

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

13/87

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Alex

— «O» —

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

— «O» —

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE D'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

Contribution à l'Etude de la Détermination des Conditions Optimales de la Production du Superphosphate Triple

Proposé par :

Mr A. BENDJAMA

Etudié par :

Mr A. BAKHTI

Dirigé par :

Mr A. BENDJAMA

Promotion 1987

187

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

— «O» —

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

— «O» —

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE D'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

**Contribution à l'Etude de la
Détermination des Conditions
Optimales de la Production
du Superphosphate Triple**

Proposé par :

Mr A. BENDJAMA

Étudié par :

Mr A. BAKHTI

Dirigé par :

Mr A. BENDJAMA

Promotion 1987

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: .GENIE.CHIMIQUE.

PROMOTEUR : ...A.BENDJAMA....

ELEVE INGENIEUR: ...A.BAKHTI...

وزارة التعليم العالي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
دائرة: الهندسة الكيميائية
الموجه: ع. بن جامع
التلميذ المهندس: ع. بنحاشي

الموضوع: إيجاد أفضل الشروط لإنتاج ممتاز ثلاثي الفوسفات

الملخص: يندى عملنا على إيجاد أفضل الشروط لإنتاج ممتاز ثلاثي

الفوسفات (درجة الحرارة، تركيز حامض الفوسفور، ...
زيادة الحامض و زمن التلامس)، مع أخذ بعين الاعتبار
ذوبانيته في الماء و في محلول حامض الليمونيك ذو 2.%. .

SUJET : Détermination des conditions optimales de la production du SuperPhosphate Triple

RESUME: Notre travail consiste à déterminer les conditions optimales de la production du Superphosphate triple (Température , concentration d'acide phosphorique, excès d'acide, et le temps de contact), en tenant compte à chaque fois de sa solubilité dans l'eau et dans une solution de citrate d' NH_4

SUBJECT: Optimals conditions determinaton of Triple SuperPhosphate

ABSTRACT: Our work consist of optimals conditions determination of Triple superphosphate production (Température, concentration of phosphoric acid, excess of acid, and contact time) and we take in considération at each expriment it's solubility both in water and citric acid solution of 2% (w).

MEMBRES DE JURY

- PRESIDENTE :

Mme . MEFTI

Maitre assistante

- EXAMINATEURS :

Mme F. YAGHOB

Maitre assistante

Mme ABBAS TURKI

Maitre assistante

Mr A. BENDJAMA

Maitre assistant.

---ooO REMERCIEMENTS & DEDICACES Ooo---
=O=

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur
A. BENDJAMA qui m'a dirigé au cours de l'élaboration de ce
projet.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Madame MEFTI
Pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury ainsi que
Mesdames F.YAGOUB & ABBAS TURKI d'avoir accepté de juger mon
travail.

Enfin, je dédie ce modeste travail:

A mon père

A ma mère et ma grande mère

A mes frères et soeurs

A Tous ceux qui de près ou de loin ont m'aidé et encouragé durant
ce travail.

En témoignage de ma profonde gratitude.

- TABLE DE MATIERE -

- I -INTRODUCTION
- II -PARTIE THEORIQUE
 - I. Le phosphore
 - I.1 Etat naturel
 - I.2 Phosphore et la vie
 - I.3 Propriétés du Phosphore
 - 2. Les Phosphates
 - 2.1 Pétrographie
 - 2.2 Ressources mondiales
 - 2.3 Production et consommation du phosphate dans le monde
 - 2.4 Préparation
 - 2.5 Usages des phosphates
 - 2.6 Gisement de Djebel-Onk
 - 3. Les engrais phosphatés
 - 3.1 Les engrais phosphatés modernes
 - 3.2 Les différents types d'engrais phosphatés
 - 3.3 Production et consommation des engrais phosphatés dans le monde
 - 3.4 Fabrication des engrais phosphatés
 - 3.5 Quelques procédés de fabrication du TSP dans le monde
- III -PARTIE EXPERIMENTALE
 - I. Traitement mécanique du phosphate utilisé
 - I.1 Concassage
 - I.2 Broyage
 - I.3 Tamisage
 - 2. Propriétés physiques du phosphate utilisé
 - 2.1 Granulométrie
 - 2.2 Surface spécifique
 - 2.3 Poids spécifique
 - 3. Composition chimique
 - 4. Détermination des conditions optimales de la préparation du TSP
 - 4.1 Préparation du TSP
 - 4.2 P_2O_5 soluble
 - 4.3 Méthodes d'essais

- 4.4 Etude de l'influence de la concentration de l'acide phosphorique sur la décomposition du phosphate
- 4.5 Influence de Température
- 4.6 Influence d'un excès d'acide phosphorique
- 4.7 Influence du temps de contact
- 4.8 Présentation du produit obtenu

IV -CONCLUSION

I- INTRODUCTION

Parmi les moyens qui permettent d'accroître la production agricole, l'emploi des engrais étant l'un de ces principaux moyens, il en faut donc chaque jour davantage. De plus ces engrais doivent être élaborés, en particulier plus riches en éléments fertilisants.

De cette évolution des besoins en engrais résulte une augmentation très rapide des besoins en Phosphore, et par conséquent en phosphates de calcium; car ces derniers constituent la seule source de phosphore exploitable en grande quantité.

Le Phosphore est un élément capital de la fertilisation du sol, il est indispensable à la constitution de la végétale. Cependant, sous la forme où il se trouve à l'état naturel (Phosphates apatitiques), il présente l'inconvénient d'être difficilement mobilisable par les plantes.

En effet la solubilité dans l'eau des engrais phosphatés assure aux plantes une alimentation phosphatée optimum, car un engrais phosphaté soluble met immédiatement à la disposition des plantes de l'acide phosphorique assimilable que celle-ci absorbent de préférence au P_2O_5 des réserves.

Dans le développement de notre travail, nous avons étudié la préparation des Superphosphate Triple (TSP), obtenu par attaque des phosphate naturel par l'acide phosphorique en fonction de la température, la concentration de l'acide, et du temps de contact, en tenant compte à chaque fois de sa solubilité dans l'eau et dans une solution d'acide citrique à 2%.

II- PARTIE THEORIQUE

I. Le Phosphore

I.1 Etat naturel

Le Phosphore, beaucoup moins abondant que le Calcium ou le Potassium, représente environ 0,1% de la croûte terrestre. Sa teneur faible dans les roches primitives ou sédimentaires, est notablement plus élevée dans les roches volcaniques où il se rencontre surtout à l'état d'inclusion apatiques. Ce phosphore dispersé s'est concentré sous l'influence de la vie en donnant lieu à des gisements plus ou moins importants de phosphates répartis sur toute la surface du globe.

Parmi les composés naturels du phosphore, le plus important est l'apatite a la formule $3(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)\text{CaF}_2$; il s'y trouve associé au Fluor avec un rapport $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ voisin de 0,09; sa solubilité dans l'eau est presque nulle. Les dépôts phosphatiques sédimentaires ont une origine biologique; ils proviennent soit de micro-organismes (microbes, algues) soit d'animaux terrestres ou marines ayant accumulé le phosphore dans leurs tissus et ayant subi ensuite, après minéralisation de la matière organique, diverses transformations chimiques au contact des sels en solution dans le milieu, il y a lieu dans ces conditions formation de complexes calciques fluorés et carbonatés.

Près de 90% de phosphates utilisés sont d'origine sédimentaires, on le trouve dans des étages géologiques très variés. (2)

I.2 Phosphore et la vie

Au même titre que l'azote, le phosphore est indispensable pour tous les organismes vivants, car il entre dans la composition de certains Proteines végétales et animales.

Dans les plantes le phosphore est surtout renfermé dans les protéines des semences et dans les organismes animaux, il est contenu dans les protéines du lait, du sang, du tissu cérébraux et nerveux.

En outre les os des vertébrés contiennent de grandes quantités de composés du phosphore, tels que $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ et $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A l'état d'acide, il fait partie des acides nucléiques qui sont des composés organiques polymères complexes qui déterminent l'hérédité des propriétés inhérentes aux cellules vivantes.

I.3 Préparation et propriétés du phosphore (I)

Le phosphore existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques

I.3.a) Le phosphore blanc

-Propriétés physiques : Le phosphore est température ordinaire un solide incolore et transparent, il brûle à l'air avec une : flamme verte caractéristique. Il y a deux variétés de phosphore blanc : l'une cubique aux environs de la température ambiante, l'autre hexagonale sous forte pression ou à basse température (-80°C).

-Point de fusion : $44,1^\circ\text{C}$, -Point d'ébullition : 282°C

-Température d'allumage : 60°C

-Chaleur de vaporisation : 101 Kcal/Kg

-CHALEUR de fusion : $5,03 \text{ Kcal/Kg}$

-Chaleur spécifique (entre 49 et 98°C) : $0,2045 \text{ Kcal/Kg}$

Poids spécifique : $d_{18} = 1,828$ (Solide)

- " " " " " : $d_{44} = 1,805$ (Solide)

- " " " " " : $d_{44} = 1,745$ (Liquide)

-Propriétés chimiques : Le phosphore blanc agit sur presque tous les métalloïdes et les métaux. C'est un corps très réactif.

Avec l'Oxygène l'action est violente, on a rapidement l'Anhydride phosphorique (P_2O_5) avec un grand dégagement de chaleur (369 Kcal/Kg).

Il faut donc conserver le phosphore blanc à l'abri de l'air sous l'eau ou sous un gaz de protection inerte.

On le transporte sous forme de baguettes, dans de fûts de Fer, à l'état liquide dans des wagons-citernes en Acier.

-Propriétés physiologiques : Le phosphore blanc est un des poisons les plus violents. A dose de 5 centigrammes dans l'organisme, il provoque la mort chez l'adulte. C'est son affinité pour l'Oxygène qui entraîne la disparition d'Oxygène dans le sang.

I.3.b) Le phosphore rouge

Si on chauffe le phosphore blanc à l'abri de l'air à 250-300°C il se transforme en une autre variété de couleur rouge-violette que l'on appelle phosphore rouge. Cette même transformation s'effectue très lentement sous l'action de la lumière.

Les propriétés du phosphore rouge sont nettement différentes de celles du phosphore blanc; il ne s'oxyde que très lentement à l'air, ne luit pas dans l'obscurité, ne s'enflamme qu'à 260°C et n'est pas toxique.

-Utilisations

Le phosphore rouge trouve diverses applications; une grande quantité de phosphore est utilisé dans la fabrication des allumettes, il est aussi utilisé en métallurgie pour la préparation de certains composés semi-conducteurs (phosphure de gallium GaP , phosphure d'indium InP), dans les projectiles destinés à créer des écrans de fumée et pour la fabrication de certains insecticides.

2. Les phosphates

L'importance des phosphates n'échappe à personne, les producteurs mondiaux agrandissent et modernisent leurs installations pour répondre à la demande croissante d'engrais et de phosphates. (2)

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

L'apatite fluorée $3(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)\text{CaF}_2$ est la formule qui se présente le plus souvent. Elle cristallise dans un système régulier et contient à l'état pur 42,26 % de P_2O_5 , 53,94 % de CaO , 3,8 % de F .

Economiquement le fluoroapatite est le plus important. Des lieux de dépôts primaires sont rares. On connaît quelques uns d'origine magmatique: L'île de KOLA en URSS. Les lieux les plus importants, qui ont des apatites concentrées, sont les dépôts sédimentaires. On pense qu'ils ont été créés par l'érosion du phosphate magmatique et surtout par les bêtes marines. On trouve souvent des dents et des os des bêtes.

Les gisements sédimentaires fournissent la majeure partie de la production mondiale (plus de 90%), on en rencontre à peu près dans tous les étages géologiques.

2.I Pétrographie (IO)

Les gisements de phosphate sont très variés quant aux minerais qu'ils renferment par leur constitution et leurs caractéristiques.

2.I.a) Roches magmatiques

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

L'apatite type est la fluoroapatite, dans la chloroapatite et l'hydroxylapatite l'atome de fluor est remplacé par un atome de chlore ou par un radical OH.

2.I.b) Roches sédimentaires

Il s'agit de sédiments marins. Ce sont tantôt des roches compactes assez dures, tantôt des roches tendres ressemblent à une argile

ou un grès. Les colorations sont également variées, allant du blanc au noir en passant par l'ocre et du vert.

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

- Les constituants phosphatés : Dans les Roches sédimentaires, on peut classer de la façon suivante les constituants phosphatés dans lesquels le phosphore existe; comme on vient de le dire sous la forme d'une apatite.

-Oolithes : Ont une forme sphérique, le centre est souvent constitué par un élément étranger ex: grains de Quartz

-Pisolites: Constitution analogue à celle d'un Oolithe, leurs diamètres sont supérieurs à 2mm.

-Nodules : Granules sphéroïdaux, de diamètre compris entre 1 à 10mm

-Coprolites : éléments en forme de cylindres plus ou moins déformés considérés comme des excréments de crustacés, riches en P_2O_5 .

-Débris osseux : on rencontre exceptionnellement des couches constituées essentiellement par des débris osseux. La matière phosphatée de ces débris et généralement la fluoroapatite carbonatée avec des rapport variables entre (FetOH).

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

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

Inclusions périphériques : On rencontre la Calcite, la dolomite, des argiles des matières organiques diverses et des imprégnations de bitume.

-Exogangue : A côté des constituants phosphatés, la roche sédimentaire comprend des éléments stériles à savoir

-Calcite : sous forme de Rhomboèdres, elle se rencontre aussi sous forme de boues cryptocristallines à l'intérieur de tests de foraminifères.

