phosphate "Calco-Magnésien" :

Par fusion d'un mélange de phosphate brut, de magnésie et de silice, Walthall et Bridger obtiennent une masse vitreuse où la majeure partie du P₂O₅ est soluble dans le citrate neutre.

La magnésie et la silice peuvent être apportées sous forme de silicates : olivine (Mg.Fe)₂SiO₄ ou serpentine Mg₆(OH)₄Si₄O₁₀. Le procédé est appliqué actuellement, avec le mélange serpentine olivine.

Moulton donne la proposition suivante pour un "THERMO-Phos" :

- P ₂ O ₅ Total	22,5
- P ₂ O ₅ Assimilable.....	19,00
- Cao	29,00
- MgO	14,00
- SiO ₂	23,00
- F	1,8

Ces produits que nous venons de décrire présentent tous, un point commun : l'aboutissement à des thermophosphates assimilables.

e) Les apatites défluorées :

En même temps qu'elle détruit le " complexe apatite " et fournit aussi un phosphate tricalcique dont le P_2O_5 est directement assimilable , la défluoration se poursuit en deux phases :

- La première abaisse le titre en fluor à 0,3 % donne ainsi un engrais.
- La seconde le réduit à 0,2 % dépourvu de plomb, Ce Phosphate peut entrer dans l'alimentation animale.

V.I. Solubilité des phosphates :

L'Etat dissout :

La dissolution à pendant longtemps été considéré comme phénomène purement physique, mais on sait maintenant que les interactions qui se manifestent entre le solvant et le corps dissout s'apparente elle même dans la plupart des cas à de véritable réactions chimiques.

On considerera ici la solubilité des composés minéraux solides.

V.I.1/Solubilité des phosphates : (11):

La rupture du complexe apatitique des phosphates naturels a pour but d'engager l'Acide phosphorique des phosphates de calcium dans une combinaison chimique qui lui permet d'être plus rapidement et plus intensément utilisé par les végétaux et les animaux . Cette action, est nom " Solubilisation ".

Les traitements thermiques répondent au même but, mais il mettent en vre des temperatures élevées et des sels alcalins qui conduisent à la obtention des produits : phosphates de calcium généralement basiques. Une relation directe est admise entre le caractère de solubilité des produits phosphatés et celui de l'assimilabilité de leur acide phosphorique.

Les équilibres de dissolution des phosphates de calcium ont été étudié à partir de méthodes d'extraction .

Méthodes d'extraction des engrais et des phosphates

Naturels.

matériaux	Méthodes	Réactifs
Engrais	Joulié péterman	Citrate d'ammonium PH > 9
		" " " PH ≥ 9
Phosphate	Wagner (1895)	5g Phosphate.500 Ml Acide citrique 20g/l.
	Robertson(1921)	1g " " " " " "
	Vairantes	1g " " " " Formique

V.I.2/Les Application des méthodes d'extraction.

a)Etude de la modification de la solubilité d'un phosphate naturel

La Solubilité peut être modifiée par la calcination . Soit qu' il s'agisse de l'élimination des matières organiques ou des carbonates de la gangue.

Elle peut être modifiée par un broyage très énergique, susceptible d'augmenter considérablement la solubilité d'apatite .

Il a été à l'inverse controlé que la solubilité des phosphates n'était pas modifiée par un lavage a l'eau . Et que le résidu d'extraction a une solubilité voisine de celle de l'échantillon initial .

b) Assimilation des phosphates :

L'assimilation du phosphore apporté par les phosphates naturels montre que ceux-ci sont efficaces dans les solutions acides.

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

B/ Partie Expérimentale

I) Traitement physique du phosphate utilisé

Les traitements comprennent le broyage et le tamisage; ils ont pour but d'obtenir le minéral en grain de dimensions convenables. le minéral que nous avons utilisé est extrait du gisement de Djebel-ONK .

1) BROYAGE

On a utilisé le broyeur à Boulets, les matériaux concassés sont réduits en poudre au moyen d'une charge de boulet d'acier en mouvement libre à l'intérieur d'un tambour tournant.

2) TAMISAGE

L'objectif de cette opération est d'éliminer les particules dont le diamètre dépasse 0,100 mm.

II) Propriétés physiques du minéral

1. surface spécifique, (15)

la surface spécifique du minéral utilisé est :

$$S = 15 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$$

les connaissances de la surface spécifique est un élément important car la facilité d'attaque des phosphates augmente sur tout avec leur surface spécifique.

2. Pois spécifique (15)

la valeur du poids spécifique s'échelonne entre:

$$P = 2 \text{ à } 3 \text{ g/cm}^3$$

3 ; Granulométrie

On entend par granulométrie la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau . pour réaliser cette analyse, on a utilisé des tamis vibrants qui sont formés, par des tôles perforées sur les quelles on fait circuler le produit hétérogène à séparer .

Les résultats suivants montrent que la plus grande fraction est située entre 0,1 et 0,2 mm

Dimensions des grains	0,4 - 0,5mm	0,3-0,4mm	0,2 - 0,3mm	0,1 -0,2mm	<0,1mm
%	7,50	6,84	3,78	69,32	13,56

III/ Composition chimique du minerai

L'analyse chimique des éléments du phosphates ont été effectués au laboratoire central de L'E.R.E.M. (ex S O N A R E M) les résultats obtenus sont placés dans le tableau suivant:

Phosphate Djebel-ONK. qualité : Brut.

E L E M E N T S	Teneur en(%)
- Anhydride phosphorique: $P_2 O_5$	32,00
- Chaux: $Ca O$	45,26
- Magnesie: $Mg O$	3,30
- Silice: $Si O_2$	3,80
- Oxyde de fer: $Fe_2 O_3$	1,64
- Alumine: $Al_2 O_3$	1,48
- Anhydride carbonique: CO_2	5,50
- Fluor: F	2,80

On constate que les teneurs en(%) des différents éléments de notre échantillon sont proches des valeurs théoriques (tableau N°-4).

L'anhydrique phosphorique ($P_2 O_5$) dans ces minerais de phosphate "naturel et-défluoré" a été déterminé par dosage colorimétrique à l'auto-analyseur "Technicon".

IV/ Analyse du fluor dans notre échantillon1) Analyse qualitative du fluor dans notre échantillon: (13)

La propriété que possède le tétrafluorure de silicium (Si F_4) de donner la silice au contact de l'eau.

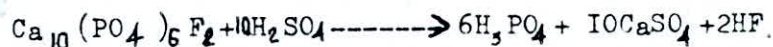
Si on ajoute la silice (Si O_2) à notre échantillon et on l'attaque par l'acide sulfurique jusqu'à une concentration de 52 - 54 %, le fluor se combine avec la silice pour donner (Si F_4) qui s'échappe avec les gaz résiduels.

a/ Mode opératoire:

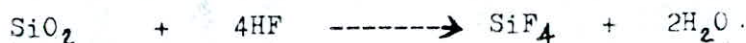
on met le minerai dans un creuset avec un excès de silice bien sèche et sous forme divisé, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré on recouvre aussitôt d'une lame de verre au dessous de laquelle pond une gouttelette d'eau, on voit apparaître un anneau de silice de couleur blanc sur le partour de la gouttelette .

b/ Interprétation :

L'attaque sulfurique du minerai nous permet d'obtenir le fluorure d'hydrogène (HF) selon la réaction:



Le (HF) obtenu réagit avec la silice pour donner le tétrafluorure de silicium, (Si F_4) selon la réaction:



Le (SiF_4) se dégage sous forme gazeux et en contact de l'eau il donne le SiO_2 selon la réaction:



2 / Analyse qualitative du fluor

a/ dosage du fluor (fig : a)

La méthode du dosage du fluor dans les minerais utilisés est basée sur la ~~mesure~~ mesure directe de la quantité d'ion fluorure à l'aide d'une électrode spécifique à cristal de fluorure de lanthane.

b/ Matériel :

- POTENTIO- PH- mètre
- electrode spécifique au fluorure
- electrode de reference (calomel)
- agitateur magnétique avec barreau en téflon
- bain marée
- balance analytique
- récipients de 100 ml en plastique
- creusets en fer ou en Nickel

c/ Réactifs:

- NaOH en pastilles
- solution tampon PH = 5,5

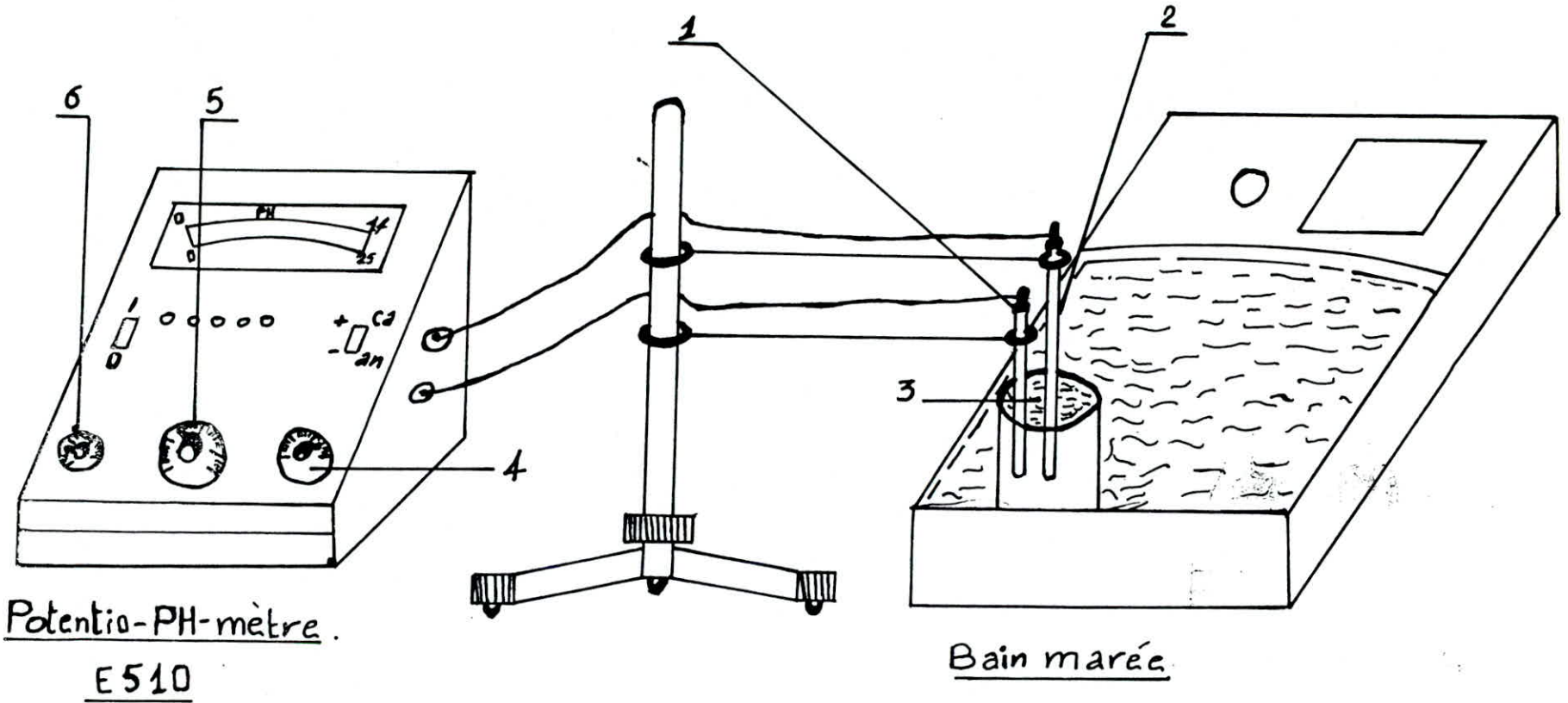
2. 1/ Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons sont préparées à partir de la solution mère NaF contenant 1000 µg de F/ml. On dilue d'un facteur de 10.

