

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Minier



**Mémoire de Projet de fin d'étude pour l'obtention du
diplôme d'ingénieur d'état en génie minier**

THEME

**Mise au point d'un procédé de fabrication du
superphosphate à partir du phosphate de djebel Onk**

Présenté par :

BOUMEDIENE Mohamed El Bachir
OUELLABI Manel

Proposé et Dirigé par :

Mlle MERCHICHI Amira

Présenté et Soutenu publiquement devant le jury le **14/06/2016**

Composition du Jury :

Président :	Dr OULD HAMOU Malek	MCA	ENP, Alger
Promotrice :	Mme MERCHICHI Amira	MAB	ENP, Alger
Examineur :	Dr AKKAL Arezki	MCA	ENP, Alger

Promotion : Juin 2016

Dédicace

A ma mère

"Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entouré"

A mon père

"L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te préserve et te procure santé et longue vie"

A mes frères

"Riadh, Fateh et Seif Eddine en témoignage des liens solides et intimes qui nous unissent, je vous remercie pour votre soutien et encouragement, avec mes souhaits de bonheur de santé et de succès"

A mon cher époux

"Merci énormément pour ton soutien plus que précieux, merci pour ton grand cœur toutes tes qualités qui seraient trop longues à énumérer. Merci d'être dans ma vie"

A mes neveux Rayane, djoud et Nourcine.

A toute ma famille.

A tous mes camarades et mes amis.

Dédicace

A ma mère

"Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entouré"

A mon père

"L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te préserve et te procure santé et longue vie"

A mon frère et ma sœur

"Youcef et Sofia en témoignage des liens solides et intimes qui nous unissent, je vous remercie pour votre soutien et encouragement, avec mes souhaits de bonheur de santé et de succès"

A ma tante et son mari

" Nabil et Chainez, merci énormément pour votre soutien plus que précieux, durant ma dernière année que dieu vous protège et bénisse vos enfants "

A ma chère Ikram

"Merci énormément pour ton soutien plus que précieux, merci pour ton grand cœur, nos Moments de folie qui seraient trop longues à énumérer. Merci d'être dans ma vie"

A toute ma famille.

A tous mes camarades et mes amis.

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier dieu avant tout :

Nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette thèse et qui n'a été possible que grâce au soutien de nombreuses personnes, que chacune trouve dans les premières phrases de cette thèse l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

*Nous tenons d'abord à exprimer nos remerciements à notre promotrice Mlle **MERCHAO** Amira, pour ses orientations enrichissantes et son encadrement scientifique, ce qui a permis de donner plus de valeur à l'ensemble de ce travail.*

*Le président du jury: Dr. M. **OULDHAMOU** qui nous a fait l'honneur de présider notre jury de thèse, nous lui remercions pour son aide pendant tout notre cursus d'ingéniorat comme chef de département.*

*L'examineur: Dr. A. **AKKAL** pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail. Et pour ses conseils et orientation pendant toute l'année.*

Nous adressons aussi nos remerciements à l'ensemble des enseignants au niveau de département génie minier de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Nos remerciements sont adressés aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin et dont leurs noms ne figurent pas sur cette liste ...

Bachir & Manel

ملخص

استعمال الأسمدة الكيميائية مهم جدا من أجل زراعة متطورة. السماد Simple Superphosphate (SSP) هو ناتج تفاعل الفوسفات الطبيعي مع حمض الكبريت تركيز هذا السماد يتراوح بين 20 و 50% من الفوسفات القابل للذوبان في الماء و هو يمثل مصدر جيد للفسفور. في هذا العمل درسنا المادة الناتجة عن تفاعل حمض الكبريت مع الفوسفات. التجارب تنص على دراسة ال SSP الناتج من الفوسفات المستخرج من جبل العنق من منطقة كاف السنون في شروط تجريبية مختلفة في درجة الحرارة , مدة الخلط و حجم الجسيمات. الفوسفات عولج بحمض الكبريت H₂SO₄ في درجات حرارة 40, 50 و 60°م لمدة خلط 10, 20 و 30 دقيقة. المادة الناتجة عن التفاعل SSP تم بعد ذلك تحليلها لتحديد نسبة P₂O₅ القابل للذوبان في الماء. ومن خلال التجارب وجدنا ان الفوسفات ذو جسيمات رفيعة يعطي افضل نسبة P₂O₅ في درجة حرارة التفاعل 40°م و مدة خلط 20 دقيقة هذه النسبة تعادل 35.50%. الكلمات الدالة : الأسمدة الكيميائية, تركيز السماد, معالجة بحمض الكبريت, نسبة الفوسفات, الفوسفات الطبيعي, مدة الخلط, حجم جسيمات, درجة الحرارة.

Abstract

The use of chemical fertilizer is very important and especially phosphate fertilizers for modern agriculture. The fertilizer superphosphate commonly called SSP results from the reaction of phosphate rock with sulfuric acid. It contains between 20 and 50% P₂O₅, it is a good source of phosphorus.

In the present work, we studied the resultant sulfuric phosphate attack. This is the raw material of the SSP before packaging.

The aim of our study is to obtain the SSP from the natural phosphate from the deposit of Kef-Essnoun-DJebel Onk Phosphate is attacked by H₂SO₄ at different conditions of temperature, stirring and sizes.

The product of the reaction (SSP) is then analyzed to determine the water-soluble P₂O₅ rates. According to the results of our experiments we can say that the finely ground phosphate gives a better rate of P₂O₅ at a temperature of 40 °c and a stirring time of 20 minutes. This phosphate gives a soluble P₂O₅ of 35.50%.

Keys Words: phosphate fertilizers, superphosphate, sulfuric phosphate attack, P₂O₅ containing, natural phosphate, stirring time, ground sizes, temperature.

Résumé

L'utilisation des engrais chimiques est très importante et essentiellement les engrais phosphatés pour une agriculture moderne. L'engrais superphosphate simple appelé communément SSP résulte de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide sulfurique. Il titre entre 20 et 50% en P₂O₅ et constitue une source sûre de phosphore.

Dans le présent travail, nous avons étudié le produit résultant de l'attaque sulfurique de phosphate. Celle-ci est la matière première du SSP avant son conditionnement.

L'expérience consiste à étudier le SSP obtenus par le phosphate issu de gisement de Kef Essonne de Djebel Onk à des conditions de température, d'agitation et de granulométrie différentes.

Le phosphate est attaqué par des solutions de H₂SO₄ à différentes concentrations et à des températures de 40, 50 et 60 °C avec des temps d'agitation de 10, 20 et 30 minutes. Le produit de la réaction (le SSP) est ensuite analysé pour déterminer les taux de P₂O₅. Nous avons constaté lors de ces expériences que le phosphate ayant une granulométrie fine donne un meilleur taux de P₂O₅ à une température d'attaque de 40° et un temps d'agitation de 20 minutes. Ce phosphate sous ces conditions donne un taux de P₂O₅ soluble titré à 35.5%.

Mots clés : engrais phosphatés, Superphosphates, attaque par acide sulfurique, Taux de P₂O₅ phosphate naturels, temps d'agitation, granulométrie, températures.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	13
PARTIE THEORIQUE	
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Généralités sur les phosphates	16
I.1.1. Présentation	16
I.1.2. Propriétés des phosphates	16
I.1.3. Minéraux et éléments des roches phosphatées	16
I.1.3.1. Minéraux des roches phosphatées	16
I.1.3.2. Eléments des roches phosphatées	18
I.1.3.3. Classification des roches phosphatées	18
I.1.4. Types de gisement de phosphates	19
I.1.5. Chimie des phosphates	20
I.1.6. Généralités sur les apatites	21
I.2. Les phosphates dans le monde	22
I.2.2. Histoire de la découverte des ressources mondiales de phosphate	23
I.2.3. Réserves et ressources mondiales de phosphates naturels	23
I.2.4. Production mondiale de phosphate	25
I.3. Phosphate du gisement de Djebel Onk	27
I.3.1. Localisation du gisement	27
I.3.2. Historique de la prospection géologique du gisement de Djebel Onk	29
I.3.3. Géologie du gisement de Djebel Onk	30
I.3.4. Stratigraphie de la région de Djebel Onk	32
I.3.5. Chronologie des phases de déformations	33
I.3.6. Géologie locale de Djebel Onk	36
I.3.6.1. Gisement de Djemi-Djema	36
I.3.6.2. Gisement de Kef Es Sennoun	36
I.3.6.3. Gisement de bled el hedba	38
I.4. Différentes utilisations du phosphate dans l'industrie	39
I.4.1. Usage industriel et militaire du phosphore	39
I.4.2. Utilités des phosphates naturels	40
I.4.2.1. Utilisation des phosphates naturels dans l'industrie et l'agriculture	40
I.4.2.2. Phosphates naturels en tant que matières premières pour la fabrication d'engrais	41

phosphaté	
I.4.2.3. Phosphate naturel pour l'application directe en agriculture	42
I.4.2.4. Avantages de l'application directe des phosphates comme engrais	42
I.4.2.5. Utilité du phosphore dans le système sol-plante	44
I.5. Traitement des phosphates naturels	45
I.5.1. Traitement des phosphates	45
I.5.1.1. Le traitement biologique du phosphore	46
I.5.1.2. Le traitement physicochimique du phosphore	46
I.5.2. Traitement des phosphates du gisement de Djebel Onk	47
I.5.2.1. Description de la chaîne de traitement du phosphate de Djebel Onk	47
I.5.2.2. Dissolution des phosphates dans les acides	52
I.5.2.2.1- Introduction	52
I.5.2.2.2- Dissolution des phosphates naturels dans les acides minéraux	52
I.5.2.2.3. Attaque des phosphates par H ₂ SO ₄	53
I.5.2.2.4. Attaque des phosphates par l'acide chlorhydrique (HCl)	54
I.5.2.2.5. Attaque des phosphates par l'acide nitrique (HNO ₃)	56
I.5.2.2.6. Dissolution des phosphates naturels dans les acides organiques	57
I.5.2.3. Paramètres influençant sur la décomposition des phosphates	59
I.5.2.3.1. Influence de la température	59
I.5.2.3.2. Influence de la concentration de l'acide	60
I.5.2.3.3. Influence de la granulométrie du phosphate sur la décomposition.	61
I.5.2.3.4. Influence du rapport solide/liquide	61
I.5.2.3.5. Influence de l'agitation sur la décomposition	61
I.5.2.3.6. Influence de la composition minéralogique sur la décomposition	62
CHAPITRE II ENGRAIS ET FABRICATION DU SUPERPHOSPHATE	
II.1 Introduction	65
II.2 définition des engrais	65
II.3 Les engrais phosphatés et les superphosphates	66
II.3.1 Le superphosphate simple (SSP) : Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + CaSO ₄	66
II.3.1.1 L'utilisation des SSP	67
II.3.2. le superphosphate triple TSP : Ca(H ₂ PO ₄) ₂	67
II.3.2.1 l'utilisation de TSP	67
II.3.2.2 Les phosphate d'ammonium	68

II.3.2.3 Phosphate dicalcique	69
II.3.3 l'effet des engrais phosphatés	69
II.4 Fabrication des engrais phosphatés	70
II.4.1 Procédé de fabrication du super phosphate simple	70
II.4.1.1 - L'attaque sulfurique sur les phosphates	70
II.4.1.2- L'alimentation du réacteur	72
II.4.1.3- La granulation	72
II.4.1.5- Dépoussiérage et lavage des gaz	72
CHAPITRE III PARTIE EXPERIMENTALE	
III.1 Le gisement étudié	75
III. 2. Description de l'expérience	75
III.2.1. Préparation des réactifs	75
III.2.2.Préparation du minerai utilisé	77
III.2.3. Fabrication des SSP	79
III.2.4. Mise en repos des échantillons	80
III.3. Analyse des SSP obtenus	81
III.3.1 Méthode de dosage de P_2O_5	81
III.3.2. Le Spectrophotomètre Utilisé	82
III.3.3. Traçage de la courbe d'étalonnage	84
III.3.4. Fabrication de la solution de l'échantillon à analyser	86
III.4.Résultats de l'analyse spectrophotométrique	88
Conclusion générale	106
Bibliographie	107
Annexe	111

Liste des tableaux

Tab.1: Propriétés physico-chimiques du phosphore	17
Tab.2 : Réserves mondiales identifiées pour le phosphate concentré	24
Tab.3 : Production et réserves mondiales de phosphate naturel, 2014	25
Tab.4 : Consommation mondiale de phosphate naturel en application directe	26
Tab.5 : Données de solubilité pour des échantillons choisis de phosphate naturel	59
Tab.6 : Variation du taux en fonction de la composition du phosphate à 56°C	61
Tab.7 : Composition chimique du phosphate de Kef Senoun	75
Tab.8 : Préparation des solutions filles	81
Tab.9 : Tableau d'étalonnage	85
Tab.10 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 40 °C)	88
Tab.11 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 50 °C)	89
Tab.12 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 60 °C)	90
Tab.13 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 40 °C)	91
Tab.14 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 50 °C)	92
Tab.15 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 60 °C)	93
Tab.16: Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 40 °C)	94
Tab.17 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 50 °C)	95
Tab.18 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 60 °C)	96
Tab.19 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue broyé (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 40 °C)	97
Tab.20 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue broyé (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 10 mn, T = 50 °C)	98
Tab.21 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue broyé (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 40 °C)	99
Tab.22 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue broyé (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 20 mn, T = 50 °C)	100
Tab.23 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue broyé (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 40 °C)	101
Tab.24 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue broyé (durée de l'attaque du phosphate par H ₂ SO ₄ = 30 mn, T = 50 °C)	102

Liste des figures

Fig.1 : Découverte des ressources mondiales de phosphate	23
Fig.2 : Gisements économiques et potentiellement économiques de phosphates du monde	27
Fig.3 : Carte de situation géographique et géologique des gisements de Djebel Onk	28
Fig.4 : Coupe geologique transversale du gisement de Djebel Onk	32
Fig.5 : Coupe Stratigraphique et structurale des flancs de Djebel Onk	35
Fig.6 : Structure de la couche de phosphate dans la zone de Kef Es Senoun et localisation des sondages carottés	37
Fig.7 : Description de la chaine de traitement du phosphate de Djebel Onk.	51
Fig.8 : Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Prayon	54
Fig.9 : Schéma conceptuel simplifié de l'attaque par l'acide chlorhydrique	55
Fig.10 : Relation entre le rapport CaO/P ₂ O ₅ en poids et le P ₂ O ₅ soluble dans le CAN, pour des francolites en excès de fluor	58
Fig.11 : la variation de la pression partielle HNO ₃ (mm.Hg) en fonction de la température	60
Fig.12 : Cinétique de dissolution en continu des PN dans l'acide	63
Fig.14 : procédé général de fabrication du simple superphosphate	70
Fig.15 : Préparation des solutions A, B et C par Agitation Magnétique et chauffage à ébullition sur plaques chauffantes électriques	76
Fig.16 : Solutions A, B et C diluées dans des fioles jaugées de 2000ml et prêtes à l'emploi	77
Fig.17 : tout venant tamisé à une granulométrie inférieure à 250 microns	77
Fig.18 : Échantillonneur rotatif pour répartition homogène des échantillons	78
Fig.19 : Balance électronique de laboratoire à précision 0,001mg	78
Fig.20 : Préparation du produit pour un broyage fin de 30 minutes	79
Fig.21 : Produit Tout venant Apres 30 minutes de broyage	79
Fig.22 : Attaque du minerai phosphaté par l'acide sulfurique	80
Fig.23 : Etapes de mises en agitation des produits dans une hotte pour évacuation des vapeurs toxiques	80
Fig.24 : Mise au repos des engrais phosphatés après isolation au papier aluminium	81
Fig.25 : Préparation des solutions filles pour tracer la courbe d'étalonnage	82
Fig.26 : Spectrophotomètre JENWAY 6705 UV/Visible	82
Fig.27 : principe de fonctionnement du spectrophotomètre	83
Fig.28 : cuvette de mesure	84
Fig.29 : la courbe d'étalonnage	85
Fig.30 : Balance électronique sensible à précision 0.001mg	86
Fig.31 : Agitation magnétique de la solution S	86
Fig.32 : Echantillons dosés au RVM et prêts à passer au spectrophotomètre	87
Fig.33 : Calibrage de l'appareil au zéro	87

Fig.34 : Analyse de l'échantillon S	87
Fig.35 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min)	88
Fig.36 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min)	89
Fig.37 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 10 min)	90
Fig.38 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 20 min)	91
Fig.39 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 20 min)	92
Fig.40 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 20 min)	93
Fig.41 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min)	94
Fig.42 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 30 min)	95
Fig.43 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 30 min)	96
Fig.44 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min)	97
Fig.45 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min)	98
Fig.46 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 20 min)	99
Fig.47 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 20 min)	100
Fig.48 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min)	101
Fig.49 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 30 min)	102
Fig.50 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit Tout venant : Grossièrement broyé)	103
Fig.51 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit Tout venant : Finement broyé)	104
Fig.52 : Variation du taux de P ₂ O ₅ en fonction du temps d'agitation pour les différentes Granulométries (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min)	105

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Signification
SSP	Super Phosphates Simple
TSP	Super Phosphates Triple
TSV	Turbo Sélection Ventilation
AC	Acide Citrique
AF	Acide Formique
BPL	Bonne Phosphates Lime
TPL	Triple Phosphates Lime
CAN	Citrate D'ammonium neutre
DAP	Diammonium phosphate
MAP	Monoammonium Phosphate
P₂O₅	Anhydride Phosphorique
PPM	Partie Par Millions
DO₂₀	Phosphate Naturel Commercial
HAZARD	Hydroxy Apatite Synthétique
Ca(H₂PO₄)₂	Phosphate Monocalcique
CaH₂PO₄	Phosphate Bicalcique
ASP	Ammonium Sulfo-Phosphate
RVM	Réactif Vanado-Molybdique
E 339	Additifs Stabilisants
E 340	Additifs Stabilisants

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie minière pourra jouer un rôle très important dans l'économie nationale. Le sous sol algérien recense diverses ressources minérales utiles ; on peut citer : le fer, le plomb, les calcaires, les argiles, le kaolin, la barytine et les phosphates.

Ces derniers sont localisés à l'Est du pays, à de Djebel Onk, Bir El Atter, Wilaya de Tébessa. Ils sont exploités par le Société minière des phosphates (SO. MI. PHOS) filiale de FERPHOS.

Les ressources Algériennes en phosphates sont estimées à plus de 2 milliards de tonnes. Avec ces énormes réserves l'Algérie se classe parmi les quatre pays possédant les grandes réserves de phosphates en monde.

Le phosphate est un élément qui rentre dans la composition de tout organisme vivant, ainsi il trouve une large et importante utilisation dans divers domaines à savoir l'agriculture, la chimie, la médecine, et même l'armement militaire.

Le minerai issu de Djebel Onk est utilisé dans le but d'obtenir des produits marchands employés pour la production des engrais phosphatés de type superphosphates. La valorisation des minerais pour la fabrication des engrais nécessite une élimination des constituants stériles ou non-désirés en ne laissant que les minéraux de valeur.

Le degré de perfection du procédé de valorisation sera exprimé en termes de taux de P_2O_5 obtenu. En effet, l'industrie minière ne cesse de réaliser de grand progrès quand à l'utilisation des nouvelles technologies pour optimiser le taux de P_2O_5 dans les engrais.

Notre travail est présenté dans le cadre général de fabrication des superphosphates simples SSP à partir du gisement de Kef Senoun – Djebel Onk.

Dans ce travail nous soumettons à l'appréciation des responsables de SOMIPHOS une nouvelle méthode d'analyse pour la détermination des concentrations en P_2O_5 contenu dans les engrais fabriqués en utilisant la méthode spectrophotométrique dont le rayon est dans le domaine Ultra Violet – Visible

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique sur les phosphates naturels et plus particulièrement les phosphates de Djebel Onk. La seconde partie concerne l'étude de l'engrais SSP et la cinétique de la réaction phosphate naturel avec l'acide sulfurique. Enfin, la troisième partie est une étude expérimentale des phosphates issus du gisement de Kef Senoun.

Pour la détermination de la composition de chaque phosphate, on fait réagir le phosphate avec H_2SO_4 concentré à trois températures : 40, 50 et 60°C pendant des intervalles de temps allant de 10 à 30 minutes. Les expériences sont effectuées sur des produits à deux granulométries différentes (Produit grossièrement broyé et un autre produit finement broyé).

La bouillie formée (qui constitue la matière première du SSP) après attaque est laissée pour mûrissement et on y prélève des échantillons pendant des périodes comprises entre 1 et 15 jours.

Les échantillons prélevés sont ensuite solubilisés et analysés par spectrophotométrie dans le but de déterminer les conditions qui donne le meilleur taux de P_2O_5 .

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

I.1. Généralités sur les phosphates

I.1.1. Présentation

Le nom dérive du mot grec phosphorons, ce qui signifie « porteur de lumière » et évoque la planète Vénus, l'étoile du berger. Le nom a été attribué au fait que le phosphore blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air. Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P. C'est un membre du groupe des Pnictogènes [1] [2].

I.1.2. Propriétés des phosphates

Le phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir.

Très pur, le phosphore « blanc » est transparent ; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouges et noires peuvent se présenter en poudre ou cristallisées et dans une structure quadratique.

Il existe un « phosphore noir » allotrope, ayant une structure similaire à celle du graphite : les atomes sont arrangés en couches hexagonales, et il est conducteur électrique. Le phosphore blanc est constitué de molécules tétraédriques P_4 . C'est un corps toxique qui s'oxyde lentement à l'air à température ambiante. On le conserve toujours sous l'eau. Le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge sous l'influence de la lumière.

Le phosphore rouge est constitué de molécules de longueur indéterminée, mais très grande. On peut lui donner à titre d'exemple la formule P_{2000} . Il n'est ni toxique ni facilement inflammable. Le phosphore rouge se transforme en phosphore blanc (gazeux) sous l'influence de la chaleur, soit 280 °C . En raison du fait qu'il soit indispensable à la vie et d'une consommation mondiale qui pourrait dépasser les ressources disponibles avant une centaine d'années, l'ONU et divers scientifiques le classent comme matière première minérale critique qu'il faudrait apprendre à économiser et mieux recycler.

La découverte de cet élément est attribuée à Hennig Brandt en 1669 en Allemagne à partir de l'urine. Il obtient un matériau blanc qui luisait dans l'obscurité, et brûlait en produisant une lumière éclatante. [3], [4].

I.1.3. Minéraux et éléments des roches phosphatées

I.1.3.1. Minéraux des roches phosphatées

La valence du phosphore est une valence stable. On observe donc la formation de $(PO_4)^{2-}$

- Apatite : $(\text{calcium, magnésium, azote})_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x F_y (F, OH)_2$
- Prostine : fluoroapatite
- Francolite : par substitution PO_4 en CO_3
- Dallie : par substitution F en OH
- Thuyaminite : contient une phase d'uranium jaune
- Vivianite : phosphate de fer
- Pyromorphite : phosphate de plomb
- Turquoise : phosphate de cuivre et aluminium

Tab 1 : Propriétés physico-chimiques du phosphore [3] [4]

Propriétés Atomiques	
Masse atomique	30,973761998 ug
Rayon atomique	100 pm
Rayon de valence	107 + 3pm
Rayon DE Van Der Waals	180 pm
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ³
Oxydes	Acide faible
Structure Cristalline	Monoclinique
Propriétés Physiques	
Etat ordinaire	Solide
Point de fusion	44,15 °C
Point D'ébullition	280,5 °C
Energie de Fusion	0,657 kJ/mol
Energie de vaporisation	12,4 kJ/mol (1 atm, 280,5 °C)
Volume Molaire	17,02×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
DIVERS	
Electronégativité	2,19
Chaleur massique	769 J/kg.K
Conductivité électrique	1 nS/m
Conductivité thermique	0,235 W/m.K
Solubilité	Sol. Dans l'ammoniac

Des substitutions du calcium sont aussi possibles avec le potassium, le strontium, l'uranium et le thorium. PO_4 peut se substituer par SiO_4 , AsO_4 , VO_4 . L'uranium contenu en substitution peut être utilisé pour une datation absolue aux isotopes radioactifs. La solubilité des phosphates augmente avec la présence de carbonates. La présence de magnésium empêche la croissance de l'apatite. [5]

I.1.3.2. Eléments des roches phosphatées

Les éléments des roches phosphatées sont soit phosphatés, soit phosphatisés, selon s'ils contiennent naturellement du phosphore ou si celui-ci s'est introduit dans l'élément de manière secondaire, par diagenèse ou autre processus. Ces éléments peuvent être des os, des ooïdes, des oncolithes, des oncoïdes, des pellets, des nodules, des concrétions, des litho clastes...

L'étude macroscopique des éléments révèle des formes très diverses et est donc peu fiable.

Une classification de ces éléments tient compte de la taille et de la forme des éléments. On peut aussi classer les éléments par leur disposition dans l'espace, précisément de leur répartition en fonction de leur position dans le domaine tidal :

- Phospho-muds en domaine subtidal ;
- Phosphochèmes en domaine intertidal ;
- Phosphoclastes en domaine intertidal à barrière ;
- Concrétions après dépôt en domaine côtier et de plateau continental ;
- Grains et croûtes phosphatées en milieu côtier et supratidal. [6] [7]

I.1.3.3. Classification des roches phosphatées

Roches phosphatées

L'étude d'une roche phosphatée demande la distinction de trois structures :

- Épigangue : partie stérile autour du grain ;
- Endogange : partie stérile à l'intérieur du grain ;
- ExoGange : partie stérile à l'extérieur du grain

On distingue suivant la classification minéralogique internationale de 1974 les roches phosphatées en deux groupes :

- Les roches de la famille de l'apatite, Ces phosphatites contiennent des cristaux importants et pas nécessairement comme l'apatite des mailles à base de chlore et de fluor.
- Les autres roches dénommées phosphorites qui sont des chaux phosphatées, parfois blanchâtres, grisâtres ou pâles, mais souvent colorées en jaunes ou rouges. Les phosphorites se classent par type de minéral, par texture, par structure, par nature de l'exogange et surtout par leur richesse en P_2O_5 qui doit être supérieur à 17 %. Les phosphatites se classent selon la présence d'éléments figurés et la taille des éléments.

La classification industrielle classe trivialement les roches phosphatées selon leur teneur utile en P_2O_5 . [8]

I.1.4. Types de gisement de phosphates

L'apatite est le minéral le plus répandu des minéraux phosphatés. Il existe plusieurs types de gisements d'apatite dont :

- Les gisements d'origine sédimentaire ;
- Les gisements d'origine ignée ;
- Les gisements d'origine métamorphique ;
- Les gisements de concentration résiduelle et d'enrichissement secondaire.

Les gisements associés aux roches sédimentaires et aux roches ignées constituent les deux principaux types de gisements d'apatite : [9]

Gisements associés aux roches sédimentaires

L'apatite $Ca_{10}(PO_4, CO_3)_6(F, Cl, OH)_2$ est présente en concentration économique principalement dans les roches sédimentaires connues sous le nom de phosphorite ($Ca_5(PO_4)_3F$) (dolomie ou calcaire à granules phosphatés, guano). Le fluoroapatite carbonatée ($Ca_5(PO_4, CO_3, OH)_3(F, OH)$) est le minéral caractéristique des dépôts de phosphorite.

Au Québec, on mentionne la présence de gîtes d'apatite d'origine sédimentaire dans les secteurs de Rivière-Ouelle (Kamouraska), de l'Outaouais et de Philipsburg. Toutefois, ces gîtes de roche phosphatée semblent être de faible importance à cause de leur tonnage.

Gisements associés aux roches ignées

L'apatite cristalline primaire de sources ignées peut être une variété de fluoroapatite, d'hydroxyapatite ou de chlorapatite, et les apatites pures de ces variétés contiendront légèrement plus de 42 pour cent de P_2O_5 . Une succession continue existe entre les limites de la fluoroapatite et de l'hydroxyapatite.

L'apatite est présente dans divers types de roches ignées associées généralement aux complexes ignés alcalins (roches alcalines - carbonatites), aux complexes anorthositiques ou aux intrusions ignées litées.

Dans les complexes ignés alcalins, à structure annulaire, on trouve de l'apatite soit dans le noyau central de carbonatite ou dans les roches alcalines (syénite à néphéline, pyroxénite) situées autour du noyau central.

Dans les complexes anorthositiques, l'apatite se trouve fréquemment avec les minéralisations de fer-titane associées à des unités de ferrodiorite, de norite, de monzonite, de jotunite, de leuconorite, de leucotroctolite et de troctolite.

Dans les complexes mafiques lités, l'apatite accompagne les minéralisations de fer-titane dans des unités de nelsonite, de ferrodiorite et de ferropyxénite. L'exemple typique de ce type de gisement au Québec est le complexe mafique lité de Sept-Îles. Mentionnons également que des minéralisations d'apatite ont été identifiées dans des unités de ferropyxénite du Complexe lité du Lac Doré dans la région de Chibougamau.

Gisements associés aux roches métamorphiques

L'apatite est un minéral commun dans les roches de métamorphisme régional ou de contact. Le fluoroapatite est fréquemment associé à la phlogopite dans les marbres calcitiques impurs ou dans les roches calco-silicatées métasomatisées riches en diopside.

I.1.5. Chimie des phosphates

a) Éléments majeurs

Les phosphates contiennent les éléments majeurs (oxydes) suivants : P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , CO_2 , SO_3 , F , Cl et H_2O . Les analyses ont permis de tirer les remarques suivantes :

- Les teneurs en SiO_2 sont essentiellement dues à la présence de la silice ou des silicates et surtout les argiles comme la glauconie ;

- Dans une fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, le rapport CaO/P_2O_5 est égal à 1,31. Il est supérieur à cette valeur dans les apatites carbonatées due à la présence de calcite et de dolomie, ou une substitution de PO_4 par CO_3 . Une valeur de ce rapport inférieure à 1,3 dénote la présence de minéraux phosphatés différents, alumineux ou alumineux calcique ; [10]

- Le fluor peut être exprimé indépendamment de l'apatite dans les phosphatites, sous forme de fluorine. Dans la plus part de cas, le fluor est lié à l'apatite, le rapport F/P_2O_5 qui caractérise donc ce minérale, varie entre 0,08 à 0,12, atteignant parfois 0,13 voir 0,14 ;

- Les apatites sédimentaires sont habituellement très pauvres en Cl . Lorsque la teneur en cet élément est plus élevée, il s'agit en général, de concentrations secondaires indépendantes du réseau de l'apatite, réductibles par lavage à l'eau douce. Des analyses chimiques sur des échantillons de phosphates d'âges variés montre une teneur en Cl varie de 0,013 à 0,67%.

- Le soufre associé aux phosphatites peut être inclus dans les sulfures ou des sulfates. Les sulfures sont représentés par la pyrite qui peut être rencontré soit dans l'exogangue, soit dans l'endogangue. Sa présence est caractérisée par les teneurs en Fe . Les sulfates sont représentés par le gypse et de la barytine ou la célestine. Sassi (1974) a indiqué que le rapport pondéral SO_3/PO_4 peut atteindre 0,12 dans les francolites du bassin de Gafsa ;

- Les teneurs en Al et Fe , sont assez importants dans l'utilisation des minerais de phosphates.

Ces éléments sont surtout liés à la présence d'argiles, de sulfure, d'hydroxydes ou encore de phosphates de Fe ou Al. [11]

b) Eléments en traces

D'après Guibrandsen (1966), les éléments en traces sont associés soit avec la matière organique ou par l'intégration dans le réseau de l'apatite. Les concentrations de Ag, As, Mo, Ni, V, Zn, Cr, Cu, Sb, Se, et Cd sont ainsi attribuées à la matière organique, alors que celles de Sr, U, Th et des terres rares sont attribuées à l'apatite tandis que l'uranium peut aussi être piégé par la matière organique. Prevôt et Lucas (1979) et Mezghache et Hani (2002) ont ajouté une possible association avec les argiles. [12], [13], [14]

c) Concentration des terres rares dans les phosphates

Les teneurs moyennes en terres rares (Yttrium et lanthanide) varient de 25 ppm dans les calcaires à plus de 250 ppm dans les shales (argiles litées). Les éléments phosphatés plus anciens du fond des océans actuels présentent toutefois des teneurs de l'ordre de 300 ppm (Baturin, 1972). Dans les gisements de phosphates, les teneurs en terres rares sont variables de 590 ppm en Floride (Altschuter et al. 1967). 128 à 691 ppm, avec une moyenne de 436 ppm, dans les gisements égyptiens de la vallée du Nil (El Kammar et al. 1979). Les plus fortes teneurs en terres rares ont été rencontrées dans les dépôts de Maïkop et Mangychlak en Russie, où les concentrations en terres rares dans les débris osseux atteignant en moyenne près de 1% (In Altschuter, 1973). [15], [16]

I.1.6. Généralités sur les apatites

L'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ désigne un groupe de minéraux phosphatés de composition variable. Il s'agit de phosphate de calcium fluoré, chloré ou hydroxylé représenté notamment par les phases minérales suivantes : [17]

- Le fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$);
- Le chloroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$);
- L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$);
- Le fluoroapatite carbonatée ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_3(\text{F}, \text{OH})$).

