

19/89

وزارة التعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

1ER

## ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### S U J E T

Etude de l'influence de certains paramètres  
sur la préparation de l'acide phosphorique

Proposé par :

M<sup>r</sup> A. BENDJAMA

Etudié par :

M<sup>r</sup> S. ZEHAR

Dirigé par :

M<sup>r</sup> A. BENDJAMA

PROMOTION : JUIN 1989



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE  
ECOLE NATINALE POLYTECHNIQUE

وزارة التعليم العالي  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE  
PROMOTEUR : A. BENDJAMA  
ELEVE INGENIEUR: S. ZEHAR

دا ئرة : المندسة الكميائية  
العوجه : ع بن جامد  
التلميذ المهندس : س زهار

الموضوع : دراسة تأثير بعض العوامل على تحضير حمض الفوسفور  
المخلص : ان هذا العمل يتضمن تحضير حمض الفوسفور بواسطة حمض  
الكبريت و بالطريقة الثنائية الماء على مستوى المختبر , لقد قمنا كذلك  
بدراسة تطور الانتاجية تبعاً لبعض العوامل هما الحرارة , زمن التلامس  
وتركيز حمض الكبريت . وفي الختام قمنا بتقديم طريقة انتاج حمض  
الفوسفور بطريقة رون بولاند .

SUJET: Etude de l'influence de certains parametres sur la  
preparation de l'acide phosphorique.

RESUME: Notre travail consiste a la preparation de l'acide  
phosphorique par voie humide , par le procédé dihydrate , a  
partir de l'acide sulfurique , a l'échelle laboratoire en  
discontinue ainsi que l'étude de l'évolution du rendement  
du systeme reactionnel en fonction de la  
Temperature, du Temps de contact , et de la Concentration de  
l'acide sulfurique utilise.  
Enfin nous avons presenter une installation industrielle  
de production d'acide phosphorique par le procédé RHONE  
POULENC

SUBJECT: Study of the influence of any parameters on phosphoric  
acid preparation

ABSTRACT: Our work consists to preparation of phosphoric acid by  
wet voice using dihydrat process from sulfuric acid and  
working in discontinue at laboratory scale, and study the  
variation of yield product with Temperature , acid  
concentration, reaction time .  
At the end we have presented an industial installation  
of production the phosphoric acid by RHONE POULENC  
process

MEMBRES DU JURY

Présidente :

Mme F. Mohellebi

Chargé de cours

Examineurs :

Mme F. Yagoub

Maitre assistante

Mme F. Abbas Turki

Maitre assistante

Mr A. Bendjama

Chargé de cours

### Remerciements et Dedicaces

Je tiens à exprimer mes sinceres remerciements a monsieur A.Bendjama qui ma dirigé au cours de l'élaboration de ce projet  
Je tiens aussi à exprimer mes remerciements a Madame F.Mohellebi pour avoir accepte d'assurer la presidence du jury, ainsi que Madame F.Yagoub et Madame F.Abbas Turki d'avoir accéptes de juger mon travail.

Je dédie ce travail de bonne foi et de bonne volonté:

- \* A mes chers parents
- \* A ma famille
- \* A mes amis

Salim

PARTIE THEORIQUE

I-Introduction	1
II-Les phosphates	3
1-La fluorapatite	3
2-Characteristiques generales des phosphates	3
a-Mineralogique	
b-Petrographique	
3-Les gisements de phosphate de chaux	5
a-Gisements non sedimentaires	
b-Gisements sedimentaires	
c-gisements d'afrique du nord	
4-Les reserves mondiales	8
III-Generalites sur l'acide phosphorique	9
1-Divers types d'acides phosphoriques	10
a-Acide orthophosphorique	
b-Acides phosphoriques condensés	
2-Emplois des acides phosphoriques	16
3-Resistance des materiaux aux acides phosphoriques	16
IV-Techniques de production de l'acide phosphorique	17
1-Fabrication de l'acide par voie seche	17
2-Fabrication de l'acide par voie humide	19
3-Comparaison des deux techniques	19
V-Types de procédés	20
VI-Perfectionnement apporte à la fabrication d'acide phosphorique	23

VII-Utilisation des sous produits	24
1-Le gypse	24
2-le fluor	25
3-La boue	26
VIII-Securite et mise en garde	26

## PARTIE EXPERIMENTALE

I-Matieres premiere	28
1-Le phosphate	28
a-Origine du phosphate utilisé	
b-Traitement mecanique du phosphate utilisé	
c-Propriétés physiques du minerai utilisé	
2-L'acide sulfurique	30
II-L'attaque du phosphate	31
1-Principaux reactions réalisées dans la cuve d'attaque	31
2-Bilan de matiere	
III-La filtration	41
IV-Analyse chimique volumetrique	42
V-La technique d'experimentation	44

VI-Resultats et interpretations

1-Mode operatoire

45

2-Interpretations des resultats

46

a-Variation de la temperature

b-Variaton du temps de contact

c-Variation de la concentration de l'acide sulfurique

VII-Conclusion

50

ANNEXE

- TABLE DES TABLEAUX -

Tableau 1 : Composition ponderale d'un phosphate d'Afrique du nord.

Tableau 2 : Reserves de phosphate brut.

Tableau 3 : Proprietes physiques d'une solution d'acide phosphorique.

Tableau 4 : Viscosité d'une solution d'acide phosphorique.

Tableau 5 : Pressions de vapeur.

*PARTIE*  
*THEORIQUE*

## I-Introduction

Au cours de ces dernières années l'acide phosphorique a été la source d'environ 90% de l'accroissement de production d'engrais phosphates et l'on estime que cette tendance continuera dans l'avenir prévisible.

Il y a deux catégories de procédés pour la fabrication de l'acide phosphorique.

Les procédés au four et

Les procédés par voie humide

Les premiers comprennent le procédé au four électrique et le procédé au haut fourneau, mais ce dernier n'est plus employé dans l'industrie depuis 1938 tandis que le four électrique est très utilisé pour fabriquer du phosphore élément dont la plus grande partie est transformée en acide phosphorique pour des usages autres que la fabrication d'engrais.

La fabrication de l'acide phosphorique par voie humide, à partir de l'acide sulfurique et des phosphates de calcium est le procédé le plus ancien mais encore le plus économique pour obtenir l'acide de fabrication des engrais.

Les procédés conventionnels par voie humide donnent du gypse et une solution d'acide phosphorique diluée environ 30% de  $P_2O_5$  qu'il faut concentrer.

L'acide phosphorique est devenu l'intermédiaire obligatoire entre le minerai phosphaté et les grandes productions d'engrais, et un produit de grand commerce international.

Les pays producteurs de phosphate minéral n'acceptent plus de vendre un minerai, mais désirent de plus en plus le transformer en matière valorisable. L'acide phosphorique tend ainsi à devenir l'intermédiaire qui sera livré aux producteurs d'engrais à travers le monde.

L'Algerie qui exportait une bonne partie de ces phosphates dans la periode allant de 1970 à 1979 a decidé en 1980 l'arret total de ces exportations pour se tourner vers le developpement de l'industrie de l'acide phosphorique, il a ete prevu d'effectuer les exportations uniquement sous forme d'acide mais les besoins croissant en engrais au niveaux national ne l'on pas permis.

Durant ce travail on utilise le procedé par voie humide afin de determiner les differents parametres ,qui influent sur la production de l'acide phosphorique l'etude vas etre concentrer sur l'influence de la:

Temperature du processus,

Concentration de l'acide sulfurique,

Du temp de contact,

sur le rendement de la reaction qui donne de l'acide phosphorique.

## **II-Les phosphates**

Ce sont seulement les phosphates de calcium qui servent de matière première compte tenu de leur abondance

### **1-La fluorapatite:**

(fluorure triphosphate de calcium)  $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; ce minéral est le constituant des principaux phosphates naturels, c'est un minéral très insoluble dans l'eau.

La fluorapatite est lentement attaquée par les acides faibles mais facilement par les acides forts l'attaque par ceux-ci rend le produit soluble dans l'eau et le citrate (sel de l'acide citrique).

### **2-Characteristiques generales des phosphates naturels:**

Le phosphore est très répandu dans les eaux et dans l'écorce terrestre sous différentes formes;

#### **a-Mineralogique:**

Le phosphore des roches existe sous la forme de phosphate de calcium cristallisé correspondant à plusieurs espèces de minéraux appartenant à la famille des apatites ces corps sont constitués par du phosphate tricalcique associé au

Fluore	$\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Chlorure	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Carbonate	$\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Hydroxyde	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

On trouve encore de l'apatite bromée et de l'apatite iodée.

Aujourd'hui, il est établi, et c'est un fait très important à l'égard de l'utilisation des phosphates, que tout le phosphate de chaux que l'on trouve dans les gisements, même sédimentaires, est cristallisé, c'est à dire que les atomes constitutifs sont disposés en réseau. La preuve de cet état cristallin est fournie par les diagrammes de diffraction des rayons X qui s'obtiennent aisément par la méthode de Debye et Scherrer à partir d'un échantillon broyé.

La distinction entre les différents phosphates, au point de vue grandeur des cristaux, peut être faite par un examen optique.

À cet égard, on peut considérer les trois catégories suivantes :

Les phosphates macro cristallins (cristaux visibles à l'œil nu aidé éventuellement d'une loupe) appelés usuellement apatites qui proviennent le plus souvent de roches éruptives.

Les phosphates micro cristallins (cristaux visibles au microscope optique, compris entre une vingtaine de microns et une centaine de microns) qui se rencontrent dans certains gisements sédimentaires.

Les phosphates crypto cristallins (cristallisation inaccessible à tous moyens optiques) qui sont très abondants dans les gisements sédimentaires.

Entre ces trois catégories existent des différences très importantes en pratique, résultant de propriétés physiques et chimiques, notamment en ce qui concerne l'attaque par les acides.

#### **b-Petrographique:**

Les phosphates de chaux se rencontrent sous la forme de grains plus ou moins fins, constitués de débris osseux fossilisés (vertèbres, cartilages, dents, etc.).

Ces especes peuvent etre associees a d'autres elements pour constituer des roches dures.

### **3-Les gisements de phosphates de chaux:**

Les depots naturels disperses dans le monde peuvent etre classes d'après leur nature et leur age geologique, en:

#### **a-Gisements non sedimentaires:**

Ce sont les moins nombreux et ce sont ceux dont la production est la moins importante.

Ils sont constitues principalement par de l'apatite en filons ou dispersée dans des roches cristallines ou encore provenant du metamorphisme de sediments. Le gisement le plus important dans cette categorie est celui de Kola (Russie).

#### **b-Gisements sedimentaires:**

les gisements d'origine sedimentaire constituent les sources les plus importantes de phosphates (90%). Il datent des eres primaires, secondaire, tertiaire, et quaternaire et sont le plus souvent de formation marine.

La genese des depots de phosphates serait la transformation des apatites des roches ignees en affleurements a la surface de la terre par plusieurs processus.

Aux premieres epoques geologiques, le phosphate de l'apatite des roches ignees aurait ete dissous par l'eau contenant du gaz carbonique ou par les acides humiques du sol. La matieres ainsi extraite, transportee dans les mers ou retenu dans le sol, aurait ete absorbee par les plantes terrestres et marines et par les animaux. C'est ainsi que, a ces ages extrainement lointains, la temperature elevee, le gaz carbonique en quantites

importantes et le développement exuberant de la végétation, lié d'ailleurs aux deux premiers facteurs, favorisèrent la transformation de l'apatite en produits phosphorés minéraux et organiques.

Le phosphate de l'eau de mer se trouve ainsi concentré dans les organes des animaux marins. Les excréments et les restes de ces animaux formerent ensuite des dépôts qui s'enrichirent en phosphate de calcium par l'élimination de carbonate de calcium au cours des siècles ; lorsque ces sédiments marins notamment, émergèrent à la surface, à la suite de la disparition de certaines mers, l'attaque par les agents atmosphériques provoqua l'élimination du carbonate avec comme résultat, la formation de dépôt de phosphate de calcium de pureté variable.

#### **c-Gisement d'Afrique du Nord:**

Ils sont d'exploitation assez récente puisque le premier celui de Gafsa (Tunisie) découvert en 1885 produit depuis 1899. Celui du Kouif (Algérie) depuis 1894 tandis que celui de Khouribga (Maroc) n'est en service seulement que depuis 1921. Les dépôts de phosphates d'Afrique du Nord (Algérie, Tunisie, Maroc, Égypte) et de la Méditerranée orientale sont de l'éocène (ère tertiaire). Les phosphates d'Algérie, de Tunisie et du Maroc constituent des réserves énormes (plusieurs dizaines de milliards de tonnes) dont la teneur en phosphate tricalcique varie de 58% à 75%. Les dépôts du Maroc sont les plus intéressants car les plus riches ils sont situés à l'est d'une ligne Marrakech-Casablanca dont la centre est Oued Zem.

Les gisements d'Afrique du Nord sont constitués de couches inclinées de quelques mètres d'épaisseur situées entre des lits de calcaire. L'érosion a mis à découvert des sections droites que l'on exploite, en carrière par galeries. Le phosphate tout venant est très humide (8% à 10% d'eau) et il doit être séché dans des fours rotatifs ou au soleil (teneur finale 3% à 3,5%).

COMPOSITION PONDERALE D'UN PHOSPHATE D'AFRIQUE DU NORD [4]

Tableau (1)

Humidité	1,25 %
Eau combinée matières organiques	2,65 %
Anhydride phosphorique	34,13 %
Anhydride sulfurique	1,59 %
Anhydride carbonique	3,36 %
Matière siliceuse	1,75 %
Oxyde de fer	0,50 %
Alumine	0,33 %
Chaux	52,32 %
Magnésie	0,26 %
Soude	0,77 %
Potasse	0,07 %
Chlore	0,01 %
Fluor	3,56 %

Oxygène correspondant au chlore et au fluor est de 1,50  
 Pertes sont évaluées à 0,20  
 Phosphate de chaux à l'état naturel 73,61%

#### **4-Les reserves mondiales:**

L'estimation des reserves de mineral renfermées dans les grands gisements de phosphate a été faite à plusieurs reprises dans le passé. Mais ces travaux sont dus à des auteurs differents de sorte que les chiffres auxquels ceux ci ont abouti ne sont pas comparables.

La difficulté principale reside dans la distinction à faire entre les tonnages qu'il faut prendre en compte et ceux qu'il faut négliger parce qu'ils correspondent à des minerais d'une quantité non exploitable. Or un gisement inexploitable à une certaine époque peut le devenir parfaitement à une autre. Il conviendrait donc de donner une definition precise des reserves que l'on retient et de l'appliquer dans des conditions equivalentes à tous les gisements mondiaux.

Il convient de n'attribuer aux chiffres suivants qu'une valeur indicative mais on peut affirmer en toute certitude que l'on connait des reserves énormes de phosphate de chaux mineral susceptibles d'etre exploitées en fonction des besoins mondiaux.

