

وزارة الجامعات

Ministère aux Universités

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

BIBLIOTHEQUE — المكتبة

Ecole Nationale Polytechnique

25X

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Contribution à l'étude des changements
de forme de phosphate en fonction de
la température*

Proposé par :

A. BENJAMA

Etudié par :

MEZGHICHE

Abdelkeim

Dirigé par :

A. BENJAMA

PROMOTION

JUILLET 91

وزارة الجامعات
Ministère aux Universités

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Genie Chimique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Contribution à l'étude des changements
de forme de phosphate en fonction de
la température*

Proposé par :
A. BENOJAMA

Etudié par :
MEZGHICHE
Abdelkrim

Dirigé par :
A. BENOJAMA

PROMOTION

JUILLET 91

MINISTER AUX UNIVERSITES
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

PROMOTEUR : A. BEN DJAMA

ELEVE INGENIEUR : MEZGHICHE ABDELKRIM

وزارة الجامعات
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

دائرة : الهندسة الكيميائية

المشرف : ع. جامع

التأهيد المهندس : مزغيش عبد الكريم

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع : مساهمة في دراسة تغيرات شكل الفوسفات
بتأثير الحرارة

يهدف عملنا إلى دراسة أشكال الفوسفات المتولدة من عملية نزع الماء
من فوسفات الكالسيوم، باستعملنا في الدراسة الأشعة تحت الحمراء
والأشعة أكس، وثبت لنا أن عملية نزع الماء تحدث بين 180° و 650° م.
ويتكون على إثرها مواد وسطية، والنتيجة النهائية هو ثلاث فوسفات الكالسيوم.
قمنا بدراسة الذوبانية في محلول كلور الماء 0.4% ووجدنا أنها ممتازة بين 500° و 850° م

SUJET : Contribution à l'étude des changements de
forme de phosphates en fonction de la température

Nous avons étudié la deshydratation de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
les méthodes spectroscopiques I.R et R.X on été utilisées
simultanément .

on a trouvé, entre autre, que la deshydratation de ce
composé a eu lieu de façon graduelle, entre 180° et 650°C
avec formation d'une série de produits intermédiaires.
le produit final est un tricalcique.

on a également examiner la solubilité des produits
dans une solution HCl 0.4%

l'étude montre que la solubilité est maximale entre 500-850°

SUBJECT : Temperatur effect at forms of phosphates

Abstract : the deshydratation of calcium phosphate were
examined with a simultaneous spectroscopy methods I.R and
R.X . It was found among others that the dehydratations
of the examined compounds took place gradually between
180° and 650° , a series of intermediates being formed .
the end products were tricalcic phosphate
the solubility in HCl 0.4 % it is maximal between 500°-
850°

· R E M E R C I E M E N T S

Ce travail à été effectué au laboratoire de génie-chimique de l'école Nationale Polytechnique d'Alger Sous la Direction de Mr A. BENDJAMA.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide et les nombreux conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Monsieur le Professeur R.BELABBES me fait l'honneur d'avoir accepter la présidence du jury. Qu'il me permette de lui exprimer ma respectueuse gratitude .

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame N.MESBOUA et à Madame F.MOHELLEBI ,ainsi qu'à Madame F.YAGOUB qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ma reconnaissance va également à tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, en particulier Monsieur AYACHI Lazhar du laboratoire `rayons X` (H.C.R)

qui m'a autorisé à effectuer mes analyses.

Je remercie également le personnel du laboratoire de Chimie de l'E.RE.M .

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

إهداء

الحمد لله حمدًا كثيرًا طيبًا مباركًا، الحمد لله الذي
ينعمته تتم الصالحات، والصلاة والسلام على خير
خلق الله محمد بن عبد الله عليه وسلم -
إن كان هناك من يستحق الشكر والحمد فهو
صاحب الكبرياء، والعضة مولانا وإلهنا تبارك وتعالى.
وإن كان هناك من يستحق هذا الإهداء فهو
محمد بن عبد الله عليه وسلم، فأليك يا رسول
الله أهدى هذا العمل.

مَرْفُوعًا تَقْبَلُ مِنَّا إِفَادَةَ قُرْبَانِ تَسْمِيَةِ الْعِلْمِ

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION	
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
CHAPITRE I LA FORMATION DES GISEMENTS DE PHOSPHATE	
I-1 Oigine des phosphates	1
I-2 Notion géologique	1
i) les roches magmatiques	1
ii) les roches sédimentaires	2
CHAPITRE II STRUCTURE ET COMPOSITION DES PHOSPHATES	
II-1 Structure	2
II-2 Aspect	3
II-3 Caractères physiques	3
CHAPITRE III. LES PHOSPHATES DANS LE MONDE	4
CHAPITRE IV. LES PHOSPHATES ALGERIENS	
IV-1 Historique	4
IV-2 Géographie	
IV-3 Exploitation	5
IV-4 Valorisation	5
IV.4.1- Procédes de valorisation	
- traitement mécanique	5
- voie humide	6
- voie sèche	6
CHAPITRE V. COMPOSITION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES PHOSPHATES ALGERIENS	
V-1 COMPOSITION PHYSIQUE	
V.1.1 Phosphate dépoussiéré 63-65 % TPL	7
V.1.2 Phosphate calciné 75-77 % TPL	7
V-2 COMPOSITION CHIMIQUE	
V.2.1 Phosphate dépoussière 63-65 % TPL	8
V.2.2 Phosphate calciné 75-77 % TPL	8
CHAPITRE VI- LES PHOSPHATES DE CALCIUM	
VI-I LE PHOSPHATE BICALCIQUE DIHYDRATE	9
I-1 Préparation	9
I-2 Aspect et propriétés physique	9
I-3 Usage	9
	.../...

VI-II LE PHOSPHATE TRICALCIQUE	
II-1 Préparation	9
II-1 Propriété physique	10
II-2 Usage	10
CHAPITRE VII- LES DIFFERENTES PHASES DE PHOSPHATES	
I- Nomenclature	11
CHAPITRE VIII LE PYROPHOSPHATE DE CALCIUM	
I-Préparation	12
II- Usage	13
CHAPITRE IX LE META PHOSPHATE DE CALCIUM	13
 <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
I - Traitement physique du phosphate utilisé	15
I-1 broyage	15
I-2 tamisage	15
II - Propriété physiques du minerai	
II-1 Surface spécifique	15
II-2 Poids spécifique	15
II-3 Granulométrie	15
III - Composition chimique du minerai	16
IV - Préparation de phosphate de calcium hydraté	
IV-1 Réactifs	16
IV-2 Matériels	16
IV-3 Principe	17
IV-4 La méthode expérimentale	17
V - Calcination de phosphate de calcium (PMCH)	
I- Matériels	17
II- Mode opératoire	18
VI - Etude de la solubilité du PMCH calciné	
1- Principe de l'essai	18
2- Réactifs	19
3- Appareillage	19
4- Mode opératoire	19
VI-5 Exploitation des résultats	20
VI-6 Interprétation	23
VII- Etude Spectroscopique Infra Rouge	
I- Caractéristique de spectrophotomètre utilisé	
II- Mode opératoire	26

VII-II-1 Procédure	27
VII-III-Interpretation des spèctres :Analyse qualitatif	27
VIII- Analyse qualitatif par rayonnement X	
Introduction	38
VIII-1 Méthode d'essai	40
2 Préparation de l'échantillon	41
3 Appareillage	41
4 Procédure	41
5 interpretation des diffractogrammes	42
CONCLUSION	52
ANNEXE	55
BIBLIOGRAPHIE	61

ABBREVIATION

ET

SYMBOLES

AC : acide phosphorique
ASY: vibration assymétrique
cc : cubic centimetre (cm³)
DIFFRACTO. : diffractogramme
FA : fluorapatite
h : heure
mn :minute
PMCH :phosphate monocalcique hydraté
RESP. :respectivement
(R) : Résine
R : Rapport d'oxide
SYM : vibration symétrique
TPL : phosphate tricalcique
TOT : total
µm : Micro mètre

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

Le domaine de la chimie de phosphore revet une importance particulière, car il est bien connu que toute vie est intimement liée à la présence de phosphate.

Cette constatation suffit à expliquer l'importance de développement de l'industrie des phosphates dans le monde

Le traitement des minerais de phosphates à pour objectif principal la production des concentrés utilisables dans l'industrie des engrais, pour la fabrication d'acide phosphorique

La production des phosphates assimilables et les engrais chimiques est l'enjeu le plus important; de nouveaux procédés impliquant des traitements chimiques, thermiques, et biochimiques sont en cours de développement en laboratoires ou en unités pilotes afin de valoriser des phosphates répondant mal aux traitements physiques.

L'alimentation du bétail, comme l'industrie alimentaire et l'industrie pharmaceutique, fait appel de plus en plus aux phosphates de calcium sous les formes les plus diverses.

Le principal problème est de rendre ceux ci facilement assimilables.

Notre projet consiste à contribuer à l'étude des différentes formes de phosphates formées à partir du phosphate de Djebel-Onk calciné lavé à 75-77 % TPL, attaqué par l'acide phosphorique à 80 % et calciné à différentes températures.

Pour chaque échantillon, nous avons réalisé une chromatographie sur colonne (séparation des ions PO_4^{3-} à l'aide de la résine DUOLITE C-20), pour déterminer la solubilité.

Une fois la solubilité déterminée, nous avons étudié par diverses méthodes d'analyse (I.R et R.X) les formes ou les phases de phosphate formées au cours de nos expériences.

Enfin, nous donnerons une conclusion concernant la solubilité des différentes formes obtenues, et la température optimale pour maximiser cette solubilité.

P A R T I E
T H E O R I Q U E

I- LA FORMATION DES GISEMENTS DE PHOSPHATE

I- 1- Origine des phosphates :

Pour expliquer la formation des gisements de phosphate de nombreux géologues ont proposé des théories diverses:

* Au début on considèrerait que les gisements provenaient de l'accumulation des ossements de poissons et d'autres vertèbres

à cette théorie, on peut objecter qu'il aurait fallu des hécatombes extraordinaires de poissons, pour expliquer des gisements aussi importants que ceux de PERMIEN ou du CRETACE

** Certains auteurs font appèler à l'érosion des continents et au transport par les fleuves des alluvions et des matières dissoutes.

*** Actuellement la théorie de KAZAKOV, admise généralement comme vraisemblable, celle ci est fondée sur le principe suivant:

Dans les mers, on distigue au voisinage de la surface une zone de photosynthèse, dans la quelle les organismes vivant absorbent le phosphore. Leurs cadavres tombent dans des couches plus profondes et enrichissent celle ci en phosphore.

Ces couches (50 à 1000 mètres) sont riches en phosphore et en gaz carbonique; celui ci provient de l'oxydation des matières organiques.

Il est donc raisonnable d'admettre que le phosphore provient des roches des continents (theorie de L.CAYEUX), qu'il est dissout par les rivières et conduit à la mer ou il est absorbé par les micro-organismes du plancton, dont les restes fournissent la sedimentation.

I-2 Notion geologique :

Les gisements de phosphate sont très variés quant aux mineraux qu'il renferment par leur constitution et leur caracteristiques :

i)- Les roches magmatiques :

Le phosphore se trouve en adandance dans la croute terrestre il existe surtout dans les roches épuratives jusqu' à 10% dans les sols issus des roches volcaniques.

Dans ces roches le phosphore se presente toujours sous forme d'apatite bien cristallisée (hexagonal).

L'apatite type est le fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ dans les roches magmatiques, l'apatite est mélangée à d'autres minéraux qui constituent la gangue.

ii)-Les roches sédimentaires :

Ce sont tantot des roches compacts assez dures, tantot des roches tendres ressemblant à une argile ou à un grès voire un sable.

la matière de base est encore une fluorapatite carbonatée. on peut classer de la façon suivante les constituants phosphatés dans lesquels le phosphore peut exister :

Colithes : ont une forme sphérique, le centre est souvent constitué par un élément étranger. Ex : grains de Quartz.

Pistolites: ce sont des constituants analogues à ceux d'un colithe.

Nodules : ce sont des granules sphéroïdaux, de diamètre compris entre 1 et 10 cm

Corpolites : ce sont des éléments en forme de cylindre, considérés comme des excréments de Crustacés, riches en phosphore.

Debris osseux : on les rencontre exceptionnellement sous forme de couches; le phosphore se trouve sous forme de fluorapatite carbonatée.

Endogange : tous les éléments phosphatés contiennent des inclusions stériles.

Inclusion centrale : c'est le germe autour duquel s'est constitué la colithe, il peut être un cristal de Quartz ou un élément osseux carbonaté.

Inclusion périphérique : on rencontre la calcite, la dolomite des argiles, des matières organiquesetc

Exogange : ce sont les éléments stériles : fer, terres rares,...

II- STRUCTURE ET COMPOSITION DES PHOSPHATES

II-1 STRUCTURE :

L'Apatite est à l'origine de tous les dépôts de phosphate terrestre; les phosphates d'aluminium et aluminocalcique ne comptent que pour une très faible part dans la production mondiale du phosphate 1,2

La structure apatitique se prête à beaucoup de substitutions dont les plus communs sont: Magnesium, sodium, uranium, strontium, pour le calcium, et le vanadium pour le phosphore .

Les chercheurs Américains de la T.V.A (Tennessee Vally Authority) ont établi la formule empirique générale pour les apatites carbonatées : $Ca_{10-a-b}Na_aMg_b(PO_4)_{6-x}(CO_3)_xF_{0,4x}F_2$.

Dans cette formule a et b représentent (resp.) le degré de substitution molaire de Ca par Na et Mg ; X celle de PO_4 par le couple $(CO_3 + F)$.

Les auteurs ont montré que lorsque le degré X de substitution par le carbonate augmente ; la valeur de X est comprise entre une valeur voisine de 0 et 1,2

II-2 Aspect

- Prismes allongés ,cristaux tubulaires ou ellipsoïdaux
- Couleur: blanc laiteux ,jaune ,verdâtre, brun , gris .
- Le caractère cristallographique est représenté par un système hexagonale .(voir les figures II-1,II-2) .

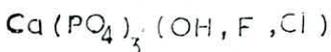
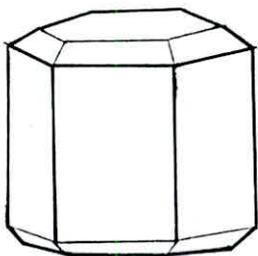


fig II-1

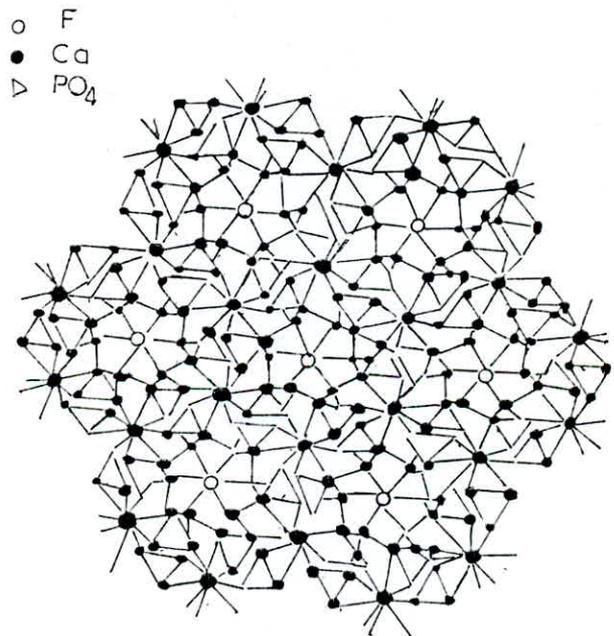


fig II-2 ; COUPE

II-3 Caractères physiques

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

III- LES PHOSPHATES DANS LE MONDE

Les plus grands gisements de phosphate se trouvent :

- i) Aux Etats Unis d'Amérique
- ii) En Afrique du Nord (Maroc, Algerie, Tunisie et Egypte)
- iii) En Asie centrale (Russie centrale)

Les réserves mondiales sont évaluées à 50 milliards de tonnes de phosphate 13)

Environ le tiers de ces réserves serait aux Etats Unis qui sont les premiers producteurs et consommateurs de phosphate; vient ensuite l'U.R.S.S comme deuxième producteur .

