

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique**

**Département Génie Minier**



**Mémoire de Master en Génie Minier**

THEME

**Utilisation du produit marchand calciné pour  
l'obtention des superphosphates simples (SSP)**

**Présenté par :**

Mr BOUMEDIENE Mohamed El Bachir

**Proposé et Dirigé par :**

Mme 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 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 ...*

*Boumediene Mohamed El Bachir*

## 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> القابل للذوبان في الماء. ومن خلال التجارب وجدنا ان الفوسفات ذو جسيمات رقيقة يعطي أفضل نسبة P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> في درجة حرارة التفاعل 40°م و مدة خلط 20 دقيقة هذه النسبة تعادل 35.38%. 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% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different conditions of temperature, stirring and sizes.

The product of the reaction (SSP) is then analyzed to determine the water-soluble P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rates. According to the results of our experiments we can say that the finely ground phosphate gives a better rate of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at a temperature of 40 °c and a stirring time of 20 minutes. This phosphate gives a soluble P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> of 35.38%.

**Keys Words:** phosphate fertilizers, superphosphate, sulfuric phosphate attack, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous avons constaté lors de ces expériences que le phosphate ayant une granulométrie fine donne un meilleur taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une température d'attaque de 40° et un temps d'agitation de 20 minutes. Ce phosphate sous ces conditions donne un taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble titré à 35.38%.

**Mots clés :** engrais phosphatés, Superphosphates, attaque par acide sulfurique, Taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phosphate naturels, temps d'agitation, granulométrie, températures.

# Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles et abréviations	
Introduction générale .....	10
<b>PARTIE THEORIQUE.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>12</b>
<b>I.1. Présentation du phosphate .....</b>	<b>13</b>
<b>I.2. Les phosphates dans le monde .....</b>	<b>13</b>
<b>I.3. Différentes utilisations du phosphate dans l'industrie.....</b>	<b>14</b>
<b>I.4. Phosphate du gisement de Djebel Onk.....</b>	<b>14</b>
I.4.1. Localisation du gisement.....	14
<b>I.5. Traitement des phosphates naturels.....</b>	<b>15</b>
<b>I.6. Traitement des phosphates du gisement de Djebel Onk.....</b>	<b>15</b>
I.6.1. Préparation mécanique .....	15
I.6.2. Traitement par calcination.....	16
<b>I.7. Paramètres Influçant sur la décomposition des phosphates .....</b>	<b>17</b>
I.7.1. Influence de la température .....	17
I.7.2. Influence de la granulométrie du phosphate sur la décomposition .....	18
I.7.3. Influence de l'agitation sur la décomposition .....	18
I.7.4. Influence de la composition minéralogique sur la décomposition .....	19
<b>I.8. Définition des engrais.....</b>	<b>19</b>
<b>I.9. Les engrais phosphatés et les superphosphates .....</b>	<b>20</b>
<b>I.10. Le superphosphate simple (SSP) : <math>\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4</math>.....</b>	<b>20</b>
<b>I.11. Fabrication des engrais phosphatés.....</b>	<b>20</b>
<b>I.12. Procédé de fabrication du super phosphate simple.....</b>	<b>21</b>
I.12.1. L'attaque sulfurique sur les phosphates .....	21
I.12.2. L'alimentation du réacteur .....	22
I.12.3. La granulation.....	22
I.12.4. Dépoussiérage et lavage des gaz .....	22
<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre II : Fabrication des superphosphates .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1. Le gisement étudié .....</b>	<b>25</b>
<b>II.2. Description de l'expérience .....</b>	<b>25</b>
II.2.1. Préparation des réactifs .....	25
II.2.2. Préparation du minerai utilisé .....	27
<b>II.3. Analyse des SSP obtenus .....</b>	<b>31</b>
II.3.1. Méthode de dosage de $\text{P}_2\text{O}_5$ .....	31
II.3.2. Traçage de la courbe d'étalonnage.....	32
II.3.3. Fabrication de la solution de l'échantillon à analyser .....	34
<b>II.4. Résultats de l'analyse spectrophotométrique.....</b>	<b>36</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>54</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>55</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>56</b>

## Liste des tableaux

<b>Tab.1</b> - Production et réserves mondiales de phosphate naturel, 2014 .....	13
<b>Tab.2</b> : Préparation des solutions filles .....	31
<b>Tab.3</b> : Tableau d'étalonnage .....	33
<b>Tab.4</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 40$ °C) .....	36
<b>Tab.5</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 50$ °C) .....	37
<b>Tab.6</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 60$ °C) .....	38
<b>Tab.7</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 40$ °C) .....	39
<b>Tab.8</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 50$ °C) .....	40
<b>Tab.9</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 60$ °C) .....	41
<b>Tab.10</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 40$ °C) .....	42
<b>Tab.11</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 50$ °C) .....	43
<b>Tab.12</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 60$ °C) .....	44
<b>Tab.13</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne broyé (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 40$ °C) .....	45
<b>Tab.14</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne broyé (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 10$ mn, $T = 50$ °C) .....	46
<b>Tab.15</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne broyé (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 40$ °C) .....	47
<b>Tab.16</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 20$ mn, $T = 50$ °C) .....	48
<b>Tab.17</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne broyé (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 40$ °C) .....	49
<b>Tab.18</b> : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnourne broyé (durée de l'attaque du phosphate par $H_2SO_4 = 30$ mn, $T = 50$ °C) .....	50

## Liste des figures

<b>Fig. 1</b> : Localisation géographique du gisement de Djebel Onk .....	<b>15</b>
<b>Fig.2</b> : Variation de la pression partielle de $\text{HNO}_3$ (mm.Hg) en fonction de la température .....	<b>18</b>
<b>Fig.3</b> : Cinétique de dissolution en continu des PN dans l'acide .....	<b>19</b>
<b>Fig.4</b> : Procédé général de fabrication du simple superphosphate .....	<b>21</b>
<b>Fig.5</b> : Préparation des solutions A, B et C par Agitation Magnétique et chauffage à ébullition sur plaques chauffantes électriques .....	<b>26</b>
<b>Fig.6</b> : Solutions A, B et C diluées dans des fioles jaugées de 2000ml et prêtes à l'emploi .....	<b>26</b>
<b>Fig.7</b> : Tamisage du produit calciné à une granulométrie inférieure à 250 microns .....	<b>27</b>
<b>Fig.8</b> : Échantillonneur rotatif pour répartition homogène des échantillons .....	<b>27</b>
<b>Fig.9</b> : Balance électronique de laboratoire à précision 0,001mg .....	<b>28</b>
<b>Fig.10</b> : Préparation du produit pour un broyage fin (30 minutes) .....	<b>28</b>
<b>Fig.11</b> : Produit calciné après 30 minutes de broyage .....	<b>29</b>
<b>Fig.12</b> : Attaque du minerai phosphaté par l'acide sulfurique .....	<b>29</b>
<b>Fig.13</b> : Etape de mise en agitation des produits sous une hotte .....	<b>30</b>
<b>Fig.14</b> : Mise en repos des engrais phosphatés .....	<b>30</b>
<b>Fig.15</b> : Préparation des solutions filles pour tracer la courbe d'étalonnage .....	<b>32</b>
<b>Fig.16</b> : Réglage de la longueur d'onde .....	<b>32</b>
<b>Fig.17</b> : la courbe d'étalonnage .....	<b>33</b>
<b>Fig.18</b> : Balance électronique sensible semi micro analytique à précision 0.001mg .....	<b>34</b>
<b>Fig.19</b> : Agitation magnétique de la solution S .....	<b>34</b>
<b>Fig.20</b> : Echantillons prêts à analyser au spectrophotomètre .....	<b>35</b>
<b>Fig.21</b> : Calibrage de l'appareil au zéro .....	<b>35</b>
<b>Fig.22</b> : Analyse de l'échantillon S .....	<b>35</b>
<b>Fig.23</b> : Variation du taux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min). .....	<b>36</b>
<b>Fig.24</b> : Variation du taux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min). .....	<b>37</b>
<b>Fig.25</b> : Variation du taux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 10 min). .....	<b>38</b>
<b>Fig.26</b> : Variation du taux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 20 min). .....	<b>39</b>
<b>Fig.27</b> : Variation du taux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 20 min). .....	<b>40</b>
<b>Fig.28</b> : Variation du taux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 20 min). .....	<b>41</b>
<b>Fig.29</b> : Variation du taux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min). .....	<b>42</b>