## RESERVES DE PHOSPHATE BRUT EXPRIMEES EN 1000 TONNES [9]

Tableau (2)

USA	13.303.514
ALGERIE	1.016.500
MAROC	1.000.000
TUNISIE	1.500.000
BRESIL	572.000
MEXIQUE	214.500
ILES NAURU ET OCEANIQUES	140.000
EGYPTE	179.000
POLOGNE	370.000
RUSSIE	7.568.000

**III-Generalites sur l'acide phosphorique:**

Les acides phosphoriques peuvent etre consideres comme des derives d'hydratation progressive du pentoxyde de phosphore,  $P_2O_5$ . Ainsi, par fixation de une, deux et trois moles d'eau, on obtient theoriquement les acides metaphosphorique,  $(HPO_3)_n$ , pyrophosphorique,  $H_4P_2O_7$ , et orthophosphorique,  $H_3PO_4$ .

En realite, on considere surtout, comme produits definis: l'acide orthophosphorique ainsi que ses produits de deshydratation plus ou moins avancee, tels que l'acide pyrophosphorique (ou diphosphorique) et les acides metaphosphorique  $(HPO_3)_n$ , d'un degre de polymerisation superieur a deux comme les acides tri et tetra metaphosphorique,  $(HPO_3)_3$  et  $(HPO_3)_4$ .

Les acides superphosphoriques qui sont des acides phosphoriques concentrés (70% à 80%  $P_2O_5$ ), sont constitués par des mélanges de ces trois acides et d'acides polyphosphoriques supérieurs (fig 1). Ces produits sont préparés industriellement par deux procédés.

Le premier, l'hydratation contrôlée du pentoxyde de phosphore obtenu par combustion du phosphore blanc ; fournit des acides phosphoriques de titres divers.

Le second est la double décomposition du phosphate tricalcique et de l'acide sulfurique procédé par voie humide qui donne, par la méthode conventionnelle, un acide à 30%  $P_2O_5$  acide orthophosphorique en majorité.

### **1-Divers types d'acides phosphoriques:**

#### **a-Acide orthophosphorique, $H_3PO_4$ :**

L'acide orthophosphorique existe en cristaux monocliniques ou orthorhombiques,  $T_F=42.4^\circ C$ , ayant exactement la composition  $H_3PO_4$ , au dessus de  $24^\circ C$ .

Au dessous de cette température apparaissent deux hydrates:

$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (hydrate de Joly),  $T_F=29.3^\circ C$  et  $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{10} H_2O$  (hydrate de Smith), ce dernier n'étant stable qu'entre  $24.1^\circ C$  et  $25.8^\circ C$ .

L'hémihydrate se déshydrate à  $213^\circ C$ .

L'acide phosphorique est soluble dans l'eau en toutes proportions avec formation de liquides plus ou moins visqueux.

Il donne un azeotrope avec l'eau au point d'ébullition maximale azeotrope négatif, contenant 91.2% à 92.1% de  $P_2O_5$  et bouillant à  $870^\circ C$ .

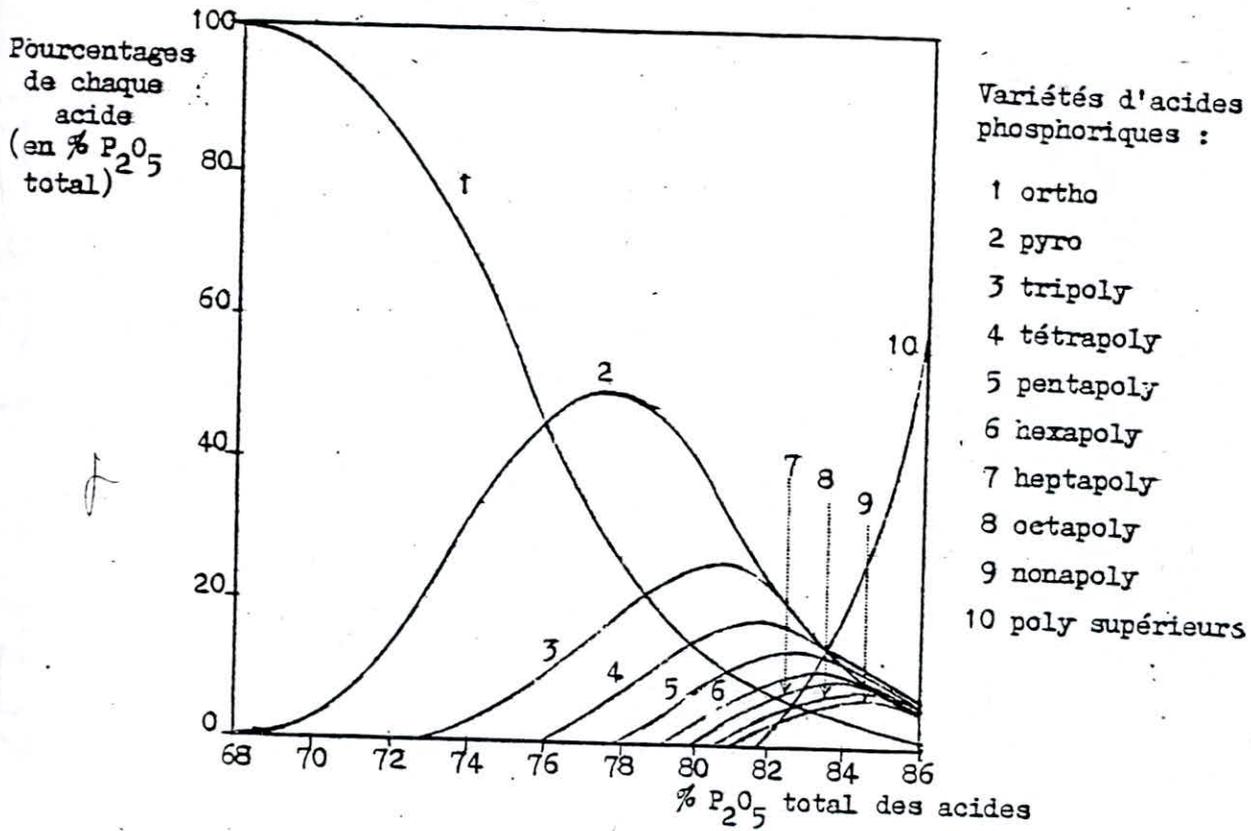


Fig.1

Diagramme d'équilibre des variétés d'acides phosphoriques du système  $P_2O_5, H_2O$  pour des concentrations élevées en  $P_2O_5$

C'est un triacide dont les trois fonctions sont de force inegale. La premiere acidité est moyennement forte

$$K = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ à } 25^{\circ}\text{C} [4]$$

$$PK = 2.12$$

La deuxieme est assez faible analogue a celle de l'acide borique

$$K = 6.2 \cdot 10^{-7} \text{ à } 25^{\circ}\text{C} [4]$$

$$PK = 7.21$$

La troisieme est tres faible analogue a celle des phenols

$$K = 4.8 \cdot 10^{-13} [4]$$

$$PK = 12.32$$

Les sels mineraux sont les dihydrogeno orthophosphates primaires,  $M^{\pm} H_2 PO_4$ , hydrogeno orthophosphates secondaire,  $M^{\pm} HPO_4$ , orthophosphates neutres ou tertiaires,  $M_3 PO_4$ , dont les plus importants sont les phosphates de sodium, potassium, ammonium, et calcium.

Les esters organiques tertiaires de l'acide phosphorique, de formule generale,  $PO(OR)_3$ , avec R=alkyle ou aryle, trouvent aussi des emplois.

Parmis les proprietes physiques on a: Le point d'ebullition, la densite, la capacite calorifique, index de refraction, d'une solution d'acide phosphorique a differante concentration sont données par le tableau (3). La viscosite ainsi que la pression de vapeur sont données en fonction des temperatures dans les tableaux (4) et (5) respectivement.

PROPRIETES PHYSIQUE D'UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE [10]

TABLEAU (3)

CONCENTRATION		DENSITE	B P	$\eta$	CHALEUR Sp
%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(g/ml)	(°C)		(cal/g)
0	0	0,9971	100,0	1,33320	-----
5	3,62	1,0241	100,1	1,33775	0,973
10	7,24	1,0523	100,2	1,34203	0,939
20	14,49	1,1129	100,8	1,35032	0,871
30	21,73	1,1794	101,8	1,35846	0,798
50	36,22	1,3334	108,0	-----	0,654
75	54,32	1,5725	135,0	-----	0,542
85	61,57	1,6850	158,0	-----	0,493
100	72,43	1,8741	261,0	-----	-----
115	83,29	2,0440	-----	-----	-----

VISCOSITE D'UNE SOLUTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE [10]  
(CENTIPOISE)

TABLEAU (4)

Concentration % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temperature (°C)							
	20	30	40	60	80	100	140	180
0	1,0	0,80	0,66	0,47	0,36	0,28	0,19	0,14
5	1,1	0,91	0,75	0,55	0,42	0,33	0,22	0,15
10	1,3	1,0	0,87	0,63	0,48	0,38	0,26	0,18
20	1,8	1,4	1,20	0,86	0,65	0,52	0,34	0,24
30	2,6	2,0	1,60	1,20	0,91	0,72	0,49	0,37
50	5,7	4,40	3,40	2,4	1,80	1,40	1,00	0,82
75	24	16	12	7,40	5,10	3,80	2,40	1,8
85	47	32	23	13,0	8,4	5,80	3,50	2,4
100	263	151	99	46,0	26,0	17,0	8,10	4,7
115	2300	1100	570	195	93,0	55,0	21,0	9,8

PRESSION DE VAPEUR [10]

TABLEAU (5)

CONSCENTRATION H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PRESSION DE VAPEUR (mm hg)				
	25	40	60	80	100
0,0	23,76	55,32	149,4	355,1	760,0
5,00	23,47	54,60	148	349	745
10,00	23,16	54,00	145	345	736
20,00	22,40	52,20	141	335	713
30,00	21,27	49,60	135	320	683
50,00	16,68	39,40	108	262	567
65,00	10,66	25,40	71,5	176	388
85,00	2,24	5,70	15,50	46,50	108
101,10	0,022	0,029	0,266	0,883	2,58
109,90	5,1	2,7	2	1,1	5,4

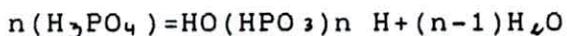
**b-Acides phosphoriques condensés:**

Les acides phosphoriques condensés derivent de l'acide orthophosphorique par elemination de l'eau , on distingue l'acide pyrophosphorique(diphosphorique),et les acides metaphosphoriques(sont des produits cycliques de polymerisation de l'acide metaphosphorique)et leurs produits de polycondensation.Les acides polyphosphoriques sont les principaux constituants des acides superphosphoriques.

### \*-Acides polyphosphoriques:

on distingue sous le nom d'acides polyphosphoriques des acides derives de l'acide orthophosphorique par elimination de plusieurs molecules d'eau, tout comme les acides metaphosphoriques, mais qui ne sont pas cycliques, ce sont donc des acides phosphoriques a chaine ouverte plus ou moins ramifiée.

Ces produits sont des masses visqueuses, tres acides, donnant des sels. La formulation de ces acides par deshydratation de l'acide orthophosphorique se presente par l'equation:



### \*-Acides superphosphoriques:

Cette expression ainsi que celle d'acides phosphoriques concentrees, ou d'acides polyphosphoriques, ou d'anhydride phosphorique liquide, designent des acides phosphoriques commerciaux tres concentres, a plus de 65% à 83% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les acides superphosphoriques sont constitues par des melanges plus ou moins concentres en acides ortho, pyro, meta et polyphosphoriques.

Les acides superphosphoriques se caracterisent par leur couleur transparente (acide par voie thermique) ou foncée (due aux impuretes de l'acide de voie humide), par leur viscosite variable avec l'origine thermique ou humide de l'acide phosphorique, par leur masse volumique elle croit proportionnellement a la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , par l'hydrolyse (en acide orthophosphorique) et par la quantite de chaleur degagée lors de la dilution dans l'eau.

## **2-Emplois des acides phosphoriques:**

Les acides phosphoriques et, en particulier, les acides superphosphoriques ont des emplois nombreux.

Ils sont utilisés pour la fabrication des divers phosphates de sodium, d'ammonium et de calcium.

Ils servent notamment à fabriquer des engrais riches en phosphore, (super, double ou triple) par attaque des phosphates naturels.

L'industrie organique et les industries du pétrole utilisent des catalyseurs constitués par des acides phosphoriques sur le support solide dans les procédés d'alkylation, reformage et de condensation.

La fabrication des gélatines et des levures emploie de l'acide phosphorique qui apporte le phosphore nécessaire au développement des microorganismes.

La teinture et le blanchiment des fibres textiles emploient l'acide phosphorique comme produit auxiliaire. Les autres applications importantes concernent surtout les traitements des surfaces métalliques.

## **3-Resistance des matériaux aux acides phosphoriques**

Les acides phosphoriques, comme tous les acides, attaquent les métaux, les problèmes de corrosion sont ici toutefois plus complexes en raison des impuretés qu'ils contiennent les acides phosphoriques provenant du procédé par voie humide: composés fluorés ( $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ), sels métalliques. L'acier ordinaire est attaqué par les acides dilués. Toutefois il a été utilisé pour le transport des acides superphosphoriques, ceux-ci moins corrosifs que l'acide orthophosphorique.

Les ferrosiliciums peuvent être utilisés avec les acides purs (sans composés fluorés). La fonte à 35% Cr, 15% Si et 25% C résiste à l'ébullition des solutions à 60%  $H_3PO_4$ .

Certains aciers inoxydables résistent à la corrosion lorsque la température ne dépasse pas 100°C.

Les aciers austénitiques 18% Cr, 8% Ni résistent à la plupart des acides de diverses concentrations jusqu'au point d'ébullition cependant, on note une légère attaque par l'acide à 40% bouillant et par les acides chauds de 60% à 90% ; ils sont attaqués par l'acide à 80% à 110%.

Le cuivre et ses alliages sont corrodés mais assez faiblement jusqu'à 100°C.

Le plomb résiste assez bien à toutes les concentrations jusqu'à 50°C; les acides fluorhydrique, fluorosilicique favorisent l'attaque par contre l'acide sulfurique la ralentit.

Le tantale est inerte vis à vis de l'acide pur à toutes les concentrations, jusqu'à 175°C, mais il est attaqué par le fluorure.

Les alliages du nickel, peuvent être employés avec les acides purs mais ils sont à éviter avec les acides des procédés humides, les sels de fer favorisent l'attaque oxydante.

Le verre est à proscrire lorsque l'acide renferme des fluorures.

Le quartz est attaqué par l'acide phosphorique, à chaud.