L'apatite cristallise dans le système hexagonal et se caractérise par :

- Une densité de 3,1 à 3,2 ;
- Une dureté moyenne de 5 selon l'échelle de Mohs.

L'apatite est souvent de couleur verte mais quelquefois le minéral peut être de teinte blanche, grise, brunâtre, rougeâtre ou bleue.

D'autres variétés de minéraux phosphatés connus mais de moindre importance économique sont des phosphates alumineux dont la wavellite $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2, (\text{OH})_{35}(\text{H}_3\text{O})$, la millisite $(\text{Na}, \text{K})\text{CaAl}_6(\text{PO}_4)_4 (\text{OH})_9\text{H}_2\text{O}$ et la crandallite $(\text{CaAl}_3 (\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O})$.

La brushite $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ constitue une variété hydroxylée de phosphate de calcium tandis que la monéteite (CaHPO_4) est une variété de phosphate de calcium non hydraté. [18], [19]

Solubilité de l'apatite

Les trois solutions généralement employées pour mesurer la solubilité (réactivité) d'un phosphate naturel pour une application directe (PNAD) sont le citrate d'ammonium neutre (CAN), l'acide citrique à 2 pour cent (AC), et l'acide formique à 2 pour cent (AF). Les méthodes employées pour mesurer la solubilité du phosphate naturel proviennent des procédures employées pour analyser les engrais phosphatés conventionnels solubles dans l'eau et le citrate. A moins d'observer strictement les étapes de la procédure standard, les données de solubilité obtenues par différents expérimentateurs employant les mêmes méthodes sur les mêmes phosphates naturels peuvent montrer des divergences considérables.

La solubilité dans le CAN des francolites ayant une quantité connue maximum de substitution de CO_3 ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1,67$) est d'environ 7 pour cent du P_2O_5 . Cette valeur diminue avec la diminution de la substitution carbonatée jusqu'à environ 1-2 pour cent P_2O_5 pour les francolites sédimentaires ayant une substitution carbonatée très faible ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,33$).

Les Phosphates naturels (PN) contenant de l'apatite carbonatée avec une faible teneur en fluor et une substitution OH peuvent avoir des solubilités dans divers milieux d'extraction aussi élevées que les francolites les plus fortement substituées.

Les solubilités dans le CAN des apatites magmatiques sont généralement d'environ 1 à 2 pour cent du P_2O_5 ou à peu près comme les francolites sédimentaires avec une faible substitution carbonatée. [20], [21]

1.2. Les phosphates dans le monde

Le phosphate est un terme général qui décrit les assemblages minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphates. Le terme se rapporte aussi bien aux minerais phosphates non enrichis qu'aux produits concentrés. Les gisements sédimentaires ont fourni environ 80 à 90% de la production mondiale des dix dernières années.

Ils se trouvent dans les formations d'Age géologique très différent, montrent une gamme très large de compositions chimiques et de formes physiques, se trouvent souvent en couches épaisses relativement horizontales, et peuvent être à la base de terrain de recouvrement peu profonds. Les gisements qui représentent la majeure partie de la production mondiale de phosphate sont au Maroc et d'autres pays africains, aux USA, au proche orient et en chine. La plupart des gisements sédimentaires contiennent de la fluoroapatite carbonatée appelée francolinite (McConnell, 1938). Les francolites ayant une importante substitution carbonate

sur phosphate sont les plus fortement réactives et sont les plus appropriées pour l'application direct comme engrais ou amendement.

Le phosphate est le composant de ces roches ayant un intérêt agronomique. Plus le contenu en phosphate (P_2O_5) sous forme d'apatite est élevé, plus le potentiel économique du minerai est grand. [1], [2]

I.2.2. Histoire de la découverte des ressources mondiales de phosphate

Bien que la prise en considération détaillée des petits gisements et des parties de grands gisements contenant des phosphates à solubilité élevée ou la redéfinition du niveau choisi de solubilité du phosphate pour être considéré comme fortement soluble puissent servir à augmenter les ressources potentielles mondiales en phosphates les plus appropriées, il est évident que ces ressources potentielles en phosphates sont limitées et qu'elles représentent seulement une partie infime des ressources totales de phosphate du monde.

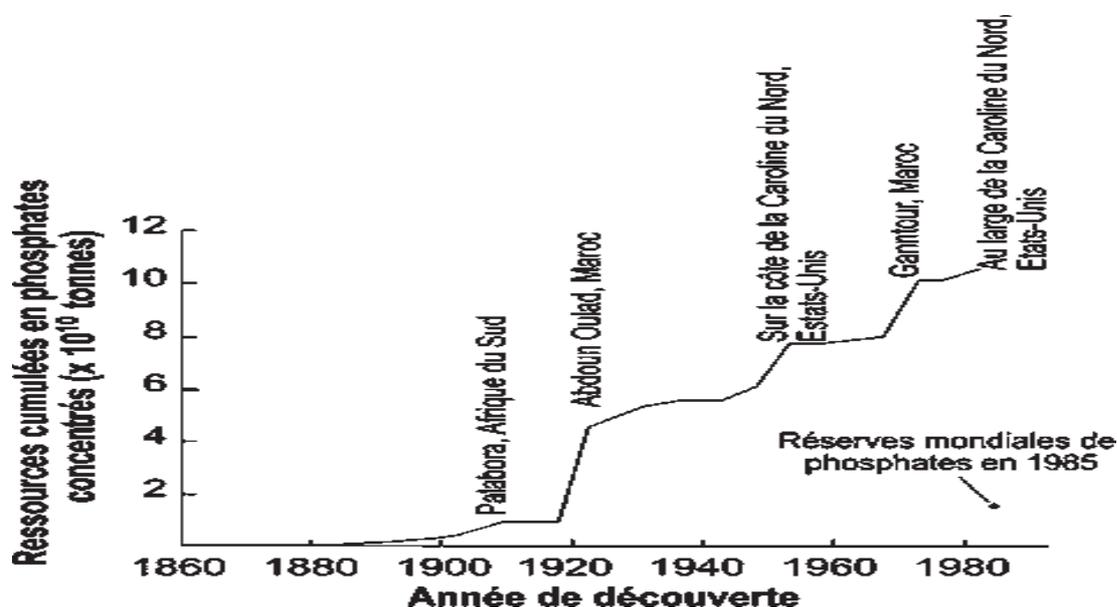


Fig. 1 : Découverte des ressources mondiales de phosphate [1], [2]

I.2.3. Réserves et ressources mondiales de phosphates naturels

Il n'y a aucun système mondial admis pour classer les réserves et les ressources en PN. Un système développé aux Etats-Unis (US Bureau of mines & US Géologique Survey, 1981 ; US Geological Survey, 1982) définit les réserves en tant que « ressources identifiées en minerai qui peut être extrait de manière profitable au moyen de la technologie existante et dans les conditions économiques actuelles » (Brobst et Pratt, 1973).

Les réserves estimées peuvent être décrites comme les quantités totales de PN exploitables dans le gisement ou comme quantité de produit récupérable. Beaucoup d'auteurs ne distinguent pas les réserves et les ressources non économiques quand ils indiquent la taille des gisements. Ainsi, des différences substantielles dans les réserves et/ou les ressources estimées peuvent exister entre les diverses sources. Il est prudent de reconnaître que de telles anomalies

existent et que de telles données devraient servir seulement pour les évaluations d'ordre de grandeur.

Tab 2 : Réserves mondiales identifiées pour le phosphate concentré [12], [13], [14]

Pays	Réserves (Millions Kg)	Réserves de base (Millions Kg)
Afrique du sud	1 500 000	2 500 000
Chine	500 000	1 200 000
USA	1 000 000	4 000 000
Russie	150 000	1 000 000
Israël	180 000	180 000
Jordanie	900 000	1 700 000
Maroc et Sahara occidental	5 700 000	21 000 000
Sénégal	150 000	1 000 000
Togo	30 000	60 000
Tunisie	100 000	600 000
Autres pays	1 200 000	4 000 000
Total mondial	12 000 000	37 000 000

La figure 2 présente une carte des gisements de Phosphate actuellement en exploitation, ceux qui ont été exploités dans un passé récent, et ceux qui se sont avérés potentiellement économiques.

Une compilation (tableau 2) des dix principaux pays producteurs et de leurs réserves de base montre que ces pays possèdent environ 90 pour cent des réserves mondiales de phosphate. En se basant sur les taux d'extraction actuels et les conditions économiques des années 90, plus de la moitié de ces pays aura dépassé la durée de leurs réserves dans moins de 20 ans.

En prenant en compte le chiffre le moins optimiste provenant du Service géologique des Etats-Unis (USGS), pour la réserve de base supposée des gisements de Tunisie (600 millions de tonnes) (tableau 2), les évaluations des ressources de Sheldon (1987) et Stowasser (1991) et la base totale de réserve mondiale de l'USGS (37 000 millions de tonnes), les ressources mondiales de phosphate à forte solubilité peuvent s'élever à environ 7,2 pour cent des ressources totales en phosphates.

I.2.4. Production mondiale de phosphate

Le tableau suivant donne la production mondiale des phosphates en 2014, année la plus récente pour laquelle les données sûres sont disponibles. Les quatre principaux producteurs sont : USA, Chine, Maroc et Sahara occidental, Et la Russie qui produisent environ 71,41% du total mondial. Les 12 principaux producteurs représentent plus de 93% du total mondial. 20 autres pays produisent les 6 à 7% restants.

Tab 3 : Production et réserves mondiales de phosphate naturel, 2014 [9]

Pays	Production (Millions Kg)	Part mondiale (%)	Reserve mondiale (Millions Tonnes)
Chine	100000	45,45	37000
Maroc et Sahara Occidental	30000	13,64	50000
USA	27100	12,32	1100
Russie	10000	4,55	1300
Brésil	6750	3,07	270
Egypte	6000	2,73	715
Jordanie	6000	2,73	1300
Tunisie	5000	2,27	100
Israël	3600	1,64	130
Arabie Saoudite	3000	1,36	211
Australie	2600	1,18	1030
Pérou	2600	1,18	820
Viet Nam-inde	2400	1,09	30
Afrique du sud	2200	1,00	1500
Inde	2100	0,95	35
Mexique	1700	0,77	30
Kazakhstan	1600	0,73	260
Algérie	1500	0,68	2200
Togo	1200	0,55	30
Syrie	1000	0,45	1800
Sénégal	700	0,32	50
Irak	250	0,11	430
Canada	-	0,00	76
Autres pays	2600	1,18	300
Total	220 000	100	67000

Tab 4 : Consommation mondiale de phosphate naturel en application directe [22]

	Pourcentage de la consommation mondiale de phosphate	Tonnage approximatif pour une teneur de 30% de P_2O_5
1975	5,6	4,8
1980	4,9	5,2
1985	4,0	4,5
1990	3,0	3,6
1991	1,7	2,0
1995	1,5	1,5
1998	1,4	1,5

Une évaluation de la consommation mondiale de 1975 à 1998, indique une baisse de 5,6 à 1,4 pour cent de la consommation de P_2O_5 total, équivalent à environ 1,5 million de tonnes de produit avec une moyenne d'environ 30 pour cent de P_2O_5 . Une autre source (Maene, 2003) indique une baisse de la consommation de 1,66 million de tonnes de P_2O_5 en 1980 à 0,57 million de tonnes de P_2O_5 en 1998, équivalant à une consommation en 1998 d'environ 1,9 million de tonnes de produit à 30 pour cent de P_2O_5 . Bien qu'il soit difficile de déterminer la quantité exacte consommée, il s'avère que la consommation mondiale est inférieure à 2 millions de tonnes de produit par an. Dans l'ex-Union Soviétique (FSU), la consommation a diminué de près de 900 000 tonnes de P_2O_5 à environ 350 000 tonnes en 1991 ; son utilisation avait précédemment été imposée par le gouvernement sur les exploitations agricoles collectives. En Chine, la consommation a baissé d'environ 300 000 tonnes de P_2O_5 au milieu des années 80 à moins de 30 000 tonnes en 1995 (Rong, 1995).

Les Phosphates de l'Algérie, Tunisie, Chine, Egypte, Israël, Jordanie, Maroc et Pérou continuent à être produits et utilisés pour l'application directe. La Colombie, l'Inde, le Sri Lanka et le Venezuela produisent également des phosphates. Les ventes de phosphate de Caroline du Nord étaient par le passé approximativement de 250 000 à 300 000 tonnes par an; cependant, ces ventes ont été suspendues et le phosphate de Caroline du Nord n'est plus disponible actuellement pour l'application directe.



Fig.2 : Gisements économiques et potentiellement économiques de phosphates du monde

I.3. Phosphate du gisement de Djebel Onk

I.3.1. Localisation du gisement

La région de Djebel Onk est située au sud-est de l'Algérie, à 100km de la wilaya de Tébessa et à 20km de la frontière Algero-Tunisienne, sur la route qui relie Tébessa à El Oued (Figure.3). Et par la voie de chemin de fer servant au transport des phosphates vers le port minéralier d'Annaba éloignée de 340km.

Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble de calcaire de l'extrémité orientale des monts de Nememcha qui plonge vers l'Est et le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel Onk sont d'environ 635m.

La région de Djebel Onk est subdivisée en 5 secteurs miniers (figure.3) :

- Gisement de Djemi Djema
- Gisement de Kef Es-Senoun
- Gisement de Djebel Onk Nord
- Gisement d'Oued Bétina
- Gisement de Bled El Hadba

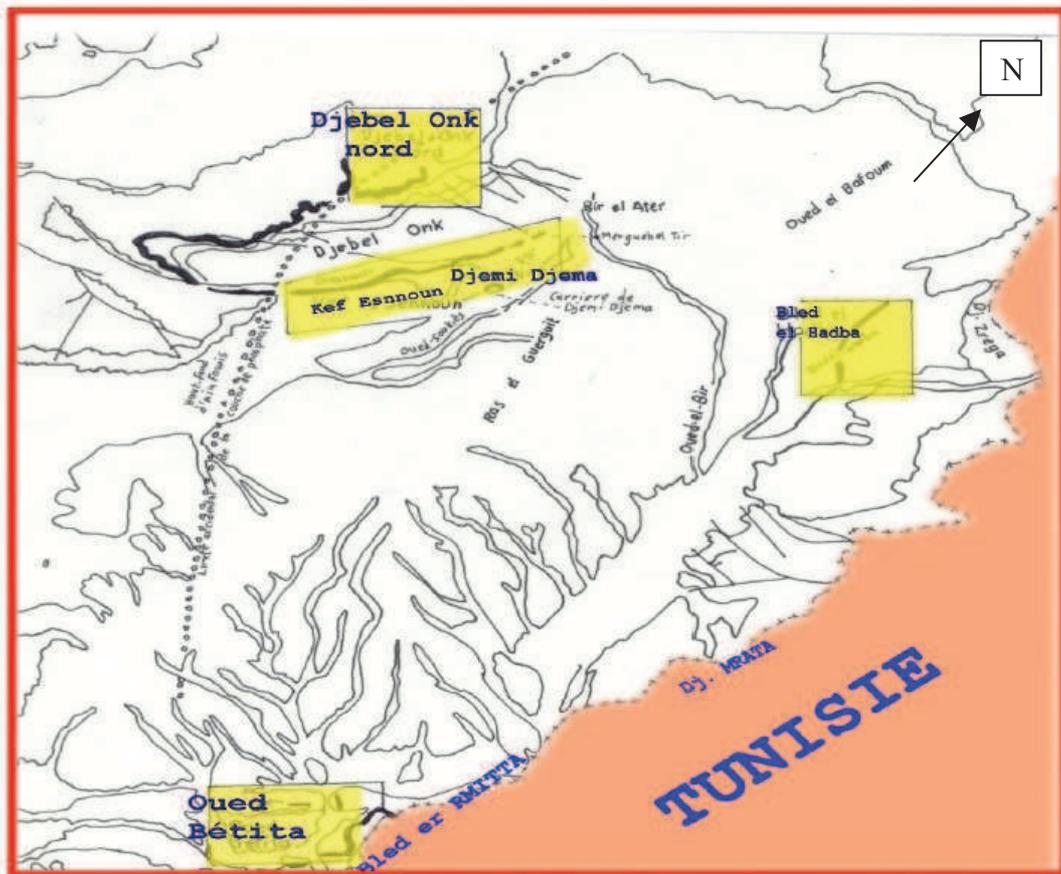


Fig. 3 Carte de situation géographique et géologique des gisements de Djebel Onk (D'après Prian et Cortial, 1993)

Djebel Onk est un massif montagneux calcaire qui culmine à 1338 m et dont le flanc Nord descend en pente douce tandis que le flanc Sud plonge rapidement sous les dépôts du miocène et du quaternaire. Au Sud se localisent les gisements de Djemi Djema et Kef Es Sennoun. Ce dernier est situé à environ 02 Km à l'Ouest du gisement de Djemi Djema.

Plus au Sud se trouvent le gisement de Bled El Hadba et plus loin encore le gisement de Bettita. Du Nord vers le Sud, les gisements sont traversés par un réseau enchevêtré d'Oueds comblés par des alluvions torrentielles du quaternaire tel que : Oued el Abiod et oued El Bir. Tarfaya représente les affleurements de la couche productive au niveau du flanc sud de Djebel Onk.

Le climat est subaride, caractérisé par un régime continental avec deux saisons très nettes, un hiver froid rigoureux et un été où les températures peuvent dépasser les 45°C. Les précipitations sont plus abondantes avec une moyenne de 300mm/an.

La population est peu dense sa situation économique s'est amélioré grâce à l'installation du complexe minier de Bir El Ater, ce qui a contribué à l'agrandissement et au développement de la ville.

I.3.2. Historique de la prospection géologique du gisement de Djebel Onk

Les phosphates Algérien ont été découverts à Boghari par Ph. Thomas en 1873, un peu plus avant les phosphates de Gafsa en 1855. Dans la période 1906-1907, Doleau a découvert le gisement de Djebel Onk avec la mise en évidence de deux couches phosphatées dans un ravin de l'Oued de Djemi Djema au sud de Djebel Onk. En 1912, Dussart a présenté les premières informations sur les gisements phosphatés Algériens avec des coupes lithologiques détaillées des gites de la zone de Djebel Onk.

La prospection systématique a été débuté par la compagnie des phosphates de Constantine en 1930 et avait confirmé l'existence des réserves considérables, ce qui a amené la création de la société de Djebel Onk (S.D.O.), en 1936 ; mais l'éloignement de la mer, la désertification de la région, le manque d'eaux et d'énergie et les méthodes d'exploitation reflètent une exploitation irrationnelle. La connaissance sur la géologie régionale et des gisements progresse avec les études de R. Laffitte en 1939, L. Cayeux entre 1941 et 1950, et R. Flandrin 1948.

En 1951, L. Visse a étudié le gisement de phosphate de Djebel de Djemi Djema dont il reprend avec beaucoup de détails sur la stratigraphie et évalue les réserves à 110 millions de tonnes de minerais à 24,80 – 25,20 % P_2O_5 , soit 54 – 55% BPL, pour un totale de 600 millions de tonnes dans toute la zone de Djebel Onk.

A partir de 1960, dans le cadre de l'industrialisation de l'Algérie (plan de Constantine), le projet d'exploitation des phosphates devient prioritaire.

De 1961 à 1963, des essais de prospection radio métrique aéroportée effectuées au-dessus du gisement de Djebel Onk pour tester la méthode utilisée avec succès par le BRGM dans l'atlas Tellien le long des affleurements de l'Eocène (Vogt et Belhadj, 1963)

Les études ont été reprises par Ranchi en 1963 qui avait établi les cartes géologiques à l'échelle 1/5000

Ce n'est qu'en février 1965 que l'exploitation de Djemi Djema a débuté par la société de Djebel Onk, en se basant sur les données prévisionnelles de Servajean. A la suite de l'aménagement de la carrière, l'intérêt porté à la géologie de Djebel Onk s'accroît. Ces terrains devenaient, alors, l'objet de nombreux travaux, parmi les quels ceux de Kettouche en 1970, Berats et Fur en 1982.[23]

De 1971 à 1974, les travaux de recherche et de prospection sur les phosphates de l'est Algérien ont été relancés par la SONAREM en s'appuyant sur un levé aero-radiométrique fait par Rudowics en 1975.

De 1985 à 1987, L'E.N. FERPHOS a confié à l'EREM des travaux de recherche et d'évaluations ressources en phosphate de tous les gisements potentiels de la région de Djebel Onk. Ces importants travaux, réalisés avec la coopération soviétique, ont vu la réalisation de

97 sondages carotte, totalisant 10732 m de série, ainsi qu'un important programme de tranchets.

En novembre 1989, L'E.N. FERPHOS a établi son cahier de charge pour l'étude de développement du complexe phosphaté de Djebel Onk.

En avril 1992, a eu la signature du contrat de L'E.N. FERPHOS et le consultant BRGM / SOFREMINES concernant le rassemblement des éléments techniques et économiques permettant d'arrêter un projet de développement de l'exploitation des gisements de phosphates de Djebel Onk (in BRGM, 1993). [23]

I.3.3 Géologie du gisement de Djebel Onk

L'étude de la série du Djebel Onk a permis de mettre en évidence une succession de cinq formations lithologiques distinctes dont l'âge et les caractères paléogéographiques ont pu être précisés,

Ce sont de la base au sommet [24] :

- La formation El Haïra argileuse, d'âge maastrichtien supérieur - paléocène inférieur (Danien) ;
- La formation Tselja carbonatée, d'âge paléocène supérieur (Montien à Thanétien) ;
- La formation Chouabine phosphatée, d'âge paléocène supérieur - éocène inférieur (Thanétien supérieur à Yprésien basal) ;
- La formation Metlaoui carbonatée et siliceuse, d'âge éocène inférieur (Yprésien à Lutétien inférieur) ;
- La formation Souar gypseuse, d'âge lutétien inférieur.

Les phosphates en traces dans toute la série, donnent des horizons centimétriques, dans la formation El Haria au Danien où ils sont autochtones et des occurrences plus importantes, décimétriques, dans la formation Chouabine, d'âge Thanétien - yprésien.

Ces dernières sont constituées de niveaux autochtones, d'origine essentiellement biogénique, et allochtone, où les grains ont subi un remaniement mécanique. Les deux types de phosphates ont pour minéral caractéristique un carbonate fluorapatite, chlorée et soufrée. Ce sont des sédiments riches en matières organiques. La paragenèse minérale associée aux phosphates autochtones est constituée de smectites aluminoferrifères et potassiques, d'opale - CT, de clinoptilolite, de quartz et de feldspaths.

L'étude minéralogique et géochimique de cette paragenèse a permis de proposer une origine authigène pour tous ces minéraux. Le modèle de phosphatogenèse du Djebel Onk a pu être étudié à différentes échelles d'environnements : général, local et micro-environnement. L'environnement général du milieu de formation des phosphates consiste en une plate-forme faiblement pentée et directement ouverte aux influences océaniques, indépendamment des conditions paléo bathymétriques. L'environnement local du milieu de formation des

phosphates consiste en une paragenèse minérale authigène, siliceuse et silicatée associée aux phosphates. [24]

Ces phosphates sont d'origine biogénique. Le micro - environnement, se traduisant par la présence de soufre, de matière organique et de micro-organismes, permet de situer le confinement nécessaire à la formation du phosphate à l'interface eau-sédiment ou dans la zone à oxygène minimum. Une partie des éléments chimiques, nécessaires à la néogenèse des minéraux associés aux phosphates, pourrait avoir une origine volcanique telle qu'elle est souvent invoquée pour d'autres gisements de phosphates sédimentaires du Crétacé supérieur et du Paléogène de la Téthys.

De telles analogies posent le problème de l'influence de causes géodynamiques globales, comme par exemple le rôle des dorsales océaniques, dans la formation des gisements de phosphates sédimentaires en milieu marin. Ce modèle, confrontée aux modèles classiques de phosphatogenèse, se différencie par l'absence des pièges morphologiques habituellement invoqués pour expliquer le confinement nécessaire à la genèse du phosphate ainsi que par la distinction qui a pu être faite entre les milieux de formation in situ du phosphate et des milieux de remaniement.

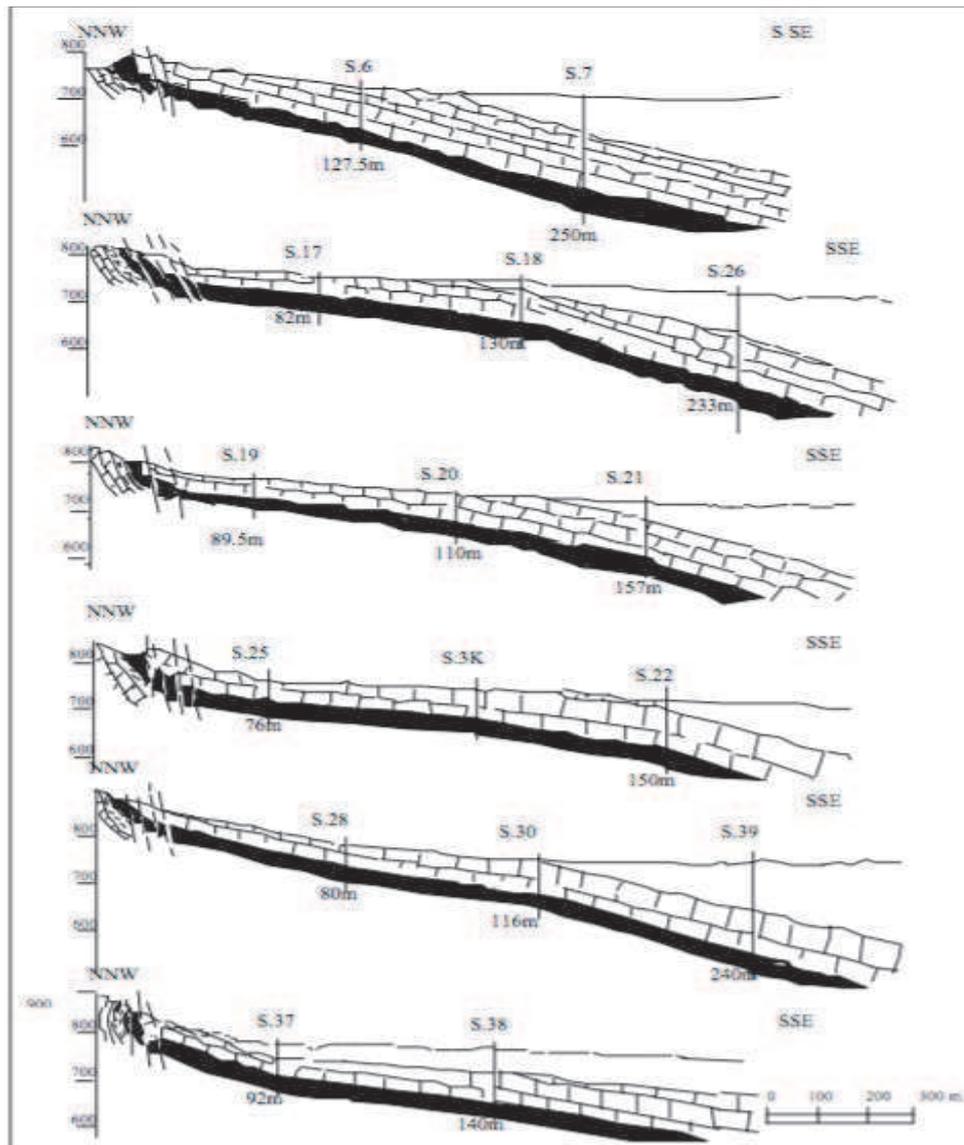


Fig.4 : Coupe géologique transversale du gisement de Djebel Onk

I.3.4. Stratigraphie de la region de Djebel Onk

La stratigraphie de la region de Djebel Onk a été établie par Visse en 1952. La série sédimentaire affluente est exprimée par une succession stratigraphique allant du Crétacé Supérieur (Maestrichtien) à l'Eocène moyen (Lutétien), surmenée par une serie sablo-argileuse continentale datée du Miocène et du Quaternaire.

- Crétacé : Les plus anciens sédiments au cœur de l'anticlinal de Djebel Onk tectoniquement très accidentées. Seuls les dépôts du Maestrichtien y affleurent.
- Maestrichtien : Les sédiments de cet âge, au cœur de Djebel Onk, sont représentés par des calcaires à silex et des intercalations de marnes, rubéfiés, facilement repérables dans topographie.
- Paléogène : Des sédiments marins représentés par des calcaires, des phosphates et de gypse, dans la région, le Paléogène atteint d'assez grandes épaisseurs de 350m, les

variations lithologiques et les restes des organismes ont permis d'en faire les subdivisions stratigraphiques suivantes :

- Danien : Il est différent du Crétacé, il est conventionnellement adopté au contact calcaire Maestrichtien série argilo-marneuse. Cette différence lithologique est présentée par une subdivision de deux séries distinctes, ou on note la séparation entre le Danien supérieur et le Danien inférieur. L'épaisseur totale du Danien est d'environ 100m.

Danien inférieur : il est représenté par des argiles marneuses schisteuses, de couleur grise foncée à brun vert, intercalée par des marnes dures et irrégulières. L'ensemble est traversé par des filons de gypses de différentes orientations.

Danien supérieur : il est formé par des calcaires durs blancs, très fins souvent avec des cassures conchoïdales, avec des intercalations de marnes tendres, argileuses et schisteuses. Dans la partie supérieure du Danien, on note la présence d'un banc caractéristique de 1 à 2m d'épaisseur, formé de calcaire beige à lumachelles surmenées par des marnes en plaquettes blanches. C'est dans cette formation qu'apparaissent les premiers niveaux minces entre 10 à 30cm de marnes phosphatées.

- Montien : Cet étage est marqué par la présence d'une série de calcaire, calcaires détritiques, calcaire à lumachelle avec des intercalations de marne et dolomie, ces sédiments se caractérisent par une absence ou une faible quantité de silex. Les huîtres sont abondantes, en bancs gris à noir.
- Thanétien : C'est l'horizon porteur de la minéralisation. Il est visible sur le flanc de l'anticlinale de Djebel Onk avec une épaisseur de 72m. Il se subdivise en deux parties :

Thanétien inférieur : Caractérisé par des schistes marneux irrégulièrement intercalés de calcaires. Ces schistes sont de couleur grise foncée à noire.

A la base, on trouve des conglomérats à gastéropodes, et de minces passées phosphatées et d'une série d'intercalation de marnes à faunes caractéristiques riche en matières organiques.

Dans la partie supérieure du Thanétien inférieur apparaissent des intercalations phosphatées atteignant jusqu'à 2m d'épaisseur, et très riche en matières organiques surmenées par des calcaires et des marnes à gros gastéropodes. La puissance varie entre 30 et 40m.

Thanétien supérieur : Il débute par un niveau de dolomitique à gastéropodes, sous-jacent à une couche phosphatée de 30m d'épaisseur en moyenne à Djebel Onk et à Bled El Hedba, et qui diminue jusqu'à la disparition vers le Nord, l'Ouest et le Sud de ce gisement se termine généralement par un niveau lumachellique.

La limite entre le Thanétien et l'Yprésien est obtenue seulement par le changement du faciès phosphaté à celui de calcaire marneux à une épaisseur de 0 à 50m.