Solutions étalons	solutions 100µg/ml	Pour de l'eau on complète au volume de
10µg/ml	10ml	100 ml
5µg/ml	5ml	100ml
2µg/ml	2ml	100ml
1µg/ml	1ml	100ml
0,5µg/ml	0,5ml	100ml

- 1 - Electrode de Reference (calomel)
- 2 - Electrode Specifique au Fluorure
- 3 - Solution d'échantillon

- 4 - Réglage du zéro
- 5 - Lecteur.
- 6 - Réglage de la sensibilité.



- fig : a - DOSAGE DU FLUOR

a/ Courbe d'étalonnage: (fig : b)

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	10,0	5,0	2,0	1,0	0,5
Lecture	$9,90 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$18,50 \cdot 10^{-3}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$

b/ mode opératoire:

Une prise d'essai de 0,1g est placée dans un **creuset** en fer ou en Nickel on y ajoute 14 pastilles de NaOH le **creuset** est porté dans un four pour lui faire subir une fusion à 600C° pendant 10mn. après refroidissement à l'air, ajouter 100ml de la solution tampon de $\text{PH} = 5,5$ la solution qui est transvasée dans le Bêcher en plastique . laisser la solution obtenue pendant 45mn, et la faire passer au potentiomètre .

c/ Determination quantitative du fluor dans l'échantillons

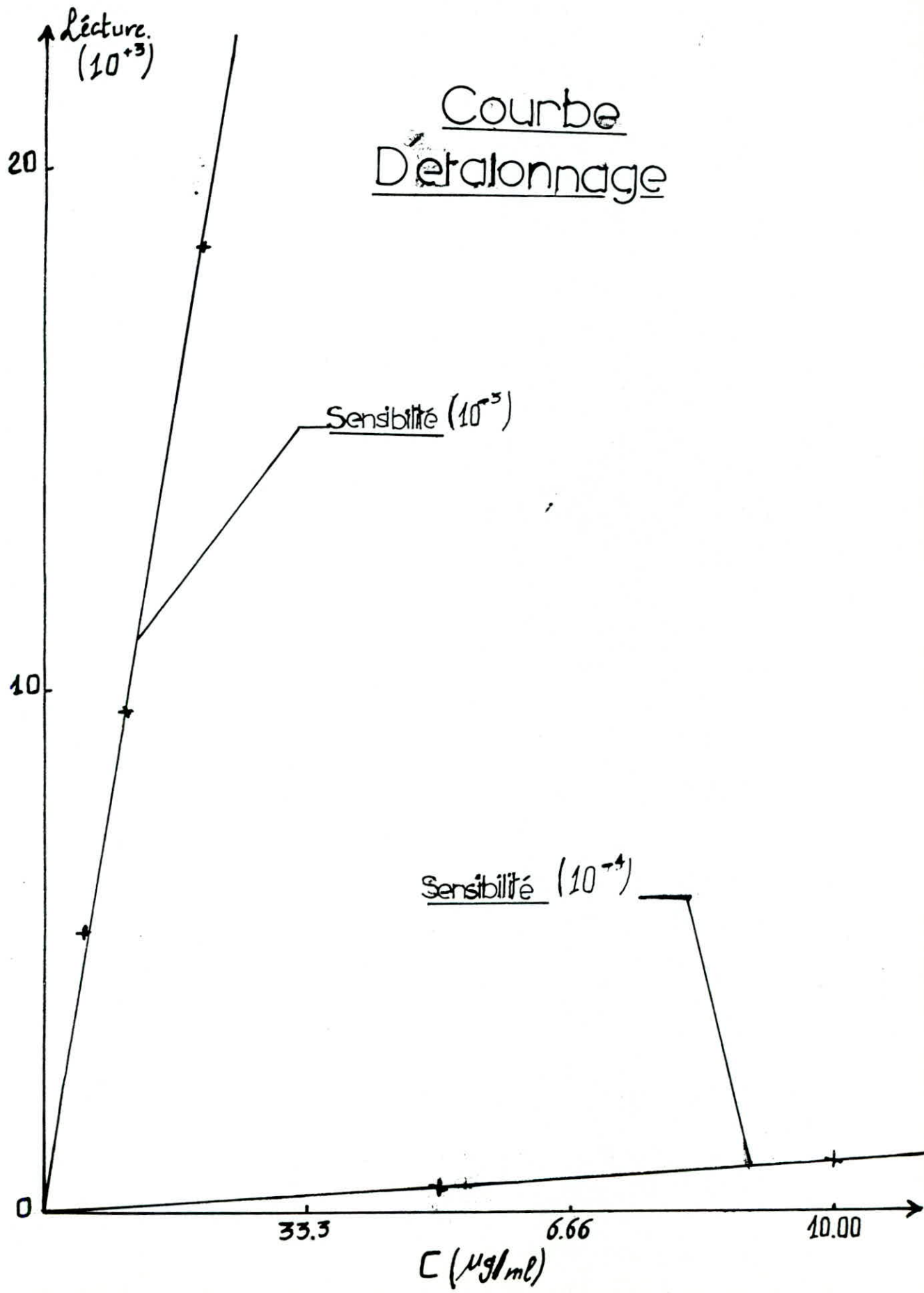
La variation de la lecture en fonction de la concentration de l'ion F^- est une variation linéaire . la teneur en poids du fluor est donnée par l'expression suivante:

$$\% \text{F}^- = \frac{C(\mu\text{g/ml}) \cdot 10^{-6} \times 100}{0,1} \times 100$$

$$\% \text{F}^- = 0,1 \cdot C (\mu\text{g/ml})$$

FIG. N° b

Courbe
Détalonnage



V / Application du procédé thermique de défluoration

a) réactifs :

- * phosphate naturel
- * silice

b) appareillage :

- * creusets en platine
- * four réglé à 1250°
- * balance analytique (précision de 0,0001g)
- * mortier en verre avec son pilon
- * chronomètre

c) mode opératoire:

dans un creuset en platine, on met un mélange de phosphate-silice, avec des quantités décrites (BEN 17), 100 parties de phosphate pour 50 parties de silices.

La prise d'essai déterminée d'avance: 6g de phosphate brut et 3g de silice, est d'abord bien homogénéisée par trituration au mortier, puis chauffée dans un four à une température de 1250 C°. après un séjour de 30mn à cette température, immédiatement le produit réactionnel (fritté et non-fondu) est refroidi brusquement par un jet d'eau.

le produit qui ressemble à des Clinckers est broyé et ensaché. il présente la composition suivante:

$$\% F = 1,2$$

$$\% P_2O_5 = 34,96$$

d) Interprétation :

D'Après les résultats d'Analyse, on remarque que la quantité de fluor a sensiblement baissée après avoir traité thermiquement le phosphate naturel en présence de silice à une température de 1250 °c .

La quantité de fluor est passée de 2,8 à 1,2 ce qui correspond à un taux de défluoration de 57% .

Cependant le taux de défluoration de l'échantillon du phosphate pouvait être plus élevé; si on avait la possibilité de répondre à toutes les conditions exigées par le traitement de défluoration précédemment réalisé.

Pour avoir un taux de défluoration très élevé, de l'ordre de 90 %, on doit travailler à l'aide d'un four tournant, ou à l'aide d'un four à lit-fluidisé. Et cela dans le but d'avoir un contact intime entre la silice et le Phosphate brut utilisé.

Dans le cadre de notre expérience, la quantité de silice utilisée n'a pas complètement réagi avec le phosphate, ceci est due à la faible surface de contact entre la silice et le phosphate. Il y a en donc de la silice non réagi et qui n'a pas servi à volatiliser le fluor.

L'une des autres causes principales, qui n'a pas permis une défluoration très poussée, est, l'inexistence de vapeur d'eau qui est très importante dans ce procédé. Car une fois que la structure apatitique est détruite, il faut qu'il y est un apport de vapeur d'eau pour remplacer les ions F^- par les ions OH^- dans la structure apatitique.

D'autre part, il faut utiliser de la silice amorphe au lieu de la silice cristallisée qu'on a utilisée au laboratoire. du fait que la silice amorphe ou Colloïdale permet de réaliser un contact élevé avec le phosphate. Et dans ce cas la silice pourra piéger le maximum possible d'atomes de fluor.

D'autre part, la vapeur d'eau permet de contribuer à la volatilisation de fluor (dès que la vapeur d'eau est au contact du phosphate, le fluor quitte la structure apatitique). Et de plus la vapeur d'eau est nécessaire pour obtenir un phosphate assimilable. Un manque de vapeur d'eau peut entraîner la formation du phosphate tricalcique " β " au lieu d'avoir du phosphate " α " qui est la forme assimilable par le bétail.

La température qu'on doit utiliser dans cette technique de défluoration est située entre 1400-1500 °c, cette fourchette de température correspond à l'état dans le quel le phosphate passe de l'état solide à l'état liquide (fusion), car ce n'est seulement que dans ce cas où le phosphate est en fusion, que la structure apatitique est complètement détruite.

-Si nous appliquons scrupuleusement les conditions précédentes, on obtiendra un phosphate qui contiendra de 0,4 à 0,1 % de fluor. (16)

VII/Etude de la solubilité des phosphates défluorés :

a) P₂O₅ Soluble :

C'est la partie du P₂O₅ contenue dans le phosphate défluoré et qui est soluble dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,4% , qu'on estime être une image du liquide présent dans l'estomac de l'animal .

On parle de la solubilité du phosphate dans une solution d'acide chlorhydrique à (0,4 %) .

b) P₂O₅ Total :

C'est la quantité de l'anhydride phosphorique contenue dans le phosphate défluoré.

d) Principa de l'Attaque par l'Acide chlorhydrique :

On pourra passer des phosphates tricalciques à l'acide phosphorique ou au phosphate monocalcique par l'action d'un acide fort , sulfurique ou chlorhydrique. ((14-)) .

L'attaque des phosphate tricalcique (défluoré) en poudre fine et en milieu aqueux par l'acide chlorhydrique donne du phosphate monocalcique , mais ce phosphate reste dans l'eau en solution comme le residu de chlorure de calcium .

Le processus réactionnel est :



En cas d'utilisation de l'Acide chlorhydrique très dilué , il est difficile d'éviter la formation de phosphate Bicalcique ((13-)) .

