

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

10/95

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

Genie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Précipitation du
phosphate dicalcique*

Proposé par :

M^r A. BENDJEMAA

Etudié par :

M^r S. CHERAVID

Dirigé par :

M^r A. BENDJEMAA

PROMOTION
Septembre 95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: **Génie chimique**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Précipitation du
Phosphate dicalcique**

Proposé par :

Mr BENDJEMAA A.

Etudié par :

Mr CHERADID S.

Dirigé par :

Mr BENDJEMAA A.

PROMOTION :

Septembre 1995

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicaces

A mes très chers parents
A mes grandes mères et grand père
A toute ma famille
A mes amis

Je dédie ce modeste travail

REMERCIEMENTS

Ce travail à été effectué au laboratoire de GINIE CHIMIQUE de l'École polytechnique d'Alger sous la Direction de Mr A. Bendjamaa.

j'exprime ma profonde gratitude à Mr Bendjamaa pour l'aide et les nombreux conseils qu'il m'a toujours prodigués

Mme: **F. Derriche** m'a fait l'honneur d'avoir bien accepté d'assurer la présidence du jury de ce projet.

j'adresse mes plus vifs remerciements à Mme: **F. Meziani**, Mr **Ahmed-Zaid**, et notre invité Mr **Henni**: directeur de l'E.R.E.M, Mme: **Souaïbi** qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

je tiens également à remercier:
. Les personnes du laboratoire de l'E.R.E.M (Boumerdès), de Saïdal (El Harrach)
. Mme H. Rebbah: professeur à l'institut de chimie de l'U.S.T.H.B
. Tous mes professeurs de l'E.N.P
. Tous les travailleurs de la bibliothèque de l'école
. Toutes les personnes qui m'ont soutenu moralement et matériellement

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
Introduction:	01
PARTIE THEORIQUE	
I- Eléments de Zootechnie	03
I-1 Le phosphore et la vie	03
I-2 Le phosphore alimentaire	05
I-3 Toxicité du fluore	06
I-4 Les sources des phosphates utilisables en alimentation du bétail	07
II- Les phosphates naturels	09
II-1 Les phosphates dans le monde	09
II-2 Les phosphates Algériens	09
II-3 Usage des phosphates	10
II-3-1 Répartition de la production du phosphate	10
II-3-2 Importance Industrielle du phosphate	10
III- Le phosphate dicalcique	12
III-1 Nomenclature	12
III-2 Propriétés physico-chimiques du phosphate dicalcique	13
III-3 Quelques méthodes de préparation du phosphate dicalcique dans le monde	17
III-3-1 La préparation du produit à partir des phosphates d'os	17
III-3-2 La préparation du produit à partir du minéral de phosphate	19
IV- Les matières premières de la réaction	21
IV-1 Carbonate de calcium (Calcite)	21
IV-2 L'acide phosphorique	23
IV-2-1 L'obtention de l'acide phosphorique	23
IV-2-2 Propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique	25
IV-2-3 La purification de l'acide phosphorique	27

V- La précipitation	
V-1 Paramètres influençant	
V-2 Condition de formation des précipités cristallins	29

PARTIE EXPERIMENTALE

VI- Méthode de la production du phosphate dicalcique	32
VI-1 Produits et matériels utilisés	32
VI-2 Mode opératoire	33
VI-2-1 Influence de la concentration de l'acide phosphorique	35
VI-2-2 Influence du rapport massique	51
VI-2-3 Le séchage et le calcul du rendement	55
VI-2-4 Calcul du taux de conversion de calcite en fonction du pH	55
VII- Etude de la solubilité du phosphate dicalcique	58
VII-1 Méthode d'essai	58
VII-2 Mode opératoire	60
VIII- Analyse du produit synthétisé	65
VIII-1 Analyse par infra-rouge	65
VIII-2 Analyse par diffractométrie X	67
IX- Bilan de matière	76
IX-1 Dimensions du réacteur proposé	80
Conclusion	84
Annexes	85

LISTE DES ABREVIATIONS

PARTIE THEORIQUE:

Ks: produit de solubilité

R: Rapport des oxydes cationiques sur les oxydes
anioniques

PARTIE EXPERIMENTALE:

$C_{H_3PO_4}$: Concentration massique de l'acide
phosphorique

p.d.c : Phosphate dicalcique.

R: Le rapport massique de l'eau sur le solide ($CaCO_3$)
dans la suspension.

RAYON X:

m: moderate (moyen)

s: strong (intense)

v: Very (plus)

w: Weak (faible)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
01- Teneur en phosphore du corps selon leur catégorie et leur age	04
02- Les effets négatifs de la carence en phosphore et en calcium sur l'animal	06
03- Les coefficients d'utilisation digestive des divers sources de phosphore	07
04- L'assimilation des différentes sources de phosphates par les ruminants	08
05- Composition minéralogique du minerai brut	10
06- Production et exportation annuelles en millions de tonne du phosphate dicalcique	11
07- Les phosphates calciques	13
08- Les produits chimiques utilisés	32
09- Influence de la concentration d'acide sur la cinétique:	
9.1- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10\%$	36
9.2- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\%$	36
9.3- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 20\%$	37
9.4- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 25\%$	37
9.5- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 30\%$	38
9.6- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 35\%$	38
9.7- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 40\%$	39
10- Influence de la concentration d'acide sur la cinétique:	
10.1- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10\%$	41
10.2- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\%$	41
10.3- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 20\%$	42
10.4- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 25\%$	42
10.5- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 30\%$	43
10.6- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 35\%$	43
10.7- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 40\%$	44
11- Influence de la concentration d'acide sur la cinétique:	
11.1- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10\%$	46
11.2- $T = 20^{\circ}\text{C}$, $R=2/1$, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\%$	46

11.3- T = 20°C, R=2/1, C _{H₃PO₄} = 20%	47
11.4- T = 20°C, R=2/1, C _{H₃PO₄} = 25%	47
11.5- T = 20°C, R=2/1, C _{H₃PO₄} = 30%	48
11.6- T = 20°C, R=2/1, C _{H₃PO₄} = 35%	48
11.7- T = 20°C, R=2/1, C _{H₃PO₄} = 40%	49
12- Influence de la concentration du solide dans la suspension	
12.1- R=1/1, T = 40°C, C _{H₃PO₄} = 15%	51
12.2- R=1.5/1, T = 40°C, C _{H₃PO₄} = 15%	51
12.3- R=2/1, T = 40°C, C _{H₃PO₄} = 15%	52
12.4- R=2.5/1, T = 40°C, C _{H₃PO₄} = 15%	52
12.5- R=3/1, T = 40°C, C _{H₃PO₄} = 15%	52
13- Diffraction par rayon X du produit	73
14- Diffraction par rayon X du p.d.c dihydraté	74
15- Diffraction par rayon X du p.d.c anhydre	74
16- Diffraction par rayon X du produit anhydre	75

عنوان : ترسب الفوسفات ثنائي الكالسيوم

ملخص : إن صناعة الأسمدة و تغذية الحيوانات تعتمد أساسا على مركبات " فوسفات الكالسيوم " لذا نترح دراسة صناعة " فوسفات ثنائي الكالسيوم " لتغذية الحيوانات ، إنطلاقا من " حض الفوسفور " و " كربونات الكالسيوم " .

هدفنا إيجاد الظروف المثالية للحرارة و التركيز و كذا خصائص التتوج و أخيرا تحديد أبعاد الفاعل اللائم لهذا التفاعل (الترسيب) .

Titre : Précipitation du phosphate dicalcique

✶Résumé: Aujourd'hui l'industrie alimentaire et celle des engrais font appel de plus en plus aux phosphates de calcium sous les formes les plus diverses. Nous proposons d'étudier la fabrication du phosphate dicalcique pour l'alimentation du bétail à partir de l'acide phosphorique et la calcite.

Notre but est l'optimisation des conditions de la température et de la concentration ainsi que les caractéristiques du produit et enfin le dimensionnement du réacteur approprié pour cette réaction (précipitation).

Title: Precipitation of the dicalcium phosphate

✶Abstract: The industry of fertilizers and aliments of animal use the calcium phosphate, we propose the studie of the dicalcium phosphate fabrication from phosphoric acid and calcium carbonat.

The object of our studie is the optimisation of the temperature and concentration conditions and the characteristics of the produit, Finally to determine the dimenssions of the appropriate chemical rector for reaction (precipitation).

INTRODUCTION

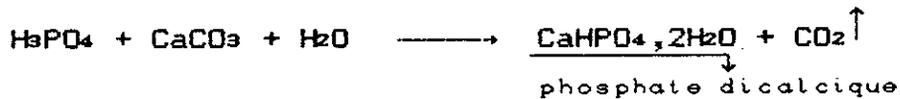
Le phosphore est un élément nutritif essentiel entrant dans les régimes des animaux domestiques et de la volaille.

Les additifs alimentaires phosphatés sont ajoutés à la nourriture des bétails pour accroître leur teneur en phosphore.

Les composés du phosphore constituent les tissus osseux et nerveux, l'académicien soviétique ALEXANDER FERSMAN l'appelle « élément de la vie et de la pensée ». (17)

L'industrie alimentaire et celle des engrais font appel de plus en plus aux phosphates de calcium sous les formes les plus diverses.

La plupart des minéraux phosphatés extraits sont transformés par des procédés chimiques en substances assimilables pour les plantes ou pour les animaux, ces substances sont les superphosphatés ainsi que le phosphate bicalcique qui peut être préparé à partir des matières premières disponibles en Algérie suivant la réaction:



Le produit de cette réaction peut être un excellent substitutif du phosphate bicalcique actuellement importé.

Le but de notre travail est l'étude de l'influence des différents facteurs (Température, concentration de l'acide phosphorique, concentration du calcite - CaCO_3 -) sur la cinétique de réaction, afin d'atteindre les conditions optimales de la fabrication du phosphate dicalcique, et nous avons étudié l'assimilabilité par l'animal de ce phosphate dans l'acide chlorhydrique.

Le phosphate dicalcique est aussi analysé par spectrométrie infra-rouge et diffraction aux rayons X.

En fin nous avons étudié le bilan de matière global du réacteur proposé pour une capacité de production donnée.



**PARTIE
THEORIQUE**

I- ELEMENT DE ZOOTECHNIE

I-1 Le phosphore et la vie (a)

Dans toutes les entités biologiques, les composés phosphorés assurent deux rôles fondamentaux:

- Le stockage et la libération de l'énergie.
- Le stockage et la transmission de l'information génétique.

Le stockage de l'énergie se fait grâce à l'A.T.P (Adenosine TriPhosphate); l'énergie est mise en oeuvre par hydrolyse.

Le stockage de l'information se fait par arrangement séquentiel de poly-esters de l'acide phosphorique qui sont les acides nucléiques.

La rareté relative du phosphore rend cet élément vital, même crucial dans les succès de chaque espèce d'animal ou de plante. C'est ainsi qu'on observe une mise en réserve du phosphore sous forme de phosphate de calcium, non seulement dans les os des animaux vertébrés, mais également dans de nombreux tissus et même dans des organisme unicellulaires (Tableau N°1).

Il y'a plusieurs ans que l'on découvert que les êtres vivants renferment des molécules organophosphorées comportant la liaison (P-C); la plus abondance de ces molécules est la ciliatine (acide amino-2 éthylphosphonique) qui existe surtout dans les champignons, algues, bactéries, protozoaires, spongiaires, également chez les mamifères, et en particulier chez l'homme : cerveau, foie, myocarde.

Des acides aminés phosphoriques présentent la même liaison (P-C) se localisent dans les tissus de membranes cellulaires.

Tableau N°1 (5)

Teneur en phosphore du corps selon leur catégorie et leur ages

Espèce, type et age	Nombre	Phosphore total (g)
- Chèvres		
Chevreaux nouveau nés	3	20-23
Chevreaux 10 semaines	1	74
Chevreaux 6 mois	1	108
Chevreaux 3 ans	1	282
- Moutons		
Agneaux nouveau nés	4	21-27
Moutons d'ages et races divers	10	158 à 517
- Animaux espèce bovine		
Foetus 135 à 195 jours	8	5,8 à 41,9
Veaux 3 mois	17	377 à 651
Veaux 12 mois	9	855 à 651
Boeufs 4 ans	2	4087 à 4012
- Vaches laitières		
3,5 ans à 5,5 ans	34	2283 à 4120
6 à 12 ans	6	2850 à 4106
- Cheval		
4 mois	4	191,0
12 mois	8	851,0
24 mois	12	847,3
- Coq		
Adulte	non indiqué	2,17
- Poule		
Adulte	"	2,29
- Deuf de poule (56g)	"	0,115

I-2 Le phosphore alimentaire

La présence de phosphore dans la ration alimentaire des animaux domestiques est indispensable, compte-tenu des deux fonctions bien connues de cet élément dans les organismes des vertébrés:

- Fonction dynamique: 20%
- Fonction plastique + réserves: 80%

La carence peut provoquer le dysfonctionnement physiologique d'appareils aussi vitaux pour l'espèce que ceux de la reproduction. Cette carence peut en particulier survenir au moment de la croissance, de la gestation, de la lactation ou de la ponte (Tableau N°2).

Une bonne nourriture implique un équilibre entre les apports dus aux végétaux et par conséquent aux engrais et les suppléments riches en phosphore assimilable.

L'effet néfaste sur le bétail et la production animale d'une baisse d'utilisation de l'engrais a été constaté de manière frappante, en particulier en France, à la suite de la deuxième guerre mondiale.

Suivant l'espèce considéré et la production relative du phosphore par rapport au calcium dans les rations, divers accidents d'ordre général et des altérations du squelette surviendront. On peut les résumer ainsi:

Tableau N°2

Calcium et phosphore des rations	Accidents pathologiques
- Excès de calcium ou calcium normal et manque de phosphore	- Hématurie sensibilité à l'entérite paratuberculeuse. Frigidité, stérilité puis ostéomalcie dans l'espèce bovine et chez la chèvre. Les femelles laitières sont les plus sensibles
- Manque de calcium et excès de phosphore	- Baisse de lactation et de ponte, oeufs sans coquilles, enfin arrêt de la ponte.
- Manque de calcium et manque de phosphore	- Tous les accidents décrits plus haut, d'aspect chimique et d'intensité variables selon les espèces.

I-3 Toxicité du Fluor (9)

Dès 1912, BARTOLERCCI désigne sous le nom de fluorose les troubles provoqués chez les animaux par les dérivés du fluor. Cette intoxication, varie dans son acuité et se manifeste par des signes chimiques divers.

Le fluor agirait sur la formation de l'émail dentaire. Les jeunes animaux sont particulièrement vulnérables, leurs dents perdent leur aspect brillant.

Les animaux ont du mal à paturer et à mâcher les aliments, l'apparition des dents de remplacement est retardée, le squelette est également affecté, la mâchoire inférieure s'épaissit et présentes des exostoses, les productions diminuent.

Il suffit dans l'alimentation du bétail, de défluorer les phosphates jusqu'à 0.2 % de fluor.

En général, moins on'a du fluor plus le phosphore est assimilé par l'animal.

Les trois grandes source de P_2O_5 pour l'alimentation du bétail ont toujours été le phosphate minéral défluoré, le phosphate bicalcique et les phosphates de soude ou de chaux préparés à partir d'acide phosphorique.

I-4 LES SOURCES DES PHOSPHATES UTILISABLES EN ALIMENTATION DU BETAIL

A/- Il peut apparaître 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 (pH # 2) permet la solubilisation de nombreux sels.

Les coefficients d'utilisation digestive des divers source de phosphore s'établissent comment suit:

Tableau 3 (11)

Source de phosphore	Coefficient d'utilisation
- Phosphates monocalciques et autres sels solubles	80 %
- Phosphates bicalcique	65 %
- Phosphates tricalcique et apatite	50 %
- Phosphate aluminocalcique pyrophosphate de calcium	15 à 20 %

B/- Le tableau N°4 montre l'assimilation des différentes sources de phosphates alimentaires par les ruminant

Selon HERNINGWAY:

Tableau N°4 (5)

Pas de différence significative avec le phosphate bicalcique	Significativement moins Bons que le phosphate bicalcique
<ul style="list-style-type: none">- Phosphates mono et tricalcique- Phosphates monosodique- Acide phosphorique- Phosphate naturel défluoré- Cendres d'os- Phosphate d'urée	<ul style="list-style-type: none">- Métaphosphate de calcium- Pyrophosphate de calcium- Phosphate tendre avec argile colloïdal- Phosphate de fer- Phosphate d'aluminium

II- LES PHOSPHATES NATURELS

Le phosphate naturel est la source principale de phosphore et constitue le deuxième minéral dans la croûte terrestre.

Des études économiques indiquent que la demande mondiale de phosphates devrait augmenter de 4% en moyenne par année pendant les 15 prochaines années.

II-1 LES PHOSPHATES DANS LE MONDE (9)

Les gisements de phosphates connus dans le monde peuvent être classés en trois grandes catégories.

- Phosphates Ignes
- Phosphates Guano
- Phosphates Sédimentaires

Les phosphates d'origines sédimentaires sont les plus importants, cette catégorie de phosphates fournit 85% de la production mondiale.

L'apatite est à l'origine de tous les dépôts de phosphates terrestres, c'est un minéral cristallin constitué par une combinaison du phosphate de chaux avec du fluorure de calcium ou de chlorure de calcium qui renferme en mélange une quantité variable de silice d'oxyde de fer et de carbonate de chaux.

II-2 LES PHOSPHATES ALGERIENS

En Algérie, les gisements de phosphates sont connus:

- Les gisements des monts du Hodna
- Les gisements des monts de Tébessa
- Le prolongement en Algérie des gisements du bassin de Gafsa (Tunisie).

Le gisement de phosphate de Djebel-Onk est le plus intéressant par ses réserves appréciables et par son mode d'exploitation. Il est situé à la frontière Algéro-Tunisiennes, et fait partie de l'importante série phosphatée du bassin de Gafsa.

Le tableau N° 5 montre la composition minéralogique du minerai brut de phosphate (de Djebel-Onk).

Tableau N° 5 (a)
Composition minéralogique du minerai brut

Matières	Composition %
- Matière phosphatée	82.00
Gangue carbonatée	
- Dolomite	11.50
- Calcite	0.50
- Gangue sulfatée	0.60
Gangue siliceux	
- Quartz, Opale, Tridymite et silice	4.00
des silicates (*)	
- Divers (**)	1.90

(*) Silicates: Feldspath, zéolithe, argile, glauconite

(**) Divers: Oxydes métalliques, chlorures, eau et matières organiques.

II-3 USAGE DES PHOSPHATES

II-3-1 Répartition de la production du phosphate

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

90% de la production du phosphate sont utilisés dans la fabrication des engrais.

5% sont utilisés dans la sidérurgie des minerais de fer.

5% vont à l'industrie chimique pour la production du phosphore et des produits phosphorés divers.

II-3-2 Importance industrielle du phosphate

A/ Fabrication de l'acide phosphorique:

Il peut être préparé soit par voie humide par l'attaque sulfurique avec séparation du sulfate de chaux précipité soit par voie sèche.

B/ Fabrication des superphosphates:

Le superphosphate absorbe 65% de la production de phosphate naturel, pour la fabrication d'acide phosphorique et de superphosphates.

Plus il y a de chaux, plus on consomme d'acide sulfurique, pour cela les utilisateurs préfèrent avoir un phosphate dont le rapport (CaO/P₂O₅) le plus bas possible.

C/ Phosphates de calcium minéraux: production et exportation annuelles en millions de tonnes (Tableau N° 6)

Tableau N° 6 [1]

Pays	Production 1980	Production 1985	Exportation 1985	Analyse Moyenne P ₂ O ₅
Etats-Unis	54.4	49.4	10.3	30.5
U.R.S.S	24.7	33.0	3.9	31.1
Maroc	18.8	20.7	14.8	31.9
Chine	10.7	12.0	0	27
Jordanie	3.9	6.1	4.6	33.1
Brésil	2.9	4.2	0	35.5
Tunisie	4.8	4.5	1.1	29.1
Israël	2.6	4.1	2.3	36.3
Togo	2.9	2.4	2.4	36.3
Afrique du sud	3.3	2.4	0.7	36.2
Sénégal	1.8	1.8	1.3	34.8
Océan indien	1.6	1.2	1.2	29.9
Syrie	1.2	1.3	0.9	31.3
Algérie	1.0	1.2	0.8	27.6
Egypte	0.7	1.1	0.1	29.9
Autres pays	2.2	4.0	0.2	31.0
Total mondial	137.6	149.5	44.7	100.0

III- LE PHOSPHATE DICALCIQUE

III-1 NOMENCLATURE (2)

Les chimistes ont créé une représentation stochiométrique des phosphates comme la combinaison des oxydes, par exemple le phosphate monocalcique $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ peut être représenté comme $[\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5]$ d'où les chimistes ont tiré son nom, et de même le phosphate dicalcique (CaHPO_4) peut être représenté comme $(2\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$, ainsi que le phosphate tricalcique $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ peut être représenté comme $(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$.

Les chimistes modernes préfèrent une autre nomenclature en utilisant la notion du rapport des oxydes cationiques (Na_2O , CaO , H_2O) sur les oxydes anioniques (P_2O_5), ce rapport dans un composé détermine le type de phosphate. Si le rapport molaire est égale à 3 la substance est un orthophosphate, et si il est égale à 2 la substance est un pyrophosphate et si il est égale à 1 la substance est un métaphosphate (Voir exemple suivant).

Exemples:

- 2CaHPO_4 ou $(2\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$ le rapport (R) égale:

$$R = \frac{2 \text{ moles CaO} + 1 \text{ mole H}_2\text{O}}{1 \text{ mole P}_2\text{O}_5} = 3 \quad (\text{on trouve } R = 3)$$

La substance est un orthophosphate (Orthophosphate dicalcique)

Ce raisonnement est le même pour l'orthophosphate mono et tricalcique.

- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Acide pyrophosphorique) ou $(2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$

$$R = \frac{2 \text{ moles H}_2\text{O}}{1 \text{ mole P}_2\text{O}_5} = 2 \quad (\text{on trouve } R = 2)$$

- 2HPO_3 ou $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$ $R = \left[1 \text{ mole H}_2\text{O} / 1 \text{ mole P}_2\text{O}_5 \right]$

on trouve $R = 1 \implies$ l'acide est un acide métaphosphorique

On résume dans le tableau N° 7

Tableau N° 7
Les phosphates calciques

Noms	Formule
Orthophosphate calcique mono hydraté	$\text{Ca} \left(\text{H}_2\text{PO}_4 \right)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Orthophosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca} \left(\text{H}_2\text{PO}_4 \right)_2$ ou $\left[\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \right]$
Orthophosphate dicalcique dihydraté	$\text{Ca} \left(\text{HPO}_4 \right) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Orthophosphate dicalcique anhydre	$\text{Ca} \left(\text{HPO}_4 \right)$ ou $\left[2\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \right]$
Orthophosphate tricalcique	$\text{Ca}_3 \left(\text{PO}_4 \right)_2$ ou $\left[3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \right]$

III-2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU 'p.d.c' (3)

- L'orthophosphate dicalcique est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté à deux molécules d'eau. Ces deux variétés se trouvent dans la nature à l'état cristallisé et constituent l'une la monétite et l'autre la brushite.

Il se présente sous forme de cristaux incolores, blanchâtres ou jaunâtres.

- Ce produit est normalement ~~commercialisé~~ commercialisé sous la forme soluble dihydraté $\left[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \right]$ avec une pureté de 41.26% en P_2O_5 parce que sa forme anhydre est insoluble.