<b>Fig.30</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 30 min). .....	<b>43</b>
<b>Fig.31</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 30 min). .....	<b>44</b>
<b>Fig.32</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 10 min). .....	<b>45</b>
<b>Fig.33</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min). .....	<b>46</b>
<b>Fig.34</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 20 min). .....	<b>47</b>
<b>Fig.35</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 20 min). .....	<b>48</b>
<b>Fig.36</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min). .....	<b>49</b>
<b>Fig.37</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 30 min). .....	<b>50</b>
<b>Fig. 38</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit calciné : grossièrement broyé) .....	<b>51</b>
<b>Fig.39</b> : Variation du taux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit calciné : finement broyé) .....	<b>52</b>
<b>Fig.40</b> : Comparaison des taux maximaux de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en fonction du temps d'agitation pour les différentes Granulométries .....	<b>53</b>



## Liste des symboles et abréviations

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>
<b>SSP</b>	Super Phosphates Simple
<b>TSP</b>	Super Phosphates Triple
<b>TSV</b>	Turbo Sélection Ventilation
<b>AC</b>	Acide Citrique
<b>AF</b>	Acide Formique
<b>BPL</b>	Bonne Phosphates Lime
<b>TPL</b>	Triple Phosphates Lime
<b>CAN</b>	Citrate D'ammonium neutre
<b>DAP</b>	Diammonium phosphate
<b>MAP</b>	Monoammonium Phosphate
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Anhydride Phosphorique
<b>PPM</b>	Partie Par Millions
<b>DO<sub>20</sub></b>	Phosphate Naturel Commercial
<b>HAZARD</b>	Hydroxy Apatite Synthétique
<b>Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	Phosphate Monocalcique
<b>CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	Phosphate Bicalcique
<b>ASP</b>	Ammonium Sulfo-Phosphate
<b>RVM</b>	Réactif Vanado-Molybdique
<b>E 339</b>	Additifs Stabilisants
<b>E 340</b>	Additifs Stabilisants

## Introduction générale

Le sous-sol algérien renferme une quantité inestimable de phosphate naturel estimée à plus de deux milliards de tonnes ; c'est la quatrième réserve au monde. Vue la conjoncture actuelle et à l'instar des pays voisins, l'industrie des phosphates dans sa diversité pourra compenser le déficit en exportation hors hydrocarbure et va sûrement booster la production des produits agricoles, autre source de revenu pour notre pays.

Les engrais sont généralement caractérisés par la teneur en NPK qui signifie d'après leur symbole chimique, azote, phosphore et potassium, Ces éléments chimiques se retrouvent principalement dans les engrais, lesquels ont une composition variable adaptée aux besoins de chaque type de plante.

Dans notre travail nous nous intéressons aux engrais phosphatés souvent utilisés en mélanges, destinés à apporter aux plantes des compléments en éléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance et à augmenter le rendement et la qualité des cultures sur la plupart des variétés de plantes

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.

Ce présent travail est présenté dans le cadre général de fabrication des superphosphates simple SSP à partir du gisement de Kef Senoun – Djebel Onk – Bir el Atter-wilaya de Tebessa. Le produit, objet de cette présente étude est un phosphate calciné avec un taux de TPL variant de 63 - 65%.

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 pour une durée de 14 jours, où des échantillons sont prélevés régulièrement pendant cette période.

Les échantillons prélevés sont ensuite solubilisés et analysés par spectrophotométrie afin de déterminer les conditions qui nous permettent d'avoir le meilleur taux de  $P_2O_5$ .

# PARTIE THEORIQUE

# CHAPITRE I

## Synthèse Bibliographique

### I.1. Présentation du phosphate

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.

### I.2. Les phosphates dans le monde

Le tableau suivant donne la production mondiale des phosphates en 2014, année la plus récente pour laquelle les données sûres sont disponibles. Les principaux pays 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. Vingt autres pays produisent les 6 à 7% restants.

**Tab 1-** Production et réserves mondiales de phosphate naturel, 2014 [4]

Pays	Production (Millions Kg)	Part mondiale (%)	Reserve mondiale (Millions Tonnes)
Chine	100000	45,45	37000
Maroc et Sahara Occidentale	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
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
<b>Total</b>	<b>220 000</b>	<b>100</b>	<b>67000</b>

### **I.3. Différentes utilisations du phosphate dans l'industrie**

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.

### **I.4. Phosphate du gisement de Djebel Onk**

#### **I.4.1. 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.1). Et par la voie de chemin de fer servant au transport des phosphates vers le port minéralier d'Annaba éloignée de 340km

La région de Djebel Onk est subdivisée en 5 secteurs miniers:

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



Fig. 1 Localisation géographique du gisement de Djebel Onk

## I.5. Traitement des phosphates naturels

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.

## I.6. Traitement des phosphates du gisement de Djebel Onk

### I.6.1. 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.

#### 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" menu 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.

### I.6.2. 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, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O.

Les carbonates sont susceptibles d'un tel traitement, car leur températures de décomposition sont peu élevées: 850°C pour CaCO<sub>3</sub>, 417 °C pour MgCO<sub>3</sub>, 377 °C pour MnCO<sub>3</sub>, 400°C pour FeCO<sub>3</sub>. [11]

Les réactions sont endothermiques:

50 Kcal/mol (1cal=4.184 J) à 900°C pour CaCO<sub>3</sub>.

#### 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 (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ...)

[39]

#### 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<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> 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.

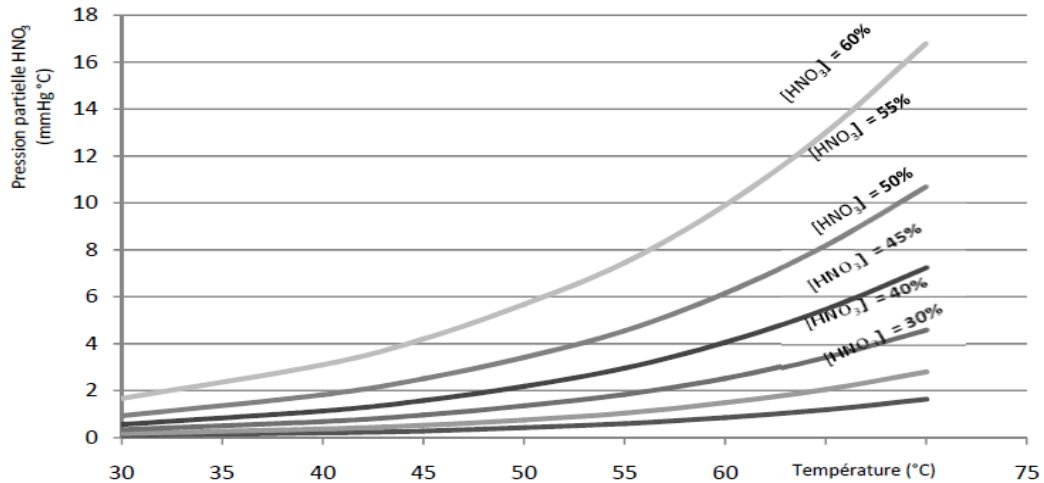
## **I.7- Paramètres Influençant sur la décomposition des phosphates**

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.

Dans notre travail on va citer l'influence des différents paramètres sur la décomposition du phosphate naturel par l'acide, c'est-à-dire sur le taux de  $P_2O_5$  contenu dans le phosphate sous forme soluble.

### **I.7.1. 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 2) :



**Fig.2** Variation de la pression partielle de HNO<sub>3</sub> (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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 32,79 %, CaO = 52,02 %, insolubles et SiO<sub>2</sub> = 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.7.2. 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 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> qui se dépose et crée des problèmes d'entretien des équipements.

### I.7.3. 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.

#### I.7.4. 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 3) 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 par ce 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.