- Aragonite: rarement, elle provient de coquilles de mollusques non phosphatisés .
- Dolomite: $((CO_3)_2MgCa)$ on le rencontre souvent associé à la calcite.
- Silice : se rencontre sous forme de Quartz de silex. .
- Silicates : surtout les argiles qui existent dans la plupart des minerais phosphatés.
- Glaconie : (Silico-aluminate hydraté de fer et de potassium) on le trouve en proportion faible dans tous les phosphates de chaux sédimentaires.
- Sulfates : le gypse est fréquent surtout en Afrique du Nord.
- Fer : il se trouve sous forme d'hydroxydes colloïdaux associés en faible proportion à des argiles.
- Allumine : l'altération des argiles libère de la silice et de l'aluminium.

2.2 Ressources mondiales.

Les sources de phosphate les plus grandes se trouvent aux USA, URSS, en Afrique (Maroc, Tunisie, Egypte, ALgerie, Sénégal...) au Proche Orient et en Amérique centrale.

Les réserves mondiales sont évaluées à 50 billions de tonnes de phosphates. Environ le tiers de ces réserves serait aux USA QUI sont les premiers producteurs et consommateurs de phosphates.

2.3 Production et consommation du phosphate dans le monde. ($\times 10^6 t$) (6)

Année	1977 - 1978		1978 - 1979		1979 - 1980	
	Production	Consommation	Production	Consommation	Production	Consommation
• Europe de l'ouest	0,215	21,786	0,137	22,019	0,126	23,270
- France	0,019	4,858	0,025	5,016	0,012	5,394
- R.F.A	0,081	2,652	—	2,268	—	2,556
• Europe de l'est	23,612	30,282	23,595	30,573	24,473	31,639
- U.R.S.S	23,612	19,369	23,595	19,603	24,473	20,343
• Afrique	29,626	6,777	32,141	7,456	33,978	8,354
- Algerie	1,001	0,368	0,997	0,360	1,084	0,273
- Maroc	17,259	1,587	19,388	1,847	20,136	2,233
- Tunisie	3,614	1,805	3,712	1,861	4,040	2,218
Amérique du nord	47,256	37,233	50,037	40,144	51,611	43,000
- U.S.A	47,256	34,544	50,037	36,874	51,611	39,405
• Amérique centrale	0,366	1,719	0,402	1,867	0,324	1,451
- Mexique	0,285	1,690	0,322	1,802	0,275	1,434

Statistical supplement No. 22. January/February 1981

Tableau No 1

2.4 Préparation .

Le phosphate est extrait de façon différente d'une mine à l'autre. On trouve le phosphate directement sur la terre ou il faut enlever quelques Metre du sol pour tomber sur le phosphate .

Les différences des minéraux difinissent ensuite les traitements, qui sont nécessaire avant qu'on puisse commercialiser ou utiliser le phosphate .

Toutes les méthodes de la technique modernessont utilisées: Criblage, Broyage, Séparation des argiles, Flottation anionique et cationique, Décantation, Filtration, Séchage etc ;

Les calculs d'aujourd'hui ont montré, que les mineraux bruts doivent donner par tous ces traitements un phosphate commerciable d'une teneur en P_2O_5 de 30 à 40% . La qualité du phosphate commercialisé n'est pas indiquée par la concentration en P_2O_5 , mais par sa valeur en TPL (Phosphate tricalcique($P_2O_5 \cdot 3CaO$)).

Les utilisateurs de phosphate parlent d'un phosphate d'un TPL normal de 70 à 75%, d'un TPL excellent de 78% et d'un TPL bas de 65 à 70%, cette valeur est calculée à partir de la concentration de P_2O_5 qui est convertie en $Ca_3(PO_4)_2$. (2)

LE tableau (No2) montre des compositions de quelques phosphates des provenances différentes (valeur en %) . (I)

Tableau No 2

	TPL	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	SiO ₂	CO ₂	SO ₃	MgO	H ₂ O	C. organiques
Ariz (U.S.A)	77,68	35,57	50,40	0,61	1,44	3,88	6,50	3,00	1,80	0,87	2,00	0,30
La (U.R.S.S)	83,00	38,00	52,00	0,15	0,29	3,25	1,34	2,00	0,38	0,19	2,00	0,40
Fsa (Tunisie)	66,75	30,55	49,68	0,55	0,74	2,86	1,64	2,86	2,46	0,99	2,50	2,00
Faga (Egypte)	67,84	31,05	48,74	1,28	0,38	3,21	3,81	2,70	1,30	0,35	2,60	0,40
ouribga (Maroc)	76,00	34,80	52,00	0,20	0,20	4,20	1,00	4,00	1,50	0,20	2,00	0,30
ebel onk (Algerie)	75,00	34,60	54,30	0,45	0,80	4,00	1,35	1,30	1,60	0,80	2,00	0,50

La concentration en Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, SiO₂, F, H₂O est à part de sa valeur importante pour la valorisation du phosphate. Ces substances jouent un rôle important, soit pendant la digestion du phosphate, soit pendant la neutralisation de la solution obtenue.

2.5 Usages des phosphates. (8)

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

-90% de la production sont utilisés dans la fabrication des divers engrais.

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

-5% vont à l'industrie chimique pour la production du phosphore et des produits phosphorés divers (détergent, industries alimentaires ou pharmaceutiques).

2.6 Gisement de DJEBEL-ONK

Dés 1873 THOMAS avait constaté l'existence dans la région sud du tell de l'Algérie, d'un étage suessonien riche en phosphate de chaux.

En 1886, le même géologue publia ses premiers travaux sur les phosphates de chaux, il s'était intéressé surtout aux gisements des environs de GAFSA (Tunisie), en faisant pressentir leur continuation en Algérie.

Le gisement du Djebel-onk est situé à 100 Km environ au sud de Tébessa et une trentaine de Km de la frontière Tunisienne, il est relié à Annaba par voie ferrée de 340 Km.

Ce gisement comprend 5 gîtes

- DJEBEL DJEMIDJMA
- KEF SENNOU
- RAS MERGUEB-ETTIR
- DJEBEL TARFAYA
- DJEBEL FOURIS

Le seul gîte en exploitation actuellement est celui de Djebel djemidjma. Les réserves sont évaluées à 110 millions de tonnes, le minerai titre 55 à 56% en phosphate tricalcique (TPL).

-Le phosphate de ce gisement est de Fluoro-apatite contenue à l'intérieur des nodules phosphatés.

-Les carbonates de chaux et magnésie : Calcite (CaCO_3) et DOLMITE ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$) se trouvent soit dans le ciment, soit à l'intérieur des nodules (endogangue carbonatée).

-Les sulfates et les chlorures

- .de sodium
- .de potassium
- .de chaux

-La silice

- .dans les argiles de la gangue
- .dans le quartz

-Le fer et l'aluminium existent sous forme d'oxydes.

-Les matières organiques (très peu).

2.6.a) Exploitation et valorisation

L'unité de Djebel-onk se compose actuellement de :

- Une carrière d'où on extrait un phosphate brut titrant 55 à 56% en TPL
- Une installation de préparation mécanique (Concassage, Broyage et Criblage).
- Une unité de valorisation qui traite le produit venant de la carrière, le traitement consiste en un enrichissement en TPL par calcination.
- Deux unités de traitement produisant par un procédé sec dit (Dépoussiérage) du phosphate titrant 63 à 64% en TPL.

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

La production est de 400.000t/an de phosphate calciné à 75% en TPL pour l'atelier de calcination et de 800.000t/an de phosphate dépoussiéré à 63-64% en TPL pour l'atelier de dépoussiérage.

2.6.b) Procédé de valorisation

A) Traitement mécanique :

-Concassage: Le minerai brut est déversé dans un concasseur giratoire, travaillant avec une capacité maximale de 750t/h. A la sortie on obtient un minerai dont le diamètre maximal égal à 200mm.

-Broyage : S'effectue dans trois broyeurs à marteaux travaillant en parallèle avec une capacité de 220t/h

-Criblage : L'objectif de cette opération est l'élimination des éléments, les plus durs qui sont pauvres en TPL.

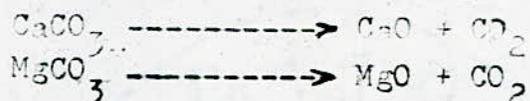
Le cribleur est constitué de trois toits (I5; IO . 8mm).

-Dosomètre : Est un dispositif permettant la répartition des produits criblés.

B) Traitement humide .

Débouillage : Constitue en quelque sorte un prétraitement, il permet d'éliminer la majeure partie des matières silicieuses et qui au cours de la calcination pourraient former des combinaisons avec les éléments du phosphate.

-Calcination : Elle consiste essentiellement à porter le minerai débourbé à une température suffisante (800-900°C) pour décomposer les carbonates et brûler les matières organiques.



Après calcination, le minerai subit un refroidissement brusque dans l'eau, refroidissement qui assure

- une destruction mécanique des agrégats
- une extinction de la chaux qui entraîne sa dispersion en éléments fins.

-Lavage du produit calciné : Son but est d'éliminer la chaux et la magnésie libérée au cours de la décomposition thermique des carbonates ainsi que les sulfates alcalins .

Lorsque le minerai, est mis au contact de l'eau, deux phénomènes interviennent

- Une dispersion mécanique des éléments fins stériles qui peuvent rester en suspension .
- Une dissolution partielle de la chaux et des sulfates ce qui entraîne la séparation de ces éléments stériles et permet un complément de désagrégation qui amplifie le premier phénomène

-Séchage : Le minerai lavé, essoré, subit un dernier traitement dans des fours rotatifs de séchage afin de réduire l'humidité de 10 à 0,5%

C) Traitement sec (Dépoussiérage)

-Séchage : Du minerai criblé en lit fluidisé;

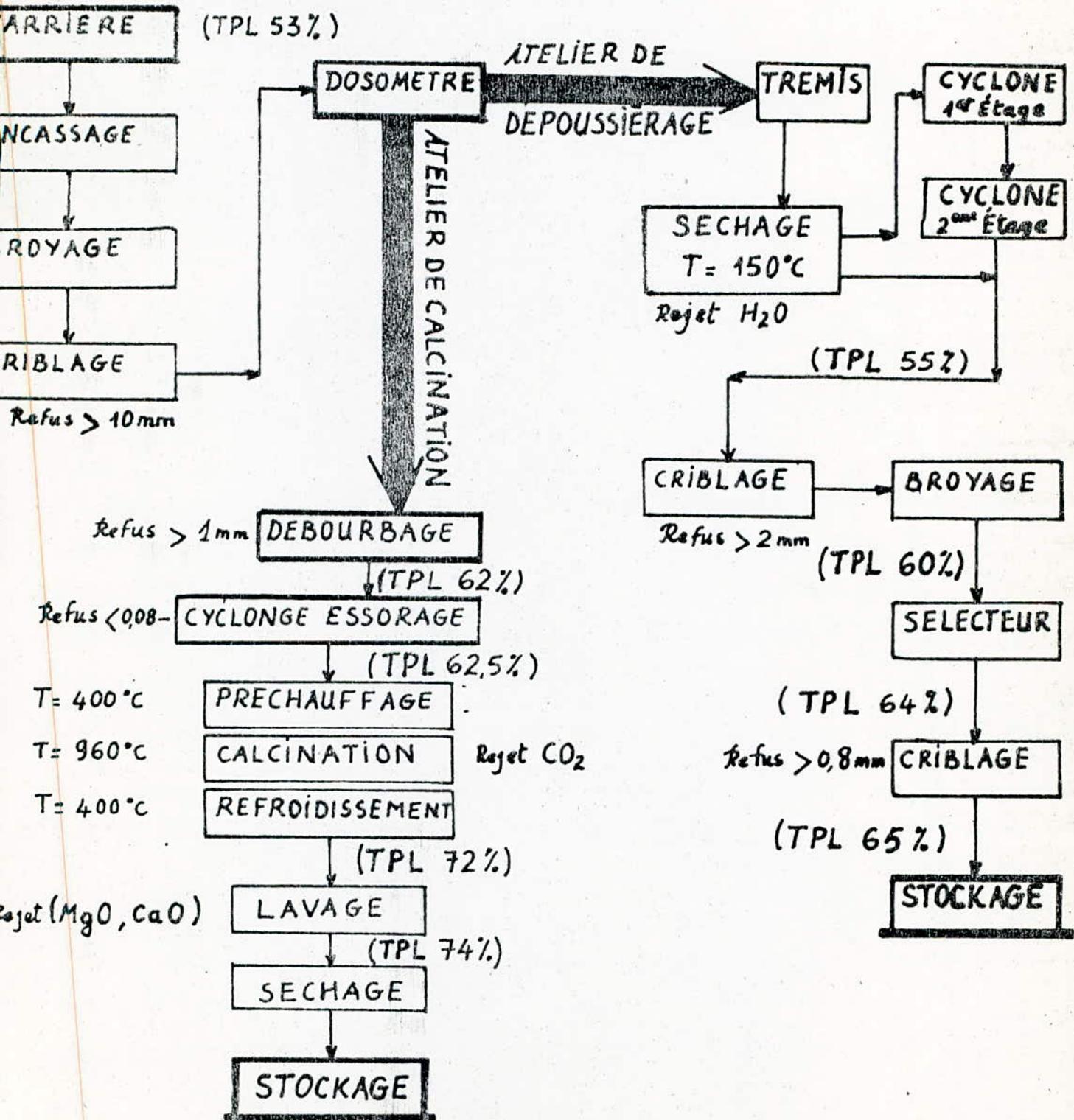
-Criblage primaire : A ce niveau le diamètre maximal des particules doit être inférieur à 2mm.

-Broyage : Se fait dans un Broyeur à percussion qui permet de libérer la maille argileuse enveloppant le minerai .

-Sélection : A l'aide des sélecteurs pneumatiques qui éliminent les particules de diamètre inférieur à 0,08mm.

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

2.6.c) Chaines de traitement



3. Les engrais phosphatés

Les plantes ont besoin pour l'élaboration de la substance organique, d'acide carbonique, d'eau et d'une série de cations et d'anions minéraux comme éléments de structure et catalyseurs qui sont prélevés dans le sol par les racines. Ces éléments indispensables aux plantes sont avant tout des combinaisons du Potassium, de l'Azote, du Phosphore, du Calcium, du Magnésium, du Fer,, du Silicium, du Chlore et du Sodium.