Le polychlorure de vinyle ainsi que les résines formophénoliques résistent aux acides concentrés à des températures assez basses.

Le caoutchouc naturel n'est pas attaqué par l'acide orthophosphorique mais il l'est par les acides polyphosphoriques.

Les caoutchoucs synthétiques résistent jusqu'à 70°C. Il en est de même du polyéthylène et du polypropylène.

Le bois resiste aux solutions diluées 15% à des températures moyennes.

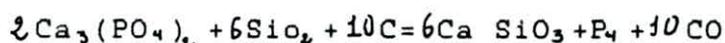
Le carbone sous forme de graphite resiste aux acides de toutes concentrations et à toutes les températures. C'est un produit de choix mais qui a l'inconvénient d'être onéreux.

#### **IV-Techniques de production de l'acide phosphorique:**

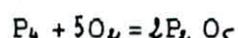
##### **1-La fabrication d'acide phosphorique par voie sèche:**

Le procédé d'obtention de l'acide phosphorique par voie thermique comprend trois stades.

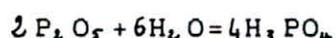
Reduction du minerai au four électrique pour l'obtention du phosphore élémentaire à une température de l'ordre de 2000°C. Le lit de fusion comprenant un mélange de phosphate, de coke et de silice. Le mélange est introduit dans le four électrique chauffé au environ de 2000°C dans lequel s'effectue la réaction suivante:



Oxydation du phosphore en anhydride phosphorique



Hydratation de l'anhydride en acide phosphorique

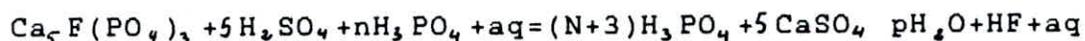


Le rendement global de la transformation du minerai en acide phosphorique est près de 90%.

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 la synthèse des produits pharmaceutique.

## **2-La fabrication d'acide phosphorique par voie humide:**

La principale réaction peut être représentée par l'équation suivante, le phosphate naturel étant supposé être de la fluorapatite pure:



ou  $p=0; 1/2$ ; ou 2

suivant que le sulfate de calcium cristallise sous une forme plus ou moins hydratée.

Cette réaction est le résultat net de deux stades. Au cours du premier, l'acide phosphorique réagit sur l'apatite pour former du phosphate monocalcique qui, au cours du second stade, réagit avec l'acide sulfurique pour donner de l'acide phosphorique et du sulfate de calcium.

Ces deux stades n'exigent pas nécessairement deux réacteurs, ils se produisent en général simultanément dans un réacteur unique.

## **3-Comparaison des deux techniques:**

La voie thermique permet de donner un acide très pur et concentré mais les débouchés de son acide sont très limités (alimentation humaine et animale, pharmacie). L'acide de voie thermique n'est produit actuellement qu'en faibles quantités, dans de rares points du monde et ce en raison de la consommation en énergie électrique très élevée qu'exige sa production (6090 à 7826 KW.h/tonne de  $\text{P}_2\text{O}_5$  produite).

La voie humide donne un acide impur et relativement peu concentré (54%  $\text{P}_2\text{O}_5$  maximum), mais le développement des techniques de purification a été tel que l'acide produit par cette technique a pu progressivement remplacer l'acide de voie thermique dans des domaines où ce dernier détenait l'exclusivité (alimentation humaine et animale par exemple).

L'acide de voie humide est d'un marché très large (engrais, détergents, alimentation...) et sa production représente la quasi totalité d'acide produit à travers le monde . La voie humide est utilisée par tous les pays producteurs d'acide (plus de 54 pays).

#### **V-Types de procédés:**

On peut classer les procédés commerciaux par voie humide suivant la forme cristalline du sulfate de calcium formé:

Anhydride:  $\text{CaSO}_4$

Hemihydrate:  $\text{CaSO}_4 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Dihydrate :  $\text{CaSO}_4 2\text{H}_2\text{O}$

La nature de l'hydrate dépend surtout de la température et de la concentration de l'acide .

Le procédé à l'anhydrite n'est pas actuellement utilisé dans l'industrie, la principale raison étant que la température nécessaire est si élevée qu'elle pose de graves problèmes de corrosion.

Les procédés actuellement utilisés de façon commerciale sont les suivants:

Dihydrate	1 stade de separation
Hemihydrate	1 stade de separation
Hemihydrate dihydrate	1 stade de separation
Hemihydrate dihydrate	2 stades de separation
Dihydrate hemihydrate	2 stades de separation

Les procédés au dihydrate a stade unique sont aujourd'hui de beaucoup les plus employés.

Cependant on s'intéresse maintenant davantage aux procédés à deux stades avec cristallisation de l'hémihydrate puis recristallisation du dihydrate (ou vice versa), avec ou sans séparation intermédiaire par filtration.

La raison de la popularité dans le monde entier des procédés au dihydrate à un seul stade est qu'ils sont relativement simples et peuvent s'adapter à des phosphates naturels de nature et de teneur très variées.

Les procédés à l'hémihydrate ont l'avantage de fournir l'acide phosphorique à concentration relativement élevée; si elle est suffisante pour l'emploi désiré, on peut supprimer le stade de concentration, ce qui réduit le coût en capital et les coûts d'exploitation. Comme les usines de fabricants de l'acide phosphorique sont souvent adjacentes à une usine d'acide sulfurique qui fournit de la vapeur excédentaire pour la concentration de l'acide phosphorique, supprimer la concentration peut être avantageux ou non suivant qu'il est ou non possible d'utiliser la vapeur de façon rentable à d'autres fins. Les procédés à l'hémihydrate ont aussi l'avantage de fournir un acide exempt de boue et contenant en moindres quantités les impuretés (en particulier aluminium) provenant du phosphate naturel. Leur principal inconvénient est la température de réaction plus élevée, qui augmente la corrosion, et le fait que certains de ces procédés sont complexes.

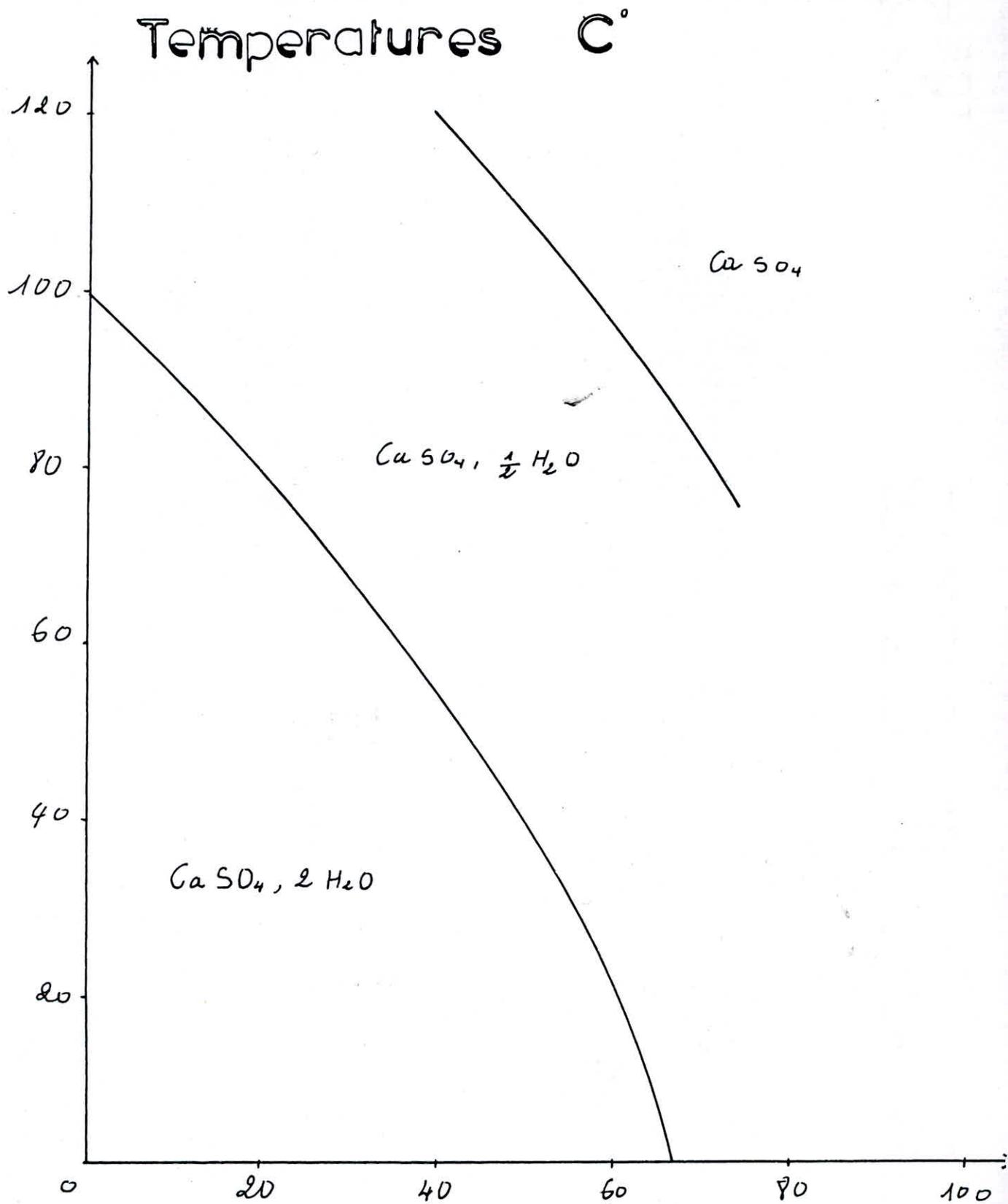
Les procédés à l'hémihydrate dihydrate sans filtration intermédiaire sont très employés au Japon. Le procédé Nissan H est typique. L'un des avantages est que le gypse obtenu comme sous-produit est assez pur pour être utilisé dans l'industrie sans traitement poussé, chose importante au Japon où tout le gypse naturel est importé et coûteux. Le procédé assure aussi un taux de

récupération très élevée de  $P_2O_5$  du phosphate naturel, car les pertes dans le gypse sont très faibles, les inconvénients du procédé sont un coût élevé et une grande complexité. De plus, certains phosphates naturels contiennent des impuretés qui stabilisent l'hémihydrate, empêchant ainsi une recristallisation sous forme de gypse à un taux acceptable.

Les procédés à l'hémihydrate dihydrate avec deux stades de filtration ont les mêmes avantages que le procédé Japonais ci dessus à un seul stade et, de plus, ils fournissent l'acide phosphorique à une concentration relativement élevée. Le stade de filtration supplémentaire rend l'installation plus coûteuse et plus complexe, mais on peut compenser cet inconvénient en réduisant ou en supprimant le stade de concentration.

Le procédé au dihydrate hémihydrate a à peu près les mêmes avantages et inconvénients que le procédé à l'hémihydrate dihydrate, sauf le fait que l'hémihydrate obtenu comme sous produit peut, dans certains cas, être plus utile que le gypse. Le seul dont on sache qu'il est utilisé dans l'industrie (en Belgique) est le procédé central prayon. En revanche, la concentration de l'acide produit est un peu plus faible.

Le diagramme des phases du système  $P_2O_5$ ,  $CaSO_4$ ,  $H_2O$  (fig 2) montre que le gypse, très peu soluble dans le milieu aqueux, se forme aux basses températures pour des teneurs en acide phosphorique pas trop élevées. Au delà c'est l'hémihydrate, puis l'anhydrite, qui se déposent.



Teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$

Diagramme des phases  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

fig-2

## VI-Perfectionnement apporté à la fabrication d'acide phosphorique:

Le sulfate de calcium precipite soit a l'etat de gypse, soit a l'etat de sulfate de calcium hemihydraté, soit encore a l'etat d'anhydrite.

Le sulfate de calcium ainsi precipité contient toujours une certaine quantite de  $P_4O_5$  occlus qui peut etre recueillie notamment par recristallisation d'un hydrate cristallin en l'autre.

On a constaté toutefois que la vitesse de recristallisation peut etre affectée de façon defavorable par la presence d'ions fluorure et de matieres organiques, mais que cette effet peut etre evité par addition de silice a la liqueur dans laquelle la recristallisation se produit, la matiere siliceuse est de preference le Kieselguhur.

Parmi d'autres problemes rencontrés on a;

Formation de mousses plus ou moins abondantes au niveau des cuves d'attaque et des filtres.

Une mauvaise floculation des matieres organiques contenues dans les phosphates naturels.

Une filtration plus ou moin difficile du sulfate de calcium.

L'utilisation des agents tensioactifs modifi@ la forme de la taille des cristaux de sulfate de calcium et, de ce fait, diminue de façon tres importante les temps de filtration.

Par ailleurs, ces produits tensioactifs possédant dans ce milieu réactionnel une action antimousse très marquée et favorisent la précipitation des matieres organiques contenues dans les phosphates naturels.

Ces propriétés permettent donc d'obtenir, sans aucune modification de l'instalation un accroissement de la productivite.

## VII-Utilisation des sous produits

### 1-Le gypse:

Dans la fabrication d'acide phosphorique par voie humide, on obtient, par tonne de  $P_2O_5$ , 4.5 à 5.0 tonnes (poid sec) de gypse. Le phosphogypse contient au moins 20% en poids d'humidité libre.

Les principaux modes d'utilisation de ce produit, sont :

Fabriquer du sulfate d'ammonium en faisant reagir sur le gypse de l'ammoniac et du dioxyde de carbone.

Fabriquer du ciment et de l'acide sulfurique en chauffant le gypse avec du coke et de l'argile

Utilisation pour materiaux de construction:

Le platre est principalement formé de gypse qui a ete deshydrate

pour donner l'hemihydrate dans des conditions regulées avec soin de façon que, mélangé à l'eau, il se réhydrate rapidement. Pour cette usage, le phosphogypse doit etre purifié; le degré de purification dépend de la quantité et de la nature des impuretés et de l'utilisation ulterieur du platre.

L'orsque on emploie le platre comme enduit de murs interieur, on desire souvent un blanc brillant .

Les impuretés organiques provenant de certains phosphates naturels peuvent avoir pour effet une coloration foncée indésirable. Dans ce cas, on peut purifier suffisamment le phosphogypse en le remettant en bouillie dans l'eau et en envoyant cette bouillie dans un hydrocyclone; on elimine ainsi les particules les plus fines dont la teneurs en impretés est plus élevée.

Utilisation comme additif pour le ciment: Le ciment portland contient d'ordinaire environ 5% de gypse , ajouté pour reguler (retarder) la prise .Pour cette usage , le  $P_2O_5$  ayant cristallisé avec le gypse et les composés fluorés sont indesirables ,mains on affirme que le sous produit d'un procédé a l'hemihydrate convient.

Utilisation dans les engrais comme charge ou additif afin de faciliter la granulation ou pour accroitre la resistance des granules .Dans d'autre cas le but peut etre de fournir du soufre pour des raisons d'ordre agronomique .