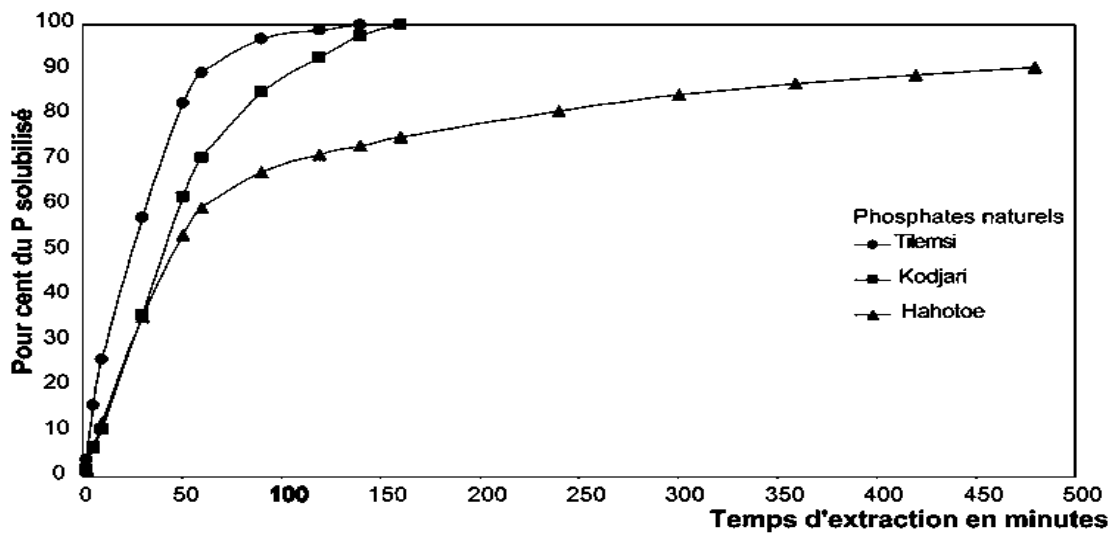


Fig.3 Cinétique de dissolution en continu des PN dans l'acide

#### I.8. 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.

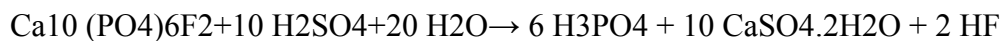
Généralement les engrais sont incorporés au sol, mais ils peuvent aussi être apportés par l'eau d'irrigation. Cette dernière technique est employée aussi bien pour les cultures en sol traditionnelles.

### I.9. 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. 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 :



### I.10. 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% [17].

### I.11. Fabrication des engrais phosphatés

La matière première de base des fertilisants minéraux phosphatés est le Phosphate naturel, 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 ( $H_2SO_4$ )** par combustion du soufre et absorption du trioxyde de soufre ( $SO_3$ ) formé puis à mélanger l'acide et le phosphate naturel finement broyé pour obtenir le **Superphosphate simple** il dose de 18 à 25% de  $P_2O_5$

Un autre procédé consiste à fabriquer de l'**Acide phosphorique ( $H_3PO_4$ )** 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  $P_2O_5$ .

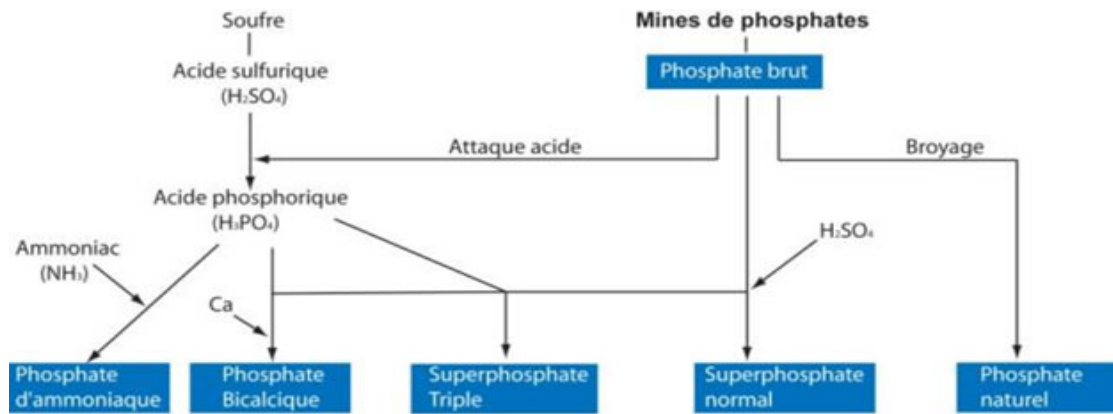
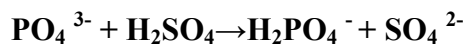


Fig.4 procédé général de fabrication du simple superphosphate

## I.12. Procédé de fabrication du super phosphate simple:

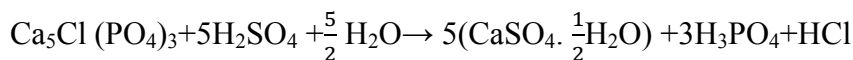
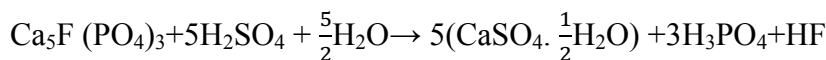
### II.12.1 - L'attaque sulfurique sur les phosphates

La réaction principale dans la production des super simples phosphates est la réaction entre le phosphate naturel insoluble et l'acide sulfurique pour former des phosphates solubles, l'équation de la réaction du cas est la suivante :

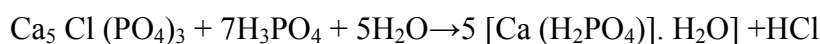
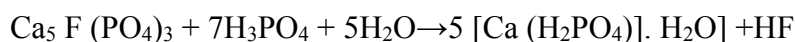


La réaction entre le phosphate et l'acide sulfurique se déroule dans un réacteur agité. La fabrication du simple superphosphate S.S.P par action de l'acide sulfurique sur le fluorapatite (ou chloroapatite) est un processus hétérogène à plusieurs phases qui se déroule surtout dans le domaine de la diffusion. Ce processus peut être divisé conventionnellement en deux stades [17].

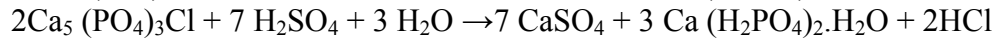
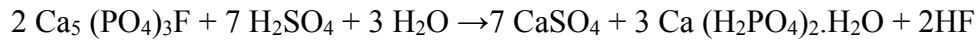
Dans le premier, on a une réaction rapide de décomposition d'échange qui se produit à la surface des particules du phosphate jusqu'à consommation totale de l'acide sulfurique ; la réaction est la suivante :



Au cours du deuxième stade, il y a diffusion de l'acide phosphorique formé à 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 à l'équation de la réaction globale :



### I.12.2- L'alimentation du réacteur

Le phosphate naturel et l'acide sulfurique sont mis en réaction dans le réacteur (mélangeur horizontal), Les conditions d'alimentation sont approximativement [17]:

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

### I.12.3- 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 granulateur ensuite il est séché puis criblé [17].

### I.12.4- Dépoussiérage et lavage des gaz

Les gaz formés lors des réactions, généralement : HF, SiF<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> 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 d'HF dans l'atmosphère.

PARTIE  
EXPERIMENTALE

CHAPITRE II  
Fabrication des  
Superphosphates simples



## II.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.

Le travail a été effectué sur un minerai déjà traité par calcination avec un TPL 73% à 77%

## II. 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.

### II.2.1. Préparation des réactifs

#### - Calcul de la quantité de réactifs pour la fabrication des SSP

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

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, cette valeur correspond à 4.82ml et 21.54g d'acide sulfurique de masse volumique  $1.84 \text{ g/cm}^3$ , c'est l'équivalent de 11.89ml.