La structure stable d'apatite a la conséquence que le P_2O_5 contenu dans le phosphate n'est pas disponible à la plante. Seulement quelques minerais dite phosphates mous, qui se décomposent dans le sol lentement. Pour la plupart des engrais phosphatés, leurs production se fait soit à l'aide d'un acide soit à des températures élevées à l'aide du carbonate de soude ou de la matière silicate.(4)

La dissolution du phosphate à l'aide d'acide sulfurique est la plus importante depuis le commencement du développement industriel. Le produit superphosphate est connu depuis 1854.

3.I Les engrais phosphatés modernes (2)

Le regne du superphosphate simple dura un siècle mais on s'apercevait que ce superphosphate était un engrais peu concentré et qu'il était plus économique de préparer des engrais composés ou complexes, pour n'effectuer qu'un seul épandage.

On s'orienta donc vers des engrais concentrés et des engrais complexes. Le supertriple ou superphosphate enrichi obtenu par attaque du minerai non par l'acide sulfurique mais par l'acide phosphorique permettait de se débarrasser du sulfate de calcium, bien souvent considéré comme une charge stérile, et de faire passer la teneur en P_2O_5 de 18 à 48% en moyenne. Le remplacement du superphosphate simple par le supertriple ne se fit que lentement. C'est seulement à partir de 1955 que le superphosphate déclina dans les pays industrialisés et que la fabrication d'acide phosphorique s'imposa

En même temps que la recherche de plus grande concentration des engrais phosphatés, on s'orienta vers la production d'engrais complexes fournissant simultanément deux ou trois éléments fertilisants, ce qui diminuait le coût des manipulations et des épandages.

3.2 Les différents types d'engrais phosphatés (2)

a) Phosphates moulus : Sont simplement des phosphates naturels finement broyés (Tamis 50 μ), ils constituent aujourd'hui, sous certaines conditions, une fumure de fond intéressante à la fois par son bas prix et son efficacité.

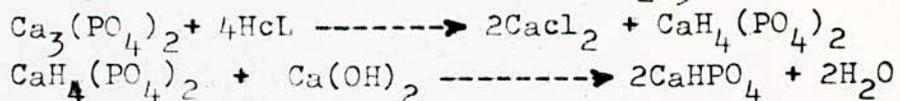
b) Superphosphate normal (SP) : Pendant presque un siècle, le superphosphate a été l'engrais phosphaté de base, la source essentielle de phosphore pour les plantes.

Le superphosphate résulte de l'attaque du phosphate minéral par l'acide sulfurique, il est un excellent engrais phosphaté très indiqué pour toutes les terres calcaires .

c) Superphosphate triple (TSP) : Si au lieu d'utiliser de l'acide sulfurique on emploie, pour attaquer le phosphate naturel de l'acide phosphorique; on obtient un superphosphate qui dose 48% en P_2O_5 . On élimine ainsi le sulfate de calcium et obtenir un engrais dont la teneur en P_2O_5 est presque le triple de celle du superphosphate ordinaire.

Le TSP est pendant quelques décennies devenu l'engrais phosphaté le plus répandu, il a été largement utilisé de 1950 à nos jours dans la fabrication des engrais composés à haut dosage.

d) Phosphate bicalcique : L'attaque du phosphate naturel en poudre fine et en milieu aqueux par de l'acide chlorhydrique donne, comme dans le cas de de l'acide sulfurique, du phosphate monocalcique, mais ce phosphate reste dans l'eau en solution comme le résidu de chlorure de calcium, pour l'extraire du liquide on ajoute un lait de chaux qui précipite le phosphate bicalcique (40% en P_2O_5) .



Cet engrais n'est pas soluble dans l'eau, mais il est presque entièrement soluble dans le Citrate d'ammonium.

e) Phosphates d'ammonium : Sont les produits de neutralisation entre l'acide phosphorique et l'ammoniac, on obtient mono-, di- et poly-ammoniumphosphate.

Les essais systématiques sur culture ont montré qu'en sol acide le P_2O_5 du superphosphate et celui du phosphate d'ammonium donnaient des résultats analogues. cependant, souvent la présence de soufre et de calcium dans le superphosphate était bénéfique.

f) Les engrais complexes (NPK) : Les engrais ternaires contiennent au minimum N, P_2O_5 et K_2O , les matières de base demandées pour la production de ces engrais sont:

- Des nitrates
- Du chlorure de potassium
- Du phosphate d'ammonium

Et toujours un peu d'acide sulfurique et des quantités variables d'ammoniac pour dégager des calories et d'obtenir une bonne granulation.

La combinaison des différents types de matières de base s'effectue dans un Granulateur à tambour qu'est l'appareil le plus répandu dans la fabrication des engrais complets modernes; (Fig. I)

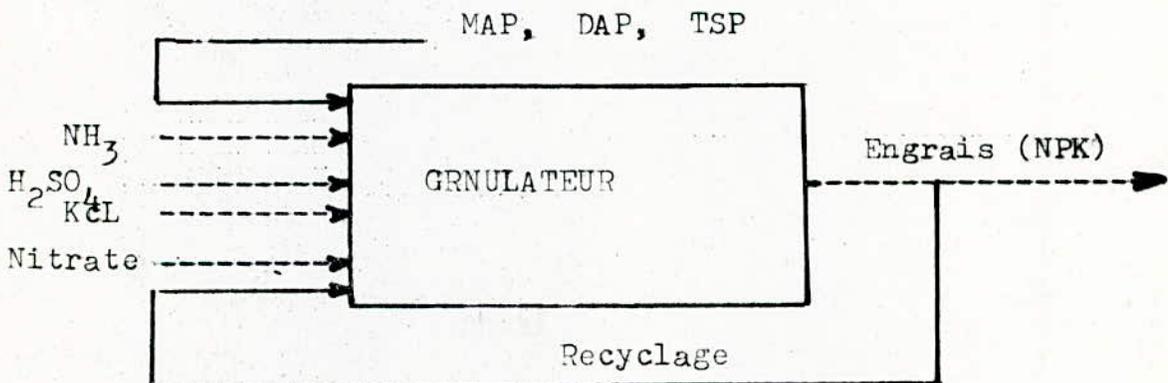


Fig. I .

5.3 - Production et consommation des engrais phosphates dans le monde. ($\times 10^6$ t) (6)

Année	1977 - 1978		1978 - 1979		1979 - 1980	
	Production	Consommation	Production	Consommation	Production	Consommation
• Europe de l'ouest	5,846	5,988	5,919	6,600	5,966	6,675
- France	1,534	1,824	1,940	1,400	1,480	2,018
- R.F.A	0,722	0,870	0,696	0,908	0,735	0,914
• Europe de l'est	8,639	8,381	9,076	8,714	9,127	8,831
- U.R.S.S	5,586	5,104	5,811	5,360	5,930	5,471
• Afrique	1,033	0,901	1,103	0,921	1,202	1,008
- Algerie	0,062	0,093	0,074	0,085	0,056	0,080
- Maroc	0,185	0,070	0,188	0,072	0,173	0,071
- Tunisie	0,249	0,024	0,252	0,028	0,349	0,037
• Amérique du nord	8,034	8,381	9,079	8,714	9,127	8,831
- U.S.A	7,383	4,618	7,886	5,086	8,639	4,891
• Amérique centrale	0,303	0,403	0,256	0,433	0,237	0,426
- Mexique	0,286	0,243	0,227	0,247	0,220	0,267

Statistical Supplement No. 22. January / February 1981

Tableau No 3

3.4 Fabrication des engrais phosphatés

Les engrais phosphatés simples ne représentent qu'une faible partie de la fumure phosphatée dans le monde car les engrais binaires et ternaires s'imposent de plus en plus par leur grande efficacité et par l'économie de manipulation, de stockage et d'épandage qu'ils apportent.

Pourtant, les engrais simples servent encore, mais à moindre degré que les phosphates d'ammonium, comme base pour la production d'engrais composés.

On trouve:

- Les superphosphates simples (SP)
- Les superphosphates triples (TSP)
- Le phosphate bicalcique ou préipité.

3.4 a) Les superphosphates normaux (SP)

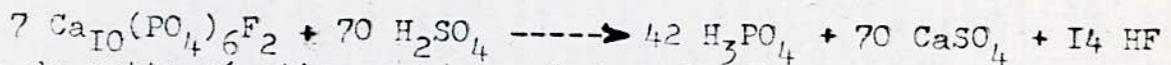
Résultat de l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique, sont essentiellement constitués par un mélange de phosphate monocalcique et de sulfate de calcium.

Ces engrais peu concentrés en P_2O_5 (moins de 20%) présentent l'avantage d'apporter simultanément:

- du soufre
- de la chaux
- des oligo-éléments (toutes les impuretés des phosphates)

Réactions de formation des superphosphates (SP).

1) L'attaque de l'acide sulfurique des phosphorites conduit à la formation des superphosphates



La vitesse de cette réaction est mesurée par la disparition de H_2SO_4 , cette réaction est rapide, elle est parfois terminée en 10mn.

2) L'acide phosphorique ainsi libéré réagit ensuite lentement sur le phosphate non encore attaqué avec formation de phosphate monocalcique monohydraté

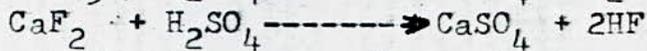


La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration de l'acide phosphorique et diminue avec les impuretés.

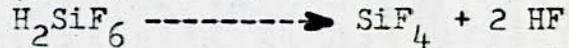
En somme on a donc :



Les réactions secondaires



HF réagit avec le SiO_2 présent pour donner



La vitesse de la réaction de digestion dépend des facteurs suivants

- de la nature du phosphate
- de la taille des grains
- de la concentration d'acide sulfurique
- de la température.

3.4 b) Le triple superphosphate (TSP)

Il est aussi connu sous le nom de superphosphate concentré.

Le TSP est produit du phosphate naturel et d'acide phosphorique, on obtient un produit qui contient 43 à 50% en P_2O_5 (3 fois plus que le SP).

Réactions de formation du TSP

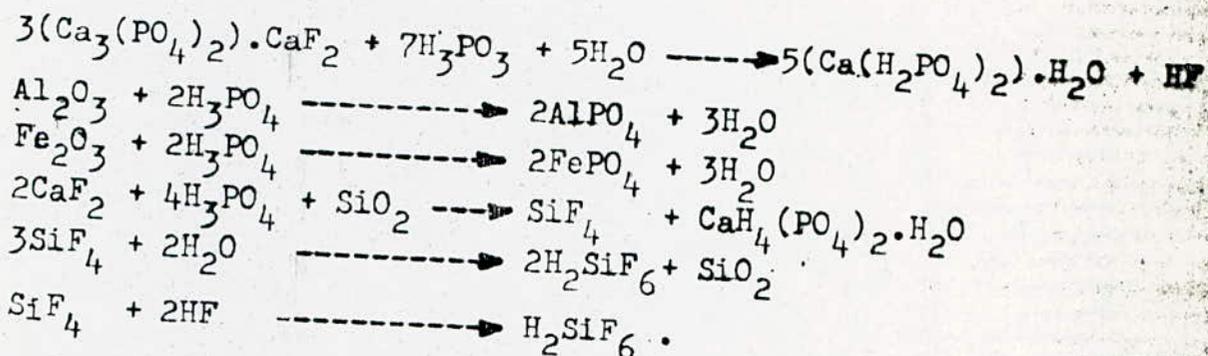
Du fait des impuretés de tous types, les réactions sont loin d'être aussi simple (les réactions chimiques au cours de la digestion ne sont pas maîtrisées même à ce jour). Les impuretés consomment de l'acide phosphorique sans valoriser le produit sous forme de P_2O_5 soluble additionnel.

Dans le cas des carbonates de calcium ou de magnésium, on consomme de l'acide pour donner des phosphates peu ou pas soluble, on a rétrogradation de l'acide.

Les composés du Fer et de l'Aluminium conduisent à des phosphates instables qui donnent des précipitations et des produits peu appréciés.

Tout dépend du minéral de départ utilisé, on peut, dans certains cas, déterminer la quantité de CaO existant dans le minéral en excès et ajouter suffisamment d'acide pour le convertir en phosphate monocalcique, on peut se baser sur la conversion complète de CaO, Al₂O₃, et Fe₂O₃ présents en phosphates et tenir compte de la présence des radicaux F et SO₂ pour calculer l'acide phosphorique à utiliser.

En général, on préfère perdre un peu de P₂O₅ soluble pour économiser l'acide et obtenir un engrais aux conditions de présentation et d'utilisation convenables. En effet un excès de P₂O₅ conduit à un pourcentage d'acide libre important, à une mauvaise présentation, une mauvaise stabilité, et une forte hygroscopicité donc à des difficultés au stockage et à la distribution.



La décomposition des apatites par l'acide phosphorique est divisée en deux étapes :

Pendant la première étape, la diffusion de l'acide à travers la surface externe des grains est relativement rapide, ceci est avant la saturation du mélange réactionnel, en mono-phosphate de calcium et la formation des cristaux.

Au cours de la deuxième étape, une couche dure (de mono-phosphate) se forme autour des grains d'apatite, qui gêne la diffusion de l'acide à travers les particules du phosphate, et pour augmenter la vitesse de diffusion de l'acide il faut :

- Augmenter la concentration de l'acide
- Utiliser un excès de l'acide (dans l'ordre de 5% par rapport aux coefficients stœchiométriques)
- Agiter soigneusement le mélange réactionnel
- Elever la température .