Lors de l'attaque du phosphate tri- calcique , l'acide se sature avec le monocalcique. A partir de cette solution se forme une phase solide dans le composition dépend : de :

- Du rapport solide / liquide (phosphate tri- calcique /acide
- De la concentration de l'acide
- Et de la temperature du processus .

En fonction des paramètres cités, dans la phase solide, il peut exister le monocalcique anhydre, le monocalcique monohydrate et le phosphate bicalcique anhydre.

Dans le domaine de faible concentration de l'acide la phase liquide se trouve en équilibre avec le phosphate bicalcique . Dans le domaine de concentration très élevées, les phases solides stables sont: le phosphate monocalcique anhydre et le phosphate monocalcique monohydrate .

La solution est saturée en double sel le monocalcique monohydrate et le Bicalcique . En fonction de la diminution de P₂O₅ dans la phase liquide , à une temperature constante , la solubilité du monocalcique augmente, et la solubilité du Bicalcique diminue .

En augmentant la temperature , la solubilité du monocalcique augmente, et la solubilité du Bicalcique diminue ((12-)) .

VI.1 Méthode d'essai : (Dosage de P_2O_5 soluble dans l'Acide chlorhydrique:)

a) Choix du Mode d'extraction et de dosage (110-)

La méthode utilisée est une méthode chromatographique de séparation des ions PO_4^{3-} . Cette méthode est fondée sur l'absorption de tous les cations présents dans la solution quand on fait passer celle-ci sur une colonne de résine H^+ cationique quelconque. Tous les anions (Y compris l'ion PO_4^{3-}) reste alors dans la solution à l'état d'acides libres.

b) Propriétés et caractéristiques de la Résine utilisée: "Duolite c-20" (114)

LA Résine Duolite C-20 est une résine cationique fortement acide. Elle est capable d'échanger d'une manière réversible un cation (Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ etc....) contre le cation H^+ lié au groupement actif, ou contre tout autre cation préalablement fixé sur le groupement .

Elle est utilisée surtout , en traitement de l'eau, aussi bien en déminéralisation , qu'en adoucissement . Elle est caractérisée principalement par :

- Une excellente stabilité physique, chimique et thermique.
- Une grande vitesse d'échange ionique.
- Un forte Capacité d'échange.

Propriétés:

- Squellette : Copolymere styrène-divinyl benzene . (Styrene-DVB)
- Groupement fonctionnel: SO_3H
- Aspect : Billes translucides , jaune-Or
- Densité réelle : 1,27 (Sous - forme Na)
- Masse volumique apparante : 860 g/L sous forme Na
- Forme ionique du produit livré : Na (H sur demande)
- Capacité d'échange totale : 2,2 eq/l
- Température maximum tolérée : 120 °c
- Humidité (Forme Na) :

Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne
43,18 %	34 %	44,06 %	40,41 %

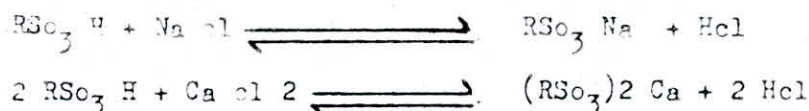
- Granulométrie :

Diamètre en mm	% du volume Total.
0,4	max 15
0,4 - 0,6	10-40
0,6-0,8	20-40
0,8-1,0	10-25
1,0	max 10

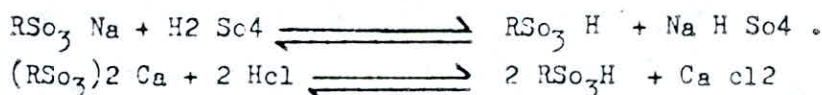
- Réaction caractéristique :

LE fonctionnement de la résine Duolite C-20, en cycle Hydrogène, est illustré dans les réactions suivantes :

Service :



Régénération :



b) Préparation de la résine : (mode d'activation de la duolite c-20) (M ou-1

Après mise en colonne ; on fait subir à la résine un prétraitement , afin d'éliminer des éventuelles impuretés ayant pu s'incruster au cours des diverses manipulation depuis sa fabrication jusqu'à ce jour ; le prétraitement consiste a :

-Préparation de la résine RH :

Dans une colonne on met (25-50 g) de la résine , et à travers la résine on fait passer une solution d'HCl (1%) à une vitesse de 80 à 100 gouttes / mn . La saturation de la resine est déterminée par un test à l'indicateur coloré Méthyl-Orange (Hélianthine) C.à.d : jusqu'à ce qu'une goutte de la solution traversant la résine , cesse de colorer en rose un papier imprégné d'hélianthine (passage à la forme basique de la solution traversant la résine)
 - On lave la résine avec H₂O distillée jusqu'a disparition total du Cl⁻ :
 (avec le Nitrate d'Argent, on teste avec L' H₂O du lavage)



On filtre la résine saturée , on la sèche à l'air et on l'a récupère dans un récipient .

-Préparation de la résine RNa :

- Préparation de la résine RNa

Dans une colonne, on met (25-50g) de la résine , et à travers la résine , on passe une solution de NaCl de (4%) à une vitesse de 80 à 100 gouttes /mn . La saturation de la résine est déterminée par un test à l'indicateur méthylorange. On lave la résine sodique avec H₂O distillée jusqu'à disparition totale du Cl⁻, avec le Nitrate d'Argent .

On filtre la résine saturée au filtre sous vide , (On la sèche à l'air et on la réserve dans un récipient fermé .

Ainsi , les deux résines se trouvent saturées respectivement en ions , H⁺ , et Na⁺ , et sont prêtes pour les différents échanges.

C) Description et mise en service de la colonne de séparation chromatographique:

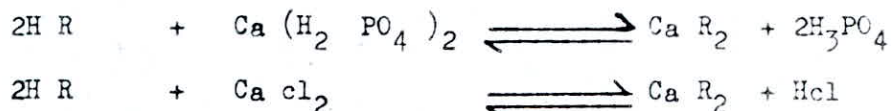
La colonne est constituée d'un tube en verre de 35 cm de diamètre, et de 25 cm de hauteur . Celle-ci est étranglée à sa partie inférieure. Au dessous de l'étranglement, on place de la laine de verre afin de soutenir les grains de Résines et les empêcher de fuir par la partie terminale.

Le remplissage de la colonne par la résine se fait en versant dans le tube une suspension de grains dans l'eau. La résine se dépose ainsi par décantation et le sur-plus de liquide est évacué. On prendra soin au cours de cette opération d'éviter l'emprisonnement entre les grains de bulles d'Air qui viendraient perturber les opérations en colonne. Pour cela, on agite continuellement la résine dans l'eau pendant sa décantation afin d'obtenir un dépôt uniforme . Et enfin pour immobiliser la couche supérieure de la résine et la maintenir horizontale on la couvre d'une rondelle en laine de verre.

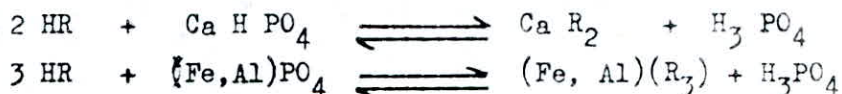
D) Principe de la Méthode : (10109)

Dans le mélange réactionnel, lors de l'attaque du phosphate défluoré par l'acide chlorhydrique , les ions fixés par la résine (RH lors du cycle de régénération) sont remplacés par les cations Ca⁺⁺ provenant de la solution obtenue.

Lors de la réaction d'échange avec la résine RH cationique saturée par H⁺ , Il passe de l'Acide phosphorique , de l'acide chlorhydrique, une petite quantité de CaCl₂ dans la solution aqueuse . Les réactions d'échange qui se déroulent sont :

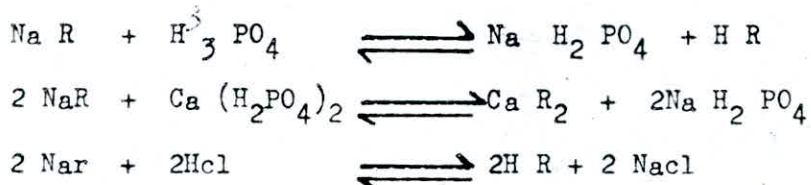


Et de même manière , on a les autres réactions d'échange qui se passent et qui sont :



où (R) est l'anion . Les réactions de ces deux sels avec la résine (R)H sont dues à l'augmentation de l'acidité dans la solution.

La solution obtenue après échanges contient : Ca^{2+} , Cl^- , Fe^{3+} , Al^{3+} , qui , gênent la détermination volumétrique de la teneur en P_2O_5 . Pour éliminer quantitativement ces impuretés , on doit faire passer la solution à travers la résine NaR cationite . Dans ce cas les réactions qui se déroulent avec la résine cationite chargée en Na^+ sont :



Après ses réactions, la majeure quantité d'acide phosphorique et autre composé de phosphore passe sous la forme des phosphates MONO-SODIQUE . Après quoi la détermination du P_2O_5 dans la solution est déterminée par un titrage avec la soude.

Dans la pratique , on aura dans la solution à titrer : " NaH_2PO_4 et une petite quantité de H_3PO_4 et de HCl qui n'a pas réagit avec la résine RNa .

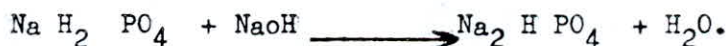
e) Titrage : ((9))

Le dosage du mélange de ses deux acides est déterminé par la volumétrie . La Possibilité de doser H_3PO_4 en présence de 2 indicateurs différents permet de doser cet acide en mélange avec l'acide chlorhydrique.

Au virage de l'héliantine, qui vire du rouge au jaune pour un intervalle de PH compris entre 3,1 et 4,4 , la première acidité phosphorique est neutralisée avec l'HCl.

Au virage de la phthaleine , la deuxième acidité faible et la plus importante de l'acide phosphorique , ~~veulle~~ entre en jeu . Elle est cependant neutralisée pour un PH = 9. La neutralisation sera mise en évidence par la phénolphthaleine qui vire de l'incolore au rouge pour un PH Compris entre 8,2 et 10 .

