

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue d'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

SUJET

Contribution à l'Etude de la defluoration du Phosphate Algérien par Voie Thermique

Proposé par :

Mr R. BELABBES

Mr A. BENDJAMA

Etudié par :

Mr A. BENYATTOU

Dirigé par :

Mr R. BELABBES

Mr A. BENDJAMA

Promotion : Janvier 1988

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue d'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

SUJET

Contribution à l'Etude de la defluoration du Phosphate Algérien par Voie Thermique

Proposé par :

Mr R. BELABBES

Mr A. BENDJAMA

Etudié par :

Mr A. BENYATTOU

Dirigé par :

Mr R. BELABBES

Mr A. BENDJAMA

Promotion : Janvier 1988

E.N.P. - 10, Avenue Hacen Badi - EL-HARRACH - ALGER

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

وزارة التعليم العالي

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

DÉPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

دائرة : الهندسة الكيميائية

PROMOTEUR : R. BELABBES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموجه : ص. بلعباس

ELEVE INGENIEUR: A. BENYATTOU

التلميذ المهندس: ع. بن ياتو

الموضوع: مساهمة في دراسة ازالة الفلور من الفسفاط الجزائرني بالطريقة الحرارية

الملخص: يتضمن عملنا دراسة ازالة الفلور من الفسفاط الجزائرني

تحت تأثير الحرارة ما بين 600 - 1200 م° .

لقد درسنا بالنسبة لكل درجة الحرارة تأثير السيليس على

انفصال الفلور ، مع المحافظة على الزمن ثابتا

SUJET : DÉFLUORATION DU PHOSPHATE ALGERIEN PAR VOIE THERMIQUE

RÉSUMÉ: Notre travail consiste à éliminer Le fluor du phosphate algerien

par voie thermique entre 600 - 1200°c .

Pour chaque température on a étudié l'influence de la silice sur la défluoration .

Le temps de traitement était maintenu constant.

SUBJECT : THERMAL DEFLUORINATION OF ALGERIAN PHOSPHATE

ABSTRACT : Our study consists in eliminating the fluorine from algerian phosphatethrough heating between 600°c and 1200°c .

For each temperature , we studied the influence of the silica on defluoration , the time of traitement has been maintained constant.

MEMBRES DU JURY

Présidente

Madame MEFTI

Maitre assistante

Examineurs :

Mme F. YAGOUB

Maitre assistante

Mr. BELABES

Professeur

Mr. BENDJAMA

Maitre assistant

- REMERCIEMENTS -

Au terme de cette étude, j'exprime ma profonde gratitude à Monsieur BELABBES et Monsieur BENDJAMA, qui n'ont cessé de me guider et de s'intéresser à mon travail.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Madame MEFTI pour avoir bien accepté d'assurer la présidence du jury ainsi que Madame YAGOUB d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également Mlle SEDIKI responsable du laboratoire (I.A.P) qui a mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour le bon déroulement des expériences et Monsieur TOUIBIA qui a bien voulu accepter l'invitation.

I/ INTRODUCTION

A/ PARTIE THEORIQUE

I/ Les phosphates

I.1 pétrographie

I.2 nature et composition des phosphates

I.3 composition chimique des phosphates

I.4 propriétés physique des phosphates

I.5 production et consommation du phosphate dans le monde

I.6 utilisation générale des phosphates

I.7 gisement de l'Algérie

I.7.1 gisement de Djebel-Onk

I.8 les apatites

I.8.1 aspect

I.8.2 caractère cristallographique

I.8.3 caractère physique

I.8.4 caractère chimique

II/ LE Fluor

II.1 le fluor dans la nature

II.2 danger du fluor

II.2.1 action sur les végétaux

II.2.2 action sur les animaux

II.2.3 action sur l'homme

II.3 propriétés physiques

II.4 propriétés chimiques

II.5 usage générale du fluor

III/ traitement des échantillons et séparation du fluor

III.1 procédé de traitement hydrothermique des phosphates naturels

III.2 les apatites défluorées

IV. les engrais phosphatés

IV.1 comparaison de quelques types d'engrais provenant d'un traitement thermique

B/ PARTIE EXPERIMENTALE

1. traitement mécanique du phosphate utilisé
2. propriété physique du minéral utilisé
3. composition chimique
4. analyse qualitative du fluor dans l'échantillon
5. traitement thermique des échantillons
6. dosage du fluor
7. influence de la silice sur la défluoration des apatites
8. influence de la température sur la défluoration des apatites.

A N N E X E

C O N C L U S I O N

I/ INTRODUCTION



L'industrie des phosphates génère dans la production de l'acide phosphorique et des engrais; des composés fluorés gazeux que l'en peut capter sous forme d'acide fluosilicique.

Ce résidu peut être transformé en dérivés fluorés censonn s dans l'industrie.

La teneur moyenne en fluor dans un minerai de phosphate est de 3,5 %.

La rupture du complexe apatitique des phosphates naturels, à pour but d'engager l'acide phosphorique des engrais phosphatés dans une combinaison chimique qui lui permet d'être plus rapidement et plus intensivement utilisé par les végétaux.

Les traitements thermiques répondant au même but, mais ils mettent en oeuvre des températures élevées et des sels alcalins ou alcalinox terreux qui conduisent à l'élimination du fluor et à l'obtention d'engrais généralement basique.

La bonne défluoration se fait en présence de la vapeur d'eau à 1400 - 1500°C avec addition de faible quantité de silice de l'ordre de 2 à 4 % .

Les phosphates d fluor s peuvent être utilisés comme engrais lorsqu'en réduit la teneur du fluor à 0,3 % et comme aliment de bétail quand elle sera réduit à 0,1% .

Les phosphates thermiques ne tiennent qu'une très faible place dans la production mondiale d'engrais phosphatés, leurs développement s'est trouvé ralenti en raison de l'importance grandissante que l'on accorde au caractère de "solubilité eau" des engrais phosphatés obtenus par attaque acide.

Dans la mesure ou l'approvisionnement en soufre deviendrait difficile on risquerait d'assister à une production accrue à cette catégorie de produit.

Par ailleurs certains phosphates sont considérés comme inutilisables en vue de traitement chimique, peuvent être trouvé ainsi un débouché satisfaisant.

La large extension des fertilisants qui est attendue dans le monde fera peut être une place plus importante aux engrais phosphates obtenus par voie thermique.

Dans le développement de notre travail nous avons étudié l'influence de la température et de la silice sur la défluoration des phosphate algériens, en maintenant constant le temps de traitement (t=30mn).

WSW

**PARTIE
THEORIQUE**



WSW

I - LES PHOSPHATES :

L'importance des phosphates n'échappe à personne, les producteurs mondiaux agrandissent et modernisent leurs installations pour répondre à la demande croissante d'engrais et de phosphates.

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

L'apatite fluorée $3 \text{ (Ca}_3 \text{ (PO}_4\text{)}_2 \text{ CaF}_2 \text{)}$ est la forme qui se présente le plus souvent, elle cristallise dans un système régulier.

Économiquement la fluoroapatite est la plus importante.

Des lieux de dépôts primaires sont rares, on connaît quelques uns d'origine magmatique à L'ILE DE KOLA (URSS). Les lieux les plus importants qui ont des apatites concentrées sont les dépôts sédimentaires. On pense qu'ils ont été créés par l'érosion du phosphate magmatique et surtout par les animaux marins. Les gisements sédimentaires fournissent la majeure partie de la production mondiale (plus de 90 %); on en rencontre à peu près dans tous les étages géologiques.

I - 1 PÉTROGRAPHIE

Les gisements de phosphate sont variés, quant aux minerais qu'ils renferment de par leur constitution et leur caractéristique.

I - 1 a Roches magmatiques.

Dans ces roches le phosphore se présente toujours sous forme d'une apatite. L'apatite type est la FLUOROAPATITE, dans la chloroapatite et l'hydroxyle apatite, l'atome de fluor est remplacé par un atome de chlore ou par un radical OH.

I - 1 b Roches sédimentaires

Il s'agit de sédiments marins qui sont tantôt des roches compactes assez dures, tantôt des roches tendres ressemblant à une argile ou à un grès; les colorations sont également variées allant du blanc au noir en passant par le bleu et le vert.

Dans ces roches, la matière phosphatée de base est encore une apatite, on ne rencontre pas de chlore dans le réseau.

I - 2 NATURE ET COMPÉTION DES PHOSPHATES

Les phosphates d'aluminium et alumine-calciques ne comptent que pour une très faible part dans la production mondiale de phosphate, s'ils ne peuvent d'ailleurs pas se prêter aux attaques par les acides, ce sont les phosphates de calcium qui représentent l'essentiel de cette production.

WSW

Divers constituants très variés tels que argile, sable, silex, quartz ou calcaire sont associés aux phosphates dans le gisement et lui confère ses caractères physiques de dur ou de tendreté.

Le phosphate de chaux est toujours présent sous forme cristallisée.

- Phosphates macro-cristallins

Dans des roches ignées les cristaux sont visibles à l'œil nu, ce sont les apatites.

- Phosphates micro-cristallins.

Dans quelques gisements sédimentaires, l'examen microscopique permet de déceler des cristaux compris entre 20 et 100 micromètres.

- Phosphates crypto-cristallins.

Dans la plupart des gisements sédimentaires, les cristaux ne peuvent être observés avec des moyens optiques.

- Dans les gisements sédimentaires on peut classer de la façon suivante les constituants phosphatés, dans lesquels le phosphore existe sous forme d'apatite.

+ Oolites : ils ont une forme sphérique, le centre est généralement constitué par un élément étranger ex: grains de Quartz.

+ Pisolites : Constitution analogue à celle d'une Oolite leurs diamètres sont supérieurs à 2 mm.

+ Nodules : Granulés sphéroïdaux, de diamètre compris entre 1 et 10 mm

- Caprolites : éléments en forme de cylindres plus ou moins déformés considérés comme des excréments de crustacés, riche en $P_2 O_5$.

- Débris osseux : on rencontre exceptionnellement des couches constituées essentiellement par des débris osseux, la matière phosphatée de ces débris est généralement la fluoroapatite carbonatée avec des rapports variables entre (F et OH)

- Endogangue : tous les éléments phosphatés contiennent des inclusions stériles de dimensions variables.

- Inclusion centrale : c'est le germe autour duquel s'est constitué l'Oolite il peut être un cristal de quartz ou un élément carbonaté.

- Inclusions périphérique : on rencontre la calcite, la dolomite, des argiles, des matières organiques diverses et des imprégnations de bitumes.

- Exogangue : à côté des constituants phosphates les roches sédimentaires contiennent des éléments stériles à savoir

- Calcite : sous forme de rhombédrales, elle se rencontre aussi sous-forme de formes cryptocristallines à l'intérieur des textures de foraminifères.

WSW

- Aragonite : rarement, elles provient de coquilles de mollusques non phosphatisés.
- Dolomite : $((\text{CO}_3)_2 \text{MgCa})$ en la rencentre souvent associée à la calcite.
- Silice : se rencentre sous forme de quartz et de silice.
- Silicates: surtout sous forme des argiles qui existent dans la plupart des minerais phosphatés.
- Glauconie : (Silice-aluminate-hydraté de fer et de potassium) on le trouve en proportion faible dans tous les phosphates de chaux sédimentaires.
- Sulfates : le gypse est fréquent surtout en Afrique du Nord.
- Fer : il se trouve sous forme d'hydroxydes colloïdaux associés en faible proportion à des argiles.
- Alumine : l'altération des argiles libère de la silice et de l'aluminium.