- Yprésien : il repose directement sur les dépôts Thanétien et affleure dans la carrière de Djemi Djema et au nord du Djebel Onk, il a une épaisseur de 32m, on note cependant :

Yprésien inférieur : Il est représenté à la base, par des conglomérats marquant la limite avec Thanétien et sous-jacent une couche à alternance de calcaire, marne, dolomie et de la couche phosphatée. On note la présence de couches minces de silex dans les calcaires. Son épaisseur moyenne est de 30m.

Yprésien supérieur : Il est constitué par l'alternance de calcaires, calcaires dolomitiques et marnes, sa puissance est de 2 à 3m.

- Lutétien : Les formations de cet étage recouvrent en concordance les séries Yprésiens, elles sont répandues dans la région de Djebel Onk, on distingue :

Lutétien inférieur : il est marqué par un changement de faciès où les marnes remplacent le calcaire, il est assez riche en matière organique.

Lutétien supérieur : il est représenté par une alternance de marnes blanches et d'argiles, il est caractérisé par la présence de gypse, son épaisseur peut atteindre 100m, ce type de faciès termine le cycle de la sédimentation marine tertiaire inférieur (Paléogène).

- Néogène : est caractérisé par un faciès sablo argileux de type continental d'une puissance avoisinant les 600m.
- Miocène : La datation des roches miocène a été faite grâce à la découverte des rares fossiles (Hélix Tissiti), il est formé essentiellement par des sédiments représentés par des roches terrigènes (Conglomérats, Grès, Sables, Argiles) et des schistes argilo gréseux. Tandis que les sédiments de la région de Bled El Hedba sont composés de nombreux fragments solidifiés.

Le Miocène est subdivisé en trois unités de bas en haut :

Miocène inférieur : qui débute par des conglomérats, sable à gros grain présentant une épaisseur d'une dizaine de centimètres à quelques mètres, surmontés par des sables blancs avec des intercalations d'argile brunes, ou gris beige, sa puissance atteint plus de 200m.

Miocène moyen : il est constitué d'argiles marron, d'argiles à structure schisteuse, brune, la puissance est d'environ 100m.

Miocène supérieur : on constate la présence des sables, grès à blanc de graviers, le matériel est très grossier nettement stratifié.

- Quaternaire : Les formations quaternaires couvrent de vastes surfaces dans la région ; elles sont essentiellement représentées par des éboulis, de dépôts sableux éoliens, fluviaux et des dépôts alluviaux.

I.3.5. Chronologie des phases de déformations

La structuration actuelle est une résultante de plusieurs phases de déformations (In Priant et Cortile, 1993) :

a) Tectonique synsédimentaire (Paléocène-Eocène)

Cette phase est caractérisée par une instabilité tectonique de la plate forme de sédimentation et une action compressive NW-SE, contemporaine à la sédimentation Paléogène, s'exprimant par des ondulations, des failles synsédimentaire. Cette tectonique précoce induit des lacunes de sédimentations dans la série Paléocène-Eocène et a conduit à l'édification du dispositif paléogéographique en hauts fonds et sillons, qui vont contrôler le dépôt de phosphates. Ces déformations précoces peuvent être liées à la montée diasporique (Trias), notamment au Paléocène-Eocène.

b) Tectonique post – Eocène moyen, tardi – Miocène

Elle est contemporaine à l'émersion de la série au Lutétien supérieur. Elle représente la phase majeure du plissement des Aurès et des déformations distendîtes transverses (failles N120° à 140°E), induisant un début de structuration de la série Crétacé supérieur-Eocène en petits horsts et grabens, allongée suivant des directions N70°E. Ces plissements sont en majorité antérieurs aux dépôts des sables Miocènes.

c) Tectonique tridi – Miocène post – Burdigalienne à Paléocène – Pléistocène

C'est la phase majeure de plissement de l'Atlas tunisien. Les plissements de la série crétacée supérieure-paléocène-éocène et miocène en grandes structures antiforme et synformes rejouent en horst et grabens dans les structures antérieures ; ils forment vers le Sud et sur le flanc inverse des mégaplis de Djebel Onk et Djemi-Djema. Cette tectogénèse est responsable de la structure actuelle de la région du Djebel Onk.

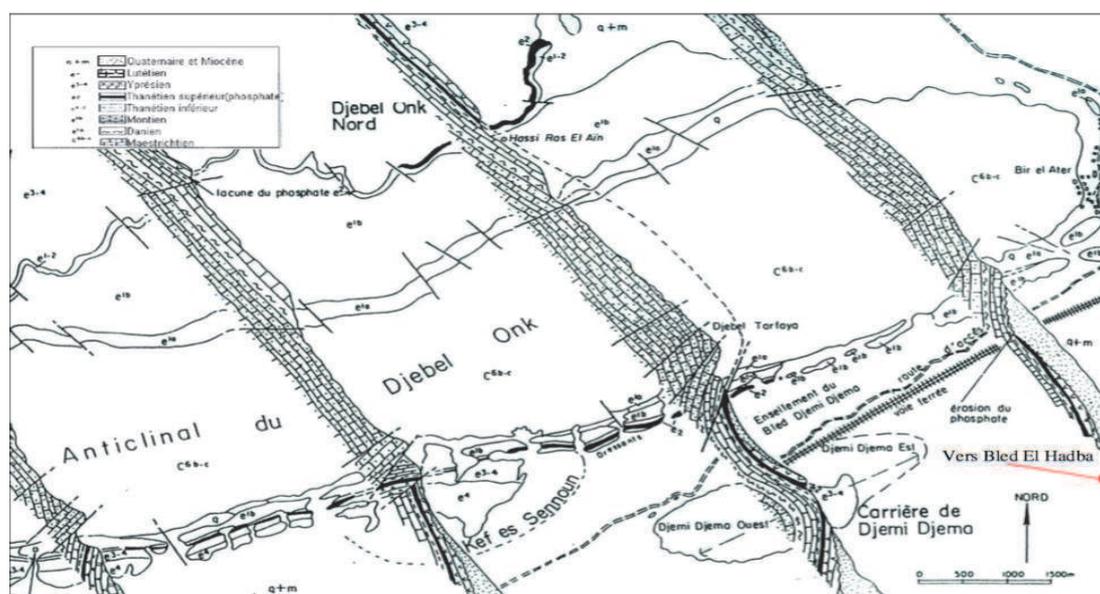


Fig.5 : Coupe Stratigraphique et structurale des flancs de Djebel Onk

I.3.6. Géologie locale de Djebel Onk

I.3.6.1. Gisement de Djemi-Djema

A 750m au sud de l'anticlinal de Djebel Onk, s'individualise le petit anticlinal surbaisse de Djemi-Djema, cet anticlinal présente un axe N70E, mais a une extension latérale réduite, ce qui permet de le rapprocher d'un petit Branch anticlinal ou d'un dôme, au cœur de Thanétien supérieur phosphaté et de Thanétien inférieur marneux, litho logiquement la couche de phosphate est surmontée par des calcaires dolomitiques gris clairs avec un silex marron ou des calcaires blancs argileux avec des intercalations des sables fins.

Le gisement de Djemi-Djema se compose de deux fronts de tailles distantes de 1500m.

Un front de taille, situé au Nord-Est, l'avancement vers le nord, et vers l'Est, un front de taille située à l'Ouest, orientée Nord-Est l'avancement vers l'Ouest limitée au Nord par la faille VISSE.

Au Sud, le front de taille correspond au flanc Sud de l'anticlinal de Djemi-Djema ou la couche de phosphate, plonge très rapidement vers le Sud-Est, et recouverte par l'épaisse série sableuse Miocène.

Les deux fronts de taille présentent pratiquement la même succession lithologique.

Les teneurs et les réserves géologiques

Le gisement Djemi-Djema Ouest présente des teneurs moyennes en P_2O_5 assez constantes sur toute l'étendue du gisement, et oscillent entre 24 et 25% pour des teneurs moyennes en MgO de 3 à 4%

Les réserves géologiques totales de l'ensemble de la zone sont de 83 millions de tonnes.

Pour le gisement de Djemi-Djema, les teneurs moyennes en P_2O_5 et en MgO sont de 25,34% et 3,12%, respectivement

Les réserves géologiques pour l'ensemble de la zone de Djemi-Djema sont de 62 millions de tonnes. Ces réserves sont considérées comme probables en raison d'une maille assez lâche.

I.3.6.2. Gisement de Kef Es Sennoun

Le gisement est situé à 6km au Sud de la ville de Bir El Ater, et à 2km à l'Ouest du gisement de Djemi-Djema. Topographiquement, la zone du gisement, située au pied du Djebel Kef Es Senoun, constitue un plateau descendant en pente douce vers le Sud-Ouest.

Le gisement est situé dans un plongement de la retombée méridionale de la flexure antiforme du Djebel Onk, dont la structuration majeure est due à la tectonique post-Miocène.

Lithologiquement, le gisement de Kef Es Senoun est constitué de bas en haut, par la série calcaire-dolomitique à silex de l'Yprésien surmenée par des calcaires marneux du Lutétien,

Puis par les sables du Miocène, et les alluvions du quaternaire.

La majeure partie du gisement est constituée par une couche unique de phosphate sombre gris-noir sans intercalation carbonatée stérile, vers le Nord-Est de gisement appartient à une couche de phosphate claire brun-beige oxyde sous-jacent à la couche de phosphate noir, la proportion des deux types de minerai de 75% pour la première et 25% pour la deuxième.

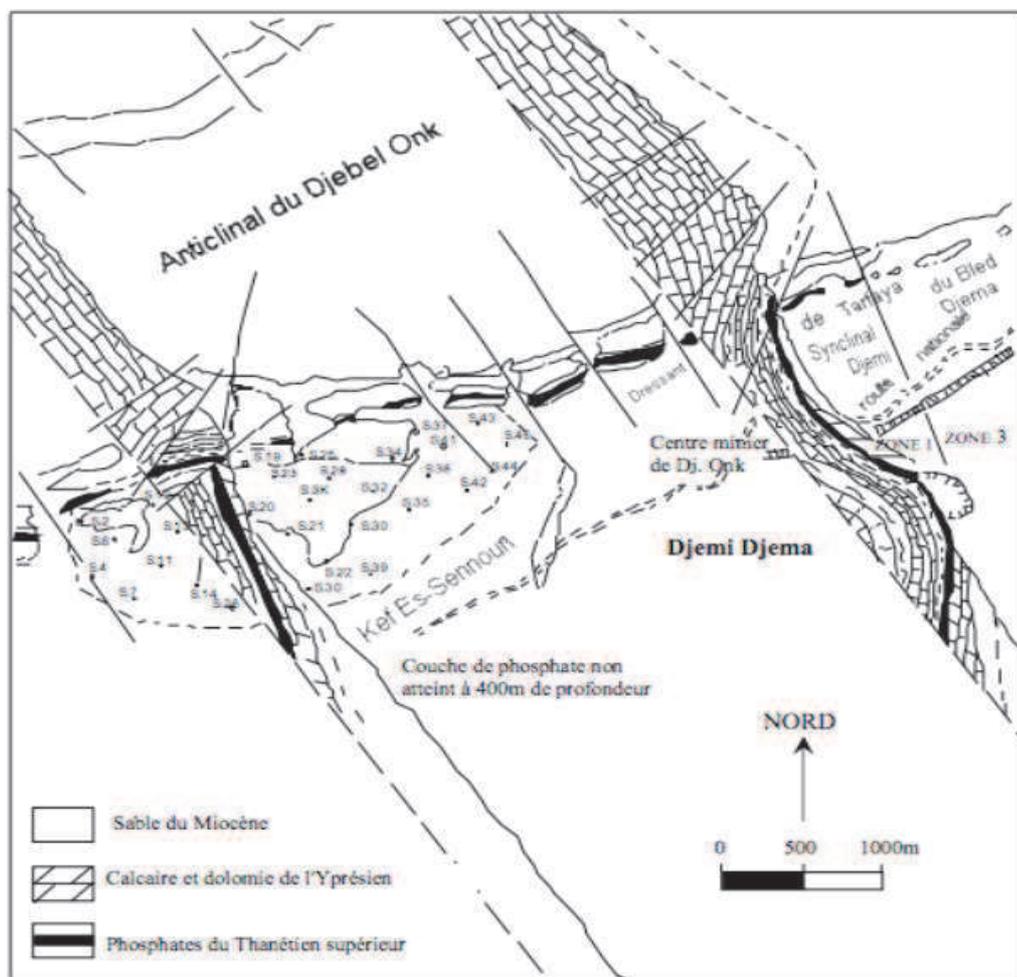


Fig.6 : Structure de la couche de phosphate dans la zone de Kef Es Senoun et localisation des sondages carottés.

Teneurs et réserves géologiques

La moyenne de teneurs au P_2O_5 sont assez constantes sur toute l'étendue du gisement et oscillent entre 25,35 et 30,04% avec une teneur moyenne générale de 27,68% pour tous les sondages.

La moyenne de teneur en MgO est faible et constante sur pratiquement toute l'étendue du gisement, elles sont comprises entre 2 et 3% avec une moyenne générale de 2,61% et un rapport CaO/ P_2O_5 de 1,73.

La couche productive est représentée par des phospharenites grises noires, d'épaisseur variant de 22m au Nord-Est à 43m au Sud –Ouest.

Le gisement est subdivisé en quatre blocs de calcul de réserve qui sont de l'ordre de 317millions de tonnes dont :

- Les réserves prouvées sont de 168 Mt de minerais situées sous des ratios linéaires de 1,32 à 4,5.
- Les réserves probables sont de 50 Mt situées sous des ratios linéaires plus élevées de 4,3 à 6,5.
- Les réserves possibles sont de 99 Mt situées sous des ratios linéaires supérieurs à 5.

I.3.6.3. Gisement de bled el hedba

Ce dernier est situé à environ 100 Km au Sud de la ville de Tébessa, à 20 km de la frontière Algero-tunisienne et sur la route qui relie Tébessa à El Oued.

Le gisement de Bled El Hadba se caractérise par une couche phosphatée d'environ 30 m d'épaisseur. Cette couche localement intercalée par des phosphates marneux ou lumachellique qui font parfois chuter les teneurs en P_2O_5 . Comme pour les phosphates du Djebel M'rata, en Tunisie, le milieu de dépôt correspond probablement à des zones moins confinées, plus oxygénés, à niveau d'énergie plus élevé. Ceci favorise l'édification de petits cordons de lumachelles.

A l'échelle régionale, la répartition, sur la plate-forme sédimentaire, des dépôts phosphatés des gisements de Djebel Onk est contrôlé par les dispositifs paléogéographiques locaux, en haut fond et sillon, par la bathymétrie, les mouvements de fond, ainsi que par le niveau de l'énergie et l'agitation mécanique du milieu.

Teneur des réserves géologiques

Il correspond à la couche productive dont les paramètres géologue-économiques d'exploitabilité de ce type de minerais sont :

- Teneur de coupure ($P_2O_5 \geq 20\%$; $MgO \leq 4,5\%$) ;
- Puissance minimale d'exploitabilité : 2m ;

- Puissance des inter-lits stériles et des roches phosphatées (< 8 % P₂O₅) intercalés dans le minerai : 5m ;

I.4. Différentes utilisations du phosphate dans l'industrie

I.4.1. Usage industriel et militaire du phosphore

Le phosphore (P) est un élément qui est largement distribué dans la nature. Il est considéré, avec l'azote (N) et le potassium (K), comme un constituant fondamental de la vie des plantes et des animaux. Le phosphore a un rôle dans une série de fonctions du métabolisme de la plante et il est l'un des éléments nutritifs essentiels nécessaires pour la croissance et le développement des végétaux. Il a des fonctions à caractère structural dans des macromolécules telles que les acides nucléiques et des fonctions de transfert d'énergie dans des voies métaboliques de biosynthèse et de dégradation. A la différence du nitrate et du sulfate, le phosphate n'est pas réduit dans les plantes mais reste sous sa forme oxydée la plus élevée.

Le phosphore est absorbé principalement pendant la croissance végétative et, par la suite, la majeure partie du phosphore absorbé est transférée dans les fruits et les graines pendant les étapes de reproduction. Des plantes déficientes en phosphore montrent un retard de croissance (réduction de la croissance des cellules et des feuilles, de la respiration et de la photosynthèse), et souvent une couleur vert foncé (concentration plus élevée en chlorophylle) et une coloration rougeâtre (augmentation de la production d'anthocyanes). Il a été signalé que le niveau de l'approvisionnement en phosphore pendant les étapes reproductrices règle la partition des photosynthétats entre les feuilles-sources et les organes reproducteurs, ceci étant essentiel pour les légumineuses fixatrices d'azote. Des animaux et des êtres humains en bonne santé demandent également des quantités adéquates de phosphore dans leur nourriture pour que leurs processus métaboliques soient normaux.

- Engrais minéraux : Élément essentiel entrant dans la composition des engrais minéraux (NPK), sous forme monohydrogénophosphate CaHPO₄ ou dihydrogénophosphate Ca(H₂PO₄)₂. Cette utilisation du phosphore représenterait à elle seule 80% de l'utilisation totale.
- Pâte dentifrice : agent polisseur sous forme de dihydrogénophosphate et comme apporteur de fluor Na₂PO₃F
- Additif stabilisant (E339, E340) : des phosphates de sodium ou de potassium, substances « tampons » ont un effet stabilisateur dans des compositions alimentaires.
- Par les êtres vivants : Le phosphore entre dans la composition de l'ATP et de l'ADP, de certains lipides telles que les lécithines, et est un constituant des molécules d'ADN.
- Dans la structure des êtres vivants, les groupes phosphate sont des éléments de la chaîne composant les hélices de l'ADN [25]
- Allumettes et pyrotechnie : le phosphore sous sa forme rouge est l'élément igniteur des allumettes et d'un grand nombre de dispositifs pyrotechniques.

- Alliage : involontaire dans l'acier, car étant présent dans les minerais de fer, il provoque un effondrement des caractéristiques mécaniques, en particulier de la résilience à basse température, et parfois un alliage volontaire est réalisé avec le bronze, où il permet une usinabilité améliorée. Par contre les pièces en bronze phosphoreux soudées ou brasées donnent une très mauvaise tenue mécanique.

Usages Militaires

- Les bombes, obus et grenades incendiaires au phosphore ont été largement utilisées pendant et depuis la Seconde Guerre mondiale, par exemple lors du bombardement de Dresde.
- Le protocole III de la Convention sur certaines armes classiques (CCAC), entré en vigueur en 1983, interdit les armes incendiaires contre des civils, et même contre des bases militaires situées « à l'intérieur d'une concentration de civils ». [26]

I.4.2. Utilités des phosphates naturels

I.4.2.1 Utilisation des phosphates naturels dans l'industrie et l'agriculture

Le phosphate (P_2O_5) extrait de roches phosphatées est utilisé principalement (> 90%) dans la fabrication de fertilisant agricole. On l'utilise également dans la fabrication de détergent, de nourriture pour animaux, de nourriture et de boissons, de poudre pour extincteurs, de produits dentaires, pour le traitement de surface des métaux (Harben et Kuzavart, 1996). Quant au phosphore (P) extrait du phosphate, il est utilisé dans la fabrication d'allumettes, de bombes incendiaires, de produits pyrotechniques, en médecine ainsi que dans la tannerie du cuir et le raffinage du sucre. [27]

Le phosphate naturel désigne le produit issu de l'exploitation et du traitement métallurgique ultérieur des minerais contenant du phosphore. En plus du minéral principal contenant du phosphore, les gisements de phosphate naturel contiennent également des minéraux accessoires ou des impuretés de gangue. Bien que des quantités considérables de minéraux accessoires et d'impuretés soient enlevées pendant l'enrichissement, le minerai enrichi contient toujours une certaine quantité des impuretés d'origine. Ces impuretés incluent la silice, les minéraux argileux, la calcite, la dolomie, et les oxydes hydratés de fer (Fe) et d'aluminium (Al) dans diverses combinaisons et concentrations, dont certaines peuvent avoir une influence marquée sur l'efficacité d'un phosphate naturel utilisé en application directe. Ainsi, habituellement, le phosphate naturel est une appellation commerciale pour environ 300 phosphates de différentes qualités dans le monde. [28]

Les phosphates peuvent être utilisés soit en tant que matières premières pour la fabrication industrielle des engrais phosphatés solubles, soit comme sources de phosphore pour l'application directe en agriculture. [29]

I.4.2.2. Phosphates naturels en tant que matières premières pour la fabrication d'engrais phosphatés

L'industrie mondiale des phosphates est basée sur l'exploitation commerciale de certains gisements de phosphates. Malgré leur composition extrêmement variable, les phosphates sont la source commerciale de phosphore utilisée comme matière première pour la fabrication des engrais phosphatés et de certains autres produits chimiques. A la différence d'autres produits essentiels, tels que le fer, le cuivre (Cu) et le soufre (S), il y a peu de chance de trouver une forme de substitution ou de recyclage. Le phosphate est au second rang (charbon et hydrocarbures exceptés) en termes de tonnage et de volume bruts dans le commerce international.

L'industrie des engrais consomme environ 90 pour cent de la production mondiale de phosphate. L'acide sulfurique et le phosphate sont les matières premières utilisées dans la production du superphosphate simple (SSP) et de l'acide phosphorique. L'acide phosphorique est un produit intermédiaire important employé pour préparer le superphosphate triple (TSP) et les phosphates d'ammonium. Les formulations complexes NPK fortement concentrées forment maintenant la principale production de l'industrie mondiale des engrais.

Le phosphate est également utilisé à des fins industrielles et pour la production de compléments alimentaires pour animaux et de produits alimentaires. Une autre utilisation importante est la fabrication de phosphore élémentaire et de ses dérivés, en particulier le tripolyphosphate de sodium, un composant important des détergents puissants de blanchisserie.

Les gisements de phosphate sont répartis géographiquement et géologiquement dans le monde entier, et les très grandes ressources existantes sont capables de satisfaire à la demande calculée pour un avenir prévisible. Les évaluations considèrent généralement un total de 200 à 300 milliards de tonnes de phosphate de toutes les catégories. Une grande partie de ces quantités totales estimées inclut des dépôts composés de phosphate riches en carbonates, dont l'exploitation commerciale dépend soit du développement de nouvelles technologies d'enrichissement soit de changements dans les conditions économiques.

Environ 80 pour cent de la production mondiale de phosphate proviennent des dépôts d'origine sédimentaire marine, 17 pour cent sont dérivés des roches magmatiques et de leurs produits de lessivage, et le reste vient de dépôts sédimentaires résiduels et de guano.

Les phosphates sédimentaires sont composés principalement d'apatites. Ces apatites montrent une substitution isomorphe étendue dans le réseau cristallin. Ainsi, elles présentent une grande variation dans leur composition chimique et montrent en conséquence un large éventail de propriétés. Dans les dépôts sédimentaires, les principaux minéraux phosphatés sont des francolites (fluoroapatites microcristallines carbonatées), qui sont en association avec une grande variété de minéraux accessoires et d'impuretés.

La teneur en phosphate (ou grade) est par convention exprimée en pentoxyde de phosphore (P_2O_5). Dans certains gisements commerciaux de qualité inférieure, cette teneur peut n'être que de 4 pour cent. Dans l'industrie des phosphates, la teneur en phosphate est habituellement exprimée en tant que phosphate tricalcique et traditionnellement désignée sous le nom de BPL (Bone Phosphate Lime = phosphate de chaux des os : $P_2O_5 \times 2,1853 = BPL$). Ce terme rappelle l'époque où les os étaient la source principale de phosphate dans l'industrie des engrais. Les fabricants d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés demandent normalement une teneur minimum de 28 pour cent de P_2O_5 , et la plupart des catégories de phosphates commercialisées contiennent plus de 30 pour cent de P_2O_5 (65 pour cent de BPL). Pour répondre à cette exigence, la plupart des minerais de phosphate subissent un enrichissement par lavage et tamisage, décarbonatation, séparation magnétique et flottation. [29]

I.4.2.3. Phosphate naturel pour l'application directe en agriculture

Comme mentionné ci-dessus, les phosphates principalement d'origine sédimentaire conviennent pour l'application directe parce qu'ils se composent d'agrégats assez ouverts et peu consolidés de microcristaux avec une surface spécifique relativement grande. Ils présentent une proportion considérable de substitution isomorphe dans le réseau cristallin et contiennent des minéraux accessoires et des impuretés en quantités et proportions variables. Ainsi, certains auteurs ont signalé que les phosphates conviennent pour une application directe au sol dans certaines conditions.

I.4.2.4. Avantages de l'application directe des phosphates comme engrais

- Les phosphates sont des minerais naturels demandant un traitement métallurgique minimum. Leur application directe évite le procédé humide d'acidification traditionnel employé pour les engrais phosphatés solubles et évite le cycle de production de déchets polluants tels que le phosphogypse et les gaz à effet de serre, ayant ainsi comme conséquences des économies d'énergie et la protection de l'environnement contre la pollution industrielle.
- Etant des composés naturels, les phosphates peuvent être utilisés en agriculture biologique.
- L'application directe permet d'employer des phosphates qui ne peuvent pas être utilisés dans un but industriel pour la fabrication d'engrais phosphatés solubles et d'acide phosphorique.
- Les phosphates adaptés à l'application directe (réactifs) peuvent être plus efficaces que des engrais phosphatés solubles en termes de récupération de phosphore par les plantes dans certaines conditions.
- En se basant sur le prix de revient de l'unité de phosphore, le phosphate naturel local est habituellement le moins onéreux.
- En raison de leur composition chimique extrêmement variable et complexe, les phosphates naturels sont des sources d'éléments nutritifs autres que le phosphore. Ils sont habituellement appliqués pour compléter le niveau du statut phosphaté du sol, mais leur dissolution fournit également d'autres éléments nutritifs présents dans le

phosphate naturel. L'application du phosphate moyennement ou fortement réactive dans des sols tropicaux acides fortement lessivés a un effet potentiel déclencheur sur la croissance des plantes et le rendement des cultures résultant non seulement de la libération de phosphore mais également de leur effet sur l'augmentation de la teneur en calcium échangeable (Ca) et la réduction de la saturation en aluminium (Al). Les produits et résidus provenant de ces cultures ont une meilleure qualité alimentaire (teneur plus élevée en phosphore que les plantes non fertilisées). L'incorporation de tels résidus organiques augmente l'activité biologique et l'accumulation de carbone (C) dans le sol, entraînant une amélioration des propriétés physiques et chimiques du sol. Ainsi, les phosphates jouent un rôle important en contribuant à améliorer la fertilité du sol et le contrôle de la dégradation du sol, en particulier pour éviter la surexploitation des éléments nutritifs (époussement). [30]

Cependant, cette pratique a aussi quelques restrictions :

- Tous les phosphates ne conviennent pas pour une application directe. L'efficacité de quelques PN faiblement à moyennement réactifs doit être améliorée par des processus biologiques et physico-chimiques. Des technologies spécifiques doivent être développées et testées et leur aspect économique doit être évalué au cas par cas.
- Tous les sols et systèmes de culture ne conviennent pas aux phosphates d'origine différente. Une caractérisation normalisée des phosphates est nécessaire de même que des directives pour la réaliser.
- Il y a un manque de connaissance des principaux facteurs et conditions affectant l'efficacité agronomique des phosphates et une incapacité à prévoir leur efficacité aussi bien qu'un manque d'évaluation des facteurs socio-économiques, des avantages financiers et des politiques de gouvernement. A cet égard, un progrès a été accompli avec le développement de systèmes d'aide à la décision (SAD) destinés à intégrer tous les facteurs qui influencent l'utilisation et l'adoption de la technologie des phosphates naturels.
- La faible qualité de certains phosphates comparée à celle des engrais commerciaux à forte teneur en phosphore les rend plus chers lors de l'application. Cette évaluation économique est très dynamique et devrait être faite au moment de la mise en exploitation du gisement de phosphate.
- Les phosphates sédimentaires montrent une structure très complexe en raison de leur origine différente et même au sein d'un dépôt géologique particulier. Ainsi, ils ont des constituants chimiques extrêmement variables et peuvent contenir des éléments tels que des métaux lourds et même des radionucléides qui, lors de la dissolution du phosphate dans le sol, peuvent être nocifs à certaines concentrations.
- Certains engrais phosphatés contiennent des quantités importantes d'uranium, donc de radium et conduisent à une émanation plus importante de gaz radon, précurseur du polonium 210
- Le phosphate se trouve aussi impliqué dans la fermentation vinicole (type de fermentation éthylique).

Le minerai, en général du phosphate de calcium, peut être épandu directement sur les terres acides après avoir été finement broyé. Ayant tendance à se combiner au calcium, ce qui le rend moins assimilable, il doit être rendu plus hydrosoluble avant d'être employé sur les sols calcaires afin d'accroître son assimilation par les plantes [29]

I.4.2.5. Utilité du phosphore dans le système sol-plante

Cet élément nutritif est absorbé par les plantes dans la solution du sol en tant qu'anion orthophosphate monovalent (H_2PO_4) et divalent (HPO_4), chacun représentant 50 pour cent du phosphore total à un pH proche de la neutralité (pH 6 à 7). A pH 4-6, H_2PO_4 représente environ 100 pour cent du phosphore total en solution. A pH 8, H_2PO_4 représente 20 pour cent et HPO_4 80 pour cent du phosphore total.

La physico-chimie du phosphore dans la plupart des sols minéraux est assez complexe, ceci étant dû à l'existence de séries de réactions instantanées et simultanées telles que dissolution, précipitation, rétention et oxydation/réduction. Les composés phosphatés solubles ont une réactivité très élevée, des indices de solubilité bas et une faible mobilité. La minéralisation et l'immobilisation des composés organiques phosphatés sont des processus faisant partie du cycle du phosphore dans les sols contenant des quantités significatives de matière organique.

Quand un engrais phosphaté hydrosoluble est appliqué au sol, il réagit rapidement avec les composants du sol. Les produits en résultant sont des composés phosphatés modérément solubles et du phosphore adsorbé sur les particules colloïdales du sol. Une faible concentration en phosphore dans la solution du sol est habituellement adéquate pour la croissance normale des plantes. Par exemple, Fox et Kamprath (1970) et Barber (1995) ont suggéré qu'une concentration de 0,2 ppm de phosphore était adéquate pour une croissance optimale. Cependant, pour que les plantes absorbent les quantités totales de phosphore nécessaires afin de donner de bons rendements, la concentration en phosphore de la solution du sol en contact avec les racines doit être maintenue pendant tout le cycle de croissance.

En culture continue, des apports de phosphore, en particulier d'engrais hydrosolubles, doivent être effectués pour maintenir le statut phosphaté du sol pour les sols fertiles ou augmenter celui des sols ayant une faible fertilité phosphatée naturelle. Par conséquent, le sol, la culture, l'eau, les méthodes de gestion des engrais phosphatés, les conditions climatiques, etc. sont des facteurs importants à considérer quand on essaye de formuler des recommandations de fertilisation phosphatée et obtenir des réponses adéquates des rendements des cultures [29]

I.5. Traitement des phosphates naturels

I.5.1. Traitement des phosphates

Généralement, les phosphates doivent subir des traitements avant d'être utilisés. Les traitements sont physiques (broyage, calcination, lavage, séchage) et chimiques (attaque du minerai par l'acide sulfurique). L'enrichissement consiste à utiliser les procédés les moins coûteux possibles pour libérer les constituants minéraux, puis à séparer au maximum les impuretés libres par voie physique et ainsi concentrer les éléments phosphatés. Pour les minerais d'origine ignée non altérés, le problème de l'enrichissement est généralement résolu par réduction granulométrique suivi de flottation, alors que l'enrichissement des minerais sédimentaires nécessite des solutions originales et parfois assez complexes. Du plus simple au plus compliqué, on peut distinguer :

- Un simple séchage de minerai riche ;
- L'enrichissement par voie sèche ;
- L'enrichissement par voie humide ;
- L'enrichissement par flottation ;
- L'enrichissement par calcination.