La réaction de la neutralisation s'écrit :



f) Expression des résultats :

Le Pourcentage de P_2O_5 soluble s'exprime comme suit :

soient :

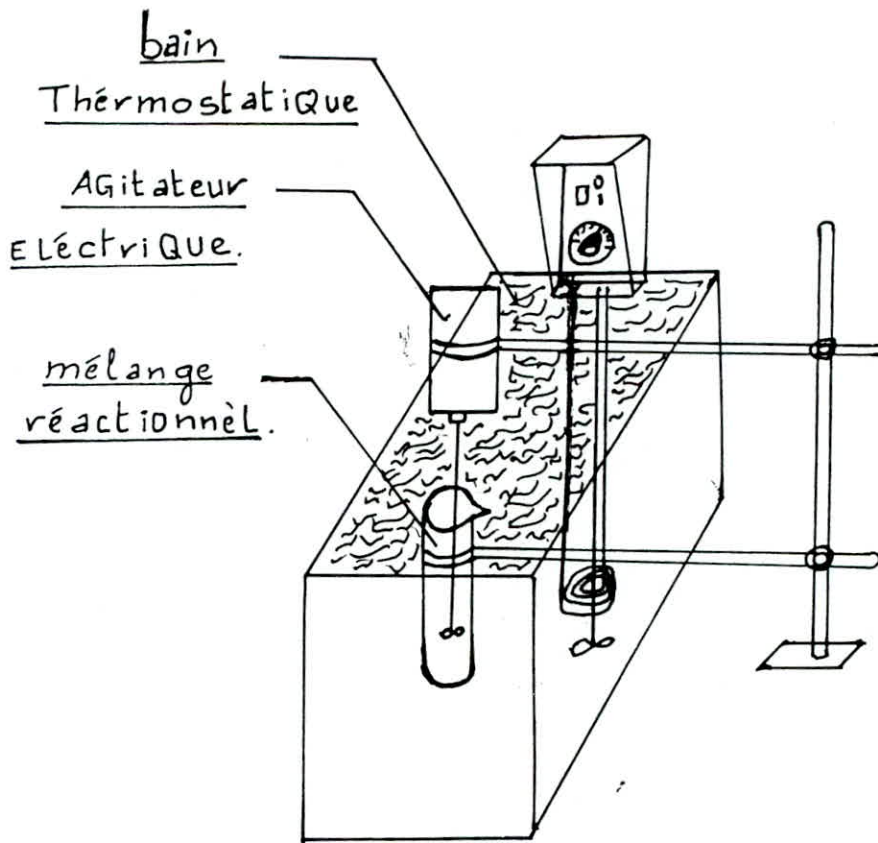
$M_{\text{P}_2\text{O}_5}$: représente la masse de P_2O_5 dans le volume du titrage .

0,0071: représente l'équivalent de P_2O_5 réagissant avec 1 cc de NaOH (0,1N)

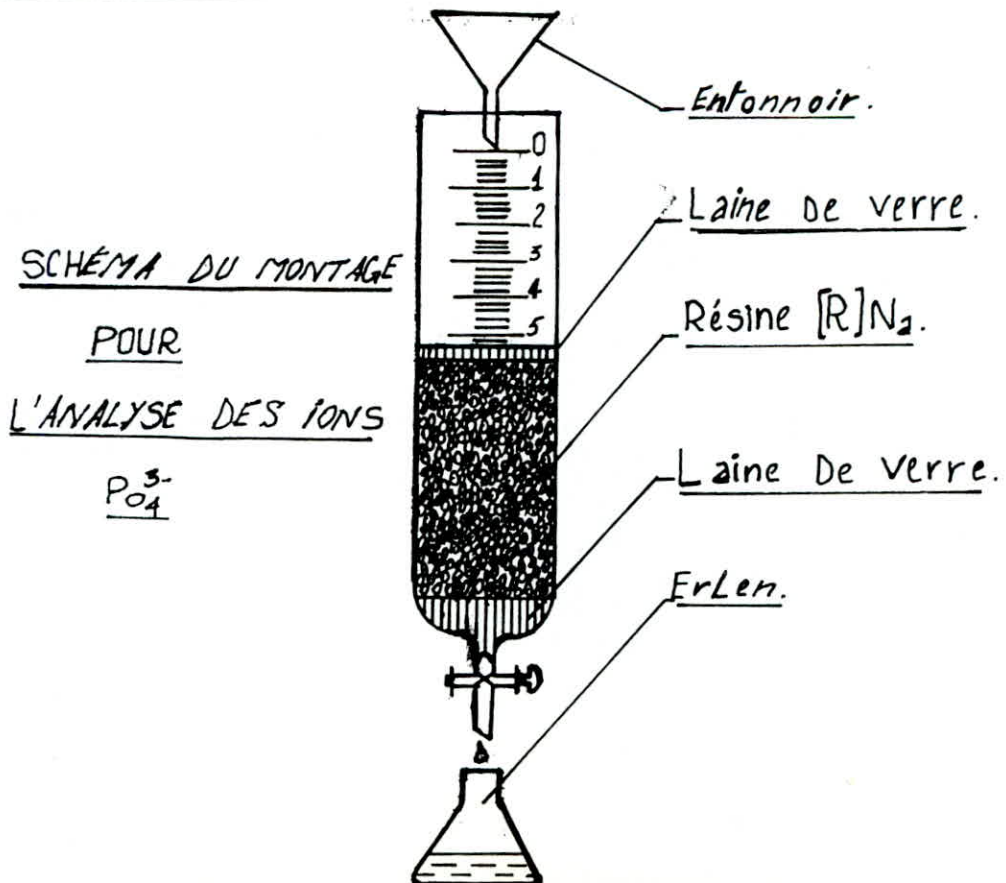
$-V_1$: représente le volume de NaOH Nécessaire pour neutraliser la première acidité phosphorique et l'acide chlorhydrique non réagissant avec la résine RNa .

$-V_2$: Représente le volume de NaOH Nécessaire pour neutraliser la deuxième acidité phosphorique seule , ajouté de V_1 .

$-m$: représente la masse de l'échantillon ($m = 1g$) .



APPAREILLAGE UTILISÉ.



ona : $M_{P_2O_5} = 0,0071 (V_2 - V_1) \text{ NaOH.}$

soit : 100 ml de la prise d'essai contiennent $0,0071 (V_2 - V_1)$ équivalents de P_2O_5 .

500 ml de la solution à titrer contiennent donc $\frac{500}{100} \cdot 0,0071 (V_2 - V_1)$ équivalents de P_2O_5

d'où : 200 ml de filtrat recueilli correspondent à $\frac{500}{100} \cdot 0,0071 (V_2 - V_1)$ équivalents de P_2O_5 .

500 ml de filtrat total correspondent à $\frac{500}{100} \cdot \frac{500}{200} \cdot 0,0071 (V_2 - V_1)$ équivalents de P_2O_5 .

soit donc : $m(g)$ de l'échantillon contiennent $0,0071 \cdot \frac{500}{100} \cdot \frac{500}{200} (V_2 - V_1)$.

d'où : 100(g) d'échantillon contiennent $x\%$

$$\Rightarrow \% P_2O_5 = 0,0071 \cdot \frac{500}{100} \cdot \frac{500}{200} \cdot \frac{(V_2 - V_1)}{m} \cdot 100$$

soit finalement

$$\boxed{\% P_2O_5 = 8,875 \cdot \frac{(V_2 - V_1)}{m}}$$

VI.2 Méthode de détermination de la solubilité :

- Réactifs :

- Phosphate défluoré.
- Solution d'acide chlorhydrique .
- Eau distillée.
- Solution a d'hélianthine, obtenue comme suit :

on dissout + 0,01 g d'Hélianthine dans 100 ml d'eau distillée .

- Solution de phénoptaléine, obtenue par :
dissolution de 0,01 g phénoptaléine dans 100 ml d'Alcool éthylique.
- Solution temoins (I) 2,4 g de phosphate dissodique est dissoute dans 250 ml d'eau distillée. on prélève 25 ml de cette solution qu'on dilue à 75 ml , et on ajoute sept gouttes de phénoptaléine .

- Appareillage:

- 2 Burettes (25,200 ml)
- Pipettes
- Agitateur électrique
- Balance (precision 0,1 mg)
- Bêcher de 400 ml
- Chronomètre.
- Fioles jauges de (500,100 ml)
- Mortier en verre avec son pilon et tamis de 100 u).

- Mode opératoire : ((10))

On dispose d'une quantité de phosphate défluoré dans le mortier pour l'humecter et le désagreser avec le pilon . On la passe dans le tamis (100 μ).

- Un bêcher contenant une solution d'acide chlorhydrique (200 ml) de titre compris entre (0,2 - 1,0) est placée dans un bain thermostatique réglé a une temperature fixée entre (18° - 40 °c).

Quand la solution d'Acide atteint cette temperature , on verse lentement (1g) le phosphate traité et (2g) de résine (R)H et on met en marche l'agitateur électrique pendant une période définie avec une agitation de 30 Tour /Mn dans l'intervalle (15 -120)mn .

Après expiration du délai fixé , on filtre le produit obtenu au Buchner et on complète le filtrat à 500ml .

on prend (200 ml) de la solution obtenue, et on ajoute (100 ml) d'H₂O on fait passer cette solution à travers 20g de couche de resine RNA (préparée dans la colonne) à une vitesse de 60 - 80 gouttes /mn ; On recupère la solution dans une fiole de (500 ml) . On lave la résine par l'eau du lavage qui est recupérée dans la même fiole . Et on complète la solution à 500 ml .

On prélève 2 X 100 ml de cette solution. La premiere prise est versée

dans un érlenmeyer de (250 ml) avec 5 gouttes d'héliantine, et on titre avec NaOH. La deuxième prise est versée dans un autre érlenmeyer ainsi que 5 Gouttes de Phénothaleïne et on titre avec NaOH.

-Choix des paramètres variables :

Les trois paramètres variables sont :

- La concentration de l'Acide entre (0,2 - 1 %)
- La température entre (18 °c - 40 °c)
- Le temps de contact entre (15 - 120/mn)

On a choisi l'intervalle de concentration de façon à pouvoir suivre l'évolution de la solubilité en fonction de la variation de la concentration de HCl au voisinage de la concentration de 0,4 %. Car une solution d'Acide HCl à 0,4 % est la solution qui a le même PH que la solution sécrétée par le pancréas et qui est responsable de l'assimilation du P_2O_5 .

Ainsi, c'est la solution utilisée dans les normes d'extraction du P_2O_5 utilisé dans l'alimentation animale. La température maximale de 40 °c, est la température que peut avoir l'animal au cours de la digestion des aliments. En premier lieu, on a fixé la concentration de HCl à 0,4 %, et le temps de contact à 30/mn, et on a étudié la solubilité en fonction de la variation de la température.

En suite, on a fixé toujours la concentration de HCl à 0,4%, et la température optimum qui est de 40 °c, est on a étudié la solubilité en fonction de la variation du temps de contact.

Finalement, pour les valeurs optimums de temps de contact (30/mn) et de température (40°C), On a essayé de voir l'influence de la variation de la concentration d'HCl autour de 0,4 % sur la solubilité chlorhydrique.

VI.2.1. Influence de la température :

Méthode :

Pour réaliser cette étude, on a fixé la concentration de l'acide Hcl à 0,4 %, et le temps de contact a 30 Mn. On a fait varier la température du bain. pour chaque attaque la proportion de P₂O₅ soluble de phosphate traité dans l'Hcl, est dosée par la Méthode chromatographique .

Le tableau (1) rassemble les resultats obtenus.

Tableau N°1
Influence de la température sur la solubilité chlorydrique

Temperature (°c)	(V ₂ -V ₁) (ml)	Teneur en P ₂ O ₅ solub-dans(Hcl)	$\frac{P_{2O_5} \text{ soluble}}{P_{2O_5} \text{ Total}}$
18	2,35	20,86	59,67
25	2,70	23,96	68,54
30	2,85	25,25	72,34
38	3,10	27,51	78,69
40	3,15	27,96	79,98

- Concentration de Hcl = 0,4 %
- Temps de contact = 30 mn .
- Pourcentage de Fluor = 1,2 %
- P₂O₅ Total = 34,96 % .
- m_{échantillon} = 1g.
- ΔV = 5.10⁻² ml .