Pour l'estimation des réserves de minerai renfermé dans les grands gisements, une difficulté réside dans la distinction à faire entre les tonnages qu'il faut prendre en compte et ceux qu'il faut négliger (minerai non exploitable) .

Donc les chiffres suivants ne représentent que des valeurs approximatives .

ALGERIE	1.016.500
MAROC	1.000.000
TUNISIE	1.500.000
BRESIL	572.000
MEXIQUE	214.500
EGYPTE	179.000
POLOGNE	370.000
U.R.S.S.	7.568.000
U.S.A.	13.303.514

Tab III-1 : Estimations des réserves mondiales en phosphate brut exprimées en 10^3 t

IV-L E S P H O S P H A T E S A L G E R I E N S

IV-1 Historique : L'Algérie recèle de grands gisements de phosphates, dès 1873 THOMAS (Géologue Français) avait constaté l'existence dans la région sud du tell de l'Algérie, d'un étage Suessonien, riche en phosphate de chaux.

En 1886, le même géologue, publie ses premiers travaux sur les phosphates de chaux de la région sud-Algérien [2]

IV-2 Géographie :

Les gisements de phosphate Algérien sont tous situés à proximité de la frontière Algero-Tunisienne, le massif du gisement est situé à l'extrémité orientale des monts de Nememtcha (une partie de l'atlas saharien)

IV-3 Exploitation :

L'exploitation de phosphate Algérien est réalisée à partir du gisement de DJEBEL-ONK situé à 5 Km au sud-ouest du village de Bir-El-Ater, à environ 90 Km de Tebessa et à 340 Km du port de ANNABA relié par voie ferrée.

Le gisement de DJEBEL-ONK comprend cinq gites :

- DJEBEL-DJEMAJDJA
- " TARFAYA
- " FOURIS
- KEF- SENNOUN
- RASS MERGUEB-ETTIR

L'exploitation se fait à ciel ouvert

IV-4 VALORISATION DU PHOSPHATE :

Un important complexe de traitement permet d'obtenir deux produits marchands :

Le phosphate dépoussiéré et le phosphate calciné.

L'exploitation est assurée par FERPHOS, la production est de: 400,000 t/an de phosphate calciné à 75 % en TPL pour l'atelier de calcination et de 800,000 t/an de phosphate dépoussiéré à 63-64 % en TPL pour l'atelier de dépoussiérage.

IV-4-1 PROCÉDÉS DE VALORISATION:

Pour valoriser les phosphates, on procède à un traitement mécanique à un traitement humide, et à un traitement sec.

1) - Le Traitement Mécanique :

-Concassage : Le minerai brut est déversé dans un concasseur

giratoire travaillant avec une capacité maximale de 750 t/h, à la sortie en 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 : pour éliminer les éléments les plus durs qui sont pauvre en TPL .Le cribleur est constitué de trois toits (15 ,10 ,8 mm)
- Dosimètre: est un dispositif permettant la répartition des produits criblés .

2) -Voie Humide :

- debourbage : constitue en quelque sorte un pre traitement, il permet d'éliminer la majeure partie des matières silicieuse .
- Calcination : elle consiste essentiellement à porter le minerai debourbé 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,assurant une destruction mécanique des agrégats,et extinction de la chaux qui entraîne sa dispersion en élément fines.

Le procédé à voie humide permet d'enrichir le minerai et obtenir une teneur en tricalcique de 75 -77 % en TPL.

- Lavage du produit calciné : son but est d'éliminer la chaux et la magnésie libérée au cours de la décomposition thermique des carbonates ainsi que les sulfates alcalins .
- Séchage : le minerai lavé , essoré , subit un dernier traitement dans un four rotatif de séchage afin de réduire l'humidité de 10 à 0,5 % .

3) -Voie Sèche :

- séchage: du minerai criblé en lit fluidisé
- criblage primaire : A ce niveau le diamètre maximal des particules doit être inférieur à 2 mm .
- Broyage : se fait dans un broyeur à percussion qui permet de libérer la maille argileuse enveloppant le minerai .
- Selection: A l'aide des selecteurs pneumatiques qui élimine les particules de diamètre inférieur à 0,08 mm .
- Criblage Secondaire : Le minerai est ainsi enrichi à 65% TPL.

V - COMPOSITION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES PHOSPHATES ALGERIENS

V-I COMPOSITION PHYSIQUE :

Les divers produits delivré par EN.FERPHOS ,sont habituellement l'objet de broyage et de tamisage qui leur confèrent une finesse variable

L'EN.FERPHOS donne la granulometrie pour chaque type de phosphates[6] .

I-1 PHOSPHATE DJEBEL-ONK dépoussiéré 63-65 % TPL :

fractions en μm	refus simple	refus cumulé
400	22,47	22,47
250 - 400	12,89	35,36
160 - 250	24,61	59,97
100 - 160	35,55	95,52
80 - 100	2,06	97,58
80	2,42	100,00

I-2/PHOSPHATE DE DJEBEL-ONK calciné 75 -77 % TPL :

Tamis tyler N°	Ouverture de maille en μm	% de refus tamis	% de refus cumulé
0,2 - 80	175	17,4	33,7
0,15 - 100	147	37,2	70,9
0,102 - 150	140	24,4	95,3
0,075 - 200	74	4,7	100,0

V-II/ COMPOSITION CHIMIQUE :

Le phosphate Algerien est constitué essentiellement de fluoro-apatite et de carbonate de chaux CaCO_3 ; les tableaux ci-après en donnent la compositon chimique

.../...

V-II-1 PHOSPHATE DJEBEL-ONK dépoussiéré 63 - 65 % TPL :[6]

Analyse Type en %	
Humidite	0,2
Perte à la calcination	3,01
Anhydride phosphorique (P ₂ O ₅).....	29,64
Anhydride sulfurique (SO ₃).....	2,4
Anhydride carbonique (CO ₂).....	7,0
Matiere siliceuse (Si O ₂).....	2,35
Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃).....	0,42
Oxyde d'alumine (Al ₂ O ₃).....	0,44
Chaux (Ca O).....	46,39
Magnésie (Mg O).....	1,35
Soude (Na ₂ O).....	1,36
Potasse (K ₂ O).....	0,15
Chlore (Cl).....	0,02
Matières organiques.....	0,33
Fluor	3,51
Soufres de sulfures.....	Traces

V-II-2 LE PHOSPHATE DE DJEBEL-ONK calciné 75 - 77 % TPL :[6]

Analyse Type En %	
Humidite.....	1,13
perte à la calcination.....	0,88
Anhydride phosphorique.....	34,35
Anhydride sulfurique.....	2,01
Matiere siliceuse.....	1,38
Oxyde de fer.....	0,37
aluminium.....	0,46
chaux.....	54,49
magnesium	0,75
Soude.....	0,42
Potasse	0,03
fluor	4,00
Soufres des sulfures	traces

VI-LES PHOSPHATES DE CALCIUM

VI-I- LE PHOSPHATE BICALCIQUE DIHYDRATE' :

L'eau d'hydratation dans le phosphate bicalcique dihydraté $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se presente en deux états, une liaison forte, l'autre est faible; l'hydratation malgré que la perte des deux molécules d'eau se fait en une seule étape .(7)

la presence de la vapeur d'eau accelère la déshydratation (8)

Pour stabiliser la forme dihydratee on ajoute des adjuvants en faible proportion tel que le pyro phosphate tetra sodium .

VI-I-1 Préparation:

$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qu'on peut obtenir à partir d'os , par dissolution dans l'acide chlorhydrique , puis précipitation par un lait de chaux en milieu dilué et froid (le procédé COIGNET)

Ou à partir d'acide phosphorique, par neutralisation partielle avec la chaux appelée phoshate bicalcique pur .

VI-I-2 Aspect et propriétés physiques :

-Systeme cristallin : Monoclinique

-Paramètre de la maille : $a = 58,12 \text{ \AA}$, $b = 15,18 \text{ \AA}$, $c = 6,239 \text{ \AA}$

-Masse volumique : $\rho = 2,306 \text{ g/cc}$ à $16,5 \text{ }^\circ\text{C}$

-indice de réfraction : $1,539 - 1,549$

VI-I-3 Usage :

Le phosphate bicalcique est utilise dans l'alimentation du bétail et dans les produits pharmaceutiques .

Il est largement utilisé comme agent de polissage dans les pates dentifrices .

Il existe un phosphate bicalcique anhydre CaHPO_4 utilisé en pharmacie et dans l'industrie des plastiques .

VI-II- LE PHOSPHATE TRICALCIQUE :

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est obtenue par neutralisation , à l'ébullition, du phosphate bicalcique dihydraté par la chaux en milieu aqueux, puis filtration et séchage .

Le phosphate tricalcique est très peu soluble; la forme assimilable de ce phosphate est le tricalcique "alpha" (Forme soluble au citrate et assimilable)

La forme "alpha" est stable à haute température ; à basse température (25 °C par Ex.), on a la forme "beta" qui n'est pas assimilable

La transformation allotropique se produit à 1100 °C

VI-II-1 Propriétés physiques : /3>

-Système cristallin : Monoclinique

-Paramètres de la maille : $a = 12,86 \text{ \AA}$ $b = 9,11 \text{ \AA}$, $c = 15,23 \text{ \AA}$

-Masse volumique : 3,12 g/cc

-Indice de réfraction : 1,620 - 1,622

VI-II-2 Usage :

Il est généralement utilisé dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique comme supplément minérale ou pour empêcher le mottage du sel, et du sucre .

De même il est utilisé pour l'émallure aussi que dans la verrerie , la céramique , il est également utilisé comme agent de polissage .

VII - LES DIFFERENTS PHASES DE PHOSPHATES

Introduction :

C'est seulement depuis une dizaine d'années qu'on commence à utiliser des polyphosphates comme nouvelle forme d'engrais phosphaté de haute concentration .

Le terme polyphosphate correspond aux metaphosphates, pyrophosphates et phosphates plus condensés.

VII-I Nomenclature :

Le tableau suivant donne la nomenclature générale des différentes formes de phosphates :

1	Rapport (Na ₂ O + H ₂ O) / P ₂ O ₅	Designation	Formule Générale	Structure
1	3	Orthophosphate n ≤ 3	Na _n H _{3-n} P O ₄	1 atome de phosphore
1	2	Pyrophosphate n ≤ 4	Na _n H _{4-n} P ₂ O ₇	2 atomes de phosphore
1	2 > R > 1	Polyphosphate n = 2, 3, 4	Na _{n+2} P _n O _{3n+1}	chaîne linaire
1	1	Metaphosphates n = 3, 4, 5, ...	Na _n (PO ₃) _n	cyclique, ou chain très long
1	1 > R > 0	Ultraphosphates 0 < x < 1	(xNa ₂ O)P ₂ O ₅	cyclique, ou chain courte
1	0	Pentoxide de phosphore	(P ₂ O ₅) _n	P ₄ O ₁₀ , ou structur continue

Tab III-I-1 CLASSIFICATION DES PHOSPHATES DE SODIUM

Le rapport "R" est le rapport des oxydes cationiques (Na_2O , CaO , et l'eau de constitution) aux oxydes anioniques P_2O_5 , ce rapport permet la classification des différentes phases phosphates.

Ainsi si ce rapport est égale à trois, la substance est un ortho phosphate, si elle est de deux, il s'agit d'un pyrophosphate .. ainsi de suite.

Les polyphosphates lineaires de formule $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+4}$, ou M represente un metal monovalant, sont particulièrement interresants, car ils comprennent la majorité des sels de phosphates commerciales.

Pour $n = 1$, orthophosphate ; les valeurs de $n = 2, 3, 4, \dots$ representent les especès chimiques des polyphosphates pyro(dipoly), tripoly, tetrapoly,etc.

Plusieurs appellations ont été proposées pour les classer selon le rapport "R".

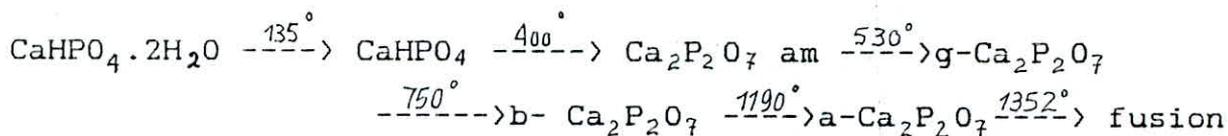
Pour empêcher toutes confusions, le "chemical abstracts nomenclature", donne la terminologie de toutes les phases de phosphates avec leurs formules .8>

VIII- LE PYROPHOSPHATE DE CALCIUM:

Le pyrophosphate de calcium est le moins soluble dans l'eau le pyrophosphate de calcium existe sous trois formes, toutes instable à la température ambiante.

Il se constitue progressivement avec la déshydratation de phosphate momocalcique dihydraté.

Les températures de conversion ont été obtenues à partir de l'analyse thermique, la présence des impuretes modifie considerablement ces températures.



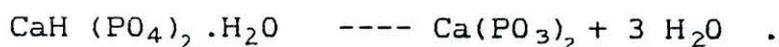
Ou : am = amorphe, g = forme gamma, b = beta, a = alpha.

VIII-I Usage :

Le pyrophosphate de calcium est utilisé aux Etats Unis d'Amerique dans les poudres et les pates dentifrices comme agent de polissage.

IX- LE METAPHOSPHATE DE CALCIUM : $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Est utilise aux etats-unis comme engrais à la place du superphosphate. on l'obtient par déshydratation du phosphate monocalcique à temperature modérée (300 °C) :



Seule la T.V.A l'a produit, au moment où le courant électrique était bon marché

En brulant du phosphore dans une chambre de combustion à la base d'un four contenant du phosphate mineral. P_2O_5 reagit avec le phosphate mineral pour produire du metaphosphate qui fond et sort du four .

On refroidit le metaphosphate liquide avec de l'eau et on broie le produit fini.

P A R T I E
E X P E R I M E N T A L E

I- Traitement mécanique du phosphate utilisé :

But :

Le traitement mécanique a pour but de réduire la taille des grains de phosphate en dimension convenables, le traitement comprenant un broyage et un tamisage.

I-1 Broyage :

on a utilisé le broyeur à boulets en porcelaine de capacité 1 Kg, pour concasser le minerai en poudre moyenne.