On peut dire que la vitesse (V) de la digestion du phosphate par l'acide phosphorique est proportionnelle à la surface des particules (S), au coefficient de diffusion de l'acide (D), et à sa concentration (C).

$$V \sim S.D.C \quad (4)$$

3.5 Quelques procédés de fabrication du TSP dans le monde. (2)

3.5 a) Système TVA

La TVA (Tennessee Valley Authority) a mis au point un système de cône rotatif de mélange rapide permettant d'obtenir une production élevée de supertriple.

L'appareil de mélange consiste en un cône tronqué tournant rapidement; Fig (2.a) l'acide est introduit par plusieurs arrivées de tubes placées à la périphérie du cône et le minerai arrive au centre du cône juste au-dessous du niveau des arrivées d'acide (50% en P_2O_5), dans un vortex créé par l'introduction tangentielle de l'acide.

Acide et phosphate sont énergiquement mélangés puis déchargés sur une bande transporteuse. Le temps de mélange est de l'ordre de deux secondes.

A la sortie de la bande un désingrateur découpe rapidement le gâteau supertriple; on peut reprendre le TSP pulvérulent et le granuler dans un granulateur sécheur rotatif. Enfin, on refroidit les granules.

On a facilement 91% de conversion (P_2O_5 du minerai converti en P_2O_5 soluble dans l'eau).

3.5 b) Système à turbine et à bande type Kuhlmann

Le procédé Kuhlmann permet de partir d'acide à 38-40% en P_2O_5 avec un phosphate finement broyé.

Une petite turbine remplace le cône de la TVA et désintègre, pulvérise l'ensemble acide phosphate pour assurer un mélange rapide et efficace.

On a un mélangeur agitateur-désintègrateur en Uranus B6 pour la turbine, en 316L ou Polyster stratifié pour la cuve. Fig (2.b)
Le produit passe ensuite sur une bande transporteuse capotée où s'effectue la réaction.

La durée de prise sur la courroie est de l'ordre de 10mn, les gaz sont aspirés par un ventilateur en acier caoutchouté et lavés dans une cheminée .

On découpe, on désintègre la matière à la sortie de la bande, enfin on granule le TSP obtenu (granules de l'ordre 2à4mm).

3.5 c) Procédé Dorr

Le procédé Dorr permet d'obtenir un engrais (TSP) granulé ou pulvérulent dans un système à plusieurs cuves d'attaque, à partir d'un acide dilué (35-38% en P_2O_5). (Fig 2.c)

Acide et phosphate sont énergiquement mélangés puis déchargés dans un séchoir continu qui sert de granulateur et donne des granules à 2/3% d'humidité. Du fait du haut taux de recyclage on obtient des granules très régulières et très durs.

Le TSP obtenu sa teneur en P_2O_5 est de 46% dont 76% sont soluble dans l'eau .

Phosphate

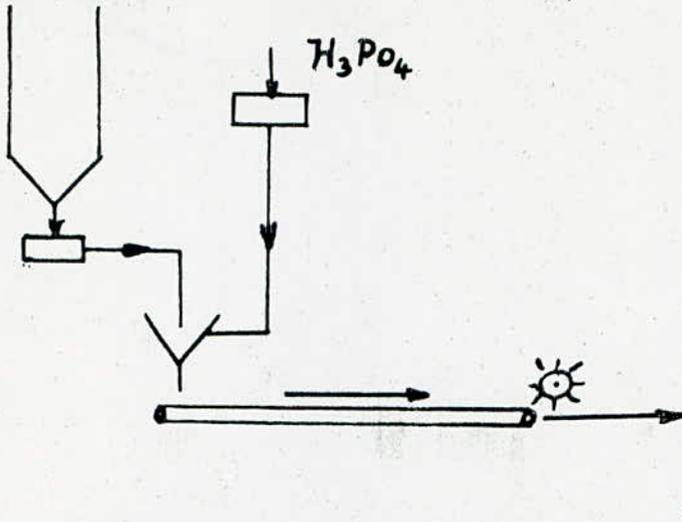


Fig. 2.a

H₃PO₄ Phosphate

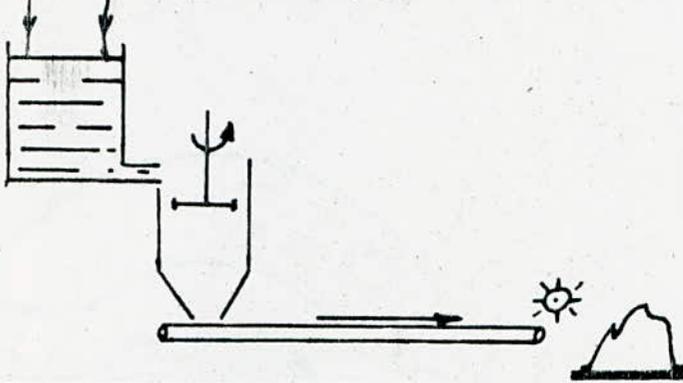


Fig. 2.b

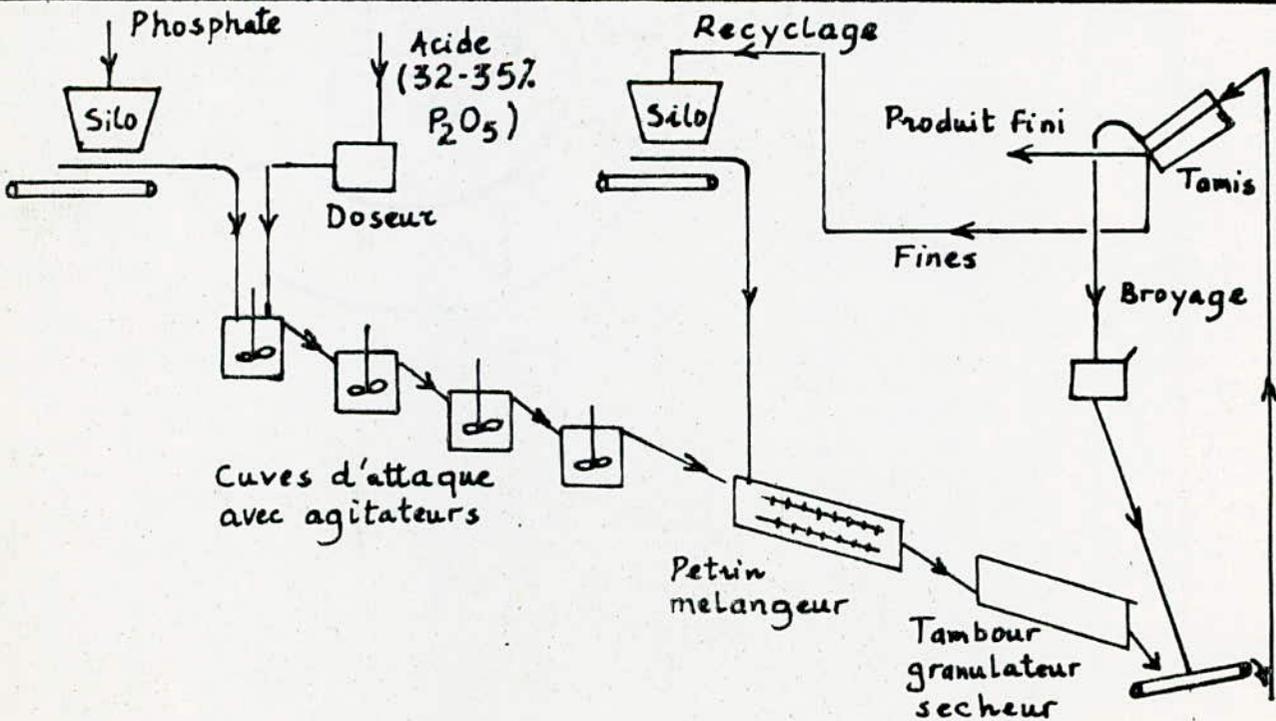


Fig. 2.c - Schéma des premières installations de Super triple Dorr Oliver

III- PARTIE EXPERIMENTALE

I. Traitements mécanique du phosphate utilisé

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

Le minerai que nous avons utilisé est extrait du gisement de Djebel-onk sous forme de blocs de 10 à 20cm, pour enrichir notre échantillon en P_2O_5 nous avons éliminer tout les éléments durs qui sont pauvres en phosphore, par trillage à main.

I.1 Concassage :

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

I.2 Broyage:

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

I.3 Tamisage :

L'objectif de cette opération est l'élimination de tout les particules dont le diamètre dépasse 0,5mm.

2. Propriétés physiques du minerai utilisé

Nous avons étudié successivement :

- La granulométrie
- La surface spécifique
- Le Poids spécifique.

2.1 Granulométrie

On entend par granulométrie la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau.

Pour réaliser cette analyse nous avons utilisé des tamis vibrants qui sont formées par des tôles perforés sur lesquelles on fait circuler le produit hétérogène à séparer.

Les résultats (Tableau 3.1) montrent que la plus grande fraction est située entre 0,1 et 0,2mm.

Tableau 3.1

Dimensions des grains	0,4 - 0,5 mm	0,3 - 0,4 mm	0,2 - 0,3 mm	0,1 - 0,2 mm	< 0,1 mm
%	6,9	5,7	4,9	72,7	9,8

2.2 Surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique est un élément important car la facilité d'attaque des phosphates augmente surtout avec leur surface spécifique.

Etant donné un problème d'appareillage (ANALYSEUR MICROMERITICS étant en panne) nous avons pris une valeur bibliographique. (2)

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

2.3 Poids spécifique

Pour mesurer le poids spécifique nous avons eu recours à la picnométrie en phase liquide qui s'applique particulièrement au corps pulvérulents.

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

La valeur du poids spécifique de notre échantillon ne diffère pas des valeurs bibliographiques qui s'échelonnent, selon le cas entre 2 et 3 g/cm³.

3. Composition chimique

Dosage du phosphore

Parmi les méthodes utilisées pour doser le phosphore on peut citer les méthodes gravimétriques et colométriques.

a) Les méthodes gravimétriques reposent sur la précipitation des ions PO_4^{3-} sous forme de sel ammoniacal de l'acide phosphomolybdique $(\text{NH}_4)_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$; ou sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien MgNH_4PO_4 .

Les méthodes bien que précises sont longues et exigent de grande quantités des produits.

b) Les méthodes spectrophotométriques, rapides, précises et très sensibles.

-La méthode utilisant le complexe phosphovanadomolybdate est très précise .

Nous avons opté pour cette méthode et dont le principe est le suivant: La présence de VO_3^- et de MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} donne en milieu acide nitrique un complexe jaune $(\text{P}(\text{V}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}))^{5-}$.

-Préparation du réactif colométrique: Le vanadomolybdate d'ammonium

La préparation de ce réactif comporte trois opérations

- 1) La préparation d'une solution de molybdate d'ammonium
25g de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont dissouts dans 500ml d'eau distillée à la température 50-60°C, une fois refroidie la solution obtenue est filtrée.
- 2) La préparation de la solution de vanadate d'ammonium
2,5g de vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) sont dissouts dans 500ml d'eau distillée bouillante, ensuite on additionne 20ml d'acide nitrique concentré (d=1,33) et on complète à 1l par l'eau.
- 3) Le complexe vanadomolybdate d' NH_4 s'obtient en mélangeant 50ml de la solution (1) et 50ml de la solution (2) ainsi que 90ml de HNO_3 (d=1,33).

-Préparation d'une solution étalon de P_2O_5

On prépare des solutions étalons à l'aide de phosphate mono-potassique (KH_2PO_4) préalablement séché.

0,4394g de KH_2PO_4 sont dissouts dans 1 l d'eau distillée 1ml de cette solution contient théoriquement 0,00023g de P_2O_5 .

Dans une série de fiole jaugée de 500ml on introduit des volumes de solution mère égaux respectivement à 5. 10. 15. 20. 25ml, dans toutes les fioles on ajoute 15ml d'acide perchlorique et on complète le volume par l'eau distillée.

Préparation d'une solution de phosphate (échantillon)

On introduit dans un bécher de 250ml; 0,5g de l'échantillon avec quelques ml d'eau, en suite on ajoute 15ml d'acide perchlorique(30%), on chauffe au bain de sable jusqu'à disparition de toute coloration, on laisse la solution refroidir, on transverse cette solution dans une fiole jaugée de 500ml en rinçant soigneusement le bécher d'attaque et on complète au trait par l'eau distillée.