I - 3 COMPOSITION CHIMIQUE DES PHOSPHATES :

Quelques résultats d'analyse chimique, concernant les principaux phosphates qui donnent lieu à des échanges internationaux. (référence bibliographique)

	Apatite de KOLA enrichi par flottation	Phosphate d'Afrique du Nord qualité 65-68 % de phosphate tricalcique	Phosphate qualité 75-77 % de phosphate tricalcique	Phosphate de de Floride 75% de phosphate tricalcique
Humidité	0,17	2,37	1,25	1,10
Eau combinée matière organique	-	4,18	2,65	2,04
P ₂ O ₅	39,15	30,30	34,13	34,30
SO ₃	0,03	2,52	1,59	0,46
CO ₂	0,59	6,07	3,36	2,47
Matière siliceuse	2,54	2,60	1,75	6,29
Chlore	0,01	0,06	0,01	0,01
Fluor	3,00	2,85	3,56	3,71
CaO	52,89	49,66	52,32	48,70
MgO	0,04	0,62	0,26	0,24
Na ₂ O	0,42	1,23	0,77	0,14
K ₂ O	0,22	0,03	0,07	0,07
Oxyde de fer et d'aluminium (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	1,56	0,87	0,83	1,97
	<u>100,62</u>	<u>101,01</u>	<u>101,30</u>	<u>101,50</u>
Oxygène correspondant au Cl et au F	1,26	1,20	1,50	1,59
	<u>99,36</u>	<u>99,81</u>	<u>99,80</u>	<u>99,81</u>
Perte et man désés.	0,64	0,19	0,20	0,09
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

MEM

WSW

I - 4 PROPRIETES PHYSIQUES DES PHOSPHATES :

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

POURCENTAGE DES REPIUS CUMULES SUR DIVERS TAMIS
ET POURCENTAGE PASSANT AU TAMIS 325

TAMIS	NOBULE NOME FRANCAISE	INTERVALLE ENTRE FILS	APATITE DE KOLA	PHOSPHATE DU KOUIF	NOBLE DE FLORIDE 73-74 %
60	26	0 mm 246	1,17	6,84	65,46
100	23	0 mm 147	13,56	70,83	89,50
200	20	0 mm 074	46,09	90,22	95,87
325		0 mm 043	66,32	92,50	96,22
325			33,68	7,50	3,78

Le numéro du tamis indique combien il existe de mailles comptées sur la longueur d'un pouce anglais (254 cm).

WSW

PRODUCTION ET CONSOMMATION DE PHOSPHATE DANS LE MONDE

(x 10⁶ t)

ANNEE	1977-1978		1978-1979		1979-1980	
	PRODUCTION	CONSUMATION	PRODUCTION	CONSUMATION	PRODUCTION	CONSUMATION
EUROPE DE L'OUEST	0,215	21,786	0,137	22,019	0,126	23,270
- FRANCE	0,019	4,858	0,025	5,016	0,012	5,394
- RFA	0,031	2,652	-	2,268	-	2,556
EUROPE DE L'EST	23,612	30,282	23,595	30,573	24,473	31,639
- URSS	23,612	19,369	23,595	19,603	24,478	20,343
AFRIQUE	29,626	6,777	82,141	7,456	33,978	8,354
-ALGERIE	1,001	0,368	0,997	0,360	1,084	0,273
-MAROC	17,259	1,587	19,388	1,847	20,136	2,333
-TUNISIE	3,614	1,805	3,712	1,861	4,040	2,218
AMERIQUE DU N	47,256	37,233	50,037	40,144	5,611	43,
-USA	47,256	34,544	50,037	36,874	51,611	39,405
AMERIQUE CENTRALE	0,366	1,719	0,402	1,867	0,324	1,451
-MEXIQUE	0,285	1,690	0,322	1,802	0,275	1,431

Statistical supplement n° 22 January/February 1981.

2088
1981

WSW

I - 6 UTILISATION GENERALE DES PHOSPHATES :

L'utilisation des phosphate naturels bien qu'orientée aussi largement vers les engrais est cependant variée, la répartition des utilisations dans le monde est sensiblement la suivante :

- . 77 % des concentrés censemés sont utilisés pour la fabrication des engrais par attaque acide (superphosphate).
- . 4 % de minerais ou concentrés sont utilisés pour la fabrication d'engrais d'application directe, obtenus par brayage, puis éventuellement mélangés à d'autre éléments nutritifs (phosphates meulés).
- . 3% du minerai sont traités au feu électrique pour produire du phosphore et un acide phosphorique beaucoup plus pur que celui obtenu par voie humide, ces produits sont utilisés dans l'industrie des détergents, pour le traitement des surfaces d'aluminium, de cuivre ou de leurs alliages, dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, dans l'industrie pétrolière (catalyseur de lubrifiants spéciaux, additifs).
- . 6% sont utilisés dans l'alimentation du bétail après défluoration.
- . 5 % de minerais censemés servent après attaque sulfurique et purification de l'acide phosphorique produit, à la fabrication des polyphosphates des notamment du tripolyphosphate de sodium, qui entre dans la composition des détergents modernes.

I - 7 GISEMENT DE L'ALGERIE :

Les gisements de l'Algérie sont exploités depuis la fin du siècle, c'est la mine de Djebel-KOUIF proche de la frontière Algérie-Tunisienne qui a été la première ouverte en 1889, son exploitation pendant plusieurs années au rythme annuel de 400 000 à 300 000 t/an conduit à son épuisement, le gisement de M'ZAITA près de Sétif se trouve la deuxième mine Algérienne de phosphate, elle a fourni un produit dur principalement utilisé en métallurgie jusqu'à sa fermeture qui remonte à une dizaine d'années.

I - 7 1 Gisement de DJEBEL-ONK (ALGERIE) :

Ce gisement est situé à 100 km environ au Sud de Tébessa et à une trentaine de kilomètres de la frontière Tunisienne, il est relié à Annaba par voie ferrée de 340 Km. Ce gisement comprend cinq gites :

WSW

- DJEBEL DJEMIDMA
- KEF SENNOUN
- RAS MERCHER-ESTIR
- DJEBEL TARFAYA
- DJEBEL FOURIS

Le seul gîte en exploitation actuellement est celui de DJEBEL DJEMIDMA, les RESERVES sont évaluées à 110 millions de tonnes, le minerai titre 55 à 56 % en phosphate tricalcique (TPL).

- Le phosphate de ce gisement est de la fluoreapatite contenue à l'intérieur des nodules phosphatés. Ce gisement contient également:
 - des carbonates de chaux et magnésie, calcite (CaCO_3) et dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) se trouvant soit dans le ciment soit à l'intérieur des nodules (endogène carbonatée).
 - des sulfates et des chlorures, de sodium, de potassium, de la chaux,
 - de la silice, dans les argiles de la gangue, dans le quartz
 - du fer et d'aluminium existant sous forme d'oxyde et les matières organiques à faibles teneurs.

I - 7 1 a Exploitation et valorisation

L'unité de DJEBEL-ONK se compose actuellement :

- d'une carrière d'où on extrait un phosphate brut titrant 55 - 56 % en TPL
- d'une installation de préparation mécanique, concassage, broyage et criblage
- d'une unité de valorisation qui traite le produit venant de la carrière; le traitement consiste en un enrichissement en TPL par calcination.
- Deux unités de traitement produisent par un procédé ~~so~~ dit (dépoussiérage) du phosphate titrant 63-64 % en TPL.

L'exploitation est assurée par FERPHOS issue de la restructuration de la SONAREM.

La production est de 400 000 t/an de phosphate calciné à 75 % en TPL pour l'atelier de calcination et de 200 000 t /an de phosphate dépoussiéré à 63-64% de TPL pour l'atelier de dépoussiérage.

WSW

I - 7 1^o PROCEDE DE VALORISATION :

A / traitement mécanique :

- Concassage : le minerai brut est déversé dans un concasseur giratoire travaillant avec une capacité maximale de 750 t/h, à la sortie on obtient un minerai dont le diamètre maximal est égal à 200 mm.
 - Broyage : Il s'effectue dans trois broyeurs à marteaux travaillant en parallèle avec une capacité de 220 t/h.
 - Criblage : l'objectif de cette opération est l'élimination des éléments les plus durs qui sont pauvres en TPL.
- Le cribleur est constitué de 3 toits (15, 10, 8 mm).
- Banemètre: est un dispositif permettant la répartition des produits criblés.

B / traitement humide

- Débourbage : constitué en quelque sorte un prétraitement, il permet d'éliminer la majeure partie des matières siliceuses et qui au cours de la calcination pourraient former des combinaisons avec les éléments du phosphate.
- Calcination : elle consiste essentiellement à porter le minerai débourbé à une température suffisante (850-900 °C) pour décomposer les carbonates et brûler les matières organiques.



Après calcination, le minerai subit un refroidissement brusque dans l'eau refroidissement assurant une destruction mécanique des agrégats et une extinction de la chaux qui entraîne sa dispersion en éléments fins.

- Lavage du produit calciner : son but est d'éliminer la chaux et la magnésie libérées au cours de la décomposition thermique des carbonates, ainsi que les sulfates alcalins.

Lorsque le minerai, est mis au contact de l'eau, deux phénomènes interviennent: une dispersion mécanique des éléments fins stériles qui peuvent rester en suspension et une dissolution partielle de la chaux et des sulfates. Ce-ci entraîne la séparation de ces éléments stériles et permet un complément de désagrégation qui amplifie le premier phénomène.

WSW

- Séchage :

Le minerai lavé, esséré, subit un dernier traitement dans des fours rotatifs de séchage afin de réduire l'humidité d'environ 15 %.

C / Traitement sec (dépeussierage) :

- Séchage du minerai criblé en lit fluidisé.

- Criblage primaire : à ce niveau le diamètre maximal des particules doit être inférieur à 2 mm.

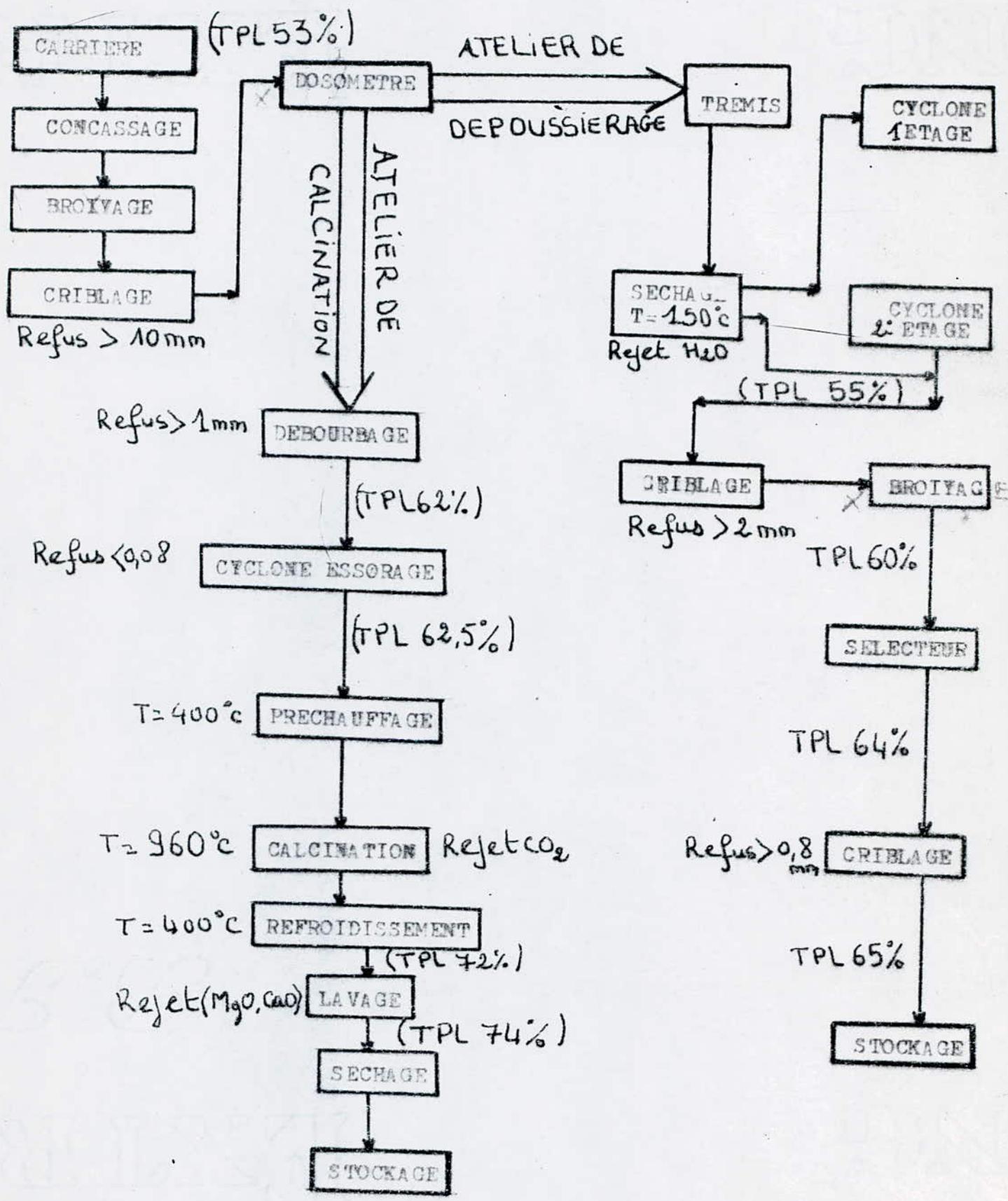
- Broyage : il se fait dans un broyeur à pression qui permet de libérer la maille argileuse enveloppant le minerai.