Les phosphates naturels sont extraits, enrichis puis transformés en acide phosphorique selon différents procédés industriels. L'acide phosphorique produit peut être commercialisé ou directement transformé en engrais phosphatés, binaires, ternaires ou complexes ou en d'autres sels. Les procédés industriels de traitement et de valorisation des phosphates sédimentaires utilisés par l'OCP (Office Chérifien des Phosphates), depuis la roche sédimentaire jusqu'aux engrais via la production de l'acide phosphorique industriel. [34] [35]

L'acide minéral utilisé dans l'attaque industrielle, par voie humide, de ces phosphates sédimentaires est l'acide sulfurique. Dans ces procédés, le phosphate sédimentaire est attaqué par l'acide phosphorique de recyclage pour produire le phosphate monocalcique soluble qui réagit à son tour avec l'acide sulfurique pour donner l'acide phosphorique et le sulfate de calcium. ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $n = 2 ; 1/2$ ou 0). En ajustant, selon le procédé industriel, la température de réaction, la concentration de l'acide sulfurique, le taux de P_2O_5 , etc., on peut former : – du sulfate de calcium hélihydraté, le procédé est dit Hélihydrate (HH), – du sulfate de calcium dihydraté, le procédé est dit Dihydrate (DH), – ou du sulfate de calcium anhydre, le procédé est dit Anhydre.

Il existe aussi les procédés industriels de combinaisons des deux précédents procédés, c'est-à-dire les procédés hélihydrate-dihydrate et dihydrate-hélihydrate. Il est important de signaler qu'un procédé industriel de fabrication de l'acide phosphorique se heurte souvent à des contraintes techniques et physico-chimiques, pour : – extraire le maximum de P_2O_5 de la roche phosphatée, – précipiter un sulfate de calcium qui filtre bien et qui se lave facilement, – produire un acide phosphorique aussi concentré que possible avec le minimum d'opérations, un faible coût, et sans pollution pour l'environnement. Dans ce séminaire seront aussi traités les procédés de valorisation du "sous-produit" de cette industrie phosphatière, savoir le phosphogypse. [31], [32]

I.5.1.1. Le traitement biologique du phosphore

Le traitement biologique, au sens large, englobe d'une part l'assimilation du phosphore par la biomasse pour ses besoins métaboliques minimaux, et d'autre part la suraccumulation du phosphore par des bactéries déphosphatantes au-delà de leurs besoins métaboliques. Par convention, on parle de traitement biologique du phosphore (au sens strict) lorsqu'il s'opère une suraccumulation du phosphore. [36]

1/ L'assimilation du phosphore

Le phosphore, de même que l'azote, l'oxygène et l'hydrogène est un composant essentiel de la biomasse épuratoire, bactéries et protozoaires ce qui représente de l'ordre de 1 à 2 % de la matière sèche des boues activées non déphosphatantes, exprimées en matière volatile en suspension (Comeau, 1986). La réaction d'assimilation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes en présence d'oxygène dissous peut être représentée par la réaction simplifiée ée suivante : O_2 Matière organique + Bactéries \rightarrow Nouvelles Bactéries + H_2O + CO_2 Les besoins en phosphore pour la synthèse des nouvelles bactéries sont de l'ordre de 1 % de la DBO_5 éliminée par la biomasse épuratoire. L'assimilation ne permet en aucun cas une élimination poussée du phosphore puisque le rapport P/ DBO_5 est nettement plus élevé que 0,01 et se situe à 0,04 environ. [33]

2/ La suraccumulation du phosphore

De nombreux travaux de recherche ont permis de comprendre le mécanisme d'élimination biologique du phosphore des eaux usées par suraccumulation des phosphates (Comeau, 1986). Dans une boue activée classique, la teneur en phosphore organique est de l'ordre de 2 % par gramme de biomasse (exprimée en matière volatile en suspension) ; dans une boue activée déphosphatantes la teneur en phosphore organique peut atteindre 8 à 10 % par gramme de biomasse. [33]

I.5.1.2. Le traitement physicochimique du phosphore

Le traitement du phosphore par voie physicochimique consiste à « piéger » le phosphore dissous sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu au contact de cations (ions calcium, magnésium ou ferriques) apportés soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs à base de fer, d'aluminium ou de chaux (précipitation forcée).

Les principaux mécanismes intervenant sont au nombre de trois (Maure et Boller, 1998) :

- Précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques ;
- Adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités ;
- Flocculation et Co-précipitation de matière colloïdale finement dispersée.

Ces trois mécanismes ont normalement lieu simultanément, et leur action combinée est responsable des hautes performances de dé phosphatation généralement atteintes dans les stations de traitement chimiques. La séparation du phosphore particulaire de l'eau a ensuite lieu lors de la décantation (solution la plus courante), soit avec des équipements spécifiques comme la flottation ou la filtration. [33]

I.5.2. Traitement des phosphates du gisement de Djebel Onk

I.5.2.1. Description de la chaîne de traitement du phosphate de Djebel Onk

L'objet de traitement des phosphates est d'éliminer les composants nuisibles et la gangue, de façon à obtenir une teneur en P_2O_5 aussi élevée possible, de même qu'un rapport CaO/P_2O_5 favorable.

L'unité de traitement de phosphate de Djebel Onk est constituée de deux voies principales (voie sèche et humide) pour l'obtention du produit marchant prêt à être commercialisé. La méthode de traitement adoptée actuellement au niveau du complexe minier de Djebel-Onk commence par l'opération mécanique, qui alimente les voies de traitements.

A- Préparation mécanique

La préparation mécanique a pour but de réduire les dimensions des blocs de minerai extrait de la carrière à fin de libérer les composants utiles de leur gangue. Il comporte les trois opérations suivantes : concassage, broyage et criblage [34].

Concassage :

Cette opération a pour but la réduction des blocs de tout-venant alimentant l'usine de traitement d'une dimension de 1m, jusqu'à une grosseur inférieure à 200mm.

Elle se fait au moyen des deux concasseurs :

- Concasseur à cône giratoire "BABITLESS" d'une capacité de 1000T/h.
- Concasseur à percussion "HAZEMAG" muni d'un système de scalpage d'une capacité de 1200 T/h.

Broyage :

Cette opération consiste à réduire le produit concassé jusqu'à une dimension de 20mm au moyen de trois broyeur à marteaux articulés "WEDAG" d'une capacité de production de 300 T/h/broyeur.

Criblage :

Cette dernière opération de la préparation mécanique consiste à éliminer le produit dont la dimension est supérieure à 15 mm au moyen de trois cribles vibrants à résonance "WEDAG" d'une capacité de 300T/h/crible et deux cribles vibrants inclinés "HAZEMAG" d'une capacité de 600 T/h/crible avec une ouverture de 10 mm.

Le passant du crible ayant une granulométrie inférieure à 15 mm alimente les deux voies pour l'obtention du produit marchand.

B- Traitement par voie sèche (Dépoussiérage)

Cette opération s'effectue dans les ateliers de dépoussiérage, est un procédé physico-mécanique d'enrichissement du minerai phosphate pour l'obtention d'un concentré moyen de 29 à 30 % P_2O_5 c'est un procédé issu d'une technologie de traitement à sec, basée essentiellement sur la décarbonatations par impacte et aménagement granulométrique.

Le but principal de ce type de traitement est d'enrichir à sec un produit provenant de la carrière ayant 54 à 56% de TPL, broyer et cribler à 15 mm contenant 3 à 7 % d'humidité pour ramener à la qualité commerciale titrant 63 à 65 % de TPL et des granulométries comprise entre 800 μm et 90 μm . chaque ligne est d'une capacité de 230 T/h à l'alimentation et 137.5 T/h à la sortie d'un rendement poids de 60 à 62 %, pour pouvoir traiter et enrichir à sec le produit doit subir cinq opérations de préparation et d'enrichissement: [34]

Séchage à lit fluidisé

Cette opération élimine aussi une partie des solides les plus fines en les entraînant avec les gaz de fluidisation. Il consiste deux fours sécheurs, ils sont divisés en deux comportements :

- Combustion et dilution.
- Séchage par fluidisation.

Criblage à 2 mm

Cette opération consiste à éliminer le produit dont la dimension est supérieur à 2 mm au moyen des cribles REVHUM équipés d'un tamis de 2 mm, permet le rejet des grosses particules (supérieur à 2 mm) qui sont généralement des calcaires, tandis que les moins de 2 mm sont admis et acheminés vers les broyeurs (rendement poids 88%)

Broyage à attrition

Pour libérer une partie de l'exogangue des grains de phosphate, et permettre un meilleur enrichissement final par séparation granulométrique et au moyen des broyeurs "Broyeur GRAGAN" équipé d'un rotor sur lequel portés des marteaux et chambre de broyeur.

Sélection par une turbo sélection ventilée

Cette opération a pour but l'enrichissement du produit en éliminant les fines moins de 80 micron à l'aide des ventilateurs.

Criblage à 0.8 mm

Le même principe que le criblage à 2 mm, d'où les grains de phosphates supérieur à 0.8 mm sont rejetés.

C- Traitement par voie humide (Débourbage)

Le but de cette opération est d'éliminer les argiles, les silicates, les matières organiques ainsi que les sels ... Il est constitué des opérations suivantes : une mise en pulpe, criblage humide (grille courbe), classification, hydro cyclonage et une filtration.

Ce type de traitement comporte les opérations suivantes : [34]

Débourbage

Le but de cette opération est d'éliminer les argiles, les silicates, les matières organiques ainsi que les sels ... Il est constitué des opérations suivantes : une mise en pulpe, criblage humide (grille courbe), classification, hydro cyclonage et une filtration.

Le passant criblé de dimension inférieure à 15 mm est mise en pulpe avec de l'eau dans un rapport solide/liquide égale à 2/3 (T/m²), alimente les grilles courbes qui opèrent à une coupure de 1.25mm. Les hydro cyclones à mouvement hélicoïdal de rotation récupèrent le passant grilles courbes dont le but est d'éliminer la tranche inférieure à 0.8mm. Les fines particules très pauvres en phosphates seront acheminées vers l'épaississeur et la qualité noble est essoré au moyennes desessoreuses le produit débourbé et essoré titrant de (66 à 68%) TPL est expédié pour la deuxième opération.

Séchage

Le produit débourbé étant un produit semi fini humide et qui nécessite une déshydratation jusqu'à l'obtention d'un produit marchand d'une humidité de 1%. Le séchage se fait par deux méthodes à savoir :

- Séchage par four vertical (four de calcination)
- Séchage par four horizontal.

D- Traitement par calcination

La calcination est le processus de soumission d'une substance à l'action de la chaleur, mais sans fusion, dans le but de provoquer un changement dans son comportement physique ou chimique.

Il s'agit d'un traitement thermique visant à la décomposition d'un minerai et à l'élimination d'un produit volatil, CO₂ ou H₂O.

Les carbonates sont susceptibles d'un tel traitement, car leur températures de décomposition sont peu élevées : 850°C pour CaCO₃, 417 °C pour MgCO₃, 377 °C pour MnCO₃, 400°C pour FeCO₃. [35]

Les réactions sont endothermiques :
50 Kcal/mol (1cal=4.184 J) à 900°C pour CaCO₃.

1- Les effets générés lors du processus de calcination

- L'évacuation des eaux présentes dans le minerai, tel que l'humidité, l'eau de cristallisation ou l'eau de constitution.
- L'élimination d'une partie de la matière organique sous forme gazeuse (CO₂, H₂O, ...) [36]
- La calcination agit également sur les propriétés d'usage (composition, granulométrie, densité, dureté, surface spécifique, capacité calorifique, conductivité thermique ...)

2- Fours utilisés pour la calcination

- **Les fours à moufle**

Ils sont construits de telle sorte que ni les gaz de combustion n'entrent en contact direct avec la matière à calciner. Un autoclave de fer, de brique ou de l'argile réfractaire, est placé sur la grille du foyer. Les conduits de fumée sont construits autour de la cornue, et ces gaz chauds de l'incendie vont passer sur leur cheminée.

- **Les fours à réverbère**

Un four à réverbère est un four où la chaleur est réfléchi (réverbérée) par la voûte du four. Dans ce type de four, le combustible (charbon, gaz, fuel, etc) est brûlé dans une chambre différente de celle des matières traitées. Ainsi, on limite les interactions indésirables entre la combustion et les matières à traiter.

Ces fours au principe très ancien ont fait l'objet de perfectionnements aux XVIII^e et XIX^e siècles afin d'améliorer notamment les procédés de transformation métallurgique.

- **Les fours rotatifs**

Le four rotatif est une modification très importante du four à réverbère. Il s'agit d'un axe horizontal ou légèrement incliné sur un cylindre des plaques de fer ou d'acier, bordé de brique réfractaire ou autre matériau approprié résistant au feu.

Il est ouvert à chaque extrémité, les flammes d'une grille à une extrémité vont traverser sur le chemin de la cheminée, le cylindre est tourné autour de son axe longitudinal au moyen d'un engrenage. Ces fours sont maintenant largement utilisés, leurs avantages étant le mélange intime et même le chauffage de la charge et des grandes quantités, ce qui représente souvent plusieurs tonnes.

3- Caractéristiques de quelques fours de calcination

- Fours rotatifs de 1000 t/j de capacité maximale pour des fines granulométries ; la consommation énergétique varie de 1200 à 1300 th/tonne ($1\text{th}=4.184.10^6\text{ J}$) ; les pertes énergétiques sont importantes.
- Fours verticaux, dont les plus récents ont une capacité de 600 t/j, traitent des granulométries de 15 à 150 mm, avec une consommation énergétique de l'ordre de 800 th/tonne.

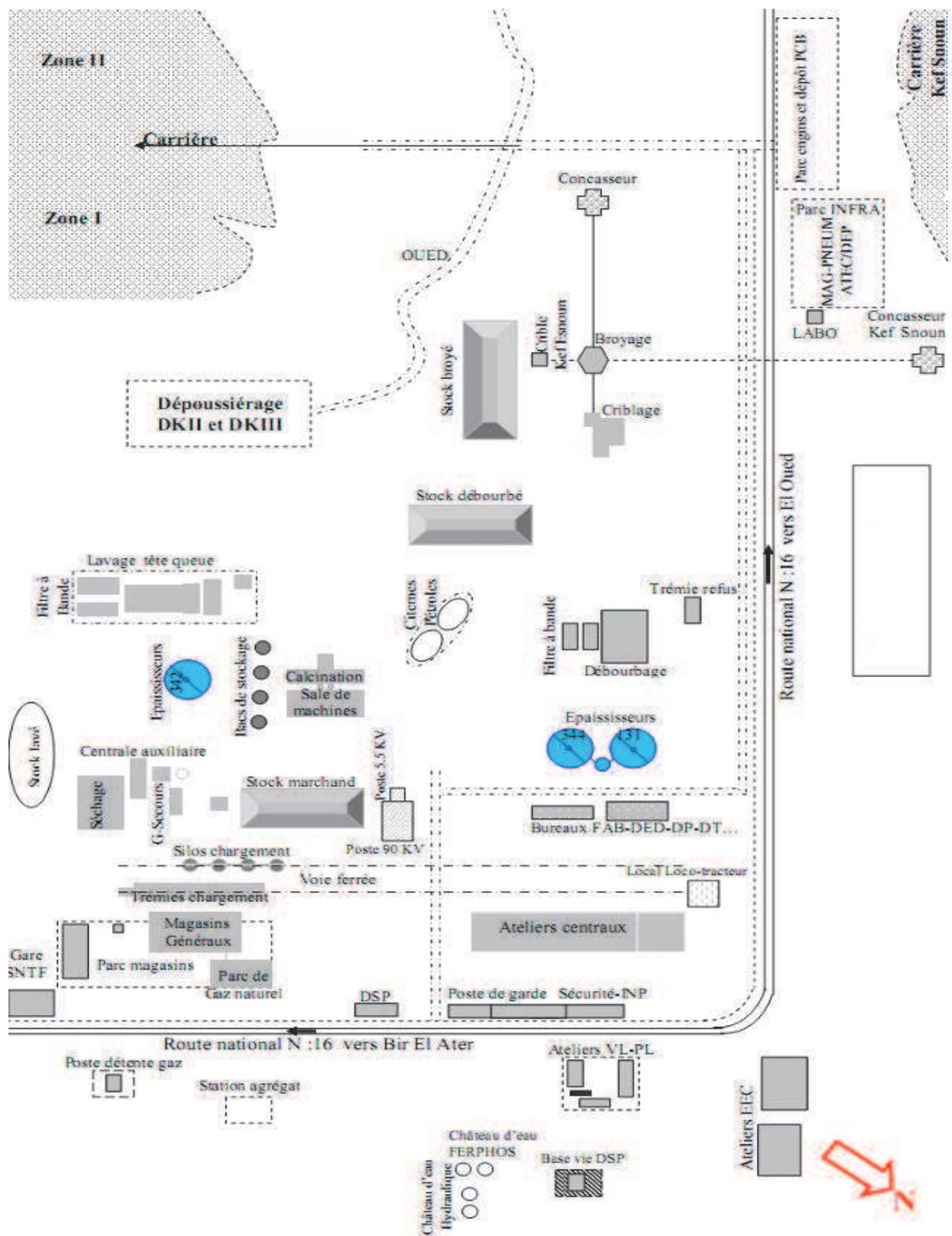


Fig.7 : Description de la chaine de traitement du phosphate de Djebel Onk.

I.5.2.2. Dissolution des phosphates dans les acides

I.5.2.2.1- Introduction

Les réactions non-catalytiques hétérogènes jouent un rôle important dans l'industrie chimique. Ce genre de réaction se trouve dans divers domaines tels que la lixiviation ou la précipitation de minerai. Selon Szekely al [37], le processus global de réaction entre un solide et un liquide peut comporter la combinaison des résistances spécifiques représentées par les étapes suivantes :

- Diffusion des réactifs : transfert de masse des réactifs à partir de la partie de la solution à la surface externe de la particule solide ;
- Diffusion des réactifs par les pores de la matrice solide ;
- Adsorption des réactifs sur la surface de la matrice solide ;
- Réaction chimique sur la surface de la matrice solide ;
- Désorption des produits de la surface de la matrice solide ;
- Diffusion des produits par les pores de la matrice solide ;
- Diffusion des produits : transfert de masse des produits à partir de la surface externe du solide à la partie de la solution.

La dissolution des phosphates naturels (apatites) dans les solutions acides est considérée comme une réaction non-catalytique hétérogène qui se déroule essentiellement à la surface de la particule solide [38].

I.5.2.2.2- Dissolution des phosphates naturels dans les acides minéraux

Pendant les deux dernières décennies, la dissolution des apatites synthétiques ou naturelles a été intensivement étudiée [39] [40]. Ce qui montre l'importance de l'étude de la dissolution des phosphates par les acides. Il est bien connu que les phosphates naturels ne peuvent pas être utilisés directement comme engrais à cause de leur insolubilité.

Afin de les rendre assimilables par les plantes, les phosphates sont solubilisés par les acides minéraux. Ces acides qui sont employés dans la production industrielle des engrais complexes, sont principalement l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique.

La réaction du phosphate avec ces acides dépend de plusieurs facteurs. Parmi eux, nous pouvons mentionner :

- La composition chimique et minéralogique du phosphate naturel,
- La distribution granulométrique,
- La surface spécifique,
- La température de la réaction,
- L'acidité de la phase liquide,
- Le rapport d'acide-roche,
- La vitesse d'agitation pendant la réaction,
- Le temps d'acidulation et les produits formés pendant l'attaque.

Plusieurs auteurs ont étudié la solubilité de différents phosphates dans différents acides. C'est ainsi que Bouykin et Al ont étudié la cinétique de la dissolution du phosphate naturel par l'acide nitrique. Ce procédé permet d'éviter la formation du Phosphogypse, mais il ne donne pas la possibilité de fabriquer de l'acide phosphorique. Ben Brahim et Al ont de leur part étudié la décomposition du phosphate naturel par l'acide phosphorique. Lors de cette étude, la vitesse de la dissolution partielle du phosphate tunisien par l'acide phosphorique dilué a été déterminée.

Cependant, la décomposition du phosphate naturel par l'acide sulfurique reste le procédé le plus utilisé. En effet, plus de 90% de l'acide phosphorique produit dans le monde est fabriqué par digestion du phosphate naturel par l'acide sulfurique. Les roches d'apatite, sont décomposées par l'acide sulfurique au niveau des unités de fabrication d'engrais phosphate, suivant la réaction (1) :



La concentration de l'acide phosphorique obtenu par cette réaction (1) dépend de la granulométrie du phosphate, de la vitesse d'agitation dans le réacteur, du temps de séjour du mélange phosphate-acide, ainsi que du mode de filtration. La composition initiale du phosphate naturel reste le facteur déterminant de la qualité de l'acide phosphorique. En effet, différentes études ont montré que la composition chimique du phosphate influe considérablement sur sa décomposition.

I.5.2.2.3. Attaque des phosphates par H₂SO₄

L'attaque des phosphates naturels (apatites) par l'acide sulfurique concentré donne de l'acide phosphorique et du phosphogypse comme sous-produit selon la réaction suivante :



On obtient 2 phases principales : liquide (solution de H₃PO₄) et solide (sulfate de calcium). Il existe deux procédés par voie humide de fabrication de l'acide phosphorique : le dihydrate et l'hémi hydrate qui se distinguent par l'état d'hydratation de CaSO₄. Le dihydrate est le procédé le plus courant, les plus connus mondialement sont les procédés Rhône-Poulenc et Prayon (figure.8). Il donne de l'acide à 30 % de P₂O₅ qui est ensuite concentré par évaporation.

L'hémi hydrate donne directement de l'acide à 40 % de P₂O₅, mais, il est délicat à maîtriser. Dans ce procédé, l'acide fluorhydrique réagit, en partie, avec la silice présente dans le minerai pour donner de l'acide fluosilicique (H₂SiF₆), le reste est fixé pour éviter la pollution : il est utilisé pour produire des fluosilicates et des fluorures.

L'élimination du gypse (CaSO₄, 2H₂O, appelé dans ce cas phosphogypse) est effectuée par filtration (exemple : filtre Ugeco de Rhône-Poulenc).

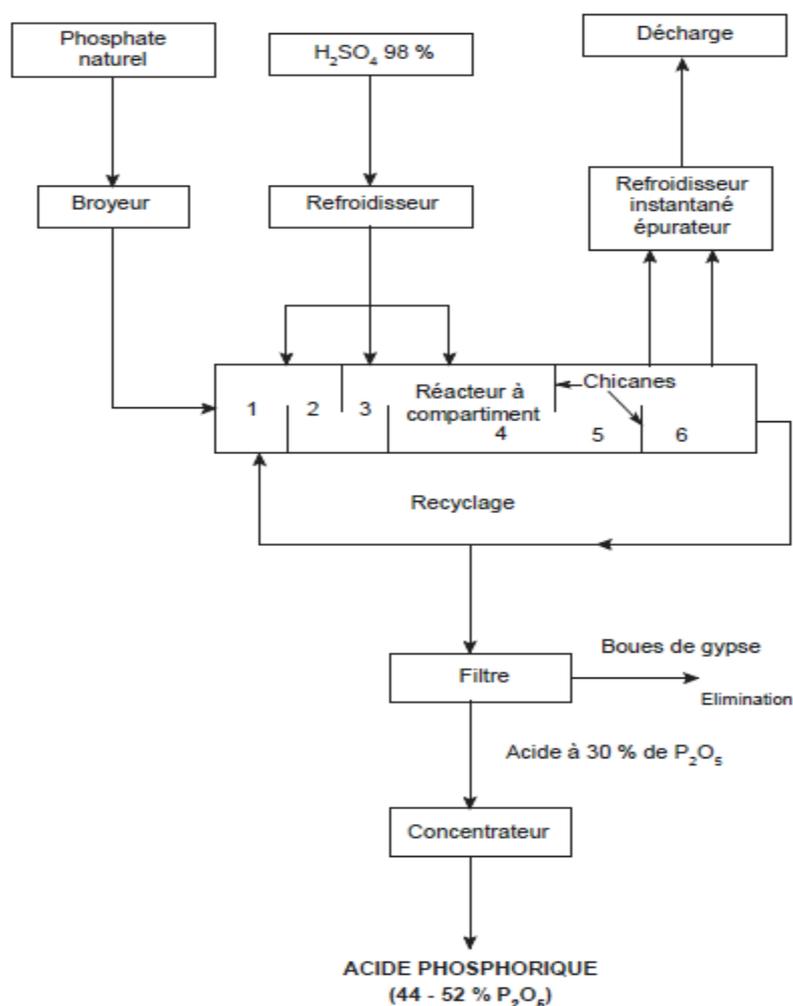


Fig.8 : Fabrication de l'acide phosphorique par le procédé Prayon

I.5.2.2.4. Attaque des phosphates par l'acide chlorhydrique (HCl)

Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz dans les conditions normales de température et de pression. Ses solutions aqueuses sont désignées par acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique a été découvert au XV^{ème} siècle par Basilius Valentinius mais n'a commencé à être produit industriellement qu'à partir de l'interdiction prononcée de libération d'acide chlorhydrique, résultant du procédé Leblanc, dans l'atmosphère.

L'idée d'utiliser l'acide chlorhydrique pour la décomposition des minerais phosphatés a été suggérée par Liebig en 1865, puis plus tard par d'autres chimistes tels Horsford, Koefoed ou encore Newberry et Barrett

Procédé Leblanc : production de carbonate de sodium, matière première nécessaire à la production de soude caustique, datant de 1773. Les réactions se produisant sont les suivantes :

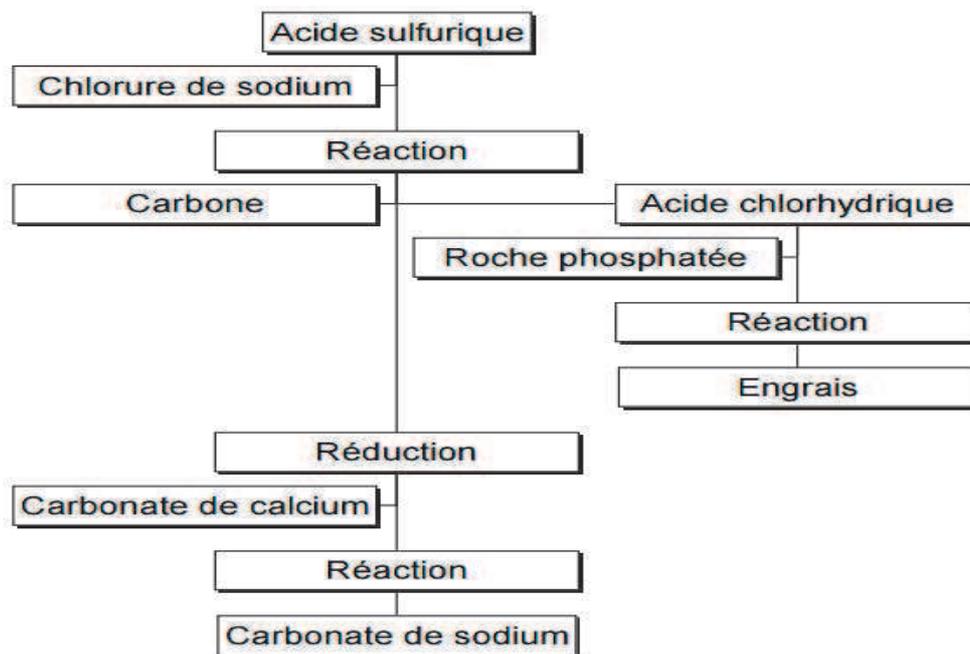
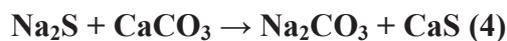
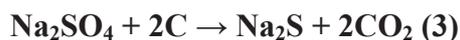


Fig.9 : Schéma conceptuel simplifié de l'attaque par l'acide chlorhydrique

La décomposition de concentrés phosphatés, par de l'acide chlorhydrique HCl, peut être schématisée par les réactions (5) ou (6) suivantes selon les quantités en acide utilisées :

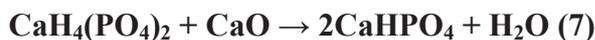
- Mélange de phosphate mono calcique et de chlorure de calcium :



- Mélange d'acide phosphorique et de chlorure de calcium :



Après évaporation de la solution obtenue lors de la réaction (5), on obtient un produit dense et visqueux, inapte à être utilisé comme engrais, essentiellement en raison des propriétés hygroscopiques du chlorure de calcium contenu. La séparation du chlorure de calcium reste possible en traitant la solution par de la chaux CaO. On obtient alors, selon la réaction (7), un précipité de phosphate dicalcique, qui doit être lavé puis filtré.



Le P₂O₅ contenu dans le phosphate di calcique, bien que considéré "disponible", n'est pas soluble dans l'eau et doit être acidifié pour pouvoir être utilisé en tant qu'engrais. La nécessité de ces processus et le prix de l'acide chlorhydrique peuvent rendre ce procédé moins compétitif en comparaison avec la voie sulfurique classique.

La voie chlorhydrique, pour la production industrielle d'acide phosphorique, comprend trois étapes (dissolution de la roche phosphatée, extraction liquide-liquide : extraction, purification et lavage, concentration de l'acide) et peut être schématisée par les réactions (8) et (9) suivantes :



I.5.2.2.5. Attaque des phosphates par l'acide nitrique (HNO₃)

Les phosphates naturels sont dissouts par l'acide nitrique pour fabriquer des engrais NP ou NPK appelés nitrophosphates. Les nitrophosphates sont des engrais qui contiennent comme éléments nutritifs l'azote et le phosphore. On les obtient en acidulant du phosphate au moyen d'acide nitrique ; la boue obtenue contient un mélange complexe de nitrates et de phosphates.

La réaction d'acidulation entre le phosphate naturel et l'acide nitrique peut s'exprimer par la formule (10) suivante :



Le phosphate que contient le produit est sous la forme de phosphate monocalcique soluble dans l'eau. Le nitrate de calcium rend toutefois instable le phosphate monocalcique et le produit est hygroscopique. On a mis au point divers procédés pour éliminer le nitrate de calcium, à savoir :

- Enlèvement par cristallisation suivi de centrifugation ou de filtration.
- Conversion en sulfate de calcium au moyen de sulfate d'ammonium ou d'acide sulfurique (procédé sulfonitrique).
- Conversion en phosphate monocalcique au moyen d'acide phosphorique (procédé phosphonitrique).
- Conversion en carbonate de calcium au moyen d'acide carbonique (procédé carbonitrique).

Dans tous ces procédés on reconstitue l'azote en ajoutant de l'ammoniac en tel ou tel point. On peut aussi ajouter de la potasse pour obtenir diverses variétés d'engrais. L'attaque nitrique des phosphates permet d'obtenir directement, soit des composés binaires NP, soit des engrais ternaires NPK, ce qui exclut la possibilité de produire du TSP ou de l'acide phosphorique,

mais nécessite par contre, l'apport de l'élément N (via l'ammoniac et l'acide nitrique) et de l'élément K (via KCl ou K₂SO₄).

La voie nitrique peut dans certains cas, offrir un triple avantage d'ordre économique et social :

- Diminution voire suppression de la consommation de soufre,
- Production des engrais composés directement utilisables où les fertilisants ne sont plus simplement mélangés grossièrement, mais intimement mêlés à l'échelle moléculaire,
- Valorisation du gaz naturel (pour la fabrication de l'ammoniac).

Techniquement, une des caractéristiques importantes des engrais nitrophosphatés est le type de solubilité de leurs composés phosphatés. La solubilité dans l'eau des composés phosphatés est directement liée à leur nature, certains composés phosphatés de calcium, à savoir : les phosphates bi et tricalciques (CaHPO₄ et Ca₃(PO₄)₂) sont considérés insolubles dans l'eau, alors que le phosphate mono calcique (CaH₂PO₄)₂ est soluble dans l'eau. Il existe deux voies essentielles pour l'élimination du calcium :

- Sous forme de sulfate de calcium régénérable (CaSO₄.2H₂O), c'est la voie dite par précipitation.
- Sous forme de nitrate de calcium Ca(NO₃)₂, c'est la voie dite par cristallisation

I.5.2.2.6. Dissolution des phosphates naturels dans les acides organiques

Pour mesurer la solubilité (ou la réactivité) des phosphates naturels (apatites) dans le sol, c'est-à-dire pour une application directe du phosphate naturel comme engrais, on emploie généralement le citrate d'ammonium neutre (CAN), l'acide citrique à 2 pour cent (AC), et l'acide formique à 2 pour cent (AF). Les méthodes employées pour mesurer la solubilité du phosphate naturel proviennent des procédures employées pour analyser les engrais phosphates conventionnels solubles dans l'eau et le citrate. A moins d'observer strictement les étapes de la procédure standard, les données de solubilité obtenues par différents expérimentateurs employant les mêmes méthodes sur les mêmes phosphates naturels peuvent montrer des divergences considérables [41].