I-2 Tamisage :

Cette opération nous permet de sélectionner les particules ayant un diamètre inférieur ou égal à 200 μm

II- Propriétés physiques du minerai :(4)

II-1 Surface spécifique :

la surface spécifique du minerai utilisé est :

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

II-2 Poids spécifique :

le poids spécifique du minerai varie entre

$$P = 3,1 - 3,35 \text{ g/cm}^3$$

II-3 Granulométrie :

L'étude de la granulométrie a été déjà faite dans un travail antérieur (4) ; les résultats sont les suivants:

Dimensions (mm)	0,4 - 0,5	0,3 - 0,4	0,2 - 0,3	0,1 - 0,2	0,1
% refus	7,5	6,84	3,78	69,32	13,56

III- Composition chimique du minerai

L'analyse chimique des éléments du phosphate à été effectuée au laboratoire central de l'E.RE.M, pour les éléments:

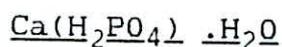
% P_2O_5 = 30,66

% CaO = 46,12

pour les autres éléments nous donnons le domaine habituel de variation en % :

Element	domaine de variation %
SiO ₂	1,2 - 1,7
Fe ₂ O ₃	0,3 - 0,5
Al ₂ O ₃	0,4 - 0,5
MgO	0,7 - 1,0
Na ₂ O	0,4 - 0,6
K ₂ O	0,4 - 0,6
F	4,0

PREPARATION DE PHOSPHATE MONOCALCIQUE



IV- 1) - Reactifs

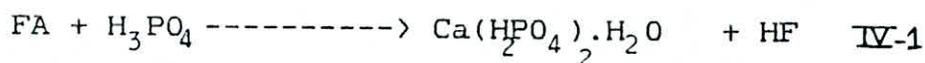
- Minerai de phosphate Djebel-onk calciné lavé séché 75-77% TPL, le diamètre des grains est de 200 um
- Acide phosphorique (80% avec 57,97 % P_2O_5)

IV- 2) - Matériels

- Mortier en porcelaine avec son pilon
- Agitateur en verre
- Spatule
- Etuve réglé à 100 °C
- Balance avec une précision de 0,1 g
- Pipette, et propipette
- Cristallissoire

IV-3)- Principe : [15]

La préparation de phosphate monocalcique hydraté "PMCH" au labo se fait par action de l'acide phosphorique sur le minerai de phosphate, il y a qu'une seule réaction qui peut se produire :



FA : fluorurapatite

IV-4)-La Méthode expérimental :

- 1°) On fait mélanger 200 g de phosphate avec 100 g d'acide phosphorique dans un mortier, on agite le mélange réactionnel avec la spatule pendant au moins 5 mn .
- 2°) On transvase le mélange dans un bécher et on le laisse au repos
- 3 °) A l'aide d'une baguette en verre on agite le mélange de temps en temps, ceci nous permet d'augmenter le rendement en PMCH
- 4°) On sèche le PMCH ainsi obtenue dans l'étuve réglée à 100 °C pendant 6 h ou plus.
- 5°) On procède au broyage du PMCH séché, puis tamisage de ce ci pour obtenir des particules de diamètre 200 µm.

V- Calcination du phosphate monocalcique (PMCH)

V-I Matériels :

- Echantillon. de PMCH
- Creusets en porcelaine
- Four statique : - intervalle de température : 25° - 1200°C
- Vitesse de chauffe : 5 °C/mn

V-II Mode Opérateur

.../...

- La prise d'essai de PMCH séché ,broyé(d = 200u) est ensuite versé dans un creuset en porcelaine et porté à une température approprié on laisse la prise d'essai dans le four pendant 1 h ensuite on le retire du four et on l'ensache .

VI- ETUDE DE LA SOLUBILITE DU PMCH CALCINE

Introduction :

La solubilité est une grandeur qui depend de plusieurs facteurs ,parmis lesquels :

- la forme de phosphate
- le caractère cristalo-chimique
- la granulométrie

Dans ce paragraphe nous allons etudier l'effet de la température de calcination sur la solubilité dans un milieu acide HCl 0,4 % .

L'etude de la solubilité à été déjà l'objet des projets de fin d'etudes[4,5] . Ci dessous nous donnons les grandes lignes de la méthode appliquée Pour le PMCH

VI-1 Principe de la Méthode : [4,5]

Il est bien connu qu'on peut passer des phosphates tricalciques à l'acide phosphorique, au phosphate monocalcique par l' action d'un acide fort ,sulfurique ou chlorydrique .

L'attaque des phosphates tricalciques en poudre fine et en milieu aqueux par l'acide chlorydrique donne du monocalcique qui reste dans l'eau en solution comme le résidu de chlorure de calcium .

le processus réactionnel est



En cas d'utilisation de l'acide chlorydrique très dilué, il est difficile d'éviter la formation de phosphate bicalcique

Dans la phase solide ,il peut exister le monocalcique anhydre, le monocalcique monohydraté et le phosphate bicalcique anhydre .

La solution est saturée en double sel :le monocalcique

monohydraté et le bicalcique .En fonction de la diminution de P_2O_5 dans la phase liquide ,à une température constante , la solubilité du monocalcique augmente, et la solubilité du bicalcique diminue .

VI-2)- Reactifs :

- Le PMCH calciné à différentes températures
- Solution HCl 0,4 %
- Résine (R)H (la résine est du type Déolite C-20)
- solution de NaOH (0,1 N)

VI-3)- Appareillage :

- Colonne de séparation chromatographique
- Bain thermostatique
- agitateur électrique
- Bécher de 400 ml
- Pipettes
- 2 Burettes (25 ml,200 ml)
- Balance analytique(0,1 mg)
- fioles jaugées de (500 ml,100 ml)
- Mortier en porcelaine avec son pilon et tamis de 100 u

VI-4) Mode opératoire :(4)

On dispose d'une quantité de PMCHcalciné dans le mortier pour l'humecter et la désagréser avec le pilon ;On la passe dans un tamis (100 u)

un becher contenant une solution acide HCl (200 ml) de titre de 0,4 % est placée dans un bain thermostatique réglé à une température de 40 °C.

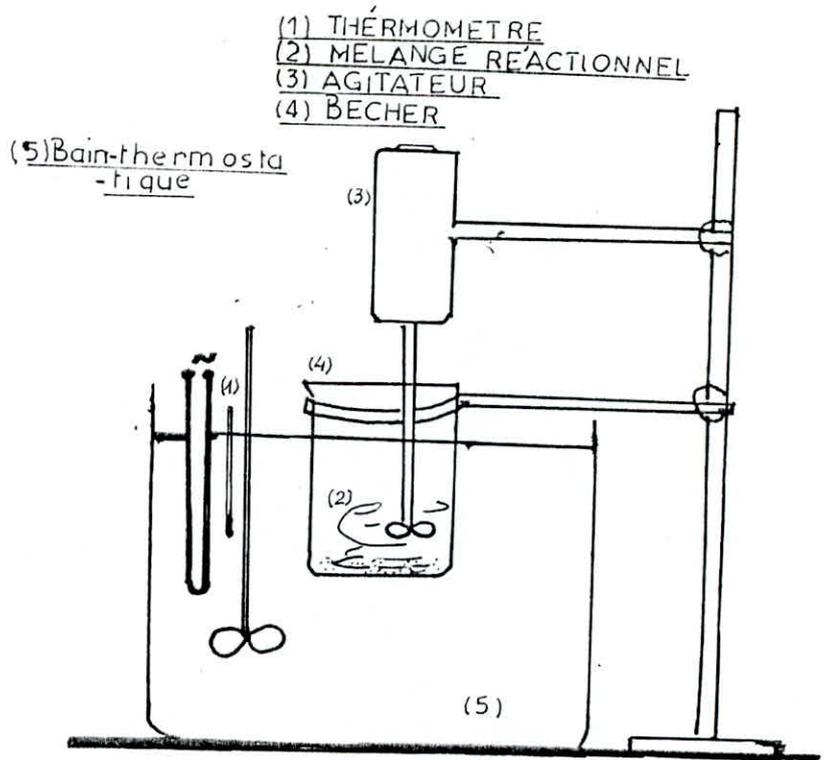
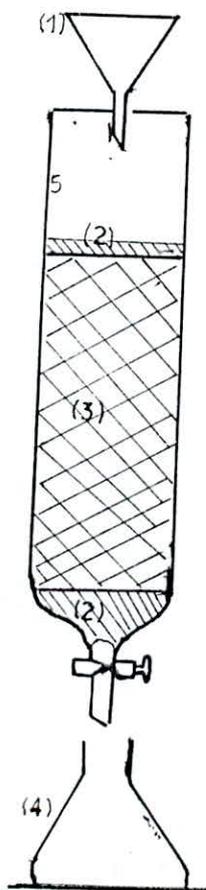
Quand la solution acide atteint cette température,on verse lentement (1 g) de PMCH calciné et (2 g) de résine (R)H et on met l'agitateur électrique en marche pendant (30 mn) avec une agitation de (30 Tour/mn)

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

On prend (200 ml) de la solution obtenue ,et on ajoute (100 ml)d' H_2O ,on fait passer cette solution à travers 20 g de couche

de résine (R)Na (préparé dans la colonne),à une vitesse de 60-80 gouttes /mn.

On récupère la solution dans une fiole de (500ml).On lave la résine par l'eau du lavage qui est récupéré dans la même fiole . et on complète la solution à 500 ml .



APPAREILLAGE UTILISÉ

(1) Entonnoir

(2) Laine de verre

(3) Résine(R) Na

(4) Erlen

(5) Burette (50 ml)

SCHEMA DU MONTAGE POUR
L'ANALYSE DES IONS PO_4^{3-}

On prélève 2 X 100 ml de cette solution .la première prise est versée dans un érlèn de (250 ml) avec 5 gouttes d'héliantine ,et on titre avec NaOH . La seconde est versée dans un autre érlèn ainsi que 5 gouttes de Phénolphtaléine et on titre avec NaOH .

VI-5 EXPLOITATION DES RESULTATS

a)- P₂O₅ soluble :

C'est la partie du P₂O₅ contenue dans l'échantillon calciné, qui est soluble dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,4% .

N.B : On estime que cette solution est l'image du liquide present dans l'estomac de l'animal .

a -1)-Expression de P₂O₅ soluble :

Le pourcentage de P₂O₅ soluble s'exprime comme suit:

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

Ou bien:

$$\% P_2O_5 = 8,875 \cdot (V_2 - V_1) / m \quad (V-a,1)$$

Où m :représente la masse de l'échantillon (1 g)

M = 0,0071 . (V₂-V₁) NaOH représente la masse de P₂O₅ dans le volume de titrage

_ V₁: volume de NaOH nécessaire pour neutraliser la première acidité phosphorique et l'acide chlorhydrique non réagissant avec la résine (R_{Na} .

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

- 0,0071 : Equivalent de P₂O₅ reagissant avec 1 cc de NaOH (0,1N) .

soit :100 ml de la prise d'essai contiennent 0,0071 (V₂-V₁)

Dans 500 ml de la solution à titrer on a 500/100 0,0071 (V₂-V₁) équivalents de P₂O₅

D'ou :500 ml de filtrat total et une prise de 200 ml

de filtrat recueilli correspond à :

$$\frac{500 \cdot 500}{100 \cdot 200} \cdot 0,0071 \cdot (V_2 - V_1) \text{ équivalents de } P_2O_5$$

et ceci donne la relation V-a,1

b)- P_2O_5 total :

C'est la quantité de l'anhydride phosphorique contenue dans le PMCH calciné .% P_2O_5 (tot) = % P_2O_5 (PMCH) = % P_2O_5 (FA) + % P_2O_5 (AC)

$$P_2O_5 \text{ (FA)} = 30,66 \% \text{ dans } 200 \text{ g on a } 61,32 \%$$

$$P_2O_5 \text{ (AC)} = 57,96 \%$$

$$\text{la masse total du mélange} = 200 + 57,96 = 257,96 \text{ g}$$

$$\% P_2O_5 \text{ (tot)} = \frac{119,28}{257,96} \times 100 = 46,24 \% P_2O_5$$

c)- % Relatif :

Ainsi on exprime la solubilité comme le pourcentage

$$\text{relatif de : } \% P_2O_5 \text{ soluble} / \% P_2O_5 \text{ total} \times 100$$

e/ RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA SOLUBILITE :

Dans le tableau ci dessous nous avons regrouper les résultats obtenue, les valeurs de P_2O_5 solubles est déduite à partir des volumes de titrage en remplaçant dans l'équation V-a-1

$$\% P_2O_5 \text{ (tot)} = 46,24$$

.../...

Température de calcination (°C)	% P ₂ O ₅ soluble	% relatif
25°	32,8	70,93
300°	34,6	74,83
500°	43,48	94,03
850°	44,37	95,95
1000°	28,40	61,42
1200°	29,28	63,32

TAB- V-4-1 : Influence de la température de calcination sur la solubilité

VI6-Interprétation

L'examen des résultats obtenus est représenté par une courbe % rel = F(T.cal) (voir la figure-1)

Comme le montre la courbe, la bonne solubilité de PMCH calciné est réalisée pour des températures situées entre 500 - 850°C

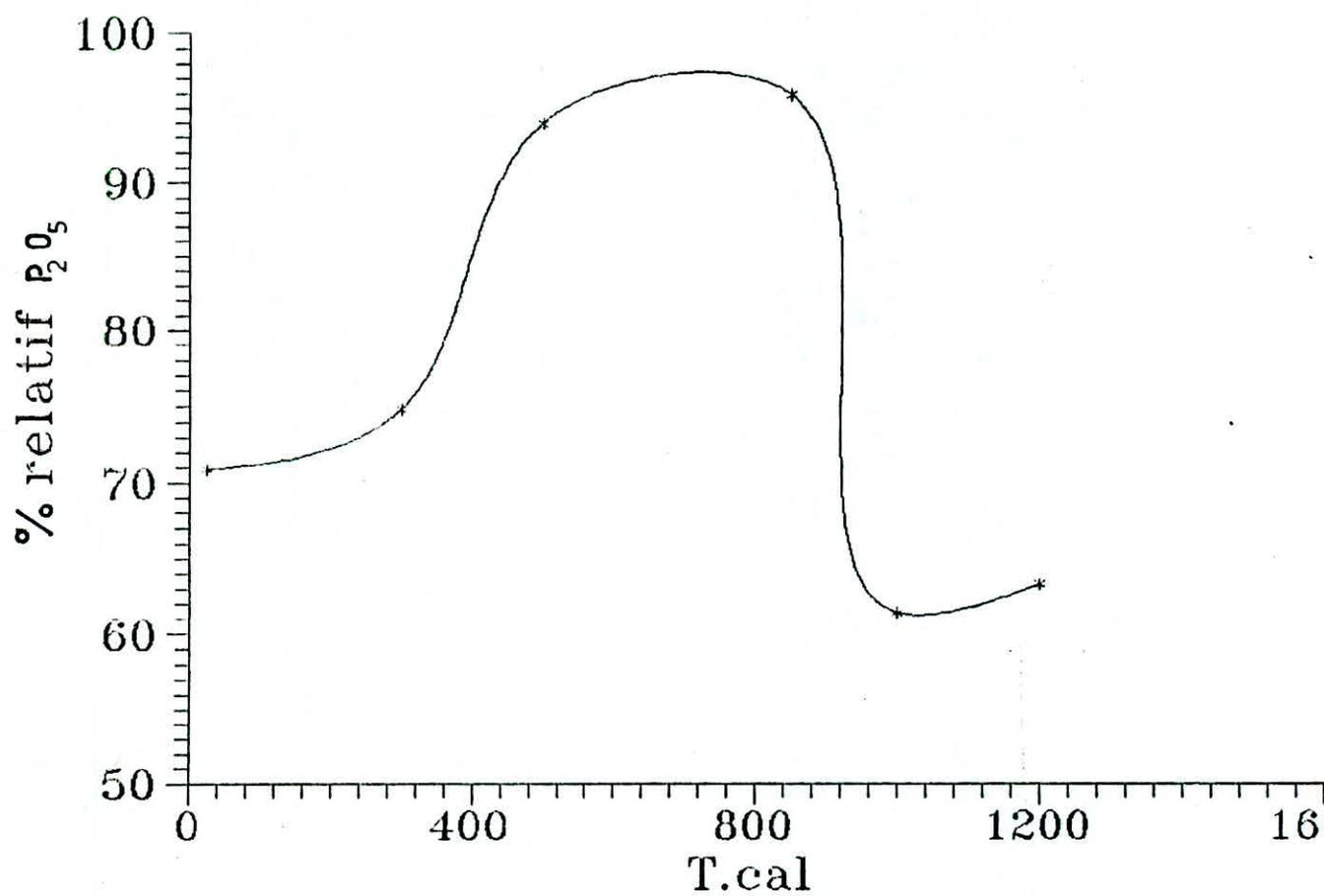
La solubilité est maximale dans ce domaine de température; le % relatif atteint l'ordre de 95 %

En dehors de ce domaine la solubilité est moins élevée;

La courbe peut être subdivisée en 03 régions différentes correspondant aux températures : 25°-500° , 500°-850° , 850°-1200°.