Son prix de revient élevé motivé par les difficultés de sa préparation à toute fois entravé son développement et les tonnages produits restent insignifiants en regard de la production du superphosphate.

- Le phosphate bicalcique soluble peut être utiliser comme engrais et lorsqu'il est purifié il sert d'aliments pour le bétail.

- On note que le produit le plus pur sera fabriqué à partir d'un acide et de la chaux comme le cas de notre travail, et le moins pur à partir des phosphates d'os et de minerais.

- Le phosphate dicalcique est neutre donc il se conserve longtemps sans dégradation de l'emballage, ainsi qu'il améliore la qualité des terres acides par les réactions basiques.

- Le phosphate dicalcique (brushite) se présente en cristaux monocliniques de densité 2.317 à 15 °C

$$a = 5.812 \text{ \AA}$$

$$b = 15.18 \text{ \AA}$$

$$c = 6.239 \text{ \AA}$$

$$\beta = 116^{\circ}25'$$

d'après BEEVERS et RAISTRICK

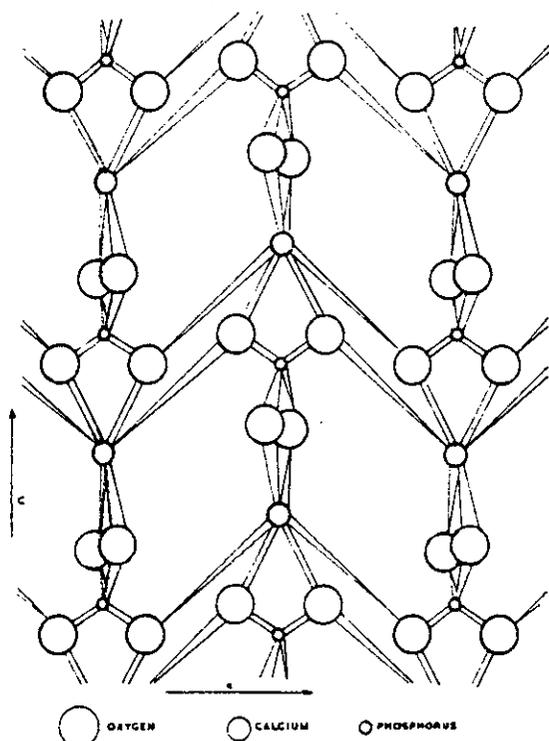


Figure N°1

Phosphate dicalcique dihydraté (Analyse par rayon X)

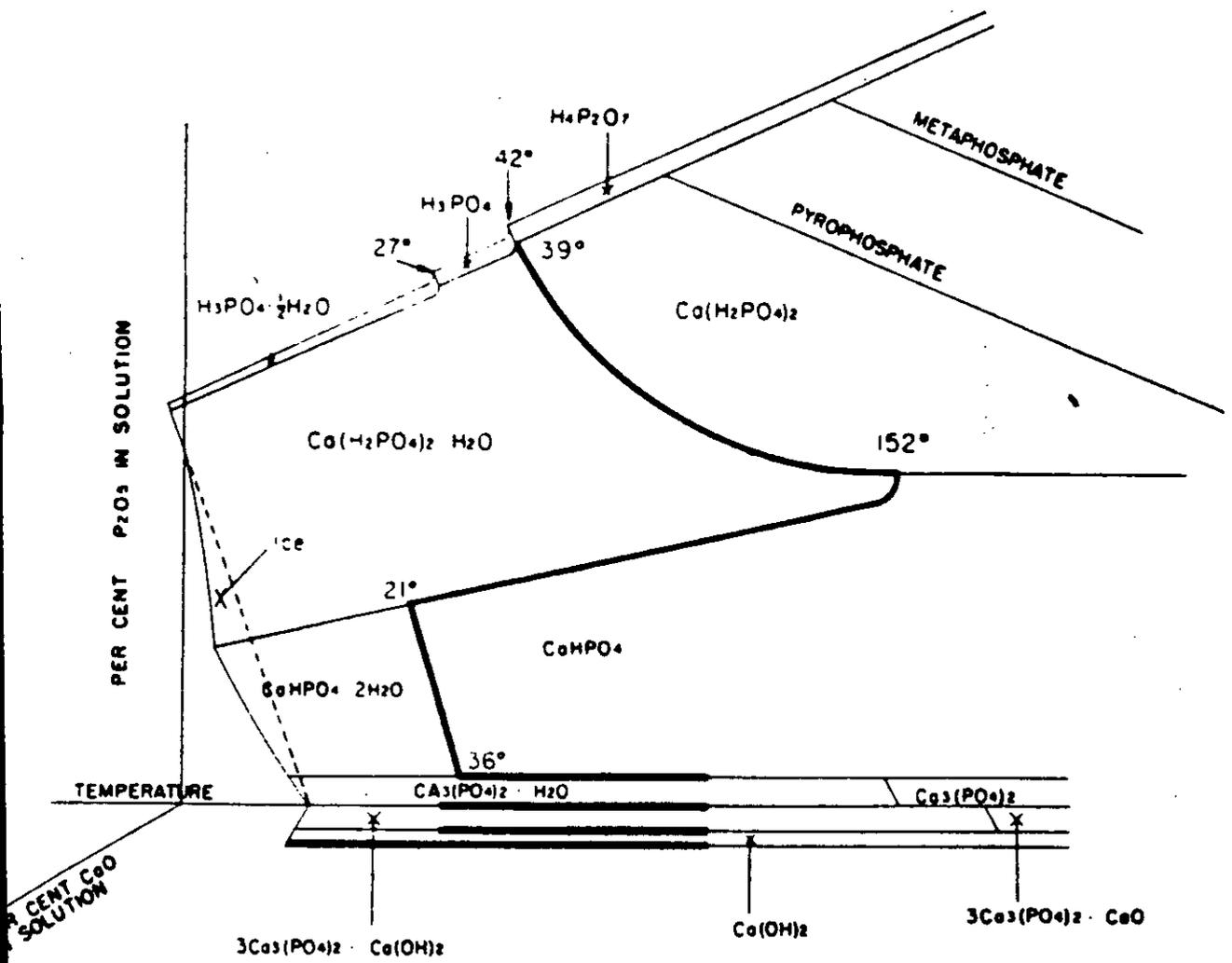


Figure N° 2
Système d'équilibre $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

- Le phosphate dicalcique (monétite) CaHPO_4 peut être assimilée à un réseau tridimensionnel de tétraèdre PO_4 avec des ions ioniques, on lui attribuent les paramètres suivants:

$$a = 6.90 \text{ \AA}$$

$$b = 6.65 \text{ \AA}$$

$$c = 7.00 \text{ \AA}$$

- L'enthalpie de la formation de (p.d.c)

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}} = - 435.2 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta F_{298^\circ\text{K}} = - 410.5 \text{ Kcal/mole}$$

$$S_{298^\circ\text{K}} = 21 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$$

- Le phosphate dicalcique est un sel peu hygroscopique, il absorbe que 2% d'humidité même en milieu à 100% d'humidité relative de l'air.

- Dans le système d'équilibre $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ la forme hydraté est plus stable à une température inférieure à 36°C , mais si la température dépasse 36°C la forme anhydre qui est plus stable.

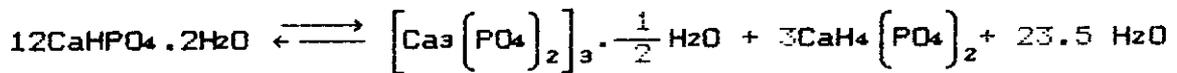
On observe qu'entre 30 à 50°C la forme (brushite) se précipite et à une température supérieure à 50°C c'est la monétite qui se précipite (Voir figure N°2)

La transformation polymorphique de la phase métastable $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la phase stable CaHPO_4 à température constante est fonction de la concentration en P_2O_5 dans la solution, ce phénomène provoque une perte de la forme soluble dans le citrate jusqu'à 50%

- La présence élevée des impuretés telque (Phosphate de magnésium, fer, carbonate, fluor, sulfate) dégrade la qualité du phosphate dicalcique, car il baisse l'efficacité agrochimique et la solubilité de notre produit dans les différents solvants, c'est pour cette raison il faut purifier l'acide phosphorique.

Selon le standard russe (gost 1175-45): dans l'utilisation pour but alimentaire, la teneur de notre produit en fluor doit être inférieur à 0.2%

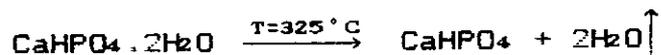
- L'hydrolyse à la température ordinaire aurait lieu à condition d'être annoncée par une trace de phosphate tricalcique selon cette réaction:



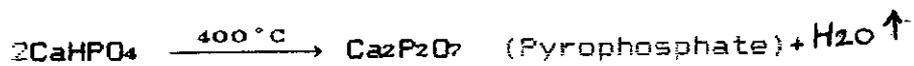
- En absence d'hydrolyse la solubilité de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ serait 0.13 g de CaHPO_4 par litre d'eau à 20°C. La solution obtenu a un pH égal à 7.5

Le produit de solubilité dans l'eau à 20°C d'après DOMONTOWITSH est: $[\text{Ca}^{+2}][\text{HPO}_4^-] = 10^{-6.25}$ ou 3.3×10^{-7} à 25°C d'après ELMORE

- La déshydratation ne s'amorce guère qu'à 100°C à sec et à la température 325°C on a la réaction:



et après, à la température 400°C on a la réaction:



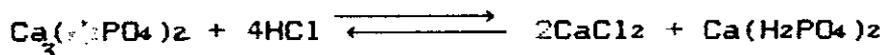
III-3 QUELQUES METHODES DE PREPARATION DU (p.d.c) DANS LE MONDE (2)

III-3-1 La préparation du produit à partir des phosphates d'os

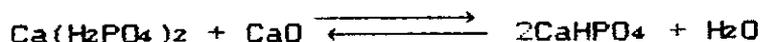
La composition des os est la suivante:

Osséine	25 à 30%
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	52 à 68% (Phosphate tricalcique)
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	0 à 2%
CaCO_3	2 à 3%
Autre sels	0 à 2%

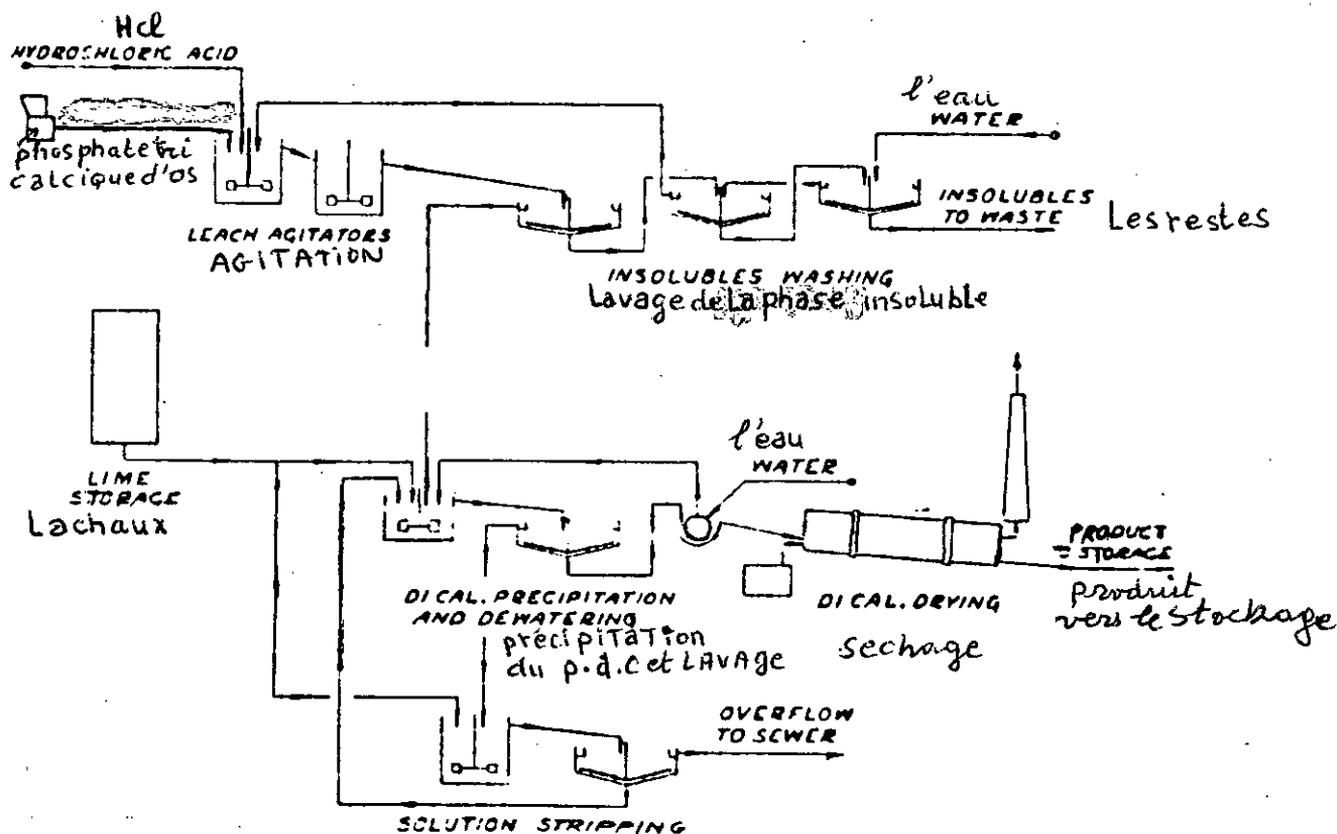
Le phosphate tricalcique d'os est traité par un acide hydrochlorique à faible concentration pour donner le chlorure de calcium et le phosphate monocalcique suivant la réaction:



et par le passage de lait de chaux sur le produit de cette réaction il se produit le phosphate bicalcique suivant la réaction:



Le précipité est filtré, lavé et séché (Figure 3)



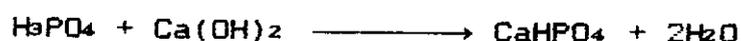
Typical hydrochloric acid process for diacid phosphate.

Figure 3

Préparation de p.d.c à partir d'os

III-3-2 La préparation à partir le minéral du phosphate

Le phosphate dicalcique peut être aussi préparer à partir du phosphate minéral par l'action de la chaux sur l'acide phosphorique suivant la réaction:



On utilise comme matière première le phosphate tricalcique naturel. Tout d'abord une attaque du phosphate pour obtenir de l'acide phosphorique:



La présence de chlorure de chaux dans l'acide phosphorique ainsi préparé exige que le précipité de phosphate bicalcique soit lavé soigneusement afin d'éliminer toute trace de chlorure de chaux, aussi à cause de l'hygroscopicité de ce sel qu'en raison de Cl^- qu'il apporte et qui n'est pas désiré dans le produit.

La solution d'acide phosphorique utilisée peut, sans inconvénient contenir du phosphate monocalcique, la précipitation doit être conduite en évitant qu'à aucun moment et en aucun point il y ait formation de phosphate tricalcique, l'opération devient d'ailleurs difficile à conduire en fin de précipitation.

Dans la pratique on n'ajoute que les deux tiers de la chaux nécessaire et on sépare l'eau mère d'un premier précipité de phosphate bicalcique, cette solution enrichie des eaux de lavage du précipité est neutralisée avec de la chaux jusqu'à un début d'alcalinisation c'est-à-dire à $\text{pH} > 7$, il se forme des phosphates bicalcique et tricalcique qui sont lavés puis renvoyés dans la cuve d'attaque ou ils remplacent une quantité équivalente de chaux lors du premier stade de l'opération suivante:

- Le séchage du phosphate bicalcique est réalisé à des températures inférieures à 75°C afin d'éviter les risques d'une hydrolyse qui donnerait naissance à du phosphate monocalcique.

- Une humidité excessive du phosphate bicalcique, une température trop élevée et de traces de phosphate tricalcique constituent en effet les principales conditions à cette facheuse transformation.

On peut fabriquer le phosphate dicalcique pour l'alimentation de bétail si on traite l'acide phosphorique à la chaux une deuxième fois (Voir figure N°4)

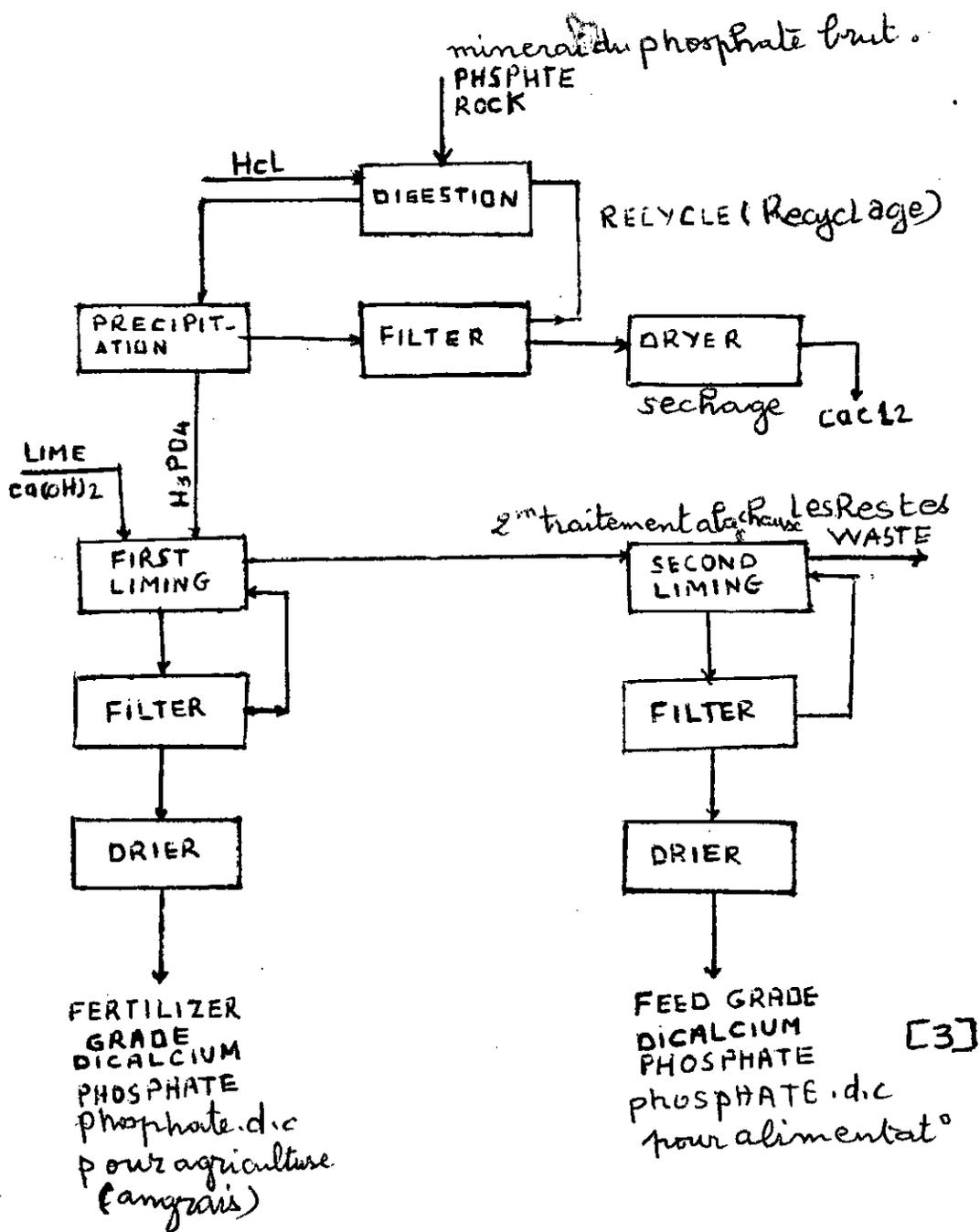


Figure N° 4

Préparation du phosphate dicalcique à partir du minéral de phosphat-

IV- LES MATIERES PREMIERES DE LA REACTION

IV-1 CARBONATE DE CALCIUM (3)

Le carbonate de calcium est l'un des minéraux les plus répandus dans l'écorce terrestre; c'est en effet le constituant essentiel des roches sédimentaires. Bien qu'à l'état naturel il se présente presque exclusivement sous la forme cristalline rhomboédrique de la calcite et à la présence d'impuretés.

La forme cristalline la plus parfaite de la calcite est le spath d'Islande, transparent, fortement biréfringent.

A l'état microcristalin, la calcite constitue le calcaire compact résultant souvent de l'accumulation de débris d'animaux marins ou de construction coralligènes.

Le marbre est un calcaire recristallisé sous l'influence d'action de la pression et de la température élevée.

La craie est un calcaire friable principalement constitué de débris de foraminifères. A côté de la calcite, le carbonate de calcium se présente parfois à l'état naturel sous forme d'agrégats fibreux associé au gypse.

Le carbonate de calcium est en outre associé au carbonate de magnésium dans des gisements importants et constitue dans cet état la dolomie

A/ LES MODES DE PREPARATIONS

- Le carbonate de calcium anhydre est généralement préparé au laboratoire par une réaction de double décomposition entre les solutions de carbonates alcalins et le chlorure de calcium.

Il se forme un précipité amorphe qui cristallise progressivement au contact de la solution.

-Il peut être formé également par précipitation dans les solutions saturées d'anhydride carbonique lorsque ce dernier est éliminé par ébullition ou par diminution de la pression partielle de l'anhydride carbonique au dessus de la solution,

- Enfin le carbonate de calcium se forme par action de l'anhydride carbonique sur l'oxyde ou l'hydroxyde de calcium.

B/ PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES

1-

- La calcite est la forme stable du carbonate de calcium

Sa densité est: $d_{25^{\circ}} = 2.713$

- La dureté est égale 3.0 dans l'échelle de Mohs

- L'analyse par rayon X donne: $a = 6.36^{\circ}\text{A}$ et $\alpha = 46^{\circ}1$

- La distance de la liaison carbone-oxygène C-O est 1.25°A

- L'indice de réfraction $\eta = 1.572$

- La chaleur de formation $-\Delta H_{298^{\circ}} = 288.45 \text{ Kcal/mol}$

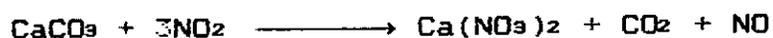
- L'énergie libre de formation $\Delta F_{298^{\circ}} = 269.78 \text{ Kcal/mol}$

- L'entropie $S_{298^{\circ}} = 22.2 \text{ cal/}^{\circ}\text{K mol}$

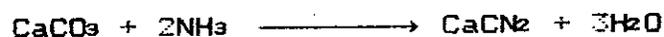
- Chaleur spécifique $C_v = 19.57 \text{ cal/}^{\circ}\text{K mol}$

2-

- Le carbonate de calcium réagit sur de nombreux oxydes ~~à~~ aux températures élevées, exemple:



- L'ammoniac est absorbé lentement par le carbonate de calcium à $460-490^{\circ}\text{C}$



- D'après Wesley la solubilité serait de 13 mg de carbonate par litre d'eau distillé à la température ordinaire.

- Le carbonate de calcium est soluble dans les solutions aqueuses: de chlorure de sodium à 25°C, chlorure d'ammonium, chlorure et sulfate de magnésium, nitrate d'ammonium, carbonate de sodium.

- A la même température, le carbonate de calcium se dissout dans les acides, même faibles avec dégagement d'anhydride carbonique comme dans notre cas.