Application numérique :

$$* \% P_{2O_5} \text{ soluble} = 8,875 \cdot \frac{(V_2 - V_1)}{m}$$

$$= 8,875 \cdot \frac{2,35}{1} = 20,86$$

$$* \frac{P_{2O_5} \text{ soluble}}{P_{2O_5} \text{ Total}} = \frac{20,86}{34,96} \times 100 = 59,67$$

Interprétation :

L'examen des résultats obtenus dans le tableau(1) et de la

fig-N:1

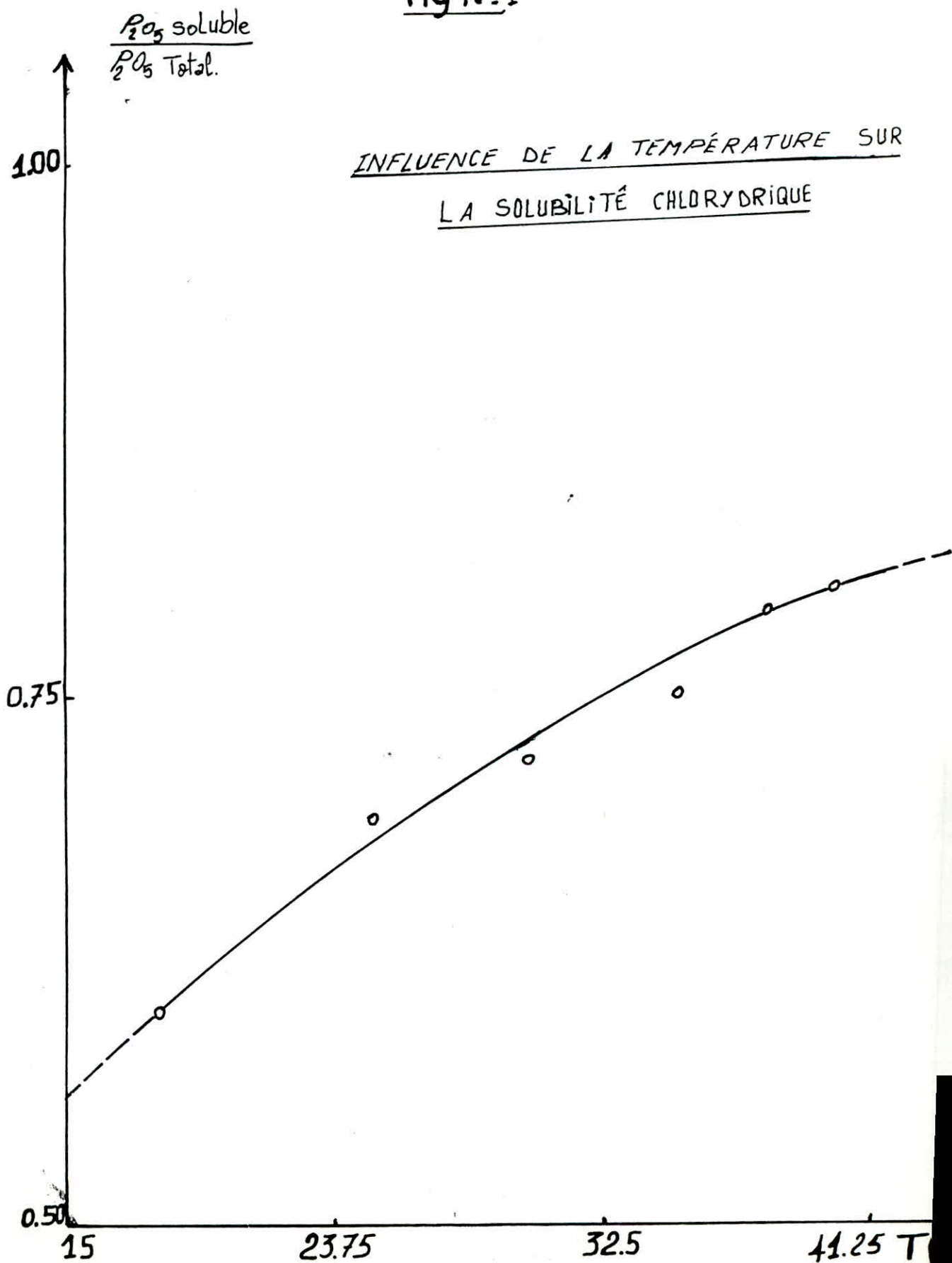


Fig (1), nous amène à formuler la conclusion suivante :
la température favorise l'attaque de l'acide , car l'élévation de la température facilite l'infiltration de l'acide à travers le phosphate traité, ainsi elle facilite la pénétration de cet acide dans la zone réactionnelle en augmentant la vitesse de la réaction de formation du phosphate monocalcique dant la solubilité sera élevée.

On constate qu'à la température de 40 °c , le $\frac{P_{2O_5} \text{ soluble}}{P_{2O_5} \text{ Total}}$ atteint l'ordre de 80 % , ce qui correspond à une solubilité du phosphate acceptable.

VI.2.2 Influence du temps de contact :

-Méthode :

Pour cette étude , on fixe la concentration de Hcl à 0,4 % , la température du bain à 40°c, et on fait varier le temps de contact entre (15,120 mn) . Les resultats sont présentés dans le tableau(2)

Tableau N°2

Influence de temps de contact sur la solubilité chlorydrique.

Temps de contact (mn)	$(V_2 - V_1)$ ml	Teneur P_{2O_5} soluble dans Hcl	$\frac{P_{2O_5} \text{-soluble}}{P_{2O_5} \text{ Total}}$
15	2,50	22,19	63,47
30	3,15	27,96	79,98
60	3,10	27,51	78,69
90	3,05	27,51	78,69
120	3,15	27,96	79,98

- Concentration de Hcl = 0,4 %

- Temperature = 40 °c .

- % fluor = 1,2 %

- P_{2O_5} Total = 34,96 % .

- $m_{éch}$ = 1g .

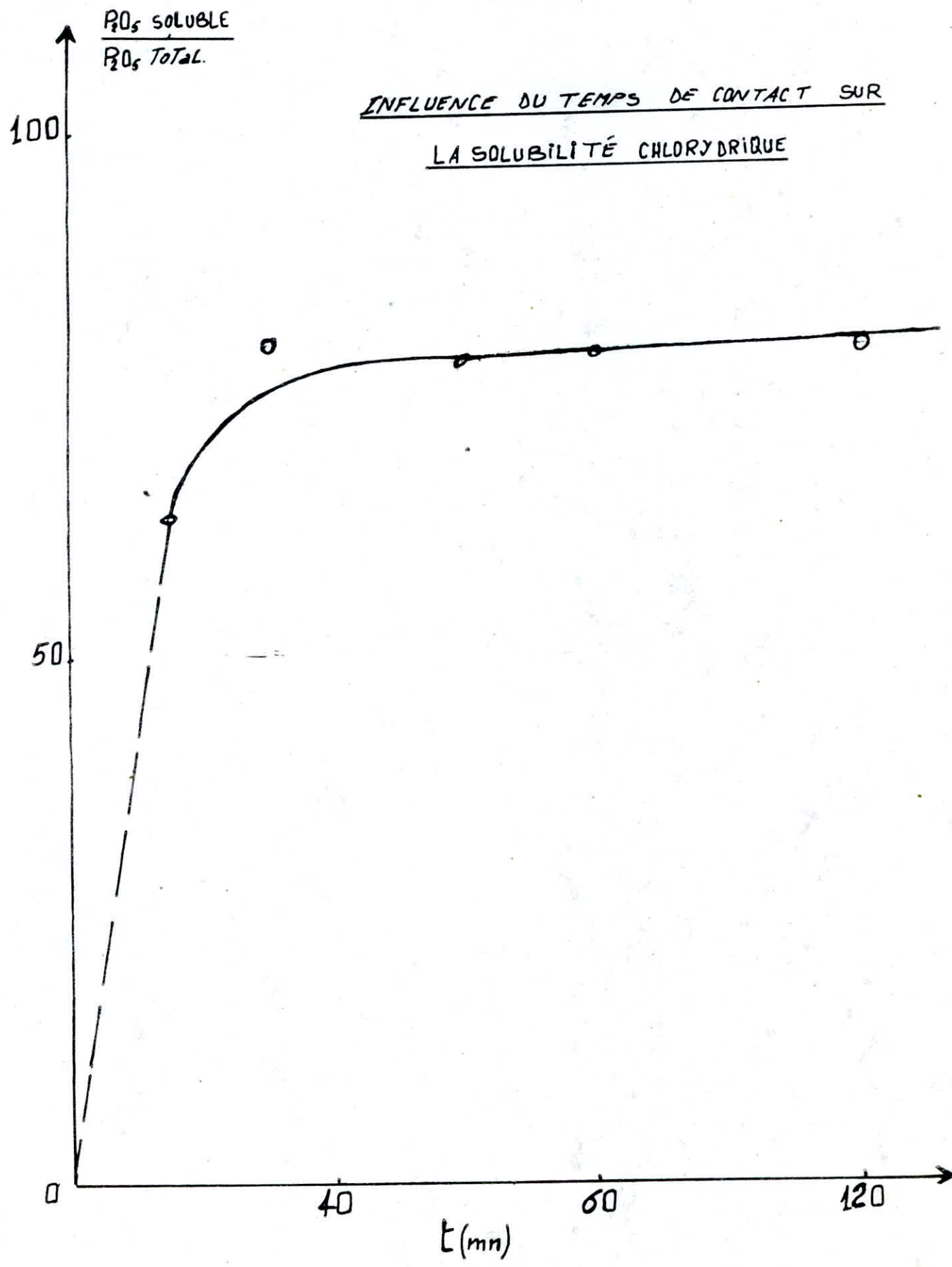
- $\Delta V = 5 \cdot 10^{-2}$ ml.

Exemple de calcul :

$$* \% P_{2O_5} \text{ soluble} = 8,875 \cdot 2,50 = 22,19$$

$$* \frac{P_{2O_5} \text{ soluble}}{P_{2O_5} \text{ Total}} = \frac{22,19}{34,96} = 63,47$$

FIG: N: 2



- Interprétation :

Comme le montre la figure (2), et le tableau (2), la bonne solubilité des phosphates traités est réalisée au bout de 30 mn, qui semble être un temps optimum car le $\frac{P_{2O_5} \text{ soluble}}{P_{2O_5} \text{ Total}}$ atteint les 80 %.

et au delà de cette période, la digestion des phosphates traités est ralentie. Cela s'explique par le fait que :

Comme l'allure de la courbe obtenue se subdivise en deux parties :

- Dans un premier temps (0-30 mn), la solubilité croît linéairement en fonction du temps de contact, ce qui correspond à la diffusion de l'acide à travers la surface externe des grains, qui est relativement rapide, et au passage du phosphate monocalcique en solution. Et par suite, la solubilité du monocalcique s'active.
- Dans un deuxième temps (> 30 mn), l'allure présente un infléchissement très net de la pente, ce qui correspond à l'arrêt de la digestion des phosphates traités, causé par le caractère insoluble des phosphates dicalciques.