- Sélection : à l'aide des sectiencours pneumatiques, les particules de diamètre inférieur à 0,08 mm sont éliminées.

- Criblage secondaire : le produit obtenu après cette opération, constitue le phosphate dépeussière titrant 63-64 % en TPL.



CHAINE DE TRAITEMENT



WSW

PHOSPHATE DJEBEL-ONK
DEPOUSSIÈRE 63-64 TPL
COMPOSITION CHIMIQUE

	ANALYSE TYPE	DOMAINE HABITUEL DE VARIATION
Humidité.....	0,2 6	
ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.....		
P ₂ O ₅	29,64	29,0 à 29,7
ANHYDRIDE SULFURIQUE		
SO ₂	2,4	2,4 à 2,7
ANHYDRIDE CARBONIQUE		
CO ₂	7,0	7,0 à 7,5
MATIÈRES SILICEUSES.....	2,35	0,66 à 2,37
OXYÈNE DE FER (Fe ₂ O ₃).....	0,42	0,3 à 0,46
OXYÈNE AL (AL ₂ O ₃).....	0,44	0,3 à 0,44
CHAUX (CaO).....	46,39	36,49; 99
MAGNÉSIE (MgO).....	1,35	1,35 à 2,2
CHLÈRE (Cl).....	0,02	0,02 à 0,05
Soufre (sulfure).....	Traces	-
Matières organiques.....	0,33	Traces à 0,33
Fluor.....	2,37	2,2 à 2,1
CaO / P ₂ O ₅	1,585	-

WSW

PHOSPHATE NEBEL-ONK

PHOSPHATE DEPOUSSIÈRE

(REBOURNE SECHE)

HUMIDITE.....	1 %
PERTE A LA CALCINATION.....	1,99
ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE P_2O_5	30,25
ANHYDRIDE SULFURIQUE SO_3	3,40
ANHYDRIDE CARBONIQUE CO_2	6,40
SILICE TOTAL SiO_2	1,85
OXIDE DE CALCIUM CaO	50,47
OXIDE DE MAGNESIUM MgO	0,71
OXIDE DE FER Fe_2O_3	0,38
OXIDE D'ALUMINIUM Al_2O_3	0,44
OXIDE DE SODIUM Na_2O	0,64
FLUOR F.....	2,9
CaO/P_2O_5	1,66

GRANULOMETRIE

Maille Micromètres	Passant %	Refus %
40	0,03	99,97
50	0,05	99,95
63	0,12	99,98
80	0,40	99,60
100	1,83	98,17
200	65,75	32,26

WSW

PHOSPHATE DJENNEL - ONK

CALCINE LAVE SECHE 75-77 TPL

COMPOSITION CHIMIQUE

	ANALYSE	DOMAINE HABITUEL DE VARIATION %
NUMIDITE.....	1,13	
ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE P ₂ O ₅	0,88	
ANHYDRIDE SULFURIQUE SO ₃	34,35	34,0 à 35
ANHYDRIDE CARBONIQUE CO ₂	2,01	1,6 à 2,0
MATIERE SILICEUSE.....	1,38	1,2 à 1,7
OXYDE DE FER Fe ₂ O ₃	0,37	0,3 à 0,5
ALUMINE Al ₂ O ₃	0,46	0,4 à 0,5
CHAUX CaO.....	54,49	54,0 à 0,5
MAGNESIE MgO.....	0,75	0,7 à 1,0
CHLORE Cl.....	Traces	
FLUOR F.....	3,8	
Soufre	Traces	
non dosé perte.....	0,56	
OXYGENE CORRESPONDANT AU CHLORE ET AU FLUOR	1,75	

PHOSPHATE DJEBEL-ONK CALCINE-LAVE SECME 75-77 TPL

ANALYSE GRANULOMETRIQUE

TAMIS TYLER	OUVERTURE EN MICRONME- TRE	% DE REFUS AU TAMIS	% DE REFUS CUMULE AU TAMIS
0,43 - 35	417	16,3	16,3
0,2 - 80	175	17,4	33,7
0,15 - 100	147	37,2	70,9
0,102-150	104	24,4	95,3
0,075-200	74	4,7	100,0

Domaine d'utilisation des phosphates de DJEBEL-ONK

WSW

Phosphate dépeusieré

Ce produit est utilisé dans les domaines suivants :

- . fabrication de superphosphate simple
- . fabrication d'acide phosphorique
- . dans l'agriculture comme fumure de correction ou fertilisant dans les sels acides.

Phosphate calciné

Ce produit est utilisé dans la fabrication de superphosphates simple et triple et celle d'acide phosphorique.

L'acide phosphorique fabriqué ne contient pas de matières organiques, il permet la fabrication de tripolyphosphates très blancs.

Rejets de traitement

Les rejets de traitement titre 18 - 20% en P_2O_5 et sont riches en calcium, ils peuvent ainsi être utilisés dans l'agriculture.

Autres domaines d'utilisation

Les phosphates sont utilisés dans les domaines aussi variés tels que :

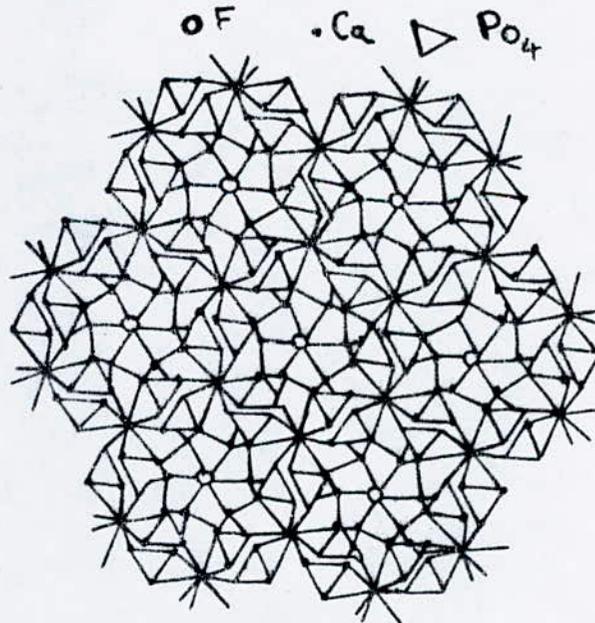
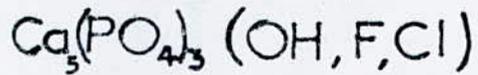
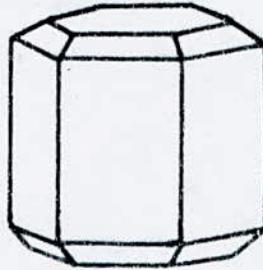
- . l'industrie agro-alimentaire
- . l'industrie des détergents
- . l'industrie chimique

I - 8 LES APATITES

I - 8 - 1 ASPECT : Prismes allongés, parfois aciculaire, cristaux tabulaires ou ellipsoïdaux

couleur : blanc laiteux, blâstre, verdâtre, jaune, brun gris.

inclusions : très fines parfois gazeuses.



COUPE

WSW

I - 3.2 Caractère cristallographique.

- système hexagonal

I - 3.3 Caractère physique

- densité : 3,1 à 3,35
- dureté : 4,5 à 5 sur l'échelle (MOHS)
- constante diélectrique : 5,28
- fluorescence aux UV : parfois en rose, bleu clair, violet, jaune.

I - 3.4 Caractère chimique

- CaO : 54 % , P_2O_5 : 29 - 41 % , F : 0 à 4 % , Cl : 0 - 6%
- composition chimique variable : présence de Mn , Ce, As, et OH
- attaqué par les acides
- coloration jaune avec le molybdate d'ammonium en solution nitrique.

I - 3.5 Utilisation

- Source de phosphate (engrais, industrie chimique)



WSW

II - LE FLUOR

II - LE FLUOR DANS LA NATURE

- Sous forme de combinaisons le fluor est relativement abondant dans le règne minéral; il constituerait environ 0,08 % de l'écorce terrestre soit 800 g/t, il est plus abondant que le chlore, beaucoup plus abondant que des métaux comme le cuivre ou le plomb.

Le fluor est combiné dans des roches anciennes et éruptives, dans les failles de terrains où jaillissent les eaux thermals.

Le fluor étant un élément migrateur, il s'est par suite combiné à de nombreux minéraux, soit en petite quantité, soit en proportion notables en donnant naissance à des fluorures complexes, son rôle minéralisateur paraît important.

Le fluor participe de nos jours à la constitution des dépôts marins en donnant une roche voisine de la fluorapatite, une faible proportion se trouvait dans l'eau de mer.

Le fluor est concentré dans un grand nombre de minéraux, les minéraux essentiels sont la cryolithe $Al_2F_6 \cdot 6NaF$ et la fluorine ou spath fluor CaF_2 . On trouve le fluor combiné comme impureté dans les pyrites, blendes calcinées, les bauxites, sous forme de fluorosilicates, fluorarsénates et fluorvanadates, il entre dans la constitution de fluorapatite et se trouve souvent en quantité variable dans les phosphates, apatites, phosphorites.

Les phosphates d'Afrique du Nord renferme 3 à 4% de fluor.

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

- dans le règne végétal le fluor est également concentré, il est présent dans les bois fossiles, la houille, il a été aussi signalé dans diverses matières alimentaires, raisin, vin, extrait de malt....

WSW

MINÉRAUX	% DE FLUOR EN POIDS	% OU ppm DU FLUOR
Fluorine	48	49 %
Tepaze	13 - 20	21 %
Apatite	3 - 4	13500 - 26 000 ppm
Titanite	0,1 - 0,5	1940 - 13462 ppm
Tourmaline	0,05 - 1,3	970 - 35000 ppm
Biotite	0,05 - 1,3	970 à 35000 ppm
Micas	jusqu'à 2,52	jusqu'à 68 000 ppm
Phlogopite	0,17 - 1,37	3300 - 37 000 ppm
Mépidélite	0,97 - 2,52	19 000 à 68 000 ppm
Muscovite	0,008 - 0,54	170 - 148 00 ppm

Composition du fluor des principaux minéraux.

II . 2 DANGER DU FLUOR

II.2.1 Action sur les végétaux

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

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

II.2.2 Action sur les animaux

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

Dans la plus part des , l'intoxication n'a pas lieu par inhalation, mais par voie indirecte. Les premiers symptômes sont de nature dentaire ou l'émail présente des tâches allant du jaune au brun foncé et gagnant la totalité de la dent.

II.2.3. Action sur l'homme :

Le fluor doit être préparé et manipulé avec soin au laboratoire en petite quantité sous la pression ordinaire, car il constitue un véritable danger pour la santé humaine, le fluor étant l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, il se trouve à l'état de traces dans l'environnement de l'homme, en outre, les activités humaines, qu'elles soient industrielles ou agricoles, contribuent dans une certaine mesure à l'augmentation des teneurs en fluor principalement dans les eaux et l'atmosphère.

L'homme est moins sensible que les plantes et les animaux au fluor, de ses dérivés gazeux, et les vapeurs d'acide fluorhydrique, qui sont des puissants caustiques, ils causent un œdème de poumon nécessitant un traitement urgent, la concentration maximale supportable est de 0,1 ppm pour le fluor et de 3 ppm pour HF, ses dérivés minéraux (HF, NaF, fluorosilicate) entraîne en cas d'intoxication aiguë un blocage de certaines enzymes, leur ingestion occasionnelle des douleurs abdominales accompagnées de vomissements, leur contact avec la peau ou les yeux provoque des brûlures très profondes et graves.

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

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

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

M2M

SMITH ET MUDGE (1959) ONT RESUME LES EFFETS BIOLOGIQUES DU FLUOR
EN FONCTION DES CONCENTRATION

CONCENTRATION	MILIEU	EFFET
2 ppb	Air	Végétation endommagée
1 ppm	eau	réduction des caries
2 ppm et plus	eau	émail tâché
8 ppm	eau	10% ostéocalcémie
20 à 80 mg/jour	eau ou air	fluorose paralysante
50 ppm	eau ou nourriture	affection thyroïdienne
100 ppm	eau ou nourriture	retard de croissance
100 à 125 ppm	eau ou nourriture	affections rénales
2,5 à 5 g	dose critique	mort

II - 3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le fluor possède une couleur jaune légèrement verdâtre à l'état gazeux. Lorsqu'il est parfaitement pur, il est incolore à l'état liquide comme à l'état solide.