IV-2 L'ACIDE PHOSPHORIQUE

L'acide phosphorique fut décrit par SCHEELE (1742-1786) et par LAVOISIER (1743-1794)

Sa composition a été déterminée par BERZELIUS et par THENARD.

IV-2-1 Obtention de l'acide phosphorique (22)

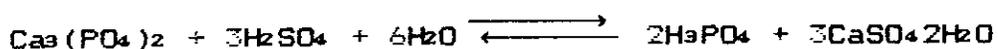
Deux techniques de base sont en oeuvre pour l'obtention de l'acide phosphorique, la voie humide et la voie thermique.

1/ VOIE HUMIDE

La production de l'acide de l'acide phosphorique par voie humide consiste à attaquer le phosphate minéral par l'un des trois acides: chlorhydrique, nitrique ou sulfurique.

a/ L'attaque du phosphate minéral par l'acide sulfurique:

La réaction principale donne de l'acide phosphorique et un précipité de sulfate de calcium, l'acide est ensuite séparé par filtration sous vide



L'avantage de ce procédé est que l'on emploie un acide à bon marché, mais les impuretés de fer, de l'aluminium et de magnésium passent dans ce processus sous forme de sulfates salissent l'acide phosphorique de façon indésirable.

b/ L'attaque de l'acide chloridrique:

Dans ce procédé la plupart des produits passent en solution. La séparation du chlorure de calcium qui forme à côté de l'acide s'effectue en phase liquide en utilisant des solvants organique (alcools aliphatiques, propanoles)

c/ Un autre procédé dont l'attaque se fait par le mélange de l'acide nitrique et l'acide sulfurique:

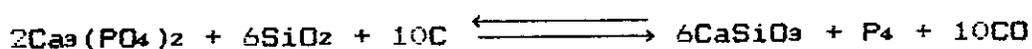
L'inconvénient de cette méthode est que l'acide nitrique est coûteux, de plus la séparation de l'acide est plus difficile et ce fait en phase liquide.

2/ VOIE THERMIQUE

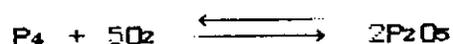
La production de l'acide phosphorique par voie thermique comprend trois stades:

a/ Réduction du minerai au four électrique pour l'obtention du phosphore élémentaire à une température de l'ordre 2000°C

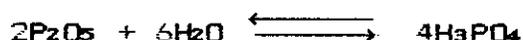
Le lit de fusion comprenant un mélange de phosphate, de coke et de silice. Le mélange est introduit dans le four électrique chauffé à environ de 2000°C dans lequel s'effectue la réaction suivante:



b/ Oxydation de l'anhydride en acide phosphorique:



c/ Hydratation de l'anhydride en acide phosphorique:



Le rendement global de la transformation du minerai en acide phosphorique est voisin de 90%

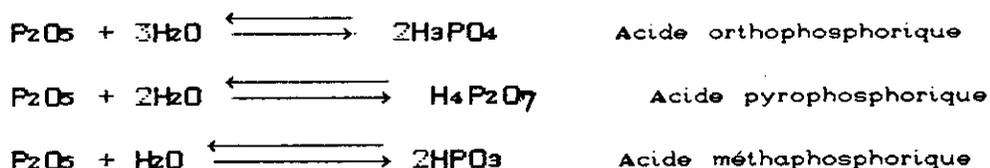
COMPARAISON DES DEUX TECHNIQUES

La production de l'acide phosphorique par voie électrothermique permet de donner un acide concentré et très pur, pour cette raison cet acide est utilisé à l'alimentation humaine et animal.

La voie humide donne un acide impur et relativement peu concentré 54% en P_2O_5 maximum, de plus cette voie est longue et coûteuse.

IV-2-2 Propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique (9)

- Formule brute: H_3PO_4
- L'acide phosphorique est l'un des trois hydrates de l'anhydride phosphorique P_2O_5 (Voir figure N°5)



- L'acide orthophosphorique est un solide blanc incolore à saveur acide.

- Le poids spécifique de l'acide anhydre fondu est égal à 1.884 d'après THONSON .

- Sa chaleur de fusion donne un chiffre voisin de -2520 cal

- La chaleur de formation de l'acide phosphorique est égale à 300080 cal/mol.

- L'entropie $S^\circ = 42,1 \text{ cal}/^\circ\text{K mol}$.

- L'acide phosphorique est un triacide, il se dissocie donc en échelons suivants:



- L'action de l'acide sur la soude dégage une chaleur entre 14830 et 14680 cal.

- L'acide phosphorique perd de l'eau à partir -160°C et se transforme en acide pyrophosphorique, polyphosphorique et métaphosphorique à des températures inférieures à 10°C

- L'acide phosphorique possède une grande tendance à s'unir aux oxydes de métalloïdes ou de métaux en laissant des composés généralement cristallisés.

- Il absorbe l'éthylène à température élevée pour la formation de l'acide éthylphosphorique.

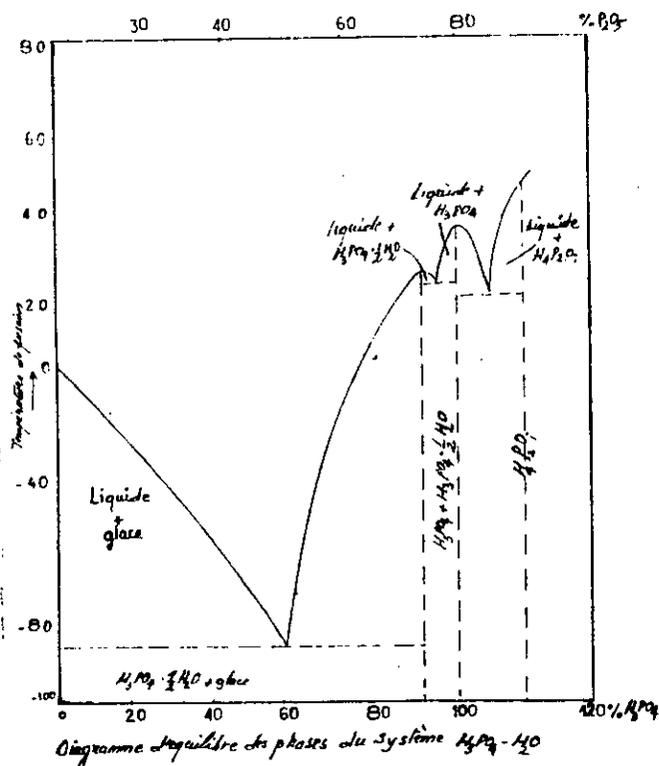


Figure N° 5

La température de fusion de l'acide phosphorique

IV-2-3 La purification de l'acide phosphorique (5)

La technique d'extraction par solvant est applicable dans le domaine de l'acide phosphorique.

Il est possible grâce à la juxtaposition de deux traitements par solvant, d'obtenir à partir d'un acide phosphorique de voie humide un acide de grande pureté et de qualité alimentaire susceptible de concurrencer l'acide phosphorique de voie thermique

Les principaux solvants utilisés pour éliminer les impuretés de l'acide provenant par voie humide sont les suivants:

1- Solvants organiques:

- Solvants capables de précipiter une partie des impuretés: comme le méthanol, l'acétone .

- Solvants échangeurs de cations: comme l'acide dinonylnaphtalène sulfonique qui échange les cations (Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Al^{+++}) avec son hydrogène mobile.

- Solvants extrayants les impuretés anioniques telsque: SO_4^{-2} , SiF_6^{-2} , FeCl_4^{-}

2- Solvants extrayants l'acide phosphorique:

- Extractions par les alcools.

- Extractions par les éthers oxydes.

- Extractions par les cétones

- Extractions par les composés organophosphorés.

- Utilisation d'un procédé à deux solvants:

Ce procédé est appelé un procédé de « Double solvant », on utilise deux étapes de purification par extraction liquide-liquide pour aboutir à un acide alimentaire comparable à l'acide de voie thermique.

V- LA PRECIPITATION (4)

La précipitation est le phénomène inverse de la dissolution, lorsque la solution n'est pas saturée c'est-à-dire le produit ionique du précipité est inférieur au produit de solubilité (K_s) de ce sel, il y'a qu'une seule phase liquide et le précipité ne se forme pas, mais dès que le produit ionique dépasse le produit de solubilité (K_s) du précipité, deux phase apparaissent alors:

- Une phase liquide = solution (soluté dissous dans le solvant)
- Une phase solide = soluté non dissous.

Donc les précipités de tout électrolyte peu soluble ne se forment que dans le cas où le produit des concentrations de ses ions « Produit ionique » dans la solution dépasse son produit de solubilité (K_s) à une température donnée.

Exemple

Quand on mélange des volumes égaux des solutions 0.1M de $Pb(NO_3)_2$ et de $NaCl$, les concentrations des ions sont égales à:
 $[Pb^{++}] = 5 \times 10^{-2}$ iong/l, $[Cl^-] = 500 \times 10^{-4} = 5 \times 10^{-2}$ iong/l

Le produit ionique de $PbCl_2$ est donc:

$$[Pb^{++}][Cl^-]^2 = 125 \times 10^{-4} = 1.25 \times 10^{-2}$$

La valeur obtenue dépasse le produit de solubilité de $PbCl_2$ à 25°C ($K_s = 2.5 \times 10^{-4}$), la solution est donc sur saturé et une partie de ce sel précipitera.

V-1 PARAMETRES INFLUANCANT LA PRECIPITATION

- Influence de la nature du solvant et du soluté:

Les divers électrolytes forts présents dans la solution accroissent la solubilité des précipités entrant en contact avec cette solution.

- Influence de la température:

Le produit de solubilité du précipité (K_s) est constante à une température donnée, si la température varie le K_s change.

Si la dissolution du précipité est exothermique alors la solubilité du précipité augmente avec la diminution de la température, mais le contraire se produit dans le cas de la dissolution endothermique.

- Influence du pH du milieu:

La solubilité d'un sel varie avec le pH du milieu à cause de la fixation des ions de précipité par les ions H^+ et le produit ionique de celle-ci diminue.

- L'influence de l'excès précipitant:

Définition

Le précipitant: C'est le liquide qui contient les ions qui forment le précipité.

Si la quantité de précipitant augmente, le produit ionique du précipité dépasse le produit de solubilité (K_s) donc la précipitation est favorisée.

- L'influence de formation du complexe:

La fixation des ions précipités par les ions complexes provoque la diminution du produit ionique du précipité ce qui diminue la précipitation.

V-2 CONDITION DE FORMATION DES PRECIPITES CRISTALLINS

Definitions:

- Précipité cristallin: La formation d'un nombre relativement faible de cristaux assez gros donne un précipité cristallin.

- Précipité amorphe: L'apparition immédiate dans le liquide d'une énorme quantité de germes de cristaux extrêmement petits qui absorbent les diverses matières étrangères donne un précipité amorphe.

La condition principale de la formation des précipités cristallins est de ne pas trop dépasser le produit de solubilité (K_s) parceque une forte saturation ionique favorise la formation de précipité amorphe, pour cela:

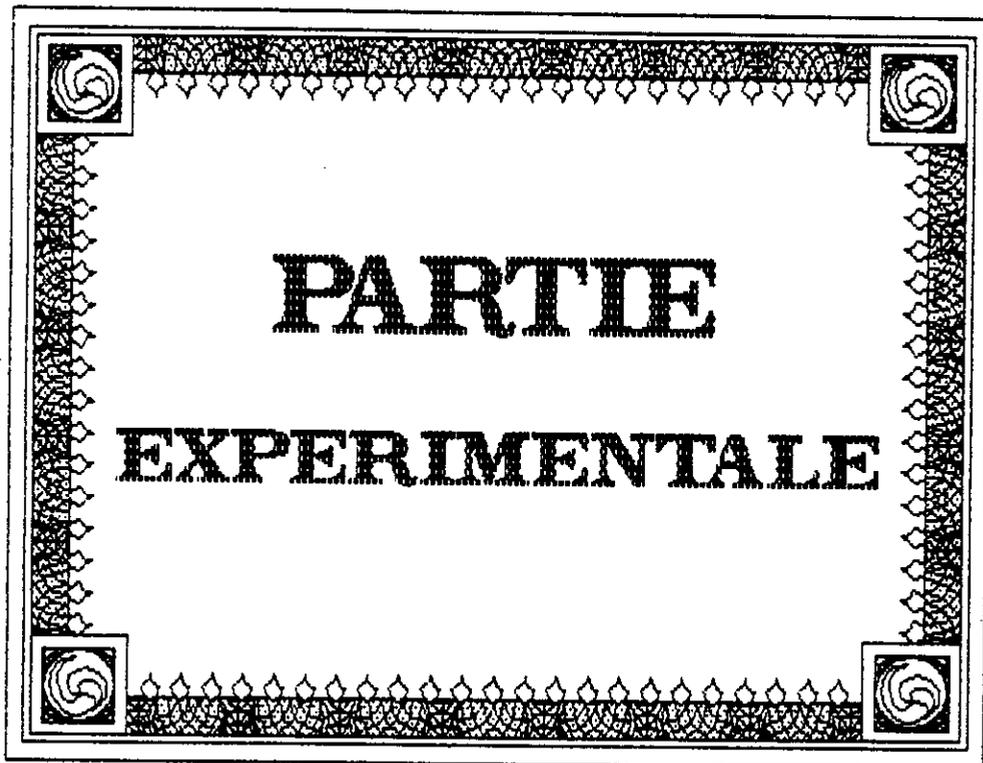
1/ La solution de précipitant ~~est~~ de faible concentration.

2/ L'addition de précipitant ~~est~~ effectuée lentement.

3/L'agitation de la solution est importante afin d'éviter la formation d'un précipité amorphe.

4/ La précipitation doit se faire dans une solution chaude pour augmenter la solubilité du précipité.

5/ Il faut laisser reposer le précipité plusieurs heures après l'ajout du pricipitant pour que les petits cristaux ne sortent pas du filtre.



**PARTIE
EXPERIMENTALE**

VI- METHODE DE PRODUCTION DU PHOSPHATE DICALCIQUE

VI-1 PRODUITS ET MATERIELS UTILISES

(A) PRODUITS

Tableau N°8
Les produits chimiques utilisés

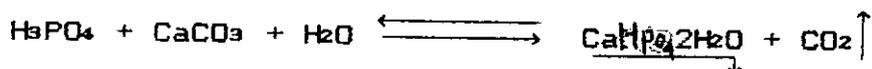
Nom	Formule chimique	Masse moléculaire	Densité (g/cm ³)	Pureté mass %	Origine des produits
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	98	1.71	pur	PROLABO
Carbonate de calcium	CaCO ₃	100	0.95	pur	PROLABO
Eau distillé	H ₂ O	18	1	pur	PROLABO

(B) APPAREILLAGE

- pH mètre à électrode.
- Agitateur électrique.
- Bain thermostaté
- Balance analytique (précision 0.0001g).
- Chronomètre.
- Burettes graduées de 25 et 100 ml
- Filtre (BUKNER).
- Pipette graduée de 10 ml
- Bécher de 400 ml
- Pissette.
- 2 Verres de monte (grande et petit)
- 2 Cristallisoirs.
- Etuve.

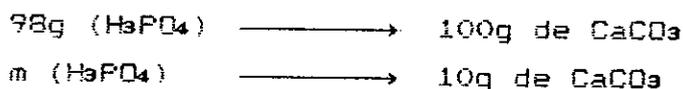
(C) EXEMPLE DE CALCUL

La masse de calcite utilisé: $m(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ g}$



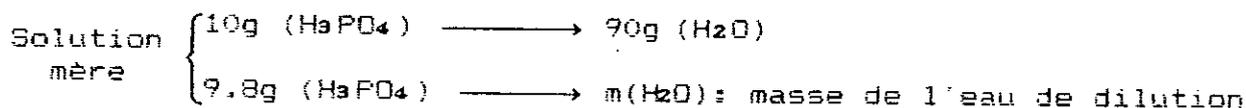
Préparation d'une solution de H_3PO_4 (10%):

D'après cette réaction:



D'où: $m (\text{H}_3\text{PO}_4) = 9.8 \text{ g}$

Une solution 10% d'acide phosphorique est équivalent à:
10g (H_3PO_4) et 90g (H_2O)



D'où: $m (\text{H}_2\text{O}) = 88.2\text{g} = 88.2 \text{ ml}$

Volume de H_3PO_4 :

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m}{\rho} \implies V(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{9.8}{1.71} \implies V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5.73 \text{ ml}$$

La concentration de solide:

$R = \frac{m (\text{H}_2\text{O})}{m (\text{CaCO}_3)}$, on prend $R = 2$, c'est-à-dire la masse d'eau ajoutée au solide pour faire une suspension égale à:
20g ou 20ml

VI- MODE OPERATOIRE

On pèse 10g du CaCO_3 , puis on mélange le solide avec 20 ml de H_2O dans un bécher de 400ml, ce dernier est placé dans bain thermostatique réglé à une température fixée entre 20° et 40°.

Quand la température du bain atteint la température voulue, on verse lentement une solution d'acide phosphorique de titre compris entre 10% et 40% et on met en marche l'agitateur

pendant une période définie avec une agitation de 30 tours/mn, la cellule de pH-mètre est immergée dans la solution pour établir le pH de la réaction et on contrôle la variation du temps avec un chronomètre jusqu'à la fin de la réaction (le pH devient constant); (Voir figure N°6).

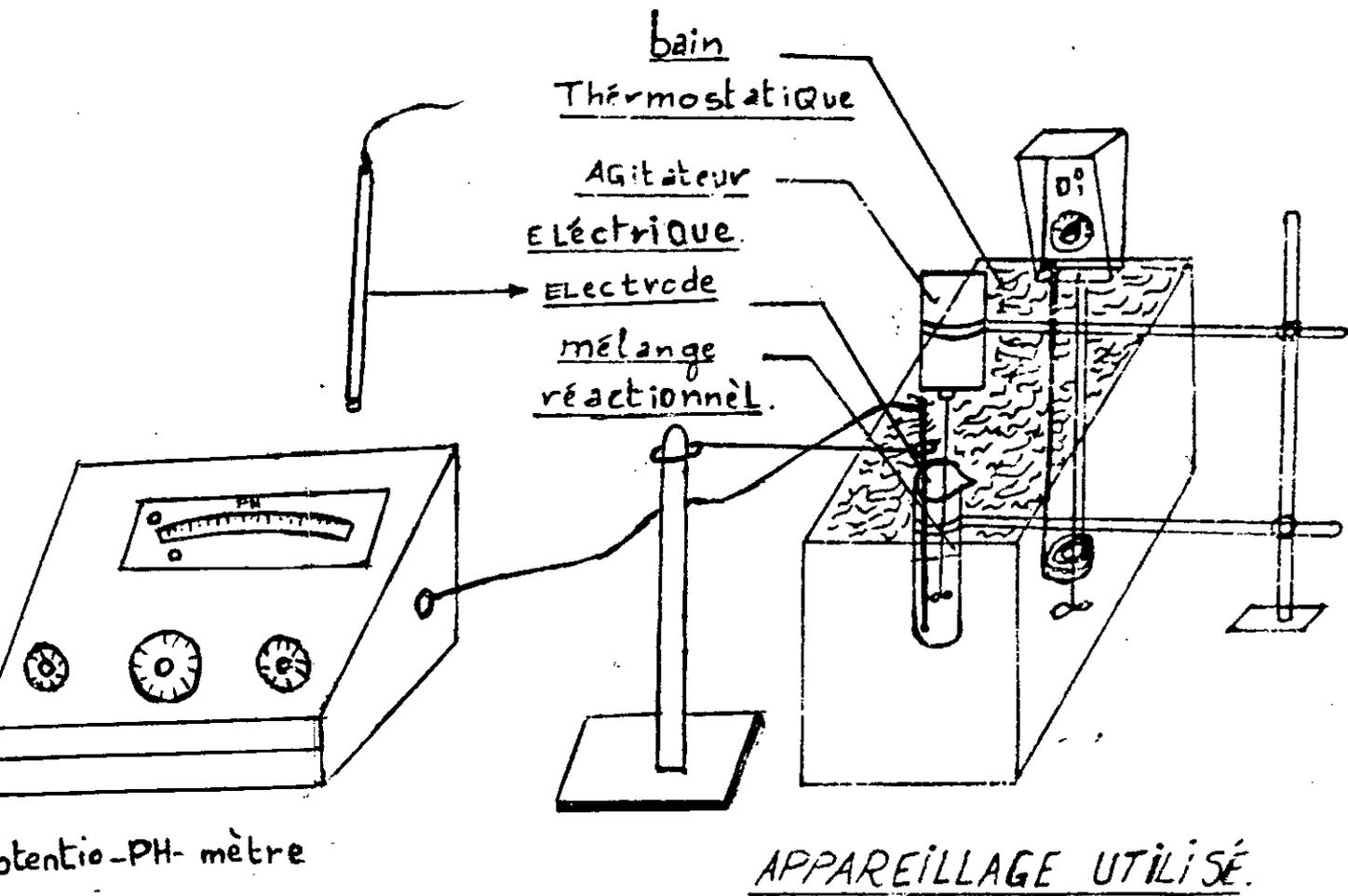


Figure N°6
 Montage de préparation de p.d.c

Quand la réaction est terminée on filtre  sous-vide pendant une demi heure afin d'obtenir le phosphate dicalcique humide, puis on sèche ce produit dans l'étuve à une température $T \leq 100^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures (Voir figure N°11)  (Elimination d'eau d'humidité).

Choix des paramètres variables:

Les trois paramètres variables sont:

- La température (20° , 30° et 40°C)
- La concentration de l'acide phosphorique (10% , 15%, 20% , 30% , 35% et 40%)
- La concentration du solide:

Pour la valeur optimale de la température et celle de la concentration de l'acide phosphorique on fait varier le rapport massique (R) de l'eau sur le solide $\left[\frac{1}{1}, \frac{1.5}{1}, \frac{2}{1}, \frac{2.5}{1}, \frac{3}{1} \right]$

On a choisi l'intervalle de la température 20° - 40°C , puisque à une température supérieur à 40°C l'acide phosphorique se transforme en acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) (Voir figure N°5)

VI-2-1 Influence de la concentration de l'acide phosphorique

Pour réaliser cette expérience on a fixé la température à 20°C puis à 30°C et enfin à 40°C et à chaque température on a varié la concentration de l'acide de 10% jusqu'à 40%, le rapport massique (R) de l'eau sur le solide est gardé à une valeur de 2/1. Puis on a contrôlé la cinétique de la réaction avec un pH-mètre jusqu'à une valeur de pH constante (la fin de la réaction).