V.I.2.3. Influence de la Concentration :

Méthode :

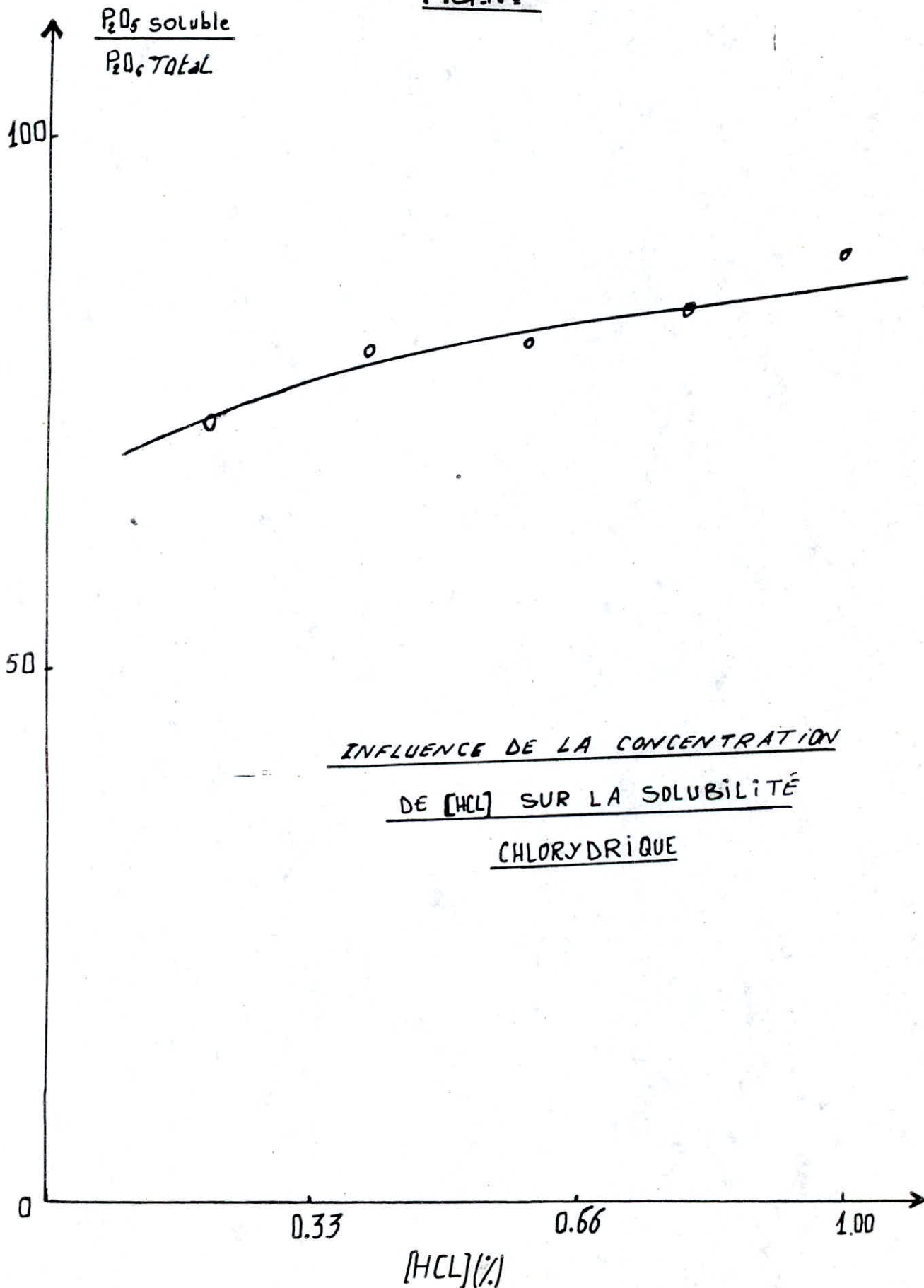
Pour réaliser cette étude, nous avons fixé la température du bain à 40 °c, le temps de contact à 30 mn. Et on a fait varier à chaque essai la concentration de la solution d'acide Hcl de (0,2 - 1 %). Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau (3).

Tableau N°3

Influence de la concentration de (Hcl) sur la solubilité chlorhydrique.

Concentration de Hcl(%)	(V ₂ -V ₁) ml	Teneur en P ₂ O ₅ soluble dans Hcl	$\frac{P_{2O_5} \text{ soluble}}{P_{2O_5} \text{ Total}}$
0,2	2,90	25,74	73,62
0,4	3,15	27,96	79,98
0,6	3,20	28,40	81,24
0,8	3,30	28,29	83,27
1,0	3,50	31,06	88,85

FIG. N° 3



INFLUENCE DE LA CONCENTRATION
DE [HCL] SUR LA SOLUBILITÉ
CHLORYDRIQUE

- Temperature = 40 °c
- P₂O₅ Total = 34,96 % .
- Temps de contact = 30 mn .
- % F = 1,2 % .
- M_{éch} = 1g

- Application numérique :

$$* \% P_{2}O_{5} \text{ soluble} = 8,875 \cdot \frac{2,90}{1} = 25,74$$

$$* \frac{P_{2}O_{5} \text{ soluble}}{P_{2}O_{5} \text{ Total}} = \frac{25,74}{34,96} \cdot 100 = 73,62$$

- Interprétation :

D'après les résultats de la figure (3), et du tableau (3), on peut dire que la solubilité des phosphates défluorés augmente avec l'accroissement de la concentration de Hcl dans le domaine (0-1%). Ainsi chaque fois qu'on augmente la concentration en Hcl, la solution se concentre en phosphate monocalcique très soluble, et par conséquent le taux d'extraction de P₂O₅ s'élève.

V.1.2.4./Influence du taux de défluoration :

a) Traitement de défluoration : (17)

Il comprend les étapes suivantes :

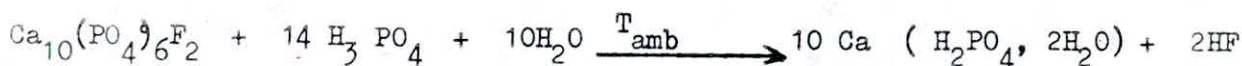
- Une attaque préliminaire du minerai par l'Acide Phosphorique à froid et par un dérivé sodé.

(Mélange de 100 Parties de phosphate Naturel, 50 Parties de H_3PO_4 , et 25 Parties de Na_2CO_3) .

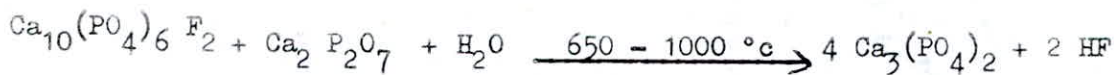
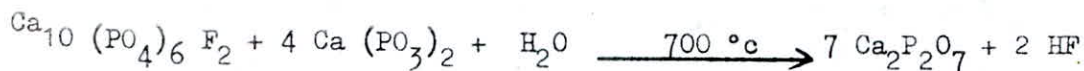
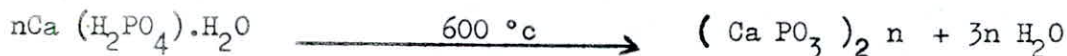
- Un conditionnement en granulé du produit obtenu, et une défluoration par calcination .

- Un trempé immédiat à l'eau .

Les réactions chimiques du processus sont : (6)



Les réactions de deshydratation sont :



La réaction globale est :



b) Mode opératoire : (17)

La prise d'essai (6,5769 g) d'Apatite est mélangée avec 2 ml d'acide phosphorique concentré (85 %) dans une capsule en porcelaine . On fait agiter le mélange (Noir) obtenu , au moins 5 mn ou plus , à l'aide d'une baguette en verre .

On ajoute au mélange 1,6242 g de Na_2CO_3 . On mélange jusqu'à homogénéisation . Et on laisse sécher le produit dans une étuve à 120 °c pendant (3h) .

On fait le broyage du produit qu'on verse dans un creuset en platine qui est placé dans un four à T = 600 °c pendant (1h) , Stade de préchauffage , on retire le creuset et on le place dans un autre four à T compris entre (100-1400 °c) pendant (2h) , On place de nouveau le creuset dans le four à 600 °c pendant(15 mn).

On retire le creuset du four , et on lui fait une trempé énergétique à l'eau . On le laisse refroidir à la température ambiante , On retire le produit , et on l'ensache.

1) Influence de la variation de la température de calcination sur la défluoration :

On appliquant le traitement thermique avec attaque à l'acide H_3PO_4 à froid, en faisant varier la température de $1000^\circ C$ à $1400^\circ C$, tout en gardant la concentration de l'acide phosphorique égale à (85%). Les résultats obtenus sont portés sur le tableau(4).

Tableau n°4

Influence de la température de calcination sur la
/ défluoration /

Temperature (°c)	L'écriture	Titre en fluor (%)	%P ₂ O ₅ Total (%)
1000	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,75	35,89
1100	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,46	36,23
1200	$204,10^{-3}$	0,22	36,46
1300	$16,7 \cdot 10^{-3}$	0,18	36,54
1400	$115 \cdot 10^{-3}$	0,12	36,77

- $H_3PO_4 = 85\%$
- Temps de contact 30 mn .
- $m_{Na_2CO_3} = 1,6442g.$

* Exemple de Calcul :

$5 \cdot 10^{-4}$ Correspond à 5 ug/ml

* $7,5 \cdot 10^{-4}$ Correspond à $x = \frac{5 \cdot 7,5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4}} = 7,5$ ug/ml

d'où % F = $0,1 \cdot 7,5 = 0,75$.