. densité : $d = 1,319$ à l'état gazeux.

. tension superficielle: $\gamma = 17,9$ dynes/cm à 69,2 K.
 $\gamma = 14,6$ dynes/cm à 81,0 K

. paramètre atomique : $P = 25$

. température de fusion : 55 K

- chaleur de fusion 372 cal/mole

- tension de vapeur

. Gady et Hildenbrand :

$$\log_{10} P = 7,3317 - \frac{406,8}{T} - 0,007788 T$$

. Claussen

$$\log_{10} P = 8,7202 - \frac{462,66}{T} - 0,01656 T$$

Les valeurs trouvées plus récemment pour le liquide entre 53,54 K et 90 K

Wither et Johnston suivent la relation

$$\log_{10} P = 7,08718 - \frac{357,258}{T} - \frac{1,3155}{T^2} 10^{13}$$

WSW

. Température d'ébullition :

- Teb = 84,93 K Gady et ildebraud
- Teb = 85,12 K elausson
- Teb = 85,40 K Ayema et Kanda
- Teb = 85,02 + 0,02 Withe et Jehnsten

. Température et pression critique :

- Tc = 103 K Van Laar
- Tc = 153,4 K Prudhomme
- Tc = 172 K Menglein
- Tc = 144 K Kady valeur la plus probable
- Pe = 55 atm

- chaleur de vaporisation : calculée à partir des courbes de tension de vapeur

- . Hv = 1587 Cal/mole Ayema et Kanda
- . Hv = 1563,98 + 3 Cal/mole à 84,71 K, sous 738 atm; Withe et Jehnsten

- conductibilité thermique:

- . 1 ° C sous 1 atm, la conductibilité thermique est égale à 5,92 10⁵ Cal/cm/°/s

- propriété optique

- . L'indice de réfraction correspondant à la raie D. du sodium est de 1,0095 (Meissan)

- propriété électrique :

- . constante diélectrique est voisine de 1,5

II - 4 PROPRIÉTÉ CHIMIQUE

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

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

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

Très fréquemment les fluorures, métalliques formés arrêtent l'attaque à moins qu'ils ne soient volatils dans les conditions de l'expérience.

Le fluor ne réagit pas avec les gaz rares.

WSW

II.5 USAGE GENERALE DU FLUOR

La chimie du fluor a subi ces dernières années un développement considérable. Le fluor lui-même est devenu un produit commercial, il est fourni, comprimé sous 15 atm en bombes de cuivre ou de nickel de 2 à 12 litres, le fluor est utilisé pour la production de certains dérivés fluorés, d'hydrocarbures présentant des propriétés exceptionnelles comme par exemple les lubrifiants résistants aux hautes températures, le "TEFLON", matière plastique résistant aux réactifs chimiques, des liquides utilisés dans les réfrigérateurs les "FREONS".

III TRAITEMENT DES ECHANTILLONS EN SEPARATION des "FLUOR"

- Le traitement physique subit par les phosphates naturels lors du broyage qui les transforme en phosphates meulés n'altère en rien la molécule apatitique où l'anhydride phosphorique P_2O_5 se trouve combiné au calcium et généralement au fluor.

- Les traitements chimiques ont précisément pour but de rompre cet édifice moléculaire, d'en libérer le fluor et d'aboutir à la formation de phosphates calciques dotés d'une solubilité variable, toujours supérieure à celle de l'apatite originelle.

- Les traitements thermiques ont également été proposés pour détruire la molécule apatitique et lui substituer un phosphate plus soluble.

L'indispensable élévation de température ne saurait néanmoins suffire pour atteindre à une solubilité suffisante de phosphate, il apparaît nécessaire d'engager l'anhydride phosphorique P_2O_5 dans une combinaison silice phosphatée et des phosphates basiques dotés d'une certaine solubilité d'où la nécessité d'ajouter des sels alcalins et alcalino-terreux aux phosphates naturels.

L'addition de la silice dans les traitements thermiques des phosphates tricalciques naturels dans des fours permet l'élimination du fluor de ces phosphates sous forme de composés fluorés gazeux.

La réactivité de la silice est fonction des pores, de leurs diamètres ainsi que de sa surface spécifique.

Il semble que la silice ait une action catalytique marquée sur la réaction de formation des dérivés fluorés principalement SiF_4 et H_2F_2 .

III.1 Procédé de traitement hydrothermique des phosphates naturels

La bonne défluoration des apatites se fait en présence de la vapeur d'eau à 1400 - 1500 ° C avec additions de faibles quantités de SiO₂ de l'ordre de 2 à 4 %, parmi les nombreuses autres additions essayés de bon résultats ont également été obtenus avec du silicate d'alumine et des composés du magnésium.

A partir d'un composé d'apatite de Kola (URSS) contenant 39,4% P₂O₅ et 3,2 % de F on obtient un produit ayant des propriétés physiques convenables contenant 34 à 36 % de P₂O₅ soluble dans l'acide citrique et 0,1 % de F.

Les études thermiques et les analyses de structure aux rayons X et cristallo-optiques des produits, confirment que le processus à deux stades.

1 - transformation de l'apatite fluoré en apatite hydroxylée.



2 - décomposition de l'apatite hydroxylé en phosphate tricalcique et tétracalcique ou en silicophosphate.



comme l'apatite s'emploie en mélange avec la silice la réaction (2) est modifiée de la façon suivante.



en présence de la silice, il y a interaction entre l'apatite hydroxylée et celle-ci avec formation d'un composé intermédiaire isomorphe du phosphate tricalcique, soluble dans l'acide citrique, cette phase se forme aussi en présence de la vapeur d'eau, sa formation est conditionnée par l'abaissement du potentiel thermodynamique.

La décomposition de l'apatite hydroxylée en présence des différentes quantités de silice peut être représentée comme se passant suivant la réaction.



Où n et m sont des valeurs variables, dépendant de la stabilité des phases apparaissant dans le système CaO - SiO₂ - P₂O₅

selon ce procédé, si on emploie 0,25 à 10 % de SiO₂, on arrive à un degré de défluoration de 95 % et la transformation du phosphate sous forme soluble dans l'acide citrique peut aller jusqu'à 90 %.

Le traitement des phosphates dans des fours aux températures de leurs frittages ou de leur fusion ne nécessite pas d'énergie électrique, donne à ce procédé de grande perspectives non seulement dans les régions aux sels acides, mais dans beaucoup d'autres.

III. 2 Les apatites défluorée

En même temps qu'il détruit le "complexe apatite" et fournit aussi un phosphate tricalcique fondu, dont l'anhydride P_2O_5 est directement assimilable par les végétaux.

La défluoration se poursuit en deux phases.

- la première abaisse le titre en fluor de 0,3 % et donne ainsi un engrais.
- la seconde le réduit à 0,1% dépourvu d'arsenic et de plomb, ce phosphate peut entrer dans l'alimentation de bétail.

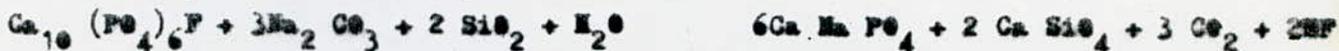
IV. LES ENGRAIS PHOSPHATÉS

Les engrais phosphatés obtenus par voie thermique sont à base de phosphate insoluble dans l'eau et soluble dans le citrate, parmi ces phosphates, on peut citer:

- Phosphate RHENANIA

C'est le plus connu des phosphates calcinés, son obtention résultait primitivement de la fusion à 1100 + 1200 ° C d'un mélange de phosphate naturel de carbonate de soude et de phenolite (roche éruptive en silice) à laquelle la silice fut substituée par la suite.

La réaction globale est ainsi schématisée?



- Basiphosphate était obtenu par mélange dans des four rotatifs de phosphate naturel de silicates et de sels alcalins; il devait être conservé dans des sacs imperméables, en raison de sa grande hygroscopicité.

Enrichissement variables en P_2O_5 14 à 30 %, le Basiphosphate contenant 30 à 50 % de chaux environ 10 % de soude et de silice, un peu de potasse magnésie, soufre, fer et alumine.

- phosphate magnésien calciné

Ce phosphate était obtenu par adjonction de Kiesérite (sulfate de magnésie) au phosphate, il a été fabriqué en Allemagne vers 1950.

M2M

- Le phosphal :

C'est un engrais phosphaté calciné, il résulte d'un traitement thermique d'un phosphate naturel, phosphate double de chaux et d'aluminium, ce traitement se fait sans adjonction de silicates ou de silice ni de sels alcalins ou alcalino-terreux.

De plus la température 600 ° s'est nettement inférieure à celle qui est nécessaire à l'obtention des autres phosphates calcinés.

L'emploi de cet engrais s'est développé en France vers 1950, d'autres Pays d'Europe, l'Afrique et la Nouvelle-Zélande en font également usage.

. Composition chimique du phosphal :

- P_{2O_5} : 34,6 % dont 26,4 soluble dans le citrate
- Al_2O_3 : 35,9 %
- CaO : 10,9 %
- Fe_2O_3 : 9,1 %
- SiO_2 : 2,9 %
- TiO_2 : 1,9 %
- Fluor : 5,8 %
- Divers : 4,4 %

- Les scories de déphosphoration

Les scories de déphosphoration, ou scories Thomas, sont un sous produits de l'industrie sidérurgique.

Ces scories sont soluble dans le réactif de Wagner (acide citrique à 2 %) elles ont constitué 10,3 p.100 de l'approvisionnement mondial de l'agriculture en P_{2O_5} durant la campagne 1963-1964 depuis lors ce pourcentage a légèrement diminué.

. Composition chimique des scories

Leur dosage en P_{2O_5} total se situe habituellement entre 16 et 20 %.

Les autres constituants ont des teneurs qui varient dans d'assez larges proportions.

* Ca total , exprimé en CaO	45 à 55 %
Fe_2O_3	15 à 20 %
SiO_2	6 à 12 %
MgO	2 à 5 %
MnO	3 à 7 %
Al_2O_3	1 à 6 %



- Le phosphate "cerenet"

Sans avoir recours à la fusion, le cerenet phosphate compagay obtient du phosphate tricalcique pratiquement libre de fluore dans son installation de Plant City en Floride (USA).

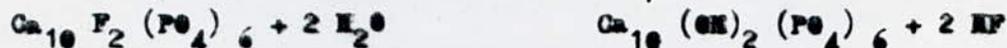
Le phosphate brut est chauffé avec un très grand excès de silice (plus de 35 %) en présence de vapeur d'eau, à des températures 1400 °C à 1600 °C

Le phosphate cerenet se compose de silice et de phosphate tricalcique, il présente la composition suivante :

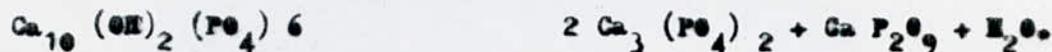
P ₂ O ₅ total	21,01 %
P ₂ O ₅ soluble HCl (0,4 %)	20,56 %
P ₂ O ₅ soluble acide citrique	19,83 %
P ₂ O ₅ soluble citrate	18,01 %
CaO	27,77 %
Fe ₂ O ₃	0,83 %
Al ₂ O ₃	0,71 %
F	0,66 %
SiO ₂ insoluble	47,64 %

La réaction se fait en deux étapes.

1) substitution de l'ion hydroxyde OH à l'ion fluorure F du phosphate naturel



1) décomposition de l'hydroxy-apatite ainsi formé



Le phosphate "GERMANIA ".

Ce phosphate est obtenu par calcination du mélange phospherite-potasse.

Sur une teneur de 8,7 % (en anhydride phosphorique total) 6,1 % passent sous forme soluble au citrate après traitement.



WSW

COMPARAISON DE QUELQUES TYPES D'ENGRAIS PROVENANT D'UN TRAITEMENT

THERMIQUE

SUPPORT DE P	TOTAL	ASSIMI LABLE	SOLUBLE	CaO %	MgO%	%
Phosphate Rhénane	25,8	20,1	0,3	37,4	16,6	29
Phosphate cerenet	38,8	36,0	0,1	49,1	5,5	0,63
Phosphate tricalcique fendu	28,0	23,4	0,1	32,4	17,1	1,7
Silicophosphate naturel de la Ca et de Mg.	33,7	3,4	0,03	8	-	3,7

**PARTE
EXPERIMENTALE**

WSW

B / PARTIE EXPERIMENTALE

I - Traitement mécanique du phosphate utilisé

Ces traitement comprennent, le concassage, le broyage, et le tamisage, ils ont pour but d'obtenir le minerai en grain de dimensions convenables.