CT = 20°C, R = 2/1

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ACIDE SUR LA CINETIQUE

Tableau N° 9.1

$C_{H_3PO_4} = 10\%$

t (mn)	0	1:30	11:30	13:20	14:40	15:30	16:00	18:00	19:40
pH	2.3	4.	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.7	4.9
t (mn)	21:50	23:50	24:50	27:00	28:00	29:20	31:20	33:30	35:30
pH	5.2	5.5	5.8	6.2	6.4	6.6	6.8	7.	7.2
t (mn)	38:20	40:50	42:00	43:40	44:00	48:00			
pH	7.4	7.6	7.7	7.8	7.8	7.8			

Tableau N° 9.2

$C_{H_3PO_4} = 15\%$

t (mn)	0	1:00	2:50	3:00	3:20	4:10	5:00	6:00	6:40
pH	2.2	2.6	2.8	2.9	3.	3.4	3.6	4.	4.2
t (mn)	7:00	8:00	8:30	8:50	9:10	9:30	9:50	10:40	10:50
pH	4.4	5.	6.3	6.5	6.7	6.9	7.1	7.4	7.5
t (mn)	11:20	12:00	16:40	17:30	19:00				
pH	7.6	7.7	7.8	7.8	7.8				

Tableau N° 9.3

$C_{H_3PO_4} = 20\%$

t(mn)	0	1:00	3:40	5:00	6:20	6:50	8:40	9:00	9:40
pH	1.9	2.8	3.4	4.5	4.8	5.1	6.1	6.4	6.6
t(mn)	11:20	11:50	13:00	26:00	33:00	34:00	40:00		
pH	7.2	7.4	7.6	7.7	7.8	7.8	7.8		

Tableau N° 9.4

$C_{H_3PO_4} = 25\%$

t(mn)	0	1:00	2:32	4:22	4:51	5:16	5:26	5:56	6:28
pH	1.7	2.1	2.5	2.9	3.7	3.8	4.	4.2	4.5
t(mn)	6:52	7:24	7:55	8:31	9:21	10:03	11:04	12:35	14:39
pH	4.7	4.9	5.1	5.3	5.5	5.7	5.9	6.2	6.4
t(mn)	17:10	21:42	30:55	32:32	35:38	39:26	49:37	50:51	
pH	6.6	6.8	7.1	7.3	7.5	7.6	7.7	7.8	

Tableau N° 9.5

 $C_{H_3PO_4} = 30\%$

t (mn)	0	1:00	4:00	5:46	10:10	12:17	14:10	17:28	18:14
pH	1.6	2.7	2.8	3.	3.2	3.4	3.6	3.8	4.
t (mn)	18:47	19:37	21:00	22:17	23:15	24:10	24:38	26:16	27:20
pH	4.2	4.4	4.5	4.7	5.	5.4	5.6	5.9	6.2
t (mn)	28:53	30:23	32:15	34:00	38:11	42:50	43:30	47:00	48:00
pH	6.4	6.6	6.8	7.	7.2	7.4	7.5	7.6	7.7
t (mn)	49:00								
pH	7.8								

Tableau N° 9.6

 $C_{H_3PO_4} = 35\%$

t (mn)	0	1:00	2:00	2:39	3:43	5:37	4:15	5:46	7:34
pH	1.5	2.4	2.8	2.9	3.	3.3	3.5	3.8	4.
t (mn)	8:51	10:58	11:40	12:16	13:00	14:00	15:24	16:17	17:10
pH	4.2	4.5	4.7	4.9	5.2	5.4	5.7	5.9	6.1
t (mn)	18:23	19:56	22:14	25:10	29:18	34:00	37:56	41:00	45:40
pH	6.3	6.5	6.7	6.9	7.1	7.3	7.5	7.6	7.7
t (mn)	49:00	50:00	51:00						
pH	7.8	7.8	7.8						

Tableau N° 9.7

$$C_{H_3PO_4} = 40\%$$

t(mn)	0	1:00	2:27	3:26	4:24	8:33	9:33	10:33	12:48
pH	1.2	2.4	2.6	2.8	3.	3.2	3.4	3.6	3.8
t(mn)	13:20	14:09	15:00	16:00	16:50	17:37	19:09	21:00	23:00
pH	4.	4.2	4.4	4.6	4.8	5.	5.3	5.5	5.7
t(mn)	29:00	34:00	36:00	37:10	40:40	41:00	44:00	45:00	48:00
pH	5.9	6.	6.2	6.4	6.6	7.	7.3	7.6	7.8

- Interprétation:

L'examen des résultats obtenus dans les tableaux N° 9. et dans la figure N° 7, nous amène à formuler la conclusion suivante:

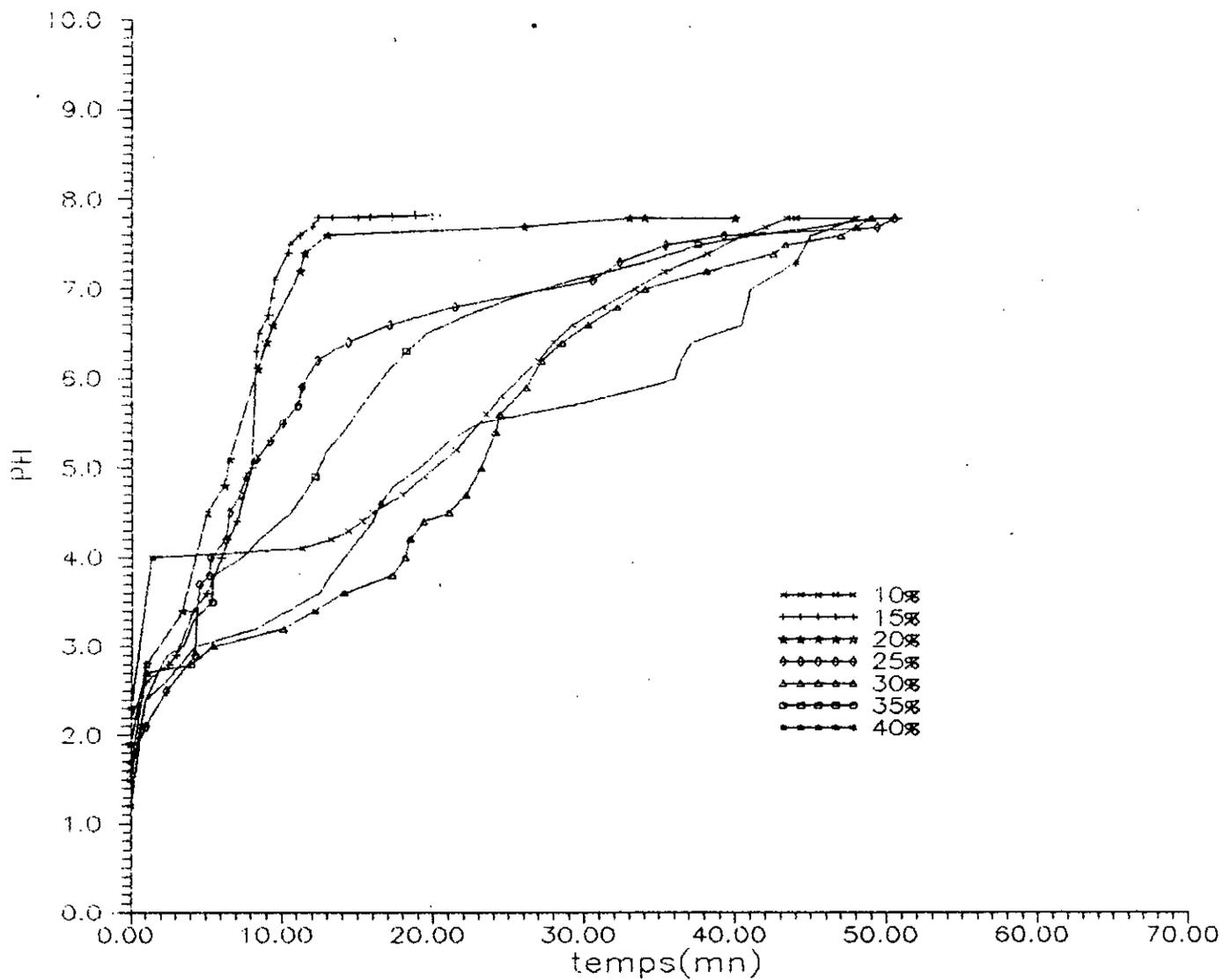
On constate que la réaction est rapide pour un pH < 4 et la bonne concentration de l'acide phosphorique qui donne un temps de séjour petit (16,4 mn) à T = 20°C est la concentration

$$C_{H_3PO_4} = 15\%$$

Ce résultat est prévisible d'après les conditions de formation du précipité cristallin qui exige la faible concentration du précipitant (l'acide)

Figure N° 7

Influence de la concentration de l'acide phosphorique
sur la cinétique avec $R = 2/1$ et $T = 20^{\circ}\text{C}$



(T = 30°C, R = 2/1)

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ACIDE SUR LA CINETIQUE

Tableau N° 10.1

$C_{H_3PO_4} = 10\%$

t(mn)	0	1:35	2:30	2:49	3:07	3:30	3:51	4:11	4:29
pH	2.3	3.5	3.8	4.	4.2	4.5	4.7	4.9	5.1
t(mn)	4:54	5:18	5:47	6:22	6:50	7:24	8:20	9.	9:51
pH	5.3	5.5	5.7	5.9	6.1	6.3	6.6	6.8	7.
t	10:58	12:23	14:11	15:27	17:26	20:00			
pH	7.2	7.4	7.6	7.7	7.8	7.8			

Tableau N° 10.2

$C_{H_3PO_4} = 15\%$

t(mn)	0	1:07	1:20	1:35	2:01	2:26	2:56	3:23	3:51
pH	2.2	3.	3.2	3.3	3.5	3.7	3.9	4.1	4.3
t(mn)	4:18	4:40	5:03	5:27	5:47	6:11	6:40	7:11	7:39
pH	4.5	4.7	4.9	5.1	5.3	5.5	5.7	5.9	6.1
t(mn)	8:18	9:15	10:20	11:40	12:00	12:29	12:41	20:10	25:00
pH	6.3	6.5	6.7	6.9	7.1	7.5	7.8	7.8	7.8

Tableau N° 10.3

 $C_{H_3PO_4} = 20\%$

t(mn)	0	1:00	1:20	1:50	2:10	3:00	3:30	4:00	4:30
pH	1.9	2.1	2.3	2.6	2.8	3.	3.2	3.4	3.6
t(mn)	4:50	5:20	5:50	6:00	6:20	6:50	7:20	7:50	9:00
pH	3.8	4.	4.2	4.4	4.6	4.8	5.	5.2	5.4
t(mn)	10:00	12:00	15:50	21:00	32:00	48:00	53:00	56:00	59:00
pH	5.6	5.8	6.	6.2	6.4	6.5	6.8	6.9	7.1
t(mn)	62:00	64:00	74:00	77:00	79:00				
pH	7.3	7.5	7.6	7.7	7.8				

Tableau N° 10.4

 $C_{H_3PO_4} = 25\%$

t(mn)	0	1:00	1:16	1:33	4:20	5:28	6:15	8:23	9:20
pH	1.7	1.9	2.1	2.3	2.5	2.7	2.9	3.1	3.3
t(mn)	10:44	11:08	11:53	12:06	12:27	12:56	13:14	13:55	14:03
pH	3.5	3.7	3.9	4.1	4.3	4.6	4.8	5.	5.2
t(mn)	15:05	15:17	15:36	15:41	15:50	15:56	16:03	17:29	17:38
pH	6.3	6.5	6.7	6.8	7.	7.1	7.2	7.2	7.4
t(mn)	17:44	17:49							
pH	7.5	7.6							

Tableau N° 10.5

$C_{H_3PO_4} = 30\%$

t(mn)	0	1:00	3:22	3:21	3:43	4:00	4:27	4:39	4:55
pH	1.6	2.8	3.	3.3	3.5	4.	4.9	5.2	5.5
t(mn)	5:08	5:22	6:00	6:30	7:22	8:52	12:00	16:00	27:00
pH	5.7	5.9	6.2	6.4	6.6	6.8	7.	7.1	7.2
t(mn)	38:00								
pH	7.3								

Tableau N° 10.6

$C_{H_3PO_4} = 35\%$

t(mn)	0	1:34	1:51	2:20	2:50	3:13	3:54	4:29	5:00
pH	1.5	3.	3.2	3.4	3.7	3.9	4.4	4.8	5.1
t(mn)	5:54	6:37	7:40	8:43	10:37	11:52	15:00	18:20	24:48
pH	5.5	5.7	6.	6.2	6.4	6.5	6.7	6.9	7.1
t(mn)	30:00								
pH	7.2								

Tableau N° 10.7

$C_{H_3PO_4} = 40\%$

t(mn)	0	1:00	1:55	2:30	3:05	3:30	3:47	4:02	4:19
pH	1.2	2.9	3.2	3.6	4.	4.3	4.6	4.8	5.
t(mn)	4:54	5:28	6:27	8:07	10:23	12:19	13:46	21:30	23:36
pH	5.3	5.6	5.8	6.	6.2	6.5	6.8	6.9	7.
t(mn)	24:48	30:00							
pH	7.1	7.2							

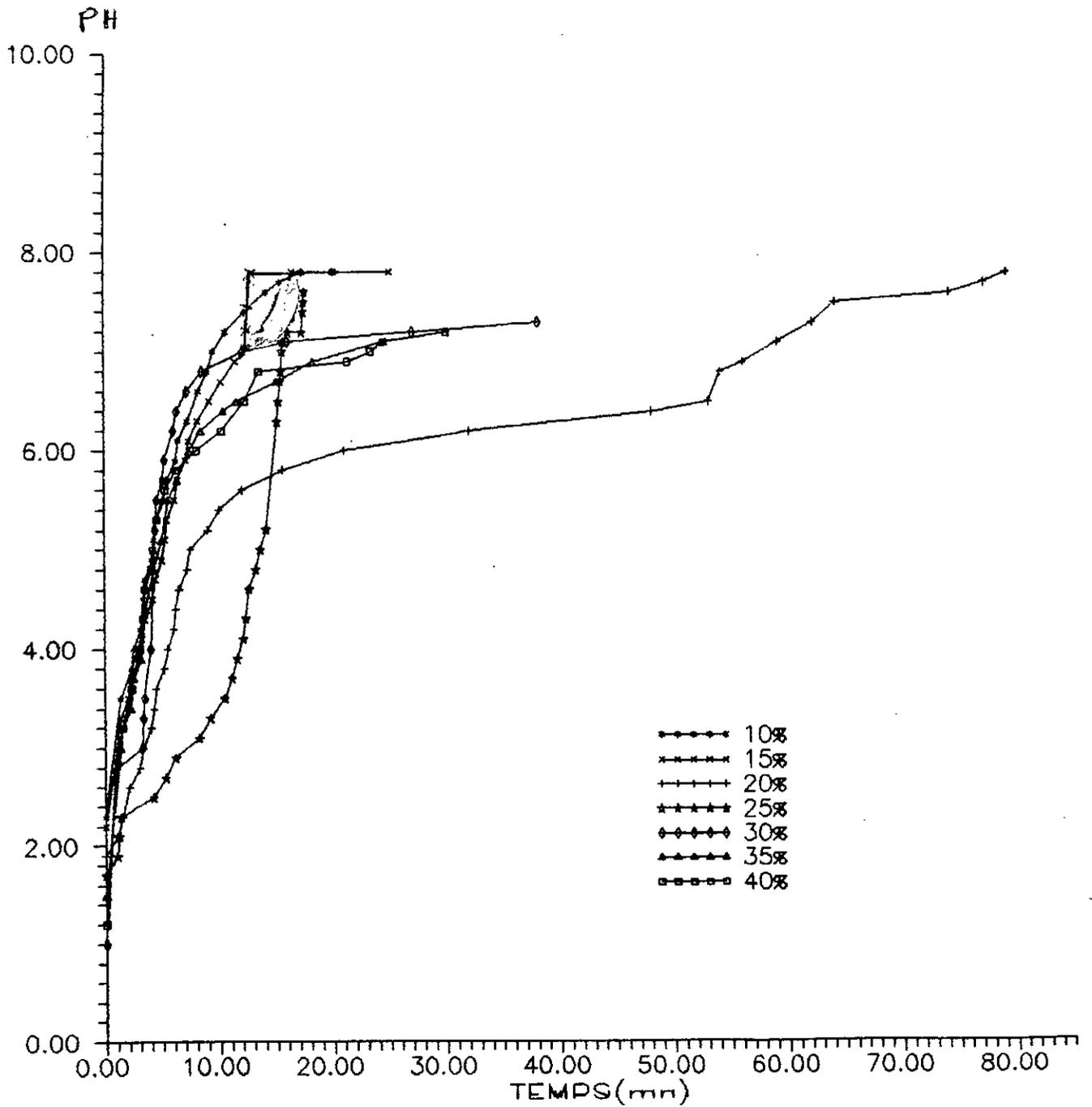
- Interprétation:

L'examen des résultats obtenus dans les tableaux N° 10. et dans la figure N° 8, nous amène à donner la conclusion suivante:

On constate que la réaction est rapide pour un pH < 4 et la bonne concentration de l'acide phosphorique qui donne un temps de séjour minimum (12).41 mn) à T = 30°C est la concentration

$C_{H_3PO_4} = 15 \%$

Figure N° 8
Influence de la concentration de l'acide phosphorique
sur la cinétique avec $R = 2/1$ et $T = 30^{\circ}\text{C}$



CT = 40°C, R = 2/1

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ACIDE SUR LA CINETIQUE

Tableau N° 11.1

$C_{H_3PO_4} = 10\%$

t(mn)	0	1:02	1:09	1:17	1:28	1:32	2:01	2:31	3:15
pH	2.3	4.	4.5	5.	5.4	5.5	5.8	5.9	6.1
t(mn)	6:20	8:35	10:15	13:10	16:00	18:30	20:30	25:00	
pH	6.3	6.5	6.6	6.8	7.	7.2	7.3	7.4	

Tableau N° 11.2

$C_{H_3PO_4} = 15\%$

t(mn)	0	1:08	1:16	1:21	1:27	1:35	1:37	1:52	1:57
pH	2.2	3.5	4.	4.2	4.5	4.9	5.	5.9	6.
t(mn)	2:02	2:13	2:30	3:30	10:51	11:00			
pH	6.4	6.8	7.	7.2	7.4	7.8			

Tableau N° 11.3

 $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 20\%$

t(mn)	0	0:59	1:40	2:27	3:00	3:38	8:23	8:52	9:39
pH	1.9	2.4	2.5	2.6	2.7	2.9	3.1	3.3	3.5
t(mn)	11:14	13:06	14:09	15:00	16:00	16:50	17:37	18:30	19:43
pH	3.7	3.9	4.2	4.4	4.6	4.8	5.	5.2	5.4
t(mn)	21:37	25:00	34:00	36:00	37:10	40:40	46:00	52:00	54:00
pH	5.6	5.8	6.	6.2	6.4	6.6	6.8	6.9	7.

Tableau N° 11.4

 $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 25\%$

t(mn)	0	0:45	2:00	2:20	2:47	4:00	4:05	4:11	4:21
pH	1.7	2.8	3.	3.2	3.4	4.	4.2	4.5	4.9
t(mn)	4:29	5:00	5:06	5:11	5:19	5:36	6:10	6:36	10:50
pH	5.2	5.4	5.7	6.	6.2	6.5	6.7	6.8	7.
t(mn)	12:19	14:49	16:10	20:00	25:00	30:00			
pH	7.1	7.3	7.4	7.5	7.6	7.6			

Tableau N° 11.5

 $C_{H_3PO_4} = 30\%$

t(mn)	0	0:39	2:20	2:53	3:44	4:23	5:20	7:10	8:30
pH	1.6	2.9	3.0	3.2	3.5	3.7	3.9	4.1	4.3
t(mn)	10:02	10:51	12:34	14:00	15:43	16:11	18:30	26:00	30:10
pH	4.6	4.8	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0	6.2
t(mn)	42:44	51:40	56:40	64:00	65:00				
pH	6.4	6.6	6.8	7.0	7.1				

Tableau N° 11.6

 $C_{H_3PO_4} = 35\%$

t(mn)	0	1:40	2:23	2:59	4:52	6:10	7:11	7:35	8:02
pH	1.5	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2
t(mn)	9:09	10:15	10:45	11:45	14:44	17:30	22:00	23:48	25:15
pH	4.4	4.6	4.8	5.0	5.4	5.6	5.8	6.1	6.3
t(mn)	30:00	33:00	43:00	48:00					
pH	6.6	6.7	6.9	7.0					

Tableau N° 11.7

$C_{H_3PO_4} = 40\%$

t(mn)	0	1:36	2:30	3:57	5:20	6:32	7:10	7:38	8:28
pH	1.2	2.9	3.2	3.4	3.6	3.9	4.3	4.4	4.6
t(mn)	9:02	9:43	11:04	13:12	14:00	15:54	22:10	31:10	34:20
pH	4.9	5.1	5.5	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8
t(mn)	42:20	48:00							
pH	6.9	7.0							

- Interprétation:

L'examen des résultats obtenus dans les tableaux N° 11. et dans la figure N° 9, nous amènent à donner la conclusion suivante:

On constate que la réaction est rapide pour un pH < 4 et la bonne concentration de l'acide phosphorique qui donne un temps de séjour petit (11 mn) à $T = 40^\circ C$ est la concentration $C_{H_3PO_4} = 15\%$

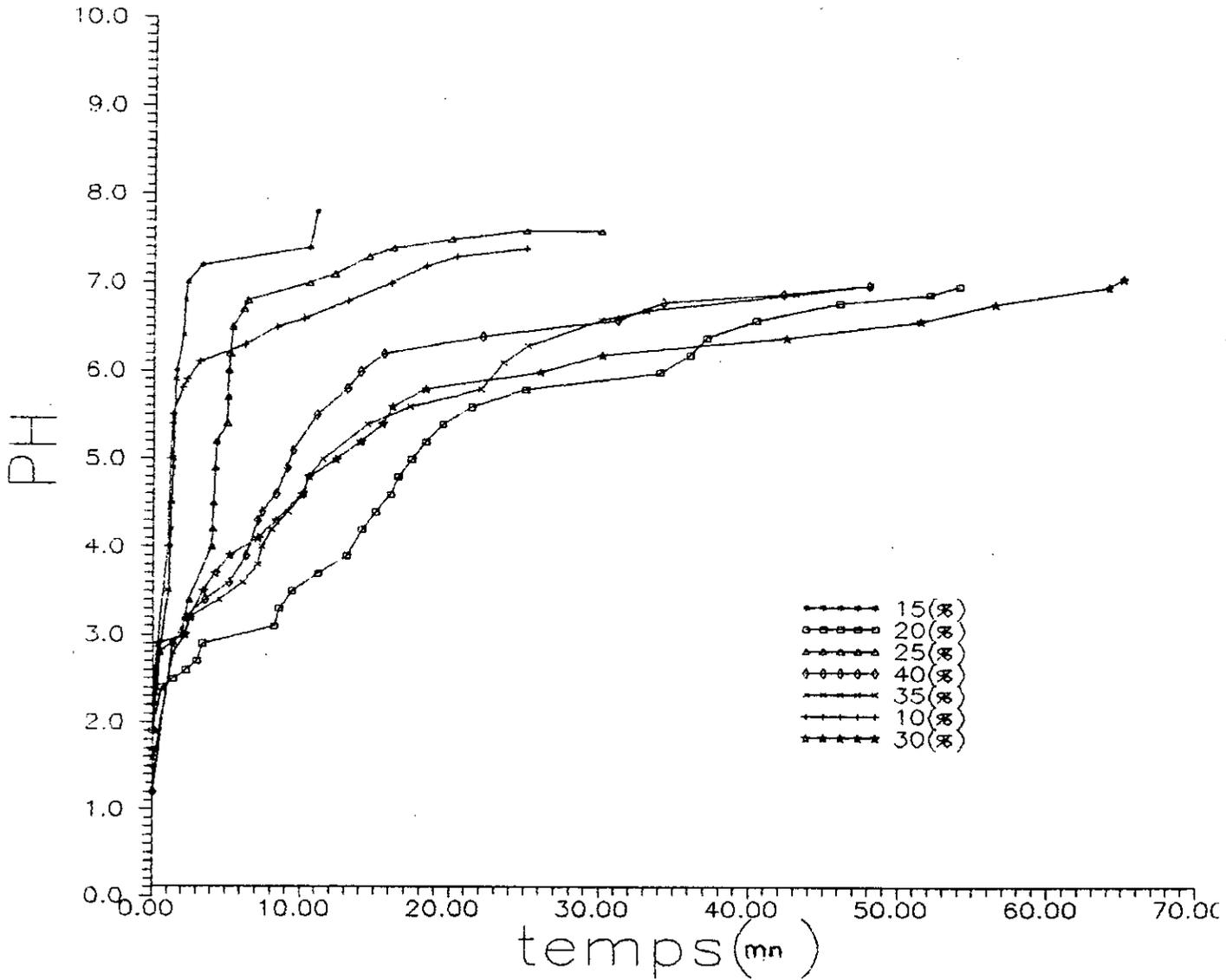
Conclusion général:

Si on fait une comparaison entre les temps de séjour minimums de la réaction aux différentes températures (20°, 30° 40°C) nous trouvons que le temps de séjour le plus court est celui qui correspond à une concentration $C_{H_3PO_4} = 15\%$ et à une température $T = 40^\circ C$

Par cette étude nous avons trouvé les deux valeurs optimales de la concentration et de la température (15% , 40°C), ce résultat est prévisible d'après les conditions de la formation d'un précipité cristallin (faible concentration de l'acide, une solution chaude).