#### - 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 la quelle 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 :

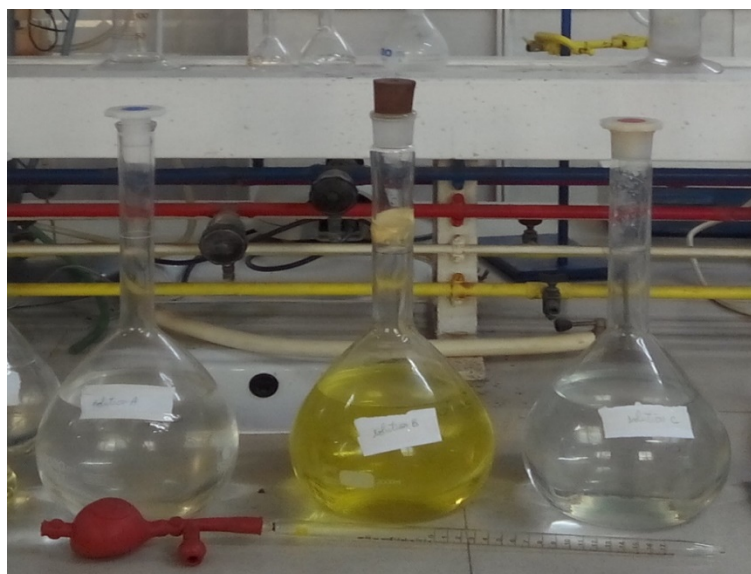
**Solution A :** Préparer 2000 ml d'une solution contenant un volume de  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,38$ ) et deux volumes d'eau distillée.

**Solution B :** - Dissoudre 5g de méta-vanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  dans 500ml de l'eau distillée bouillante. - Ajouter 40 ml de  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,38$ ) 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.5 :** Préparation des solutions A, B et C par Agitation Magnétique et chauffage à ébullition sur plaques chauffantes électriques



**Fig.6 :** Solutions A, B et C diluées dans des fioles jaugées de 2000ml et prêtes à l'emploi

## II.2.2. Préparation du minerai utilisé

L'étude est faite sur le minerai à deux granulométries différentes.  
Le phosphate utilisé pour la fabrication de SSP est un minerai calciné avec un TPL de 73% à 77% du gisement de Kef Essenoun et il passe par les étapes de préparation suivante :

### II.2.2.1. Préparation du minerai non broyé

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



Fig.7 : Tamissage du produit calciné à une granulométrie inférieure à 250 microns

- **Échantillonnage** : le minerai grossièrement broyé obtenu après tamisage est introduit dans un échantillonneur rotatif afin d'obtenir une répartition homogène des échantillons.



Fig.8 : Échantillonneur rotatif pour répartition homogène des échantillons

- **Pesée :** Les échantillons ont été pesés par la suite sur une balance électronique semi-analytique sensible et à précision. Les échantillons sont de 30g chacun et sont mis dans des sacs de préservation.

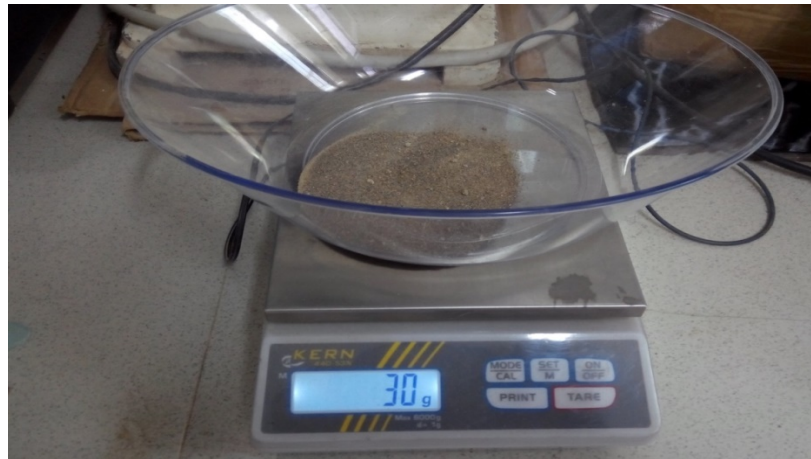


Fig.9 : Balance électronique de laboratoire à précision 0,001mg

#### II.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.

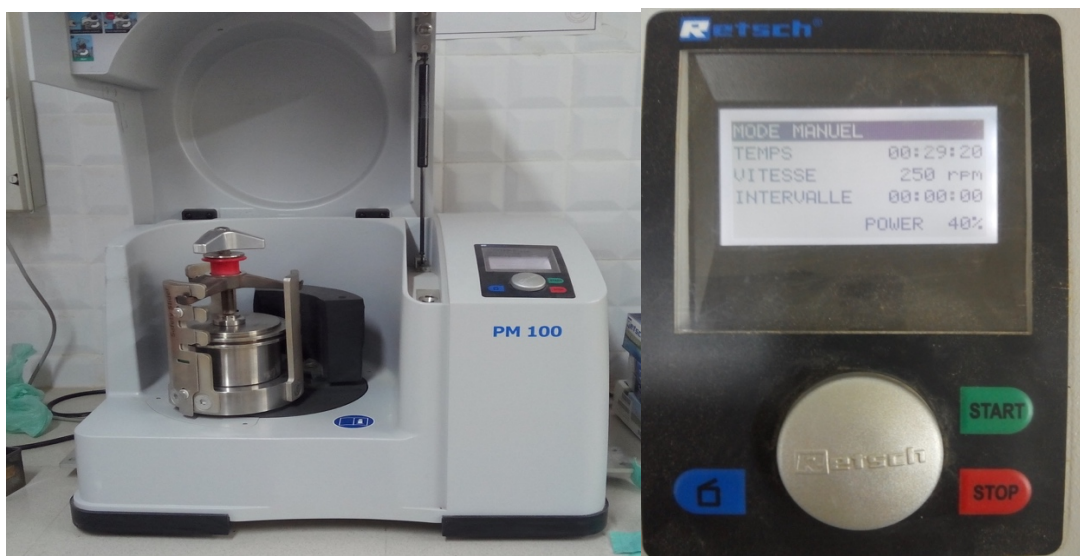


Fig.10 : Préparation du produit pour un broyage fin (30 minutes)





Fig.11 : Produit calciné après 30 minutes de broyage

- **Échantillonnage** : le minerai finement broyé obtenu est introduit dans un échantillonneur rotatif pour une répartition homogène des échantillons.
- **Pesée** : Les échantillons sont ensuite pesés sur une balance électronique semi micro analytique sensible et à précision de 0.001mg.

### II.2.2.3. Fabrication des SSP

Les échantillons de produits grossièrement broyés et finement broyés sont mis dans des béchers en téflon résistants aux attaques acides et aux températures ambiantes, on ajoute 4.31ml d'eau distillée à l'aide d'une burette graduée, et 11.83 ml d'acide sulfurique dont la pureté est de 95% à 97%.



Fig.12 : 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 de 200tr/min.

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



Fig.13 : Etape de mise en agitation des produits sous une hotte

#### II.2.2.4. 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. Les échantillons sont laissés au repos pour des périodes différentes allant de 2 à 15 jours.



Fig.14 : Mise en repos des engrais phosphatés

### II.3. Analyse des SSP obtenus

#### II.3.1 Méthode de dosage de $P_2O_5$

Le dosage est fait 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  $0.381 \text{ g.L}^{-1}$  et de concentration molaire  $0.0028 \text{ mol.L}^{-1}$ . La concentration molaire en phosphore de cette solution est de  $6,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

##### - 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.2 : Préparation des solutions filles

Tube	0	1	2	3	4	5	X
$V_{\text{eau}}$ (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
$C_i \cdot 10^{-4}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	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.



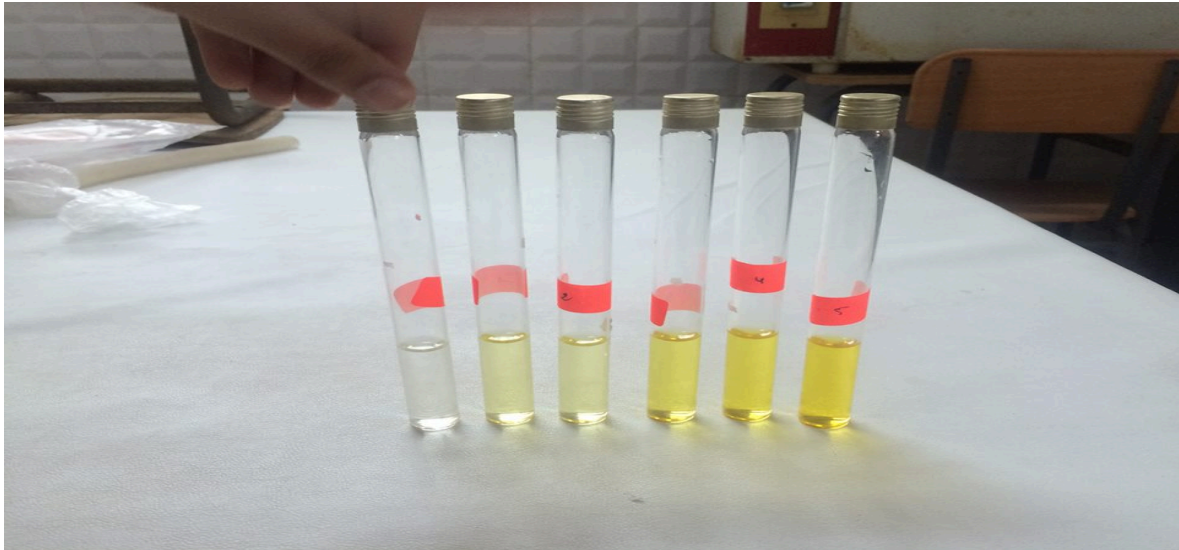


Fig.15 : Préparation des solutions filles pour tracer la courbe d'étalonnage

### II.3.2. Traçage de la courbe d'étalonnage

- **Réglage de la longueur d'onde**
- L'absorbance  $A_\lambda$  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 contenue dans le tube 0
- On commence l'analyse de l'échantillon pour obtenir un domaine de longueur d'onde pour mesurer les solutions filles.