.../...

fig -1 : VARIATION DE LA SOLUBILITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION



Il est nécessaire maintenant de pouvoir interpréter ce résultat du point de vue forme , et phases chimiques , c'est ce que nous allons voir dans les chapitres qui suivent à travers des études spectroscopiques I.R et R.X .

VII- E T U D E S P E C T R O S C O P I Q U E I N F R A - R O U G E

Introduction :

La spectroscopie infra-rouge est bien connue comme une technique précieuse pour détecter et identifier des impuretés en petite quantité et pour mieux comprendre la structure des molécules .

A - ANALYSE FONCTIONNELLE :

Cette analyse repose sur ce qu'on appelle les fréquences de groupes; on s'est aperçu que les molécules possédant en commun une certaine fonction inorganique, présentaient toutes au moins une absorption dans la même région .

B - ANALYSE STRUCTURALE :

La spectroscopie I.R permet d'obtenir des informations plus fines , concernant la construction de l'édifice moléculaire. Dans les composés inorganiques , elle permet par exemple de différencier les formes alpha et betha des pyrophosphates .

C - ANALYSE QUALITATIVE :

Le spectre I.R d'une molécule est fonction des atomes constituant cette molécule , on considère d'ailleurs le spectre I.R comme l'empreinte digital de la molécule .

L'analyse se fait par comparaison avec des spèctres de référence .

VII-I CARACTERISTIQUE DU SPECTROPHOTOMETRE INFRA-ROUGE
PERKIN-ELMER 983G:

- Principe : Temps réel ,et double faisceaux
Dosage emmagasiné avec pré-prise pulvérisée, et facilité de traitement de données
- Optique: monocromateur F4.2 avec 4 grilles ,et 9 filtres.
- Ecran d'affichage : spectre complet et affichage digital du nombre d'onde, la valeur ordonnée, la résolution largeur de la fente et temps de balayage .
- Enregistreur : Inscription thermique avec ordonnée 20 CM^{-1}
- Affichage :- resultats quantitatifs
annotation du ν en cm^{-1} , annotation de l'échelle de l'ordonnée, condition de balayage, et pic imprimé
- axes avec traceur étalonnés à 1 cm^{-1}
- Traitement des données : mémorisation de deux spectres entiers
accumulation spectrale
- Source : source oppérman auto-allumage et autorégulation
- Déecteur : Thermocouple à couverture en verre d'iodure de cesium (resistant aux conditions très humide)
- Ordre d'abscisse : 5000 cm^{-1} à 180 cm^{-1}
- Temps de transmission (commande): 0,1 à 50 cm /mn
- ordre de température : 15° à 35° C
- Humidité relative : 45 % à 75 %

VII-II)-MODE OPERATOIRE :

II-1)- Substances et matériels nécessaires :

- Bromure de Potassium KBr (pour analyse i.R)
- Mortier et pilon
- Spatule
- Moule à pastille avec son piston
- porte échantillon
- Presse hydraulique

II-2)- Procédure

Réduire la taille des particules de l'échantillon, par broyage poussé

Mélanger aussi parfaitement que possible 0,2 à 2 mg en moyenne d'échantillon broyé avec 200 à 500 mg de KBr en poursuivant le broyage .

Deposer le mélange dans la matrice dans la quelle on fait le vide par simple introduction d'un piston

Appliquer une pression de 10 t/cm², à l'aide de la presse hydraulique

A l'aide de la spatule enlever avec précaution le disque ainsi formé .

Placer le disque dans le porte échantillon ,et mettre en marche le spectrophotomètre

VII-III Interprétation des spèctres (Infra-Rouge)

III-1 spèctre "A" :

C'est le spèctre de PMCH non calciné

Le spèctre montre qu'une absorption tout à fait caractéristique est située à 570 cm⁻¹ que l'on peut attribuer au groupement HPO₄ (11) ; la référence (12) donne une large fenetre du spèctre allant de 530 à 580 cm⁻¹

Pics caractéristiques: 570,1125,1661,3466,960 ,678 cm⁻¹

Le pic à 1661 cm⁻¹ est caractéristique de la fréquence de vibration de la liaison H-O-H ; en effet la (18) donne les valeurs 3256 et 1655 cm⁻¹ et qui sont proches de la notre.

L'existence de la raie 1661 cm⁻¹ reflète la présence de la molécule d'eau dite " eau de cristallisation"

En comparant avec le spèctre de fluorapatite et celui résultant après l'attaque acide on constatera l'inexistence de ce pic ceci est en conformité avec la réaction chimique IV-1

La présence du pic à 2323 cm⁻¹ reflète la présence d'eau d'adsorption ce dernier disparaîtra à 180 °C ;

.../..

Comme le montre le spectre "B"

III-2 spectre "B"

C'est le spectre de PMCH calciné à 180°

On constatera que le pic caractérisant l'absorption de la molécule d'eau d'adsorption (3225 cm^{-1}) a disparu. cela met en évidence un simple phénomène de séchage .

L'apparition du pic 1429 cm^{-1} peut s'expliquer par l'effet de la température sur la fréquence de vibration de la liaison H-O-H l'absorption de la molécule d'eau se manifeste donc par un double pic de fréquence voisine : 1644 cm^{-1} et 1429 cm^{-1} .

On remarque un léger décalage de spectre vers les fréquences élevées cela est dû à l'effet de la température sur le mode de vibration des liaisons chimiques, suite à l'agitation thermique et la variation de certains paramètres physico-cristalin .

III-3 Spectre "C"

Spectre de PMCH calciné à 300°

On observe presque les mêmes pics caractéristiques mais avec une légère différence en intensité d'absorption et en nombre d'onde (ν) .

Le spectre montre également une paire de pics tout à fait caractéristique à environ 1620 cm^{-1}

ceci envisage la présence de l'eau de cristallisation à cette température

Plus généralement nous pensons que les tentatives d'attribuer certains fréquences aux groupements adéquats notamment celles qui figurent à gauche du spectre (aux environs 3460 cm^{-1}), sont vouées d'échec et ceci par manque d'une bibliographie plus spécialisée dans ce domaine .

III-4 Spectre "D"

Spectre de PMCH calciné à 650°

Le spectre envisage nettement la disparition du pic caractéristique de l'eau de constitution (1661 cm^{-1}) .

On conclue alors; qu'à cette température il y a déshydratation totale du PMCH

Nous pensons que dans nos conditions expérimentales le PMCH se déshydratera lentement, on peut envisager ceci en traçant l'évolution de la raie à 1660 cm^{-1} en fonction de la température (voir la figure correspondante).

Le spectre est caractérisé aussi par une importante absorption dans la région $1034 - 1275$ ce domaine est bien caractéristique de l'absorption du groupement P-O-O- [12]

Il est affecté aussi par une forte absorption à 1034 cm^{-1} que l'on peut attribuer au groupement P-O-P [12]

Le spectre montre aussi une absorption forte proche de 700 cm^{-1} (environ 720 cm^{-1}) [12] c'est la fréquence de vibration de P-O-P cyclique .

On conclue donc qu'à cette température à lieu le phénomène de déshydratation totale ,et probablement la réaction conduisant à la formation d'un métaphosphate .

III-5 Spectre "E"

Spectre de PMCH calciné à 1000°

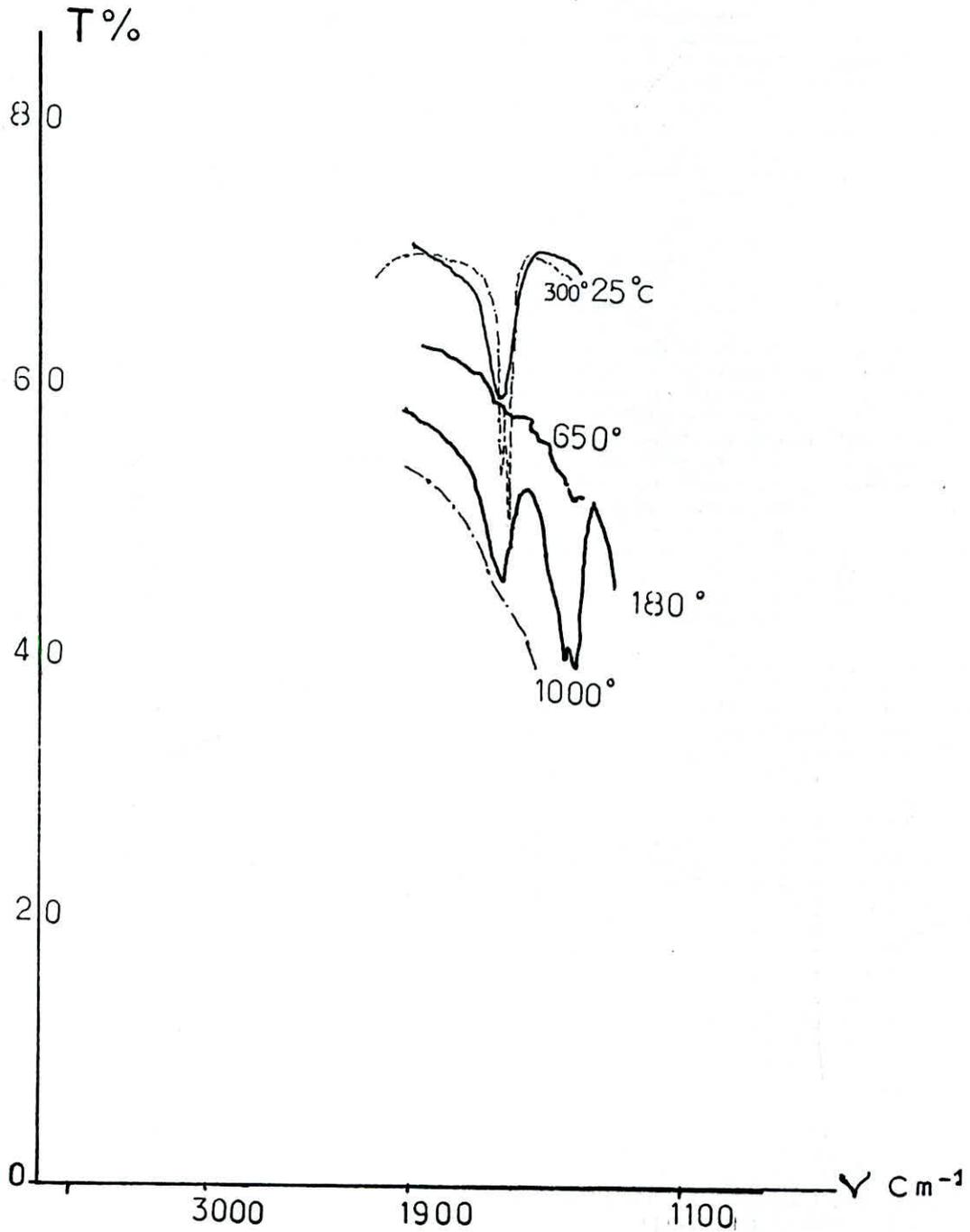
Le spectre montre une région d'absorption très fort dans la région $970 - 1200\text{ cm}^{-1}$.

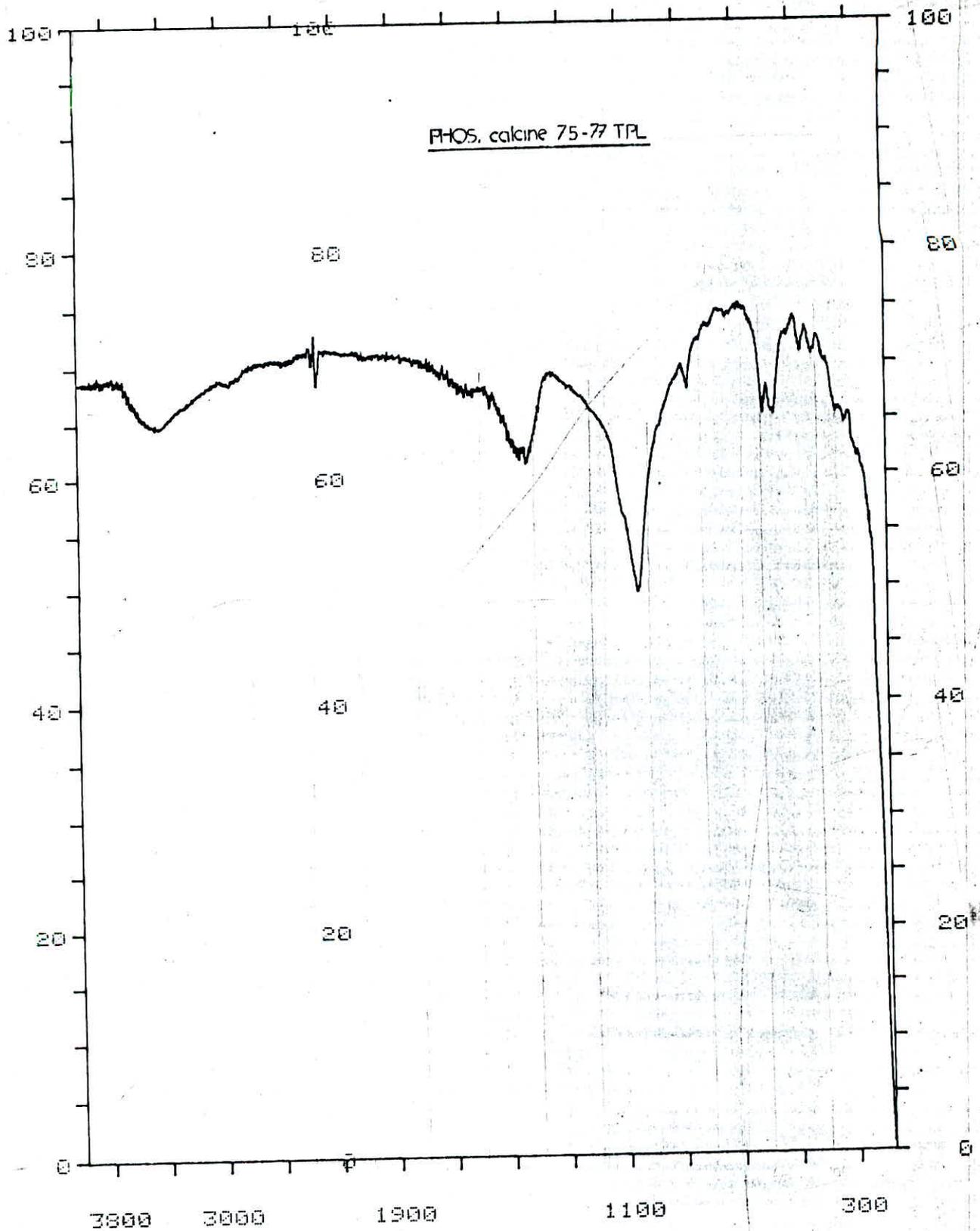
Un très grand nombre de pyrophosphates inorganique examiné par I.R absorbe dans la région $980 - 900\text{ cm}^{-1}$ (groupement P-O-P de pyrophosphate) . voir tab. VII-III-5