Le minerai que nous avons utilisé est extrait du gisement de DJEBEL-ONK sous forme de blocs de 10 à 20 cm.

- Concassage :

Nous avons introduit notre échantillon dans un concasseur giratoire, qui opère la fragmentation du minerai par pression entre une cuve tronconique fixe et un rouleau conique mobile, nous avons obtenu des morceaux de 2 à 4 cm.

- Broyage :

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

- Tamisage :

L'objectif de cette opération est d'éliminer toute les particules dont le diamètre dépasse 0,125 mm.

II Propriétés physique du minerai utilisé

II.1 surface et poids spécifique

La surface spécifique du minerai utilisé est :

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

poids spécifique est de .

$$P = 2,33 \text{ g / cm}^3$$

WSW

III-Composition chimique :

Les dosages des différents éléments de notre minerai ont été effectués au laboratoire centrale de l'INEM (ex:SONAREM) l'analyse chimique effectuée à donner les résultats suivants:

ELEMENTS	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	CO ₂	P ₂ O ₅	F	P à F
TENEUR EN %	44,8	3,4	1,5	1,2	5,5	32,0	2,8	7,0

WSW

4. ANALYSE QUALITATIVE DU FLUOR DANS NOTRE ÉCHANTILLON

La propriété que possède le tétrafluorure de silicium (SiF_4) de donner la silice au contact de l'eau.

Si on ajoute la silice (SiO_2) à notre échantillon, et en l'attaque par l'acide sulfurique jusqu'à une concentration de 52-54 %, le fluor se combine avec la silice pour donner SiF_4 qui s'échappe avec les gaz résiduels.

Méthode opératoire

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

Interprétation

L'attaque sulfurique du minéral, nous permet d'obtenir le fluorure d'hydrogène (HF) selon la réaction.



le HF obtenu réagit avec la silice pour donner le tétrafluorure de silicium (SiF_4) selon la réaction.



SiF_4 se dégage sous forme gazeux et en contact de l'eau donne le SiO_2 selon la réaction



WSW

5. DOSAGE DU FLUOR

Habituellement, les méthodes du dosage du fluor dans les minerais sont en nombre de deux:

- Colorimétrie directe d'un complexe formé entre le lanthane ou le cérium, le fluor et l'alizarine complexone.

- mesure directe de la quantité d'ion fluorure à l'aide d'une électrode spécifique à cristal de fluorure de lanthane.

Nous avons opté à cette seconde méthode et dont le principe est le suivant:

Après une attaque effectuée par ($\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HCl}$), le fluor est libéré puis mis en solution acétique à $\text{pH} = 6,5$, le dosage est effectué à l'aide d'une électrode indicatrice spécifique de l'ion fluorure.

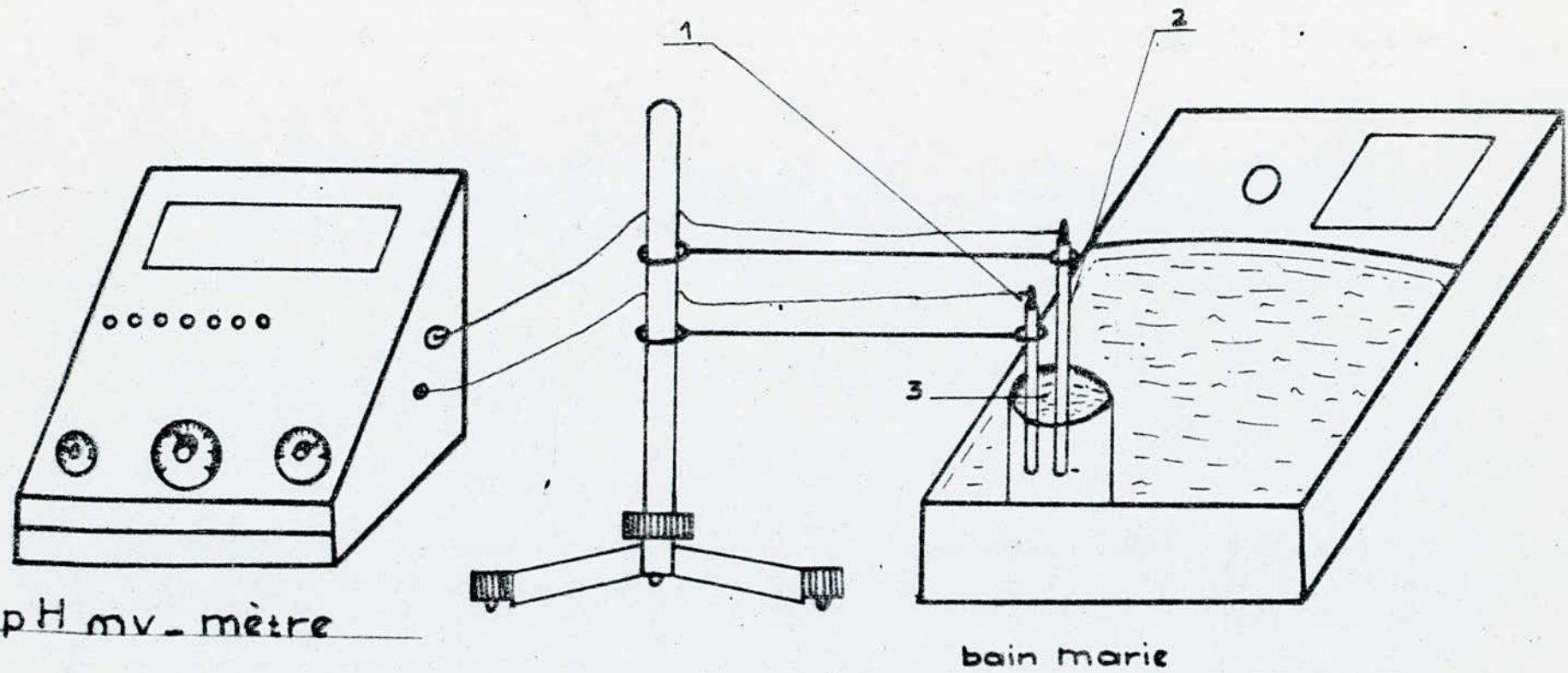
5.1 matériels

- pH/mV metre, résolution 0,1 mV
- électrode spécifique au fluorure
- électrode de référence (calomel)
- agitateur magnétique avec barreau en téflon
- bain-marie
- balances analytique
- récipients de 100 ml en plastique
- récipients de 30 ml en plastique

5.2 Réactifs

- fluorure de sodium NaF
- acétate d'ammonium $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (15 %)
- chlorure d'ammonium NH_4Cl
- acide chlorhydrique HCl (1:5)
- hydroxyde d'ammonium NH_4OH (1:5)

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



MSM

WSW

5.3 Préparation des solutions étalons.

Les solutions étalons sont préparées à partir de la dissolution de 0,221 g de NaF dans 100 ml d'eau, cette solution contient 100 µg de F /ml en dilue d'un facteur de 10.

SOLUTIONS ÉTALONS	SOLUTIONS 100 µg/ml	SOLUTIONS 10 µg/ml	NH ₄ CH ₃ COO 15 %	POUR DE L'EAU ON COMPLETE AU VOLUME DE
10 µg/ml	10 ml		50 ml	100 ml
5 µg/ml	5 ml		50 ml	100 ml
2,5 µg/ml	5 ml		100 ml	200 ml
1 µg/ml		10 ml	50 ml	100 ml
0,5 µg/ml		5 ml	50 ml	100 ml
0,1 µg/ml		2 ml	100 ml	200 ml

PH de ces solutions est 6,3 - 6,5

WSW

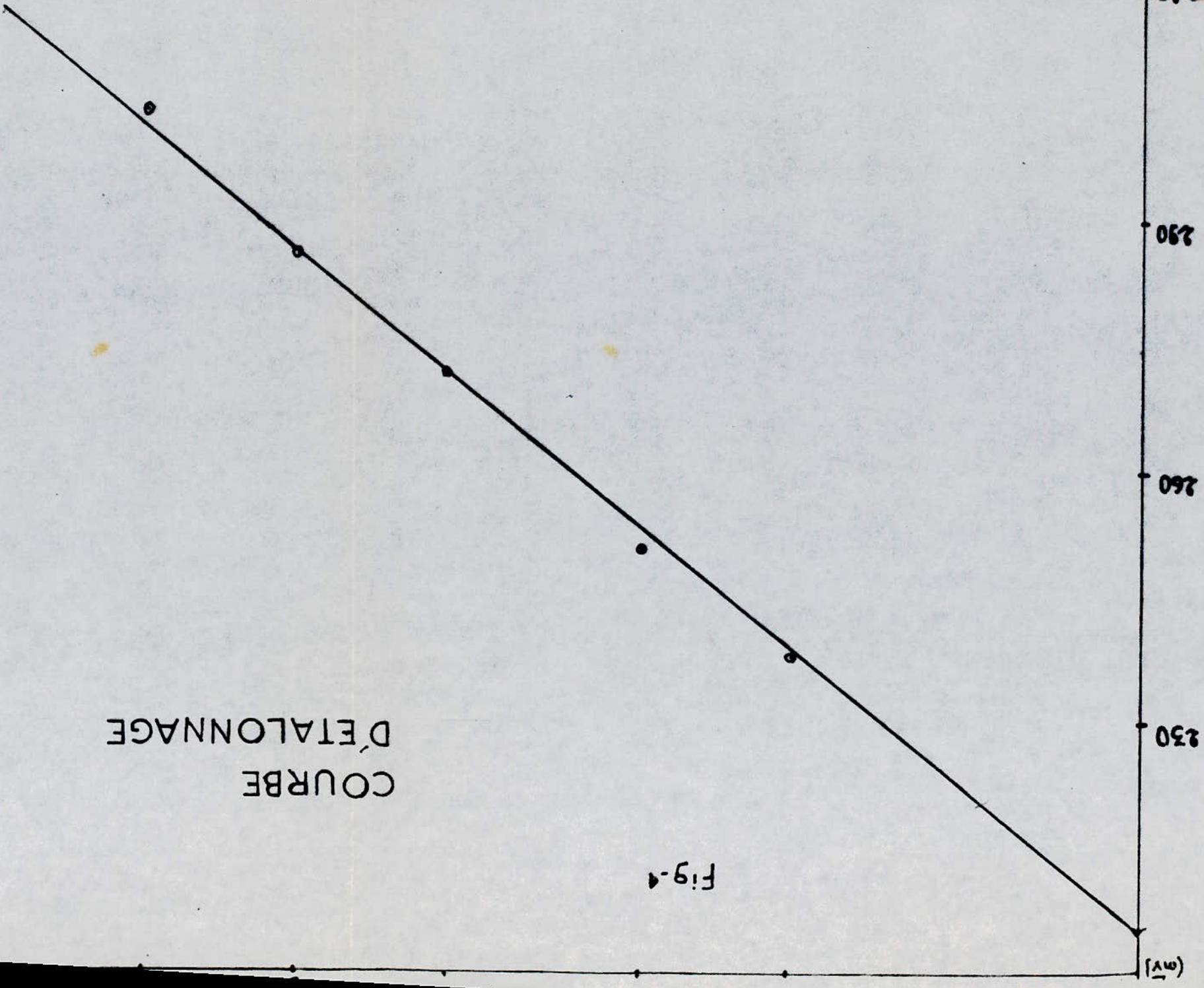
- Courbe d'étalonnage

CONCENTRATION ($\mu\text{g/ml}$)	10	5	2,5	1	0,5	0,1
-E (mV)	304,3	286,8	272,4	251,3	237,9	205,0



COURBE
D'ETALONNAGE

Fig-4



5.4 mise en solution des échantillons

- attaque par HCl et NH₄Cl

La mise en solution du fluor dans les roches sédimentaires est beaucoup plus simple que dans les roches ignées, les minerais porteurs de fluor sont surtout les phosphates et la fluorine l'attaque préparée ici n'est valable que pour les phosphates type apatite (fluorapatite)

- mode opératoire

Une prise d'essai de 0,5 g est pesée dans un flacon de 30 ml en polyéthylène, on y ajoute 1 g de NH₄Cl et 5 ml de HCl (1:5) le flacon est fermé par un bouchon prolongé d'un tube également en matière plastique, puis placé dans un bécher de 30 ml et le tout est porté au bain marie pendant 20 mn.