Application direct aux terres cultivées : Le gypse est utilisé en assez grande quantité pour lutter contre la sallinité de certains sols ou pour remettre en valeur des sols qui ont été inondes par l'eau de mer .

Les sols argileux tendent à fixer le sodium de l'eau salée; l'emploie du gypse remplace le sodium par du calcium.

## **2-Le fluor:**

Le fluor est d'ordinaire recupéré sous forme d'une solution aqueuse d'acide fluosilicique  $H_2SiF_6$  ,dont la concentration peut atteindre 20% à 25% .

Dans certains pays, cet acide est utilisé directement pour la fluoration de l'eau potable des réseaux de distribution, afin d'eviter la carie dentaire .

Des sels de l'acide fluosilicique ,tels que les fluosilicate de sodium ,de potassium et d'ammonium ,ont diverses utilisations les fluosilicate de zinc et de magnesium servent pour durcir et impermeabilisé le ciment et il est facile de les fabriquer a partir de l'acide .

L'acide fluorhydrique (HF) est la matière première de base pour la fabrication de nombreux composés fluorés organiques et inorganiques.

### **3-La boue:**

Les impuretés constituant la boue précipitent avant, pendant et après la concentration .

LEHR identifia 38 composés cristallisés [12] distincts dans la boue provenant d'acides obtenus par voie humide .

La boue peut servir à fabriquer du phosphate monoammonique , non granulé, qui , à son tour, est un produit intermédiaire de la fabrication d'engrais composés.

La plus grande partie de l'anhydride phosphorique contenue dans la boue est soluble dans le citrate , mais non dans l'eau cette façon de faire n'est donc pas avantageuse quand le TSP est vendu d'après sa solubilité dans l'eau.

### **VIII-Sécurité et mise en garde**

Précautions spéciales en cours de stockage et de manipulation : Tenir les emballages bien fermés , manipuler en évitant les projections .La dilution à l'eau est exothermique.

Matériaux d'emballages à éviter : comme l'acier ordinaire.On peut utiliser certaines matières plastiques ,l'acier protégé ou l'acier inoxydable.

Produits de décomposition dangereux : Il y a possibilité de formation d'hydrogène en présence de nombreux métaux .

Reactions dangereuses : Avec la chaux ,les citrates ,les chlorates , le carbure de calcium .

Mesures individuelles de prevention: Emplois des gants des lunettes et autres vetements anti acides ,afin d'eviter le contact de l'acide avec la peau et les yeux.

Mesures speciales de protection : Ventilation des locaux disposition de douches et poste d'eau à proximité

Procédé de neutralisation ou de destruction du produit:Neutraliser les flaques par du carbonate alcalin et diluer à l'eau

Dangers particuliers d'incendie ou d'explosion:L'acide phosphorique est un produit ininflammable ,risque de provoqué une explosion en cas de formation d'hydrogene , parmi les moyens d'extinction l'eau est a evitée

Renseignement toxicologique: Par contact direct on a des brulures de la peau et aussi des yeux,il ya peu de risque par inhalation des vapeurs à temperature ambiante

Mesures de premiers secours: En cas de projection sur la peau il faudra effectuer un lavage abondant à l'eau et au savon ; oter les vetements souillés .Dans le cas ou les yeux sont touches il faudra effectuer un lavage immediat ,abondant et prolongé à l'eau puis consulter un ophtalmologiste.

En cas d'une indigestion ne pas tenter de faire vomir ,faire boire de l'eau en grandes quantités et mettre sous surveillance medicales

Valeur admissible dans l'air est de 3 mg/m<sup>3</sup> en FRANCE

est de 1 mg/m<sup>3</sup> au USA

*PARTIE*  
*EXPERIMENTALE*

La partie experimentale fait l'objet de l'attaque du phosphate naturel Algerien en discontinue, par un acide fort , dans notre cas l'acide choisi est l'acide sulfurique.

Compte tenu de nos objectifs on a preferé privilegier le procedé dihydrate .

L'etude c'est basée sur l'influence des parametres suivants:

La temperature

Le temps de contact

La concentration de l'acide sulfurique

sur le rendement de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique.

## **I- Les matieres premieres**

### **1- Le phosphate naturel**

#### **a- Origine du phosphate utilisé**

Le phosphate est recueilli du gisement de Djebel Onk qui est situé a 100 km environ au sud de tebessa, a une trentaine de km de la frontiere Tunisienne . Il est relié a Annaba par voie ferrée de 340 km .

Ce gisement comprend cinq gites :

- Djebel djemidjma
- Kef sennoun
- Ras mergueb ettir
- Djebel tarfaya
- Djebel fouris

Le phosphate de ce gisement est constitué essentiellement de fluorapatite et de carbonate de chaux.

Les reserves globales du gisement sont estimées a 500 millions de tonnes.

Le seul gite en exploitation actuellement est celui de Djebel djemidjma , les reserves pour celui ci, sont évaluées a 110 millions de tonnes.

#### **b-Traitement mecanique du phosphate utilisé:**

Ces traitements comprennent, le broyage , et le tamissage. Ils ont pour but d'obtenir le minerai en grains de dimensions convenables.

Le minerai que nous avons disposé été sous forme de grains de 2 à 4 cm de diametre , afin d'enrichir notre echantillon en  $P_2O_5$  nous avons éliminer tous les elements durs qui sont pauvres en phosphore , par trillage à main.

#### **\*-Le broyage:**

La repartition granulometrique des phosphates doit etre suffisamment étroite pour permettre une bonne attaque de chaque particule .

Nous avons utilisé un broyeur a boulets , les materiaux concasses sont reduits en poudre au moyen d'une charge de boulets d'acier en mouvement libre a l'interieur d'un tambour tournant.

#### **\*-Le tamissage:**

Le but de l'operation est l'elemination de toutes les particules dont le diametre depasse 0,5 mm.

#### **c-Proprietes physiques du minerai utilisé:**

Nous avons etudie successivement:

La granulometrie

La surface specifique

Le poid specifique

### \*-La granulometrie:

On entend par granulometrie la determination de la dimension des grains et de leur distribution dans le minerai .

Pour realiser cette analyse nous avons utilise des tamis vibrants qui sont formees par des toles perforés sur lesquelles on fait circuler le produit heterogene a separer .

Ces resultats montrent que la plus grande fraction est situe entre 0,1mm et 0,2mm

Diametre	0,4-0,5	0,3-0,4	0,2-0,3	0,1-0,2	<0,1
%	7,50	6,84	3,78	69,32	13,56

### \*-Surface et poids specifique :

La surface specifique du minerai utilise est de:

$$S=15 \text{ à } 20 \text{ m}^2/\text{g} \quad P=2,33 \text{ g/cm}^3$$

La connaissance de la surface specifique est un element important sur la facilite d'attaque des phosphates ,augmente surtout avec leur surface specifique.

### 2-L'acide sulfurique:

Dans l'industrie ,on entend par acide sulfurique tout melange de trioxyde de soufre a l'eau .

Le monohydrate ou l'acide sulfurique anhydre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un liquide lourd et huileux ,miscible a l'eau en toute proportion . Dilué avec l'eau ,l'acide sulfurique degage beaucoup de chaleur (chaleur de dilution) .

quand on prepare une solution à 80% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ,à partir d'acide sulfurique a 100% ,on voit se degager 36Kj [5] de chaleur par mole de  $\text{SO}_3$  .

La densite de l'acide sulfurique pur utilise est de  $d=1,83 \text{ g/cm}^3$ .

## **II-L'attaque du phosphate:**

L'attaque du phosphate a pour but d'assurer sa dissolution dans le milieu réactionnel.

Dans notre cas l'attaque a été réalisé dans un becher de 400 ml , munit d'un agitateur mecanique car il est essentiel que chaque grain de phosphate soit entouré d'un milieu réactionnel de concentration en acide phosphorique et sulfurique stable dès son introduction jusqu'a sa complete dissolution.

La temperature<sup>0</sup> été regulée par un bain thermostatique

Si la concentration en  $H_2SO_4$  est trop élevée le gypse precipite sur le grain et l'enrobe ce qui provoque un blocage de l'attaque est donc des pertes en  $P_2O_5$ .

Si la concentration en  $H_2SO_4$  est trop faible, la reaction de dissolution s'arrete au stade du phosphate dicalcique , lequel co cristallise avec le gypse d'ou des pertes en  $P_2O_5$  syncristalliser.

### **1-Principales reactions realisées dans la cuve d'attaque :**

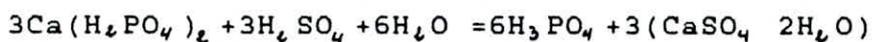
Quand on attaque le phosphate de calcium par de l'acide sulfurique a temperature élevée on a une decomposition du complexe minerale avec formation d'acide phosphorique .

Dans notre cas la decomposition du phosphate a lieu en deux etapes .

Solubilisation du minerai dans le milieu phosphorique, sous forme de phosphate monocalcique .



Precipitation du calcium par de l'acide sulfurique sur le phosphate monocalcique.

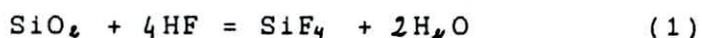


Le comportement du fluor a donné lieu a de tres nombreuses recherches .

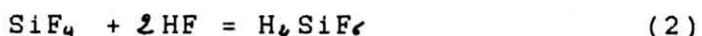
Il a été reconnu ,par la determination du rapport F/Si dans les gaz de la bouillie d'attaque ,que la volatilisation du fluor se fait sous deux formes HF et SiF<sub>4</sub> .

Cette volatilisation depend de la nature du phosphate et de la silice ainsi que de la concentration d'acide sulfurique utilisé.

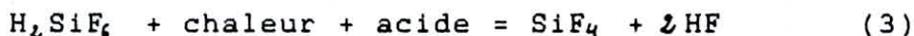
Au contact de la silice ,une partie de l'acide fluorhydrique liberé donne du fluorure de silicium (SiF<sub>4</sub>) d'apres la reaction



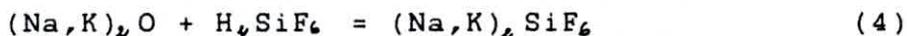
Mais, seulement une partie de ce fluorure se degage avec les gaz le reste reagit avec une autre partie du HF pour donner de l'acide fluosilicique H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> selon la reaction suivante



Sous l'action de la chaleur et des conditions du procedé on peut avoir decomposition de l'exces d'acide fluosilicique comme suit:



Les oxydes de sodium et de potassium ,présents dans le complexe mineral reagissent avec l'acide fluosilicique pour donner des fluosilicates selon la reaction suivante:



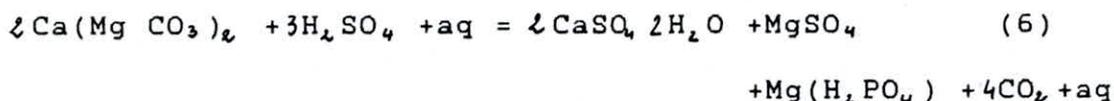
La partie de l'acide fluosilicique n'ayant pas reagit d'apres (3) et (4) passe en solution .

La calcite est attaquée par l'acide sulfurique qui la decompose selon la reaction suivante.



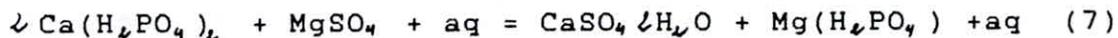
Cette reaction montre que le carbonate de calcium est une source de perte en acide sulfurique.

La dolomite ( $\text{Ca}(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$ ) et les silicates de magnesium sont attaquées par l'acide sulfurique, une partie du magnesium donne un sulfate et l'autre un phosphate ,on a alors:



Le dioxyde de carbone liberé, en raison de la presence de matieres organiques provoque la formation de mousses.

Le sulfate de magnesium et le phosphate monocalcique, reagissent entre eux pour donner:



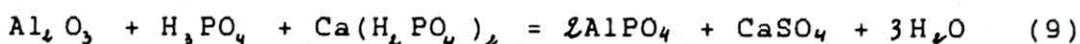
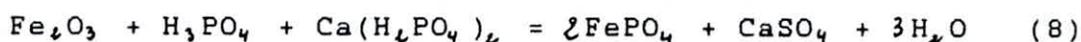
La presence du magnesium dans le minerai est nosive a plus d'un titre car;

d'une part il forme d'apres (6) un phosphate insoluble qui va se retrouver dans la phase solide, d'autre part le sulfate formé donne lui aussi un phosphate.

Donc le magnesium entrainera une diminution de la quantite d'acide phosphorique libre et par consequent une diminution du rendement globale en  $P_2O_5$ .

Il a été verifie que lorsqu'on a dans un minerai un rapport  $MgO/P_2O_5$  superieur a 28% toute la quantite de  $P_2O_5$  est deja sous forme de  $Mg(H_2PO_4)_2$  et le rendement en acide phosphorique est nul.

Les autres oxydes du phosphate minerale ( $Fe_2O_3$  et  $Al_2O_3$ ) reagissent avec l'acide phosphorique pour donner des phosphates de fer et d'aluminium selon les reactions:



## **2-Bilan de matiere:**

Le bilan de matiere se fait à base de la reaction globale et les reactions secondaires suivant le principe de la conservation de la matiere .

Les reactions secondaires se forment aux depend des impuretés contenue dans les matieres premieres et, on ne peut pas connaitre rigoureusement toutes les reactions qui se produisent au cour du processus.

Nous effectuons un bilan de matieres pour 10Kg de phosphate.

Le bilan de matiere est effectué à la base des reactions chimiques suivantes et qui ont lieu dans le reacteur d'attaque:

- 1-  $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$
- 2-  $CaO + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$
- 3-  $Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O + 2H_3PO_4$
- 4-  $CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 + 2H_2O + CO_2$
- 5-  $MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$
- 6-  $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O + HF$
- 7-  $Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2FePO_4 + 3H_2O$
- 8-  $Al_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2AlPO_4 + 3H_2O$
- 9-  $4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$
- 10-  $6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O$
- 11-  $Na_2O + H_2SiF_6 = Na_2SiF_6 + H_2O$
- 12-  $K_2O + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + H_2O$

L'analyse de notre phosphate a été faite à (EREM) et a donné la composition suivante pour les différents corps existants dans le phosphate .