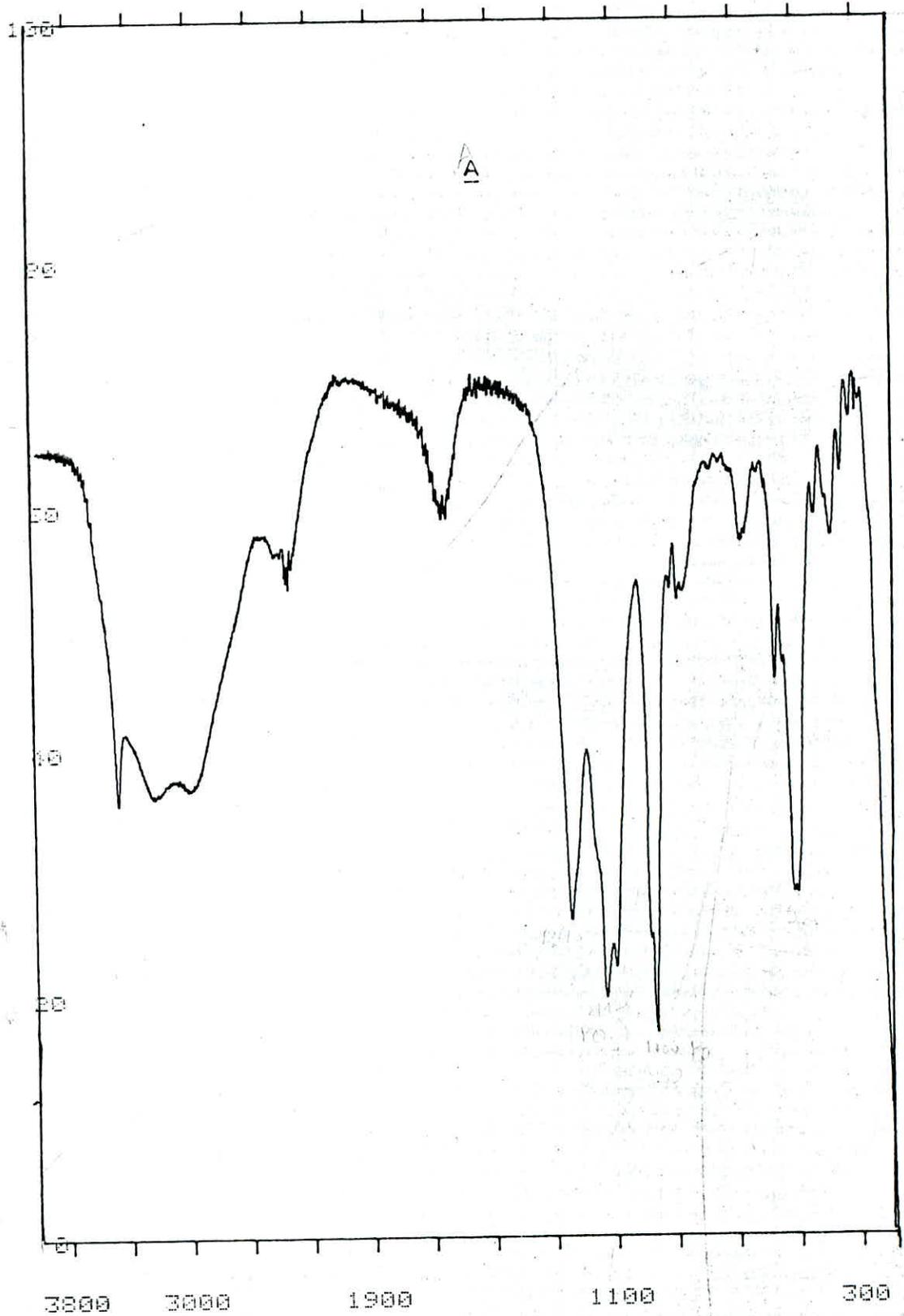
Vibration	type	fréquence cm^{-1}
P-O-P	asy	915 - 900
PO ₃ hors du plan	sym	986 - 966
PO ₃	asy	1150 - 1122

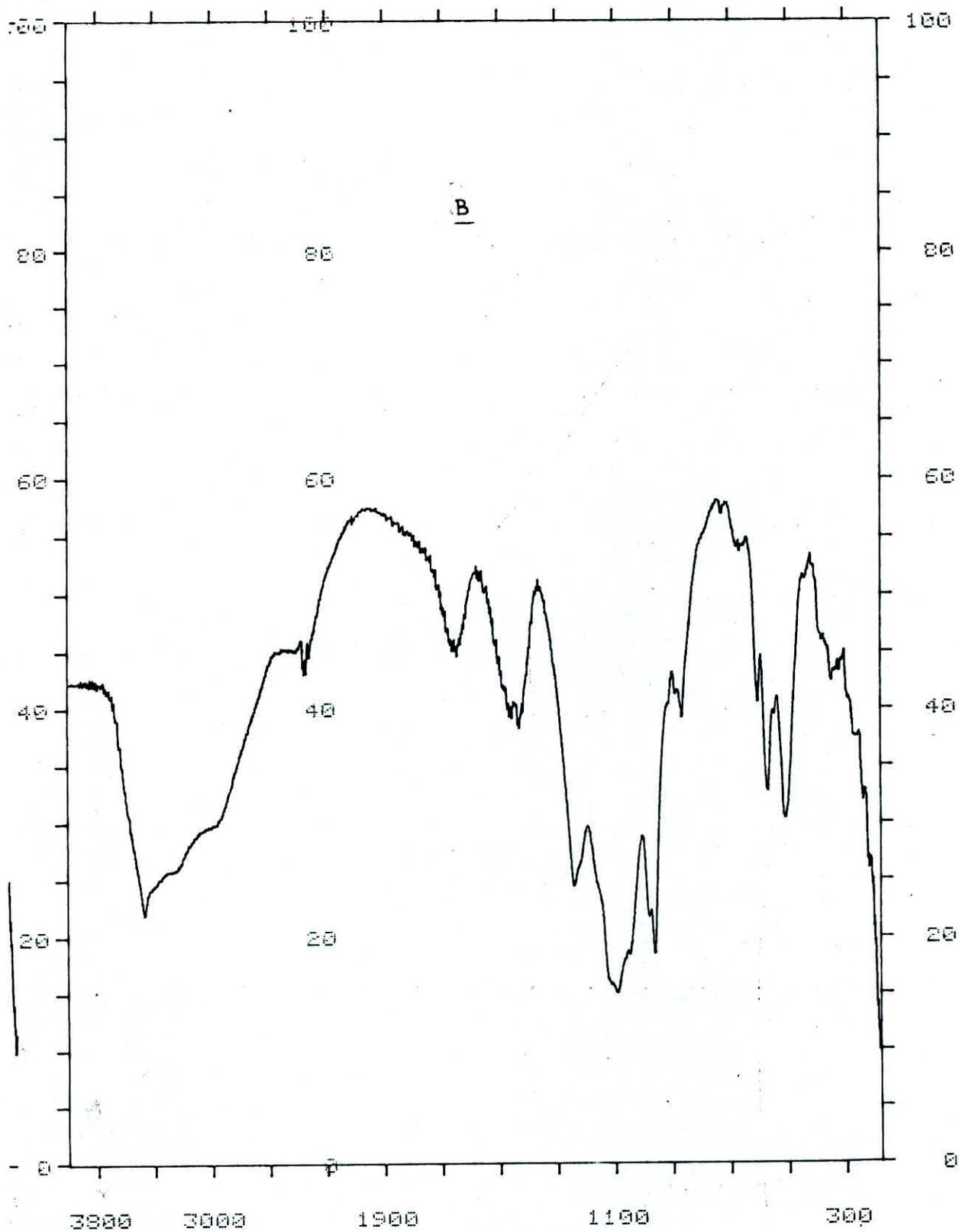
Tab VII-III-5
fréquence des groupements P-O-P
pour les pyrophosphates

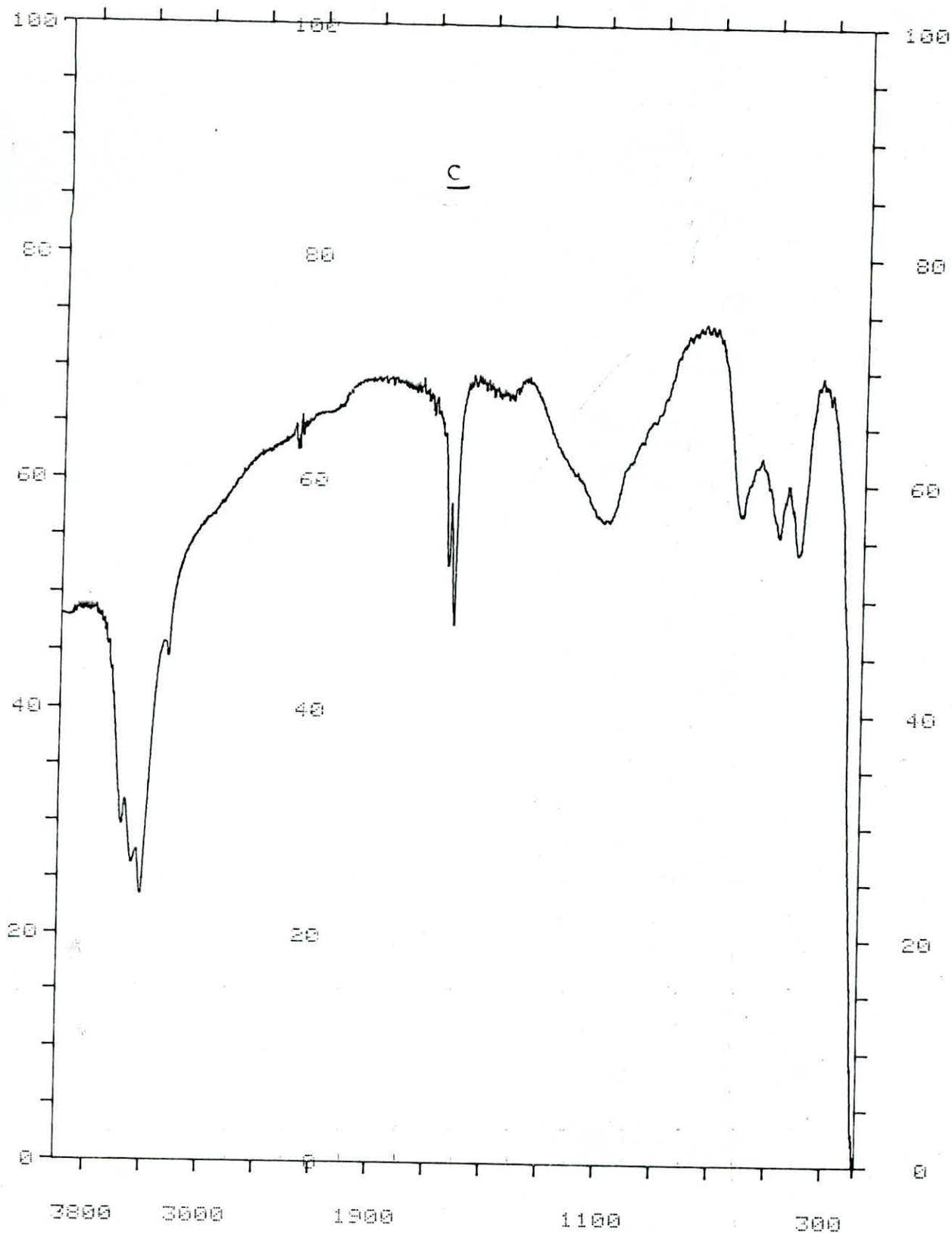
fig- 2 : SPECTRES INFRA-ROUGE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE MONTRANT L'EVOLUTION DE LA BANDE D'ABSORPTION A 1660 CM⁻¹