La solubilité dans le CAN des francolites ayant une quantité connue maximum de substitution de CO₃ (CaO/P₂O₅ = 1,67) est d'environ 7 pour cent du P₂O₅ (figure 9). Cette valeur diminue avec la diminution de la substitution carbonatée jusqu'à environ 1-2 pour cent P₂O₅ pour les francolites sédimentaires ayant une substitution carbonatée très faible (CaO / P₂O₅ = 1,33). Les PN contenant de l'apatite carbonatée avec une faible teneur en fluor et une substitution OH peuvent avoir des solubilités dans divers milieux d'extraction aussi élevées que les francolites les plus fortement substitués

Les solubilités dans le CAN des apatites magmatiques sont généralement d'environ 1 à 2 pour cent du P₂O₅ ou à peu près comme les francolites sédimentaires avec une faible substitution carbonatée.

Le tableau 5 montre des données de solubilité dans CAN, AC 2 % et AF 2 % pour quelques PN choisis (par ordre décroissant de substitution CO_3). Les deux PN qui montrent Caroline du Nord (Etats-Unis) et de Gafsa (Tunisie). Les PN de Floride centrale (Etats-Unis) et du Tennessee (Etats-Unis) ont moins de substitution carbonatée et de plus faibles solubilités. Le PN d'Arasa (Brésil), dérivé d'un PN igné, avec pratiquement aucune substitution carbonatée, a les plus faibles solubilités de cet ensemble d'échantillons.

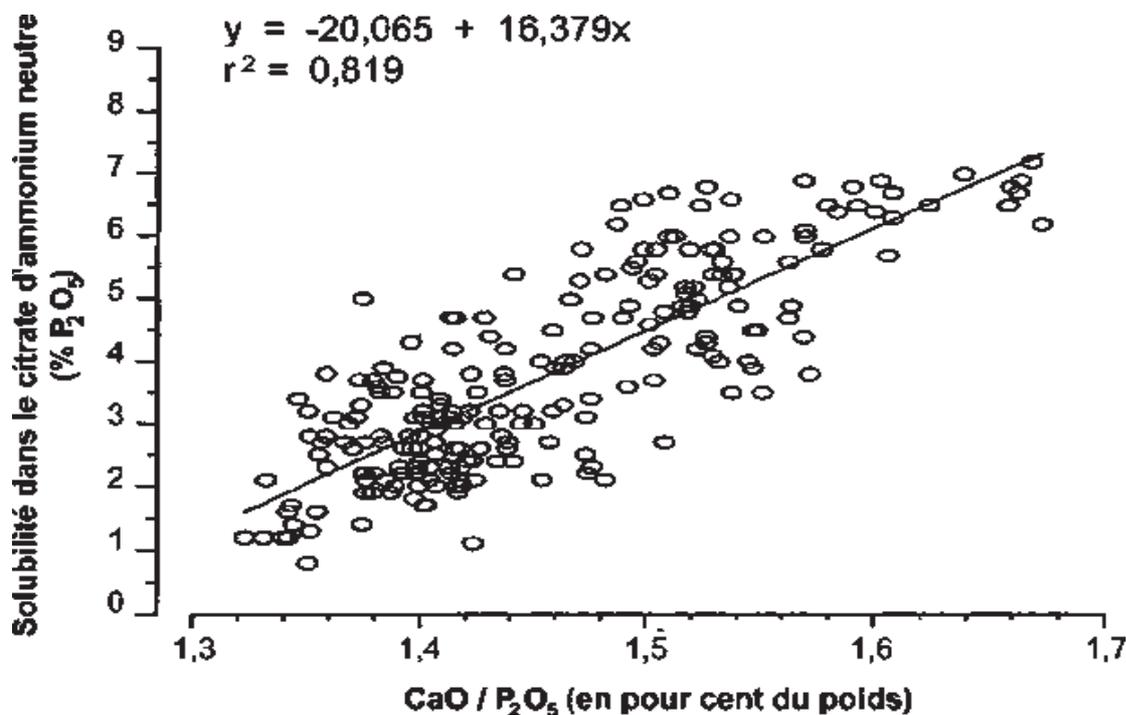


Fig.10 : Relation entre le rapport CaO/P₂O₅ en poids et le P₂O₅ soluble dans le CAN, pour des francolites en excès de fluor.

Tab.5 : Données de solubilité pour des échantillons choisis de phosphate naturel

Echantillon	Type	P ₂ O ₅ total	Subst [*] CO ₃ de l'apatite	Solubilité** (% de P ₂ O ₅)			
				Citrate d'ammonium neutre		acide citrique 2%	acide formique 2%
				1 ^{ère} extraction	2 ^{ème} extraction		
				(% du poids)			
Caroline du Nord (Etats- Unis)	Sédimentaire	29,8	6,4	7,1	6,6	15,8	25,7
Gafsa (Tunisie)	Sédimentaire	29,2	5,8	6,6	6,8	11,9	18,6
Floride centrale (Etats-Unis)	Sédimentaire	32,5	3,2	3,0	3,2	8,5	8,2
Tennessee (Etats-Unis)	Sédimentaire	30,0	1,6	2,5	2,7	8,7	6,9
Araxa (Brésil)	Igné	37,1	0	1,7	1,7	3,5	3,9

* Basé sur les modèles statistiques développés à l'IFDC.

** Tous les échantillons sont broyés à 200 mesh Tyler (75 µm) dans des conditions semblables.

I.5.2.3. Paramètres Influençant sur la décomposition des phosphates

La décomposition des phosphates dépend de plusieurs facteurs : température, concentration, granulométrie, vitesse d'agitation, etc. En effet, différentes études ont montré que la composition chimique du phosphate influe considérablement sur sa décomposition.

I.5.2.3.1. Influence de la température

En principe la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la température.

Dans le cas de l'attaque nitrique, l'accroissement de la température mène à l'augmentation de la pression partielle des vapeurs au dessus de la solution (Figure 11) :

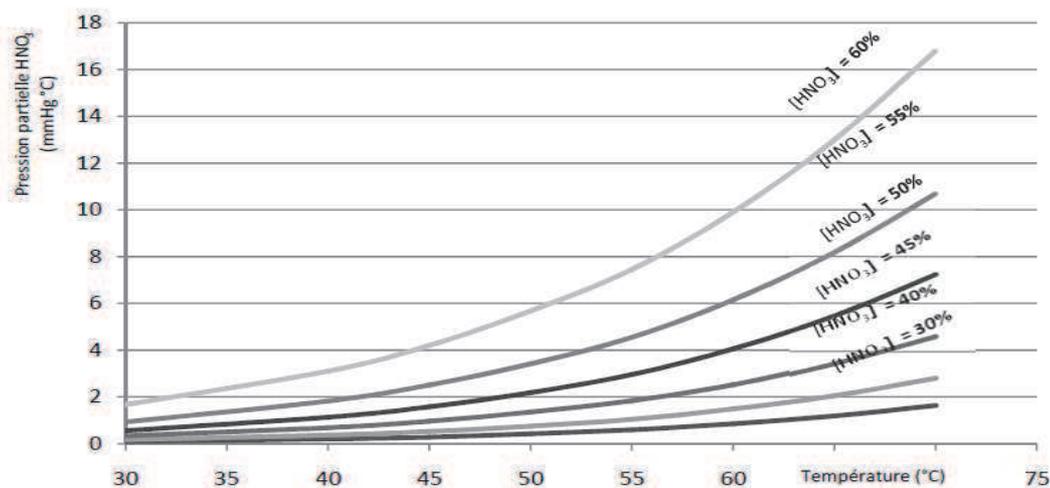


Fig.11 : la variation de la pression partielle HNO₃ (mm.Hg) en fonction de la température

La plupart des auteurs cités par Hussein ont préconisé la limitation de la température à 55 ou 60 °C, car au-delà de cette température, le taux de conversion diminue à cause des pertes de l'acide nitrique par évaporation. Pandey et Al ont examiné l'influence de la température sur le taux de décomposition du phosphate de Jordanie ($P_2O_5 = 32,79\%$, $CaO = 52,02\%$, insolubles et $SiO_2 = 2,98\%$) dans les limites 20-70 °C en utilisant de l'acide nitrique à 62,5 % massique et un rapport solide-liquide de 2 : 1.

D'après cette étude, le taux de décomposition augmente avec la température, mais au-delà de 60 °C, ce taux commence à diminuer. La meilleure décomposition (96,60%) est obtenue à la température 56 °C.

I.5.2.3.2. Influence de la concentration de l'acide

Plusieurs auteurs ont examiné l'effet de la concentration de l'acide sur la décomposition en utilisant de l'acide nitrique de 4 à 12 M et à une température de 25 à 55 °C. L'augmentation de la concentration de HNO₃ réduit le rapport liquide/solide et mène à l'augmentation de la viscosité puis à l'intensification de diffusion de HNO₃ vers les particules solides, ce qui réduit la vitesse de décomposition. En parallèle à ce phénomène, la force motrice du procédé s'élève et par conséquent, la vitesse de décomposition peut augmenter.

Dans le cas de l'attaque nitrique, l'effet de la concentration est donc un phénomène complexe qui est dû probablement à ce que le phosphate naturel contient beaucoup d'impuretés qui réagissent avec l'acide et défavorisent la conversion du P_2O_5 dans le phosphate en P_2O_5 soluble. Les auteurs ont examiné l'effet de la concentration de l'acide sur la décomposition du phosphate en utilisant des concentrations de HNO₃ allant de 4 à 12 M et à des températures de 25 à 55 °C. Cette étude a permis de conclure qu'une concentration inférieure à 4 M ne donne pas une bonne décomposition et l'utilisation d'un acide supérieur à 12 M provoque la précipitation du calcium et des nitrophosphates. Panday et al [11] ont travaillé avec un acide de concentration allant de 4 à 18 M sur différents phosphates. Ces auteurs ont trouvé qu'à la température constante de 56 °C, il y a une certaine concentration à laquelle la décomposition correspond au maximum.

Les différents phosphates qui ont été étudiés ont donné des taux de décomposition différents (tableau 6) :

Tab.6 : Variation du taux de décomposition en fonction de la composition du phosphate à 56°C

Phosphate	Jamarkarta (P ₂ O ₅ = 37,18 %, CaO = 52,16 %, insolubles et SiO ₂ = 3,87 %)	Naurau (P ₂ O ₅ = 36,08 %, CaO = 52,59 %, insolubles et SiO ₂ = 0,49 %)	Jordanie (P ₂ O ₅ = 32,79 %, CaO = 52,02 %, insolubles et SiO ₂ = 2,98 %)
Maximum du taux de décomposition du phosphate	0,69 %	0,68 %	0,66 %
Concentration HNO ₃	12 M	10 M	12 M

I.5.2.3.3. Influence de la granulométrie du phosphate sur la décomposition :

La granulométrie est une caractérisation fondamentale d'un produit pulvérulent. Elle est en rapport direct avec toutes les opérations unitaires de broyage, séparation, mélange et transferts. La granulométrie est aussi en relation avec les phénomènes d'échange et de réactivité, qu'ils soient physiques (migration d'eau, séchage, solubilisation), chimiques (oxydation) ou enzymatiques (digestion des aliments).

La granulométrie des phosphates influe considérablement sur sa décomposition par l'acide. Plus le phosphate est bien moulu, plus l'attaque est poussée car la surface spécifique augmente avec la dimension des particules de phosphates. Par contre, un phosphate très fin laisse décanter la cuve d'attaque et forme des précipités très stables notamment la fluosilicate de sodium Na₂SiF₆ qui se dépose et crée des problèmes d'entretien des équipements.

I.5.2.3.4. Influence du rapport solide/liquide

Le rapport solide-liquide, dans les proportions stœchiométriques, influe sur la viscosité de la suspension, sur la turbulence ainsi que sur la vitesse et le taux de décomposition. Le pourcentage de P₂O₅ récupéré augmente légèrement avec l'augmentation du rapport acide nitrique/phosphate. Lorsque le rapport acide/roche est augmenté de 20 :1 à 30 :1, en utilisant de l'acide à 6 M à une température de 45 °C, le pourcentage de P₂O₅ augmente de 84 à 91 %.

I.5.2.3.5. Influence de l'agitation sur la décomposition

La vitesse de la décomposition des phosphates dépend de la turbulence qui améliore le transfert de masse, ce transfert dépend du nombre de Reynolds. L'agitation améliore le contact entre le liquide et la phase solide et par conséquent augmente la vitesse de la réaction.

L'agitation dans n'importe quel système est mieux caractérisée par le nombre de Reynolds. En pratique, pour calculer ce nombre, on utilise la formule suivante :

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\mu}$$

Où :

ρ : densité de la suspension (en kg/m³),

n : nombre de tours par minutes,

d : diamètre de l'agitateur (m)

μ : viscosité dynamique de la suspension (Pa.s)

La densité de la suspension est calculée d'après la relation suivante :

$$\frac{1}{\rho_{\text{susp}}} = \frac{1}{\rho_{\text{sol}}} + \frac{1-x}{\rho_{\text{liq}}} \quad (11)$$

Dans cette relation, x représente la partie massique du solide dans la suspension, ρ_{sol} et ρ_{liq} sont respectivement le poids spécifique du phosphate et de l'acide nitrique. Pour calculer la viscosité de la suspension μ , on utilise la formule ci-dessous :

$$\mu = \mu_{\text{liq}} \frac{0.59}{(0.77-\phi)} \quad (12)$$

μ_{liq} étant la viscosité de l'acide nitrique et ϕ la partie volumique du solide dans la suspension. L'augmentation de la turbulence plus que $Re = 104$ ne change en rien le taux de décomposition.

1.5.2.3.6. Influence de la composition minéralogique sur la décomposition :

Les différentes études ont montré que la composition chimique du phosphate naturel influe sur la décomposition. Nous remarquons d'après la (figure 11) que le taux de conversion du phosphore soluble varie selon la nature du phosphate.

Cette variation démontre que la différence dans les teneurs des phosphates naturels en P_2O_5 , en CaO et en SiO_2 est un paramètre très important. La composition du phosphate influe également sur la qualité des produits finaux. Il faut noter que le fluor est l'un des composants qui ralentit la décomposition.

Tiskina a expérimenté dans les mêmes conditions plusieurs types de phosphates et a trouvé que la décomposition varie considérablement d'un phosphate à un autre. La présence de des carbonates $CaCO_3$ et $MgCO_3$ en grandes quantités diminue la vitesse et le taux de décomposition parce qu'ils réagissent les premiers avec l'acide nitrique en provoquant la

diminution de la concentration des ions hydrogène dans la phase liquide. Il est évident que plus le P_2O_5 augmente plus la décomposition devient meilleure.

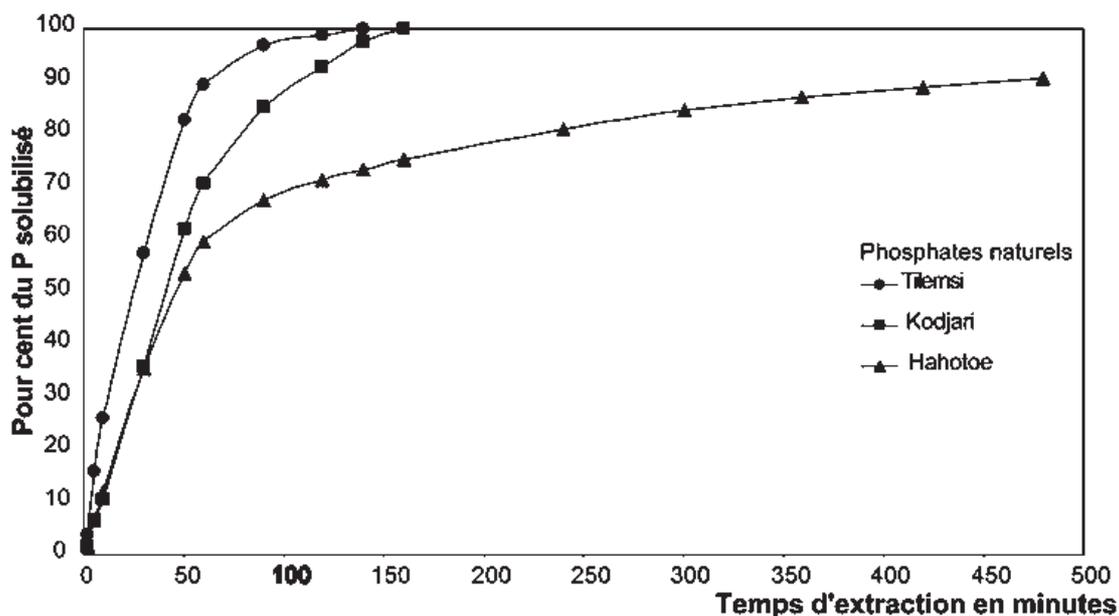


Fig.12 : Cinétique de dissolution en continu des PN dans l'acide

Pour étudier l'influence de la composition minéralogique des phosphates sur leur décomposition par les acides, certains chercheurs ont travaillé avec des apatites synthétiques.

C'est ainsi que Antar et Al, en attaquant une fluorapatite synthétique par des mélanges d'acide sulfurique et phosphorique, ont conclu que la décomposition se passe en deux étapes : la première est la dissolution de l'apatite et la seconde est la précipitation du gypse.

CHAPITRE II

Engrais et procédé de fabrication de Superphosphate Simple

II.1 Introduction

Malgré une augmentation continue de la production alimentaire et des progrès certains dans sa distribution et son utilisation, la situation mondiale de l'alimentation est préoccupante, l'expansion restant globalement inférieure à l'accroissement de la population. Pour nourrir la population mondiale en l'an 2020, il faudrait, si elle atteint alors comme on le prévoit 8 milliards d'habitants, que la production agricole soit accrue de 50 p. 100. La situation est même angoissante dans les pays en voie de développement, aux sols souvent ingrats, et qui sont en pleine explosion démographique.

La mise en valeur des terres inexploitées, qui nécessite souvent d'énormes investissements (drainage, irrigation), ne peut être envisagée qu'à long terme et ne devrait se faire qu'avec de grandes précautions si l'on veut que leur fertilité se maintienne et que l'environnement soit respecté. À court terme, l'un des moyens les plus efficaces d'augmenter fortement la production agricole réside certainement dans une utilisation rationnelle et généralisée des engrais minéraux. Le retour à des systèmes de culture où l'« engrais de ferme » (fumier, légumineuse...) est dominant n'est envisageable que pour des secteurs très restreints et des populations riches.

Parmi les éléments fertilisants que les plantes puisent dans le sol, trois sont déterminants : l'azote, le phosphore et le potassium. On les trouve à l'état naturel : nitrates, guano, phosphates d'os, apatites, phosphorites, différents sels de potassium, mais ils ne sont généralement pas directement utilisables comme engrais. C'est la raison pour laquelle l'industrie produit toute une gamme d'engrais dont la consommation s'accroît régulièrement chaque année.

Pour la campagne agricole 2006-2007, la demande mondiale était estimée, d'après la F.A.O., sur la base des statistiques de l'I.F.A. (International Fertilizer Industry Association), à 98 millions de tonnes d'azote (en N), 39 de phosphore (en P_2O_5) et 37 de potassium (en K_2O).

II.2 définition des engrais

Les engrais sont le plus souvent des mélanges d'éléments minéraux, destinées à apporter aux plantes des compléments d'élément nutritifs de façon à améliorer leurs croissance et augmenter le rendement et la qualité des cultures.

Généralement les engrais sont incorporés au sol, mais ils peuvent aussi être apportés par l'eau d'irrigation. Cette dernière technique est employée aussi bien pour les cultures en sol traditionnelles.

Une autre technique particulière, la culture hydroponique, permet de nourrir les plantes sans aucun substrat.

Les racines se développent dans la gouttière ou se circule une solution nutritive (eau + engrais). La composition et la concentration de la solution nutritive doivent être constamment réajustées.

Les engrais furent utilisés depuis l'antiquité, ou l'en ajoutait au sol, de façon empirique, les phosphates des os (calciné ou non), l'azote des déjections animales et humaines le potassium de cendres.

II.3 Les engrais phosphatés et les superphosphates :

La notion de « superphosphate » tient au fait que sous cette forme acide, ces phosphates peuvent être plus facilement libérés en milieu aqueux sous forme d'ions phosphates libres, et seront plus faciles à fixer par la plante et plus efficaces et plus rapides en tant qu'engrais, avant qu'ils soient lessivés et transportés dans les eaux de drainage, rivières et nappes phréatiques.

Les superphosphates constituent la principale catégorie d'engrais phosphatés, et celle qui est le plus rapidement assimilée par les plantes. Ils donnent des résultats supérieurs aux phosphates simples, notamment au début de la végétation à cause surtout de la diffusion plus parfaite dans la couche arable de l'acide phosphorique soluble, car l'important est de placer cet acide à la portée des racines.

Selon la teneur en phosphore quantifiée en P_2O_5 , pentoxyde de phosphore, on distingue le superphosphate simple SSP, le superphosphate enrichi ESP et le superphosphate triple TSP.

Ils sont utilisables sur tous types de cultures et tous types de sols. Ils s'emploient à raison de 200 à 500 kilos à l'hectare.

On les utilise aussi, à titre prophylactique, pour assainir les litières.

Les superphosphates simples SSP, ESP apportent aussi du soufre, utile à certaines cultures. Ils sont souvent employés comme fumure de fond. Compte tenu de leur faible teneur en phosphore ils sont souvent fabriqués ou employés près des lieux de disponibilité en minerai ou comme matières premières pour la fabrication d'engrais complexes NP, PK, NPK.

Cependant l'utilisation excessive de ces engrais dans l'agriculture intensive (notamment leur utilisation préventive, souvent à des dosages incorrects et/ou en combinaison avec les engrais azotés pour les cultures fourragères) peut entraîner une eutrophisation des rivières et estuaires, par le développement surabondant des algues, et une modification du pH des eaux marines, car les sulfates qu'ils contiennent également sont beaucoup plus difficile à fixer par les plantes terrestres (contrairement aux algues dont la dégradation produit des sulfures toxique [42]

Les engrais phosphatés proviennent de la transformation des roches phosphatées extraites de la terre par dissolution sulfurique. La réaction générale de fabrication des engrais phosphatés est la suivante :



II.3.1 Le superphosphate simple (SSP) : $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$

Le superphosphate simple (SSP) résulte de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide sulfurique, il titre entre 16 et 22% en P_2O_5 et 9 à 12% en S. Il constitue une bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 90% [43].

Le superphosphate simple est produit par le broyage et l'acidulation du phosphate brut (P_2O_5). Le broyage augmente la réactivité. L'acidulation avec l'acide sulfurique rend le phosphate soluble dans l'eau permettant ainsi à la plante d'absorber l'engrais. La très grande

solubilité dans l'eau du P_2O_5 dans le superphosphate simple augmente l'efficacité de l'engrais.

Grâce à l'utilisation d'acide sulfurique dans la fabrication du superphosphate simple, ce dernier a une teneur élevée en soufre, ce qui le rend idéal pour les sols pauvres en S. Il a également une teneur en oxyde de calcium (CaO) élevée.

Le superphosphate simple est utilisé pour des applications directes et dans la production d'engrais granulé composé. Il est disponible aussi bien en granulé qu'en poudre.

II.3.1.1 L'utilisation des SSP

II.3.1.1.a Utilisation agricole

Le SSP est une excellente source de trois éléments nutritifs des plantes. La composante P réagit dans le sol de manière similaire à d'autres engrais solubles.

La présence à la fois du phosphore (P) et le soufre (S) dans le SSP peut être un avantage agronomique où ces deux nutriments sont déficients. Dans les études agronomiques où SSP est démontré être supérieure à d'autres engrais phosphatés, il est généralement dû à la S et / ou Ca qu'il contient. Lorsqu'ils sont disponibles localement, SSP a trouvé une large utilisation pour la fertilisation des pâturages où P et S sont nécessaires. Comme une source de P seul, SSP coûte souvent plus que les autres engrais plus concentrés, donc il a perdu de sa popularité [44].

II.3.1.1.b Utilisations non agricoles

SSP est principalement utilisé comme une source d'éléments nutritifs des cultures. Cependant MCP et du gypse (les deux principaux ingrédients dans SSP) sont largement utilisés dans de nombreux produits. Par exemple MCP est généralement ajouté pour enrichir les aliments pour animaux. Il est également couramment utilisé comme agent levant de causer des produits de boulangerie à la hausse. Le gypse est largement utilisé dans l'industrie de la construction, ainsi que dans les denrées alimentaires et les produits pharmaceutiques. [44]

II.3.2. le superphosphate triple TSP : $Ca(H_2PO_4)_2$

Le superphosphate triple (TSP) résulte de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide phosphorique. Il présente une teneur élevée en phosphore avec 45% P_2O_5 . C'est une très bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 95%. Il se présente sous une forme granulée. Il est utilisé pour la constitution de mélanges d'engrais composés. Puisque c'est l'acide phosphorique qui est utilisé au lieu de l'acide sulfurique, la teneur en soufre est inférieure à 2%. [43]

II.3.2.1 l'utilisation de TSP

II.3.2.1.a Utilisation agricole

TSP présente plusieurs avantages agronomiques qui en ont fait une telle source de P populaire depuis de nombreuses années. Il a le plus haut P le contenu des engrais secs qui ne contiennent pas N. Plus de 90% du phosphore total dans TSP est soluble dans l'eau, de sorte qu'il devient rapidement disponible pour l'absorption de la plante. Comme l'humidité du sol dissout le granule, la solution du sol devient acide concentré.

TSP contient également 15% de calcium (Ca), en fournissant un élément nutritif supplémentaire.

Une utilisation importante de TSP est dans des situations où plusieurs engrais solides sont mélangés ensemble pour la diffusion sur la surface du sol ou pour l'application dans une bande concentrée sous la surface. Il est également souhaitable pour la fertilisation de légumineuses, comme la luzerne ou de haricots, où aucune fertilisation azotée supplémentaire n'est nécessaire pour compléter biologiquement l'azote (N). [44]

II.3.2.1.b Utilisations non agricoles

Phosphate monocalcique est un ingrédient important dans la poudre à pâte. Le phosphate monocalcique acide réagit avec un composant alcalin afin de produire du dioxyde de carbone, l'agent de levage pour de nombreux produits de boulangerie. Monocalcique phosphate est généralement ajouté à l'alimentation animale comme un supplément minéral important tant que phosphate et Ca. [44]

II.3.2.2 Les phosphate d'ammonium

Ils constituent une large gamme d'engrais phosphatés et ils produits par la réaction de l'acide phosphorique avec l'ammoniac. Certains phosphates d'ammonium contiennent d'autres produits tels que l'acide sulfurique ou l'urée. Selon la quantité d'ammoniac utilisée pour la neutralisation de H_3PO_4 , on peut produire soit du MAP ou du DAP :

II.3.2.2.a. Monoammonium phosphate (MAP): $(NH_4H_2PO_4)$

Il est le produit de la réaction d'une molécule d'ammoniac avec une molécule d'acide phosphorique. Plusieurs formulations existent avec 10% à 12% N et 50% à 55% P_2O_5 et la formule principale au Maroc est le 11-55-0. Quand l'acide sulfurique est inclus dans le processus de fabrication, on obtient de l'ammonium sulfo-phosphate (ASP) : 19-38- 0-S : le phosphore est sous forme de MAP et le soufre sous forme de sulfate d'ammoniaque. Le MAP et l'ASP sont d'excellentes sources de phosphore avec des teneurs élevées. Ils sont faciles à manipuler et à stocker. L'ASP fournit le soufre nécessaire à certaines cultures.

II.3.2.2.b. Diammonium Phosphate (DAP): $(NH_4)_2HPO_4$

Il est le produit de la réaction de 2 molécules d'ammoniac avec 1 molécule d'acide phosphorique et il est de formule 18-46-0. L'engrais MAP est une excellente source de phosphore, il a une teneur élevée et il est facile à manipuler et à stocker. Malgré que la réaction initiale du DAP dans le sol soit alcaline, à long terme il possède un effet acidifiant sur le sol. A dose élevée et placée en contact avec les semences, il peut causer des problèmes de germination des graines et de toxicité des plantules causées par l'ammoniac (NH_3) libéré. Ceci peut constituer un problème surtout dans les sols basiques. Pour des applications autres qu'au contact des semences, l'efficacité du DAP, du MAP et de l'ASP sont incomparable.

Le phosphate diammonique contient une forte concentration de phosphore. Il fonctionne bien dans un sol acide ou alcalin, et est facilement soluble dans l'eau.

II.3.2.3 Phosphate dicalcique

Le phosphate dicalcique est une poudre blanche, principalement utilisé comme un supplément diététique.

Il est principalement utilisé comme un supplément diététique. Par exemple, il peut être utilisé dans les céréales pour le petit déjeuner, les délices pour chiens, la farine enrichie, et dans des produits de nouilles. Il peut également être utilisé comme agent de compression dans certaines préparations pharmaceutiques et comme additif dans l'alimentation des volailles.

II.3.3 l'effet des engrais phosphatés

L'importance de la déficience en phosphore, l'estimation des besoins en P des principales cultures et l'évaluation de l'efficacité des différents types d'engrais ont fait l'objet de nombreuses recherches. [45]

1. Le sol

Tout comme l'azote, le sol seul ne peut plus à lui seul fournir le phosphore à la plante pour atteindre les rendements optimums. Ceci est essentiellement dû à la dégradation des sols. A cela s'ajoute la faible fertilité naturelle en phosphore des sols tropicaux et subtropicaux (Lal, 1990 ; Formoso, 1999).

Dans le sol, il est sous trois formes (Lamijardin, 2005) : la forme accessible (liée au complexe argilo-humique par le calcium et le magnésium), la forme combinée (immobilisée en partie par les hydroxydes d'aluminium et de fer), et la forme insoluble.

2. Les engrais solubles

Les engrais phosphatés solubles manufacturés tels que les superphosphates sont généralement recommandés pour corriger des insuffisances en phosphore.

En effet quand un engrais phosphaté hydrosoluble est appliqué au sol, il réagit rapidement avec les composantes du sol (FAO, 2004). Les produits résultants sont des composés phosphatés modérément solubles et du phosphore adsorbé sur les particules du sol (FAO, 1984). Une faible concentration en phosphore dans la solution du sol est habituellement adéquate pour la croissance normale des plantes. Par exemple, Fox et Kamprat (1970) et Barber (1995) ont suggéré qu'une concentration de 0,2 ppm de phosphore soit adéquate pour une croissance optimale. Cependant, pour que les plantes absorbent les quantités totales de P nécessaires afin de donner de bons rendements, la concentration en P de la solution du sol en contact avec les racines doit être maintenue pendant tout le cycle de croissance.

En outre l'intensification de la production agricole rend nécessaire l'apport de phosphore non seulement pour augmenter la production agricole, mais également pour améliorer le statut phosphaté du sol afin d'éviter une dégradation supplémentaire. Par conséquent, il est souhaitable d'explorer le domaine des intrants phosphatés alternatifs.

II.4 Fabrication des engrais phosphatés

La matière première de base des fertilisants minéraux phosphatés est le Phosphate naturel de calcium extrait de gisements dont les plus importants sont situés au Maroc, aux USA, en Russie, au Moyen-Orient...

Une seconde matière première est le **Soufre** utilisé pour la fabrication d'acide sulfurique qui permet de rendre le phosphate plus soluble.

L'un des procédés de fabrication des fertilisants minéraux phosphatés consiste à fabriquer d'abord l'**Acide sulfurique (H₂SO₄)** par combustion du soufre et absorption du trioxyde de soufre (SO₃) formé puis à mélanger l'acide et le phosphate naturel finement broyé pour obtenir le **Superphosphate simple** il dose de 18 à 25% de P₂O₅.

Un autre procédé consiste à fabriquer de l'**Acide phosphorique (H₃PO₄)** par attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique concentré, avec élimination du sulfate de calcium (phosphogypse) puis à faire réagir l'acide phosphorique sur le phosphate naturel pour obtenir le **Superphosphate triple (TSP)** il dose de 38 à 45% de P₂O₅.