Après refroidissement sous courant d'eau froide, le contenu du récipient est transféré dans une fiole de 100 ml, la fiole est complétée au trait de jauge avec de l'eau.

On prend une partie aliquote (10 ml) des filtrats obtenus après attaque (NH₄Cl, HCl), on ajoute 25 ml de NH₄CH₃COO (15 %) puis en centrifugant au PH métre, on ajuste le PH à $6,5 \pm 0,2$ par NH₄OH (1:5)

Enfin on mesure directement le potentiel à l'aide d'une électrode à fluorure

Détermination qualitative du fluor dans l'échantillon

On a pris un échantillon de 5 g de phosphate (BUEBEL-ONK) après sa mise en solution, on a mesuré le potentiel, la valeur trouvée est: E = -309,0 mV d'après la courbe d'étalonnage, la concentration correspondante à ce potentiel est de 14,12 µg/ml on déduit la teneur en poids du fluor :

$$\% F = 2,82$$

traitement thermique des échantillons

Une série d'échantillons avec différentes masses de silice sont traités à des températures différentes, cette opération a pour but de voir d'une part l'influence de la silice, d'autre part l'effet de la température sur la défluoration du phosphate utilisé.

Le temps de traitement étant maintenu constant (t = 30 mn)

WSW

7 - Influence de la silice sur la défluoration des apatites

1° TRAITEMENT

T = 600 ° C

$m_{\text{éoh}} = 5 \text{ g.}$

t = 30 mn

$m\text{SiO}_2 \text{ (g)}$	0,5	0,5	1	1,5	2	2,5
-E (mV)	310,4	308,9	305,7	301,5	297,9	295,1
% F	3,09	2,82	2,46	2,04	1,70	1,48

T = 800 ° C

$m_{\text{éoh}} = 5 \text{ g}$

t = 30 mn

$m\text{SiO}_2 \text{ (g)}$	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5
-E (mV)	310,8	306,4	300,7	295,7	290,1	287,4
% F	3,09	2,51	1,90	1,51	1,17	1,00

T = 1000 ° C

$m_{\text{éoh}} = 5 \text{ g}$

t = 30 mn

$m\text{SiO}_2 \text{ (g)}$	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5
-E (mV)	274,4	270,5	268,3	265,5	262,2	259,5
% F	0,56	0,45	0,40	0,36	0,30	0,29

WSW

T = 1200° C

$m_{\text{сж}}$ = 5 г

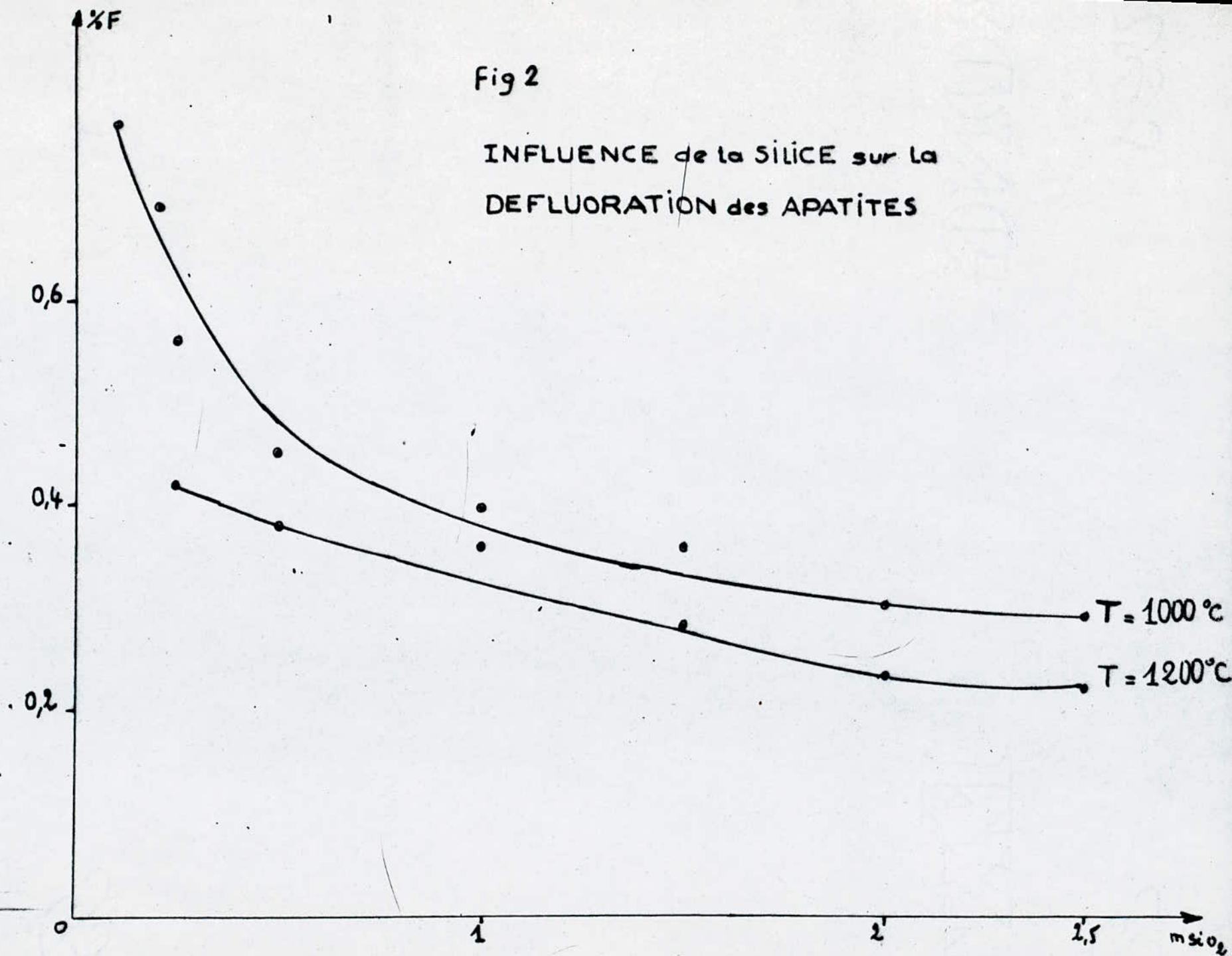
t = 30 мин

m_{SiO_2} (г)	0,5	0,5	1	1,5	2	2,5
-E (мV)	269,5	267,0	265,4	260,2	257,2	255,7
% F	0,42	0,38	0,36	0,28	0,24	0,22



Fig 2

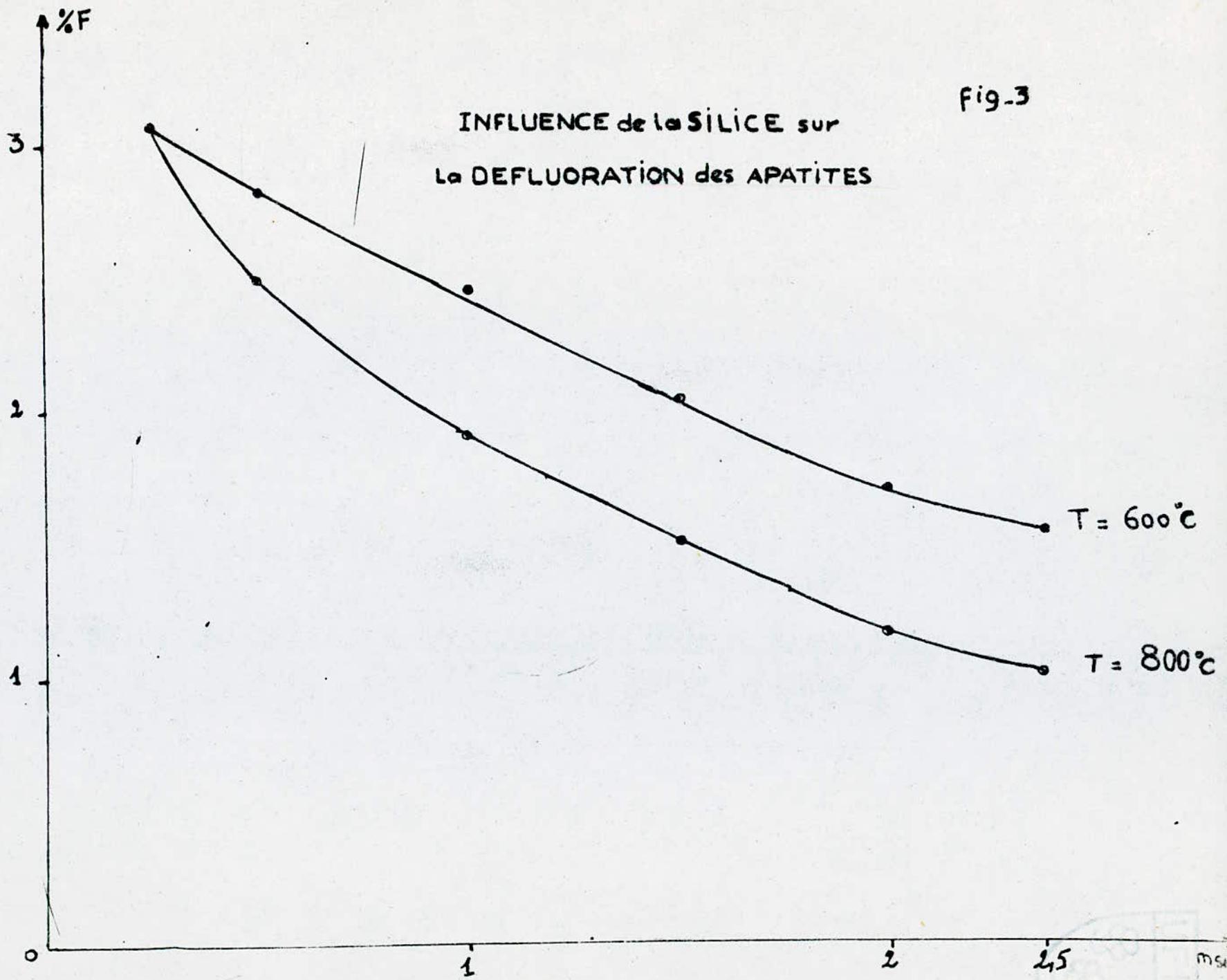
INFLUENCE de la SILICE sur la
DEFLUORATION des APATITES



MSM

fig.3

INFLUENCE de la SILICE sur
La DEFLUORATION des APATITES



T = 600°C

T = 800°C

msc

2° TRAITEMENT

T = 800 °C

m_{éch} = 5 g

t = 30 mn

m SiO ₂ (g)	0,1	0,2	0,25
-E (mV)	314,8	313,4	310,2
% F	3,81	3,55	3,02

T = 900 °C

m_{éch} = 5 g

t = 30 mn

m SiO ₂ (g)	0,1	0,2	0,25
-E (mV)	311,5	309,8	307,3
% F	3,16	3,02	2,63

T = 1000 °C

m_{éch} = 5 g

t = 30 mn

m SiO ₂ (g)	0,1	0,2	0,25
-E (mV)	282,1	279,5	273,9
% F	0,77	0,69	0,55

3° TRAITEMENT

T = 925 ° C

$m_{\text{échant}} = 5 \text{ g}$

t = 30 mn

$m\text{SiO}_2 \text{ (g)}$	0,1	0,2	0,25
-E (mV)	310,6	307,4	304,3
% F	3,09	2,69	2,24

T = 950 ° C

$m_{\text{échant}} = 5 \text{ g}$

t = 30 mn

$m\text{SiO}_2 \text{ (g)}$	0,1	0,2	0,25
-E (mV)	308,9	306,1	303,2
% F	2,82	2,46	2,19

T 975 ° C

$m_{\text{échant}} = 5 \text{ g}$

t = 30 mn

$m\text{SiO}_2 \text{ (g)}$	0,1	0,2	0,25
-E (mV)	307,8	305,0	300,8
% F	2,69	2,40	1,95