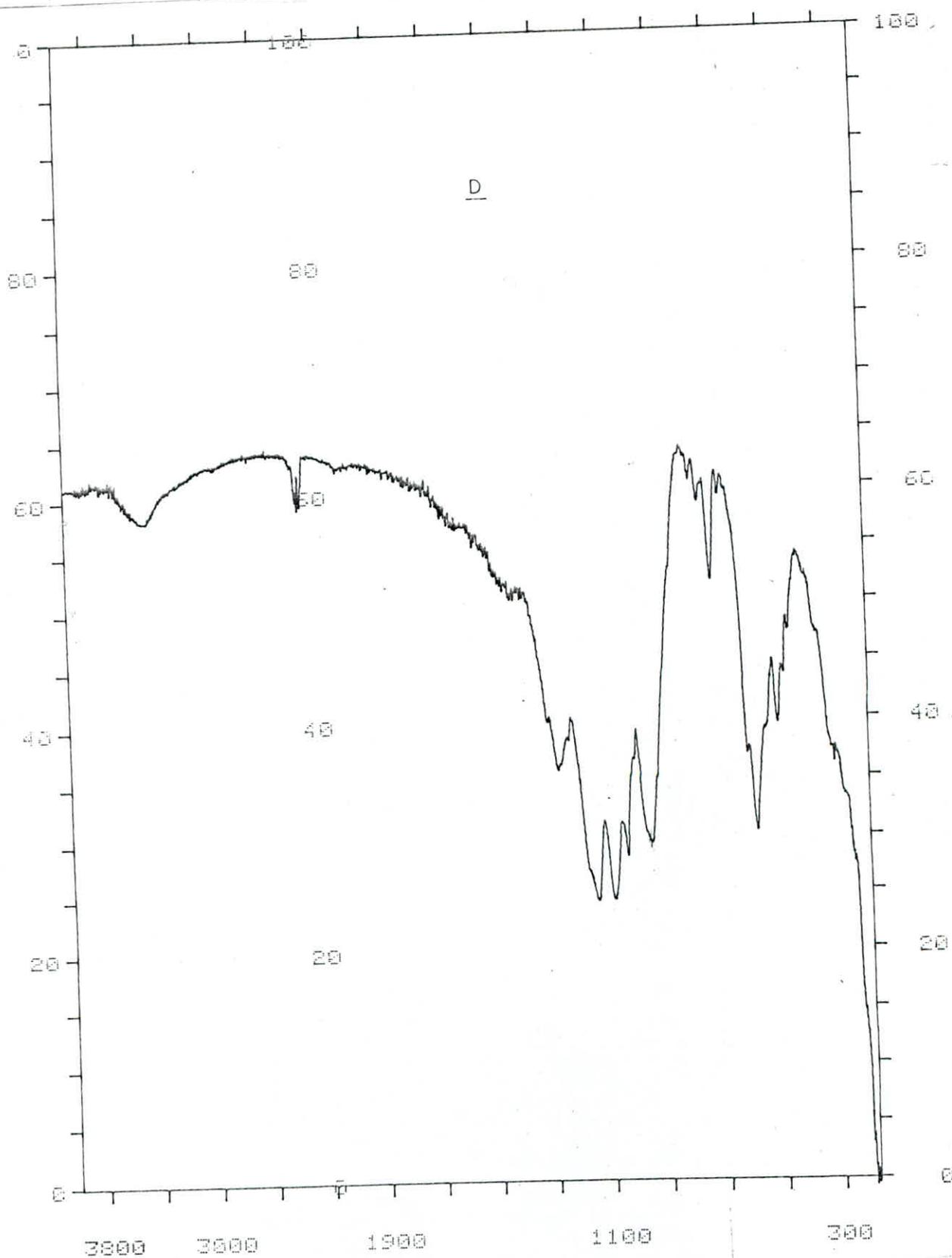


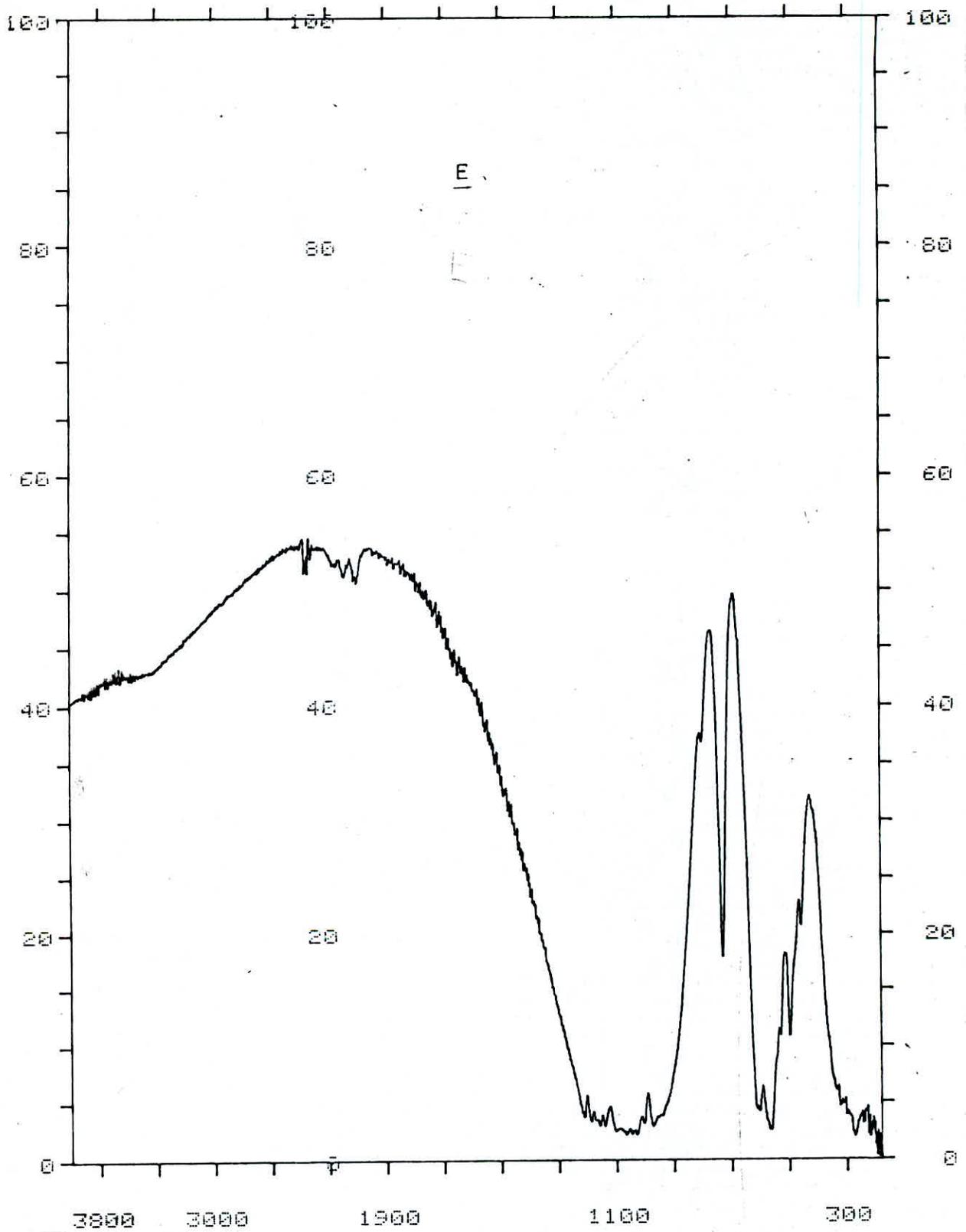


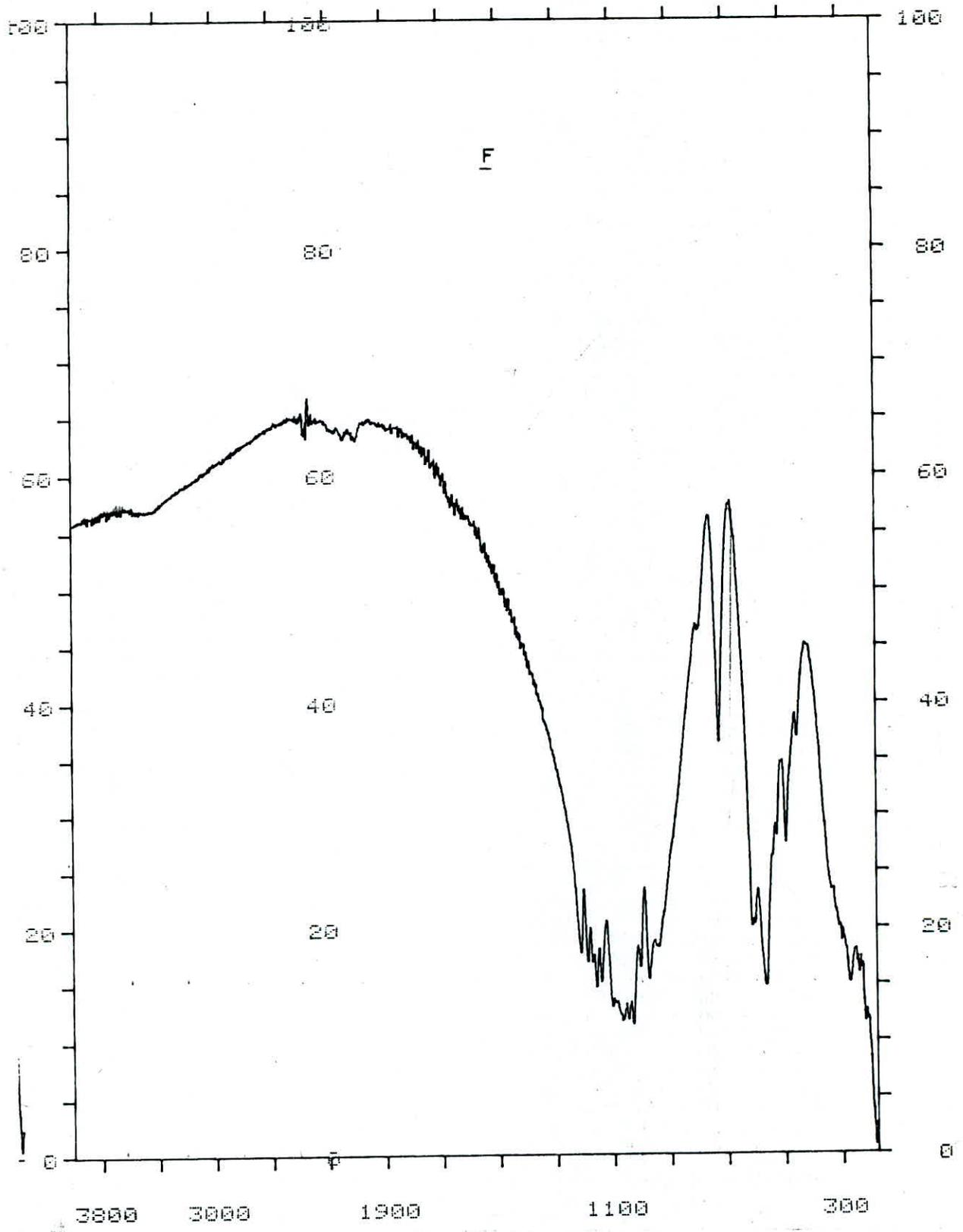












III-6 Spèctre "F"

Spèctre de PMCH calciné à 1200°

Le spectre est semblable au spectre "E", on constate une absorption (forte) apparaissant à 726 cm⁻¹ qu'on peut attribuer au groupement P-O-P des triphosphates [12].

phases	P-O-P	P-O-P
phase I(α)	912 cm ⁻¹	731 cm ⁻¹
Phase II(β)	906 cm ⁻¹	737 cm ⁻¹

Tab VII-III-6
fréquence des groupements P-O-P
pour les triphosphates

VII Analyse qualitative par rayonnement X :

Introduction théorique :

LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES CRISTAUX :

Lorsque les rayons x arrivent sur un cristal, ils provoquent une accélération du mouvement des électrons.

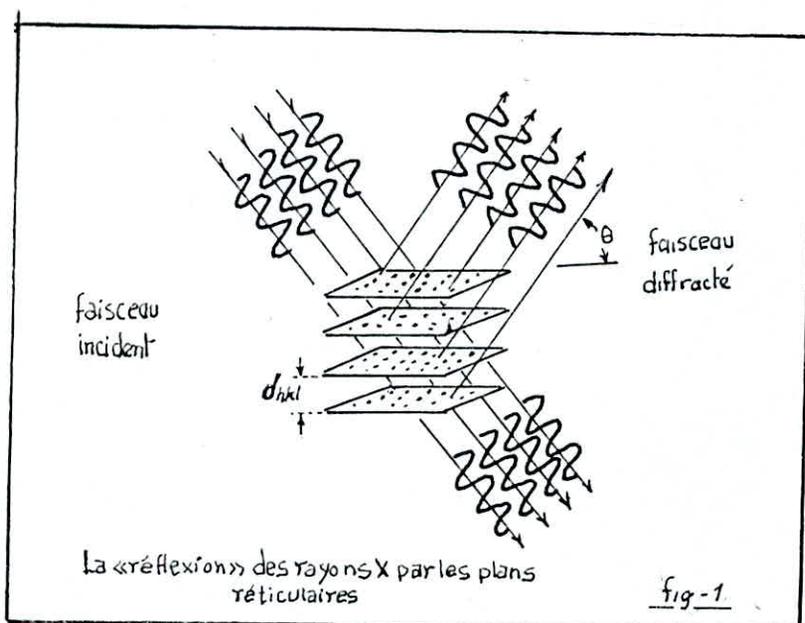
Ces derniers, à l'image d'une antenne, émettent un rayonnement incident. Ce phénomène est appelé :
diffusion cohérente

Les rayons x diffusés sont émis dans toutes les directions et par tous les atomes.

Les ondes diffusées sont susceptibles de s'ajouter ou de se retrancher selon leurs phases.

Le résultat des superpositions de ces ondes constitue le phénomène de diffraction des rayons x par le cristal.

Pour des incidences particulières par rapport aux plans réticulaires d'une famille donnée, toutes les ondes émises dans certaines directions sont en phase et s'ajoutent. (fig 1)



Si λ est la longueur d'onde du rayonnement, d , la distance interréticulaire des plans, les incidences particulières sont celles pour lesquelles l'angle θ du rayon incident avec les plans réticulaires, vérifie la relation :

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad \text{*relation de BRAGG*}$$

n = nombre entier.

Tout se passe comme si les plans réticulaires réfléchissaient les rayons X (voir la figure-1)

La très grande majorité des substances solides est constituée de cristaux.

Un cristal est un arrangement régulier d'atomes (ou d'ions) dans l'espace. on dit qu'il forme un réseau à trois dimensions

Etant donné la structure régulière de l'édifice cristallin, pour caractériser un réseau, il suffit de considérer une figure géométrique simple qui reproduit tout le réseau par translation.

Cette figure est appelée "maille". On la choisit de façon qu'elle mette en évidence la symétrie du réseau .

Pour étudier l'action des rayons x sur les cristaux, il est commode de grouper les atomes suivant des plans parallèles équidistants appelés plans réticulaires.

Tous les atomes du réseau peuvent être groupés suivant des droites parallèles : les droites réticulaires . cette répartition des atomes peut se faire de plusieurs façons .

De la même façon , une famille de plans réticulaires groupe tous les atomes du réseau.

Rapportée aux trois axes x,y,z du système cristallin, l'équation d'un plan d'une famille est :

$$h x + k y + l z = \text{un entier}$$

h,k,l sont des nombres entiers caractéristiques d'une famille donnée On les appelle indices des plans réticulaires.

L'équidistance entre les plans et des paramètres du réseau, on l'appelle distance interréticulaire et on l'écrit : d

Un solide cristallisé donne lieu à une diffraction de rayons x dans des directions caractéristiques de ses distances interréticulaires .

Les méthodes expérimentales consistent en la mesure de l'angle de diffraction.

La connaissance de "Teta" permet de calculer " d " par la relation de BRAGG.

VIII-1 METHODE D'ESSAI :

.../...

L'utilisation de la diffraction x comme une technique rapide d'identification des composés cristallins présente beaucoup d'avantages entre autres ; la micro analyse ; on peut identifier les composés ou les éléments présents avec certitude.

On repère tous les pics qui se présente dans le diffractogramme ; chaque pic est repéré par son :

Angle de diffraction (2θ), Distance réticulaire (d) et Intensité

Le diffractogramme des cristaux est identifié par comparaison aux diffractogrammes donnés dans des fichiers ou disques publiés par "The Joint Committee on Powder diffraction Standards"; le fichier (JCPDS) contient plus de 20,000 substances [21]

VIII-2 PREPARATION DE L'ECHANTILLON

- Mélanger et écraser l'échantillon énergiquement
- mélanger et broyer le mélange parfaitement
- On sèche à l'air sec

On fait une opération de tamisage de l'échantillon pour récupérer les grains dont le diamètre est inférieur à 40 μm

VIII-3 Appareillage :

Un générateur de rayons X PW 1130 avec un tube en cuivre

- Goniomètre horizontal Philips , avec un détecteur proportionnel PW 1965
- Porteur d'échantillon ; feuille carré en aluminium 37 X 37 X 1,5 mm avec une cavité rectangulaire 20 x 15 mm . cette cavité porte l'échantillon en poudre .

VIII-4 Procédure :

mettre l'appareil en tension sous les conditions suivants :

- vitesse de balayage : $1^{\circ}20.s^{-1}$
- fonte de dispersion : 1°
- fonte de divergence : 1°
- fonte receptrice : 0.1°
- tension tube Cu : 45 kV - 35 mA
- filtre Ni

VIII- 5 Analyse Qualitative : Par Rayons X

A partir du diffractogramme , on mesure les angles 2θ , on calcule la "distance" d qui lui correspond ; on repère les pics d'intensité maximale :

Une fois les pics identifiés on revient au catalogue "JCPD" [21], on cherche les pics qui coïncide avec .

I- Diffractogramme(1) "phos 7 " :

On remarque d'après ce diffractogramme que la diffraction est maximale dans le domaine où 2θ varie entre 30° et 35°

les pics d'intensité maximale sont : 4,7,8,9,14,19,21

On calcule les valeurs de $\sin(\theta)$, et à partir de la relation de BRGG on déduit la valeur de " d " .
tout en sachant que λ (λ) = 1.540 Å

Par comparaison visuelle entre les valeurs de " d " obtenues par calcul et celle donnée par les tables notamment le "JCPDS" , on peut dire avec certitude que ce diffracto représente bien la diffraction caractéristique du fluorapatite

La table montre en faite la diffraction maximale entre 31.8° et 33°

L'écart entre la valeur donné dans le fichier et celle que nous avons calculé se trouve justifié si on connaît que la méthode que nous avons choisie est approximative (mesure des angles sur le diffractogramme).

II-diffractogramme (2) "phos 12 "

C'est le diffractogramme de PMCH préparé

L'examen du diffracto envisage un pic intense aux environ de 7.5° ce pic est inexistant dans le diffractogramme précédent.

On consatera aussi un léger décalage vers les petits angles

les pics caractéristiques sont :

1,4,7,8,14,15,19

Ayant comme distance réticulaire (résp.)