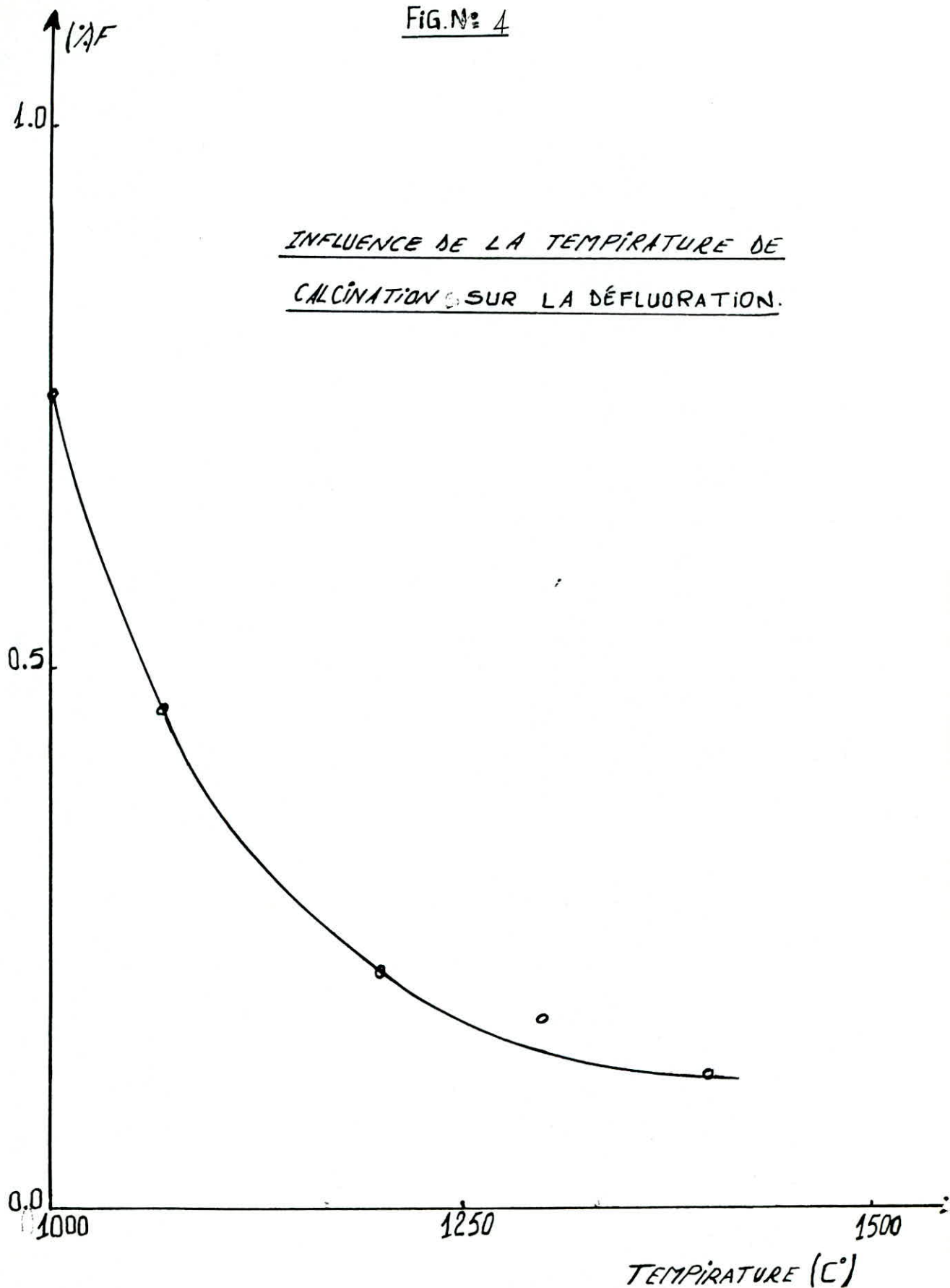
-Interprétation :

D'après l'allure décroissante de la courbe (4), et le tableau(4), on conclue que l'élévation de la température de calcination et avec addition d' H_3PO_4 à froid active la défluoration, et favorise la destruction du complexe apatite . " Ce qui permet la volatilisation du fluor et de gagner quelques points en P_2O_5 .

Ce procédé utilise un four rotatif avec circulation de vapeur d'eau

FIG. N° 4

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE
CALCINATION SUR LA DÉFLUORATION.



ainsi le titre en fluor s'abaisse jusqu'à (0,01). Dans notre cas on a utilisé un four de Laboratoire sans circulation de vapeur d'eau ce qui justifié l'écart.

2- Influence de la variation du titre en fluor sur la solubilité chlorhydrique :

Le dosage du P_2O_5 soluble dans l'HCl a donné les résultats suivants:

Tableau n°5

Influence de titre en fluor sur la solubilité chlorhydrique.

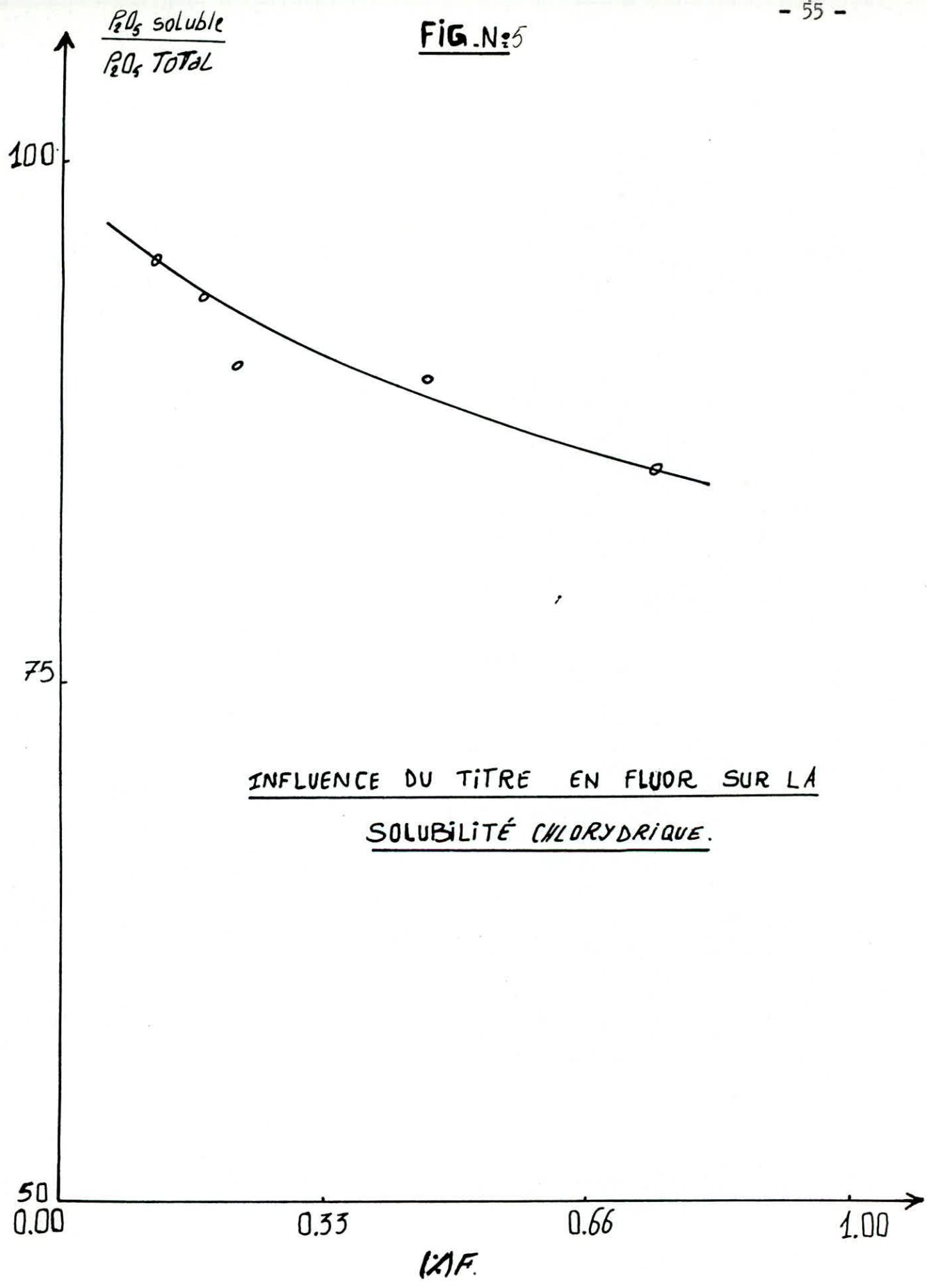
Titre en fluor (%)	P_2O_5 Total (%)	$(V_2 - V_1)$ (ml)	P_2O_5 soluble Dans HCl	$\frac{P_2O_5 \text{ soluble}}{P_2O_5 \text{ Total}}$
0,75	35,89	3,45	30,62	85,32
0,46	36,23	3,65	32,39	89,40
0,22	36,46	3,70	32,84	90,07
0,18	36,54	3,85	34,17	93,51
0,12	36,77	3,95	35,06	95,35

- Concentration de (HCl) = 0,4 %
- Temps de contact = 30 mn .
- Température du bain = 40 °c .

-Interpretation :

D'après la courbe (5), on constate que la solubilité du phosphate dans l'HCl à 0,4 % augmente dans le même sens que l'abaissement du titre en fluor, responsable de la transformation de la phase cristalline apatite en phase cristalline tricalcique . Cette dernière sera facilement attaquée par l'HCl que le phosphate naturel , et par conséquent la quantité de phosphate monocalcique formée, et qui passe en solution augmente .

FIG. N:5



(O.N.C.L.U.S.I.O.N.)

L'ALGERIE, avec les gisements de Djebel-Ouk, dispose de réserves importantes de phosphates. Cependant, la forme sous laquelle ils se présentent à l'état naturel "fluoro-apatite" est difficilement assimilable par l'animal car il est insoluble et contient un élément toxique le fluor (2,8 %).

L'industrie transforme ces phosphates en phosphates solubles par traitement à l'aide de l'acide sulfurique, à l'acide nitrique. Par ailleurs, certains traitements thermiques, avec certaines additions (sels alcalins et alcalino-terreux) permettent de transformer des phosphates bruts de telle façon que l'anhydride phosphorique qui est contenu soit absorbable à 99 %.

L'emplacement du gisement Algérien, l'insuffisance d'eau, les faibles disponibilités en Acide sulfurique, la richesse énergétique, nous ont fait opter pour la voie thermique.

L'examen de la solubilité des phosphates de calcium défluorés, propriété la plus importante et thème centrale de notre travail, nous amène à formuler la conclusion suivante :

L'étude la solubilité des phosphates de calcium défluorés par voie thermique avec addition de silice, a montré que la température favorise la solubilisation des phosphates défluoré (% F = 1,2) dans une solution d'HCl. La solubilité la plus grande est donnée à T = 40°C. Le temps de contact nécessaire à une bonne solubilité s'est révélé très court. Au bout de 30 mn de réaction à 40 °c, le % de pentoxyde de phosphore soluble atteint les 79,98 %. Au de la de 30 mn, le % des solubilités reste presque inchangé.

La variation de concentration de HCl a montré qu'elle a une influence sur la solubilité des phosphates, et qu'elle atteint les 87,59 % pour une concentration de (0,4 %). Pour une solution d'HCl à 0,4 % (Utilisée dans les normes pour la réparation des compléments de l'alimentation animale) la solubilité atteint les 79,98 %.

L'écart entre les résultats théoriques et les résultats donnés par l'expérience, qui est de (8-10 %), s'explique par le fait que lors de la défluoration le "complexe Apatite" n'est pas complètement détruit, et que lors de la trempe à l'eau le phosphate tricalciques n'est passé en totalité sous la forme "% soluble".

Le traitement thermique de défluoration avec l'attaque à l'acide phosphorique (à froid) augmente le taux de défluoration, tout en constatant que le phosphate défluoré est assimilé à (95,35 %) pour un taux de défluoration de 95%, et dans une solution d'HCl à 0,4%.

Ce qui permet d'utiliser ce phosphate défluoré comme complément dans l'alimentation animale.

On souhaite que cette étude soit suivie par une étude de solubilité des phosphates défluoré dans l'acide citrique et dans le citrate d'ammonium qu'on n'a pas pu réaliser par faute de temps .

La défluoration à l'échelle industrielle des phosphates dégagent de grandes quantites de fluor dans l'Air. Pour éviter la Polution atmosphérique , il faut donc récupérer le fluor par addition de sels alcalins ou par condensation.