Figure N° 9

Influence de la concentration de l'acide phosphorique
sur la cinétique avec $R = 2/1$ et $T = 40^{\circ}\text{C}$



VI-2-2 Influence du rapport massique

Pour trouver la valeur optimale de la concentration solide on a fait varier le rapport massique entre l'eau et le solide (CaCO_3) de 1/1 jusqu'à 3/1, en fixant les valeurs optimales de la concentration de l'acide (15%), la température (40°C).

Si on fait une comparaison entre les temps de séjour de la réaction pour les différents rapports massiques (1/1, 1.5/1, 2/1, 2.5/1, 3/1) nous trouvons la valeur optimale de ce rapport qui égale à $R = 2/1$. Ce résultat est justifié par la mise en suspension du solide (CaCO_3) pour l'homogénéisation et l'augmentation de la surface du solide qui réagit avec l'acide phosphorique (Voir figure N° 10)

$$R = 1/1 \quad C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\% \quad T = 40^\circ\text{C}$$

t(mn)	0	0:22	1:02	1:13	1:24	1:30	1:37	1:44	1:51
pH	2.2	3.3	3.5	3.7	4.	4.1	4.3	4.5	5.
t(mn)	2:00	3:02	3:23	3:46	3:56	4:34	5:23	5:48	7:20
pH	5.5	5.9	6.1	6.2	6.4	6.7	6.8	7.	7.1

$$R = 1.5/1 \quad C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\% \quad T = 40^\circ\text{C}$$

t(mn)	0	0:34	0:50	1:02	1:10	1:37	2:00	2:22	2:50
pH	2.2	4.3	5.3	5.6	5.7	5.9	6.1	6.3	6.5
t(mn)	3:19	3:28	3:48	4:25	5:10	7:30			
pH	6.7	6.9	7.1	7.3	7.4	7.5			

R = 2/1 C_{H₃PO₄} = 15% , T = 40°C

t(mn)	0	1:08	1:16	1:21	1:27	1:35	1:37	1:52	1:57
pH	2.2	3.5	4.	4.2	4.5	4.9	5.	5.9	6.
t(mn)	2:02	2:13	2:30	3:30	10:51	11:00			
pH	6.4	6.8	7.	7.2	7.4	7.8			

R = 2.5/1 C_{H₃PO₄} = 15% , T = 40°C

t(mn)	0	0:30	0:36	0:43	0:45	0:55	1:00	1:15	1:28
pH	2.2	4.1	4.5	4.8	5.	5.3	5.5	5.7	5.9
t(mn)	1:37	2:05	2:22	2:48	3:47	5:30	7:20	14:00	
pH	6.	6.2	6.4	6.6	6.8	7.	7.1	7.1	

R = 3/1 C_{H₃PO₄} = 15% , T = 40°C

t(mn)	0	0:30	0:35	0:56	1:09	1:38	2:05	2:32	2:47
pH	2.2	4.9	5.2	5.6	5.7	5.9	6.1	6.3	6.4
t(mn)	3:00	6:25	7:00	7:50	8:12	9:00	9:40		
pH	6.5	6.7	6.9	7.1	7.2	7.3	7.3		

Figure N° 10
Influence de la concentration du solide (CaCO_3)
sur la cinétique

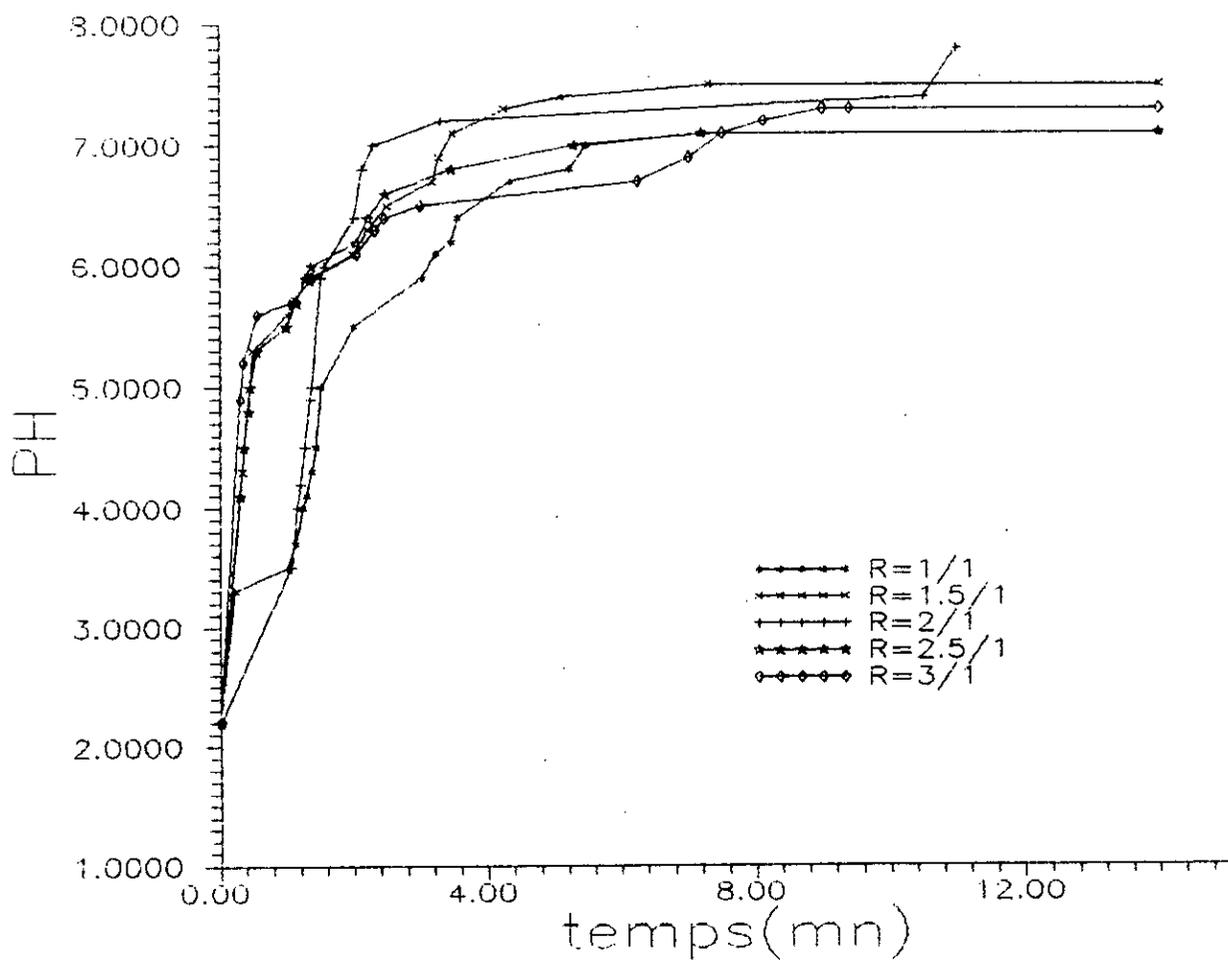
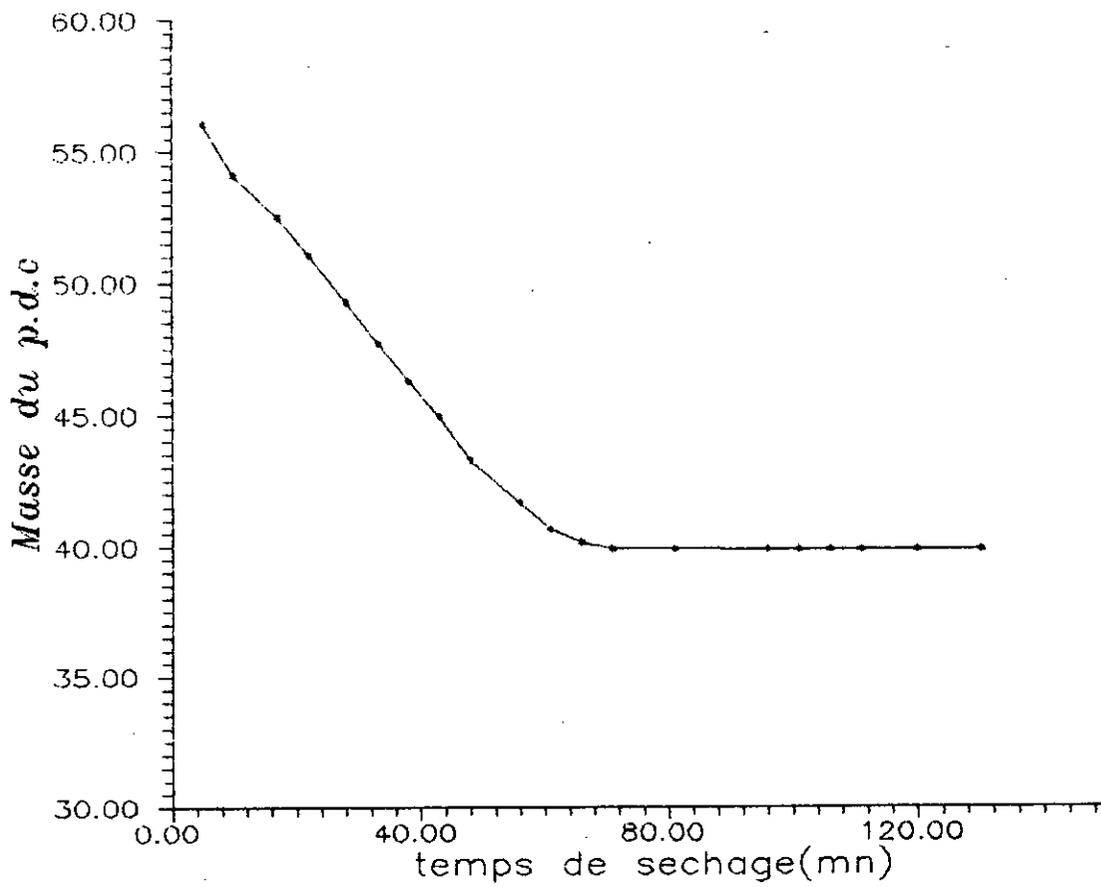


Figure N° 11

Séchage du produit humide synthétisé



VI-2-3 Le séchage et le calcul du rendement:

Mode opératoire:

La Méthode consiste à sécher le produit humide (Après filtration) à une température inférieure à 100°C, toutes les 5 minutes, entre ces intervalles de temps on enlève notre produit et on le pèse jusqu'à obtenir une masse de p.d.c constante (Elimination de l'eau d'humidité).

Interprétation du résultat:

$$m_v(\text{verre de montre}) = 25.8015 \text{ g}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 90 \text{ à } 100^{\circ}\text{C}$$

$$m_h(\text{p.d.c humide}) = 57 - 25.8015 = 31.1985 \text{ g}$$

$$m_f(\text{p.d.c finale}) = 40.0000 - 25.8015 = 14.1985 \text{ (figure N}^{\circ}11)$$

$$m(\text{eau d'humidité}) = m_h - m_f = 17 \text{ g}$$

Calcul du taux d'humidité:

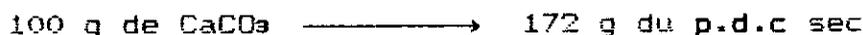
$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{m(\text{eau d'humidité})}{m_h(\text{p.d.c})} = \frac{17}{31.1985} \times 100$$

$$\% \text{ H}_2\text{O} = 55\%$$

Calcul du rendement de la réaction:

* Calcul de la masse théorique du p.d.c:

On a:



$$\text{D'où: } m_{th}(\text{p.d.c}) = 17.2 \text{ g}$$

* Le rendement de la réaction:

Soit:

$$\tau = \frac{m_{exp}(\text{p.d.c})}{m_{th}(\text{p.d.c})} = \frac{14.1985}{17.2}$$

$$\text{D'où: } \tau = 82\%$$

VI-2-4 Calcul du taux de conversion de calcite en fonction de pH de la solution

Mode opératoire:

Pour trouver la relation entre le taux de conversion de la calcite et le pH final de la réaction on utilise des portions

de masse de calcite au lieu de 10 g

Ces portions sont: 5, 6, 7, 8, 8.5, 9, 9.5, 9.7, 9.9 g de CaCO_3 et à la fin on utilise 10 g de CaCO_3 (Voire figure N°12)

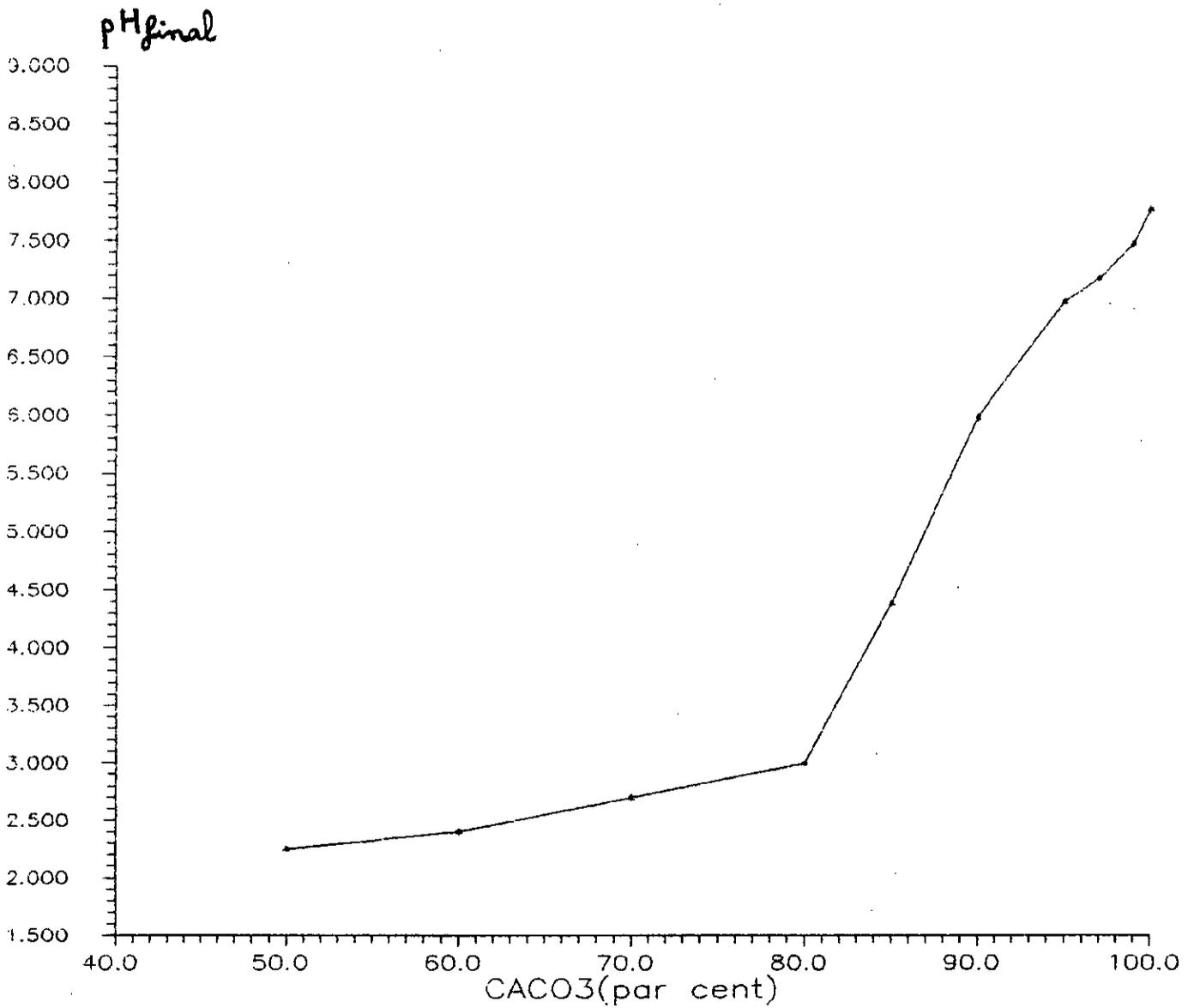


Figure N° 12

Le taux de conversion de calcite en fonction de PH

Dans cette étude On a gardé les conditions optimales déjà trouvées $\left[R = 2/1, C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\% , T = 40^\circ\text{C} \right]$

Interprétation du résultat:

Du figure N°12 on constate que le pH augmente avec l'augmentation de la masse de la calcite initiale. C'est à dire la réaction est totale si la solution finale devient basique. Ce résultat est réalisé si le taux de conversion du calcite sera supérieur à 90% .

L'importance de cette étude est la connaissance de la quantité de calcite qui se converti par la connaissance du pH finale de la solution.

VII- ETUDE DE LA SOLUBILITE DU PHOSPHATE DICALCIQUE

Généralités:

a) P₂O₅ soluble:

C'est la partie du P₂O₅ contenue dans le phosphate dicalcique 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.

b) P₂O₅ total:

C'est la quantité de l'anhydride phosphorique (P₂O₅) contenu dans le phosphate dicalcique.

VII-1 METHODE D'ESSAI (18)

a) Choix du mode d'extraction et de dosage:

La méthode utilisée est une méthode chromatographique de séparation des ions PO₄⁻³. 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 HR cationique.

b) Propriétés caractéristiques de la résine utilisé « Duolite C-20 »

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 préallablement fixé sur le groupement.

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

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

- Propriétés:

- Squellette: Copolymère styrène divinyl benzène (Styrène DVB)
- Groupement fonctionnel: SO_3H
- Aspect: Billes translucides, jaune-or
- Densité réelle = 1.27 (sous forme Na)
- Masse volumique apparente: 860g/l sous forme Na
- Forme ionique du produit livré: Na (H sur demande)
- Capacité d'échange totale: 2.2 cation/l
- Température maximum toléré: 120°C
- Humidité (Forme Na): 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 et on la couvre d'une rondelle en laine de verre.

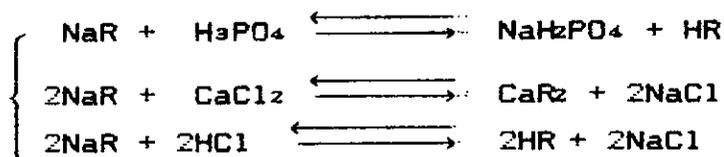
c) Principe de la méthode:



La solution obtenu après l'attaque de l'acide chlorydrique contient: Ca^{+2} , Cl^- qui gênent la détermination volumétrique de la teneur en P_2O_5

Pour éliminer quantitativement ces impuretés, on fait passer la solution à travers la resine cationique NaR, dans ce cas les réactions qui se déroulent avec la résine cationique chargée en Na^+ sont:

Les réactions d'échange:



Après ses réactions, la majeure quantité d'acide phosphorique passe sous la forme des phosphates monosodiques.

Après, la détermination du P_2O_5 dans la solution est faite par 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 »

d) Titrage:

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'hélianthine, qui vire du rouge au jaune pour un intervalle de pH compris entre 3.1 et 4.5

La première acidité phosphorique et HCl sont neutralisés par $NaOH$.

Au virage de la phthaleine, la deuxième acidité entre en jeu. Elle est cependant neutralisée pour un pH = 9

La neutralisation sera mise en évidence par la phénolphtaleine qui vire de l'incolore au rouge pour un pH compris entre 8.2 et 10

La réaction de la neutralisation s'écrit:



VII-2 MODE OPERATOIR

(A) PREPARATION DE LA RESINE RNA (11)

Dans une colonne, on met 25 à 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 méthyl-orange. On lave la résine sodique avec l'eau 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.

(B) DESCRIPTION ET MISE EN SERVICE DE LA COLONNE DE SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE

Notre colonne est constituée d'un tube en verre de 2.5 cm de diamètre et de 25 cm de hauteur. Celle ci est étranglée à sa partie inférieure. Au dessus 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 resine 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 prend 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 resine dans l'eau pendant sa décantation afin d'obtenir un dépôt uniforme.

Et enfin pour immobiliser la couche supérieure de la resine et la maintenir horizontale on la couvre d'une rondelle en laine de verre.

(C) METHODE DE DETERMINATION DE LA SOLUBILITE

Réactifs:

Le phosphate dicalsique produit
Solution d'acide chlorydrique 0.4%
Eau distillée
Solution d'héliantine
Solution phénolphtaléine
Solution NaOH 0.1N

Appareillage:

2 Burettes de 25 et 200ml
Pipettes
Agitateur électrique
Balance (précision 0.0001g)
Bécher de 400ml

2 Bêchers de 25ml

Chronomètre

2 Fioles jaugés de 500 et 1000ml

Mode opératoire:

Un bêcher contenant une solution d'acide chlorydrique (150ml) de titre 0.4% est placé dans un bain thermostatique réglé à une température de 37°C (Estimée à celle du corps de l'animal).

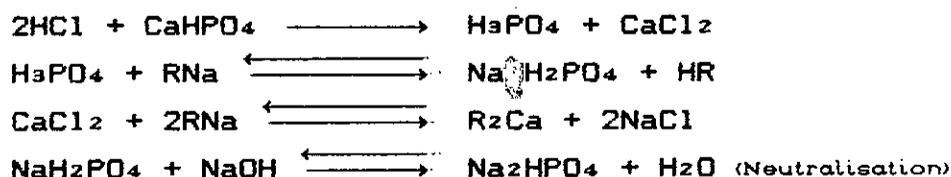
Quand la solution d'acide atteint cette température, on verse lentement 1g de phosphate dicalcique et on met en marche l'agitateur électrique pendant une période de 30 mn.

Après filtration, on prend le filtrat obtenu (149.7 ml) et on verse cette solution à travers 20g de la couche de la résine RNA (préparer dans la colonne) à une vitesse de 60 à 80 gouttes/mn

On récupère la solution qui est égale à 149 ml dans une fiole de 500 ml.

On prélève deux échantillons de 10 ml de cette solution. La première prise est versée dans un bêcher de 25 ml avec 5 gouttes d'héliantine et on la titre avec NaOH. La seconde prise est versée dans un autre bêcher ainsi que 5 gouttes de phénolphtaleine et on la titre par NaOH (Voir figure 13)

Expression des résultats et interprétation:



Soient:

V₁: Le volume de NaOH nécessaire pour neutraliser la première acidité phosphorique et l'acide chlorhydrique non réagit avec la résine RNA.