Diffractogramme(1) "phos 7"

2θ	SIN(θ)	d(Å)	2θ	SIN(θ)	d(Å)
10.97	0.0956	8.0583	40.83	0.3488	2.2082
22.22	0.1927	3.9473	41.66	0.3556	2.1661
23.19	0.2009	3.8323	43.05	0.3660	2.0861
26.11	0.2258	3.4099	44.40	0.3778	2.0386
28.47	0.2459	3.1324	45.55	0.3871	1.9897
29.72	0.2564	3.0034	47.64	0.4038	1.9072
31.66	0.2727	2.8231	49.16	0.4159	1.8517
32.50	0.2798	2.7526	50.27	0.4247	1.8134
33.75	0.2902	2.6534	51.94	0.4378	1.7580
34.72	0.2984	2.5815	52.50	0.4422	1.7415
36.38	0.3121	2.4674	53.33	0.4487	1.7169
37.77	0.3236	2.3798	53.88	0.4530	1.7007
40.00	0.3400	2.2521			

diffractogramme (2)

7.49	0.0653	11.79	34.57	0.2871	2.5924
15.13	0.1316	5.850	36.10	0.3098	2.4859
15.70	0.1365	5.639	37.07	0.3178	2.4239
18.18	0.1579	4.7160	40.40	0.3453	2.2307
20.27	0.1759	4.3770	44.98	0.3825	2.0136
21.52	0.1867	4.1257	46.65	0.3959	1.9454
23.05	0.1997	3.8552	49.29	0.4169	1.8472
24.29	0.2104	3.6611	50.82	0.4290	1.7951
25.13	0.2175	3.5406	51.65	0.4356	1.7682
26.10	0.2258	3.4112	52.20	0.4399	1.7508
26.93	0.2328	3.3067			
28.46	0.2458	3.1335			
30.68	0.2645	2.9116			
31.38	0.2704	2.8482			
32.35	0.2785	2.6750			

11.79, 4.71, 3.85, 3.66, 2.92, 2.84, 2.23 Å

Après consultation de la table (voir annexe-2) et comparaison visuelle des valeurs de "d"; on conclue qu'il s'agit du phosphate monocalcique monhydraté $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III-diffractogramme (3) "phos 15"

Le diffractogramme représente la diffraction des rayons X de l'échantillon PMCH porté à une température de 850°C

Pour une identification rapide on se contente en général de mesurer sur le diagramme les distances réticulaires "d" des 3 raies les plus intenses

Pics caractéristiques :

7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 25

ayant respectivement comme distances réticulaires:

3.39, 3.29, 3.17, 2.97, 2.93, 2.87, 2.74, 2.59, 2.58, 1.85, 1.83 Å

Par comparaison des pics les plus intenses (ainsi que les autres) ; on déduit qu'on affaire à un phosphate tricalcique dans sa forme béta [3, 21]

IV-diffractogramme(4) "phos 16"

Représente la diffraction des rayons X par le PMCH porté à la température de 1000 °C

On remarque que les pics les plus intenses sont ceux qui ont les distances réticulaires suivantes :

4.09, 3.41, 3.30, 3.17, 3.03, 2.97, 2.67, 2.60, 2.31, 2.09, 1.86, 1.83 Å

On suit la même procédure qu'auparavant pour déterminer la nature de la phase présentée .

Par comparaison visuelle des deux diffractogrammes nous constatons que le diffractogramme est très proche de celui du phosphate tricalcique (forme béta .)

Les pics caractéristiques : 4, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 18, 21, 25, 26

On remarque de ce diffractogramme que l'intensité des pics augmentedans la région où 2θ varie entre 27° à 35°.

.../...

-diffractogramme (3) "phos 15"

2θ	SIN(θ)	d(Å)	2θ	SIN(θ)	d(Å)
10.97	0.09560	8.0583	32.63	0.2534	2.74
14.72	0.1280	6.0128	33.60	0.2608	2.66
19.02	0.1652	4.6620	34.57	0.2681	2.59
20.41	0.1772	4.3475	34.71	0.2692	2.58
22.21	0.1926	3.991	34.99	0.2964	2.56
22.49	0.1949	3.9499	38.32	0.3078	2.34
26.24	0.2269	3.39	39.84	0.3316	2.26
27.07	0.2110	3.29	43.04	0.3690	2.09
28.05	0.2185	3.17	45.26	0.3592	2.00
28.29	0.2280	3.046	46.79	0.3754	1.93
29.99	0.2333	2.97	49.01	0.3795	1.85
30.41	0.2365	2.93	49.57	0.3795	1.83
31.10	0.2418	2.87	51.51	0.3936	1.77

diffractogramme: (4)

10.83	0.0944	8.1622	34.43	0.2959	2.6026
18.88	0.16410	4.6963	35.54	0.3052	2.5238
20.41	0.1771	4.3475	36.37	0.3120	2.4681
21.66	0.1878	4.0994	38.87	0.3327	2.3149
23.18	0.2008	3.8339	39.15	0.3349	2.2990
26.10	0.2258	3.4112	42.48	0.3622	2.1202
26.93	0.2328	3.3079	43.15	0.3677	2.0947
28.04	0.2422	3.1794	43.65	0.3717	2.0718
29.43	0.2540	3.0324	45.82	0.3893	1.9726
29.99	0.2587	2.9770	47.20	0.4003	1.9240
31.10	0.2630	2.9132	49.70	0.4123	1.8681
31.52	0.2716	2.8359	49.57	0.41916	1.8374
32.49	0.2797	2.7534	52.76	0.4438	1.7535
33.46	0.2878	2.6758	53.59	0.4505	1.7086

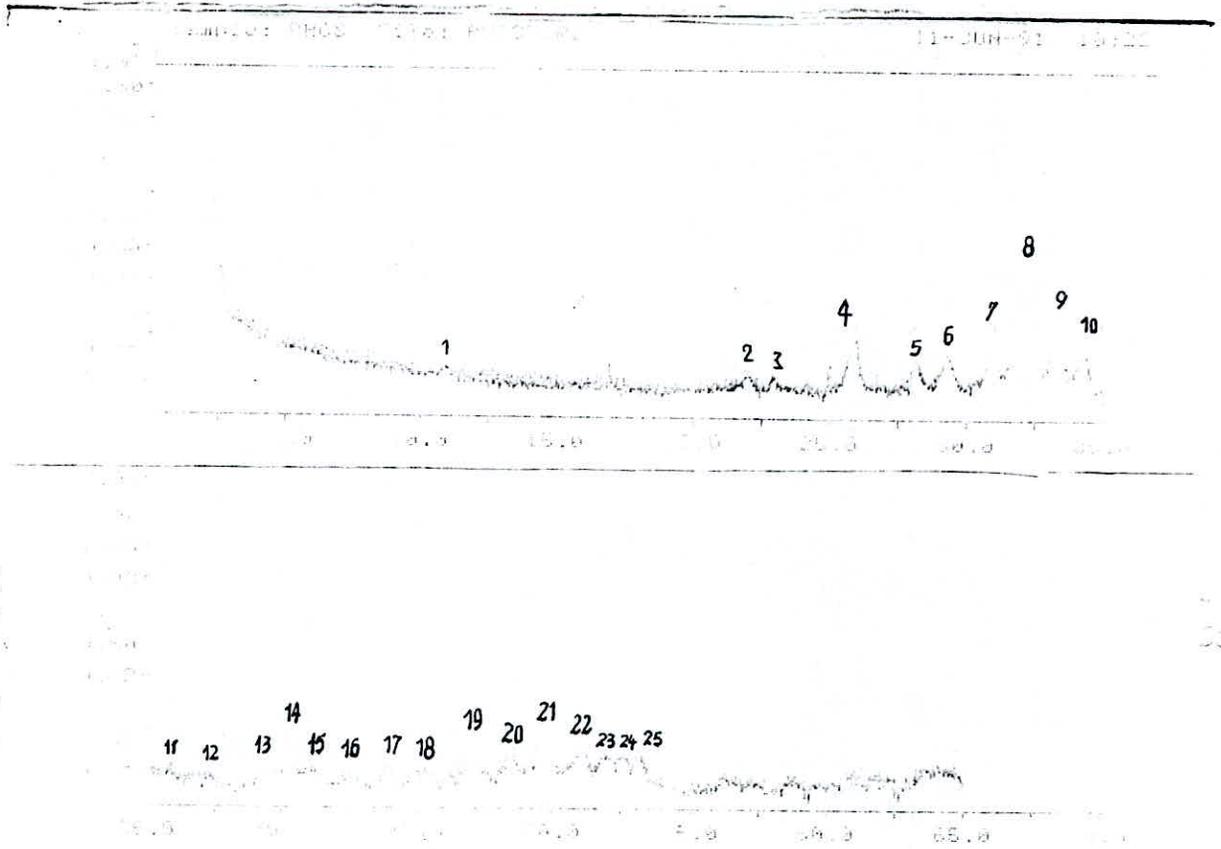
Dans le domaine des $42.7^\circ > 2\theta > 35^\circ$ les pics deviennent nettement séparés, mais d'intensité moyenne.

Au delà de $2\theta > 55^\circ$ on a presque une atténuation; en fait le diffractogramme n'est pas exploitable dans cette région.

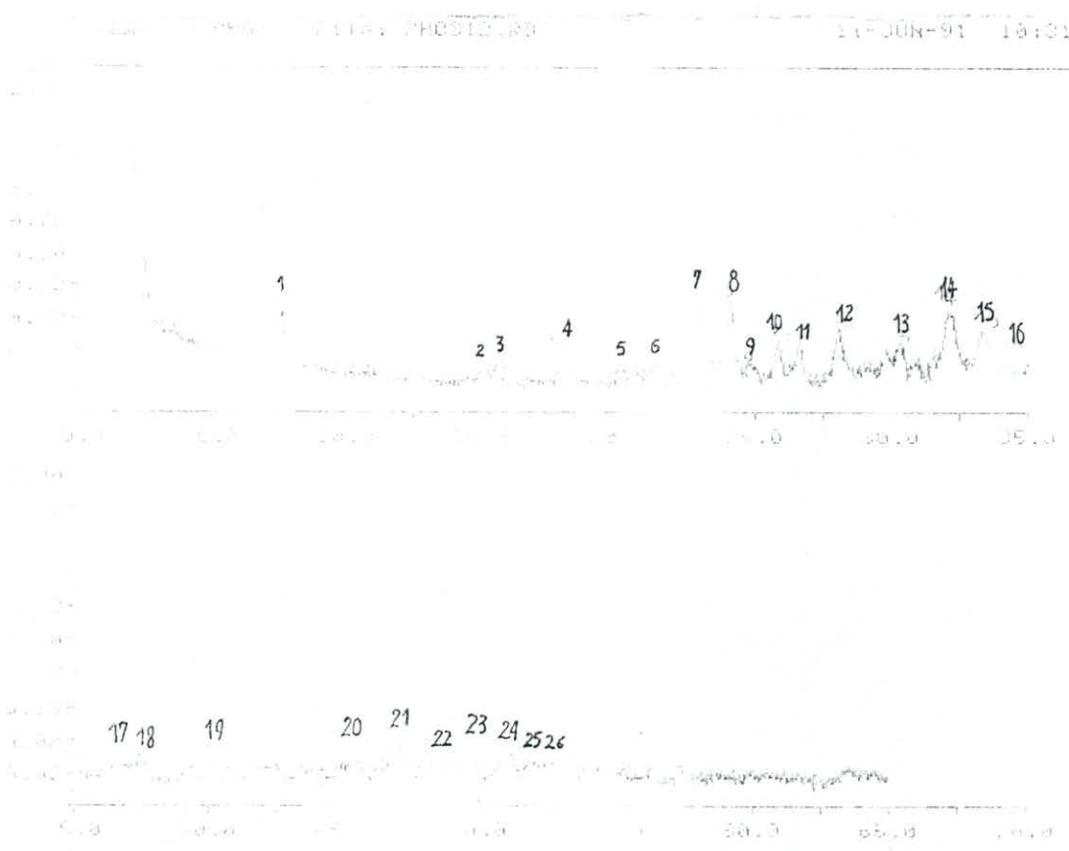
On constatera par comparaison des diffractogrammes "phos15" et "phos16" que le pic (4) de distance réticulaire $d = 4.09\text{\AA}$ ne figure pas dans le premier

Il sera difficile d'attribuer ce pic à une phase donnée vu que la méthode utilisée est approximative.

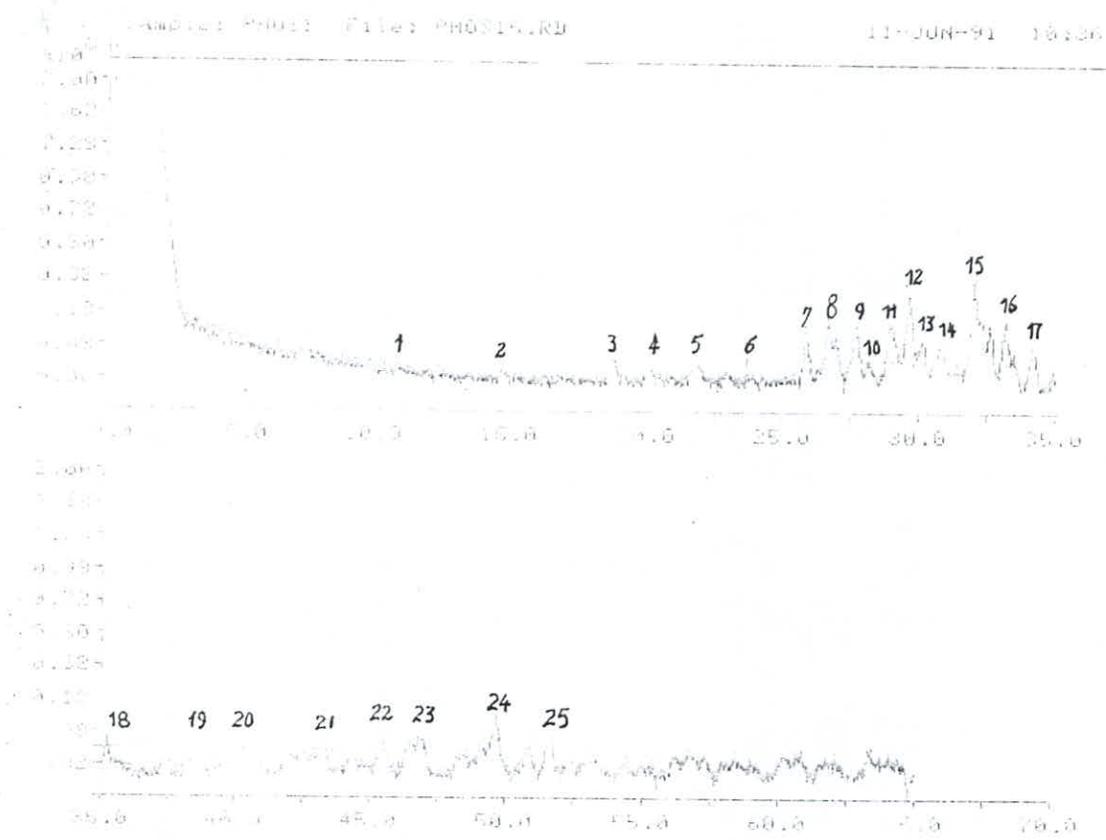
DIFFRACTOGRAMME (1) DE PHOSPHATE DE DJEBEL-ONK
CALCINE LAVE SECHE (75-77 TPL)



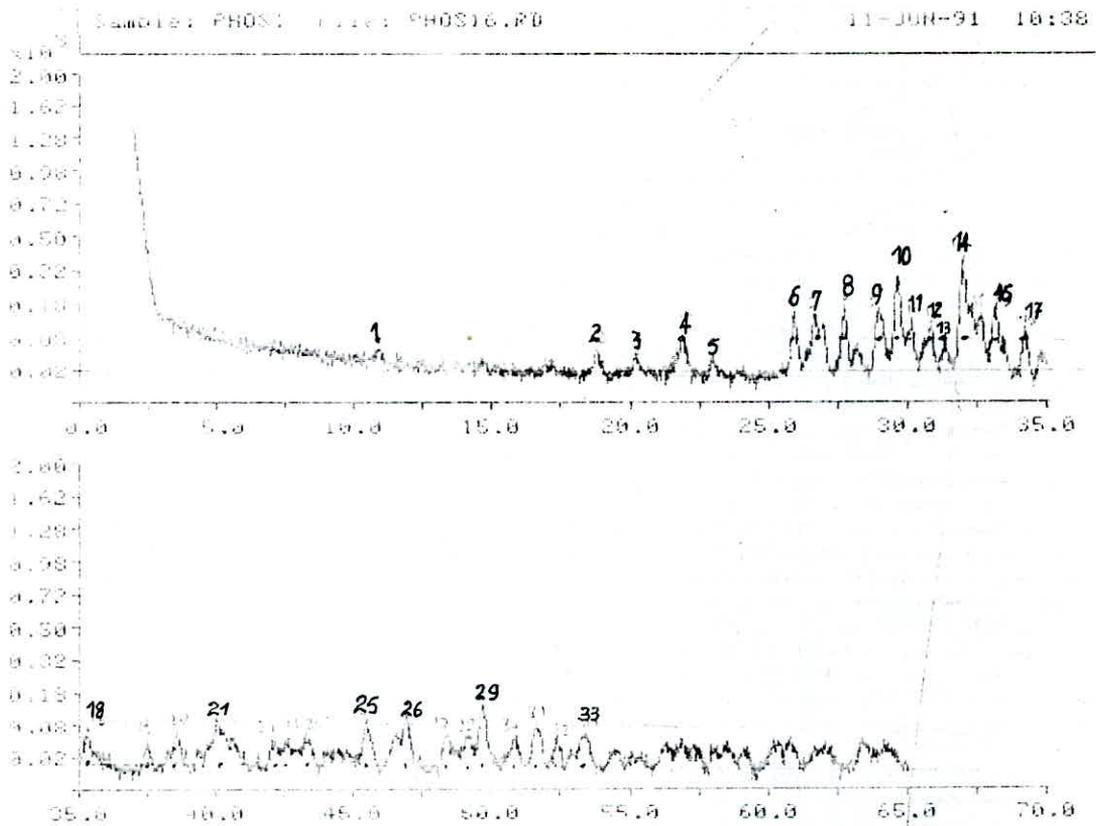
DIFFRACTOGRAMME (2) DE PHOSPHATE DE CALCIUM "PMCH"



DIFFRACTOGRAMME (3) DE PHOSPHATE DE CALCIUM "PMCH"
CALCINE A 850 °C



DIFFRACTOGRAMME (4) DE PHOSPHATE DE CALCIUM "PMCH"
CALCINE A 1000 °C



CONCLUSION

C O N C L U S I O N

L'Algerie, avec les gisements de phosphate du Djebel-Onk, dispose de réserves importantes (500 millions à 1 milliard de tonnes).