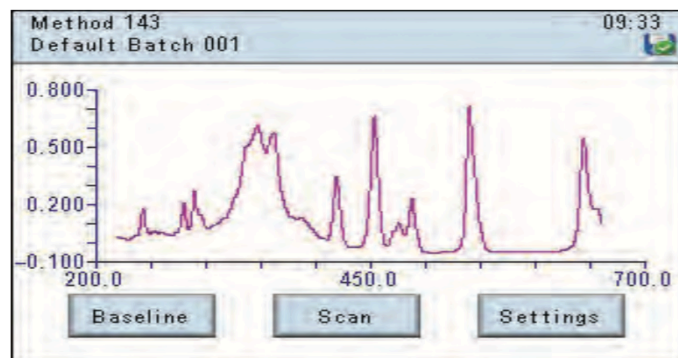


Fig.16 : Réglage de la longueur d'onde

- La longueur d'onde d'absorbance maximale est  $\lambda_{\max}=470$  nm.
- 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 6 tubes contenant les solutions filles et on trace par la suite la courbe d'étalonnage.



Tab.3 : 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 correspond à la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en phosphore.

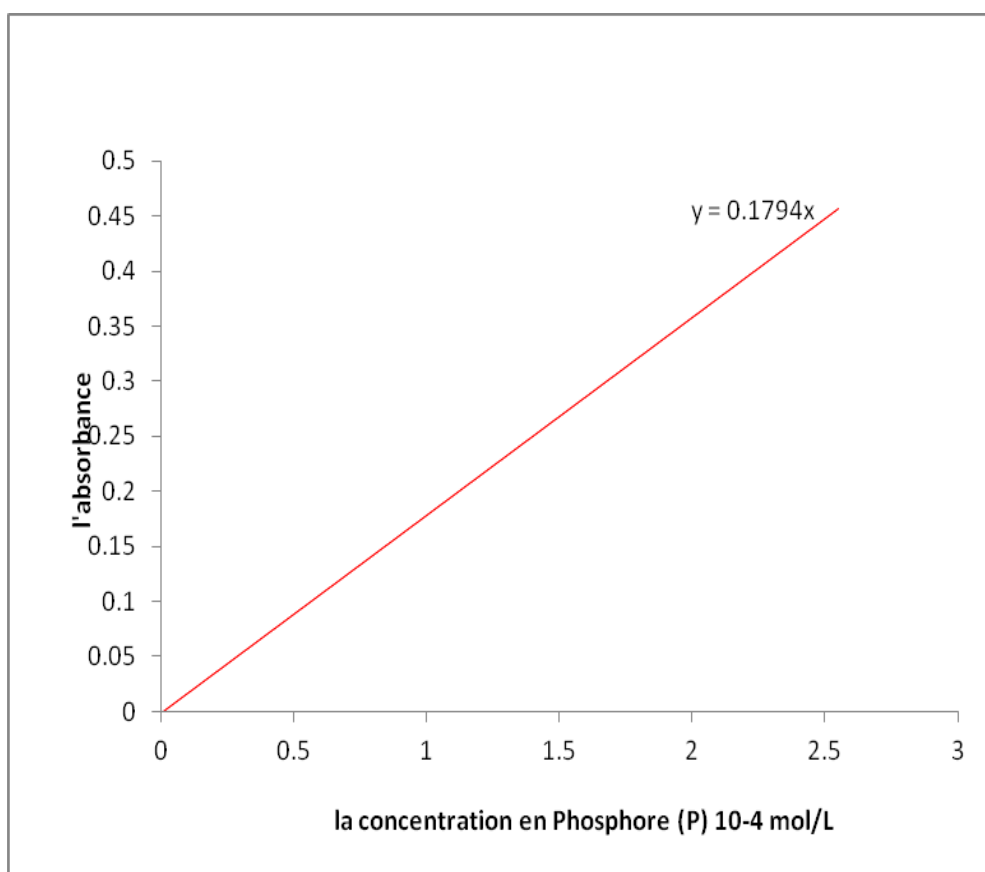


Fig.17 : la courbe d'étalonnage

**II.3.3. 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.18 : Balance électronique sensible semi micro analytique 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  $0.25 \text{ g.L}^{-1}$  et mettre sur un agitateur magnétique pour bien homogénéiser la solution.



Fig.19 : Agitation magnétique de la solution S

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

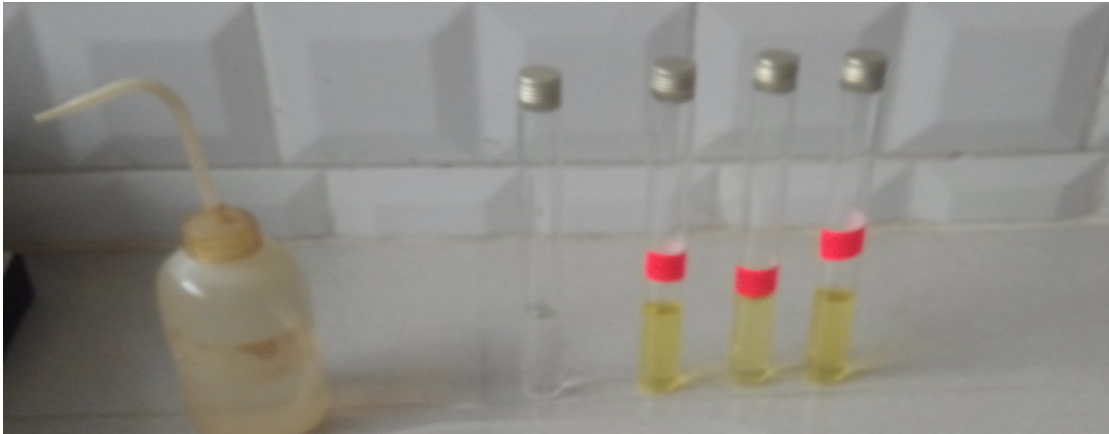


Fig.20 : Echantillons prêts à analyser au spectrophotomètre

### 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. Cette solution est dite solution 0.
- On remplit les cuves en quartz avec les solutions 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.21 : Calibrage de l'appareil au zéro



Fig.22 : Analyse de l'échantillon S

#### II.4. Résultats de l'analyse spectrophotométrique :

##### A- Résultats obtenus à partir du phosphate calciné grossièrement broyé :

##### 1- SSP obtenu après 10 minutes d'agitation :

Tab.4 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4 = 10$  mn,  $T = 40$  °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.11	0.106	0.125	0.17	0.165
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.611	0.589	0.694	0.944	0.917
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	13.017	12.543	14.792	20.117	19.525