V₂: Le volume de NaOH nécessaire pour neutraliser la deuxième acidité phosphorique seule, ajouté de V₁.

m: Représente la masse de l'échantillon (m = 1g de p.d.c))

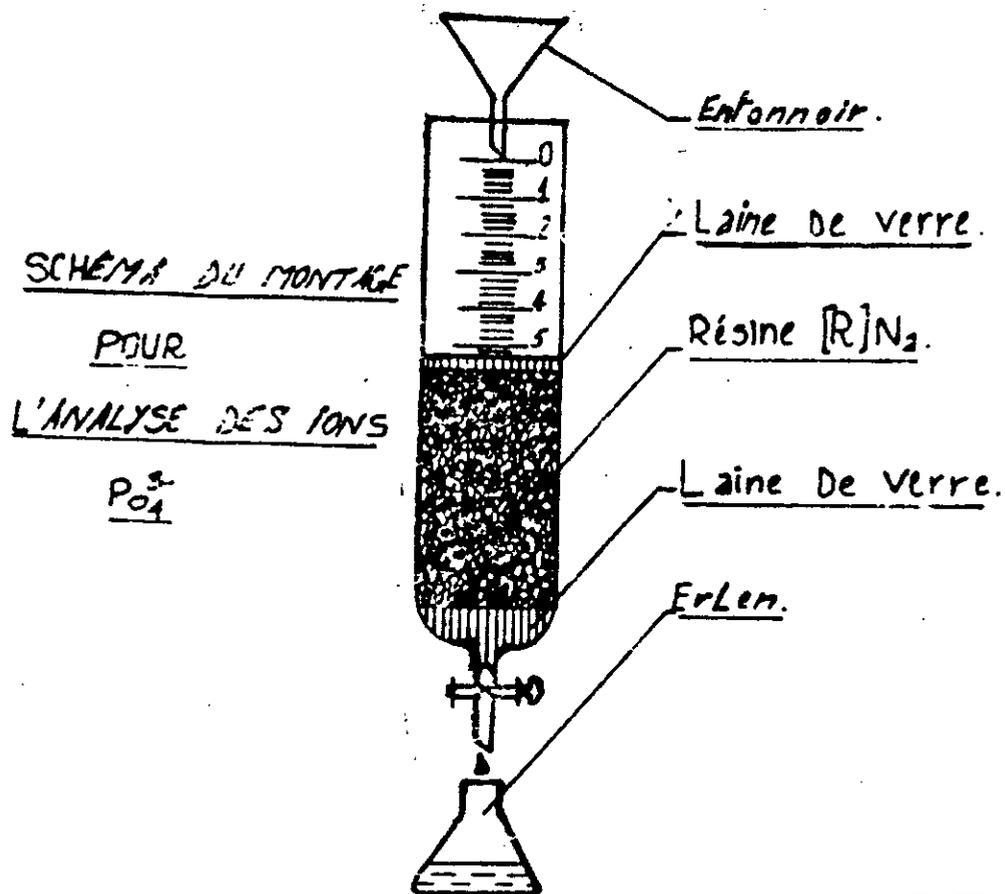
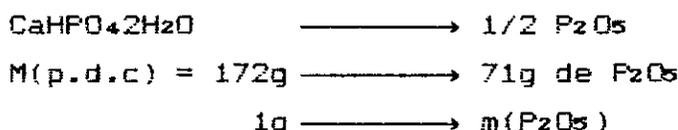


Figure N° 13
 Etude de la solubilité

Calcul du % de P₂O₅ total:

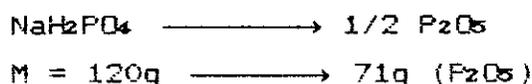
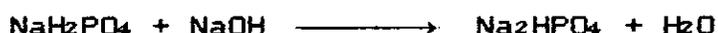


D'où: $m(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.4127\text{g} \implies$

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5(\text{total}) = 41.27\%$$

Calcul de la solubilité de P₂O₅ dans HCl

On a:



On a: $V_1 = 5.5 \text{ ml}$ et $V_2 = 7.5 \text{ ml}$

1cm^3 de NaOH \longrightarrow 0.0071g de P₂O₅

$V_2 - V_1 = 2 \text{ ml}$ \longrightarrow 0.0142 g de P₂O₅ (2^{ème} neutralisation)

0.0071g : représente l'équivalent de P₂O₅ réagissant avec 1cc de NaOH 0.1N

10cm^3 de filtrat prélevé \longrightarrow 0.0142g de P₂O₅

149cm^3 de filtrat total \longrightarrow $m(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.2115$

$m \text{ P}_2\text{O}_5$: représente la masse de P₂O₅ dans le volume du titrage

D'où:

$$\boxed{m(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.2115}$$

$$\boxed{\text{P}_2\text{O}_5 \% \text{ finale} = 21.15}$$

Calcul du P₂O₅ soluble dans HCl:

$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ total}} = \frac{21.15\%}{41.27\%} \implies \boxed{\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ total}} = 51.24\%}$$

D'après cette valeur de P₂O₅ soluble dans HCl nous sert à dire que notre produit (p.d.c) peut être employé comme un additif alimentaire pour le bétail et la volaille, pour éliminer les mauvaises effets de la carence en phosphore et il est bien assimilable par les animaux.

VIII- ANALYSE DU PHOSPHATE DICALCIQUE

VIII ANALYSE PAR INFRAROUGE

VIII-1-1 Principe (24)

Le principe est basé sur un faisceau de lumière infrarouge (Le domaine spectrale de l'infrarouge s'étend de 10^4 à 1.5×10^5 μ A) qui traverse l'échantillon à étudier. La lumière transmise par la cellule contenant l'échantillon est dispersée par un prisme ou un réseau qui est l'élément principale du monochromateur. Un détecteur qui est lui-même un thermocouple transforme le rayonnement en un signal électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement.

Le signal est amplifié électroniquement et enfin, un dispositif permet d'enregistrer le spectre d'absorption sur un papier qui se déroule. Le déroulement du papier est synchronisé avec le changement de la longueur d'onde à la sortie du monochromateur.

VIII-1-2 Mode opératoire

Nous avons utilisé un appareil de fabrication « PERKIN ELMER » 983 (Infra-red spectrophotometer), la gamme de fréquence s'étend de 400 à 180 cm^{-1} .

Nous avons suivi les étapes suivantes:

- Réduire la taille des particules de l'échantillon, par broyage poussé.
- Mélanger aussi parfaitement que possible 1mg en moyenne d'échantillon broyé avec 300mg de KBr (support).
- Déposer le mélange dans la matrice dans laquelle on fait le vide par simple introduction d'un piston.
- Appliquer une pression de 10 t/cm^2 , à l'aide de la presse hydraulique .
- A l'aide de la spatule: enlever le disque fine ainsi formé, placer le disque dans le porte échantillon et mettre en marche le spectrophotomètre.

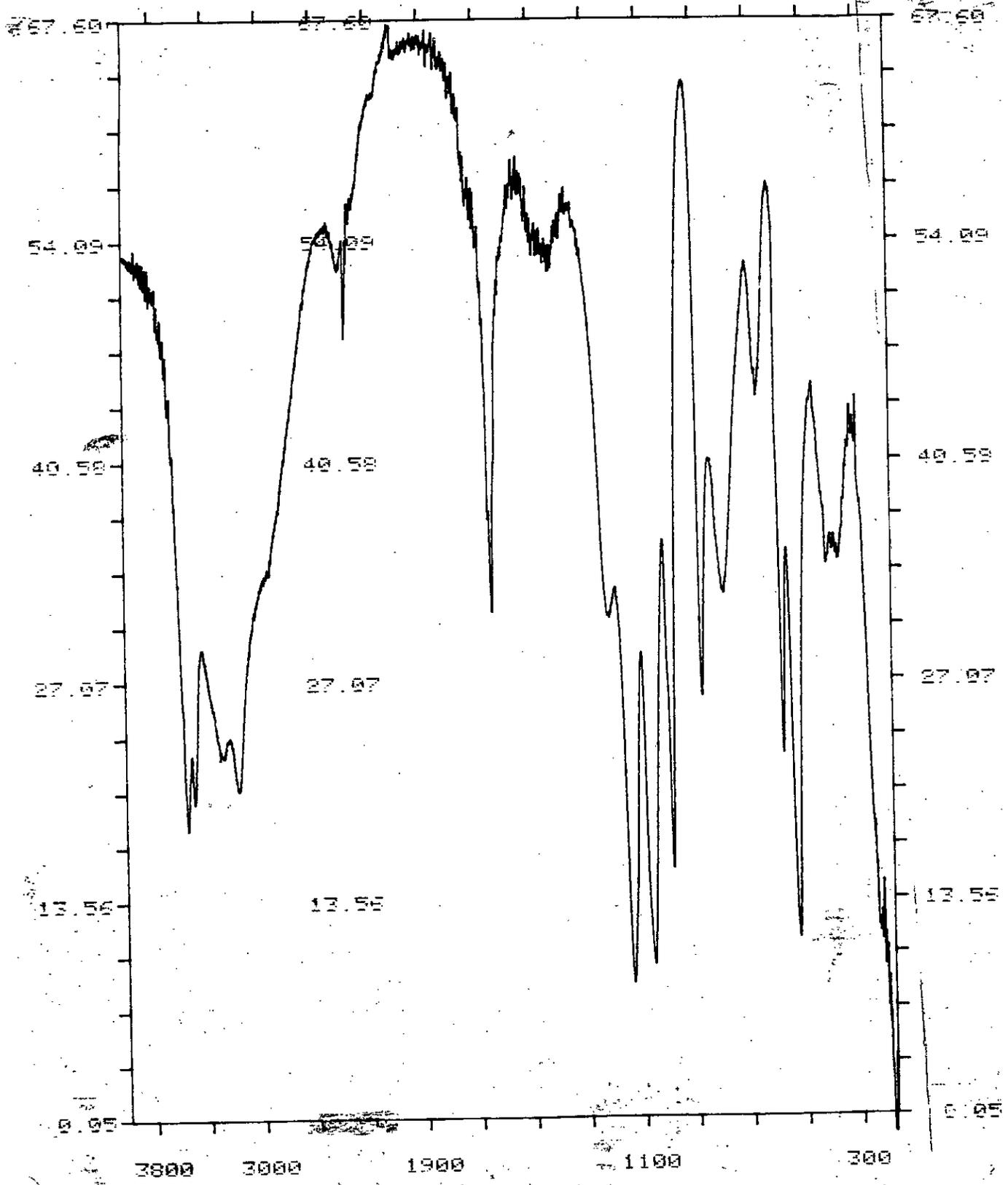


Figure N° 14
 Spectre Infra-rouge du produit synthétisé

Paramètres de travail de l'appareil:

- Résolution: 3.0
- Ordinate mode % T
- Noise filtre: 1
- Scan mode: 4

VIII-1-3 Interprétation de spectre du produit synthétisé

Les bandes principales d'absorption caractérisant la structure du phosphate dicalcique sont localisées dans la région 4000 et 300 cm^{-1} (Voir Figure N°14).

Les pics caractéristiques : 3542, 2357, 1645, 1423, 873, 577, 525 cm^{-1} .

Les pics situés aux 3542, 2757 et 1645 cm^{-1} sont les caractéristiques de la fréquence de vibration de la liaison H-O-H.

Les bandes d'absorptions supérieur à 2000 cm^{-1} sont attribuées à l'eau d'absorption, la bande 1645 cm^{-1} reflète la présence d'eau de cristallisation.

Les bandes situées entre 500 et 600 cm^{-1} reflètent la présence de l'ion HPO_4^{-2} ce qui montre la présence du phosphate dicalcique CaHPO_4 .

Les deux bandes situées aux 1423 et 873 cm^{-1} sont attribuées au reste de la calcite (CaCO_3) qui n'a pas réagit. (23)

De ce spectre on peut dire que notre produit est un phosphate dicalcique hydraté humide avec quelques traces de calcite (CaCO_3).

Pour confirmer les résultats obtenues par spectroscopie infrarouge, on fait une autre analyse par rayon X.

VIII-2 ANALYSE PAR DIFFRACTIONMETRIE X

VIII-2-1 Définition de la méthode (25)

C'est une méthode des minéraux cristallisés qui utilise la diffraction des rayons X sur les plans atomiques des réseaux cristallins (loi de BRAGG).

Les propriétés de la diffraction des rayons X et leur longueur d'onde similaire aux dimensions des réseaux

cristallins nous permet de décrire la structure interne, le type de réseau et sa symétrie, aussi de déterminer la forme de la maille, sa dimension et le nombre d'atomes qu'elles contient, et d'identifier les phases minérales.

Le diffractomètre comprend un générateur de rayon X, un goniomètre et un compteur qui recueille le rayonnement X diffracté par l'échantillon étudié.

Le goniomètre permet d'effectuer la rotation de l'échantillon et du compteur, d'un angle respectif de θ et 2θ par rapport au faisceau incident, afin que les conditions de BRAGG soient toujours réalisées:

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

Où:

- d: Distance inter-réticulaire (Dans un cristal, on peut tracer plusieurs familles des plans réticulaires, séparés l'un de l'autre d'une distance (d) propre à cette famille. Pour la majorité des composés, cette distance varie de 0.5 à 25°A)

- n: Nombre entier

- λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé

- θ : Angle entre le plan atomique et le faisceau incident.

Lors de l'analyse, on effectue un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . A chaque valeur d'angle, correspond une seule distance inter-réticulaire (exprimée en °A) qui lui est inversement proportionnelle.

La détermination du spectre se fait au moyen du fichier A.S.T.M (American Society for Testing and Materiels), maintenant dénommé J.C.P.D.S (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

VIII-2-2 Condition expérimentales:

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Phillips avec goniomètre PW1820. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- Tube en Cu
- Tension générateur 40 KV; Intensité: 30 mA
- Spectrogoniomètre:
 - Jeu des fentes: - divergence : 1°
 - receptrice : 0.1mm
 - dispersion: 1°
 - Vitesse de rotation: 0.02 degré 2 θ /s
 - Balayage: 5 à 70 degré 2 θ
 - Durée: 54mn

VIII-2-3 Identification d'un composé à partir de son film de rayon X

Une fois le diffractogramme est enregistré, on choisi les trois raies les plus intenses par rapport à 100% d'intensité.

On tire alors l'ensemble des distances inter-réticulaire (d) caractéristiques du composé que l'on compare à divers ensembles de (d) pour des composés déjà connus en consultant les (d) qui coincide parfaitement avec celle qu'on a observé, on peut conclure qu'il s'agit d'une seule et même substance.

VIII-2-4 Interprétation des résultats:

On remarque d'après ce diffractogramme (figure N° 15) que la diffraction est maximale aux niveaux des pics: 1, 3 et 7

Les valeurs des distances inter-réticulaires sont respectivement: 7.5017, 4.2126, 3.00356 °A (Tableau N° 13)

Si on consulte le Tableau N° 14 qui correspond au phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) on trouve une grande ressemblance entre les valeurs (d) des 3 pics les plus intenses ms 7.6, vs 4.21, s 3.03 °A (ms: medium strong, vs: very strong s: strong) et celle de notre produit.

La même remarque est faite pour les pics: 2, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 21, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 38 41, 43, 45, 48, 49, 55, 56, 57, 62, 63°A

Exemple:

Le pic N° 2 de notre produit est un pic faible avec $d = 4.9350^\circ\text{A}$ (Voir figure N°15)

Ce pic coincide avec le pic faible du phosphate dicalcique dihydraté (VWV 4.90°A, avec VWV: Very Very Weak) Tableau N° 14

L'écart entre la valeur donnée dans les fichiers et celle de notre produit se trouve justifié si on connaît que la méthode choisie est approximative.

Les pics 37, 34, 35, 50, 51, 52, 17 (Figure N° 15) représentent la calcite CaCO_3 (23)

De ces remarques on peut dire que notre produit est le phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et quelques traces de calcite (CaCO_3).

Phosphate dicalcique anhydre:

On a fait un séchage de notre produit à une température supérieure à 100°C pour obtenir un produit anhydre (élimination de l'eau de cristallisation) et on a analysé le produit anhydre par rayon X pour tirer les résultats suivants:

- D'après le diffractogramme (Figure N° 16) la diffraction est maximale aux niveaux des pics: 15, 11 et 10

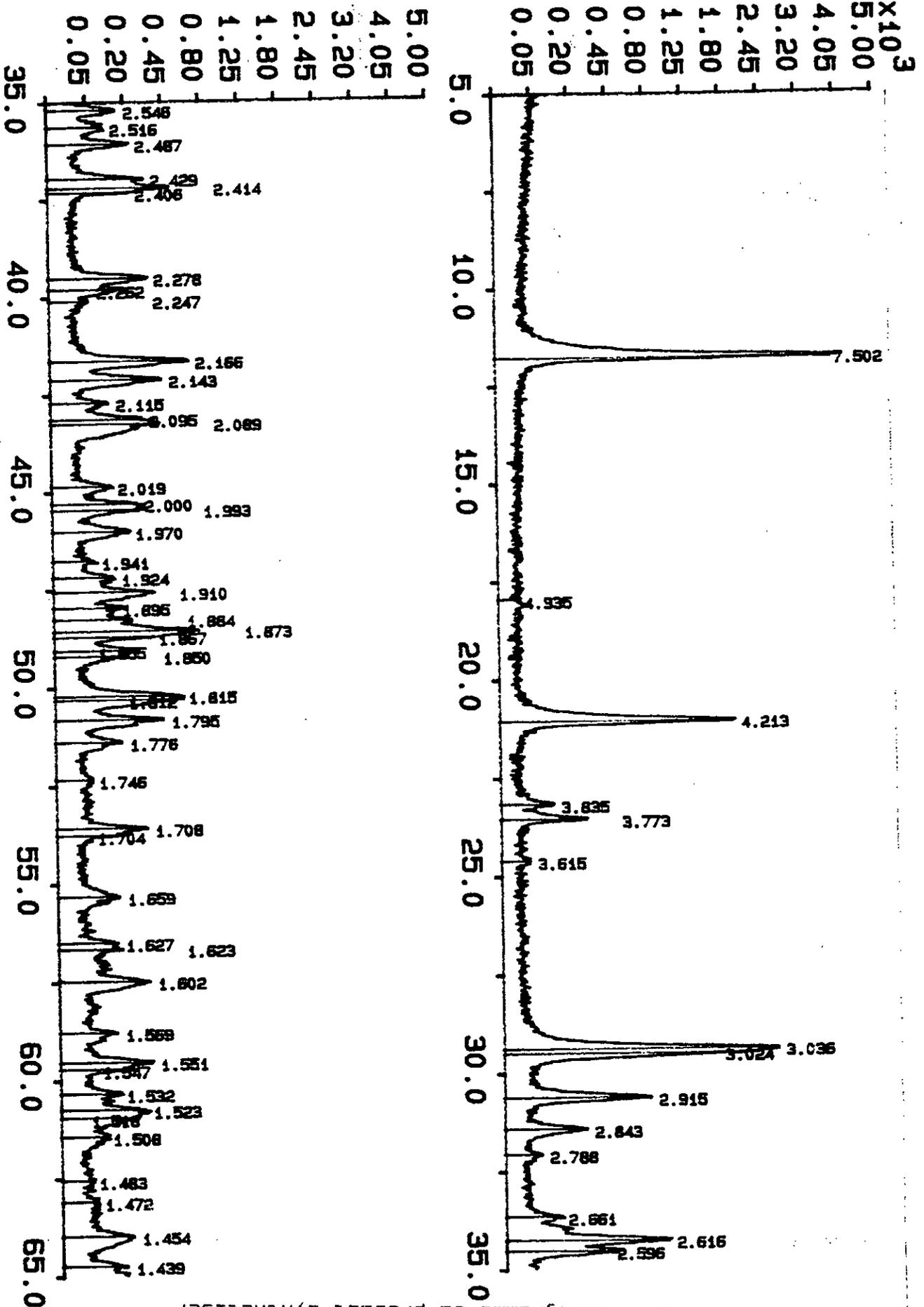
- Les distances inter-réticulaires sont respectivement 2.955, 3.346 et 3.370°A

- D'après le tableau N° 15 du Phosphate dicalcique anhydre (CaHPO_4) les trois distances des trois pics les plus intenses sont: vs 2.96, ms 3.35, m 3.38 °A (avec m: moderate), on peut dire qu'il y a une ressemblance entre ces valeurs et les valeurs observées de notre produit anhydre (Voir tableau N° 16)

La même remarque peut être donnée pour les pics: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 19, 20, 24, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 42, 43, 44, 45, 49, 53, 55, 56, 58, 59, 61.

De ces interprétations on peut dire que le produit anhydre analysé est le phosphate dicalcique anhydre (CaHPO_4).