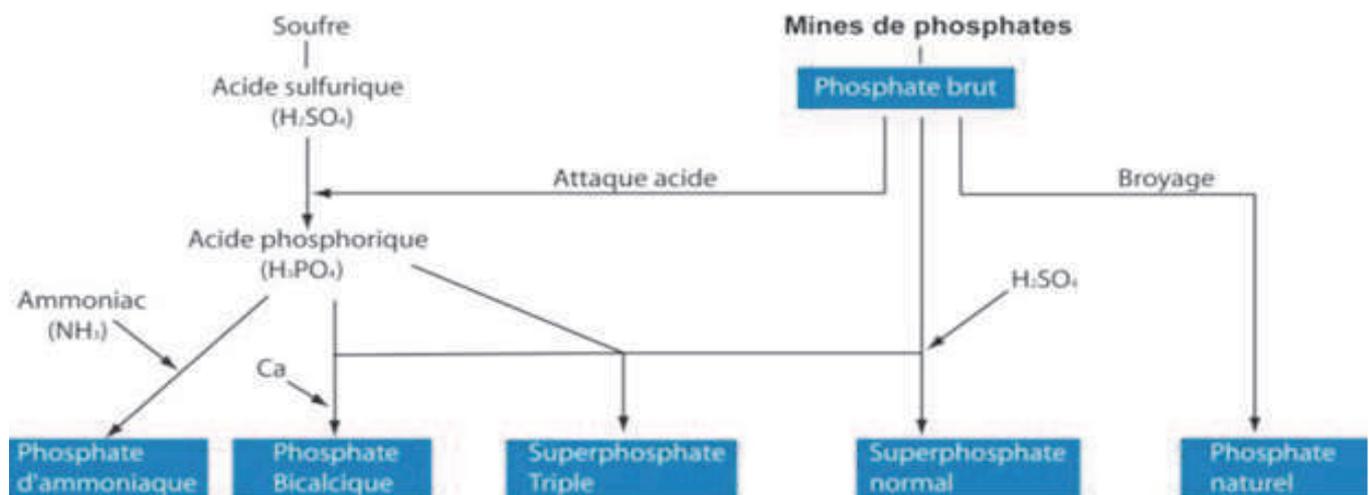
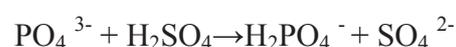


Fig.14 procédé général de fabrication du simple superphosphate

II.4.1 Procédé de fabrication du super phosphate simple

II.4.1.1 - L'attaque sulfurique sur les phosphates

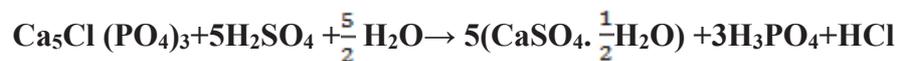
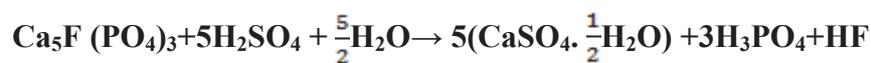
La réaction principale dans la production des super phosphates simples est la réaction entre le phosphate naturel insoluble et l'acide sulfurique pour former des phosphates solubles (phosphate mono calcique Ca(H₂PO₄)₂ et peut être phosphate di calcique CaHPO₄), l'équation de la réaction du cas est la suivante :



Les phosphates naturels de Djebel Onk, qui sont généralement des fluoroapatites, titrent entre 28 et 30 % P_2O_5 en poids, l'exception est rencontrée avec les apatites de BLAD ELHADBA qui sont des chloroapatites titrant 23 à 26 % en P_2O_5 .

La réaction entre le phosphate et l'acide sulfurique se déroule dans un réacteur agité La fabrication du simple superphosphate S.S.P par action de l'acide sulfurique sur le fluorapatite (ou chloroapatite) est un processus hétérogène à plusieurs phases qui se déroule surtout dans le domaine de la diffusion. Ce processus peut être divisé conventionnellement en deux stades [43].

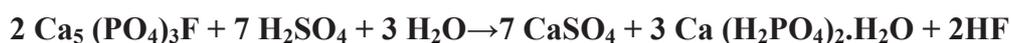
Dans le premier, on a une réaction rapide de décomposition d'échange qui se produit à la surface des particules du phosphate jusqu'à consommation totale de l'acide sulfurique ; la réaction est la suivante :



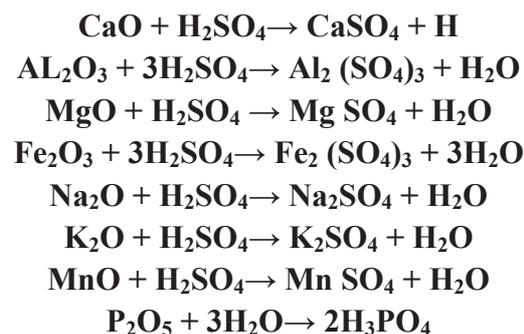
Au cours du deuxième stade, il ya diffusion de l'acide phosphorique formé a l'intérieure des particules non décomposées de l'apatite. L'acide phosphorique formé au cours de la réaction réagit avec le phosphate restant selon la réaction suivante :

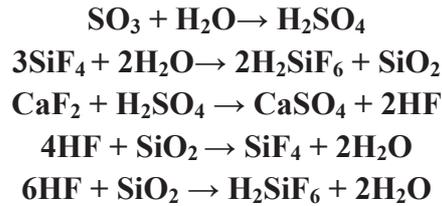


La combinaison entre les deux équations conduit a l'équation de la réaction globale :



Le phosphate naturel étant un composé complexe qui contient beaucoup d'impuretés, sa réaction avec H_2SO_4 , provoque des réactions secondaires. Les plus importantes sont les suivantes :





II.4.1.2- L'alimentation du réacteur :

Le phosphate naturel et l'acide sulfurique sont mis en réaction dans le réacteur (mélangeur horizontal), Les taux d'alimentation sont approximativement [43] :

- Phosphate naturel : 25 tonnes / heure
- Acide Sulfurique à 98 % - 14.5 tonnes / heure
- Eau - 6 tonnes / heures

II.4.1.3- La granulation

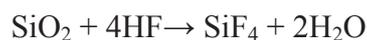
Le simple superphosphate (S.S.P) est commercialisé comme superphosphate fin ou en forme granulée, les diamètres des grains ne doivent pas dépasser 6 mm. A ce propos, le superphosphate est mouillé avec de l'eau dans le granulater ensuite il est sèche puis criblé [43].

II.4.1.5- Dépoussiérage et lavage des gaz

Les gaz formés lors des réactions, généralement : HF, SiF₄ et CO₂ chargés de poussières, sont aspirés par un ventilateur vers l'atmosphère, en passant par deux tours de lavage. Le lavage se fait par arrosage pour dissoudre les composés fluorés, puis par scrubber (ce dernier rempli par les pélots de garnissages) pour retenir les particules solides.

Ces opérations sont faites pour empêcher le dégagement de HF dans l'atmosphère. Le fluorure d'hydrogène est un liquide incolore, fumant à l'air, dont les vapeurs sont très irritantes et très toxiques. Il bout à 19,7 C° et se condense facilement en un solide cristallin, incolore. Il est très soluble dans l'eau, sa solution concentrée qui fume à l'air renferme environ 70% d'acide. La solution est généralement très corrosive ; appliquée sur la peau, elle produit des brûlures profondes.

Le fluorure d'hydrogène est peu réactionnel ; il se caractérise par son affinité pour le silicium et par conséquent pour tous les produits qui en dérivent (quartz, verre, argile, roches, etc.). L'attaque de la silice, par exemple ; se fait en libérant du fluorure de silicium :



PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE III
Fabrication des
Superphosphates simples

III.1 Le gisement étudié

Ce travail est consacré à l'étude de la réaction de formation du simple superphosphate (SSP) obtenu à partir de phosphate de Djebel Onk dans le but d'optimiser les conditions conduisant à un SSP riche en P_2O_5 . Pour cela, nous avons opéré sur le phosphate issu du gisement de Kef Essenoun.

La composition chimique de ce phosphate est déjà déterminée dans le laboratoire de contrôle et d'analyses du complexe phosphaté de Djebel Onk. Les résultats de ces analyses obtenues à l'aide de l'autoanalyseur dit "TECHNICON AUTO ANALYZER" elle est présentée dans les tableaux suivant :

Tab7. Composition chimique du phosphate de Kef Senoun [43]

Eléments	Symbole	% mass.
Anhydride phosphorique	P_2O_5	29,80 – 30,00
Anhydride carbonique	CO_2	6,40 – 6,80
Chaux	CaO	49,50 – 50,00
Oxyde de magnésium	MgO	0,85 – 0,95
Soude	Na_2O	1,10 – 1,20
Potasse	K_2O	0,09 – 0,10
Oxyde de fer	Fe_2O_3	0,33 – 0,38
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	0,38 – 0,42
Anhydride sulfurique	SO_3	2,30 – 3,00
Silice	SiO_2	2,50 – 3,00
Fluor	F	3,55 – 3,90
Chlor	Cl (ppm)	250 - 300
Matières organiques	/	3,00 – 3,80

III. 2. Description de l'expérience

Une quantité de 30g de phosphate est attaquée en quantités stœchiométriques par une solution d'acide sulfurique en présence d'eau. Les paramètres de fonctionnement tels que la température de la réaction, la durée et la vitesse de l'agitation, la granulométrie des particules, la concentration de l'acide sulfurique sont préalablement fixés. Le phosphate est introduit dans un réacteur thermostaté muni d'un agitateur. L'acide sulfurique préalablement préparé est rajouté, avec de l'eau distillée, au phosphate en quantités stœchiométriques. L'agitation est assurée par un agitateur mécanique à une vitesse de 200tr/min, la vitesse d'agitation est fixe pour des durées allant de 10 à 30 minutes.

La bouillie formée (SSP) est laissée au repos pendant quelques jours et on prélève, à intervalles de temps déterminés, des prises d'essai de 2.5g pour déterminer la quantité du P_2O_5 en utilisant le spectrophotomètre UV/Visible.

III.2.1. Préparation des réactifs

- Calcul de la quantité de réactif pour la fabrication des SSP

Nous avons utilisé l'acide sulfurique à une pureté de 95% pour attaquer le minerai de phosphate de Djebel Onk.

Le processus de fabrication des superphosphates a fait l'objet de plusieurs études afin d'optimiser le procédé idéale d'obtention de ces produits. Notre recherche, nous a permis de

constater divers types d'études ont été réalisées pour la fabrication des SSP. Ces études ont été menées en général par les mêmes réactifs et paramètres :

Pour la fabrication de SSP à partir d'un minerai de phosphate à 34%, il est nécessaire d'utiliser les quantités suivantes :

- 626 Kg de phosphate à 34%.
- 390Kg d'acide sulfurique à 92%
- 90Kg d'eau.

Dans notre cas

552Kg de phosphate 30% nécessite 90 Kg d'eau et 402.7Kg d'acide sulfurique à 95%

Alors :

30g de phosphate nécessite 4.89g d'eau l'équivalent de 4.82ml et 21.54g d'acide sulfurique de masse volumique 1.84 g/cm^3 l'équivalent de 11.89 ml.

- **Fabrication du Réactif Vanado-Molybdates :**

Le RVM (Réactif Vanado-Molybdates) va servir pour la complexation des phosphates présents dans les échantillons de l'expérience en donnant une couleur jaune de laquelle on pourra déterminer la concentration des phosphates en mesurant l'absorbance des échantillons par spectrophotométrie.

Pour la fabrication on a besoin de mélanger dans l'ordre et en proportion égales les trois solutions A, B et C. ces solutions sont préparées de la manière suivante :

Solution A : Préparer 2000 ml d'une solution contenant un volume de HNO_3 ($d = 1,38$) et deux volumes d'eau distillée.

Solution B : - Dissoudre 5g de méta-vanadate d'ammonium NH_4VO_3 dans 500ml de l'eau distillée bouillante. - Ajouter 40 ml de HNO_3 ($d = 1,38$) et compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée et laisser refroidir.

Solution C : Dissoudre 100g de molybdate d'ammonium $\text{Mo}_7\text{O}_{24} (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ dans 1500 ml d'eau bouillante et compléter à 2000 ml par l'eau distillée.



Fig. 15 Préparation des solutions A, B et C par Agitation Magnétique et chauffage à ébullition sur plaques chauffantes électriques

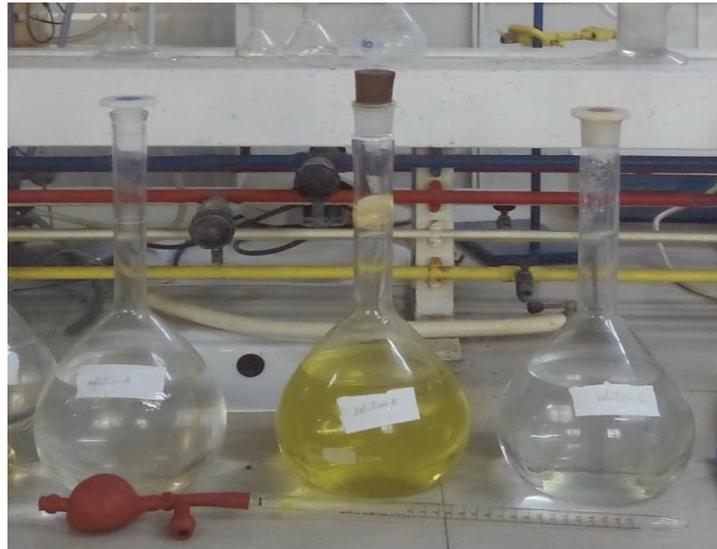


Fig. 16 Solutions A, B et C diluées dans des fioles jaugées de 2000ml et prêtes à l'emploi

III.2.2. Préparation du minerai utilisé

L'étude est faite sur le minerai soumis à deux préparations mécaniques différentes.

Le phosphate utilisé pour la fabrication de SSP est le tout venant du gisement de Kef Essenoun et il passe par les étapes de préparation suivante :

III.2.2.1. Préparation du minerai non broyé

- **Tamisage** : Le minerai déjà concassé est tamisé à une granulométrie inférieure à 250 microns pour obtenir un produit non broyé.



Fig. 17 : tout venant tamisé à une granulométrie inférieure à 250 microns

- **Échantillonnage** : le minerai non broyé obtenu après tamisage est introduit dans un échantillonneur rotatif pour une répartition homogène des échantillons.



Fig. 18 : Échantillonneur rotatif pour répartition homogène des échantillons

- **Pesée** : Les échantillons sont ensuite pesés sur une balance électronique semi-analytique sensible et à précision à des échantillons équivalents de 30g et sont mis dans des sacs de préservation.



Fig. 19 : Balance électronique de laboratoire à précision 0,001mg

III.2.2.2. Préparation du minerai broyé

- **Broyage :** Cette fois ci le minerai tamisé est introduit dans un broyeur mécanique à boulets et laissé au travail pour des durées maximales de 30 minutes pour obtenir un produit finement broyé dont la granulométrie est comprise entre 80 et 65 Microns.
Pour effectuer le broyage, il faut utiliser une masse de boulets trois fois la masse du produit.



Fig.20 : Préparation du produit pour un broyage fin de 30 minutes



Fig.21 : Produit Tout venant Après 30 minutes de broyage

- **Échantillonnage :** le minerai broyé obtenu est introduit dans un échantillonneur rotatif pour une répartition homogène des échantillons.
- **Pesée :** Les échantillons sont ensuite pesés sur une balance électronique sensible et avec une précision de 0.001mg. Ces échantillons de 30g sont mis dans des sacs de préservation.

III.2.3. Fabrication des SSP

Les échantillons de produits non broyés et finement broyés sont mis dans des béchers en téflon résistants aux attaques acides et aux températures ambiantes, on ajoute 4.82 ml d'eau distillée à l'aide d'une burette graduée, et on y ajoute 11.89 ml d'acide sulfurique dont la pureté est de 95% à 97%.



Fig.22 : Attaque du minerai phosphaté par l'acide sulfurique

L'échantillon est introduit dans un bain marie fixé à une température déterminée et muni d'un agitateur mécanique dont la vitesse est fixée à 200tr/min.

Remarque : L'attaque du minerai phosphaté par l'acide sulfurique engendre des dégagements de gaz toxique, il est important de faire les expériences dans une hotte sécurisée munie d'un dispositif d'extraction des vapeurs toxiques.

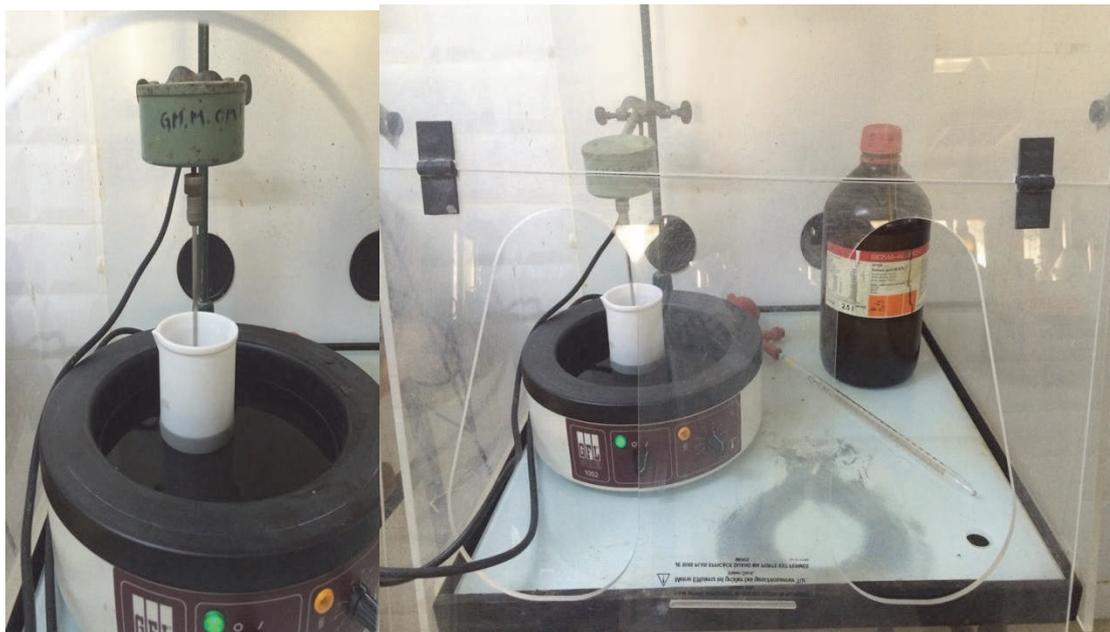


Fig.23 : Etapes de mises en agitation des produits dans une hotte pour évacuation des vapeurs toxiques

III.2.4. Mise en repos des échantillons

Après que l'agitation soit terminée, les SSP obtenus sont recouvert de papier aluminium pour une isolation thermique et pour éviter la contamination des produits avec l'air et sont laissés au repos pour des périodes différentes allant de 2 à 15 jours.

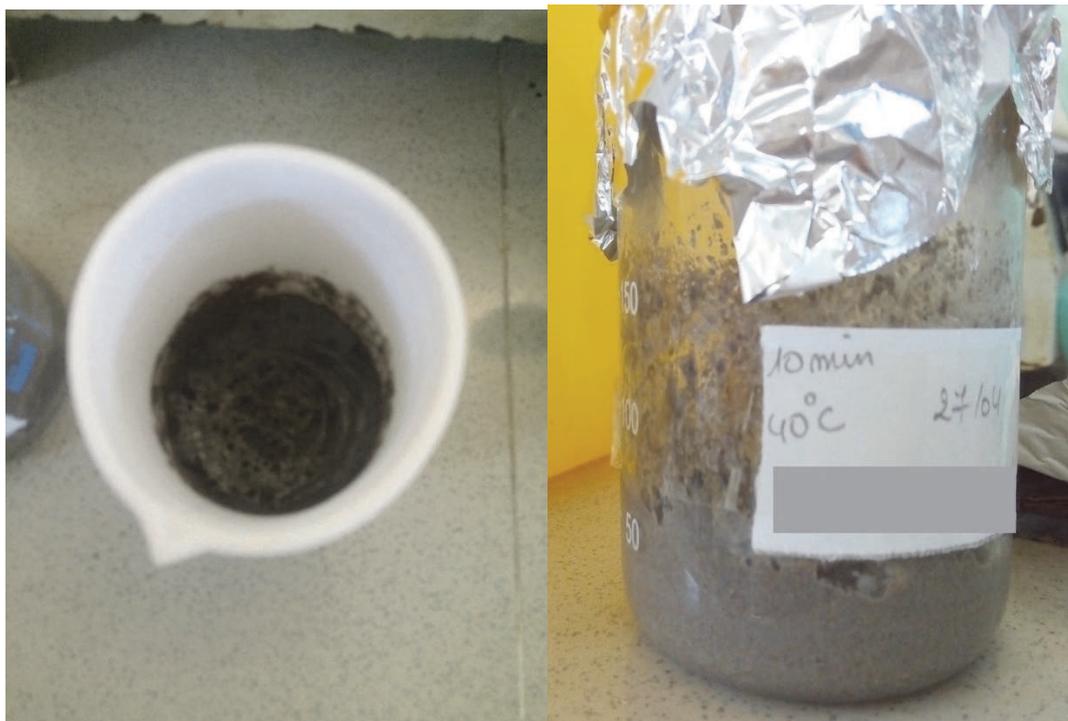


Fig.24 : Mise au repos des engrais phosphatés après isolation au papier aluminium

III.3. Analyse des SSP obtenus

III.3.1 Méthode de dosage de P_2O_5

Le dosage a été réalisé par spectrophotométrie. Le principe du dosage du P_2O_5 est basé sur la complexation des ions phosphates, des ions vanadates et des ions molybdates afin d'obtenir un complexe phospho-vanodomolybdique d'une couleur jaune. Le taux de P_2O_5 est mesuré par spectrophotométrie.

MODE OPÉRATOIRE :

- Fabrication de la solution mère

On a pesé 0.381g de dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 que l'on a dissous dans une fiole jaugée de 1,0 L et on a complété au trait de jauge à l'eau distillée. Soit M la solution obtenue de concentration massique $0.381g.L^{-1}$ et de concentration molaire $0.0028mol.L^{-1}$. La concentration molaire en phosphore de cette solution est de $6,38. 10^{-4} mol.L^{-1}$.

- Préparation des solutions filles

Pour préparer une échelle de teinte on prépare 6 tubes à essai numérotés de 0 à 5 et un tube noté X qui contient l'échantillon à analyser, les tubes sont remplis de la façon suivante :

Tab.8 : Préparation des solutions filles

Tube	0	1	2	3	4	5	X
V_{eau} (ml)	7.5	7	6.5	5.5	5	4.5	6.5
V_M (ml)	0	0.5	1	2	2.5	3	0
$C_i 10^{-4}$ (mol.L ⁻¹)	0	0.43	0.85	1.7	2.13	2.55	
V_R (ml)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

C_i : la concentration molaire en phosphore des solutions étalons (solutions filles)

Le tube 0 présente la solution 0 par rapport aux solutions étalons.

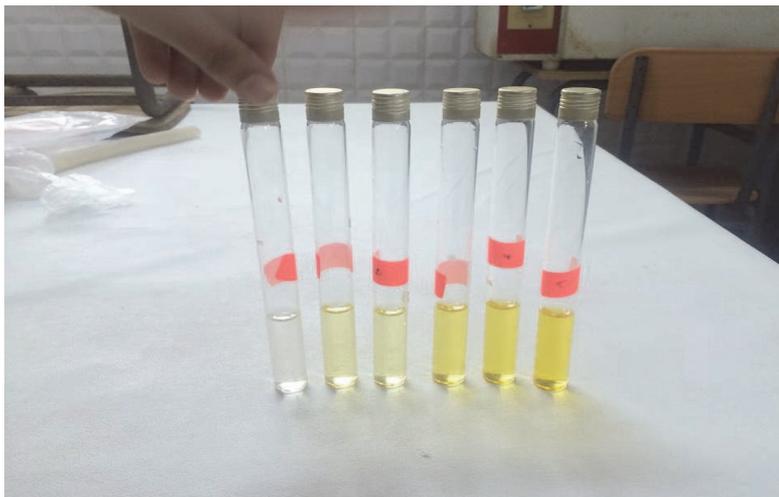


Fig.25 : Préparation des solutions filles pour tracer la courbe d'étalonnage

III.3.2. Le Spectrophotomètre Utilisé

- Présentation de l'appareil

Le spectrophotomètre JENWAY 6705 UV/Visible est doté d'un affichage sur écran couleur tactile et clair pour faciliter le choix des menus et obtenir des résultats plus clairs. La chambre d'échantillons peut recevoir un certain nombre d'accessoires pour des configurations et reconfigurations d'analyses possibles (porte cuves 8 positions, pompe péristaltique, effet Peltier automatique, porte échantillons 10 positions, porte cuve long trajet optique, porte tube échantillons).

De 190 à 1100 nm (lampe xénon) et bande passante 4 nm.



Fig. 26 : Spectrophotomètre JENWAY 6705 UV/Visible

- Principe de fonctionnement

Le **spectrophotomètre** est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Bèer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.

- D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A_λ est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire et de la longueur de solution à traverser L .

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot C$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution.

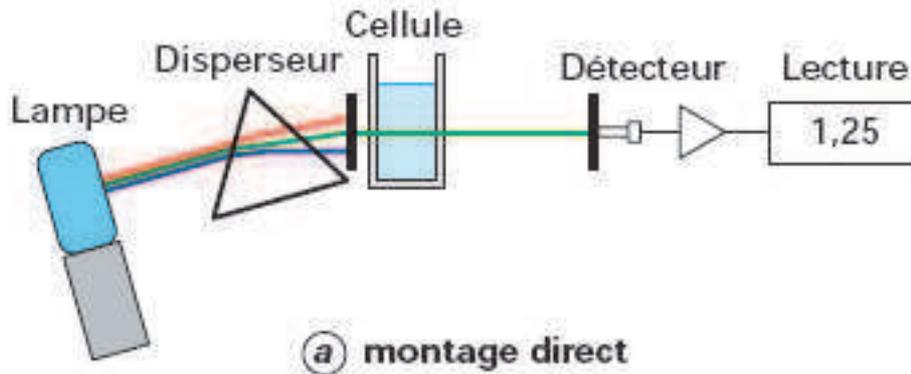


Fig.27 : principe de fonctionnement du spectrophotomètre

- On remarque que que A_λ et ε_λ sont fonction de la longueur d'onde de travail, elle est choisie en fonction des spectres d'absorbance.

- Composés du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre UV-visible comprend :

- Une source ou des sources de lumière : lumière blanche pour la mesure dans le spectre visible (lumière polychromatique) et/ou lumière UV.
- La lampe UV est généralement de type deutérium (domaine de 195 à 380 nm, durée de vie de la lampe de 1 000 h, par exemple).
- La lampe visible est généralement de type halogène (domaine de 320 à 1 000 nm, durée de vie de 500 h, par exemple).
- Il existe également des spectrophotomètres à lampe xénon ; (domaine de 190 à 1 100 nm)
- un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser ;
- Une fente de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante ;
- Un porte-cuvette pouvant permettre le maintien à température souhaitée de la solution à analyser, cette température est maintenue par un circuit d'eau ou un effet. Ce maintien à température fixée est très utile dans les mesures de cinétique enzymatique, en effet, la vitesse de réaction dépend de la température ;

- But de son utilisation

L'analyse de l'absorption des solutions à une longueur d'onde donnée permet le dosage de ces solutions selon la loi de Beer-Lambert (la concentration est proportionnelle au logarithme de l'absorption lumineuse). Il y a donc relation directe entre la quantité de lumière absorbée et la concentration en composé chimique de la solution. Le suivi dans le temps de l'absorption est une méthode de caractérisation de la vitesse de réactions chimiques (cinétique).

- Les cuvettes de mesures

Les cuves utilisées pour la mesure des absorbances des solutions sont de forme parallélépipédique de section carrée de 10mm et de hauteur de 5cm, principalement en Quartz avec deux cotés opaques et les autres transparents pour permettre le passage de la lumière.

Il existe différentes cuvettes, généralement en plastique (spectre visible, UV proche) ou en quartz (UV, mais cuvettes très chères)

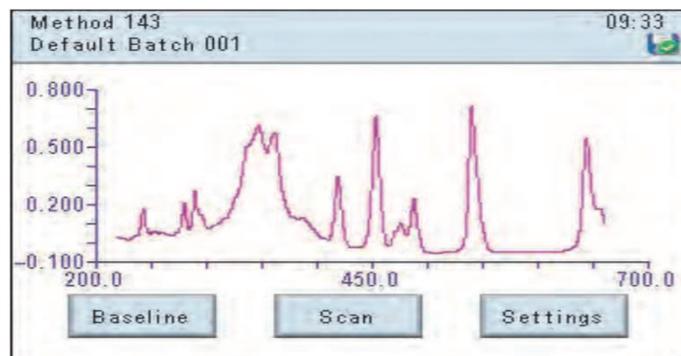


Fig.28 : cuvette de mesure

III.3.3. Traçage de la courbe d'étalonnage

Réglage de la longueur d'onde

- L'absorbance est fonction de la concentration C de la solution et de la longueur de solution à traverser, et ces dernières sont fonction de la longueur d'onde de travail, elle est choisie en fonction des spectres d'absorbance.
- On introduit la cuve en quartz remplie de solution mère.
- On commence l'analyse de l'échantillon pour obtenir un domaine de longueur d'onde pour mesurer les solutions filles.



- La longueur d'onde d'absorbance maximale est ici $\lambda_{\max}=470$ nm donc Il sera donc préférable de travailler à cette longueur d'onde.
- Après avoir déterminé la longueur d'onde on calibre l'appareil au zéro qui va être la référence de mesure des solutions filles.
- On mesure les absorbances des 5 tubes contenant les solutions filles et on trace la courbe d'étalonnage.

Tab.9 : Tableau d'étalonnage

Tableau d'étalonnage						
Tubes	0	1	2	3	4	5
absorbance	0	0.081	0.142	0.308	0.377	0.459
$C_i \cdot 10^{-4}(\text{mol.L}^{-1})$	0	0.43	0.85	1.7	2.13	2.55

La courbe d'étalonnage c'est la courbe qui présente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en phosphore.

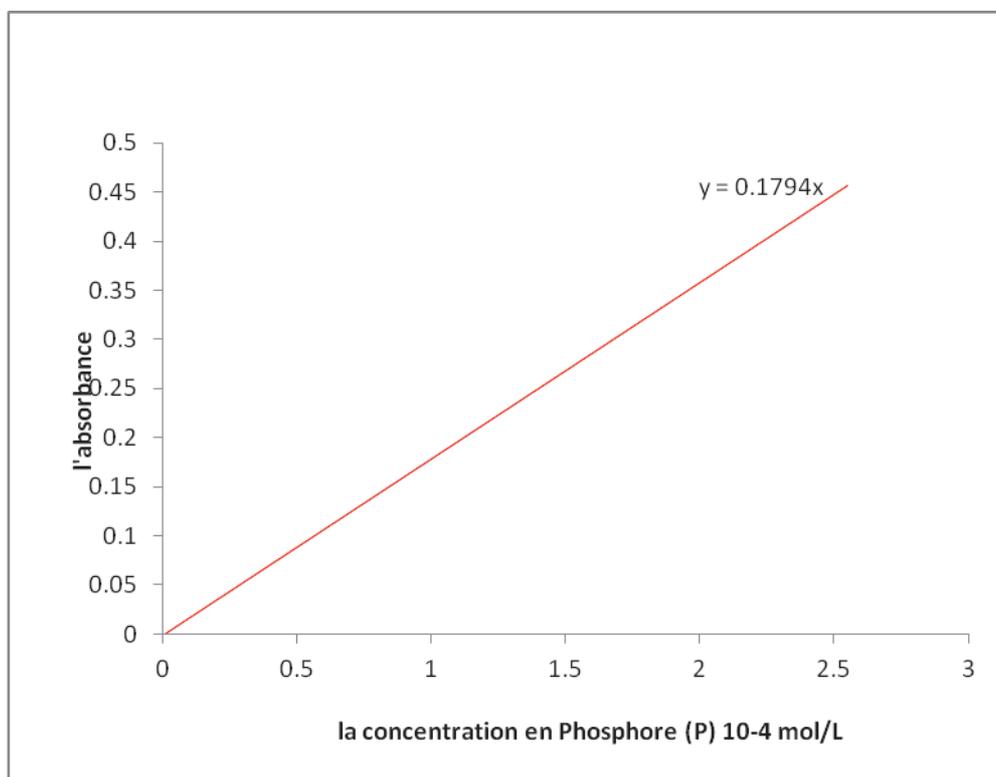


Fig.29 : la courbe d'étalonnage

III.3.4. Fabrication de la solution S de l'échantillon à analyser

- On pèse avec précision sur une balance électronique une masse d'engrais $m = 2,5$ g.