Corps	composition massique (%)
$P_2O_5$	32
$SiO_2$	3,80
$CaO$	45,26
$MgO$	3,30
$Fe_2O_3$	1,64
$Al_2O_3$	1,48
$Na_2O$	1,24
$K_2O$	0,32
F	2,8
$CO_2$	5,5

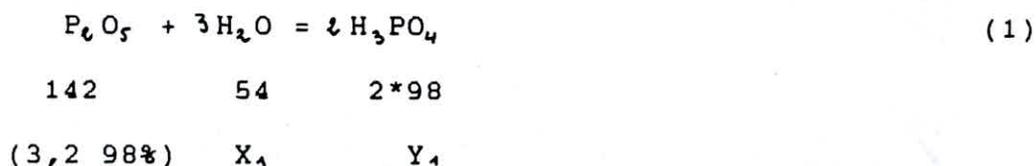
Ce qui correspond à :

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	69,86%
$\text{CaCO}_3$	12,5%
$\text{CaF}_2$	5,75%

Le degré de décomposition des différents corps sont les suivants :

X $\text{P}_2\text{O}_5$	94%
X $\text{CO}_2$	98%
X $\text{CaO}$	66%
X $\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	82%
X $\text{Na}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{O}$	50%
X $\text{MgO}$	98%

D'après la réaction (1) et à partir du phosphate on a



on a une formation de

$$Y_1 = (3,2 \cdot 0,94 \cdot 2 \cdot 98) / 142 = 4,15 \text{ Kg de } \text{H}_3\text{PO}_4$$

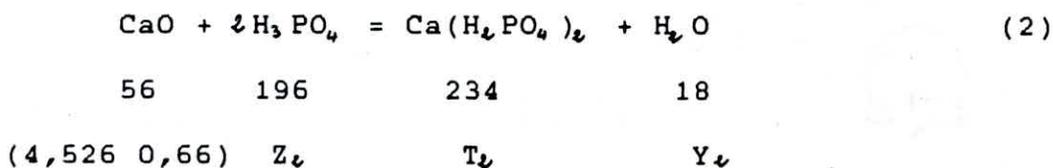
on a une consommation de

$$X_1 = (3,2 \cdot 0,94 \cdot 54) / 142 = 1,14 \text{ Kg de } \text{H}_2\text{O}$$

la quantité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  qui reste est de 6%

$$r_1 = 0,06 \cdot 3,2 = 0,192 \text{ Kg}$$

D'après la réaction (2) :



On a une formation de

$$T_2 = (4,526 * 0,66 * 234) / 56 = 12,482 \text{ Kg de } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

$$Y_2 = 0,960 \text{ Kg de } \text{H}_2\text{O}$$

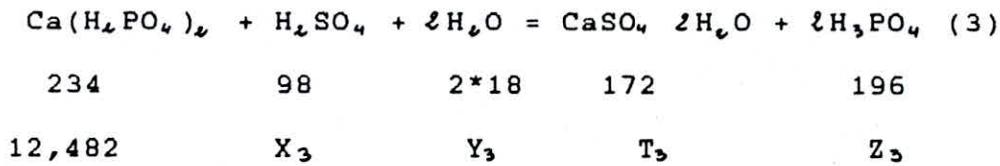
On a une consommation de

$$Z_2 = 10,455 \text{ Kg de } \text{H}_3\text{PO}_4$$

Il reste 34% de Cao

$$r_2 = 1,538 \text{ Kg de } \text{Cao}$$

D'après la réaction (3):



On a une formation de

$$Z_3 = 10,455 \text{ Kg de } \text{H}_3\text{PO}_4$$

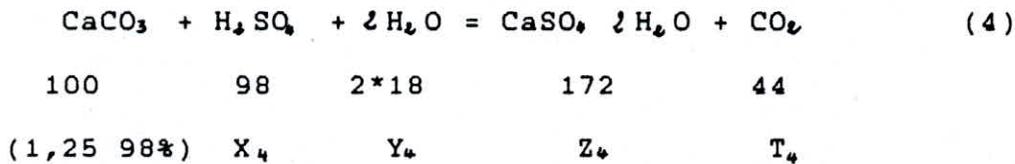
$$T_3 = 9,175 \text{ Kg de } \text{CaSO}_4 \ 2\text{H}_2\text{O}$$

On a une consommation de

$$X_3 = 5,227 \text{ Kg de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$Y_3 = 1,920 \text{ Kg de } \text{H}_2\text{O}$$

D'après la réaction (4):



On a une formation de

$$Z_4 = 2,107 \text{ Kg de } \text{CaSO}_4 \ 2\text{H}_2\text{O}$$

$$T_4 = 0,539 \text{ Kg de } \text{CO}_2$$

On a une consommation de

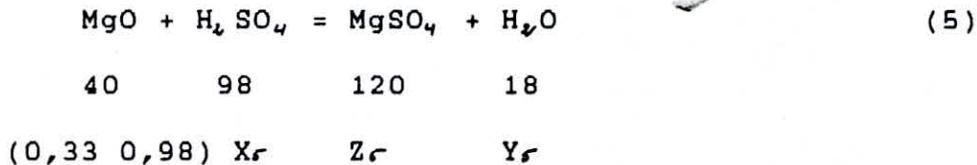
$$X_4 = 1,2005 \text{Kg de } H_2SO_4$$

$$Y_4 = 0,441 \text{Kg de } H_2O$$

Il reste 2% de  $CaCO_3$

$$r_4 = 0,025 \text{Kg de } CaCO_3$$

D'après la réaction (5):



On a une formation de

$$Z_5 = 0,970 \text{Kg de } MgSO_4$$

$$Y_5 = 0,145 \text{Kg de } H_2O$$

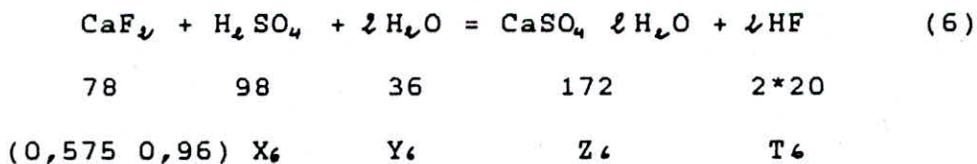
On a une consommation de

$$X_5 = 0,792 \text{Kg de } H_2SO_4$$

Il y aura un reste de

$$r_5 = 0,0066 \text{Kg de } MgO$$

D'après la réaction (6):



On a une formation de

$$Z_6 = 1,217 \text{Kg de } CaSO_4 \ 2H_2O$$

$$T_6 = 0,283 \text{Kg de } HF$$

On a une consommation de

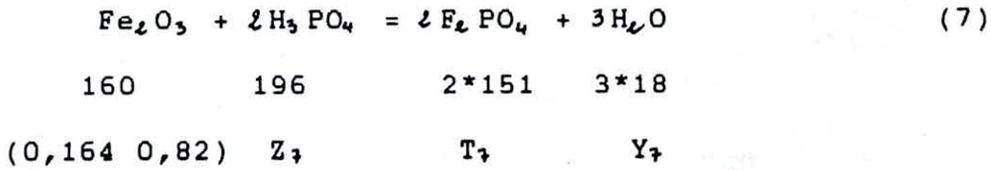
$$X_6 = 0,693 \text{Kg de } H_2SO_4$$

$$Y_6 = 0,255 \text{Kg de } H_2O$$

Il y aura un reste de

$$r_1 = 0,0115 \text{Kg de CaF}_2$$

D'après la réaction (7):



On a une formation de

$$Y_7 = 0,045 \text{Kg d'eau}$$

$$T_7 = 0,254 \text{Kg de FePO}_4$$

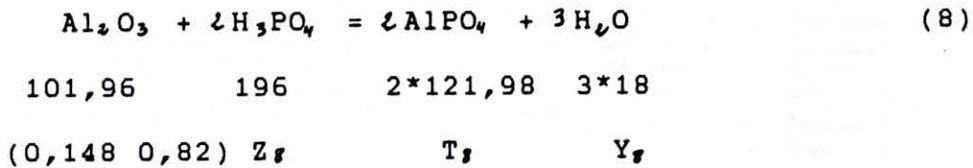
On a une consommation de

$$Z_7 = 0,165 \text{Kg de H}_3\text{PO}_4$$

Il y aura un reste de

$$r_7 = 0,029 \text{Kg de Fe}_2\text{O}_3$$

D'après la réaction(8):



On a une formation de

$$Y_8 = 0,064 \text{Kg d'eau}$$

$$T_8 = 0,290 \text{Kg de AlPO}_4$$

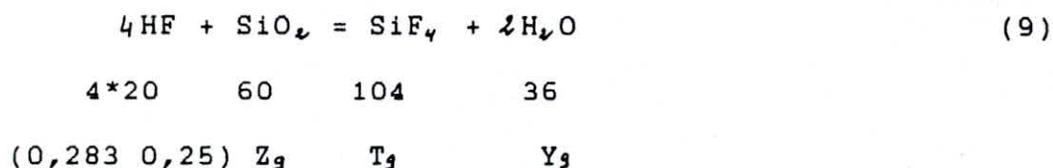
On a une consommation de

$$Z_8 = 0,233 \text{Kg de H}_3\text{PO}_4$$

Le reste est de

$$r_8 = 0,027 \text{Kg de Al}_2\text{O}_3$$

On admet qu'a l'etat gazeux pendant la decomposition il se degage 35% de HF formé d'apres (6) de ces 35% on a 10% qui se degage sous forme de HF et 25% reagissent d'apres (9) pour former  $\text{SiF}_4$  qui se degage aussi on a donc:



On a une formation de

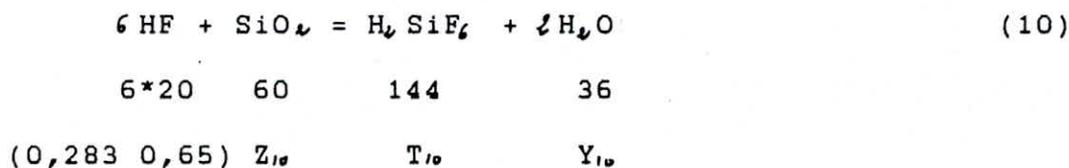
$$Y_9 = 0,032\text{Kg d'eau}$$

$$T_9 = 0,092\text{Kg de SiF}_4$$

On a une consommation de

$$Z_9 = 0,053\text{Kg de SiO}_2$$

65% de la quantité de HF formée reste dans le milieu reactionnel en phase liquide et reagissent d'apres la reaction (10) pour passer en solution sous forme de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  d'ou on a:



On a une formation de

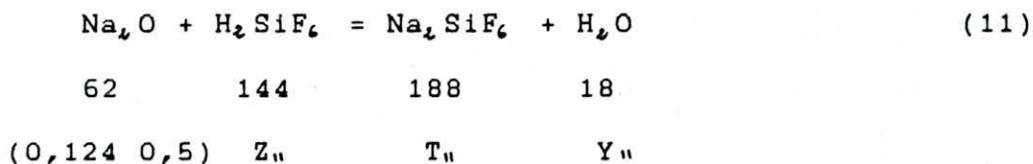
$$Y_{10} = 0,055\text{Kg d'eau}$$

$$T_{10} = 0,221\text{Kg de H}_2\text{SiF}_6$$

On a une consommation de

$$Z_{10} = 0,092\text{Kg de SiO}_2$$

D'apres la reaction (11):



On a une formation de

$$Y_{11} = 0,018 \text{Kg d'eau}$$

$$T_{11} = 0,188 \text{Kg de Na}_2\text{SiF}_6$$

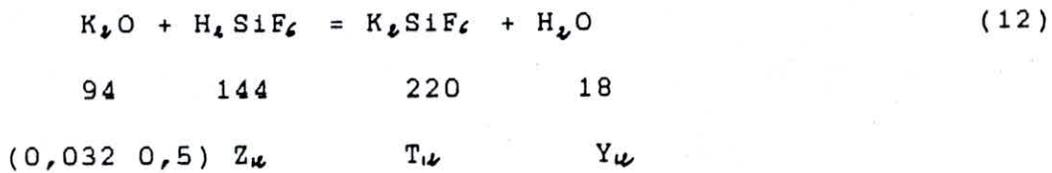
On a une consommation de

$$Z_{11} = 0,144 \text{Kg de H}_2\text{SiF}_6$$

le reste est de

$$r_{11} = 0,062 \text{Kg de Na}_2\text{O}$$

D'après la réaction (12):



On a une formation de

$$T_{12} = 0,037 \text{Kg de K}_2\text{SiF}_6$$

$$Y_{12} = 0,003 \text{Kg d'eau}$$

On a une consommation de

$$Z_{12} = 0,024 \text{Kg de H}_2\text{SiF}_6$$

En conclusion on peut dire que la quantité total d'acide sulfurique consommée est de

$$X_3 + X_4 + X_5 + X_6 = 5,227 + 1,2005 + 0,792 + 0,693 = 8 \text{Kg de H}_2\text{SO}_4$$

La quantité d'acide phosphorique récupérée est

$$Y_7 - Z_7 - Z_8 = 4,15 - 0,165 - 0,233 = 3,75 \text{Kg de H}_3\text{PO}_4$$

### III-La filtration:

Elle sert à séparer l'acide des solides formés pendant l'attaque ; composés principalement de cristaux de sulfate de calcium dihydrate. Les dimensions de ces cristaux varient assez fortement de quelques dizaines à quelques centaines de microns

suivant les conditions opératoires ,le type de phosphate utilisé, la nature et la quantité des impuretés qu'il contient.

A l'échelle laboratoire il existe :

La filtration par gravité et,

La filtration par aspiration.

Cette dernière a été utilisée, ce mode utilise la dépression créée par une trompe à vide sous le filtre pour accélérer la séparation de la phase liquide.

Ce montage comporte nécessairement:

Une fiole à vide ,de volume supérieur à celui du mélange à filtrer ,qui doit être fermement maintenue par une pince ,un joint en caoutchouc, assurant l'étanchéité entre le filtre et la fiole à vide .

Une garde ,située entre la fiole à vide et la trompe à eau, qui doit empêcher les retours d'eau vers la fiole à vide .

On utilisera impérativement un tuyau à vide pour relier la trompe à eau à la garde et celle-ci à la fiole à vide

Après avoir terminé l'opération de filtration ; on possède au lavage de la phase solide par un volume d'eau distillée bien déterminé  $V=150\text{ml}$  ; afin de recueillir le maximum de molécules de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans le filtrat.

#### **IV-Analyse chimique volumétrique:**

L'analyse volumétrique ,ou volumétrie, consiste à mesurer des volumes de liqueurs pour déduire de la connaissance de ces volumes, le poids ,de l'une des substances dissoutes dans un litre de mélange.

Que l'acide soit un acide fort ou qu'il soit un acide faible, peu important; en lui-même ,le dosage est indépendant des notions d'activités. L'étude de la force des acides n'a donc pas trait au dosage proprement dit.

Cette etude de la force des acides a pourtant sa place ici afin d'en tirer une donnée experimentale tres precise, laquelle permet de classer les acides en trois groupes et de trouver, entre chaque groupe, quels sont les indicateurs colorés capable de révéler la fin de la reaction de neutralisation des premiers ,avant de commencer la neutralisation des seconds ,ect...