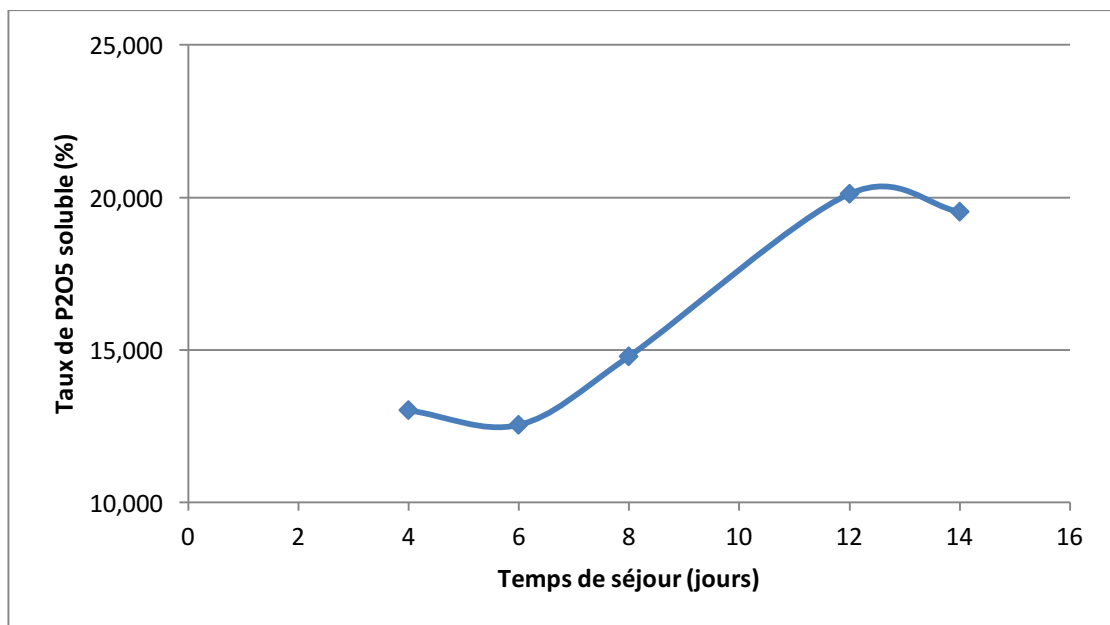


Fig.23 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 40$  °C, temps d'agitation = 10 min).

#### Interprétation du résultat

- Nous constatons que le minerai de phosphate calciné **grossièrement broyé** et agité pendant 10 minutes à une température de 40 °C donne un taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui augmente en fonction du temps de murissement de l'engrais et le taux maximal après 14 jours de repos est de **20.12 %**.

Tab.5 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune  
(durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4$  = 10 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.142	0.1	0.127	0.207	0.164
C .10 <sup>-4</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	0.789	0.556	0.706	1.150	0.911
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	16.803	11.833	15.028	24.495	19.407

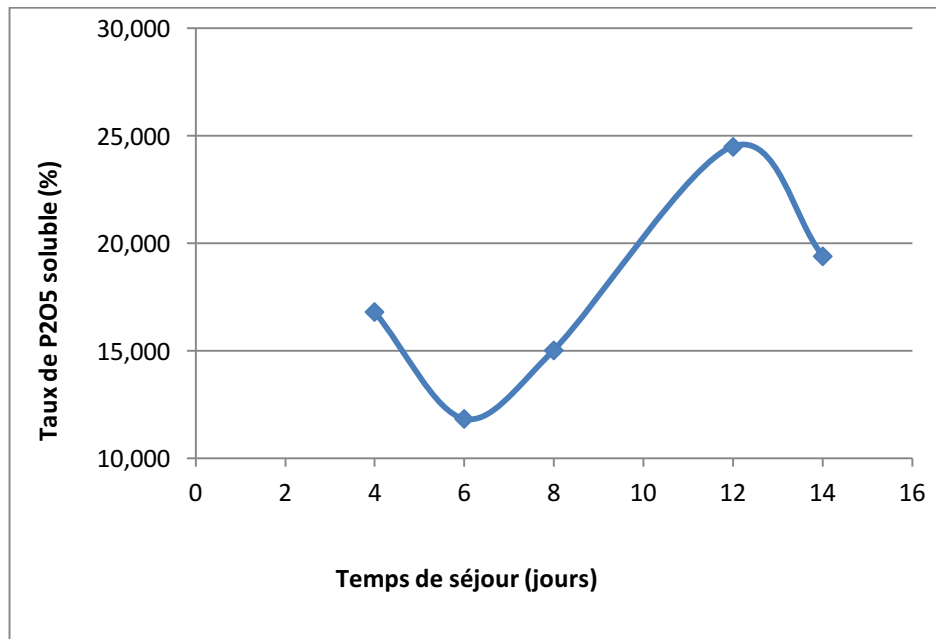


Fig.24 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour  
(SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min).

### Interprétation du résultat

- Pour un échantillon de minerais **grossièrement broyé** ayant subi une agitation pendant 10 minutes à une température de 50 °C, le taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est **variable** en fonction du temps de mûrissement de l'engrais. On remarque que ce taux diminue durant les 6 premiers jours de repos pour atteindre une valeur minimale de 11.83% puis il réaugmente entre le sixième et le douzième jour de repos pour atteindre la valeur maximale de 24.50% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tab.6 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue  
(durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4$  = 10 mn, T = 60 °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.115	0.105	0.138	0.174	0.22
C .10 <sup>-4</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	0.639	0.583	0.767	0.967	1.222
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	13.608	12.425	16.330	20.590	26.033

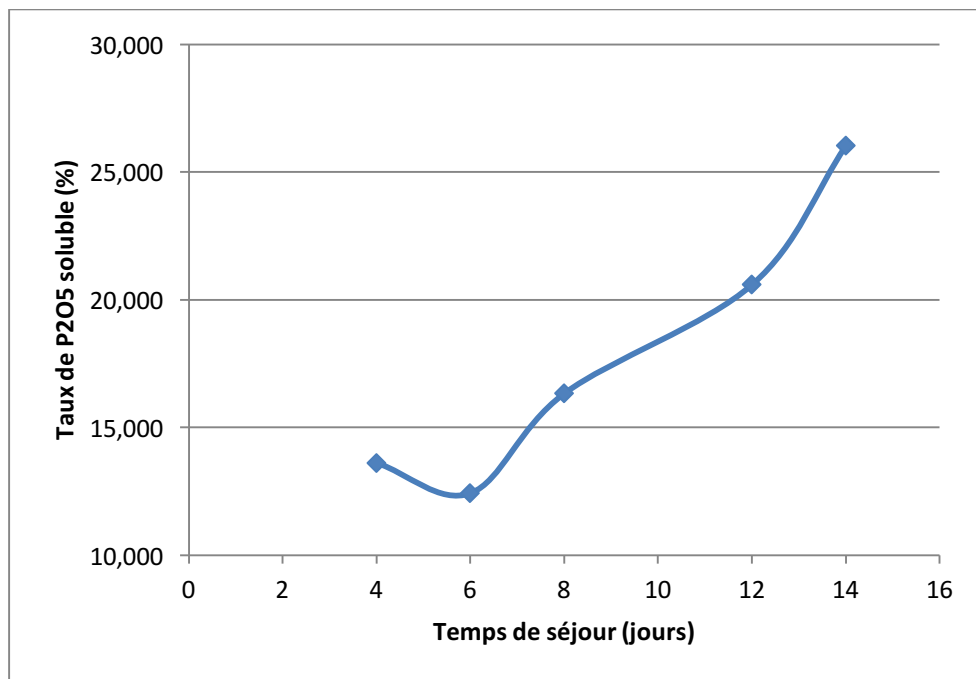


Fig.25 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour  
(SSP Kef Senoun : T = 60 °C, temps d'agitation = 10 min).

### Interprétation du résultat

- Pour un minerai calciné **grossièrement broyé** et agité pendant 10 minutes à une température de 60 °C, on obtient des teneurs de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui croissent en fonction du temps de murissement de l'engrais et pour lesquelles le taux maximal est de **26.03 %**.