Fig.30 : Balance électronique sensible à précision 0.001mg

- On transvase sans perte dans une fiole jaugée de volume $V_p = 1000$ ml.
- On complète au trait de jauge à l'eau distillée.
- Diluer 10 fois la solution obtenue afin d'obtenir 100 ml de solution S de concentration massique en engrais 0.25g.L^{-1} et mettre sur un agitateur magnétique pour bien homogénéiser



Fig. 31 : Agitation magnétique de la solution S

- On prélève 1 ml à l'aide d'une pipette graduée de la solution S et on le met dans un tube à essai.
- On dose l'échantillon avec 6.5 ml d'eau distillée à l'aide d'une burette graduée.

- Et enfin on ajoute 2.5ml de RVM (Réactif Vanado-Molybdates) et on agite à la main.

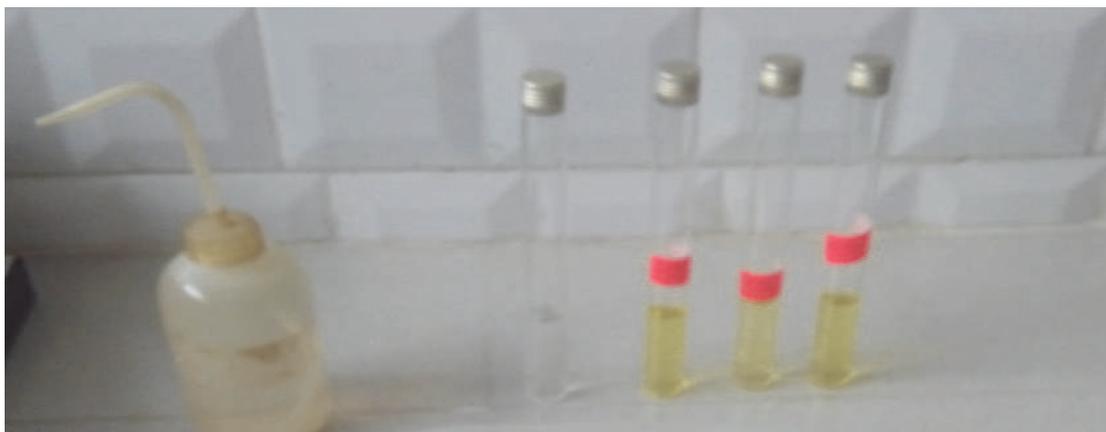


Fig.32 : Echantillons dosés au RVM et prêts à passer au spectrophotomètre

Utilisation Du Photo-Spectromètre UV/Visible

Toujours à une longueur d'onde fixée à 470 nm on effectue les étapes suivantes :

- On commence par calibrer l'appareil au zéro avec une solution neutre contenant uniquement 7.5ml d'eau distillée et 2.5ml d'RVM qui est appelé solution 0.
- On remplit les cuves en quartz avec la solution S et on effectue l'analyse de l'échantillon.
- Et enfin on lit le résultat de l'absorbance obtenu sur l'écran de l'appareil.



Fig.33 : Calibrage de l'appareil au zéro



Fig.34 : Analyse de l'échantillon S

Détermination de la concentration en P_2O_5

On mesure l'absorbance de notre échantillon et par projection sur la courbe d'étalonnage on détermine la concentration molaire C_M en phosphore dans le SSP obtenu.

A partir de la concentration molaire C_M en phosphore on détermine le pourcentage massique en P_2O_5 (voir Annexe).

III.4.Résultats de l'analyse spectrophotométrique

A- Résultats obtenus à partir du phosphate non broyé

1- SSP obtenu après 10 minutes d'agitation

Tab.10 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 10 mn, T = 40 °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.189	0.19	0.196	0.2	0.206
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.050	1.056	1.089	1.111	1.144
P ₂ O ₅ soluble (%)	22.365	22.483	23.193	23.667	24.377

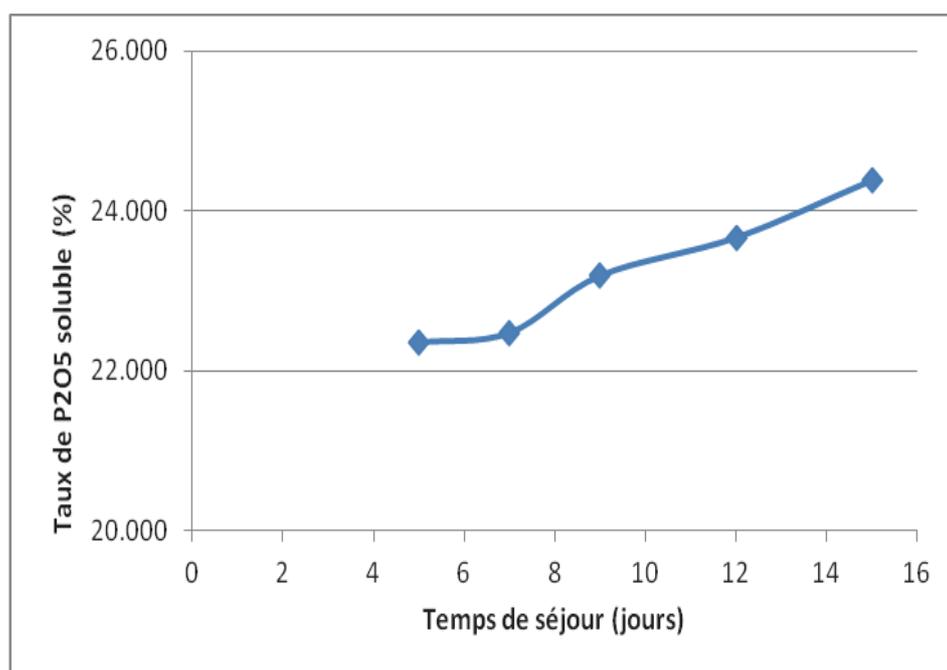


Fig.35 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **non broyé** et agité pendant 10 minutes à une température de 40 °C on obtient des taux de P₂O₅ **croissants** en fonction du temps de mûrissement de l'engrais et pour lesquels le taux maximal atteint après 15 jours de repos est de **24.377 %**.

Tab.11 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 10 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.154	0.15	0.155	0.152	0.17
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	0.856	0.833	0.861	0.844	0.944
P ₂ O ₅ soluble (%)	18.223	17.750	18.342	17.987	20.117

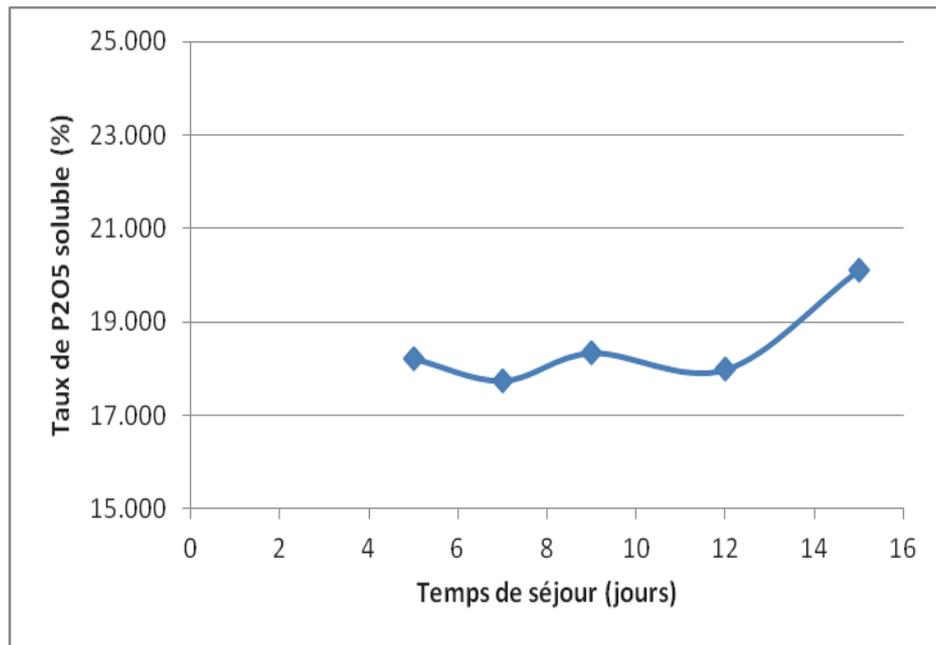


Fig.36 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minéral de phosphate **non broyé** et agité pendant 10 minutes à une température de 50 °C, on obtient des taux de P₂O₅ variable en fonction du temps de mûrissement de l'engrais et pour lesquels le taux maximal atteint après 15 jours de repos est de l'ordre de 20.117 %.

Tab.12 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 10 mn, T = 60 °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.165	0.16	0.163	0.167	0.18
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	0.917	0.889	0.906	0.928	1.000
P ₂ O ₅ (%)	19.525	18.933	19.288	19.762	21.300

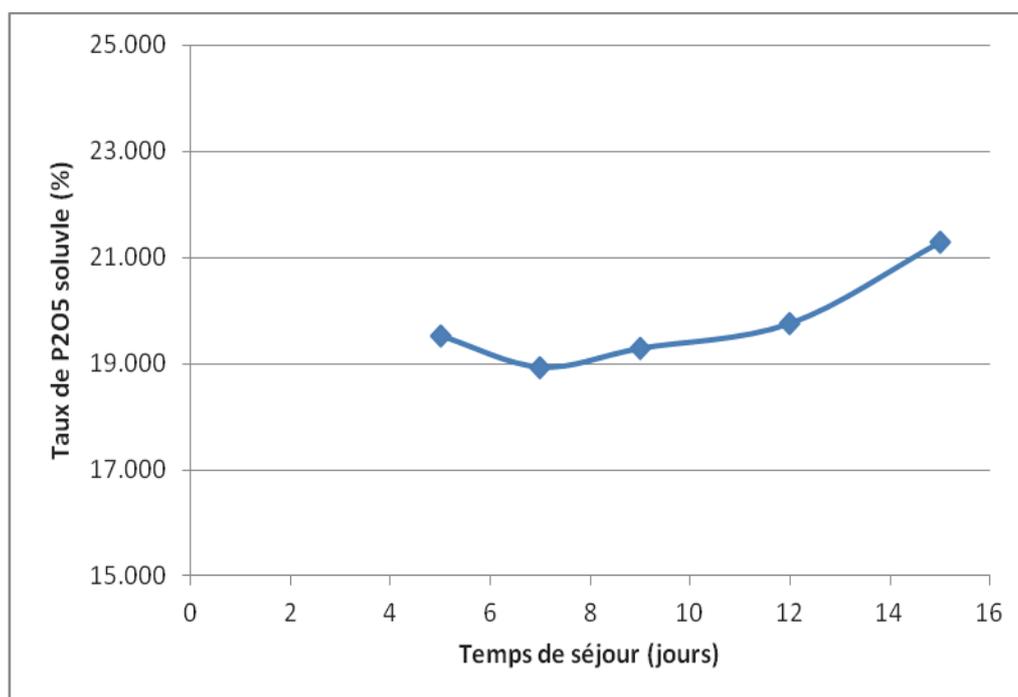


Fig.37 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 10 min).

Interprétation du résultat

- En ce qui concerne le minerai de phosphate **non broyé** et qui a subi une agitation pendant 10 minutes à une température de 60 °C, on obtient un taux de P₂O₅ **qui décroît** en fonction du temps de mûrissement de l'engrais pendant les 7 premiers jours et qui accroit pendant la fin du séjour jusqu'à atteindre le taux maximal après 15 jours de repos, la teneur de P₂O₅ est de **21.30 %**.

2- SSP obtenu après 20 minutes d'agitation

Tab.13 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 20 mn, T = 40 °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.142	0.141	0.149	0.144	0.158
C . 10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	0.789	0.783	0.828	0.800	0.878
P ₂ O ₅ (%)	16.803	16.685	17.632	17.040	18.697

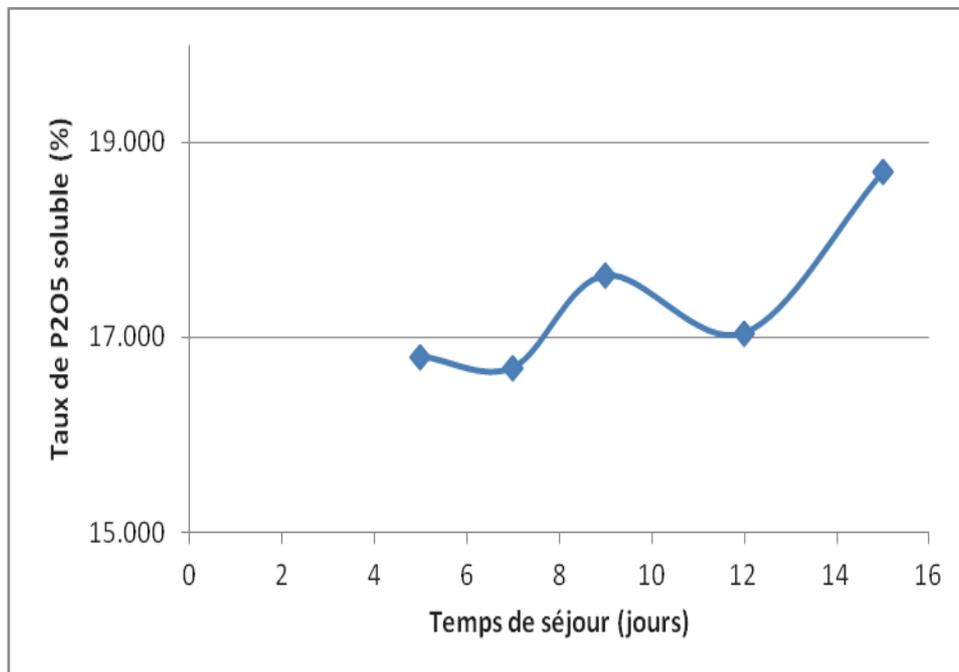


Fig.38 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 20 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **non broyé** agité pendant 20 minutes à une température de 40 °C on obtient des taux de P₂O₅ **variables** en fonction du temps de mûrissement de l'engrais. Le taux maximal de P₂O₅ est de **18.697 %**.

Tab.14 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 20 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.145	0.141	0.137	0.16	0.177
C . 10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	0.806	0.783	0.761	0.889	0.983
P ₂ O ₅ (%)	17.158	16.685	16.212	18.933	20.945

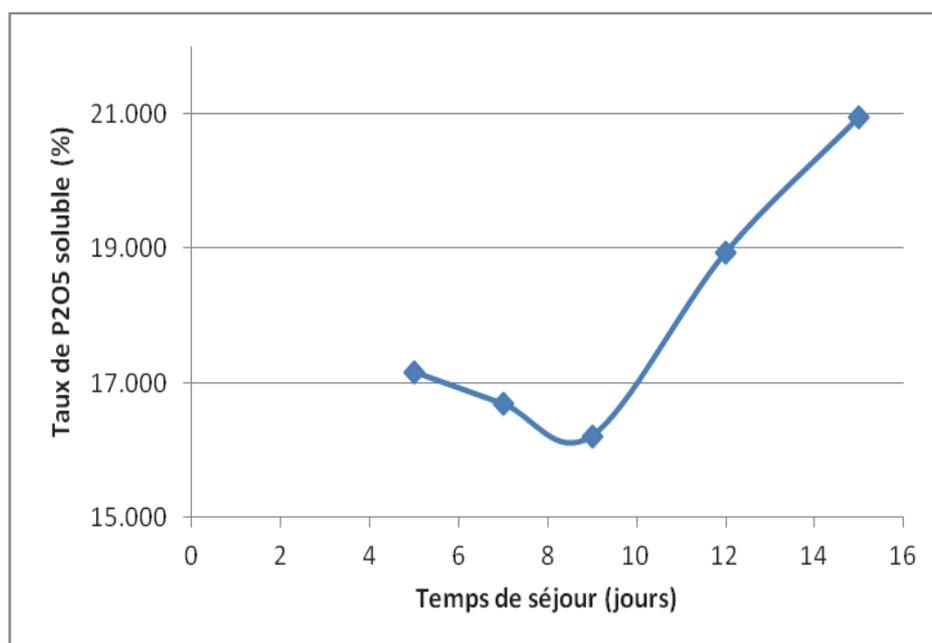


Fig.39 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 20 min).

Interprétation du résultat

- Nous remarquons que pour les phosphates **non broyé et qui sont attaqués par l'acide sulfurique** à une température de 50°C pendant un temps d'agitation de 20 minutes, on obtient un taux de P₂O₅ qui **décroit** en fonction du temps de murissement de l'engrais pendant les 9 premiers jours puis il **accroît** durant la fin du séjour jusqu'à atteindre un taux maximal de 20.945% après 15 jours de repos.

Tab.15 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 20 mn, T = 60 °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.146	0.154	0.179	0.165	0.198
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	0.811	0.856	0.994	0.917	1.100
P ₂ O ₅ (%)	17.277	18.223	21.182	19.525	23.430

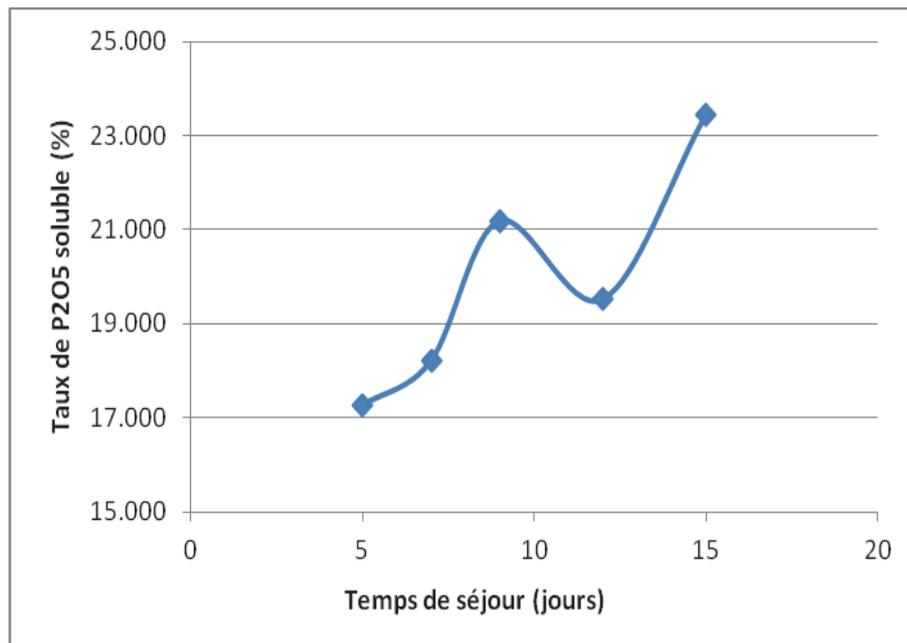


Fig.40 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 20 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minéral de phosphate **non broyé** et agité pendant 20 minutes à une température de 60 °C, on a obtenu des taux de P₂O₅ **brutalement variables** en fonction du temps de mûrissement de l'engrais. Le taux maximal de P₂O₅ est de **23.430 %** après 15 jours de repos.

3- SSP obtenu après 30 minutes d'agitation

Tab.16 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 30 mn, T = 40 °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.18	0.19	0.187	0.18	0.192
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.000	1.056	1.039	1.000	1.067
P ₂ O ₅ (%)	21.300	22.483	22.128	21.300	22.720

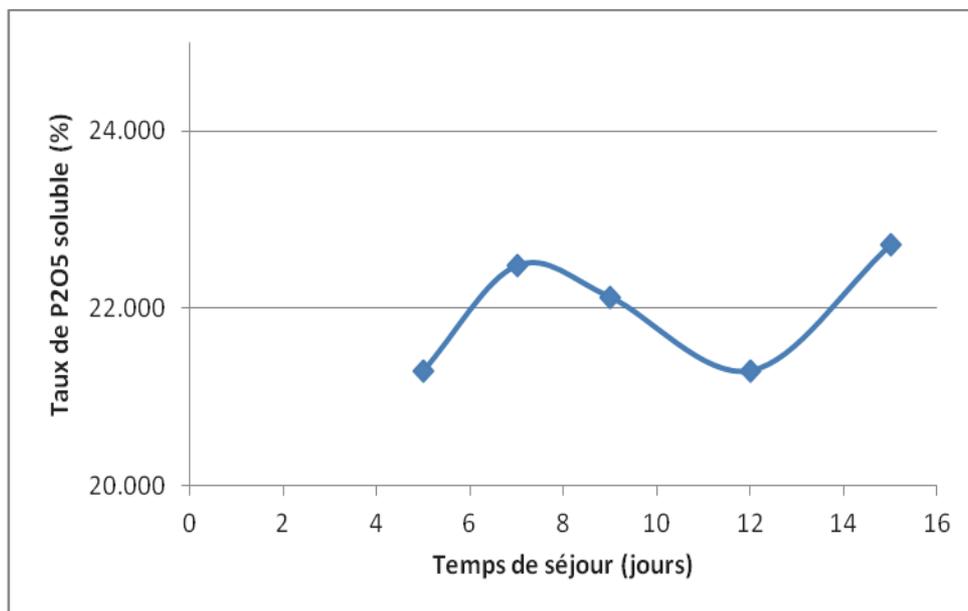


Fig.41 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **non broyé** et agité pendant 30 minutes à une température de 40 °C, nous avons obtenu un taux de P₂O₅ qui **varie** entre 21% et 23% en fonction du temps de murissement de l'engrais et pour lequel le taux maximal a atteint après 15 jours de repos une teneur de **22.720 %**.

Tab.17 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoure (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 30 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.18	0.185	0.175	0.187	0.205
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.000	1.028	0.972	1.039	1.139
P ₂ O ₅ (%)	21.300	21.892	20.708	22.128	24.258

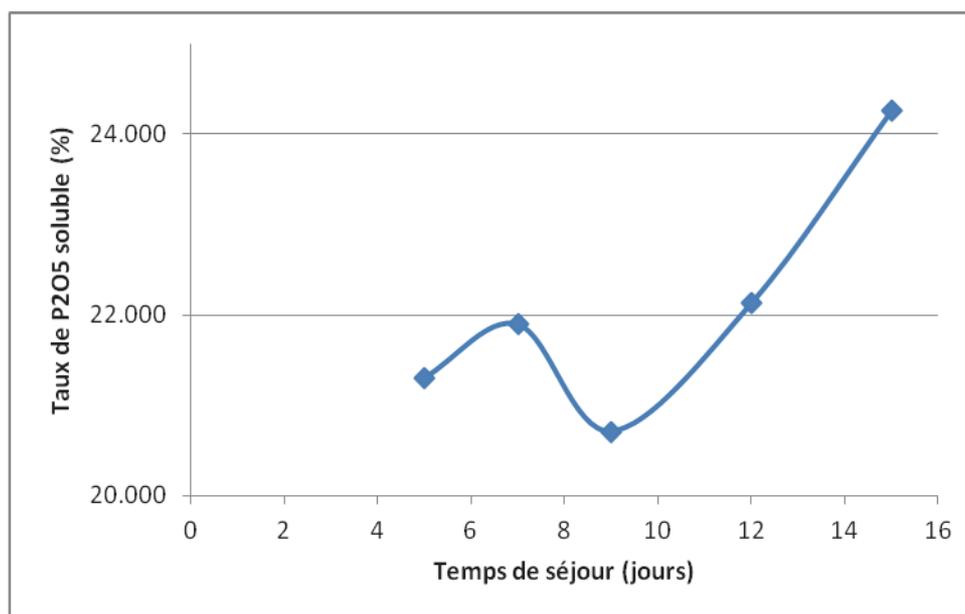


Fig.42 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 30 min).

Interprétation du résultat

- Concernant l'échantillon de minerai de phosphate **non broyé**, agité pendant 30 minutes à une température de 50 °C, on obtient des teneurs de P₂O₅ **variables** durant les 8 premiers jours en fonction du temps de mûrissement de l'engrais puis ces teneurs augmentent jusqu'à atteindre un taux maximal de **24.258 %** après 15 jours de repos.

Tab.18 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 30 mn, T = 60 °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
L'absorbance	0.159	0.155	0.159	0.16	0.185
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	0.883	0.861	0.883	0.889	1.028
P ₂ O ₅ (%)	18.815	18.342	18.815	18.933	21.892

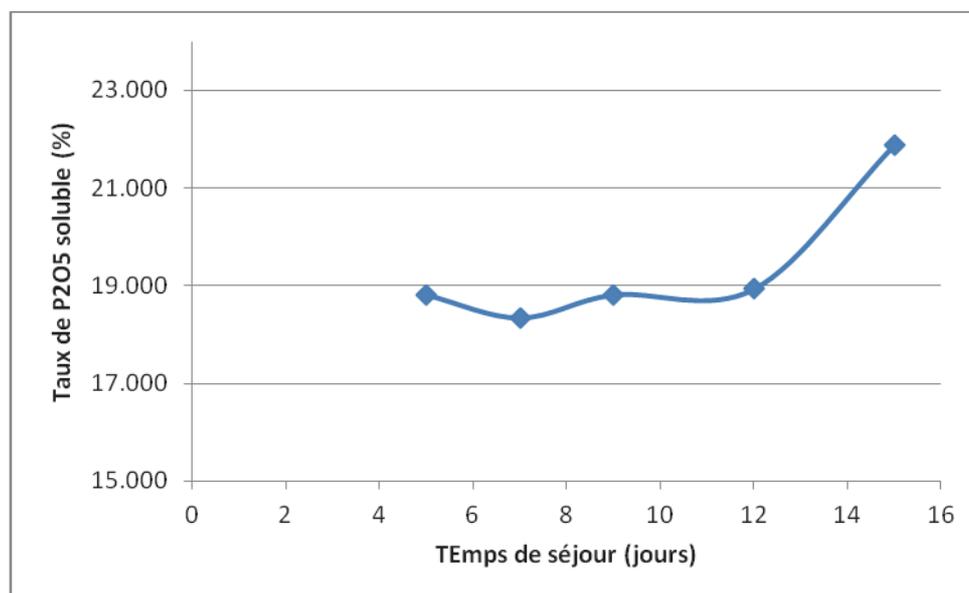


Fig.43 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 30 min).

Interprétation du résultat

- Le minerai de phosphate **non broyé** et agité pendant 30 minutes à une température de 60 °C donne des teneurs de P₂O₅ **plus ou moins stables** durant les 12 premiers jours en fonction du temps de mûrissement de l'engrais. Un taux maximal de **21.892 % est obtenu** après 15 jours de repos.

B- Résultats obtenus à partir du phosphate finement broyé

1- SSP obtenu après 10 minutes d'agitation

Tab.19 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute broyé (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 10 mn, T = 40 °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	11	14
L'absorbance	0.24	0.265	0.255	0.29	0.3
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.333	1.472	1.417	1.611	1.667
P ₂ O ₅ (%)	28.400	31.358	30.175	34.317	35.500

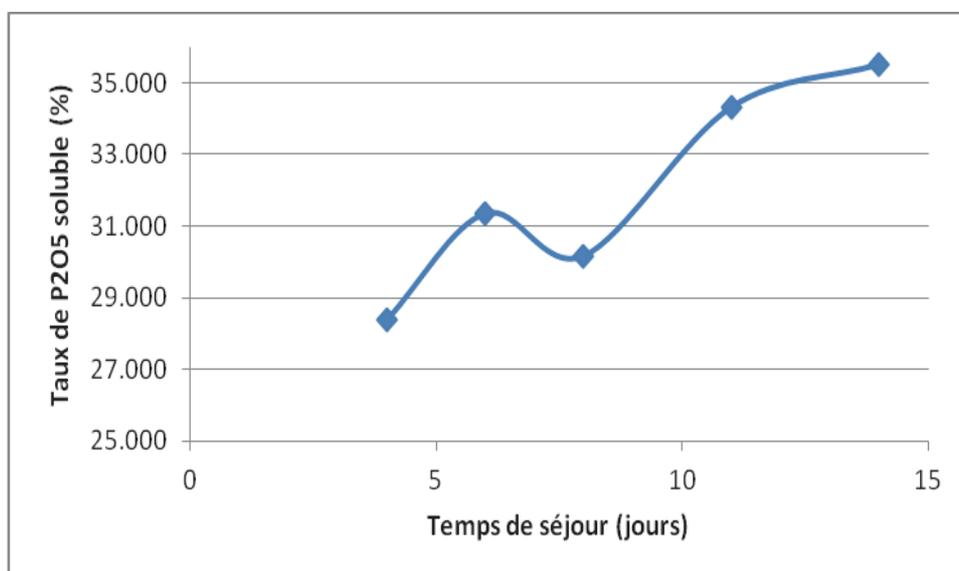


Fig.44 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **finement broyé et qui a subi une** agitation pendant 10 minutes à une température de 40 °C, on obtient des pourcentages de P₂O₅ **qui augmentent** en fonction du temps de murissement de l'engrais et pour lesquels le taux maximal après 14 jours de repos est de **35.500 %**.

Tab.20 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute broyé (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 10 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	11	14
L'absorbance	0.233	0.242	0.24	0.235	0.25
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.294	1.344	1.333	1.306	1.389
P ₂ O ₅ (%)	27.572	28.637	28.400	27.808	29.583

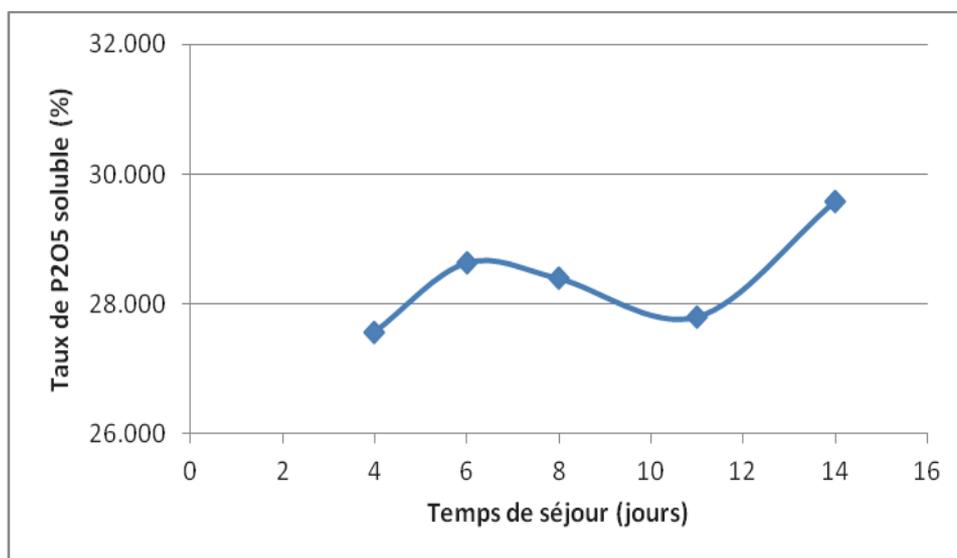


Fig.45 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min).

Interprétation du résultat

- L'échantillon de minerai de phosphate **finement broyé** et agité pendant 10 minutes à une température de 50 °C nous a donné des pourcentages de P₂O₅ **légèrement variables et qui oscillent** de 27% à 29 % en fonction du temps de murissement de l'engrais. Le taux maximal après 14 jours de repos est de **29.583 %**.