Ce que l'on cherche de la force des acides ,ce n'est donc pas L'etude de cette force, en elle meme, c'est un resultat se traduisant par le regroupement des acides en trois categories afin d'obtenir de cette classification un moyen commode de connaitre leur maniere d'etre vis a vis des indicateurs colorés. Dans cette echelle on a fait trois groupes:

#### **Premier groupe**

Il est formé des acides qui degagent plus de 13 calories [6] en se combinant avec la soude ,on les appellent acides forts.ce sont:

HCl , HNO<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pour les deux acidites) , H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (pour la premiere acidite) , H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pour la premiere acidite).

#### **Deuxieme groupe:**

Il est formé des acides qui degagent moins de 13 calories [6] et plus de 11 calories en se combinant avec la soude .On les appellent acides moyens ce sont:

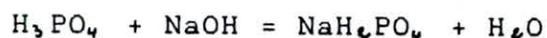
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pour la seconde acidite), H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (pour la seconde acidite).

#### **Troisieme groupe:**

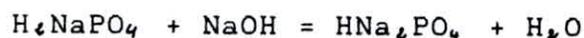
Ils sont formés des acides qui degagent moins de 11 calories [6] en se combinant avec la soude. On les appelle acides faibles ce sont:

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pour la troisieme acidite) , CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub> (pour la seconde acidite).

Durant l'analyse de nos travaux on a un melange d'acide; et on titre avec une soude 0,5 normale, par la burette on verse de la soude jusqu'au virage de l'héliantine (en solution dans l'eau à 0,01%) du rouge au jaune, se volume a servi pour neutraliser completement l'acide sulfurique et seulement la premiere acidite phosphorique.



On ajoute alors 3 gouttes de phtaleine(en solution dans l'alcool a 0,1%) dans la liqueur et on continue les additions de soude jusqu'au virage de la phtaleine de l'incolore au rouge ce volume est a prendre en consideration car il a servi a neutraliser seulement la seconde acidite phosphorique :



A partir de ce volume on pourra calculer le rendement en acide phosphorique obtenu.

#### **VI La technique d'experimentation:**

La methode de reponse de surface consiste a faire une etude empirique des types de relations existantes entre une ou plusieurs reponses mesurées .

Dans notre cas la reponse et le rendement en acide phosphorique et les variables sont, la temperature ,le temps de contact ,et la concentration de l'acide sulfurique utilisé.

Cette technique a été utilisée pour repondre a un certain nombre de questions de differents types tel que :

Quelles sont les variables d'entrées qui nous permettent de donner simultanement un produit satisfaisant certains specifications.

Quelles sont les valeurs de variables d'entrées qui permettent de donner un rendement maximum.

Dans notre cas il s'agit de connaître les valeurs du temps de contact de la température et de la concentration de  $H_2SO_4$  afin d'obtenir un rendement maximum pour effectuer cette étude il est nécessaire d'effectuer plusieurs expériences et ceci de la façon suivante:

On se fixe une valeur du temps de contact ,et de la concentration et on varie la température ainsi on tire la valeur optimale de la température ;pour cette valeur optimale de température et pour l'ancienne concentration on étudie la variation du rendement en fonction du temps de contact ,on tire le temps de contact optimum ,puis pour les valeurs optimums de température et du temps de contact on étudie la variation du rendement en fonction de la concentration de  $H_2SO_4$  on tire ainsi la concentration optimale.

Si ces trois paramètres optimums diffèrent de leur valeur initiale fixées; on répétera la même procédure jusqu'à ce que la variation entre les paramètres fixés au début soit retrouvée par l'expérience avec un très faible écart .

Dans ce type de problème il est nécessaire de démarrer avec des valeurs initiales qui doivent être très proches des valeurs optimales.

## **VI-Resultats et interpretation:**

### **1-Mode opératoire:**

On doit étudier l'effet de la température ,du temps de contact, et de la concentration de  $H_2SO_4$  sur le rendement de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique.

Le mode operatoire globale consiste:

A l'utilisation de:

10 g de phosphate Algerien ( valeur fixe ),

10,4 g d'acide phosphorique à 14% ( valeur fixe ) afin d'eviter le blocage de la reaction .

De l'acide sulfurique a concentration variable.

Un temps de contact ( valeur variable ).

Une temperature ( valeur variable ).

On met le becher dans un bain thermostatique avec de l'acide phosphorique à 14% dès que l'acide phosphorique aura atteint la temperature desirée ,on lui ajoute le phosphate sous forme de poudre , et on met en marche l'agitateur mecanique .

Apres cinq minutes on alimente le melange reactionnel en acide sulfurique a faible debit a l'aide d'une burette ; puis a la fin du temps operationel on passe a l'operation de filtration puis au lavage fig(3) .

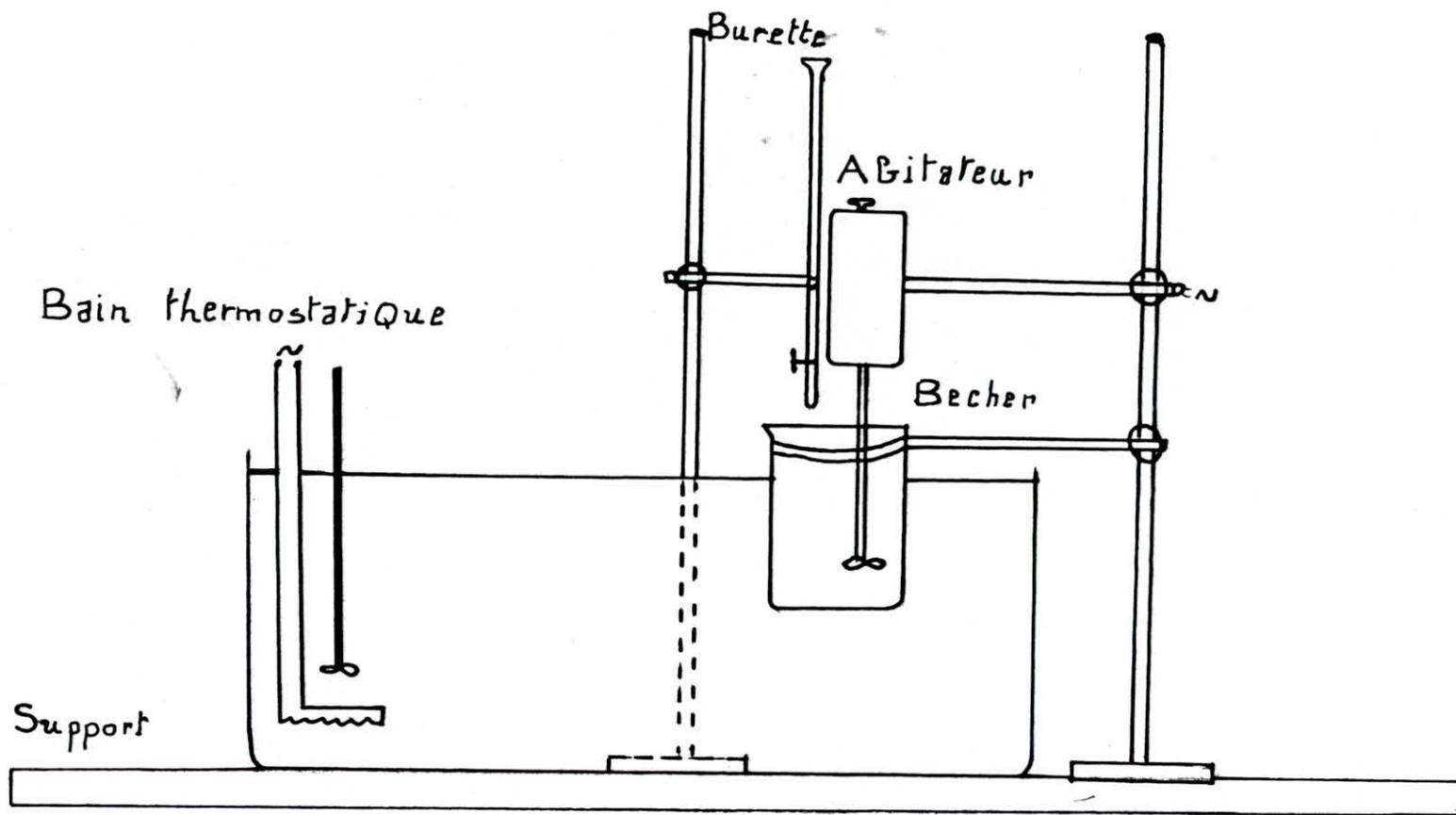
## **2-Resultats et interpretations:**

### **a-Variation de la temperature:**

En etudiant la temperature on a fait varier la temperature de 20°C à 80°C tout en maintenant la concentration en acide sulfurique ,et du temps de contact a des valeurs constantes.

C =85%

t =30 minutes



APPAREILLAGE

fig 3

46 a

Les resultats sont presentés dans le tableau suivant:

Temperature (°C)	Volume de NaOH 0,5 N	Rendement (%)	Concentration du filtrat (mol/l)
80	12,85	98,8	0,6425
70	12,75	95,8	0,6374
60	12,65	92,9	0,6324
50	12,55	89,9	0,6273
40	12,40	85,6	0,6199
30	12,30	82,6	0,6148
20	12,20	79,7	0,6099

Pour chaque essai on titre un volume de filtrat  $V_1=10\text{ml}$ .

d'apres la relation :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad N_1 = (N_2 V_2) / V_1$$

Si  $T=50^\circ\text{C}$  on aura

$$N_1 = (0,5 * 12,55) / 10 \\ = 0,6275$$

Le poid d'acide phosphorique dans un litre est:

$$P = M * N_1 \\ = 98 * 0,6275 = 61,495 \text{ g/l}$$

Dans un volume egale à 224 la masse d'acide phosphorique syntetisée est :

$$m = 13,775 - 10,4 = 3,3745 \text{ g}$$

Le rendement de la reaction sera donc  $R = 89,9\%$  .

D'apres les resultats obtenus ,on constate fig(4) que la temperature a un effet positive sur le rendement en acide phosphorique plus on augmente la temperature plus le rendement augmente .

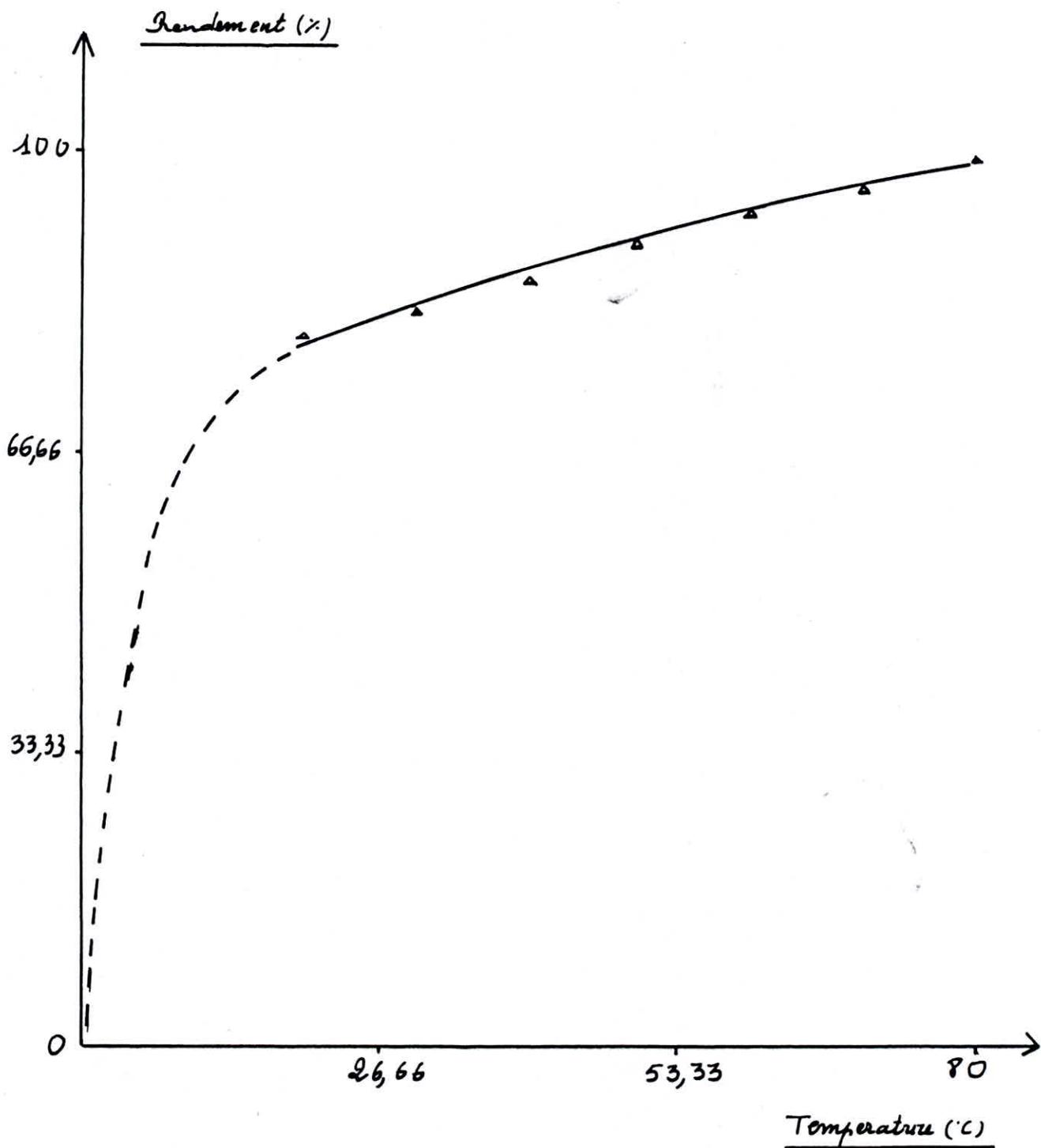


fig. 4

Variation de la temperature.

On dira que la temperature est un facteur qui favorise la dissolution du phosphate ,de façon a ce que le taux d'attaque augmente .

La temperature ideale dans notre cas est de 80°C ;si on l'augmente d'avantage on passera dans le procédé Hemihydrate.

**b-Variation du temps de contact:**

En etudiant le temps du contact on fait varier le temps de 7 à 30 minutes tout en maintenant la temperature et la concentration en acide sulfurique a des valeurs constantes de:

T =80°C

C =85%

Les resultats sont donnés dans le tableau suivant:

Temp min	Volume de NaOH 0,5 N	Rendement (%)	Concentration du filtrat (mol/l)
7	12,50	88,5	0,6249
10	12,60	91,4	0,6299
15	12,65	92,9	0,6316
20	12,75	95,8	0,6374
30	12,85	98,8	0,6428
40	12,80	97,3	0,6400

On constate que la vie moyenne d'une particule de phosphate est tres courte fig(5) , a partir de 7 minutes on a un rendement acceptable ;par contre a partir d'un certain temps le rendement reste constant,et on dit qu'il y a existence d'un pallier ,au dela de 30 minutes il n'y aura aucun changement du rendement .