WSW

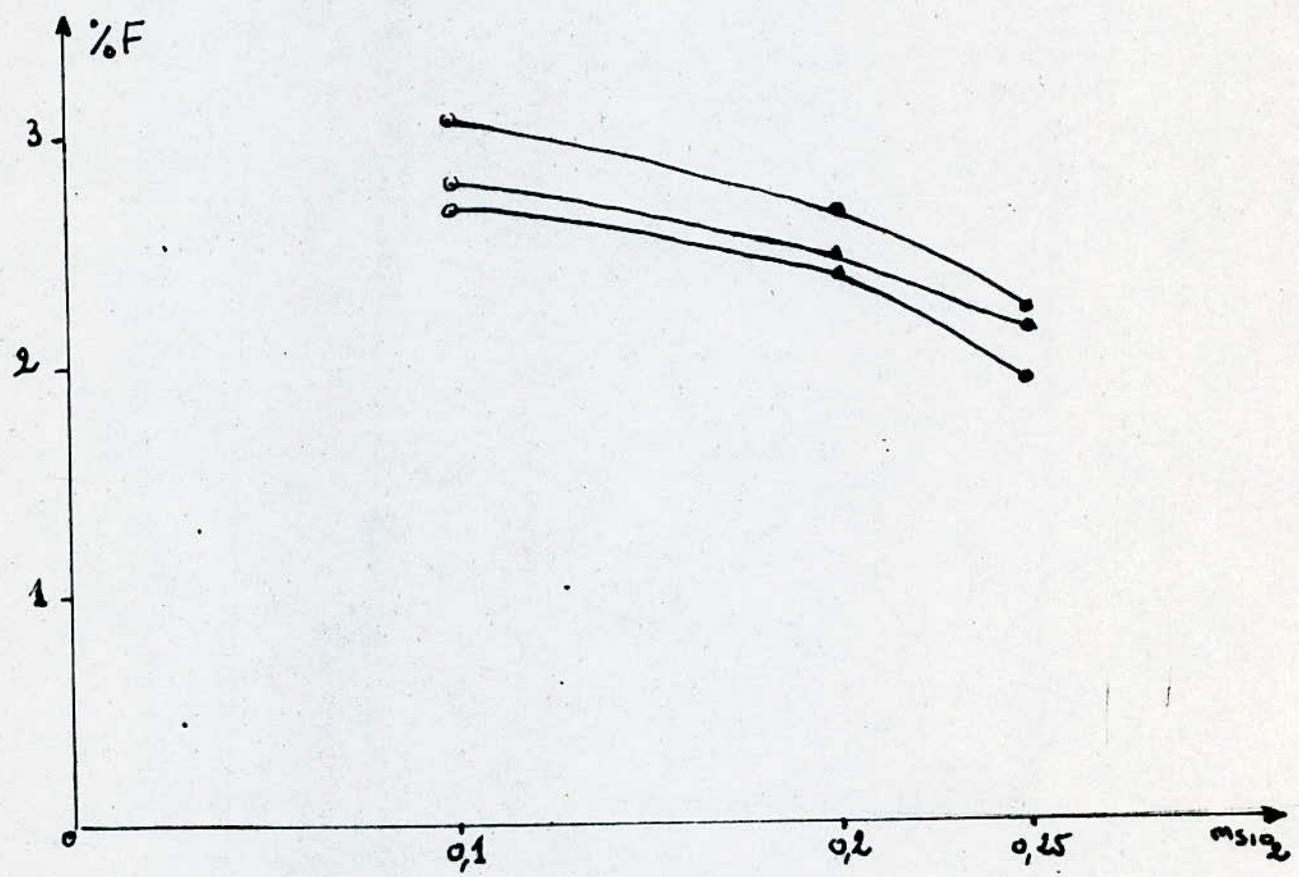


fig - 4

INFLUENCE de la SILICE sur
la DEFLUORATION des APATITES

T = 600 ° C

m_{sch} = 5 g

t = 30 min

$m\text{SiO}_2$ (g)	3	4	5
-E (mV)	290,9	289,9	289,1
% F	1,17	1,15	1,07



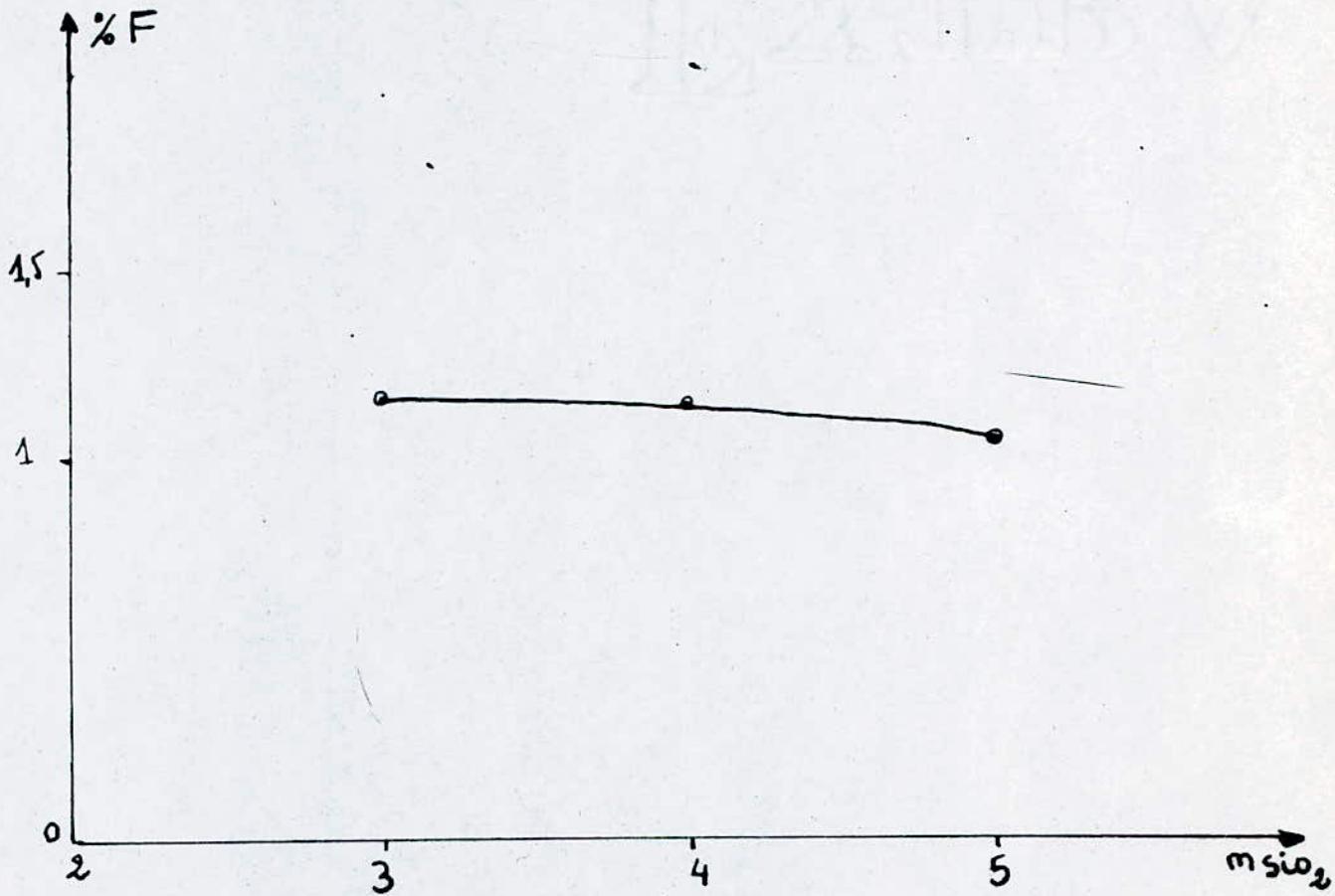


Fig - 5

INFLUENCE de la SILICE sur
La DEFLUORATION des APATITES

WSW

8. influence de la température sur la défluoration des apatites

$m_{SiO_2} = 0,25 \text{ g}$

$m_{\text{éeh}} = 5 \text{ g}$

$t = 30 \text{ mn}$

T (°C)	600	800	900	925	950	975	1000	1200
-E (mV)	310,4	310,8	307,3	304,3	303,2	300,8	274,4	269,5
% F	3,09	3,09	2,63	2,24	2,19	1,95	0,56	0,42

$m_{SiO_2} = 0,5 \text{ g}$

$m_{\text{éeh}} = 5 \text{ g}$

$t = 30 \text{ mn}$

T (°C)	600	800	1000	1200
-E (mV)	308,9	306,4	270,5	267,0
% F	2,82	2,51	0,45	0,38

$m_{SiO_2} = 1 \text{ g}$

$m_{\text{éeh}} = 5 \text{ g}$

$t = 30 \text{ mn}$

T (°C)	600	800	1000	1200
-E (mV)	305,7	300,7	268,3	265,4
% F	2,46	1,90	0,40	0,36

WSW

$m_{SiO_2} = 1,5 \text{ g}$

$m_{\text{sch}} = 5 \text{ g}$

$t = 30 \text{ min}$

T (°C)	600	800	1000	1200
-E (mV)	301,5	295,7	265,5	260,2
% F	2,04	1,51	0,36	0,28

$m_{SiO_2} = 2 \text{ g}$

$m_{\text{sch}} = 5 \text{ g}$

$t = 30 \text{ min}$

T (°C)	600	800	1000	1200
-E (mV)	297,9	290,1	262,2	257,2
% F	1,70	1,17	0,30	0,24

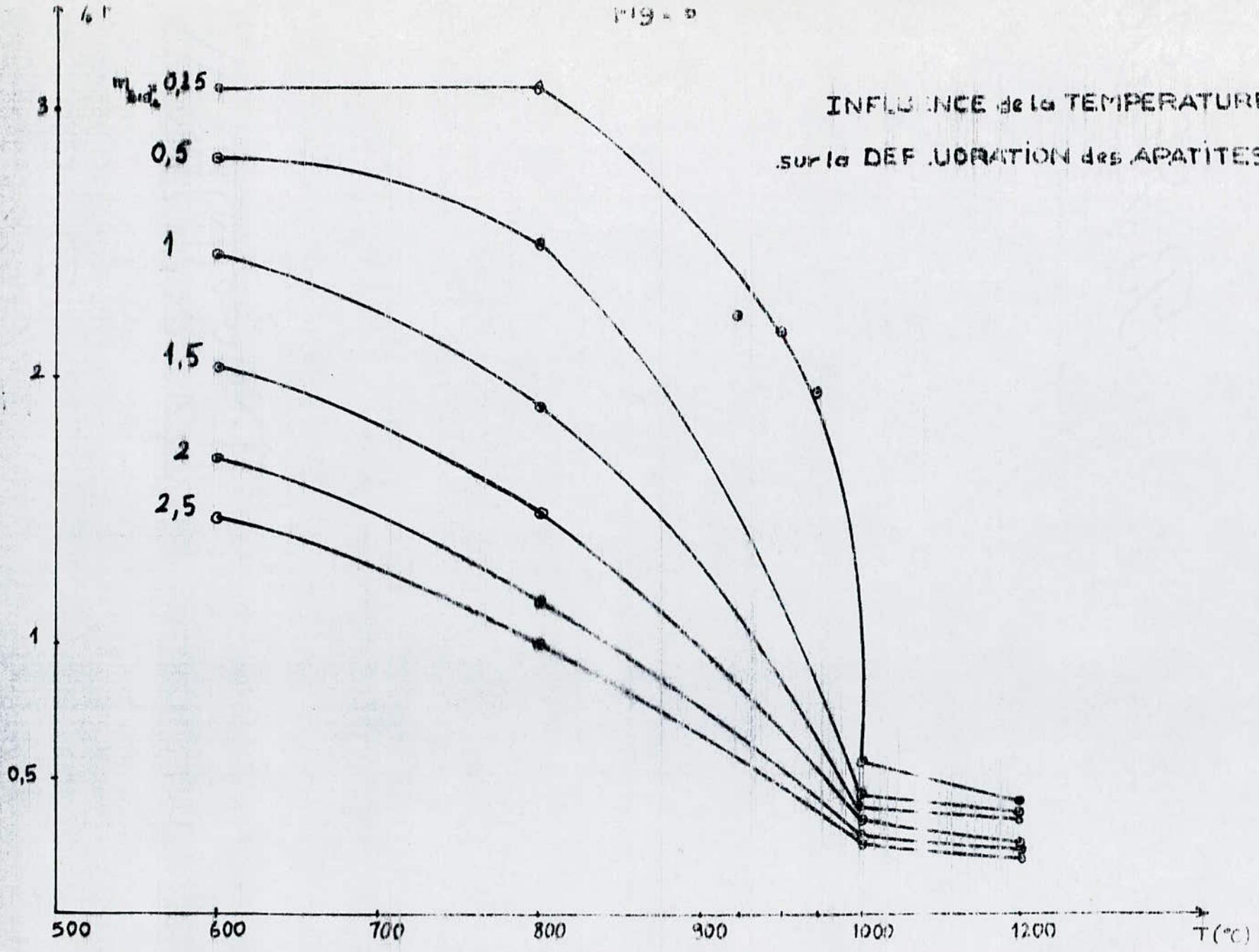
$m_{SiO_2} = 2,5$

$m_{\text{sch}} = 5 \text{ g}$

$t = 30 \text{ min}$

T (°C)	600	800	1000	1200
-E (mV)	295,1	287,4	259,5	255,7
% F	1,48	1,00	0,29	0,22

INFLUENCE de la TEMPERATURE sur la DEF. UORATION des APATITES



CONCLUSION :

L'examen des résultats obtenus au cours de ces différentes études concernant la défluoration des phosphates algériens nous amène à formuler la conclusion suivante.