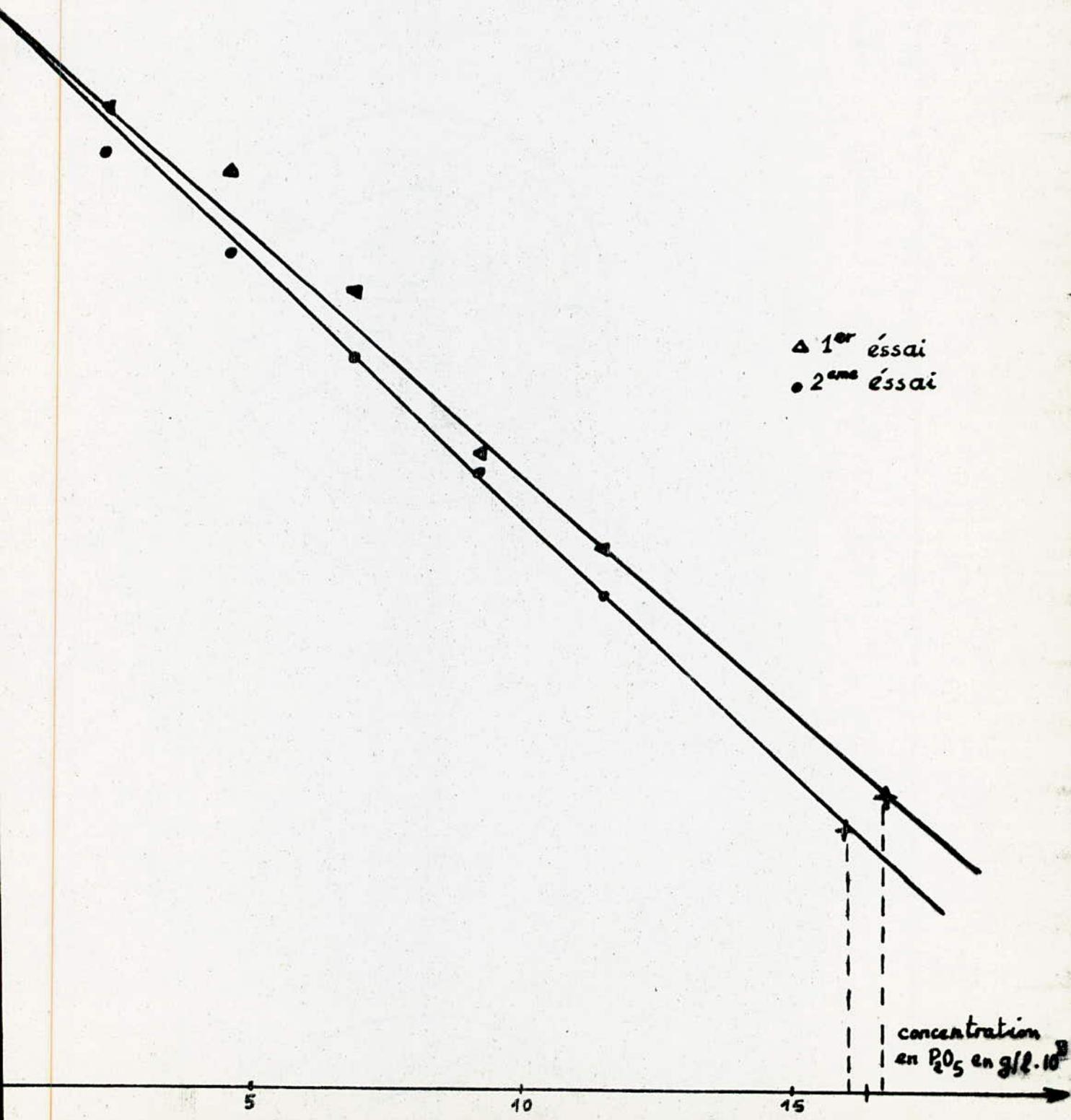
Après filtration, on transverse 25ml du filtrat dans une fiole de 50ml qu'on ajoute 15ml de la solution du complexe vanadomolybdate d'ammonium et on dilue à la marque, enfin on mesure la Transmittance à 460nm en utilisant une cuvette d'épaisseur de 1cm.

Résultats obtenus

1 ^{er} essai			2 ^{em} essai		
Prises d'essai (ml)	C (g/l) 10 ³	transmittance (%)	Prises d'essai (ml)	C (g/l) 10 ³	transmittance (%)
eau distillée	0	100	eau distillée	0	100
5	2,3	96,0	5	2,3	95,5
10	4,6	93,7	10	4,6	90,8
15	6,9	89,4	15	6,9	87,1
20	9,2	83,6	20	9,2	83,4
25	11,5	80,1	25	11,5	78,2
échantillon	-	71,1	échantillon	-	69,8

Transmittance %

Figure 2.d



D'après la figure (2.d) on déduira la proportion du P_2O_5 dans le minéral

$$\% P_2O_5 = 32,6$$

Pour les autres éléments les dosages ont été effectués au laboratoire centrale de l'EREM (ex SONAREM) .

L'analyse chimique effectuée adonner les résultats suivants

Éléments	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	CO ₂	P ₂ O ₅	F	P.a.f
Teneur en %	44,8	3,4	4,5	1,2	5,5	32,0	2,	7,0

4. Brève étude thermogravimétrique

a) Analyse thermique différentielle (A.T.D)

L'analyse thermique différentielle est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière . Elle consiste à prendre la différence de température entre l'échantillon et un corps neutre de référence, qui ne subit aucune modification thermique au cours du chauffage.

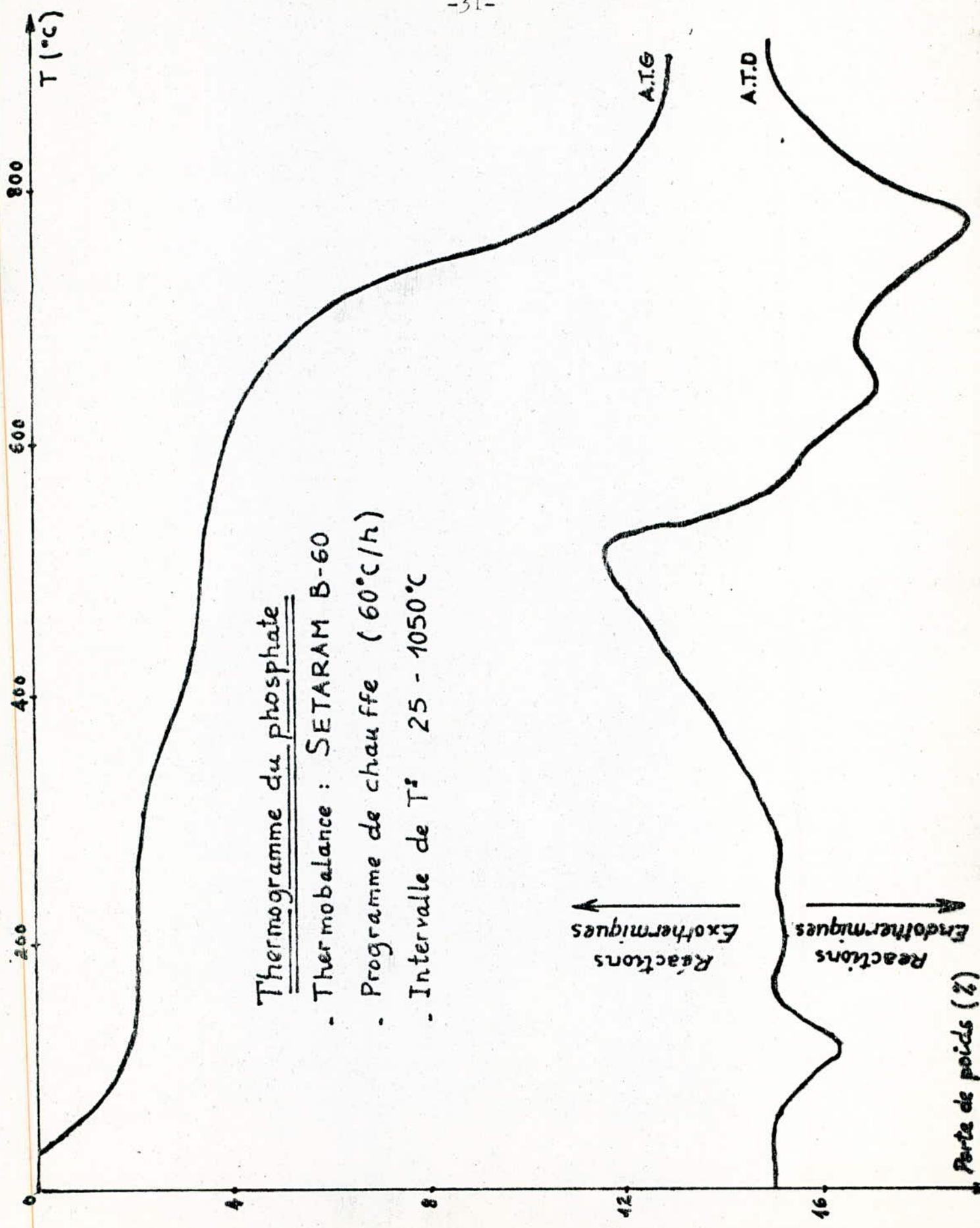
Les courbes enregistrées comportent des inflexions endothermiques ou exothermiques qui permettent l'identification de la nature du minéral.

b) Analyse thermogravimétrique (A.T.G)

Elle est basée sur la détermination des pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage, ces pertes de poids sont enregistrées en fonction d'une élévation de la température .

Le thermogramme du phosphate (provenant de Djebel-onk) nous a permis de faire les constatations suivantes: (8)

- 1) Une première perte de poids correspond à l'assèchement du



minéral, se produit jusqu'à 160°C (Réaction endothermique).

2) L'élimination des matières organiques et de l'eau dite de constitution se poursuit jusqu'à 600°C. (Réaction exothermique pour la combustion des matières organiques)

3) Enfin une perte de poids très rapide due au dégagement du CO_2 provenant de la dissociation des carbonates de calcium et de magnésium, ces réactions sont endothermiques. (Le double pic d'ATD S'explique par le fait que le CO_2 provient de deux produits différents.

4) A 860°C la décomposition est terminée. Nous observons une diminution de poids de 12,8%.

4. Détermination des conditions optimales de la préparation du TSP

4.1 Préparation du TSP

-Réactifs

- Phosphate naturel (provenant de Djebel-onk)
- Acide phosphorique.

-Appareillage

- Bain thermostaté
- Creusets en porcelaine
- Agitateur en verre
- Etuve réglée à 105-110°C
- Balance (précision 0,1mg)
- Mortier en verre avec son pilon
- Chronomètre
- Thermomètre

-Mode opératoire

Dans un creuset en porcelaine: (Fig. 3)

1°) On met un volume d'acide correspondant à la prise d'essai déterminée d'avance et on chauffe selon la température désirée.

2°) On verse 10g de phosphate en deux minutes et on mélange pendant cinq minutes.

3°) Le mélange obtenu est met dans une étuve pour le sécher.

4°)Le produit est refroidi, pesé, broyé et introduit dans un récipient hermétique.

4.2 P₂O₅ soluble

Pour donner une information de la partie du P₂O₅ contenue dans le TSP, qu'est libérée dans le sol. Ace propos nous avons fait une différenciation entre la solubilité du P₂O₅ dans l'eau et la solubilité dans un liquide chimique, qu'on estime d'être un image du liquide présent dans la proximité d'une racine d'une plante. On parle de la solubilité citrate .

-P₂O₅ Total: est la quantité d'anhydride phosphorique contenue dans le TSP.

-P₂O₅ Soluble: est la somme du P₂O₅ dans l'eau et dans la solution citrate.

4.3 Méthodes d'essais

A) Dosage de P₂O₅ soluble dans l'eau

a) Choix de la méthode (Fig. 4)

La méthode chromatographique de séparation des ions PO₄³⁻ est fondée sur l'adsorption de tous les cations présents dans la solution quand on fait passer celle-ci sur une colonne de résine H-cationique quelconque. Tous les anions (y compris l'ion PO₄³⁻) restent alors dans la solution à l'état d'acides libres. (3)

b) Caractéristiques de la résine utilisée (II)

La Duolite C20 est une résine échangeuse de cations fortement acide, elle est capable d'échanger d'une manière réversible un cation (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, etc ...) contre le cation H⁺ lié au groupement actif ou contre tout autre cation préalablement fixé sur le groupement.

Elle est caractérisée principalement par:

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

Propriétés :

- Squelette: copolymère styrène-divinyl benzène
- Groupements fonctionnels: SO₃H
- Aspect: billes translucides-ambre foncé
- Densité réelle: 1,27 sous forme Na
- Masse volumique apparente: 860g/l sous forme Na
- Forme ionique du produit livré: Na (H sur demande)
- Capacité d'échange totale: 2,2eq/l
- Température maximum tolérée: 120°C

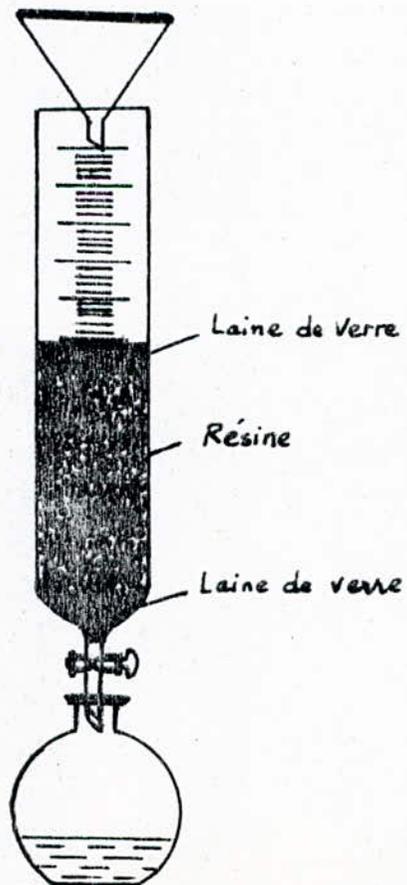
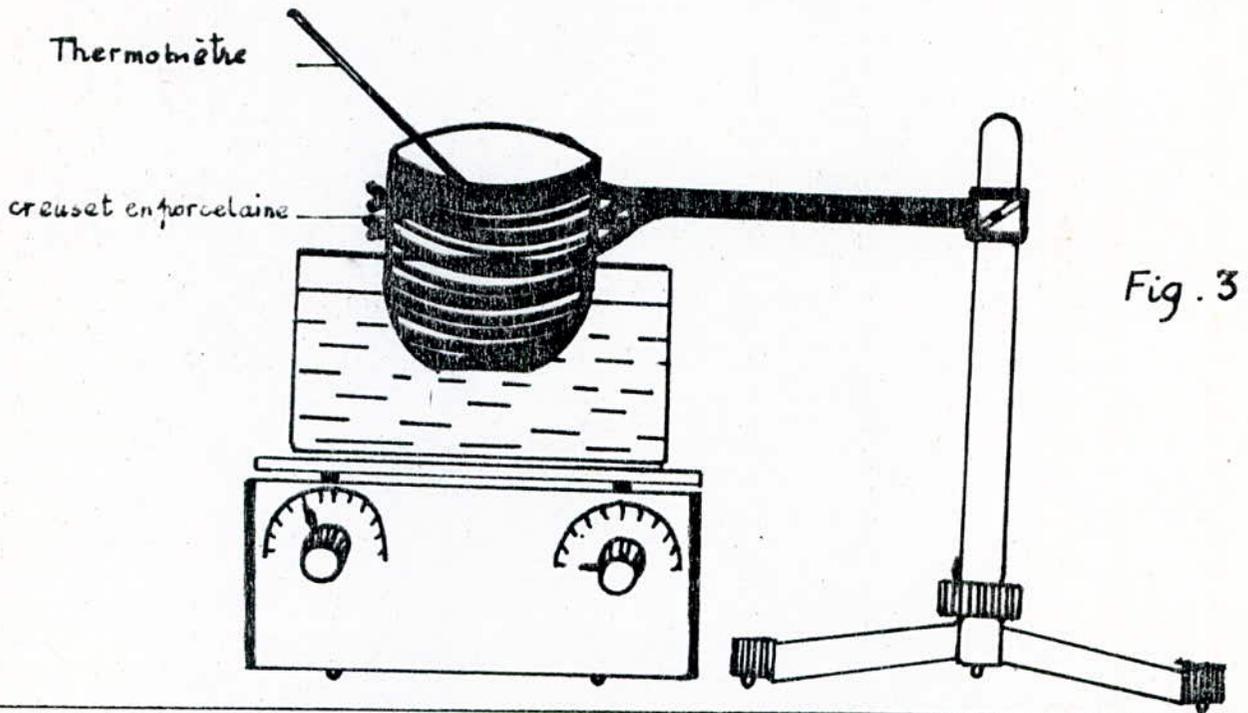