## 2- SSP obtenu après 20 minutes d'agitation

Tab.7 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4 = 20$  mn,  $T = 40$  °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.148	0.118	0.134	0.23	0.222
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.822	0.656	0.744	1.278	1.233
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	17.513	13.963	15.857	27.217	26.270

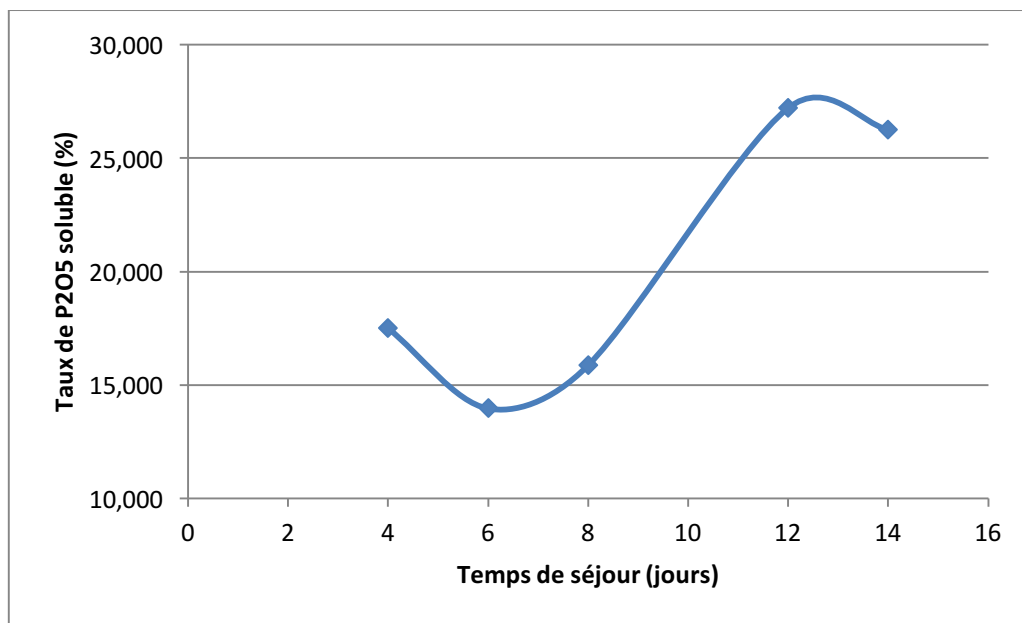


Fig.26 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 40$  °C, temps d'agitation = 20 min).

### Interprétation du résultat

- D'après les résultats, l'échantillon de minerai **grossièrement broyé**, ayant subi une agitation pendant 20 minutes à une température de 40 °C présente des teneurs de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **variables** en fonction du temps de séjour.
- On remarque une augmentation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre le 6<sup>ème</sup> et 12<sup>ème</sup> jour du temps de séjour du SSP. Le taux maximal est de 27.22%.

Tab.8 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune  
(durée de l'attaque du phosphate par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 20 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.098	0.101	0.109	0.185	0.148
C .10 <sup>-4</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	0.544	0.561	0.606	1.028	0.822
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	11.597	11.952	12.898	21.892	17.513

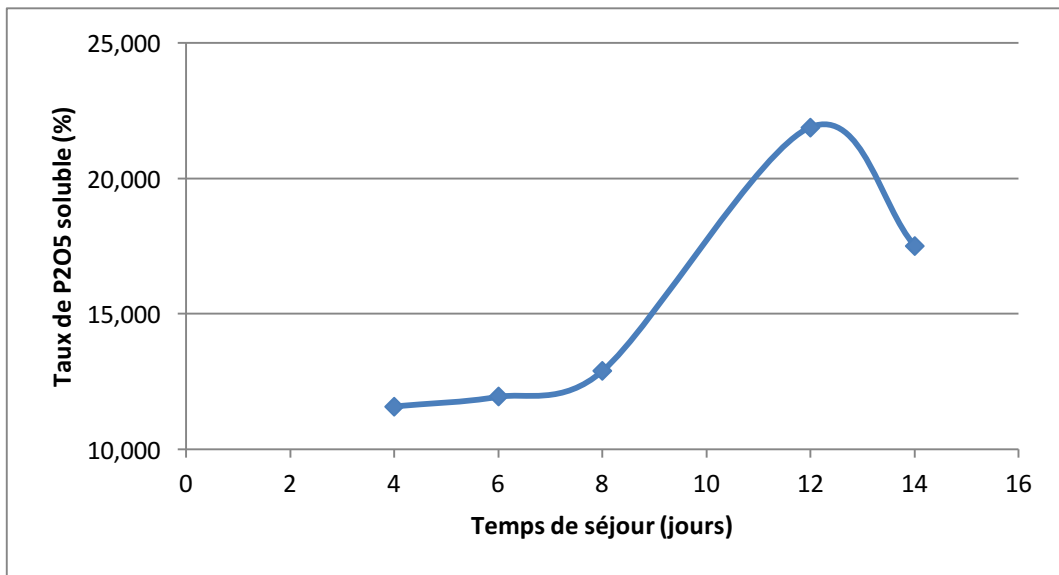


Fig.27 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour  
(SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 20 min).

### Interprétation du résultat

- En ce qui concerne le minerai calciné **grossièrement broyé** et agité pendant 20 minutes à une température de 50 °C, on note que les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varient en fonction du temps de murissement de l'engrais avec des teneurs stables durant le début de repos puis augmentent jusqu'à un maximum de 21.90% après 12 jours de repos.



Tab.9 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune  
(durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4$  = 20 mn,  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ )

Température d'attaque sulfurique = 60 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.12	0.122	0.125	0.188	0.224
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.667	0.678	0.694	1.044	1.244
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	14.200	14.437	14.792	22.247	26.507

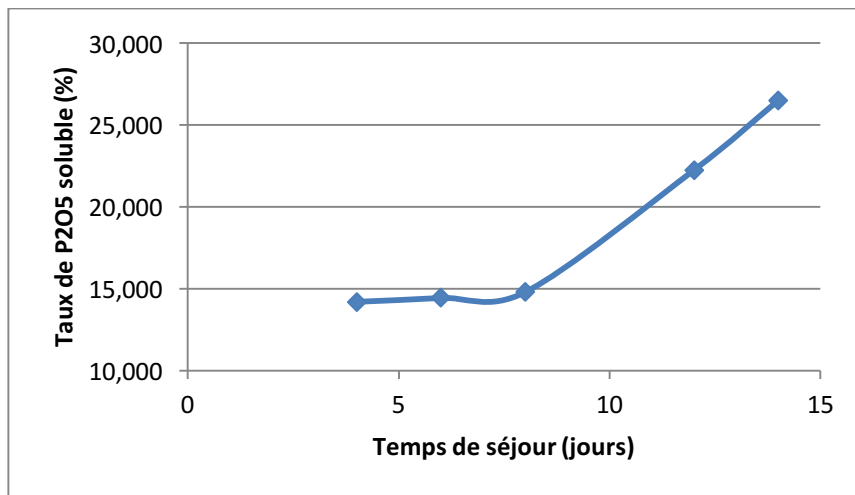


Fig.28 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour  
(SSP Kef Senoun :  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ , temps d'agitation = 20 min).

### Interprétation du résultat

- Pour un échantillon de minerai **grossièrement broyé** ayant subi une agitation pendant 20 minutes à une température de 60 °C, on obtient des taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **variables** en fonction du temps de murissement de l'engrais avec des taux stables durant le début de séjour puis accroissent pour atteindre une valeur maximale de 26.51% après 14 jours de repos.

### 3- SSP obtenu après 30 minutes d'agitation :

Tab.10 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4 = 30$  mn,  $T = 40$  °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.145	0.155	0.14	0.207	0.201
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.806	0.861	0.778	1.150	1.117
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	17.158	18.342	16.567	24.495	23.785

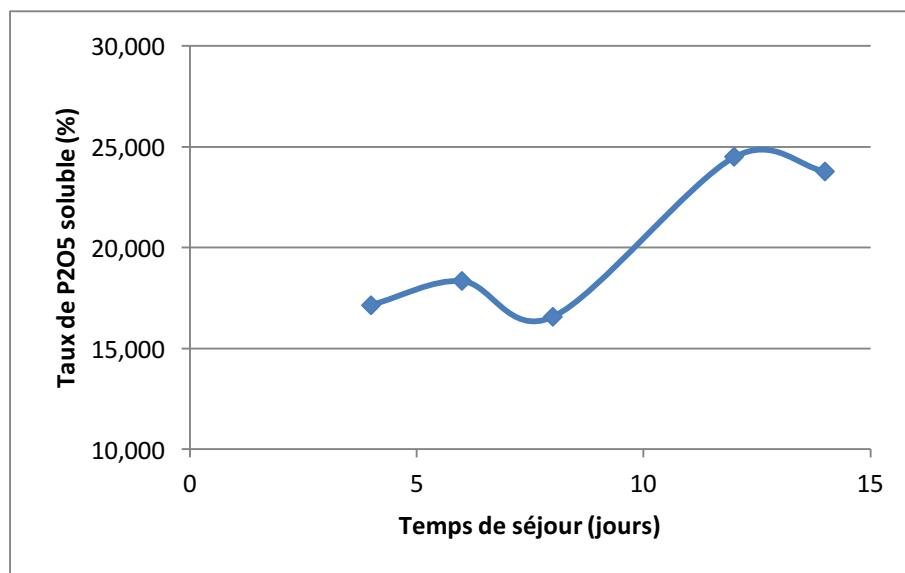


Fig.29 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 40$  °C, temps d'agitation = 30 min).