Ce résultat confirme le résultat trouvé avant, notre produit avant la déshydratation est bien le phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

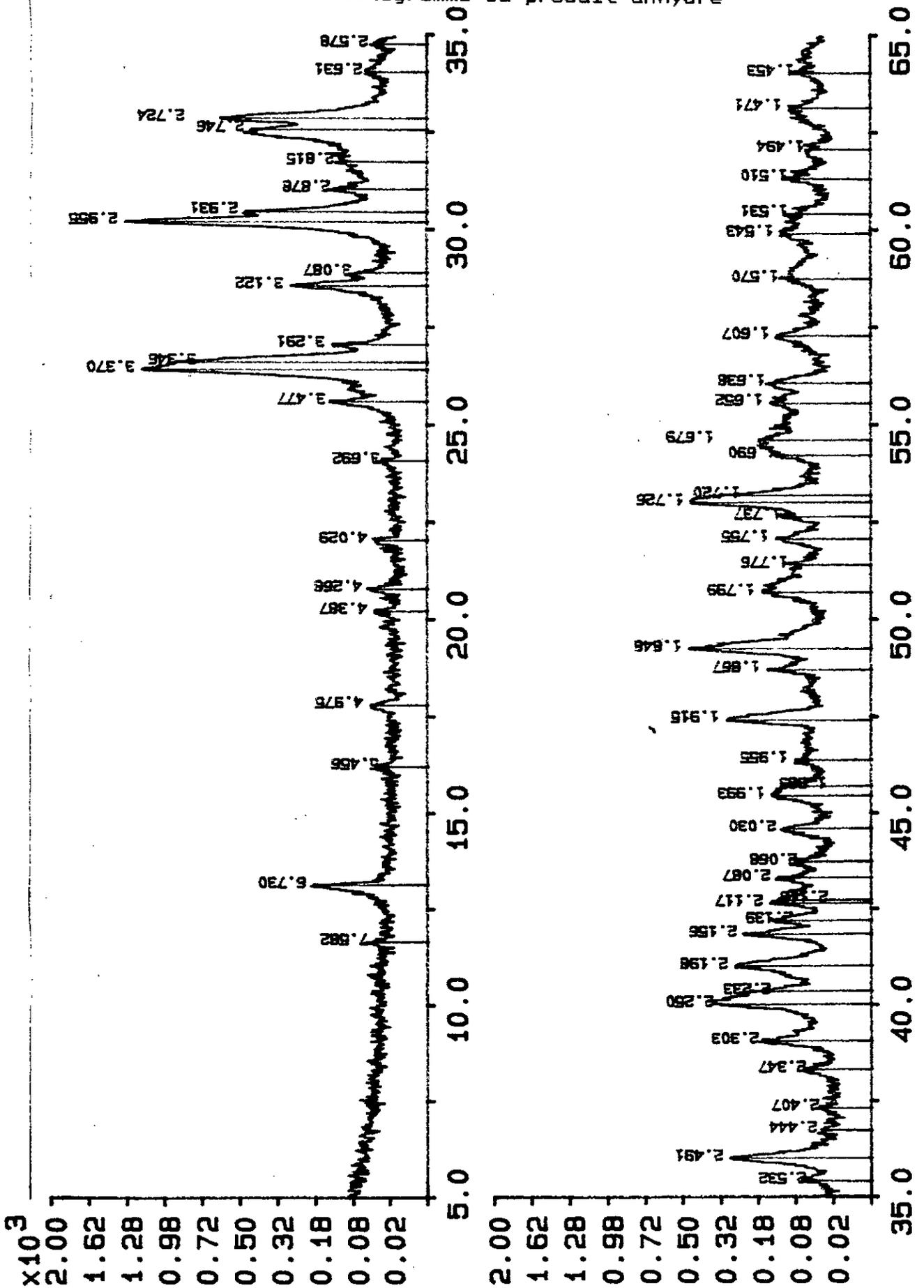


Diffractogramme du produit synthétiser

Figure No 15

Figure N° 16

Diffractogramme du produit anhydre



Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)
1	11.6625	0.12	12.	31.	7.5818	1.01
2	13.1450	0.10	164.	26.	6.7298	13.53
3	16.2325	0.20	12.	17.	5.4561	1.01
4	17.8150	0.20	28.	16.	4.9748	2.32
5	20.2250	0.12	20.	14.	4.3871	1.67
6	20.7975	0.16	32.	14.	4.2676	2.68
7	22.0425	0.16	29.	14.	4.0293	2.41
8	24.0850	0.16	18.	12.	3.6921	1.46
9	25.6025	0.14	123.	12.	3.4766	10.17
10	26.4300	0.10	1142.	12.	3.3696	94.34
11	26.6200	0.10	900.	12.	3.3459	74.32
12	27.0750	0.10	106.	12.	3.2907	8.76
13	28.5700	0.12	237.	12.	3.1218	19.58
14	28.9025	0.12	59.	12.	3.0867	4.90
15	30.2175	0.16	1211.	12.	2.9552	100.00
16	30.4775	0.08	441.	12.	2.9307	36.41
17	31.0450	0.10	119.	12.	2.8784	9.81
18	31.7575	0.32	88.	12.	2.8154	7.30
19	32.5775	0.10	424.	12.	2.7464	35.04
20	32.8575	0.12	581.	12.	2.7236	47.96
21	34.0450	0.24	37.	12.	2.6313	3.07
22	34.7750	0.12	23.	12.	2.5777	2.32
23	35.4250	0.10	48.	12.	2.5319	3.93
24	36.0250	0.20	259.	12.	2.4911	21.40
25	36.7500	0.12	23.	12.	2.4436	1.90
26	37.2250	0.16	21.	12.	2.4072	1.75
27	38.3225	0.24	46.	12.	2.3468	3.82
28	39.0750	0.10	149.	12.	2.3034	12.29
29	40.0400	0.12	310.	12.	2.2500	25.58
30	40.3625	0.16	199.	12.	2.2328	16.42
31	41.0250	0.10	250.	12.	2.1983	20.61
32	41.8600	0.08	213.	12.	2.1563	17.60
33	42.2175	0.08	123.	12.	2.1389	10.17
34	42.6675	0.08	119.	12.	2.1174	9.81
35	42.7600	0.16	108.	12.	2.1130	8.93
36	43.3275	0.06	114.	12.	2.0866	9.45
37	43.7425	0.20	64.	12.	2.0678	5.28
38	44.6100	0.12	96.	12.	2.0296	7.93
39	45.4675	0.20	123.	12.	1.9933	10.17
40	45.7250	0.24	98.	12.	1.9826	8.09
41	46.3975	0.24	52.	12.	1.9555	4.28
42	47.4350	0.14	276.	12.	1.9151	22.75
43	48.7250	0.10	114.	12.	1.8674	9.45
44	49.2650	0.12	420.	12.	1.8481	34.70
45	50.7050	0.24	137.	12.	1.7990	11.30
46	51.4150	0.24	69.	12.	1.7758	5.69
47	52.0825	0.20	106.	12.	1.7546	8.76
48	52.6525	0.12	88.	12.	1.7369	7.30
49	53.0225	0.10	433.	12.	1.7257	35.72
50	53.2025	0.10	346.	12.	1.7245	28.57
51	54.2275	0.12	110.	12.	1.6901	9.10
52	54.6275	0.32	154.	12.	1.6787	12.70
53	55.5800	0.08	132.	12.	1.6522	10.92
54	56.0850	0.28	128.	12.	1.6385	10.54
55	57.2900	0.20	112.	12.	1.6069	9.28
56	58.7450	0.16	86.	12.	1.5705	7.14
57	59.9125	0.24	100.	12.	1.5426	8.26
58	60.4325	0.32	71.	12.	1.5306	5.83
59	61.3375	0.10	85.	12.	1.5102	6.99
60	62.0825	0.24	42.	12.	1.4938	3.49
61	63.1550	0.20	77.	12.	1.4710	6.39
62	64.0500	0.20	56.	12.	1.4526	4.64

Tableau N° 16 : Diffraction par rayon X du produit anhydre

DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE (CaHPO₄·2H₂O)

Monoclinic I2/a (Beever and Raistrick⁶)
 $a = 5.812 \text{ \AA}$ $b = 15.18 \text{ \AA}$ $c = 6.239 \text{ \AA}$
 $\beta = 116^{\circ}25'$
 $D = 2.306 \text{ g/cc at } 16.5^{\circ}\text{C (61.7}^{\circ}\text{F)}$
 $n_a = 1.538$ $n_b = 1.544$ $n_c = 1.549$ (TVA⁶⁴)

X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK_α radⁿ (SAI⁵¹)

Three strongest reflections (Å)							
	4.21		3.03		7.6		
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
ms	7.6	m	2.61	vw	2.10	vvw	1.780
vvw	4.90	m	2.59	w	2.08	mw	1.713
vs	4.21	vvw	2.56	vw	2.03	vw	1.662
vw	3.80	vvw	2.52	mw	1.99	vvw	1.630
vvw	3.61	w	2.44	vw	1.975	vw	1.605
vvw	3.37	w	2.42	vvw	1.890	vvw	1.572
s	3.03	vw	2.27	mw	1.879	mw	1.553
ms	2.91	m	2.17	w	1.851	vvw	1.535
w	2.84	m	2.15	m	1.818	w	1.523
vvw	2.67	vvw	2.12	w	1.799	w	1.455
						vvw	1.437

Tableau N° 14

Diffraction par rayon X du CaHPO₄·2H₂O

DICALCIUM PHOSPHATE (CaHPO₄)

Triclinic P $\bar{1}$
 $a = 6.90 \text{ \AA}$ $b = 6.65 \text{ \AA}$ $c = 7.00 \text{ \AA}$ (MacLennan and Beever¹⁰)
 $\alpha = 96^{\circ}21'$ $\beta = 103^{\circ}54'$ $\gamma = 88^{\circ}44'$
 $D = 2.892 \text{ g/cc at } 16^{\circ}\text{C (60.8}^{\circ}\text{F)}$
 $n_a = 1.587$ $n_b = 1.615$ $n_c = 1.640$ (TVA⁶⁴)

X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK_α radⁿ (SAI⁵¹)

Three strongest reflections (Å)							
	2.96		3.35		3.38		
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
vw	6.7	vvw	3.29	vw	2.19	m	1.848
vvw	5.5	w	3.12	vw	2.16	vvw	1.795
vvw	4.98	vs	2.96	vvw	2.14	m	1.725
vvw	4.50	mw	2.94	vw	2.12	vw	1.650
vvw	4.40	mw	2.755	vvw	2.08	vw	1.610
vvw	4.28	m	2.72	vvw	2.06	vvw	1.570
vvw	4.02	w	2.49	vw	2.03	vvw	1.530
vw	3.48	vw	2.30	vvw	1.990	vw	1.510
m	3.38	w	2.25	mw	1.915	vw	1.470
ms	3.35	vw	2.23	vvw	1.865	vw	1.410
						w	1.360

Tableau N° 15

Diffraction par rayon X du CaHPO₄

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)
1	11.7875	0.12	4096.	26.	7.5017	100.00
2	17.9600	0.96	10.	12.	4.9350	0.25
3	21.0725	0.14	1884.	10.	4.2126	45.99
4	23.1750	0.10	94.	10.	3.8349	2.30
5	23.5600	0.12	259.	9.	3.7731	6.33
6	24.6050	0.16	21.	10.	3.6152	0.52
7	29.4000	0.12	2570.	14.	3.0356	62.76
8	29.5150	0.10	1998.	14.	3.0240	48.78
9	30.6400	0.14	724.	14.	2.9155	17.67
10	31.4375	0.18	216.	15.	2.8433	5.28
11	32.0725	0.08	31.	15.	2.7885	0.77
12	33.6500	0.10	100.	15.	2.6613	2.44
13	34.2500	0.14	942.	15.	2.6160	23.01
14	34.5275	0.10	458.	15.	2.5956	11.18
15	35.2150	0.12	154.	16.	2.5465	3.75
16	35.6600	0.24	38.	16.	2.5157	2.16
17	36.0900	0.16	213.	16.	2.4867	5.20
18	36.9800	0.08	289.	16.	2.4289	7.06
19	37.2200	0.08	506.	16.	2.4138	12.36
20	37.3400	0.04	216.	16.	2.4122	5.28
21	39.5250	0.14	320.	17.	2.2782	7.82
22	39.8150	0.06	182.	17.	2.2622	4.45
23	40.1050	0.10	35.	17.	2.2456	0.85
24	41.6600	0.12	660.	17.	2.1662	16.13
25	42.1350	0.10	412.	17.	2.1429	10.06
26	42.7225	0.10	92.	17.	2.1148	2.25
27	43.1450	0.12	276.	17.	2.0950	6.73
28	43.2725	0.08	380.	17.	2.0892	9.28
29	44.8675	0.10	102.	17.	2.0185	2.49
30	45.3125	0.14	243.	17.	1.9997	5.94
31	45.4700	0.08	269.	17.	1.9932	6.57
32	46.0250	0.14	196.	17.	1.9704	4.79
33	46.7725	0.12	332.	17.	1.9407	0.79
34	47.1950	0.10	112.	17.	1.9243	2.74
35	47.5800	0.08	328.	17.	1.9096	3.00
36	47.9675	0.08	159.	17.	1.8951	3.88
37	48.2800	0.08	182.	17.	1.8835	4.45
38	48.5725	0.12	702.	17.	1.8729	17.14
39	48.7225	0.08	384.	17.	1.8720	9.38
40	49.0700	0.08	210.	17.	1.8550	5.13
41	49.2100	0.06	151.	17.	1.8546	3.69
42	50.2325	0.14	529.	17.	1.8148	12.92
43	50.3300	0.06	511.	17.	1.8160	12.47
44	50.8325	0.10	388.	17.	1.7948	9.47
45	51.3950	0.10	137.	17.	1.7764	3.34
46	52.3525	0.24	28.	17.	1.7462	0.69
47	53.6000	0.08	272.	17.	1.7084	6.65
48	53.7675	0.06	132.	17.	1.7077	3.23
49	55.3300	0.08	112.	17.	1.6591	2.74
50	56.5050	0.12	94.	17.	1.6273	2.30
51	56.6700	0.06	110.	17.	1.6270	2.69
52	57.4850	0.16	246.	17.	1.6019	6.02
53	58.7900	0.10	96.	17.	1.5694	2.34
54	59.5575	0.10	286.	17.	1.5510	6.97
55	59.7350	0.08	146.	17.	1.5506	3.57
56	60.3525	0.10	114.	17.	1.5324	2.80
57	60.7750	0.08	237.	17.	1.5228	5.79
58	60.9800	0.20	190.	17.	1.5182	4.65
59	61.4575	0.16	61.	17.	1.5075	1.49
60	62.5650	0.32	14.	17.	1.4835	0.33
61	63.1075	0.24	27.	17.	1.4720	0.66
62	63.9875	0.06	146.	17.	1.4539	3.57
63	64.7450	0.06	112.	17.	1.4387	2.74

Tableau N° 13 : Diffraction par rayon X du produit hydraté

IX- BILAN DE MATIERIEL GENERAL

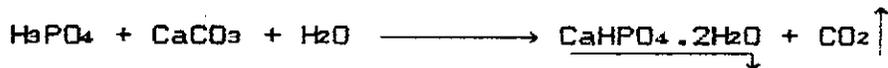
Lorsque qualitativement un procédé a été défini par son schéma explicitant (Voir figure N° 17), la succession logique des opérations à effectuer, il faut entreprendre des études de bilan afin de calculer les débits dans les différents appareils.

Ces études commencent toujours par un bilan général se rapportant au matière qui subissent des transformations entre l'entrée et la sortie des procédés.

Pour des raisons pratiques, dans le calcul du bilan de matière en adoptant l'heure de fonctionnement comme unité du temps et le kilogramme ou la tonne comme unité de masse.

La capacité journalière proposé est: une tonne de phosphate dicalcique sèche par jour.

Le procédé exploite la réaction :



La production à réaliser:

Capacité nominale = 1 tonne/jour

La production horaire = 1tonne/24h = 0.0416 tonne/h

nous proposons de faire une extrapolation des résultats expérimentaux à l'échelle industrielle.

*** LE BILAN DE MATIERE A L'ENTREE DU REACTEUR**

(1) Consommation de l'acide phosphorique (100%)

98 g (H₃PO₄) \longrightarrow $\tau \times 172$ g (p.d.c)

m(H₃PO₄) \longrightarrow 0.0416 tonnes/h (p.d.c)

Ona: $\tau = 82\%$ (Voir VI-2-3)

D'où: m(H₃PO₄) pur = 0.0289 tonne/h

(2) Consommation ~~de~~ calcite:

100 g (CaCO₃) \longrightarrow $\tau \times 172$ g (p.d.c)

m(CaCO₃) \longrightarrow 0.0416 tonne/h

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{0.0416 \times 100}{172 \times 0.8\%}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0.0295 \text{ tonne/h}$$

(3) Consommation de l'eau:

(A) Consommation de l'eau pour la suspension

$$R = 2$$

$$m_s(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times m(\text{CaCO}_3)$$

$$\text{D'où : } m_s(\text{H}_2\text{O}) = 0.059 \text{ tonne/h}$$

(B) Consommation de l'eau pour la dilution de l'acide phosphorique:

D'après l'étude précédente la concentration optimale est égale à: $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\%$

$$15 \text{ g de H}_3\text{PO}_4 \text{ (pur)} \longrightarrow 85 \text{ g de H}_2\text{O}$$

$$0.0289 \text{ t/h de H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow m_d(\text{H}_2\text{O})$$

$$m_d(\text{H}_2\text{O}) = 0.1638 \text{ t/h}$$

*** LE BILAN DE MATIÈRE A LA SORTIE DU RÉACTEUR
(APRÈS FILTRATION)**

- Phosphate dicalcique humide:

$$10 \text{ g de CaCO}_3 \longrightarrow 31.1985 \text{ g de p.d.c humide}$$

$$0.0295 \text{ t/h de CaCO}_3 \longrightarrow m_h(\text{p.d.c}) \text{ humide}$$

$$m_h(\text{p.d.c}) \text{ humide} = 0.09203 \text{ t/h}$$

$$\% \text{ H}_2\text{O (taux d'humidité)} = \frac{m(\text{eau})}{m_h(\text{p.d.c})} = 55\% \text{ (Voir VI-2-3)}$$

$$m(\text{eau d'humidité}) = 0.09203 \times 55\% \implies$$

$$m(\text{eau d'humidité}) = 0.0506 \text{ t/h}$$

- La quantité de l'eau restée:

$$m(\text{eau restée}) = m_s(\text{eau}) + m_d(\text{eau}) - m_{\text{cristallisation}}(\text{eau}) - m(\text{eau d'humidité})$$

*** Calcul de l'eau de cristallisation**

$$172.7 \text{ (p.d.c)} \longrightarrow 36 \text{ g (eau de cristallisation)}$$

$$0.0416 \text{ t/h (p.d.c)} \longrightarrow m(\text{eau de cristallisation})$$

$$m(\text{eau de cristallisation}) = 0.01062 \text{ t/h}$$

$$m(\text{eau restée}) = 0.1616 \text{ t/h}$$

- L'acide phosphorique restée:

On choisi un taux de conversion de CaCO_3 $\alpha = 97\%$, ce qui correspond à un pH = 7.2 (Figure N° 12)

D'où on peut trouver la concentration finale de H_3PO_4
(Voir Annexe) $[\text{CH}_3\text{PO}_4 = 0.035\%]$

$$0.035\text{g de H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 99.965 \text{ g d'eau}$$

$$m(\text{t/h}) \text{ de H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 0.1616 \text{ t/h d'eau restée}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.000056 \text{ t/h}$$

- Le carbonate de calcium resté:

Le taux de conversion $\alpha_{\text{CaCO}_3} = 97\%$

La quantité de CaCO_3 resté est: $1 - \alpha = \alpha' = 3\%$

$$3\text{g de CaCO}_3 \longrightarrow 100\text{g de CaCO}_3$$

$$m(\text{t/h}) \text{ de CaCO}_3 \longrightarrow 0.0295 \text{ t/h de CaCO}_3$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0.000885 \text{ t/h}$$

- La quantité de CO_2 dégagée:

$$100\text{g de CaCO}_3 \longrightarrow 44\text{g de CO}_2$$

$$0.0295 \text{ t/h de CaCO}_3 \longrightarrow m(\text{CO}_2)$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.01298 \text{ t/h}$$

BILAN DE MATIÈRE GÉNÉRAL

ENTRÉE:

L'acide phosphorique	0.0289 t/h
Carbonate de calcium	0.0295 t/h
L'eau de suspension	0.0590 t/h
L'eau de la dilution	0.1638 t/h

TOTAL

0.2812 t/h

SORTIE:

Phosphate dicalcique humide	0.09203 t/h
Eau restée	0.1616 t/h
CO_2 (dégagé)	0.01298 t/h
L'acide phosphorique pur	0.000056 t/h
Le carbonate de calcium resté	0.000885 t/h

~~Pertes~~ 0.04365 t/h

TOTAL

0.2812 t/h

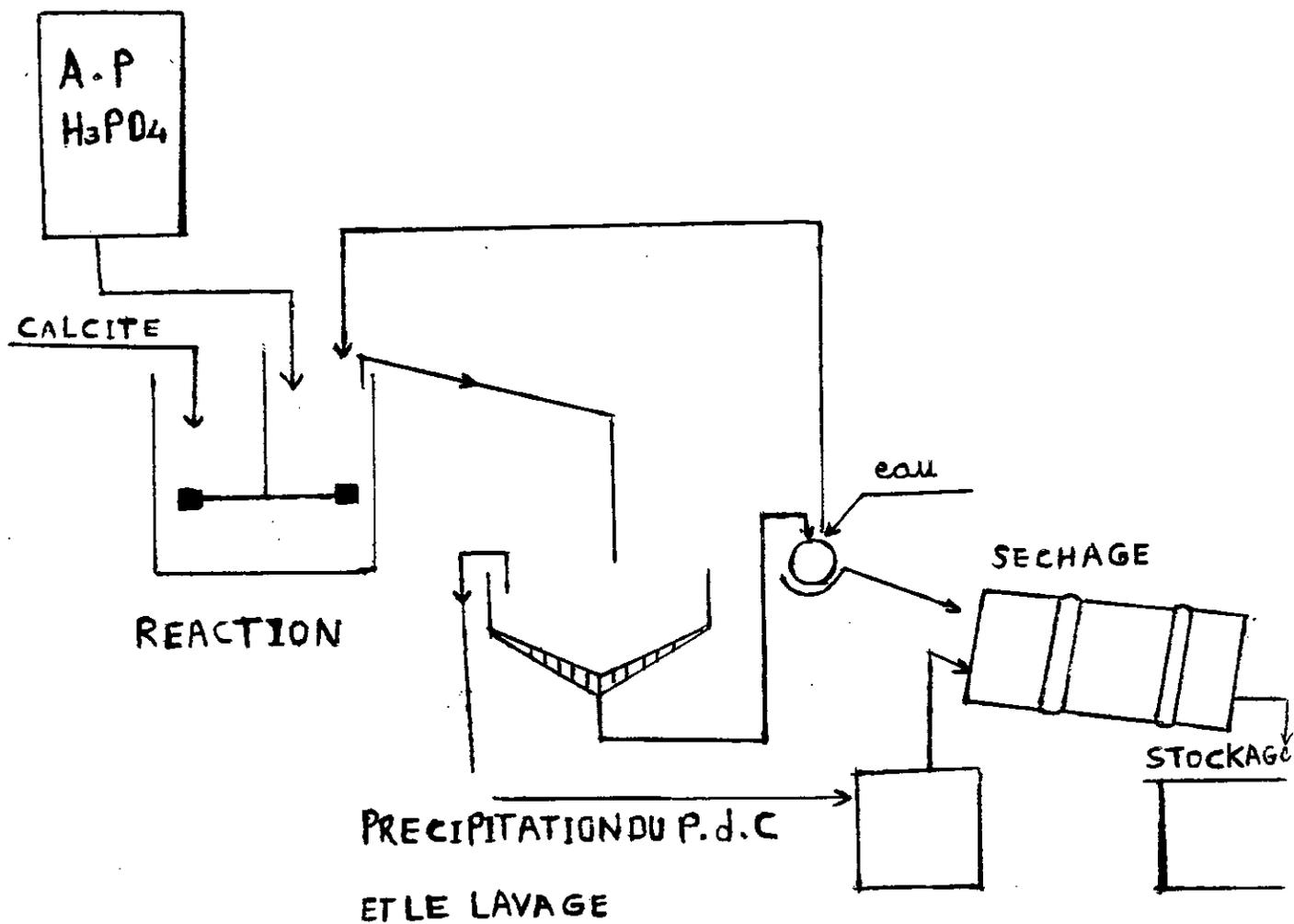


Figure N° 17
 Schéma explicitant des appareillages utilisés
 pour la fabrication du p.d.c

IX-1 DIMENSIONS DU REACTEUR PROPOSE (26), (27), (10)

INTRODUCTION:

Le réacteur proposé est le réacteur de type GRIGNARD, il comporte généralement une double enveloppe destiné à assurer, par circulation d'un fluide caloporteur, l'apport ou l'évacuation des calories nécessaires à la réaction ou produites au cours de la transformation.