La legere augmentation de la concentration du filtrat est due a l'augmentation du rendement.

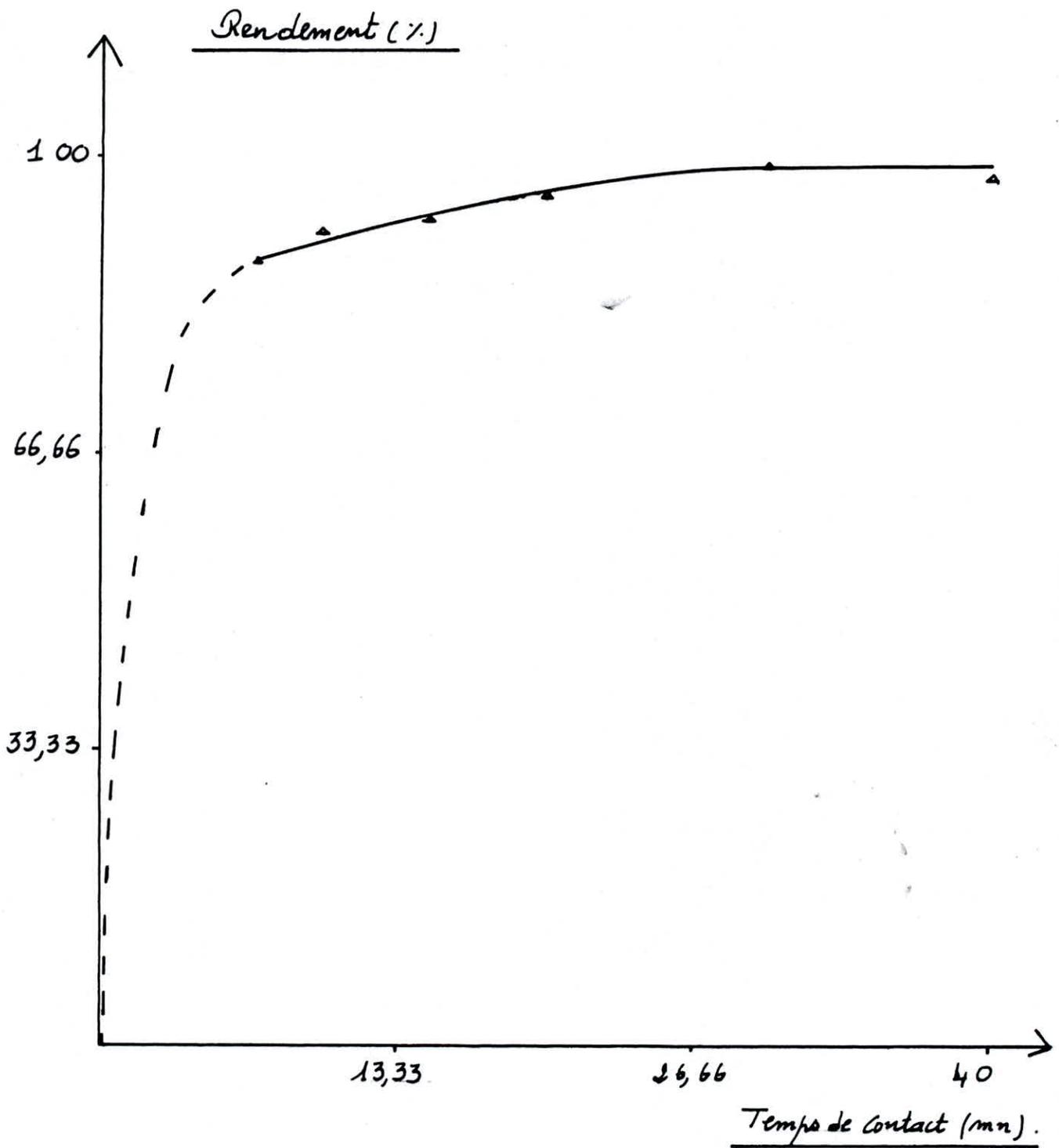


fig.5

Variation du temps de contact.

### c-Variation de la concentration de l'acide sulfurique:

En étudiant l'effet de la concentration de l'acide sulfurique utilise ,on varie cette concentration de 5% à 85% massique tout en maintenant la temperature et le temps de contact a des valeurs constantes de:

$$T = 80^{\circ}\text{C}$$

$$t = 30 \text{ minutes}$$

Les resultats sont donnees par le tableau suivant:

concentration de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Volume du filtrat ml	Volume de NaOH 0,5N	Rendement (%)	Concentration du filtrat mol/l
5	374	7,65	96,51	0,3825
10	294	9,75	97,22	0,4875
20	254	11,3	97,7	0,5649
40	234	12,3	98,75	0,6149
60	228	12,6	98,05	0,6300
85	224	12,85	98,8	0,6425

D'apres le graphe fig(6)et fig(7) le rendement augmente tres legerement ;la quantite H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mise dans le milieu reactionnel est conforme avec la stochiometrie de la reaction ceci explique les valeurs des rendements obtenus.

La legere variation est due a ce que avec un acide fort on a une attaque rapide par contre avec un acide faible l'attaque est moins rapide.

Le choix d'un acide sulfurique de 85% est due au besoin d'avoir un acide phosphorique concentre.

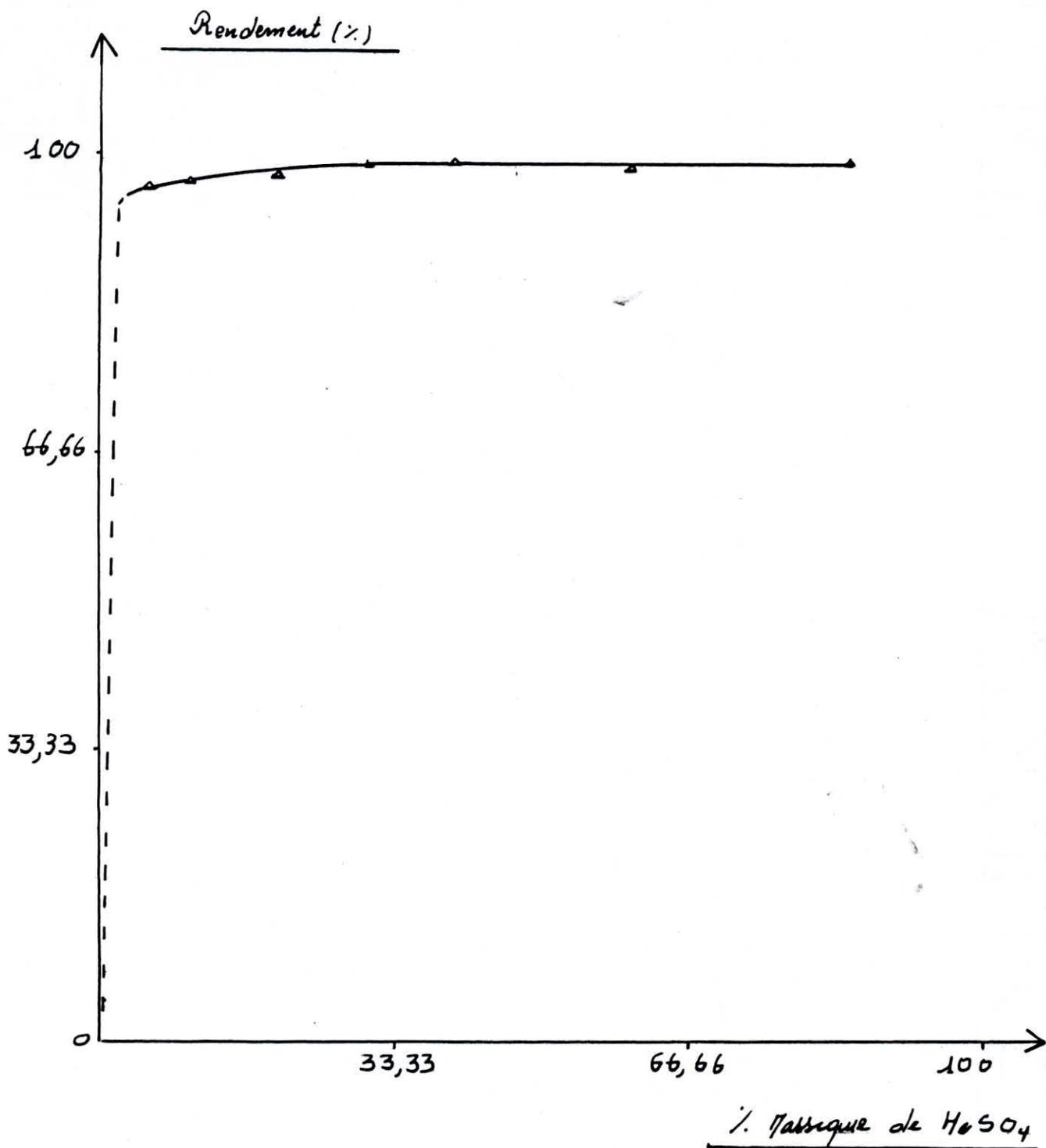


fig.6

Variation de la Concentration de  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

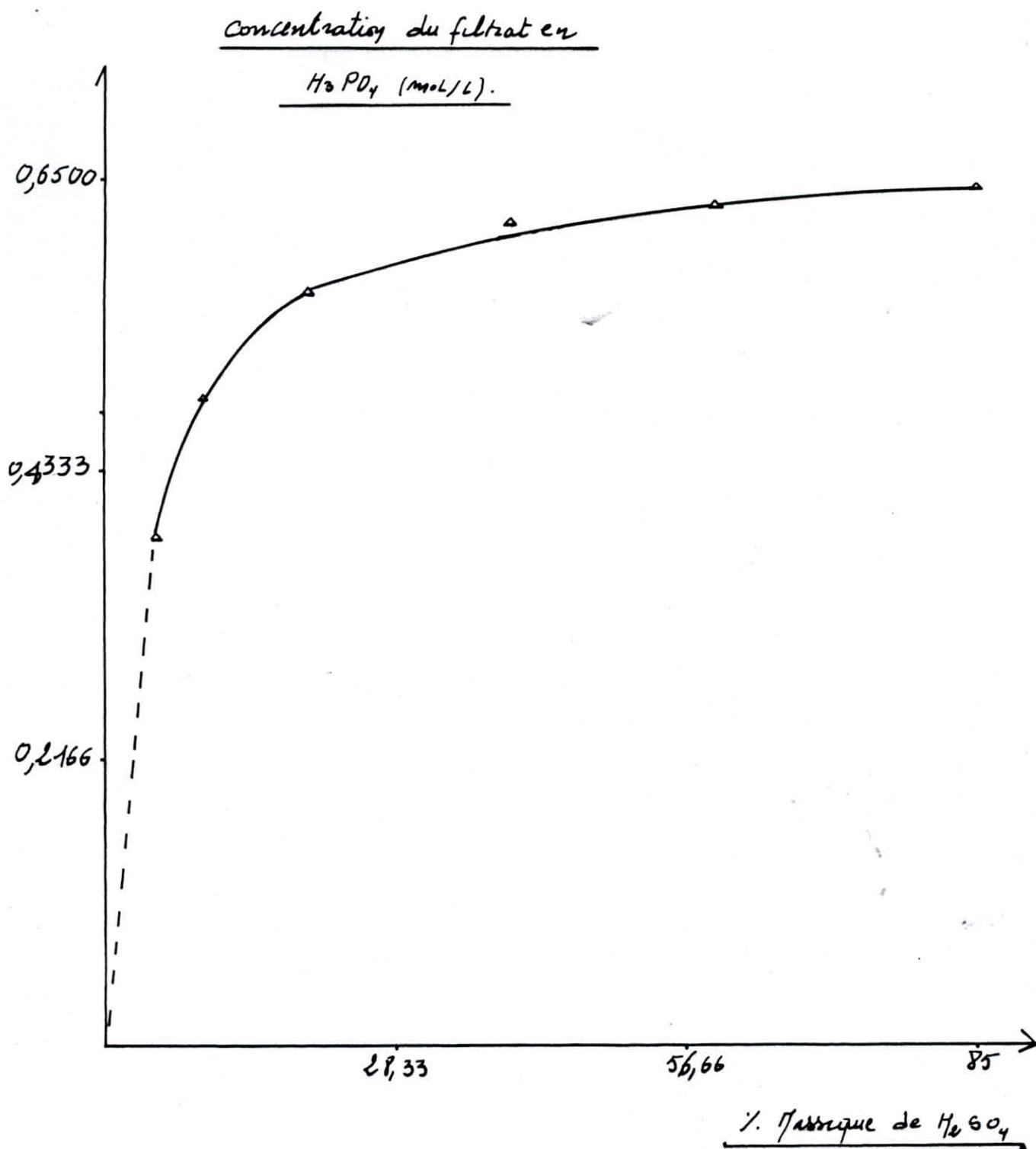


fig. 7

Evolution de la concentration du filtrat  
 en fonction de la concentration  
 de  $H_2SO_4$ .

## VII-Conclusion:

Durant notre travail on a réalisé la synthèse de l'acide phosphorique en discontinu à l'échelle laboratoire, en effectuant la transformation du phosphate Algérien, qui est sous forme d'apatite fluoré, carbonaté par de l'acide sulfurique, tout en examinant les rendements de la réaction de synthèse en fonction des paramètres suivants :

La température

Le temps de contact

La concentration de l'acide sulfurique utilisé

La variation de la température a été choisie de telle façon qu'on soit toujours situé dans la zone du procédé au dihydrate. En réalisant l'augmentation de la température, on a constaté que ce paramètre favorise la dissolution de l'apatite, puisque le meilleur rendement a été atteint à une température de l'ordre de 80°C. Au delà de cette température on passe au procédé hemihydrate.

L'étude du temps de contact a pour objectif d'évaluer la durée de vie des particules d'apatite, on a remarqué que pour un temps assez court (7 mn) le rendement est de 88,5% donc l'apatite est rapidement attaquée dans un système de réaction ; en augmentant progressivement le temps de contact, le rendement augmente légèrement jusqu'à ce qu'il atteigne un seuil, à un temps qui se situe au voisinage de 1/2 heure.

En effectuant la variation de la concentration de l'acide sulfurique utilisé pour réaliser l'attaque, on a constaté que les rendements étaient presque constants ; car la quantité d'acide sulfurique utilisée a été conforme avec la stochiométrie du système réactionnel.

Le choix d'une concentration de 85% a pour but d'avoir une attaque rapide et aussi pour recueillir un filtrat concentré en acide phosphorique.

Afin d'éviter le blocage de la réaction le phosphate a été mis dans un milieu phosphorique pour donner le monocalcique qui est soluble dans l'eau ; puis il y a eu précipitation du calcium par l'effet de l'acide sulfurique sur le phosphate monocalcique avec formation d'acide phosphorique.