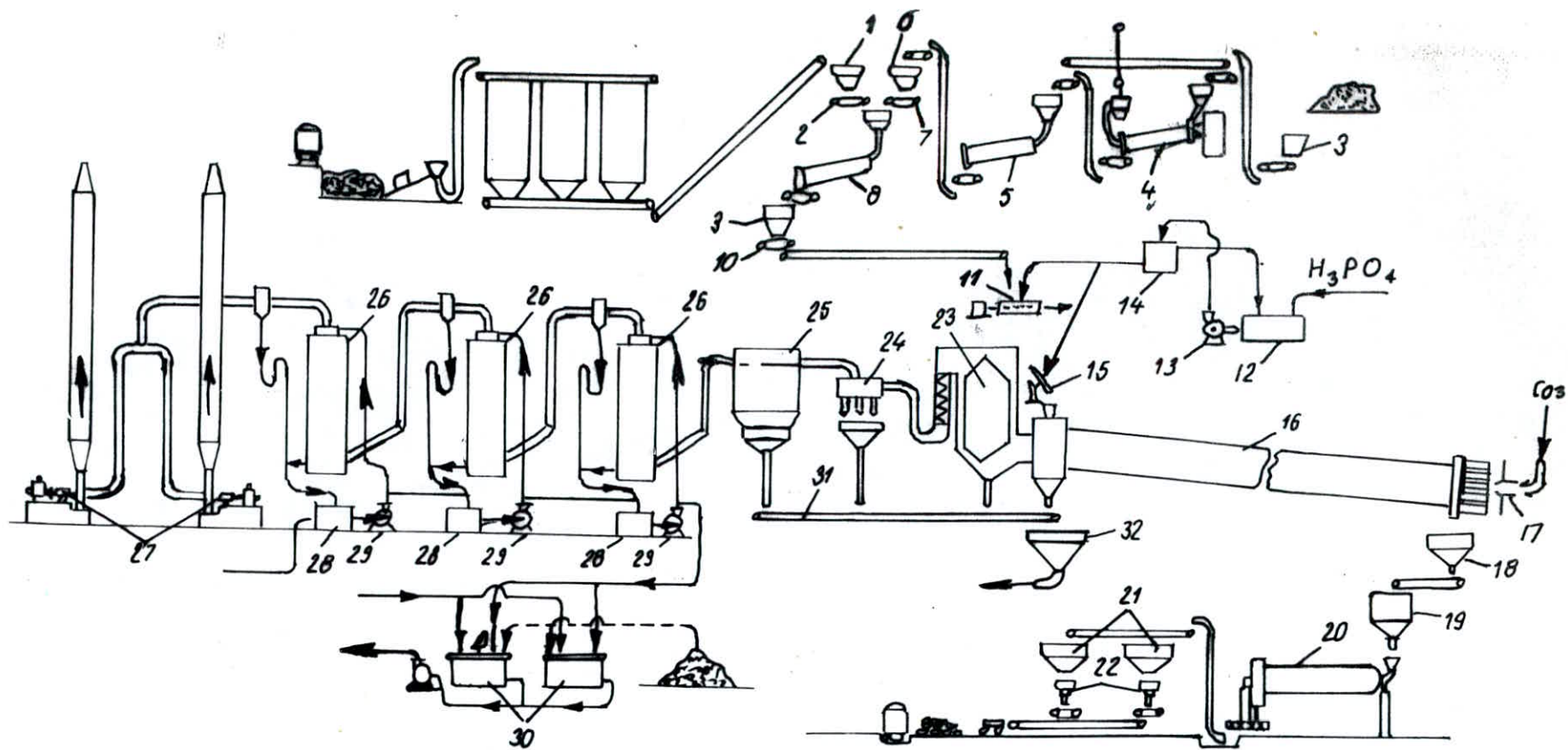
ANNEXE

La récupération du fluor

Le traitement de défluoration thermique de la fluorapatite naturelle provoque le dégagement des gaz de fluor dans l'air. Si les quantités de gaz deviennent importantes, l'intoxication fluorée de toute forme de vie, et la pollution atmosphérique deviennent inévitables.

Notre souci majeur doit être dirigé vers la recherche des possibilités de récupération du fluor et des impuretés métalliques présents dans la fluorapatite de départ.

Le schéma de l'installation suivant est un schéma type de production du phosphate défluoré avec récupération du fluor. (10)



SCHEMA DE LA PRODUCTION DU PHOSPHATE
DÉFLUORÉ A L'ECHELLE INDUSTRIELLE
AVEC RÉCUPÉRATION DU FLUOR.

NOMENCLATURE

- 1 - Alimentation de l'apatite
- 2 - Doseuse
- 3,6 - Alimentation du sable
- 4 - Four de séchage
- 5,20 - Broyeur à boulet
- 7 - Doseuse de sable
- 8 - Cylindres mélangeur
- 9 - Alimentation pour le mélange : apatite + sable
- 10 - Doseuse pour le mélange : apatite + sable
- 11 - Mélangeur
- 12 - Bac de stockage d' H_3PO_4
- 13,29 - Pompes centrifugeuses
- 14 - Bac d'alimentation d' H_3PO_4

- 15 - Granulateur à plateaux
- 16 - Four tournant
- 17 - Bruleur
- 18,19 - Cuve pour clinker
- 21 - Cuve pour produit fini
- 29 - Conditionnement
- 23 - Générateur de vapeur
- 24 - Cyclone
- 25 - Electrofiltre
- 26 - ~~TOUTE~~ d'absorption du gaz fluoré
- 27 - Aspirateur de gaz à travers les absorbeurs
- 28 - Bac collecteur d'acides obtenues : $HF + H_2SiF_6$

- 30 - Bac de neutralisation des acides par un sel
- 31 - Transporteur de poussière
- 32 - Cuve pour éliminer la poussière

Explication du schéma Technologique :

Le sable séché dans le four séchoir (4) est broyé dans le Broyeur (5) (dont 15% des particules ne doivent pas dépasser le diamètre 0.15 mm).

Il est bien mélangé dans le mélangeur à cylindre (8) avec l'apatite et la poussière récupérée du gaz de grillage

Dans le mélangeur (11), on additionne au mélange réactionnel une solution d'acide phosphorique contenant 25% en P_2O_5 dans un rapport de 2% par rapport à la masse solide et on traite le mélange dans le granulateur à plateau incliné (15).

L'addition de l'acide dans le mélange réactionnel facilite l'augmentation de l'adhésion des particules pour former des grains solides et la diminution du déplacement du minerai par l'air dans le four (16).

En plus de ça, en présence d' H_3PO_4 , le processus de défluoration des apatites s'active par suite de formation d'acide silicique qui se dégage lors de la réaction de la niphiline, qui est une impureté dans l'apatite, avec de l' H_3PO_4 .

Dans la zone de calcination des produits dans le four tournant (16), de longueur de 100 mètres et de diamètre de 3.6 m, la température

est élevée à 1420 et 1460° C.

La température du gaz naturel utilisé pour le chauffage est de l'ordre de 1600°C. A la sortie du four, les gaz possèdent une température de 1000°C, et une teneur de 2.5 à 3% d' O_2 .

La zone de haute température dans le four est couverte par des Briques de chromo-magnésium, le reste de la zone du four est couvert par des briques en chamottes.

Le clincker est refroidi et broyé dans le broyeur à boulet (20) et par la suite le produit passe dans la zone de conditionnement et tel que dans le produit broyé, la fraction supérieur à 0.15 mm ne doit pas dépasser 15% .

Le gas sortant du four est refroidi à 200°C dans le générateur de vapeur (23).

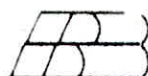
La poussière emportée par l'air du four, et qui est de l'ordre de 5 à 10% du minerai, est éliminée dans une batterie de cyclone (24), et le filtre électrique (25).

Les gaz fluorés HF et H_2SiF_4 contenus dans le gaz de grillage sont absorbés dans des tours d'Absorption (26) avec de l'eau ou des solutions sodiques. Après quoi il se forme un mélange de solutions d'acides HF et H_2SiF_4 , ou des sels sodiques de ces deux acides.

Indice technico-economique :

Pour la production d'une tonne de P₂ O₅ soluble dans une solution d'HCL à 0.4%, on a besoin de :

- apatite utilisée, T	2.60
- sable utilisé, T	0.081
- combustible utilisé, T	1.035
- Energie electrique, Kwatt/h	2.65
- H ₂ O utilisé , m ³	945
- gas résiduel utilisé , Kg	
* vapeur d'eau (40 atm)	4890
* Un mélange d'acide	79.1
(rapporté à 100% de HF)	

 BIBLIOGRAPHIE

- 1- V.ALEEKHEV : Analyse Qualitative et Quantitative .
Edition : Mir-Moscou . 1981 .
- 2- G.CHARLOT : Les reactions Chimiques en Solutions :
Analyse Qualitative minérale. Edition : masson Centrale 1969
- 3- G.CHAMPETIER : La Grande Industrie Chimique minérale : Tome III :
Edition : Eyrolles . 1947
- 4.G.DUPONT : Cours de chimie Industrielle . Edition : Gauthier-Villars
Paris 1952 .
- 5.R.GERVY : Problèmes de L'entreprise agricole :
Les Phosphates et L'Agriculture . Edition ; DUNOD.Paris 1970
- 6.IMPHOS : First International Congress of phosphorus compounds
Proceedings. 17-21 October 1977.Rabat Maroc .
- 7.IMPHOS : Second International Congress Of Phosphorus compounds
Proceedings. 21-25 April Boston Mass U-S-A . 1980
- 8.A.LAWRENCE : Cours d'alimentations.Tomme III : Les minéraux
- 9.H.MATHIEU : Analyse Chimique volumétrique. Edition ; Masson 1947 .
- 10.I.P.MOUKHLENOV: Chimie Générale Technologique. Edition : Moscou 1967 .
- 11.PIERRE BLAZY et YVES CHAMPETIER : Les Phosphates Minéraux :
Géologie, Exploitation, Valorisation .
- 12.A.A.SACOLOVSKI et E.B.YACHKE : Technologie des engrais minéraux et Acides.
Edition. Moscou.
- 13.A.BENYATTOU : Contribution à l'étude de la défluoruration du Phosphate
Algerien par Voie Thermique.
Projet de Fin d'études . E.N.P.A. Janvier 88 .
- 14.L.BENBAHMED : Adoucissement de la résine échangeuse d'ions : duolite C-20.
Projet de Fin d'études .E.N.P.A. Juin 1987 ?
15. A.BAKHTI : Contribution à l'étude de la détermination des conditions
de la production du Superphosphate triple.

Projet de Fin d'étude . E.N.P.A.Juin 1987 .

16.L.TAIBI : Etude de l'Assimilabilité des Thermophosphates obtenus avec les Phosphates de Djebel-Onk .

Thèse d'obtention de grade de Docteur troisième Cycle :
Faculté des Sciences de l'Université d'Alger . Mai 1978.

17.C.BOUNIEVE,M.LAMALLE : Phosphate de calcium défluoré pour l'alimentation animale . N° De Publication : 2446 254.

Date de dépôt : 15 Janvier 1979, à 14h 8 mn .