2- SSP obtenu après 20 minutes d'agitation

Tab.21 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute broyé (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 20 mn, T = 40 °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	11	14
L'absorbance	0.268	0.261	0.27	0.265	0.3
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.489	1.450	1.500	1.472	1.667
P ₂ O ₅ (%)	31.713	30.885	31.950	31.358	35.500

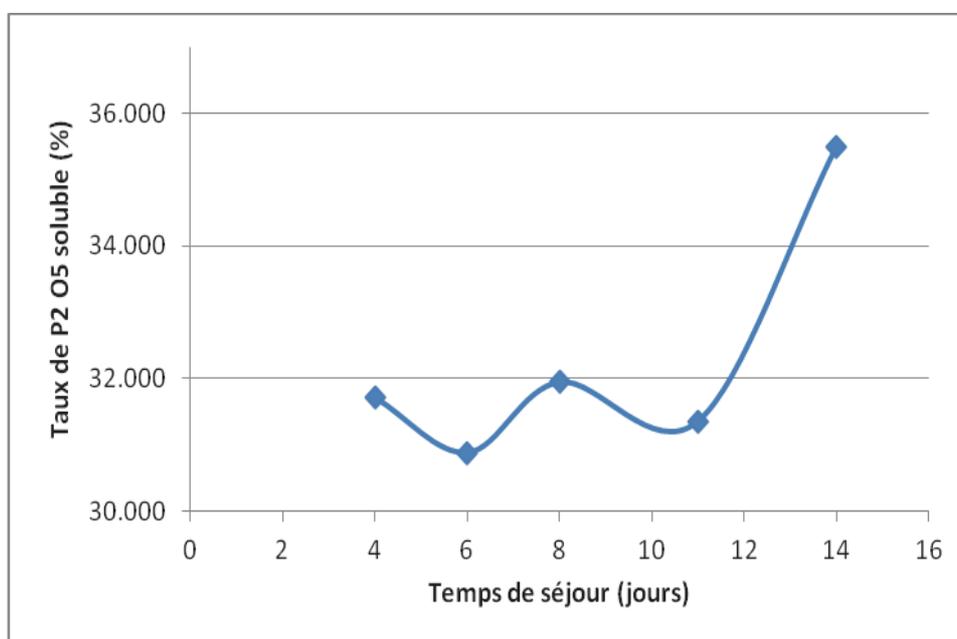


Fig.46 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 20 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **finement broyé et agité** pendant 20 minutes à une température de 40 °C on obtient des teneurs de P₂O₅ **légèrement variables** (entre 30% et 32%) durant les 12 premiers jours en fonction du temps de murissement de l'engrais puis on remarque une augmentation rapide à la fin du séjour atteindre. Le taux maximal après 14 jours de repos est de **35.500 %**.

Tab.22 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute broyé (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 50$ °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	4	5	7	10	13
L'absorbance	0.235	0.26	0.265	0.26	0.27
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L ⁻¹)	1.306	1.444	1.472	1.444	1.500
P_2O_5 (%)	27.808	30.767	31.358	30.767	31.950

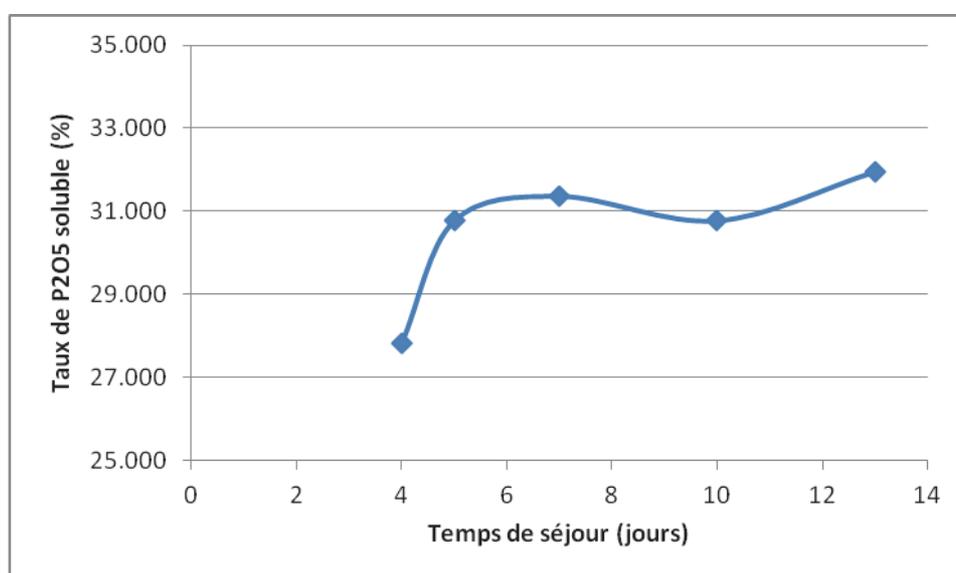


Fig.47 : Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : $T = 50$ °C, temps d'agitation = 20 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **finement broyé et agité** pendant 20 minutes à une température de 50 °C, les teneurs de P_2O_5 augmentent en fonction du temps de mûrissement de l'engrais pendant le début du séjour, puis elles se stabilisent pour atteindre un taux maximal de **31.950 %** après 14 jours de repos.

3- SSP obtenu après 30 minutes d'agitation

Tab.23 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute broyé (durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 30 mn, T = 40 °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	11	14
L'absorbance	0.271	0.285	0.287	0.28	0.261
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.506	1.583	1.594	1.556	1.450
P ₂ O ₅ (%)	32.068	33.725	33.962	33.133	30.885

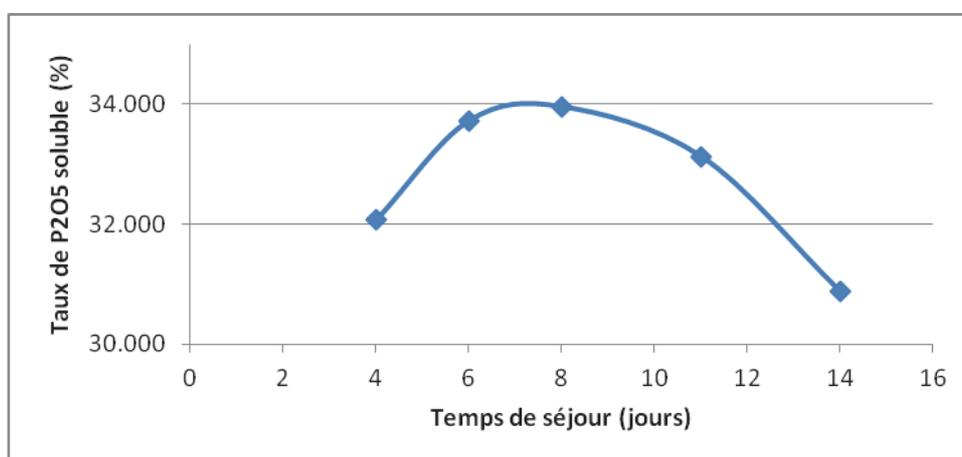


Fig.48 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min).

Interprétation du résultat

- En ce qui concerne l'échantillon **finement broyé**, et pour des conditions de **températures de 40°C avec un temps d'agitation de 30 minutes**, on obtient un taux de P₂O₅ qui **accroît** en fonction du temps de murissement de l'engrais durant les 8 premiers jours pour atteindre une valeur maximale de **33.962%** puis il **décroit** durant le reste du séjour.

Tab.24 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute broyé
(durée de l'attaque du phosphate par H₂SO₄ = 30 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	4	5	7	10	13
L'absorbance	0.265	0.255	0.27	0.265	0.269
C .10 ⁻⁴ (mol.L ⁻¹)	1.472	1.417	1.500	1.472	1.494
P ₂ O ₅ (%)	31.358	30.175	31.950	31.358	31.832

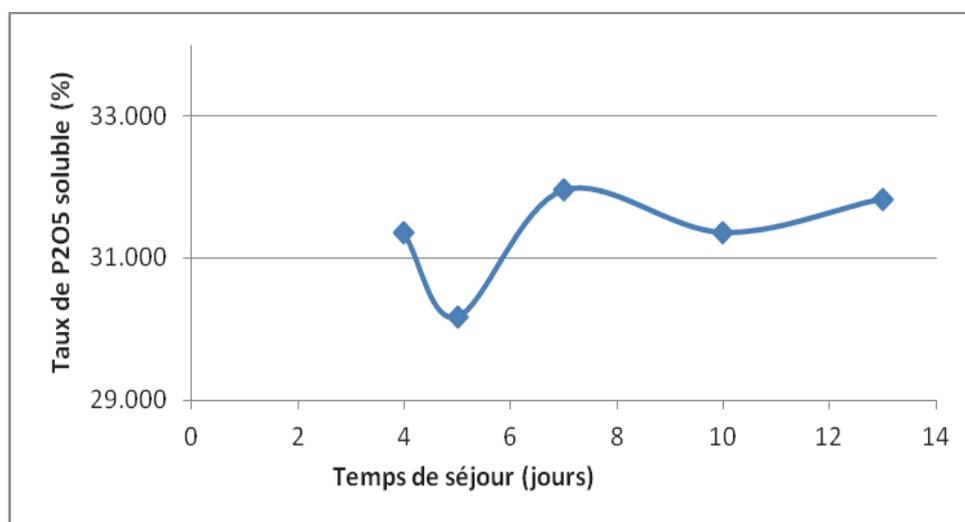


Fig.49 : Variation du taux de P₂O₅ en fonction du temps de séjour
(SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 30 min).

Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **finement broyé et agité** pendant 30 minutes à une température de 50 °C, nous avons obtenu un taux de P₂O₅ qui **décroit légèrement** pendant le début du repos en fonction du temps de murissement de l'engrais puis il se stabilise.
- Le taux maximal a atteint **31.950%** après 7 jours de repos.

C- Comparaison des teneurs maximales de P_2O_5 pour les différents paramètres (temps d'agitations et températures d'attaque pour un Tout venant ayant non broyé)

Temps d'agitation (min)	10	20	30
Taux de P_2O_5 pour agitation à 40°C (%)	24.377	18.697	22.72
Taux de P_2O_5 pour agitation à 50°C (%)	20.117	20.945	24.258
Taux de P_2O_5 pour agitation à 60°C (%)	21.300	23.43	21.892

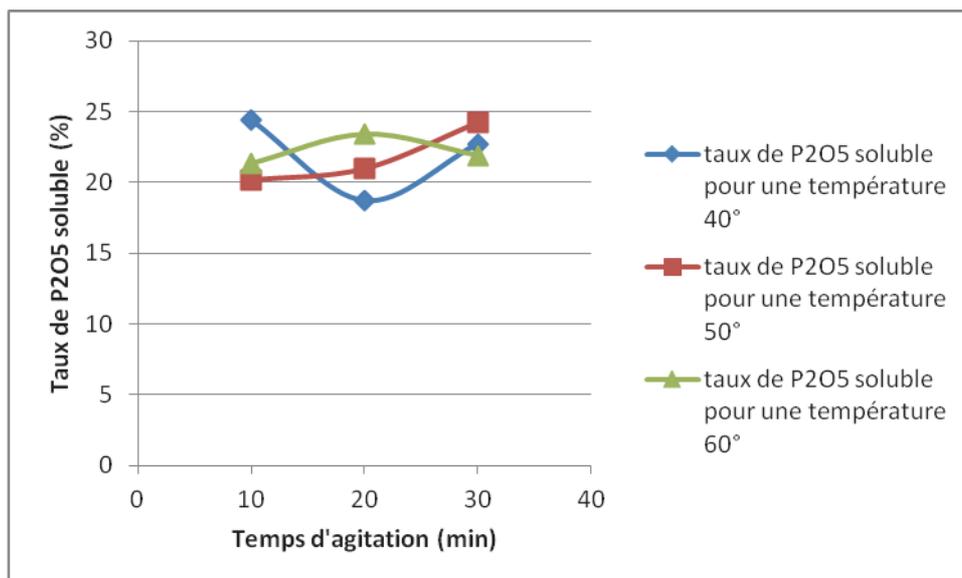


Fig.50 : Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit Tout venant : Grossièrement broyé)

Les expériences effectuées sur le tout-venant non broyé montrent que les teneurs les plus élevées de P_2O_5 sont obtenues à la température de 40°C après un temps d'agitation de 10 minutes. Le taux maximal dépasse 24 %.

D- Comparaison des teneurs maximales de P_2O_5 pour les différents paramètres (temps d'agitations et températures d'attaque) pour un Tout venant ayant subi un broyage fin

Temps d'agitation (en minutes)	10	20	30
Taux de P_2O_5 pour agitation à 40°C (en %)	35.500	35.500	33.962
Taux de P_2O_5 pour agitation à 50°C (en %)	29.583	31.950	31.95

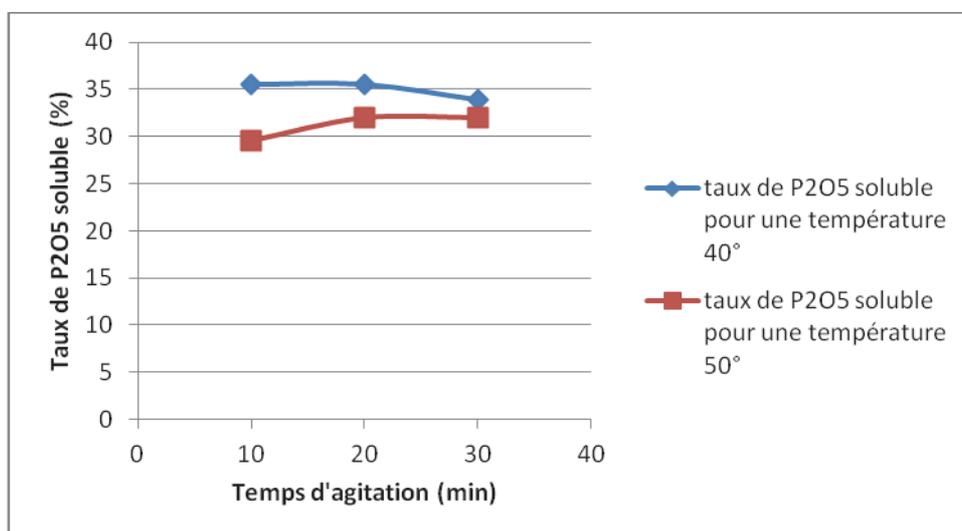


Fig.51 : Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit Tout venant : Finement broyé)

Interprétation des résultats

Les taux de P_2O_5 obtenus sont légèrement stables entre 29% et 32% pour une température d'attaque de 50°C et entre 34% et 35% pour une température d'attaque de 40°C en fonction du séjour de la bouillie. Le meilleur résultat (35.500%) est obtenu pour un temps d'agitation de 10 minutes et une température d'attaque de 40°C.

E- Comparaison des teneurs maximales de P_2O_5 pour un tout venant non broyé et un tout venant finement broyé pour un temps d'agitation de 10 minutes à 40°C

un produit non broyé 10 min d'agitation à 40°C					
Temps de séjour (jours)	5	7	9	12	15
Taux de P_2O_5 (%)	22.365	22.483	23.193	23.667	24.377

un produit broyé 10 min d'agitation à 40°C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	11	14
Taux de P_2O_5 (%)	28.4	31.358	30.175	34.317	35.5

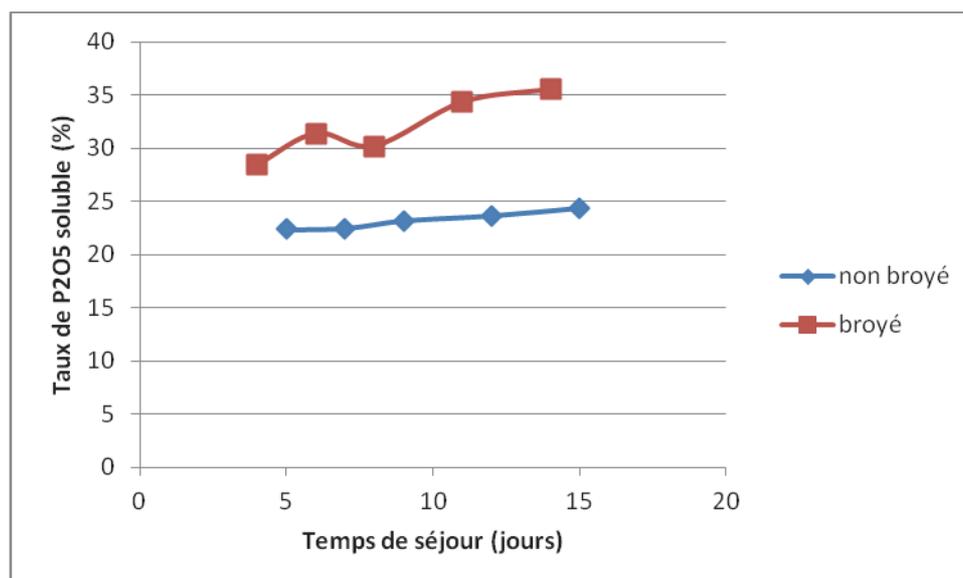


Fig.52 : Variation du taux de P_2O_5 en fonction du temps d'agitation pour les différentes Granulométries (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min)

Interprétation des résultats

Dans les mêmes conditions de températures d'attaque (40°C) et de temps d'agitation (10 minutes), le produit finement broyé nous donne des teneurs plus élevées que celles du produit non broyé.

Conclusion générale

Le travail que nous avons entrepris dans le cadre de la réalisation de ce projet de fin d'études nous a permis d'appliquer les connaissances acquises durant notre formation d'ingénieurs en Génie Minier dans les domaines de la minéralurgie en général .

Nous avons, à partir d'un tout venant des phosphates naturels, obtenu des superphosphates simples utilisés dans la production des engrais phosphatés qui jouent un rôle majeur dans le domaine de l'agriculture et industriel

La méthode d'analyse des solutions par spectrophotométrie donne des résultats plus précis que ceux par analyse chimique classique, une utilisation plus facile et une meilleure interprétation des résultats.

Le jeu de combinaison entre les paramètres d'agitation, de température et de granulométrie lors des opérations de fabrication d'engrais phosphatés influe sur le taux de P_2O_5 obtenu.

On peut dire que l'étude effectuée en relation avec la fabrication de superphosphates à partir du phosphate de Kef Essenoun a donné des résultats qui se rapprochent de ceux, de l'industrie, avec en sus, l'optimisation des conditions de production.

Et enfin, sachant que l'Algérie vient de finaliser un nouveau programme d'investissement industriel pour l'optimisation de la production des phosphates qui permettra à l'Algérie d'arriver a un niveau de 30 millions de tonnes en 2020, nous espérons avoir apporter une contribution dans la recherche scientifique en vu de l'exploitation et de la valorisation des phosphates pour des utilisations diverse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KrafftI, Phosphorus from elemental light to chemical element, Angewandte Chemie International, Edition, vol. 8, n° 9,) 660 p. ,1969 .
- [2] H. Marschner. Mineral nutrition of higher plants, London Academic Press Ltd., Harcourt Brace & Co. Publishers, (1993).
- [3] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc,2009,90^e éd., 2804 p.,
- [4] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », Dalton Transactions,) 2838 - 2832 p.,2008 .
- [5] Vaccari D, Phosphore : une crise imminente, Pour la Science, janvier 2010, p36-41
- [6] Hervé Chamley. Bases de Sédimentologie, 2 Ed. Dunod 192p, Paris (2000).
- [7] British Sulphur Corporation Limited. World survey of phosphate
- [8] A.J.G. Notholt., R.P. Sheldon., D.F. Davidson. Eds. Phosphate deposits of the world, Vol.2: phosphate rock resources, University Press Cambridge, Cambridge, UK (1989).
- [9] Vaccari D, Phosphore : une crise imminente, Pour la Science, janvier 2010, p36-41
- [10] ONUDI. Procédés de fabrication des engrais phosphatés, INTIB, Banque d'informations industrielles et technologiques (1978).
- [11] M.E. Posine. Technology of mineral manures, Editions Chemistry, pp. 304-308, Léninegrad (1983).
- [12] T.A. Czuppon et al., Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology 4th ed. : Ammonia, vol. 2, John Wiley & Sons.
- [13] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, TF-CRC,87 ,2006^e éd, p 10-202.
- [14] « phosphore » sur ESIS, consulté le 11 février 2009
- [15] Degand, C. E. (1955). Étude de l'action du phosphore radio-actif sur 75 cas de leucoses chroniques (Thèse de doctorat)
- [16] Dallemagne, M.J. et Fabry, C. (1958), Étude critique de l'emploi des isotopes radioactifs dans le problème des tissus calcifiés, Orca, 169.

[17] G.H. McClellan and S.J. Van Kauwenbergh. Mineralogy of sedimentary apatites, A.J.G. Notholt & I. Jarvis, eds, Phosphorite research and development, Geological Society. Special Publication, 5, p. 23-31 (1990).

[18] La classification des minéraux choisie est celle de Strunz, à l'exception des polymorphes de la silice, qui sont classés parmi les silicates.

[19] Thomas R. Dulski, A manual for the chemical analysis of metals, vol. 25, ASTM International, p 251, 1996 p. 71

[20] McConnell, D. (1973) Apatite, its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic

[21] Kirwan, R. (1794) Elements of Mineralogy, second edition: 1: 129

[22] USGS, Phosphate Rock (consulté le 13 mai 2012).

[23] KECHICHED Rabah (2011): Typologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk (Algérie Orientale), thèse du magistère .Faculté des Sciences de la Terre Département de Géologie.

[24] Salima CBABOU-MOSTEFAI .Caractérisation des phosphates du Djebel Onk. Département Génie Minier-Ecole Nationale Polytechnique 10, Avenue H.Badi, B.P. 182. El Harrach, 16200 Alger.

[25] F.V. Mérat, A. J. de Lens, Dictionnaire universel de matière médicale et de thérapeutique, vol. 3, Société Belge de Librairie (Bruselas), 1837.

[26] Utilisation d'armes chimiques par le Pentagone, article paru sur humanite.presse.fr

[27] Molécules n°8, juillet 1983, Magazine de l'Union des Industries Chimiques (1983).

[28] Informations Chimie, n°302, janvier-février (1989).

[29] <http://www.fao.org/docrep/007/y5053f/y5053f05.htm>

Titre : Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable

Auteur : Archives des documents de la FAO

[30] A. Barber. Soil nutrient bioavailability a mechanistic approach, John Wiley & Sons, New York (1995).

[31] Procédés industriels de traitement et de valorisation des phosphates sédimentaires et de leur dérivés - Professeur Ahmed BOUHAOUSS FSR – Université Mohammed

V – Agdal, Rabat, Maroc

[32] AFNOR, 1990, Dosage des orthophosphates, des phosphates et du phosphore total. In: AFNOR (Éd.),Eaux Méthodes d'essais, Paris, p. 87–97.

[33] Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique Coordination – Gaëlle Deronzier, Jean-Marc Choubert – Université de Montpellier

[34] BEHLOULI Mohammed: calcination du produit marchand de complexe de djebel- Onk; mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme de master en génie minier; Ecole Nationale Polytechnique; Thèse 2014.

[35] BEHLOULI Mohammed: calcinations du phosphate de Djebel-Onk pour la production des superphosphates; mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie minier; Ecole National Polytechnique; Thèse 2014.

[36] K.Souhila: " décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage", Institut National des sciences appliquées de Lyon. Thèse-2005

[37] Y Y.J. Szekely., J.W. Evans., H.Y., Sohn. Gas-Solid Reactions, Academic Press New York (1976).

[38] P. Becker. Phosphates and Phosphoric Acid, Fertiliser Science and Technology Series, Marcel Dekker, vol.6, New York (1989).

[39] J. M. Thomann., J.C. Voegel., P. Gramain. Kinetics of Dissolution of Hydroxyapatite Powder IV. Interfacial Calcium Diffusion Controlled Process, Colloids and Surfaces, 54, pp. 145-159 (1991).

[40] J. Zhang and G.H. Nancollas. Dissolution Kinetics of Calcium Phosphates Involved in Biomineralization, Advances in Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann Ltd., Essex, GB. Pp.47-62 (1991).

[41] L.L. Hammond., S.H. Chien., A.U. Mokuwunye. Agronomic value of unacidulate and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics, Adv. Agron., 40, 89-140, (1986).

[42] Wikipédia:ébauche agriculture

Portail:Chimie/Articles liés

Portail: Sciences/Articles liés

[43] BOULAHBEL Hani: étude de la réaction de formation du superphosphate simple fabriqué à partir des phosphates de djebel Onk, mémoire de magistère, université badji mokhtar-Annaba; Année 2009 – 2010

[44] www.ipni.net - International Plant Nutrition Institute – 2016.

[45] Effets d'engrais phosphatés de différentes origines sur la production agricole de grains pluviale sur des sols acides en zone de forêt semi-montagneuse sous climats tropicaux Cas des hyperdystric ferralsols sous jachères en Afrique ----- B. Koné, J.B.

Annexe

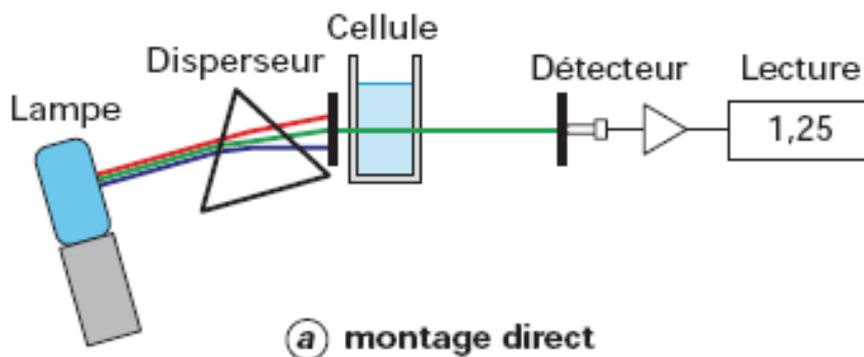
1. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de B er-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.

- D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A_λ est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire et de la longueur de solution à traverser L ¹.

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot C$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution.



- On remarque que A_λ et ε_λ sont fonction de la longueur d'onde de travail, elle est choisie en fonction des spectres d'absorbance.

2. Composés du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre UV-visible comprend :

- Une source ou des sources de lumière : lumière blanche pour la mesure dans le spectre visible (lumière polychromatique) et/ou lumière UV.
 - La lampe UV est généralement de type deutérium (domaine de 195 à 380 nm, durée de vie de la lampe de 1 000 h, par exemple).
 - La lampe visible est généralement de type halogène (domaine de 320 à 1 000 nm, durée de vie de 500 h, par exemple).
 - Il existe également des spectrophotomètres à lampe xénon ; (domaine de 190 à 1 100 nm)

- un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser ;
- Une fente de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante ;
- Un porte-cuvette pouvant permettre le maintien à température souhaitée de la solution à analyser, cette température est maintenue par un circuit d'eau ou un effet. Ce maintien à température fixée est très utile dans les mesures de cinétique enzymatique, en effet, la vitesse de réaction dépend de la température ;

3. But de son utilisation

L'analyse de l'absorption des solutions à une longueur d'onde donnée permet le dosage de ces solutions selon la loi de Beer-Lambert (la concentration est proportionnelle au logarithme de l'absorption lumineuse). Il y a donc relation directe entre la quantité de lumière absorbée et la concentration en composé chimique de la solution. Le suivi dans le temps de l'absorption est une méthode de caractérisation de la vitesse de réactions chimiques (cinétique).

4. Les cuvettes de mesures

Les cuves utilisées pour la mesure des absorbances des solutions sont de forme parallélépipédique de section carrée de 10mm et de hauteur de 5cm, principalement en Quartz avec deux cotés opaques et les autres transparents pour permettre le passage de la lumière.

Il existe différentes cuvettes, généralement en plastique (spectre visible, UV proche) ou en quartz (UV, mais cuvettes très chères)



5. Calcul du pourcentage de P₂O₅ soluble dans les engrais (SSP) obtenu

L'absorbance A_λ est la quantité de lumière absorbé par une solution d'un composé chimique.

On fabrique la solution mère en pesant 0.381 g du dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) et on la dissout dans 1L de l'eau distillée

- La concentration massique de la solution mère C_m :

$$C_m = \frac{m}{V}$$

Où:

m: la masse de dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) dissoute (g)

V: le volume de la solution (L)

$$C_m = \frac{0.381}{1} = 0.381 \text{ g.L}^{-1}$$

- La concentration molaire de la solution mère C_M :

$$C_M = \frac{C_m}{M_{(\text{KH}_2\text{PO}_4)}}$$

Où:

C_m : La concentration massique de la solution

M : la masse molaire de (KH_2PO_4)

Sachant que la masse molaire des différents éléments est de:

P : 31.0 O : 16.0 K : 39.1 H : 1.0

$$C_M = \frac{0.381}{136.1} = 0.0028 \text{ mol.L}^{-1}$$

- La concentration molaire en phosphore de la solution mère $C_{M(P)}$:

$$C_{M(P)} = \frac{M_{(P)} C_M}{M_{(\text{KH}_2\text{PO}_4)}}$$

Ou:

$M_{(P)}$: La masse molaire du phosphore (g.mol^{-1})

$M_{(\text{KH}_2\text{PO}_4)}$: La masse molaire de KH_2PO_4 (g.mol^{-1})

C_M : La concentration molaire de la solution (mol.L^{-1})

$$C_{M(P)} = \frac{31 \times 0.0028}{136.0} = 6.38 \cdot 10^{-4}$$

On fabrique la solution d'engrais (S) comme suit:

- On pèse avec précision sur une balance électronique une masse d'engrais $m = 2,5 \text{ g}$.

On transvase sans perte dans une fiole jaugée de volume $V_1 = 1000 \text{ ml}$.

On complète au trait de jauge à l'eau distillée, nous obtenons une solution de concentration $C_1 = 2.5 \text{ g.L}^{-1}$.

La solution est diluée 10 fois afin d'obtenir $V_2 = 100 \text{ ml}$ de solution S de concentration massique en engrais C_2 .

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}$$

$$C_2 = 0.25 \text{ g.L}^{-1}$$

On prépare des solutions filles afin de réaliser une courbe d'étalonnage comme suit:

Les 5 solutions filles sont préparées à partir de la solution mère déjà préparé de concentration initiale en phosphore $C_M=6.38 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volumes V_M en ajoutant des volumes différents de l'eau distillée et un volume égale du réactif vanadomolybdique.

Les solutions obtenues sont de volume $V_T=7.5\text{ml}$ (on ne considère pas le volume du réactif par ce qu'il n'a pas d'influence sur la dilution) et de concentrations en phosphore C_i à calculer comme suit:

$$C_i = \frac{C_M V_M}{V_T} \quad (\text{mol.L}^{-1})$$

6. Après réglage du spectrophotomètre à 470 nm, on fait passer les solutions filles pour lire l'absorbance correspondante à leurs concentrations.
7. On trace la courbe d'étalonnage.
8. On lit l'absorbance de l'échantillon d'engrais préparé dans un tube à essai en mélangeant 1 ml de la solution d'engrais (S), 6.5 ml de l'eau distillée et 2.5 ml du réactif vanadomolybdique, ensuite on tire sa concentration en phosphore en projetant sur la courbe d'étalonnage.

Calcul de la concentration molaire en phosphore de la solution d'engrais (S)

L'échantillon de la solution d'engrais préparé dans un tube à essai est de concentration C_2 lu sur la courbe d'étalonnage et de volume $V_2 = 7.5 \text{ ml}$ est obtenu à partir de la dilution de la solution initiale d'engrais (S) qui est de volume $V_1= 1\text{L}$ et de concentration molaire en phosphore C_1 à calculer comme suit :

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1} \quad (\text{mol.L}^{-1})$$

Calcul de la quantité de matière de phosphore dans 100Kg d'engrais

La dissolution de la masse $m=2.5\text{g}$ d'engrais dans un litre de l'eau on obtient une solution de concentration molaire en phosphore $C_1 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$

Donc 2.5g d'engrais contient $n_1= C_1 \text{ mol}$ de phosphore.

On obtient alors la quantité de matière de phosphore dan 100 kg d'engrais $n_2(\text{P})$ tel que:

$$n_2 = \frac{C_1 \cdot 10^5}{2.5} \quad (\text{mol})$$

Calcul de la masse de P2O5 correspondante à cette quantité de matière de phosphore

En considérant les coefficients stœchiométriques : la quantité de matière de phosphore (P) n_2 devient d'une quantité de matière n de (P_2O_5) qui est égale à la moitié de n_2 .

$$n = \frac{1}{2} n_2$$

La masse m de P_2O_5 est calculée comme suit:

$$m = n \cdot M(P_2O_5)$$

Alors le pourcentage t de P_2O_5 dans cet engrais est:

$$t = \frac{m}{100}$$