Ce réacteur est cylindrique et se termine à la partie inférieur par un fond bombé de façon à faciliter la vidange et à éviter l'accumulation des impuretés dans le fond, et à la partie supérieur un couvercle généralement bombé lui aussi, prend appui sur une bride circulaire solidaire du corps cylindrique, il sert de support pour l'ensemble d'agitation, celui-ci coïncide en un arbre centrale placé dans l'axe de la cuve et sur lequel sont montés un ou plusieurs mobiles d'agitation (Figure N° 18)

CALCUL DU VOLUME DE REACTEUR PROPOSE:

La capacité de production du p.d.c proposé est 1 tonne/jour

- Calcul du volume:

$$V = \frac{G_e}{\rho_e} + \frac{G_a}{\rho_a} + \frac{G_c}{\rho_c}$$

avec,

G_e : Debit massique de l'eau

G_a : Debit massique du H_3PO_4 pur

G_c : Debit massique du calcite

ρ_e : Masse volumique de l'eau

ρ_a : Masse volumique de l'acide phosphorique pur

ρ_c : Masse volumique du calcite

A partir du bilan de matière Général (Page 78), on constate que :

$$G_e = 0.2228 \text{ t/h} = 222.8 \text{ kg/h} , \quad \rho_e = 1000 \text{ Kg/m}^3$$

$$G_a = 0.0289 \text{ t/h} = 28.9 \text{ kg/h} , \quad \rho_a = 1710 \text{ Kg/m}^3$$

$$G_c = 0.0295 \text{ t/h} = 29.5 \text{ Kg/h} , \quad \rho_c = 950 \text{ Kg/m}^3$$

Ce qui donne :

$$\dot{V} = 0.274 \text{ m}^3/\text{h}$$

- Le volume utile du réacteur (V_u):

$$V_u = \dot{V} \cdot \tau$$

$$\tau (\text{temps de séjour}) = 11 \text{ mn} = 0.183 \text{ heure} \left\{ \begin{array}{l} \text{qui correspond au} \\ \text{condition optimaux} \\ T = 40^\circ\text{C}, C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 15\% \\ \text{et } R = 2 \end{array} \right.$$

Pour de raison de sécurité: $V'_u = 1.1 V_u$ (avec $V_u = 0.0497 \text{ m}^3$)

- Calcul du diamètre :

$$\text{On a: } 0.8 < \frac{H}{D} < 1.5 \quad (\text{On choisie } H = 1.5 D)$$

$$\text{D'où: } D = \left[\frac{4 \cdot V'_u}{1.5 \cdot \pi} \right]^{1/3}$$

$$D = 0.359 \text{ m}, \quad H = 0.539 \text{ m}$$

- Calcul du Volume de fond bombé:

$$\Delta V = 0.0809 D^3 = 0.0037 \text{ m}^3$$

- Calcul du volume au dessus du volume util

Il faut que ce volume (V_m) soit supérieure au volume du gaz (CO_2) dégagé.

- Calcul du volume de CO_2 dégagé

Le débit du CO_2 dégagé pour une heure est : $G_c = 0.01298 \text{ t/h}$
(Voir page N° 78)

$$G_c = 12.98 \text{ Kg/h}$$

$$\text{nombre de mole de } \text{CO}_2: n_c = \frac{G_c}{M_{\text{CO}_2}}$$

$$n_c = 295 \text{ moles/h}$$

Ona: Pression = Pression atmospherique = 10^5 Pa

$$T = 273 + 40 = 313^\circ\text{K}$$

$R = 8.314 \text{ J/mole}^\circ\text{K}$ (Constante du gaz parfait)

$$PV = n_cRT \implies V(\text{CO}_2) = \frac{n_cRT}{P}$$

$$V(\text{CO}_2) = 7.677 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_m(\text{CO}_2) = \tau \cdot V(\text{CO}_2) \quad (\text{avec } \tau = 0.183 \text{ h})$$

Nb: Ce volume est très grand par rapport au volume du réacteur pour le réduire il faut augmenter la pression appliquée sur le gaz (Utilisation d'une soupape)

Exemple: Si la pression est maintenue à 100 atm, le volume de CO_2 sera : $V_m(\text{CO}_2) = 0.014 \text{ m}^3$

- Calcul du volume total de réacteur :

$$V_T = V'_{\text{u}} + \Delta V + V(\text{CO}_2) = 0.0724 \text{ m}^3$$

- Calcul supplémentaire :

$$h = 0.167D = 0.0599 \text{ m}$$

$$r = 0.06D = 0.0215 \text{ m}$$

$$\omega = 0.1D = 0.0359 \text{ m}$$

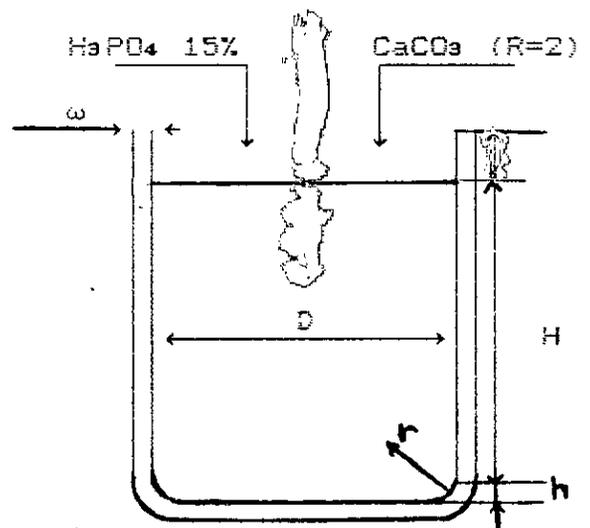
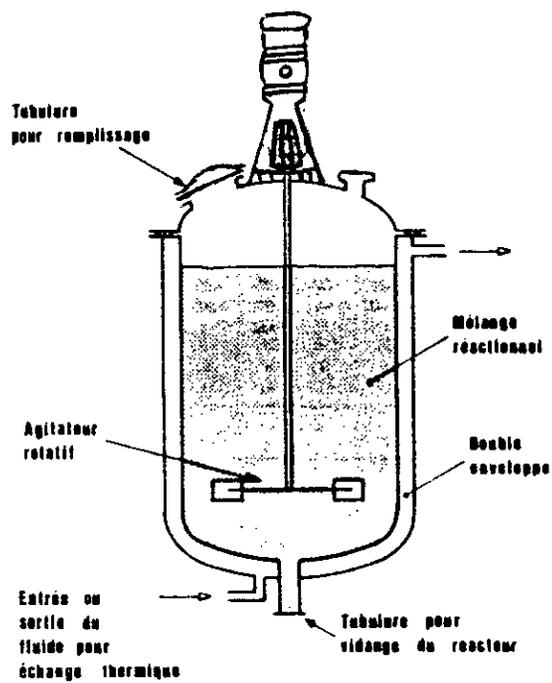


Schéma du réacteur proposé



— Réacteur discontinu avec double enveloppe.

Figure N° 18
Réacteur double enveloppe discontinu

CONCLUSION

Afin de pouvoir utiliser le phosphate brut, dans l'alimentation animal, il faut éliminer le fluor qu'il contient, pour cette raison au lieu d'utiliser le phosphate, on peut fabriquer le phosphate bicalcique à partir de l'acide phosphorique pur du voie thermique et la chaux ou la calcite. Mais si on utilise l'acide phosphorique du voie humide il faut un traitement de défluoration.

Le but de nôtre travail était de rechercher les meilleures conditions de fabrication du phosphate dicalcique à partir d'acide phosphorique et la calcite et étudier la possibilité d'utiliser ce produit comme additif à la nourriture des animaux domestiques, l'examen des résultats obtenus au cours des expériences réalisées nous amène à formuler les notes suivantes:

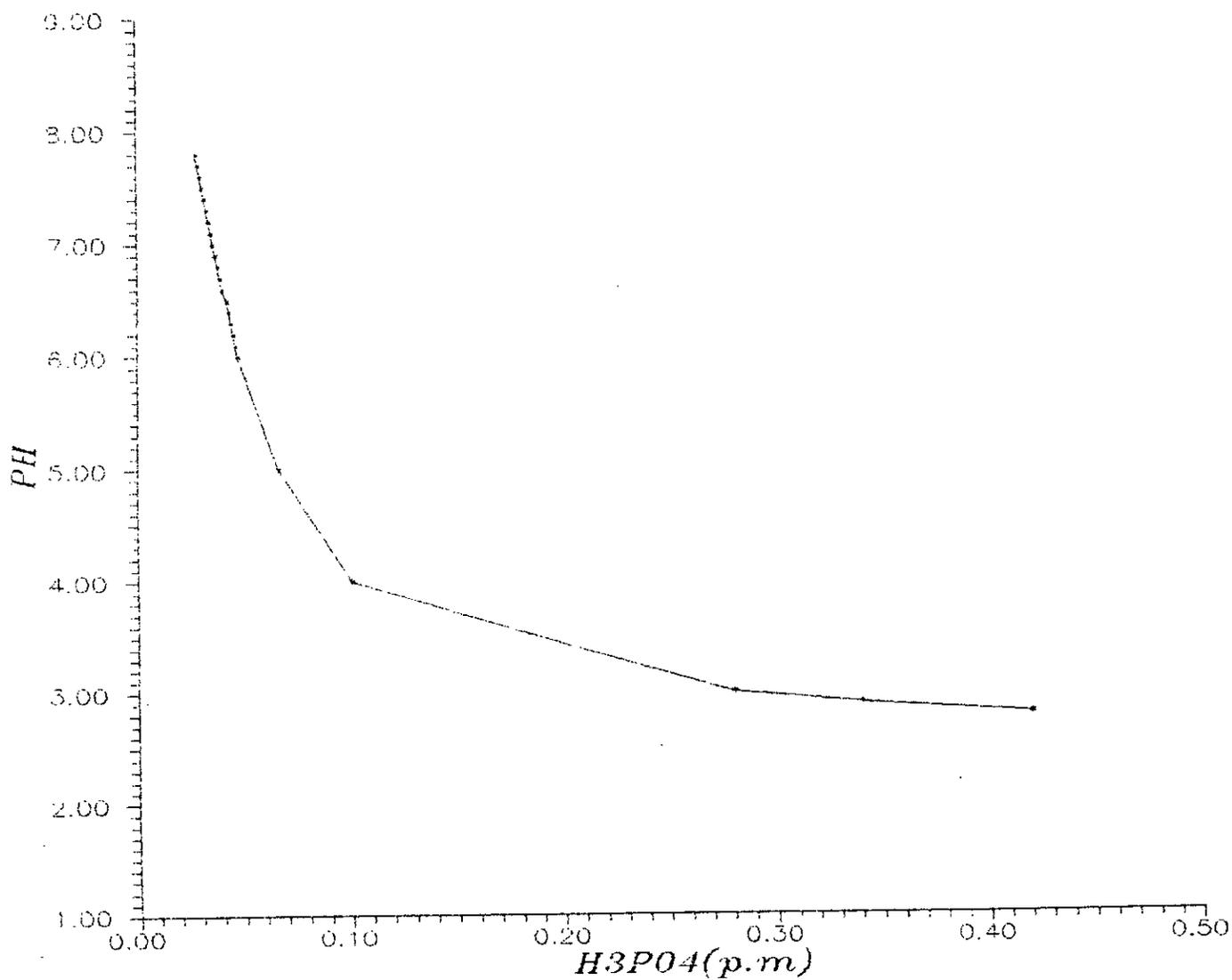
- La vitesse de la réaction croit si on augmente la température jusqu'à 40°C. Ainsi que la précipitation est rapide si on diminue la concentration de l'acide phosphorique jusqu'à 15% et il faut que le rapport de l'eau sur le solide (calcite) dans la suspension soit proche de 2/1.
- L'analyse de notre produit par l'infrarouge et rayon X nous a confirmé que le produit obtenu est le phosphate bicalcique.
- Pour connaître l'intérêt de nôtre produit dans l'alimentation des animaux on le traite avec l'acide chlorhydrique dont la concentration est de 0.4% à une température de 37°C (estimé d'être une image de l'estomac de l'animal), l'expérience nous a montré que la solubilité chlorhydrique trouvé est bonne et le pourcentage de P_2O_5 soluble dans l'acide (HCl) est égal à 51.24% , c'est à dir que nôtre produit est assimilable par les animaux.

En fin nous avons proposé un réacteur pour fabriquer 1 tonne/jour de phosphate dicalcique et il fonctionne en discontinu.

On souhaite que ce travail soit suivi par une autre étude sur l'influence de mélange de calcite et la chaux sur la cinétique de la réaction et sur le rendement de la réaction, et une étude de bilan thermique et une partie économique

A N N E X E S

Courbe d'étalonnage d'Acide phosphorique



1- PROPRIETES DU REACTEUR PROPOSE

a/ Corrosion:

On tenant compte de la corrosion, les matériaux utilisés sont les aciers alliés inoxydables (304) qui ont une bonne résistance aux acides phosphorique et la chaux (26)

La composition des aciers inoxydables (304) en pourcentage massique (26)

17 - 20 %	Cr
9 - 12 %	Ni
1 %	Si
2 %	Mn
0.03 %	S
0.045 %	P
1 %	Cu
0.08 %	C
Non indiqué	Fe
Non indiqué	Mo

b/ Types d'agitateur (26)

Les agitateurs lents sont à ancre, pale, plaque verticale ou hélice et couvrent des diamètres de réacteur de 0.5 à 1m, les vitesses en bout de bras sont au plus de l'ordre de 2m/s

Les agitateurs rapides sont à hélice ou à turbine avec des vitesses en bout de bras supérieures à 3m/s. L'hélice n'est utilisée que pour les liquides de viscosité inférieure à 20 ou 30 Po

2- FILTRATION

D'après l'expérience qui nous avons déjà réalisé, la filtration de la suspension du phosphate dicalcique était rapide (moins d'une demi-heure). Pour cette raison c'est pas nécessaire d'utiliser les filtres presses.

Le choix d'un filtre dépend essentiellement de la concentration en solides dans la charge à traiter et de la finesse de filtration que l'on désire obtenir. Il dépend également de la nature de l'opération à effectuer: continu ou

discontinu, la récupération du gâteau, son lavage et son séchage.

Dans notre cas on peut utiliser les filtres à cadres verticaux ou horizontaux à nettoyage manuel puisqu'on a choisi une opération discontinue pour notre reacteur.

3- SECHAGE

Le choix, le dimensionnement et le prix des sécheurs dépendent essentiellement des caractéristiques du produit à traiter.

Notre produit à secher est sous la forme d'une boue avec un taux d'humidité de 60%.

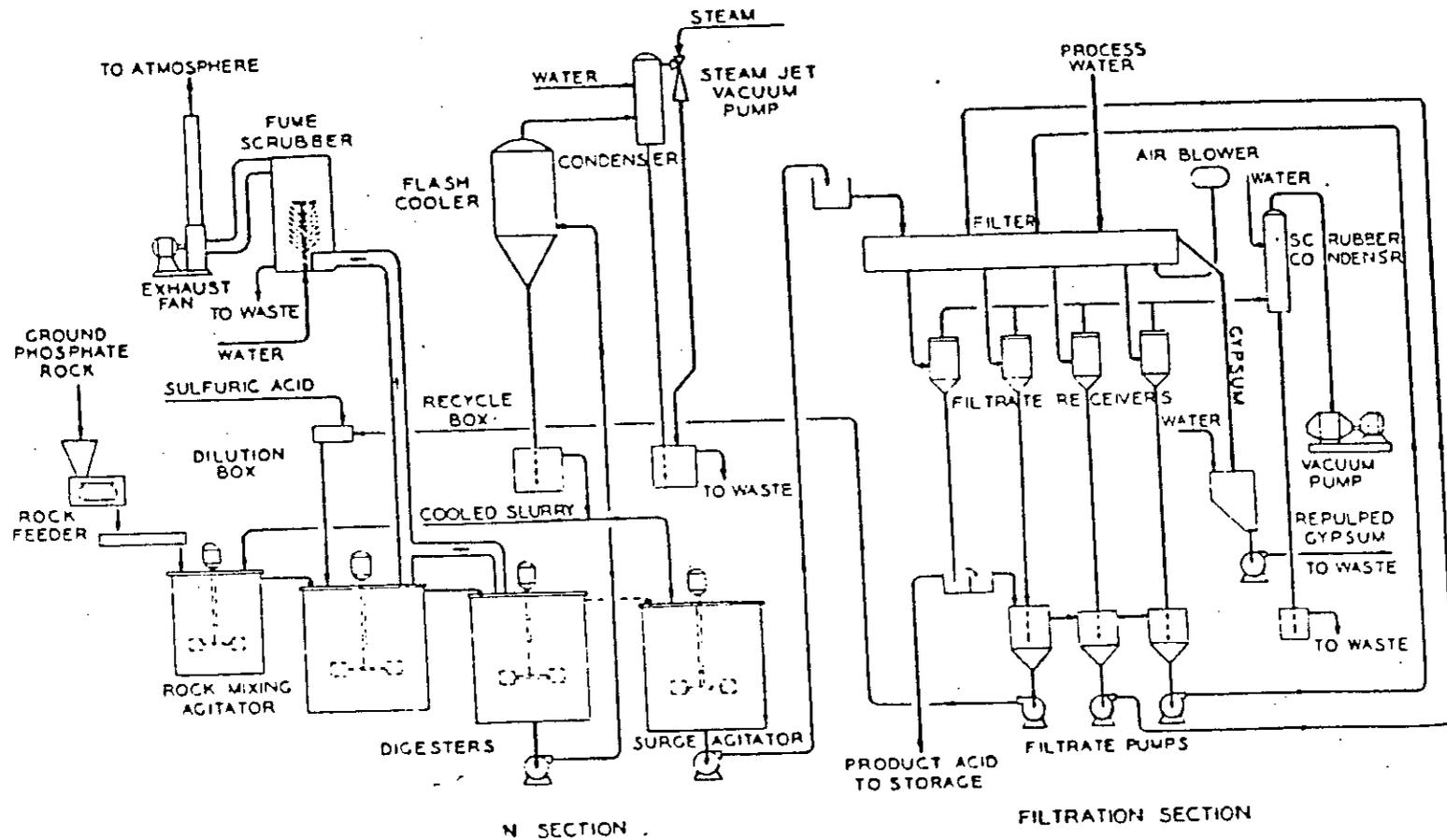
Dans notre cas on peut utiliser les types de séchage à convection (20)

- Séchage pneumatique (flash)
- Sécheur à tunnel et convoyeur

Exemple: (20)

Séchage pneumatique (flash dryer)

Pour une boue contenant 40% d'eau, une température d'entrée des gaz de 400°C et de sortie de 100°C, les dépenses énergétiques des sécheurs pour une capacité d'évaporation de 750 (Kg/h) sont: consommation thermique : 0.8×10^{-6} kcal/h
consommation électrique (Kw): 45 Kw

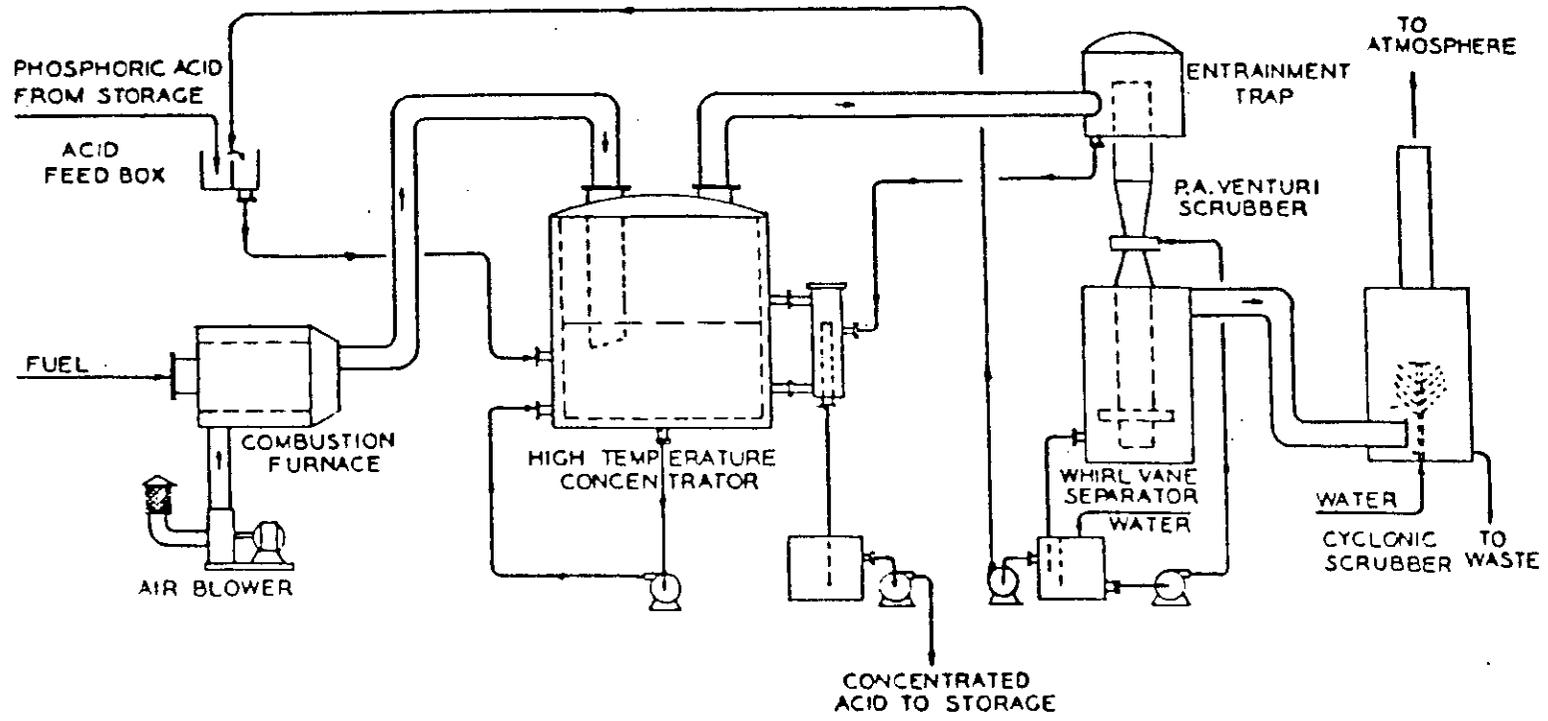


DIGESTION SECTION

FILTRATION SECTION

(Courtesy of Chemical Construction Corp.)

The Chemico phosphoric acid process.



(Courtesy of Chemical Construction Corp.)

The Chemico high-temperature phosphoric acid concentration process.

BIBLIOGRAPHIE

- ×
- [1] Meratillon « techniques de l'ingénieur, génie et procédés chimiques j-6050 1992
- [2] V. Sauchelli « chemistry and technology of fertilizers » Reinhold . Newyork 1963
- [3] Pascal « nouveau traité de chimie minérale » Masson . Paris 1958
- [4] Alexeev « analyse quantitative » Mir . Moscou 1980
- [5] « congrès international des composés phosphorés » Rabat . 1977
- [6] R. Dumand « le phosphore et les composés phosphorés » Masson . Paris 1980
- [7] R. gervy « les phosphates et l' agriculture » Dunod . Paris 1970
- [8] « institut mondial du phosphate » Paris 1977
- [9] M. Salmeune « contribution a l'étude de la defluoration » P. F. E , E. N. P. 1991
du phosphate de djebel - onk
- [10] D. Djebali « contribution à l' evaluation tecnico- économique du procédé de fabrication de détergent en poudre » magister , E. N. P. A 1995
- [11] L . Ladj « contribution à l'étude de la solubilité des phosphates algériens défluorés » P. F. E , E. N. P. A 1989
- [12] Mezghiche « contribution à l'étude des changements de forme de phosphate en fonction de la temperature » P. F. E , E. N. P. A 1991
- [13] A . Bakhti « contribution à l'étude de la détermination des conditions de la production des superphosphate triple » P. F. E , E. N. P. A 1987
- [14] « brevet d'invention » Paris 1965
- [15] Winnaker « traité de chimie appliquées: technologie minerale » Erolles 1964
- [16] A. Taïbi « chimie minérale » O.P.U Alger 1987