Au dessous de 1000 °C et avec des différentes masses de silice allant de 5 à 50 % la température n'a aucun effet.

A partir de 1000 °C et avec les mêmes quantités de silice la température a une influence prépondérante sur la défluoration du phosphate.

Au delà de 50 %, la silice additionnée n'a aucun effet sur l'élimination du fluor.

Pour une température de 1000° C et une masse de 40 % en poids de silice, on est arrivé à réduire la teneur en fluor de 2,82 % à 0,3 %.

Pour une température de 1200° C et une masse de 50 % de SiO_2 (par rapport au poids de l'échantillon $m_{\text{och}} = 5 \text{ g}$), on a obtenu un degré de défluoration de 92 %

Quant à l'influence de la durée de traitement des échantillons dans le four faite du temps, il ne nous a pas été possible d'étudier ce facteur, on l'a fixé à 30 mn.

WSW

ANNEXE

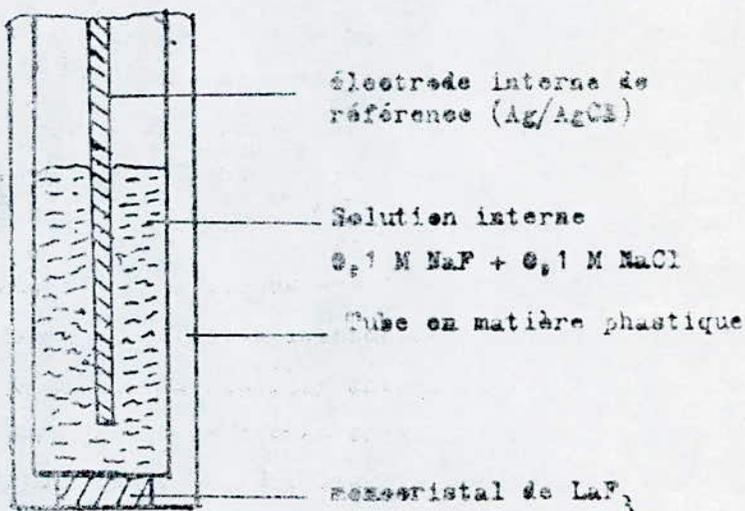


DOSAGE DU FLUOR DANS LES MATERIAUX GEOLOGIQUE

- L'attaque des roches est effectuée soit par le carbonate de sodium à 1000°C soit par un mélange chlorhydrique, chlorure d'ammonium la séparation par le carbonate d'ammonium isole le fluor des éléments qui influent le dosage, on utilise une électrode spécifique à cristal de fluorure de lanthane en milieu acétate d'ammonium ($pH = 6,5$) qui donne une réponse logarithmique proportionnelle à la quantité, d'un fluor présent dans la solution.

- L'électrode indicative sensible au fluorure est une électrode avec une membrane d'un cristal en LaF_3 qui sépare la solution interne de l'échantillon. Dans le cristal les ions F^- peuvent aisément se déplacer entre les espaces lacunaires du réseau, une lacune du réseau à la surface du cristal accepte uniquement F^- ; les autres ions sont exclus par leurs taille, leur forme ou leur charge, la solution interne contient $NaCl$ et NaF de concentration bien définie.

ELECTRODE SPECIFIQUE AU FLUORURE



Principe : Après une attaque de la roche, effectuée en fonction de sa composition le lier est libéré puis mis en solution acétique à $PH = 6,5$, le dosage est effectué par mesure potentielle à l'aide d'une électrode indicative spécifique de l'ion fluorure.

1 - Mise en solution des échantillons

Le dosage du fluor nécessite en premier lieu sa mise en solution sans perte, trois méthodes permettent d'obtenir ce résultat une quatrième plus rapide ne s'applique qu'aux matériaux sédimentaires.

1.1 La pyrohydrolyse : elle est directement sur les roches en présence d'un oxydant.

1.2 Distillations cette méthode est plus longue que la précédente puisqu'elle nécessite l'attaque de 0,5 g d'échantillon par fusion à $1000^{\circ}C$ avec du carbonate de sodium ou un autre fondant dans le rapport 10. Le culot de fusion est repris par de l'eau à chaud, les ions solubles passent en solution par exemple en milieu basique (c.a.d. au PH où l'ion se retrouve) après acidification par l'acide perchlorique, la distillation à $127^{\circ}C$ par entraînement à la vapeur d'eau du composé SiF_4 permet de séparer le fluor de tous les autres éléments.

1.3 Reprise par le carbonate d'ammonium :

Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter un appareillage compliqué, HALL et WALSH réalisent une première mise en solution comme pour la distillation, après filtration, les complexes du fluor qui se trouvent dans le filtrat sont traités par 2 g de carbonate d'ammonium pendant 30 mn sur une plaque chauffante; après refroidissement, un gramme du même carbonate est ajouté à l'ensemble et alors abandonné pendant 12 heures avant l'être filtré, la solution amenée à un volume connu sert à doser le fluor.

Ce 2^e traitement par $(NH_4)_2CO_3$ correspond à la distillation, les complexes que formait le fluor avec la silice, l'alumine et la soude sont détruits, il y a floculation de la silice et de l'hydroxyde d'aluminium, une analyse qualitative d'un précipité montre que l'essentiel de celui-ci est constitué par SiO_2 et $Al(OH)_3$ avec un peu de soude cette dernière étant surtout due à sa forte concentration dans la solution.

On utilise ce mode d'attaque avec les matériaux et les roches le types éruptifs ou intrusif, car il permet la désagrégation des mica (l'épidalite, biotite, muscovite) de la tourmaline, des amphiboles....., minéraux qui contiennent tous du fluor.

1.4 attaque par HF , HCl .

La méthode de dosage est basé sur la mesure directe de la quantité d'ion fluorure à l'aide d'une électrode spécifique à cristal, de fluorure de lanthane.

En posant

C_i = concentration en F.

C_L = concentration des ions F^- libres

C_C = concentration des ions F^- liés ou complexés

On a dans une solution contenant des ions F^-

$$C_F = C_L + C_C$$

l'électrode ne réagit qu'avec les ions libre au sein de la solution il faut donc classer le fluor de ses complexes (but des attaques).

Cette électrode dans un courant proportionnelle au logarithme de l'activité de l'ion F^- .

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log A_{\text{F}^-}$$

E = potentiel mesuré

E_0 = potentiel dû au choix de l'électrode de référence

A_{F^-} = activité en F^-

Mais $A = C$

avec

C_F = concentration en ion F^-

= coefficient d'activité de l'ion F^-

On peut donc écrire

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log C_F$$

La valeur mesurée va dépendre surtout de la température T et de

La variation de la température a une grande importance sur la fidélité de la mesure.

Le dosage du fluor exige certaines précautions classiques en potentiométrie ou dans d'autres méthodes électrochimiques.

- pendant la mesure l'agitation de l'échantillon doit être assez énergique.
- les mesures doivent être effectuées à la même température
- la réponse de l'électrode est d'autant plus lente que la solution est plus concentrée en ion (Na^+ , CS_3^-)
- le stockage des solutions et les manipulations doivent être effectués en récipients plastiques; durée maximale de stockage des solutions étalons est de 2 semaines à cause de la diffusion au travers les parois.
- le pH doit être compris entre 5,5 et 8.

EMPLOI DE L'ELECTRODE AU FLUORURE

Pour éviter des mesures erronées, il convient de remplir les conditions suivantes:

- ne pas toucher l'extrémité sensible de l'électrode avec les doigts pour éviter les dépôts de graisse sur la membrane de cristal.
- Si l'électrode manque de sensibilité, polir l'extrémité sensible avec un morceau de feutre et une pâte d'hydroxyde d'aluminium dans de l'eau distillée (ne pas trop polir pour ne pas raccourcir la durée de vie de l'électrode).
- Après chaque mesure, rincer l'électrode avec de l'eau distillée et sécher soigneusement avec un papier filtre ou un papier mousseline doux.
- Avant la mesure, rincer si possible les électrodes avec la solution échantillon.
- Pour assurer la reproductibilité en effectuant une série de mesures, utiliser les mêmes conditions d'agitation chaque fois et attendre qu'un potentiel constant soit atteint.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 ROGER CERVE: les phosphates et l'agriculture DUNOD PARIS 1970
- BARNETOFF : les mineraux en grains methodes d'etude et determination MASSON 1970
- 3 BRAUER ET TANDLER : travaux pratique de chimie analytique (I A P) 1984 .
- 4 PASCAL : traite de chimie minerale T XXI MASSON 1960
- 5 R.RANOUIN : geologie des gites mineraux MASSON PARIS 1961
- 6 WINACKER ET KUGELER :traite de chimie appliquees technologie minerale T III
2° - partie edition esyrolles,
- 7 CHIMIE ET INDUSTRIE: revue des application de la chimie N °1 VOL 82
juillet 1959
- 8 REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE N°7 VOL 53 juillet 1971
- 9 DISPONIBILITE et besoin future en minerais phosphate compte tenu de la
lutte antipollution et de nouvelle application C.C.E 1975
- 10 BAKHTI ABDELMAN : contribution à l'etude et a la determinatœn des condition
optimale de la production de T.S.P E.N.P 1987
- 11 DJELAL SAYAT : etude preliminaire des poluant fluerees emis par le complexe
ASSIDAL de annaba projet de fin d'etude E.N.P 1985
- 12 L.TAIBI : etude de l'assimilabilite des thermophosphates obtenus à partir
de phosphates calcine de DJEBEL ONK rapport de atage (D.E.A) U.S.T.A 1978
- 13 Catalogue industriel de L'ENFERPHOS
- 14 association francaice pour l'etude des eaux 1978

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 ROGER CERVIE: Les phosphates et l'agriculture JUNOD PARIS 1970
- BARFENOFF : les mineraux en grains methodes d'etude et determination MASSON 1970
- 3 BRAUER ET TAILLER : travaux pratique de chimie analytique (I & F) 1984
- 4 PASCAL : traite de chimie minerale T XXI MASSON 1960
- 5 R.RANQUIN : geologie des gites mineraux MASSON PARIS 1961
- 6 WINACKER ET KUGELER : traite de chimie appliquee technologie minerale T III
2^e - partie edition oxyrolles,
- 7 CHIMIE ET INDUSTRIE: revue des application de la chimie N °1 VOL 82
juillet 1959
- 8 REVUE DE CHIMIE ANALYTIQUE N°7 VOL 53 juillet 1974
- 9 DISPONIBILITE et besoin future en mineraux phosphate compte tenu de la
lutte antipollution et de nouvelle application C.C.E 1975
- 10 BAKHEFI ABDELRAOU : contribution à l'etude et a la determination des condition
optimale de la production de T.S.P E.N.P 1987
- 11 DJELAL HAYAT : etude preliminaire des poluant fluorees emis par le complexe
ASMIDAL de amaba projet de fin d'etude E.N.P 1985
- 12 I.TAIBY : etude de l'assimilabilite des thermophosphates obtenus à partir
du phosphates calcine de DJEBEL ONK rapport de stage (D.E.A) U.S.T.A 1978
- 13 Catalogue industriel de L'ENFERPHOS
- 14 association francoaise pour l'etude des eaux 1978