Cependant, la forme sous laquelle il se présente à l'état naturel "Apatite" est difficilement assimilable par les animaux.

La production de phosphate assimilable et les formes correspondantes permettraient donc une meilleure utilisation de ces formes (ortho, pyro, meta...) dans l'alimentation du bétail .

Notre but est de déterminer les différentes formes de phosphates .

Nous avons utilisé dans cette étude deux méthodes physiques d'analyse I.R. et R.X.; pour envisager les différentes formes qui peuvent se former au cours du traitement thermique .

L'examen simultané des spectres I.R et des diffractogrammes nous amène à formuler la conclusion suivantes :

L'analyse des spectres I.R et les diffractogrammes montrent que le phosphate monocalcique hydraté subit une succession de réactions :

* la déshydratation progressive jusqu'à la température de 650°C.

** la polymérisation plus ou moins avancée .

../..

L'étude montre la formation des diverses formes de phosphates on peut citer :

- la formation de la forme "Méta" à 650°
- la formation de la forme "Pyro"
- la formation de la forme "Tricalcique" à 850°

Une seule chose est sûre; c'est que la deshydratation de notre produit se fait progressivement; jusqu'à 650° ou on a une deshydratation totale .

Pour décrire la solubilité il faudrait théoriquement tenir compte d'une série de données :

- la présence d'impuretés notamment le fluorapatite qui n'a pas réagi avec l'acide phosphorique .
- la finesse des particules .
- la méthode de détermination de la solubilité (dosage acido-basique) .

Comme nous l'avons vu , les données recueillies jusqu'à présent, et les contraintes citées ci dessus ne nous permettent pas de classer les différentes formes de phosphate de calcium en ordre de solubilité d'une façon ou d'une autre .

Pour palier à ce problème; on peut en effet considérer les intervalles de températures au lieu des formes de phosphates .

De la on conclue que la solubilité augmente considérablement de 500° à 850° , ceci correspond au passage du stade Méta au stade Pyro , puis à la forme Tricalcique .

../..

Enfin on souhaite que cette étude soit suivie par une étude thermogravimétrique , et une étude de l'évolution des paramètres de la maille cristalline (a,b,c) en fonction de la température .

Il est nécessaire de déterminer les indices de MILLER (h,k,l) pour chaque réflexion .

Pour pouvoir déterminer ces paramètres, on utilise la méthode de Hess- Lipson [20] .

Par faute de temps on n'a pas pu faire ce travail , mais on va présenter ultérieurement un programme en BASIC STANDARD qui calcule les indices de MILLER pour un système hexagonal (voir annexe 1) .

-----ooOoo-----

A N N E X E

```
1 rem *****
2 rem *   CALCUL DES INDICES DE MILLER *
3 rem *           h , k , l *
4 rem * cond. : h+k+l=3n *
5 rem *           h,k,l premiers entres eux *
6 rem *           h,k,l varies de 0 à 9 *
7 rem *****
8 dim a(1000),b(1000),c(1000)
9 i=1
10 for h =0 to 9
120 for k =0 to 9
130 for l =0 to 9
40 gosub 1000
50 a=k :b=l
60 gosub 2000
70 a=h : b=l
80 gosub 2000
90 a=h : b =k
100 gosub 2000
110 a(i) = h
120 b(i) = k
130 c(i) = l
135 i=i+1
140 next l
150 next k
160 next h
200 for j= 1 to i
210 h=a(i) : k=b(i):l=c(i)
220 print "h","k","l"
240 print h, k,l
250 next j
300 end
1000 s= h+k+l
1010 q=int(s/3)
1020 r= s- 3*q
1030 if r=0 then return else goto 140
2000 if b>a then x=a : a=b:b=x
2010 r=a
2020 while r > 0
2030 q=int(a/b)
2040 r= a-b *q
2050 a=b
2060 b=r
2070 wend
2080 if a= 1 then return else goto 140
```

Annexe "2":

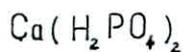
Diffractogrammes R.X <3>



X-Ray-Powder Diffraction Pattern-CuK α radⁿ (SAI⁵¹)†

Three strongest reflections (A) 3.70 11.9 3.89

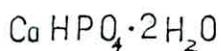
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
vs	11.9	m	2.84	vvw	2.18	w	1.740
w	5.9	w	2.78	mw	2.16	vw	1.720
m	5.7	mw	2.73	mw	2.14	mw	1.695
s	4.96-.90	w	2.68	w	2.12	vw	1.675
vw	4.65	s	2.66	vvw	2.08	w	1.660
m	4.42	w	2.58	w	2.07	vw	1.640
w	4.31	m	2.56	vw	2.04	mw	1.605
m	4.17	w	2.47	w	2.02	vvw	1.590
vs	3.90-.88	m	2.45	s	1.994	vw	1.573
vs	3.70-.69	w	2.42	vw	1.955	w	1.540
mw	3.59	mw	2.40-.38	m	1.940-.920	vw	1.525
vw	3.40	vw	2.34	vw	1.868	vw	1.470
m	3.37	vw	2.32	vw	1.850	w	1.430-.420
s	3.195-.16	vw	2.29	vw	1.830	w	1.410-.400
vw	3.09	vvw	2.27	m	1.790-.785	vw	1.370
s	2.99	vw	2.24	vvw	1.780	vw	1.340
s	2.95	vw	2.21	w	1.759		



X-Ray Powder Diffraction Pattern-CuK α radⁿ (SAI⁵¹)

Three strongest reflections (A) 3.66 3.49 3.62

I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
m	7.3	mw	2.92	vw	2.220	vvw	1.759
w	7.0	m	2.86	vvw	2.180	w	1.721-.714
m	6.4	w	2.80	w	2.175	vw	1.672
vvw	5.7	w	2.77	w	2.155	vw	1.606
vvw	5.2	w	2.70	vw	2.140	vw	1.596
vw	4.60	vw	2.67	m	2.110	vw	1.586
m	4.35	mw	2.64	vw	2.060	vw	1.570-.560
w	4.03	vw	2.60	vw	2.050	vw	1.530-.510
w	3.87	ms	2.57	w	1.935	vw	1.490-.480
m	3.75	mw	2.54	vw	1.902	vw	1.480-.470
vs	3.66	vvw	2.50	vvw	1.892	vvw	1.450
vs	3.62	vw	2.47	vw	1.870	vw	1.438-.433
vs	3.49	m	2.33	w	1.839	vw	1.410-.400
ms	3.19	vw	2.29	w	1.828-.819	vw	1.378-.372
s	3.05	vw	2.275-.260	vvw	1.810	vw	1.350-.340
mw	2.96	w	2.235	vw	1.775		



X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK α radⁿ (SAI⁵¹)

Three strongest reflections (A) 4.21 3.03 7.6

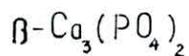
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
ms	7.6	m	2.61	vw	2.10	vvw	1.780
vvw	4.90	m	2.59	w	2.08	mw	1.713
vs	4.21	vvw	2.56	vw	2.03	vw	1.662
vw	3.80	vvw	2.52	mw	1.99	vvw	1.630
vvw	3.61	w	2.44	vw	1.975	vw	1.605
vvw	3.37	w	2.42	vvw	1.890	vvw	1.572
s	3.03	vw	2.27	mw	1.879	mw	1.553
ms	2.91	m	2.17	w	1.851	vvw	1.535
w	2.84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



X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK α radⁿ (SAI⁵¹)

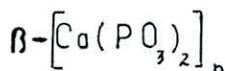
Three strongest reflections (A) 2.96 3.35 3.38

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



X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK α rad^a (McIntosh and Jablonski³²)

Three strongest reflections (A)							
		2.88	3.21	2.61			
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
w	8.13	vw	3.08	vvw	2.21	vw	1.78
mw	6.51	w	3.01	vvw	2.17	m	1.73
mw	5.25	vs	2.88	vvw	2.09	vw	1.71
vvw	4.74	vw	2.81	vw	2.05	vw	1.69
vvw	4.39	vw	2.77	vw	2.00	vvw	1.61
w	4.06	ms	2.61	m	1.94	m	1.56
mw	3.47	vvw	2.56	vw	1.90	m	1.13
vw	3.37	vw	2.43	vw	1.88		
ms	3.21	vw	2.27	vw	1.84		



X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK α rad^a (McIntosh and Jablonski³⁸)

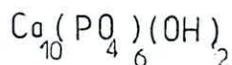
Three strongest reflections (A)							
		3.52	3.74	2.54			
I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
vw	7.05	mw	3.01	vw	2.03	vw	1.65
mw	4.58	vw	2.90	m	1.97	vvw	1.62
mw	4.23	vw	2.85	vw	1.92	vvw	1.60
vw	3.84	m	2.54	vvw	1.87	vw	1.57
ms	3.74	vvw	2.40	vvw	1.84	vvw	1.52
vs	3.52	vvw	2.32	mw	1.78	m	1.48
vvw	3.30	vvw	2.21	vvw	1.72	vw	1.39
mw	3.13	vvw	2.13	vvw	1.69		



X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK α radⁿ (SAI⁵¹)

Three strongest reflections (A) 2.81 2.71 2.77

I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
vw	8.2	s	2.77	vw	1.99	vw	1.610
vw	5.3	s	2.71	ms	1.94	vw	1.540
w	4.07	ms	2.62	w	1.885	vw	1.530
vw	3.88	vw	2.52	ms	1.840	vw	1.500
vw	3.50	vw	2.29	mw	1.800	vw	1.470
m	3.43	mw	2.26	mw	1.775	vw	1.450
w	3.17	vw	2.14	mw	1.750	vw	1.430
w	3.08	vw	2.06	m	1.720		
vs	2.81	vw	2.03	vw	1.640		



X-Ray Powder Diffraction Pattern—CuK α radⁿ (SAI⁵¹)

Three strongest reflections (A) 2.80 2.71 2.77

I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)
w	8.1	vw	3.00	vvw	2.03	w	1.470
vw	7.3	vvw	2.94	vw	1.995	w	1.447
vvw	6.3	mw	2.90	ms	1.935	w	1.428
vvw	5.8	vw	2.85	mw	1.883	vvw	1.401
vw	5.25	s	2.80	vw	1.865	vvw	1.343
vvw	5.20	ms	2.77	ms	1.835	vvw	1.310
vw	4.70	s	2.71	m	1.798	vvw	1.301
w	4.07	m	2.62	mw	1.774	vvw	1.276

B I B L I O G R A P H I E

- 1/ K. WINNACKER, L. KUCHER
"Technologie mineral"
Tome III .Ed Eyrolles, Paris 1962.
- 2/ L. TAIBI
"etude de l'assimilabilité des thermophosphates
obtenus avec les phosphates de Djebel-Onk"
thèse de doctorat 3 ème cycle
Faculté des Sciences de l'Université d'Alger. 1978
- 3/ V. SAUCHELLI
" Chemistry and technology of fertilizers"
Ed. Reinhold Publishing Corp. N.York 1960
- 4/ L. LADJ
" contribution à l'étude de la solubilité des
phosphates Algériens défluorés"
projet de fin d'études E.N.P juin 1989
- 5/ A. BAKHTI
" Contribution à l'étude de la détermination des
conditions de la production du superphosphate triple"
projet de fin d'études E.N.P juin 1987
- 6/ EN. FERPHOS
"Catalogue de l'entreprise Ferphos "
- 7/ R. DUMON
" Le phosphore et les composés phosphoré"
Ed. Masson , Paris , 1980.
- 8/ KIRK- OTHMER
" Encyclopedia of chemical technology"
Vol.17 ,Ed. John Wiley, New .York 1982
- 9/ A. VOGEL
" A text book of quantitative inorganic analysis"
Ed. Longmans, London, 1961
- 10/ A. TREMOLLIN
" Les séparation par les résines échangeuse d'ions"
Ed. Gauthier Villard, Paris 1976
- 11/ ROBERT WEAST
" Handbook of chemistry and physics"
Ed. The Chemical Rubber Co. C.R.S , New.York 1968
- 12/ K. GREENFIELD, T. CLIFT
" Analytical chemistry of the condensed phosphates"
Ed. Pergamon Press , Oxford 1975

- 13/ IMPHOS
 "First international congress of phosphorus
 Compounds proceedings"
 17-21 Octobre 1977.Rabat Maroc
- 14/ IMPHOS
 " Second international congress of phosphorus
 Compounds proceedings"
 21-25 April , Boston Mass. U-S-A,1980
- 15/ M.Pyldam,K.Tynsuaadu,F.Paulik
 Journal of thermal analysis ,vol 17 (1979) 479-488
- 16/ M.pyldam , M.Veiderma
 Journal of thermal analysis,vol 10 (1976) 195-202
- 17/ H.H Willard
 "Méthodes physiques d'analyse chimique"
 Ed.Dunod ,Paris 1965
- 18/ V.D.MAREL,B.SPACHER
 " Atlas of infrared spectroscopy of minerals and
 their admixtures"
 Ed. Elsevier , Amesterdam ,1976
- 19/ R.OUHES,B.Devalvez
 "Chimie generale"
 Ed. O.P.U ,Alger 1986
- 20/ P.KLUG
 " X ray diffraction procedures"
 Ed. John Willey , New.York 1974
- 21/ JCPDS
 " Powder diffraction file searche manual"
 Ed. JCPDS , U.S.A 1977
- 22/ N.LANG, N.FORKER
 "Handbook of chemistry"
 Ed.Mc Craw Hill,New York, 1967
- 23/ P.MORAILLON
 "Engrais:présentation d'ensemble et
 traitement des phosphates"
 Technique de l'ingenieur,J6050, 1987.
- 24/ CHRONIQUE DE LA RECHERCHE MINIERE
 Edition spéciale ,B.R.G.M 1988 .
- 25/ F.BUERGER
 " X-ray crystallography"
 Ed.John Wiley , New York 1966