La synthèse de l'acide phosphorique conduit nécessairement à faire des recherches sur la valorisation des sous produits afin d'éviter la pollution parmi les récupérations on a :

La récupération du fluor sous forme d'acide fluosilicique matière première pour la fabrication des fluosilicates de soude ou de potassium ,ou de fluorure d'aluminium.

La récupération du gypse qui est utilisé dans un procédé pour former de l'acide sulfurique et un ciment de bonne qualité.

*ANNEXE*

## **I-Presentation d'une installation industrielle:**

### **Procédé Rhone-Poulenc:**

Les procédés continus de la fabrication d'acide phosphorique actuels comportent principalement une zone de reaction et une zone de filtration.

La zone de reaction est composée d'un ou plusieurs reacteurs fig(8) ou sont introduits les matieres premieres, minerai de phosphate ,acide sulfurique ,et liquides recyclés venant du lavage du residu solide.

L'acide sulfurique est pulverisé au sommet du reacteur ,le phosphate naturel est introduit par un puit central dans une zone d'agitation maximale.

La temperature du reacteur est regulée par un courant d'air à l'interieur de celui ci ,au dessus de la surface de la bouillie.

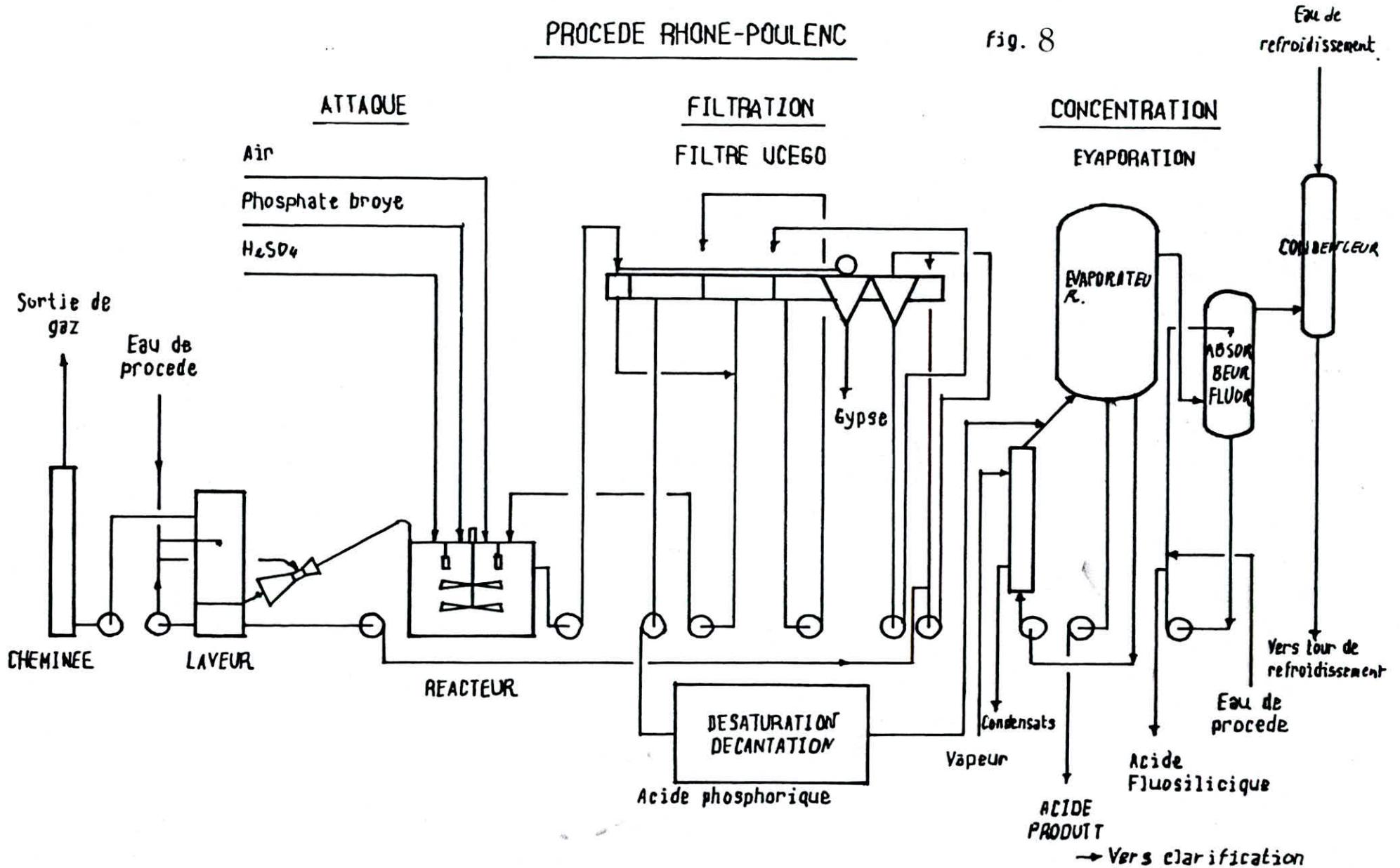
Le bon contact entre l'air et la bouillie est assuré par de petits agitateurs de surface qui projettent la bouillie sous forme de gouttelettes dans le courant d'air .

Cette air de refroidissement doit obligatoirement subir un lavage au niveau d'un laveur a eau avant son rejet a l'atmosphere Ce lavage permet notamment d'eliminer les composés fluorés provenant du minerai ,ces composés sont principalement l'acide fluohydrique HF ,tetrafluorure de silicium  $\text{SiF}_4$  emis en proportions variables en meme temps que de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique ,par la reaction d'attaque du minerai phosphaté.

L'instalation de la filtration represente la deuxieme partie essentielle dans le procédé .

# PROCEDE RHONE-POULENC

fig. 8



Elle sert à séparer l'acide des solides formés pendant l'attaque, composés principalement de cristaux de sulfate de calcium dihydrate.

Rhone Poulenc a mis au point un filtre sous vide tournant à table circulaire horizontale, le principe de fonctionnement de ce filtre c'est l'utilisation de trois lavages méthodiques et une décharge du gypse avec un taux humidité moindre. L'acide phosphorique moyennement dilué provenant du lavage est recyclé au niveau de la cuve d'attaque.

L'acide produit dans la section d'attaque - filtration a une concentration en  $P_2O_5$  comprise entre 28 et 32%, pour les emplois industriels, la concentration requise se situe généralement entre 40 et 54%. Il en découle la nécessité de concentrer cette acide, par évaporation.

Au cours de cette concentration, le fluor dégagé dans la vapeur est récupéré sous forme d'acide fluosilicique dans un absorbeur à fluor.

La zone de concentration comporte:

Un évaporateur

Un échangeur

Une absorption de l'acide fluosilicique

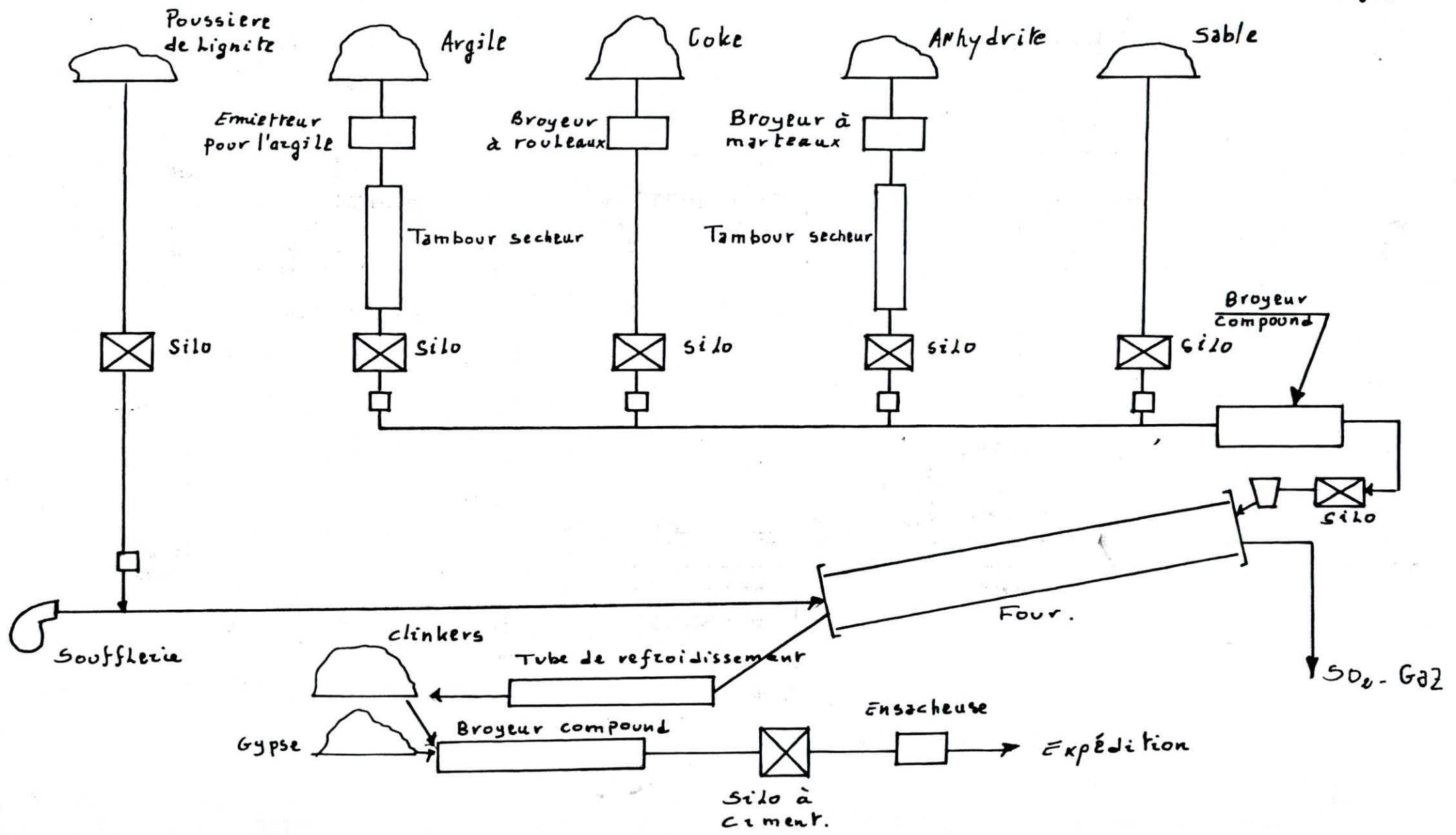
Un condenseur à mélange qui condense les vapeurs d'eau et évacue l'incondensable.

## **II-Présentation d'un procédé d'utilisation du gypse:**

En Algérie le problème de pollution est toujours posé malgré l'existence des moyens de récupération qui nous permet de récupérer des produits coûteux.

Afin de disposer de l'élément soufre qui se trouve dans le gypse on propose un schéma d'une installation fig(9) qui donne un

fig. 9



moyen d'utilisation du gypse pour produire de l'acide sulfurique et un ciment.

### 1-Description de l'installation:

Les matieres premieres etaient preparées separement:

Le gypse apres etre transformé en anhydrite etait broyé dans un broyeur a marteau ,en grain d'environ 30 mm,et seché dans un tambour.

Le gresillon de coke etait broyé dans un simple broyeur a rouleaux.

L'argile qui arrivait avec 27% d'eau etait mis en copeaux puis secher dans un sechoir a tambour qu'elle quittait avec une teneur d'environ 8% qui correspond a l'eau liée chimiquement .

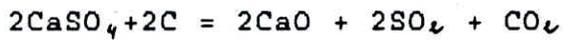
Les matieres premieres etaient melangées dans les proportions desirées a l'aide de bascules automatiques accouplées ,passaient par un broyeur compound et arrivaient sous forme de farine brut finement broyées au silo du four tournant.

La farine brut et le gaz de chauffage (poussiere de lignite) se rencontraient à contre courant.

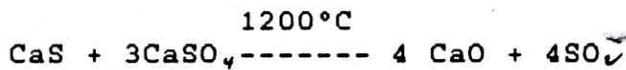
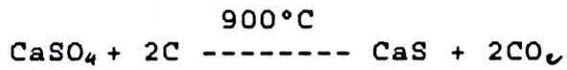
Le clinker calciné est refroidi à la sortie du four tournant dans des tubes tournants puis broyé par un tambour compound apres addition de 2% de gypse à la finesse usuelle du ciment et mis en sac par une ensacheuse automatique.

Les gaz de grillage à environ 700 °C sortant a l'autre extremité du four tournant (  $SO_2, O_2, CO_2$  ) sont transformé dans une autre unite en acide sulfurique.

La dissociation du sulfate de calcium se fait d'après la réaction globale:



à 900 °C il se forme d'abord du CaS puis à 1200 °C  $\text{SO}_2$  et CaO:



L'argile et le sable ont été ajoutés au mélange on pour but de former avec les quantités appropriées de CaO un clinker de ciment qui à l'état broyé avec l'addition du gypse vaut le ciment portland de meilleur qualité.

References Bibliographiques

[1]-Comprehensive inorganique chemistry

Jc.Baillar, Af.Trotman

Editorial Board

[2]-Precis de technologie et de chimie industrielle

P. Barre

Librairie jb.Bailliere et fils 1953

[3]-Statistics for experimenters

Pe.Box, j.Stuart Hunter, G.Hunter

Edition Johon Wiley and sons 1978

[4]-Industrie de la soude et des acides volatils et des engrais

A.Etienne

CNAM 1988

[5]-Principe de la technologie chimique

Moukhlenov

Edition Mir 1986

[6]-Analyse chimique volumetrique

H.Mathieu

Edition Masson 1946

[7]-Nouveau traite de chimie minerale

Pascale

Edition Masson

1956

[8]-Chemical engineers

Perry & Chilton

Edition Mc Graw Hill

[9]-Seminaire de chimie industrielle

F.Thirion

Universitee catholique de louvain 1980

[10]-Phosphorus and its compounds

J.Vanwazer

Interscience publishers

1958

[11]-Technologie minerale

Winnacker

Edition Eyrolles

1964

[12]-Organisation des nations unies pour le developpement  
industrielle

Serie mise au point et transfert des techniques

Manuel des engrai N°13

[13]-Brevet d'invention

Depot 14 Novembre 1969

N° 2 023 397

[14]-Brevet d'invention

Depot 30 Novembre 1976

N° 2 372 118

[15]-Rhône-Poulenc Interservices

Direction Licences de Procédés

[16]-Projet de fin d'étude

Etude théorique d'une installation pour la production de  
l'acide phosphorique

étudié: Hazzit

Promotion: 1982

[17]-Projet de fin d'étude

Etude d'une installation de production d'acide phosphorique

étudié: Nedjioui

Promotion: 1986