Fig. 4
Appareil pour l'analyse
chromatographique des ions PO_4^{---}

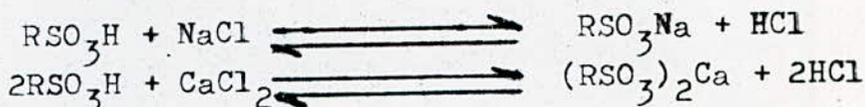
-Granulométrie:

Diamètre en mm	% du volume total
0,4	max 15
0,4-0,6	10 - 40
0,6-0,8	20 - 40
0,8-1,0	10 - 25
1,0	max 10

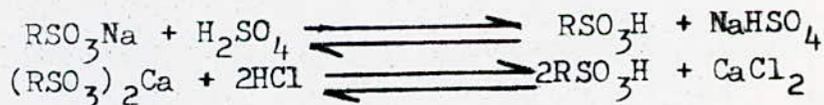
Réactions caractéristiques

Le fonctionnement de la Duolite C20, en cycle hydrogène, est illustré dans les réactions suivantes:

Service



Régénération



c) Préparation de la résine(II)

Nous avons effectué l'expérience dans une burette ordinaire à robinet de verre, de 50ml de capacité. (Fig. 4)

Dans la partie étroite de la burette nous avons met de laine de verre et nous avons versé par dessus 20g de résine que nous avons conservé dans l'eau distillée pendant 24h. Et enfin on recouvre la partie supérieure de la résine par la laine de verre.

La préparation consiste à faire passer à travers la couche de résine 30ml de solution de HCl (6N) pour chasser tous les cations qui peuvent s'y trouver et qui sont alors remplacés par des ions H⁺. La solution d'acide ne doit pas s'écouler de la burette à une vitesse supérieure à 1goutte/s. Quand il ne reste pas plus de 1ml de solution

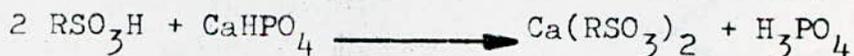
d'acide au dessus de la couche de résine , on lave celle-ci à l'eau distillée jusqu'à ce qu'une goutte d'eau de lavage cesse de colorer en rose un papier imprégné d'hélianthine(c.a.d jusqu'à ce que les eaux de lavage aient un pH 4).

d) Principe de la méthode

Lorsqu'on fait passer une solution de TSP à travers la couche de résine cationique, les ions fixés par la Duolite C20 lors du cycle de régénération sont remplacés par les cations Ca^{++} provenant de la solution de TSP, on aura dans la solution à titrer H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.



Et en fonction de l'augmentation de l'acidité dans la solution il y a d'autre sels qui réagissent avec le cationite.



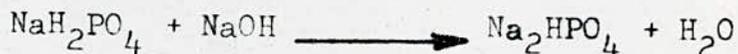
e) Titrage

H_3PO_4 possède deux fonctions acides pouvant être titrés par la volumétrie: sa première fonction acide fort, neutralisé pour pH=4 et sa deuxième fonction acide faible, neutralisé pour pH=9.

Pour pH=4; la neutralisation sera mise en évidence par un indicateur virant autour de ce pH: nous avons utilisé le VERT DE BROMOCRESOL qui vire du jaune au bleu pour un pH compris entre 3,8 et 5,4



Pour pH=9; la neutralisation sera mise en évidence par un indicateur virant autour de pH=9 : nous avons utilisé un mélange de deux indicateurs (PHENOLPHTALEINE+ROUGE DE METHYL) virant du rouge au rose pour un pH compris entre 8,2 et 9,8



f) Méthode

Réactifs

- 1- Superphosphate triple (TSP)
- 2- Solution de NaOH (0,097N)
- 3- Solution de vert bromocrésol, obtenu comme suit:
On dissout 0,1g de ce réactif dans 100ml d'alcool éthylique
- 4- Solution d'indicateur coloré mixte:
On dissout 0,6g de phénolphthaleine et 0,1g de rouge de méthyle dans 100ml d'alcool éthylique.
- 5- Solution témoins (1): 1g de phosphate monosodique est dissoute dans 250ml d'eau distillée, on prélève 25ml de cette solution et on la dilue à 75ml enfin on ajoute 7gouttes de vert bromocrésol.
- 5- Solution témoins (2): 2,4g de phosphate disodique est dissoute dans 250ml d'eau distillée, on prélève 25ml de cette solution qu'on la dilue à 75ml, et on ajoute 7gouttes d'indicateur mixte.

Appareillage

- 2 Burettes (50 , 25ml)
- Pipettes
- Agitateur
- Bêchers de 400ml
- Fioles (500, 250 , 100ml)

Mode opératoire

On dissout 1g de TSP obtenu dans une fiole de 250ml, on agite pendant 30mn , après on fait passer 100ml de cette solution à travers la couche de résine à une vitesse de 1goutte/s.

Les cations qui se trouvaient dans la solution sont adsorbés et chassent de la résine une quantité équivalente d'ions H^+ .

Pour débarrasser la colonne de la solution qui l'imprègne et qui contient H_3PO_4 et d'autres acides, on la lave par l'eau distillée (jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne un $pH=4$)

La solution obtenue est diluée à 500ml, on prélève 2x100ml de cette solution. La première prise est versée dans un bêcher de 400ml avec 7gouttes de l'indicateur coloré (3) et on titre avec NaOH.

La deuxième est versée dans un autre bêcher ainsi que 7gouttes du mélange (phénolphthaleine-méthyl rouge) et on titre avec NaOH.

d) Expression des résultats

$$\% P_2O_5 = 0,007I \cdot \frac{500}{100} \cdot \frac{500}{100} \cdot \frac{V_2 - V_1}{m} \cdot 100$$

m: Masse de l'échantillon, (Ig)

V₁: Volume de NaOH nécessaire pour neutraliser la 1^{ère} acidité (H₃PO₄)

V₂: " " " " " " " " " 2^{ème} " " "

0,007I : Equivalent de P₂O₅ réagissant avec 1cc de NaOH (0,1N).

B) Dosage de P₂O₅ soluble dans le citrate d'ammonium

a) Choix de la méthode

Parmi les normes Françaises de dosage de P₂O₅ soluble dans le citrate d'ammonium, la norme NFU42.113 de Mars 1961 a été appliquée.

Dans cette norme, la mise en solution s'effectue au moyen du citrate de JOULIE (pH=10) et le dosage de P₂O₅ ainsi solubilisé s'effectue au moyen de la méthode citro-magnésienne. Le précipité a la composition MgNH₄PO₄·6H₂O soit après calcination Mg₂P₂O₇.

b) Domaine d'application

La présente norme est applicable aux engrais phosphatés à l'exception toute fois:

- Des engrais contenant plus de 0,05g de magnésie par gramme de P₂O₅ soluble dans l'eau et dans le citrate d'NH₄
- Des engrais contenant plus de 5% de P₂O₅ sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

c) Principe

c.1) Extraction de P₂O₅ soluble dans le citrate d'NH₄

Réactifs

1) Citrate d'ammonium: obtenu en dissolvant lentement dans un flacon muni d'un bouchon, 400g d'acide citrique dans une quantité suffisante d'ammoniaque tout en refroidissant de

telle sorte que la température ne dépasse pas 50°C, on complète le volume à un litre avec de l'ammoniac.

2) Solution calcique contenant 40g de CaCl_2 anhydre dans un litre

Appareillage

- Mortier en verre avec son pilon
- Agitateur en verre muni d'embout en caoutchouc
- Filtre sans cendre et de porosité moyenne de 110mm de diamètre
- Agitateur rotatif réglé à la vitesse de 40 tr/mn
- Balance (précision 0,1mg)

Mode opératoire

On dispose 0,75g de TSP dans le mortier et on ajoute une dizaine de gouttes de citrate (1) pour l'humecter et désagréger très soigneusement avec le pilon; on ajoute 20ml de citrate et on délaye la pâte dans ce liquide.

Après décantation on verse le liquide dans une fiole jaugée de 250ml en évitant d'entraîner les parties qui auraient pu échapper à la désagrégation. On refait l'opération 4 fois de façon que tout le produit soit entraîné dans la fiole à la fin de la 5^{ème} préparation enfin on rince le mortier et le pilon au dessus de la fiole avec 40ml d'eau distillée.

La fiole bien bouchée est agitée pendant trois heures. ON laisse après reposer de 15 à 16h et on reprend l'agitation dans les mêmes conditions pendant 3h, enfin on ajoute 10ml d'une solution calcique (2) et on ajuste au trait avec de l'eau distillée.

c.2 Précipitation de P_2O_5 soluble dans le citrate d' NH_4

Précipitation de P_2O_5 sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien calcination et pesée sous forme de pyrophosphate de magnésien

Réactifs

- 1) Ammoniac: $d=0,915$
- 2) Solution de lavage: Ammoniac(4N)
- 3) Réactif magnésien : 150g de chlorure de Mg ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 150g de NH_4Cl sont dissouts dans la quantité d'eau pour obtenir un volume d'un litre.

Appareillage

- Etuve réglée à 105°C
- Four à moufle
- Capsules en porcelaine émaillée

Mode opératoire

On transpose 100ml du filtrat obtenu au paragraphe c.I dans un bécher de 400ml, en suite on introduit successivement
40ml d'eau distillée
50ml d'ammoniac (I)
10ml de réactif magnésien (3)

On agite avec une baguette de verre le liquide de précipitation et on recouvert ensuite le bécher par un verre de montre et on laisse la solution reposer au moins 12h .

On filtre , le précipité obtenu est lavé deux fois avec 25ml de solution de lavage (?), et on le fait sécher.

Quand on constate que le préipité se détache du filtre, on plie celui-ci et l'on introduit dans le capsule, enfin on place ce dernier dans un four à moufle. (T=925°C). Le produit obtenu est pesé.

Expression des résultats

Ig de pyrophosphate de Mg correspond à $\frac{141,95}{222,59} = 0,6377g$
de P_2O_5

Soient E: la masse, en gramme de la prise d'essai
m: la masse, en " " "de pyrophosphate de Mg calciné
P: le % de P_2O_5 soluble

$$P=0,6377 \cdot m \cdot \frac{250}{100} \cdot \frac{100}{E}$$

4.4) etude de l'influence de la concentration de H_3PO_4 sur la décomposition des Apatites

- Méthode

Dans une série de creusets contenant des solutions d'acide de différentes concentrations, on place le premier creuset dans un bain thermostatique réglé à une température de 60°C.

Quand la solution d'acide atteint cette température, on verse lentement 10g de phosphate, on agite pendant 5mn.

Le produit obtenu est séché dans une étuve pendant 48h, enfin on dose la proportion de P_2O_5 soluble de TSP obtenu par les deux méthodes citées précédemment.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau No 4

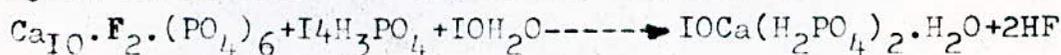
Exemple de calcul

I) Concentrations de H_3PO_4

-Solution mère de H_3PO_4 (75%) -----> 54,3% en P_2O_5 , d=1,58

-Phosphate (% P_2O_5 =32,6), pour 10g nous avons 3,26g de P_2O_5

D'après la réaction de digestion du phosphate



d'où il faut 2,33g de P_2O_5 en acide par 1g de P_2O_5 dans le phosphate

Xg " " " " " " 3,26g " " " " " " " " "

 X=7,67g de P_2O_5 en acide -----> 10,6g H_3PO_4

La quantité nécessaire d'acide est

$$10,6 \cdot \frac{100}{75} = 14,13g \text{ d}'H_3PO_4$$

$$14,13 : 1,58 = 8,95ml$$

II) Calcul de la masse de P_2O_5 Totale dans le TSP obtenu

- masse de TSP $m=20,1289g$

3,26g de P_2O_5 dans le phosphate + 7,67g de P_2O_5 dans l'acide
donc au total on a 10,93g de P_2O_5

$$\%P_2O_5 \text{ Tot} = (10,93 : 20,1289) \cdot 100 = 54,3$$

-Interprétation des résultats obtenus

D'après les résultats (Fig 4.I) nous pourrions dire que la décomposition des apatites par H_3PO_4 est d'autant plus facile que la concentration de l'acide est élevée, mais cette concentration est limitée à 60% (43,5 en P_2O_5), car au delà de cette valeur, la viscosité de l'acide devient importante ce qui gêne sa diffusion à travers les couches qui sont formées au tour des grains d'apatites et par conséquent la vitesse d'extraction de P_2O_5 diminue.

4.5) Influence de la température

Pour réaliser cette étude, nous avons fixé la concentration de l'acide à 60% et le temps de contact (48h) et nous avons varié la température d'attaque pour chaque échantillon.

Le tableau(5) rassemble tous les résultats obtenus.

L'examen des résultats (Fig. 5.I), nous amène à formuler la conclusion suivante:

La température favorise l'attaque, mais elle est aussi limitée car sous l'action de la chaleur les couches de la mono-phosphate de Ca se durcissent ce qui empêche la pénétration de l'acide dans la zone réactionnelle.

4.6) Influence d'un excès d'acide phosphorique

Du fait des impuretés de tous types, la réaction de digestion du phosphate est loin d'être complète. Pour apprécier la qualité du TSP il est nécessaire d'ajouter un excès d'acide.

Durant cette phase nous avons fait varier l'excès d'acide en en laissant les autres paramètres constant constants.

Les résultats de nos essais sont représentés dans le tableau (6), dont l'examen nous permet de faire les constatations suivantes.

-Un excès d'acide phosphorique dans l'ordre de 4% par rapport aux coefficients stœchiométriques conduit à une augmentation de la proportion de P_2O_5 soluble dans le TSP ce qui implique que la qualité de notre produit s'est améliorée

-Un excès d'acide au delà de 4% conduit à un pourcentage d'acide libre important et une forte hygroscopicité du produit. (Fig. 7)

4.7) Influence du temps de contact

Le dernier paramètre à connaître pour la préparation du TSP est le temps de contact nécessaire pour une bonne assimilabilité du produit.

Comme le montre la figure (8), le temps de contact semble être un peu long (48h), car pendant la 2^{ème} étape le mélange réactionnel est saturé en mono-phosphate de Ca et par conséquent la diffusion de l'acide à travers la couche de ce produit pour réagir avec le phosphate vierge sera très lente.

4.8) Présentation du produit préparé

Conditions de travail ($T=90^{\circ}C$, H_3PO_4 (43,5% P_2O_5), Excès d'acide 4%
Temps de contact 48h)

Abréviation

T.S.P 57,60%

Formule chimique

$Ca(H_2PO_4)_2$

Analyse chimique

Solubilité eau 54,95%

Solubilité citrate 56,20%

Humidité 5,9%

Acidité libre (exprimée en H_3PO_4) 4,8%

Tableau n° 4

T = 60°C

Temps de contact ($\tau = 48$ h)(54,30 % P_2O_5 Total)

Concentration de H_3PO_4 (en %)	Teneur en P_2O_5 soluble dans l'eau	P_2O_5 soluble / P_2O_5 total	Teneur en P_2O_5 sol dans le citrate d'ammonium	P_2O_5 soluble / P_2O_5 total
30	39,05	71,92	40,36	74,33
40	41,71	76,82	41,06	75,61
50	44,37	81,72	45,29	83,40
55	46,15	85,00	47,60	87,66
60	47,92	88,26	48,80	89,87
65	47,04	86,65	47,07	86,93
70	46,15	85,00	46,27	85,21
75	47,22	83,35	45,63	84,03

Influence de la concentration de H_3PO_4 sur la décomposition des apatites

Influence de la concentration d'acide sur la décomposition des apatites

(Fig. 4.1)

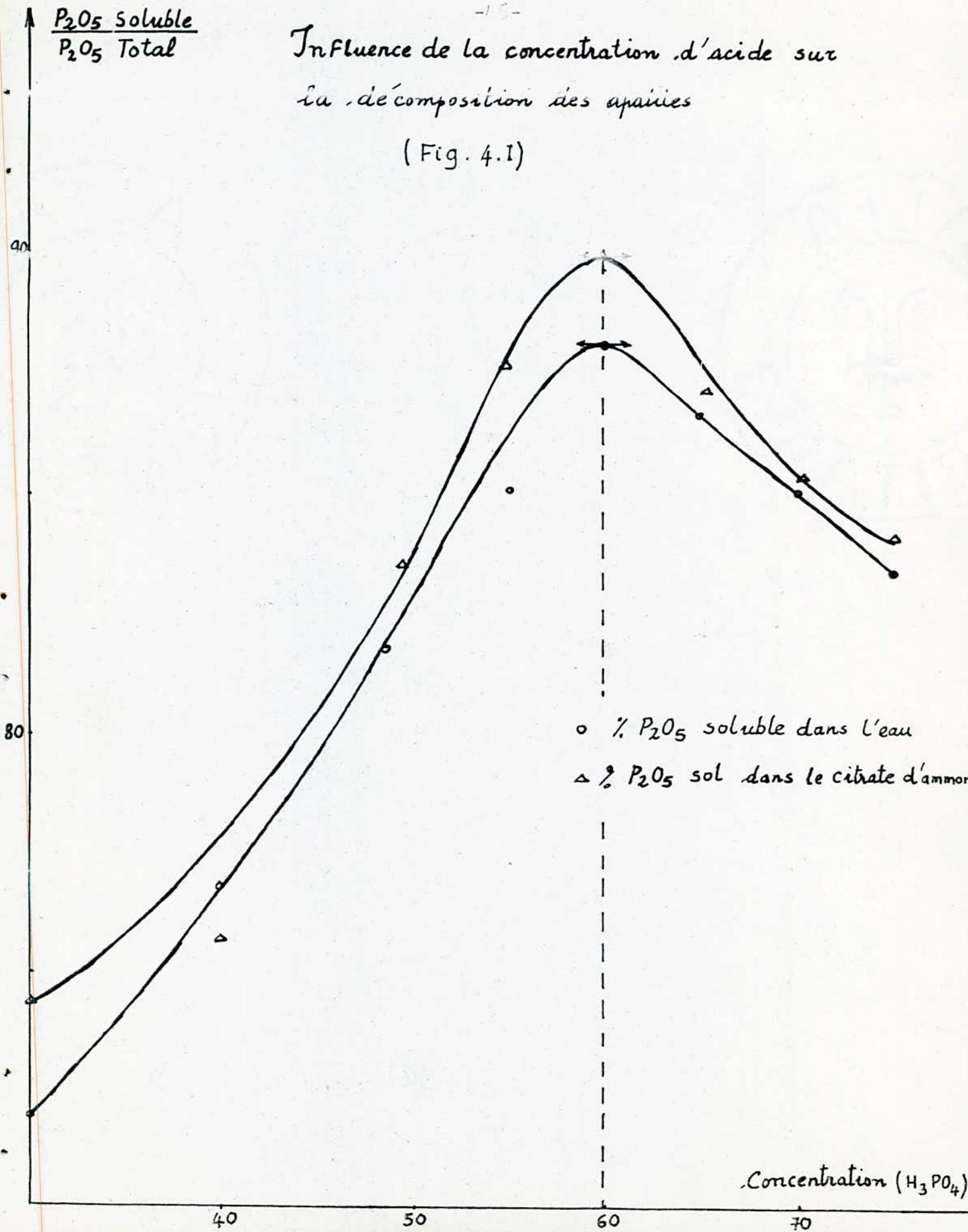


Tableau n° 5

- Concentration de H_3PO_4 : 60%

Temps de contact : $\tau = 48$ h

Température en (°C)	masse de TSP en (g)	% P_2O_5 total	Teneur en P_2O_5 soluble dans l'eau	$\frac{P_2O_5 \text{ soluble}}{P_2O_5 \text{ total}}$
25	20,1335	54,38	42,60	78,34
50	20,1335	54,38	46,15	84,86
60	20,1335	54,38	47,92	88,13
75	20,1035	54,47	49,10	91,24
80	19,8031	55,29	50,58	91,49
90	19,5770	55,93	51,47	92,03
100	19,5137	56,11	50,58	91,49
130	19,2713	56,82	49,81	87,66

- Influence de la température sur la digestion des apatites par l'acide phosphorique.

Influence de la température sur la décomposition
des apatites. (Fig. 5.I)

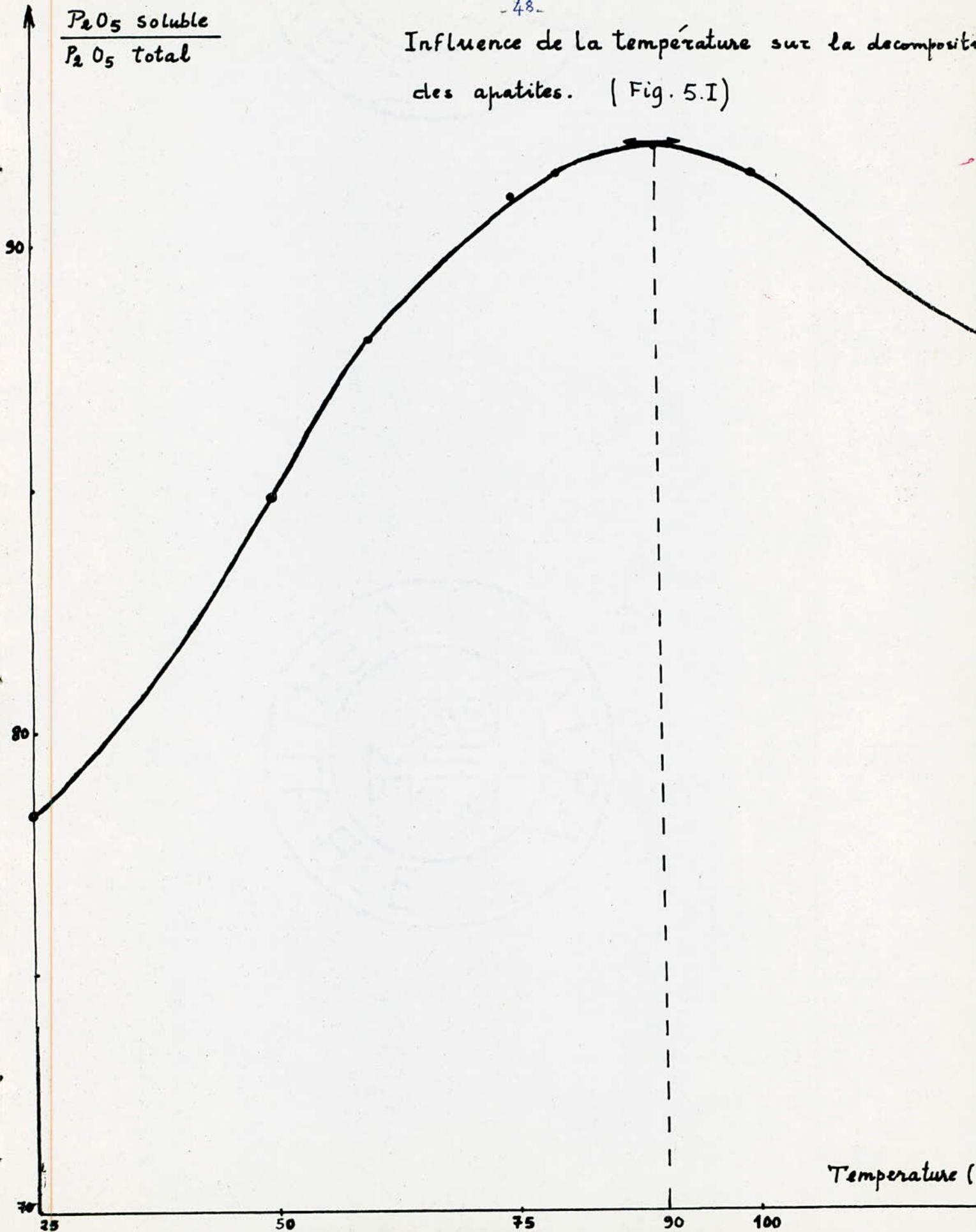


Tableau n° 6

Température : 90°C

Concentration H_3PO_4 : 60%

Temps de contact : $\tau = 48 h$

Excès d' H_3PO_4 en (%)	Masse de TSP en (g)	% P_2O_5 Total	Teneur en P_2O_5 soluble dans l'eau	$\frac{P_2O_5 \text{ soluble}}{P_2O_5 \text{ total}}$
2	19,5914	56,61	52,37	93,51
4	19,7013	57,10	54,14	94,81
5	19,7919	57,19	54,13	94,66
6	19,8905	57,31	54,14	94,46
8	20,0753	57,58	54,43	94,53

. Effet d'un excès d'acide phosphorique sur la production du superphosphate triple.

$\frac{P_2O_5 \text{ soluble}}{P_2O_5 \text{ total}}$

Influence de l'excès d' H_3PO_4 sur la décomposition des apatites. (Fig. 6)

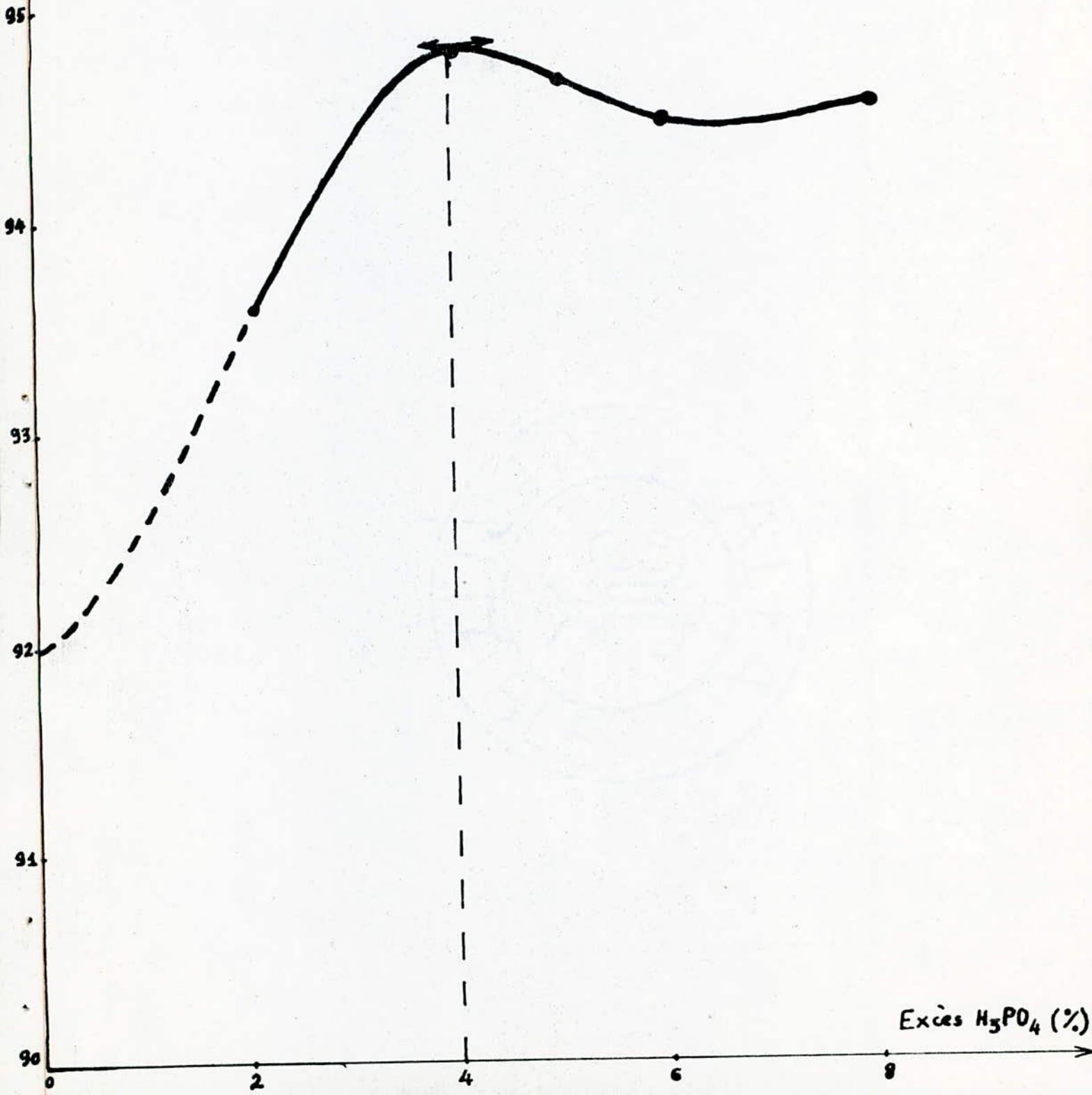


Tableau n° 7

Température : 90°C

Concentration d'acide : 60%

Temps de contact : $\tau = 48$ h

Excès d' H_3PO_4 en (%)	Acidité libre (exprimée en H_3PO_4)	Humidité des Produits obtenus
2	3,9	5,1
4	4,8	5,9
5	6,1	6,5
6	7,2	8,2
8	9,5	9,6

- Valeurs de l'humidité et de l'acidité libre en fonction de l'excès de l'acide phosphorique.

(Fig. 7)

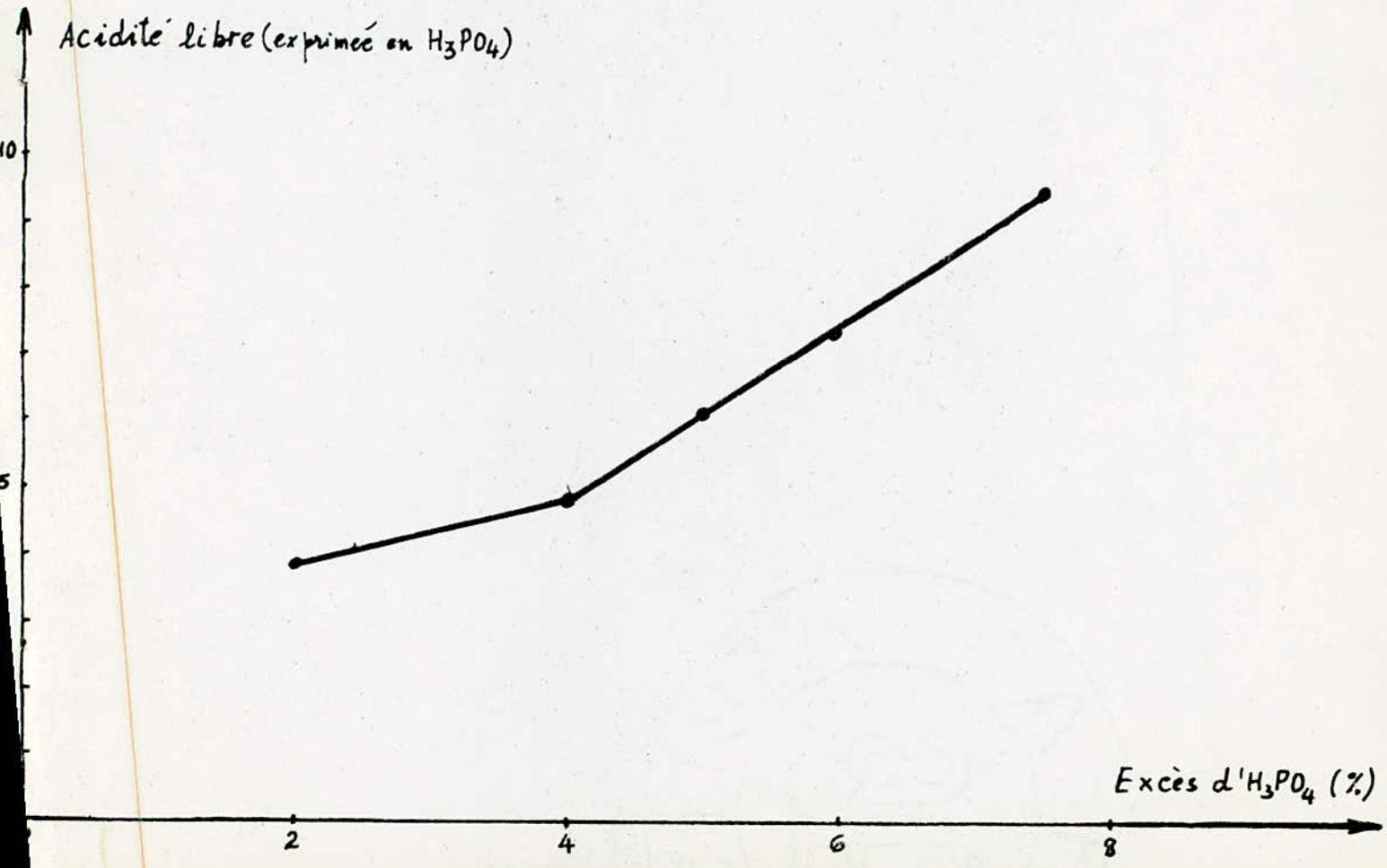
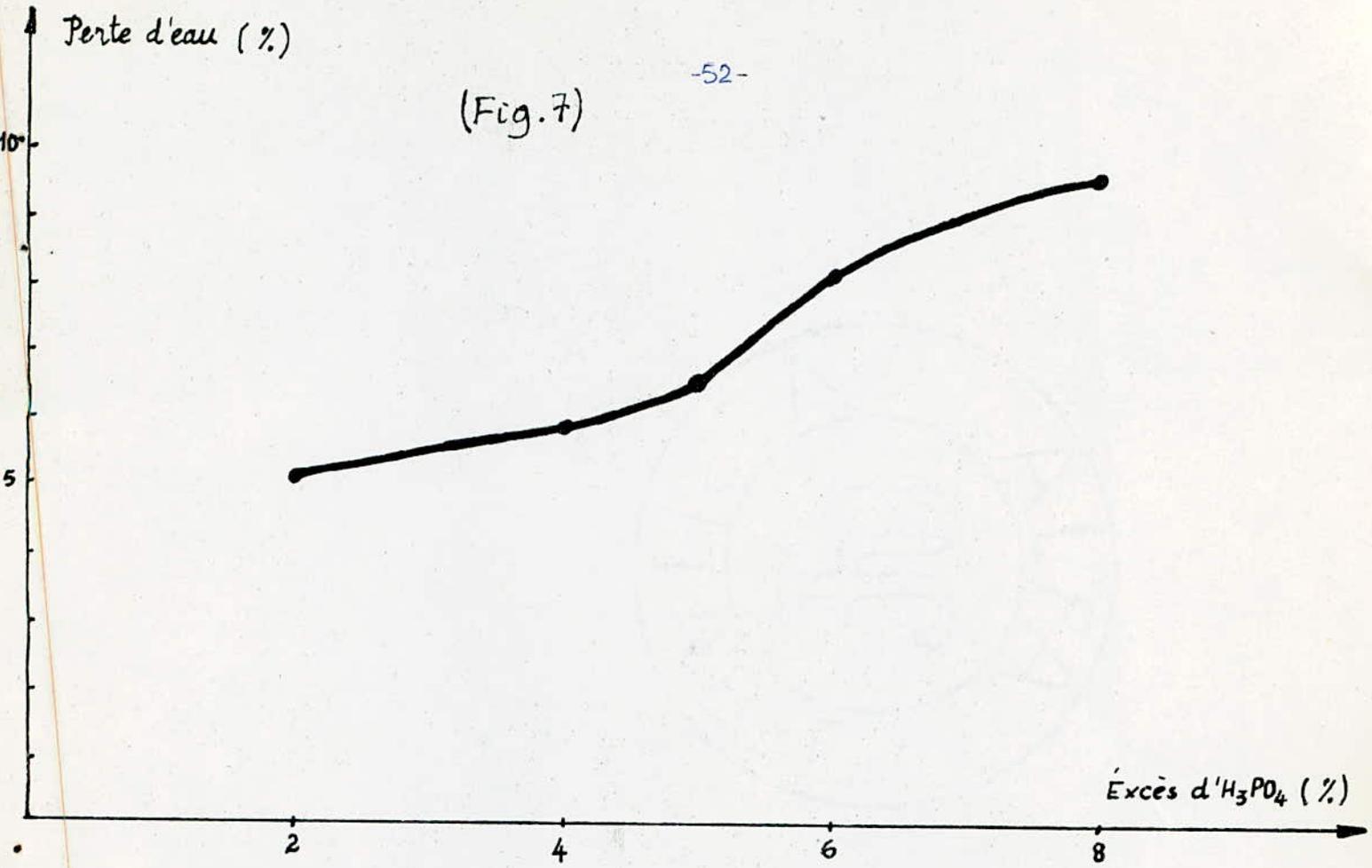


Tableau No 8

Température : 90°C

Concentration H_3PO_4 : 60%

Excès d'acide : 4%

Temps de contact (h)	Masse de TSP en (g)	% P_2O_5 Total	Teneur en P_2O_5 Soluble dans l'eau	P_2O_5 soluble P_2O_5 total
24	19,6246	57,30	54,13	94,48
48	19,5139	57,60	54,95	95,41
72	19,4699	57,73	55,05	95,36
96	19,4733	57,72	55,06	95,40
120	19,4497	57,79	55,12	95,38

- Etude de la décomposition des apatites en fonction du Temps de contact.

$\frac{P_2O_5 \text{ soluble}}{P_2O_5 \text{ total}}$

-54-

Variation du temps de contact en fonction
de la solubilité du TSP

(Fig-8)

96

95

94

24

48

72

96

Temps de contact (h)



IV- CONCLUSION

L'examen des résultats obtenus au cours de ces différentes études concernant la production du TSP, nous amène à formuler la conclusion suivante.

-La concentration de l'acide phosphorique a une influence prépondérante sur la production du TSP.

La vitesse est maximale avec un acide de concentration de 43,5% P_2O_5 .

-La température favorise la décomposition du phosphate mais elle est limitée à 90°C.

-Un excès d'acide de l'ordre de 4% facilite l'attaque sans accroître exagérément l'humidité du produit.

-Le temps de contact, nécessaire pour une bonne assimilabilité est de l'ordre de 48h.

-En ce qui concerne l'agitation nous n'avons pas pu étudier ce paramètre important car nous n'avons pas trouvé un agitateur (malaxeur) adéquat.

---ooO REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES Ooo---

- 1- K.WINNACKER & KÜCHLER: Traité de chimie appliquée.
Technologie minérale Tome III 2ème partie. Editions Eyrolles 64
- 2- R.DUMON: Le Phosphore et les composés phosphorés
Editions Masson 1980
- 3- V.ALEXEEV: Analyse quantitative & qualitative
Editions Mir Moscou 1980
- 4- G.RITZERT: Production des engrais
(GTZ) G.m.b.H, Eschborn 1981
- 5- N.GLINKA: Chimie générale
Editions Mir Moscou 1981
- 6- STATISTICAL SUPPLEMENT No 22 January/February 1981
The british Sulphur corporation limited
- 7- M.KHADRA: Etude de deux problèmes de calcination du Phosphate de
Djebel-Onk - Projet de fin d'études- ENP. Juin 70
- 8- M.CHERIFI & M.OUARETH: Etude de la solubilité des composés stériles
dans le Phosphate calciné du Djebel-Onk
Projet de fin d'études- E.N.P. 70
- 9- L.TAÏBI: Etude de l'assimilabilité des Thermophosphates obtenus
à partir du phosphate calciné de Djebel-Onk
Rapport de stage (D.E.A) U.S.T.A 75
- 10- A.CHABANI: Les Phosphates de chaux sédimentaires
Projet de fin d'études- E.N.P. 68
- II- LABGAA: Etude des échangeurs d'ions pour la déminéralisation
de l'eau - Rapport de stage effectué au laboratoire central
de chimie du HAMMA - 76