#### Interprétation du résultat

- Nous constatons que l'échantillon **grossièrement broyé** et agité pendant 20 minutes à une température de 60 °C donne des taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **variables** en fonction du temps de mûrissement de l'engrais, avec des pourcentages compris entre 16 et 18% durant le début de repos. A partir du 8<sup>ème</sup> jour, on remarque une augmentation pouvant atteindre 24.49% après 12 jours de repos.

Tab.11 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4 = 30$  mn,  $T = 50$  °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.133	0.158	0.151	0.2	0.18
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0.739	0.878	0.839	1.111	1.000
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	15.738	18.697	17.868	23.667	21.300

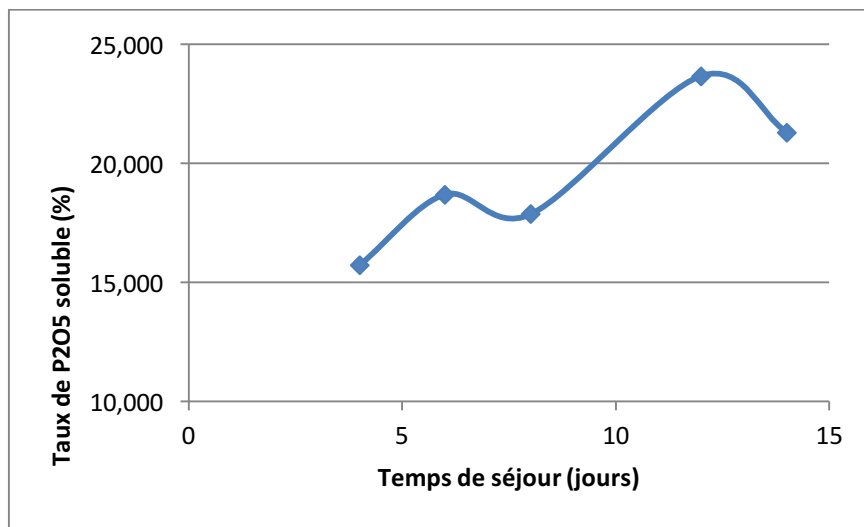


Fig.30 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 50$  °C, temps d'agitation = 30 min).

### Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate calciné **grossièrement broyé** et agité pendant 20 minutes à une température de 50 °C, on obtient des taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **variables** en fonction du temps de murissement de l'engrais avec un taux maximal de 23.67% atteint après 12 jours de repos.

Tab.12 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4 = 30$  mn,  $T = 60$  °C)

Température d'attaque sulfurique = 60 °C					
Temps de séjour (jours)	4	6	8	12	14
L'absorbance	0.135	0.165	0.155	0.181	0.200
C .10 <sup>-4</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	0.750	0.917	0.861	1.006	1.111
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	15.975	19.525	18.342	21.418	23.667

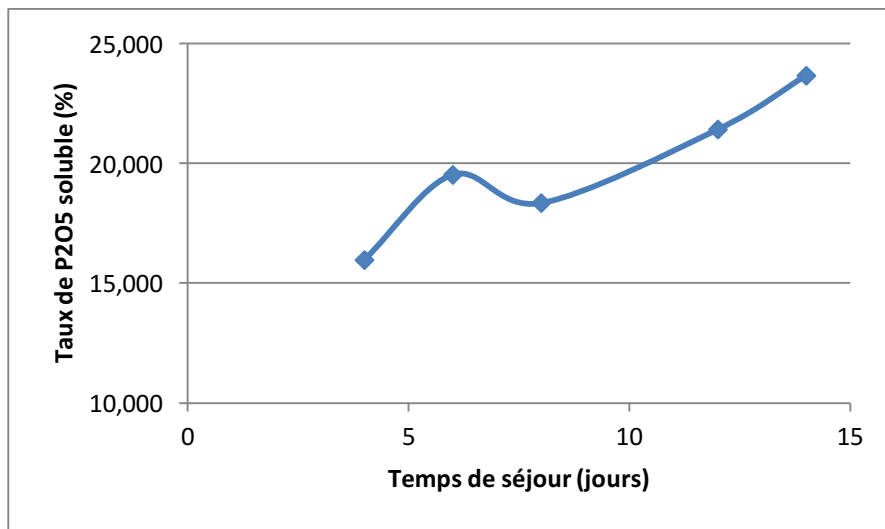


Fig.31: Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 60$  °C, temps d'agitation = 30 min).

### Interprétation du résultat

- Concernant le minerai calciné **grossièrement broyé** ayant subi une agitation pendant 20 minutes à une température de 50 °C, les taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **croissent** en fonction du temps de mûrissement de l'engrais. La valeur maximale de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est de 23.66%.

## B- Résultats obtenus à partir du phosphate calciné finement broyé

### 1- SSP obtenu après 10 minutes d'agitation

Tab.13 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune broyé (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4$  = 10 mn,  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ )

Température d'attaque sulfurique = $40\text{ }^\circ\text{C}$				
Temps de séjour (jours)	4	6	8	13
L'absorbance	0.238	0.22	0.266	0.28
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1.322	1.222	1.478	1.556
$P_2O_5$ (%)	28.163	26.033	31.477	33.133

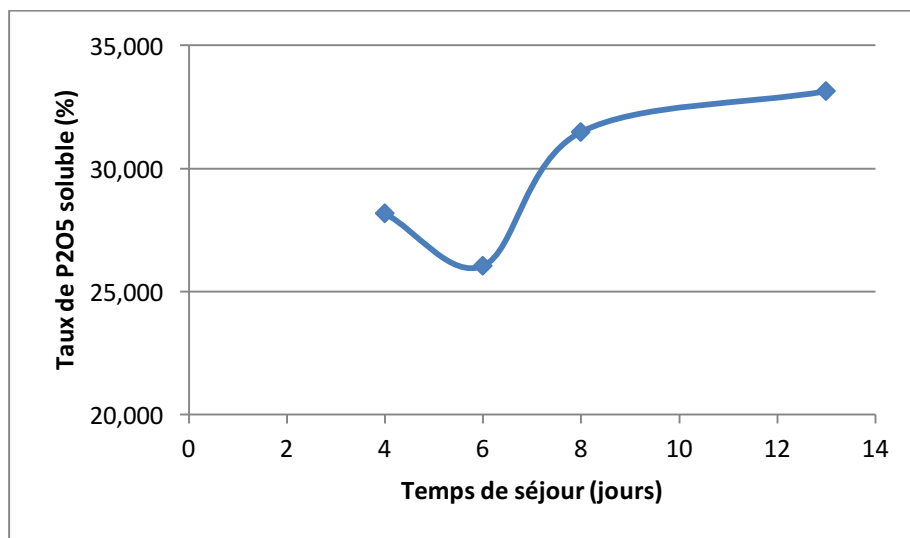


Fig.32 : Variation du taux de  $P_2O_5$  en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ , temps d'agitation = 10 min).

### Interprétation du résultat

- Pour un minerai **finement broyé** et agité pendant 10 minutes à une température de  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , on obtient des taux de  $P_2O_5$  **qui varient** entre 26 et 28% en début de séjour puis on constate une augmentation relativement faible jusqu'à atteindre 33.13% après 13 jours de repos.

Tab.14 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune broyé (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4$  = 10 mn, T = 50 °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C				
Temps de séjour (jours)	4	6	8	13
L'absorbance	0.25	0.202	0.2	0.275
C .10 <sup>-4</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	1.389	1.122	1.111	1.528
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	29.583	23.903	23.667	32.542

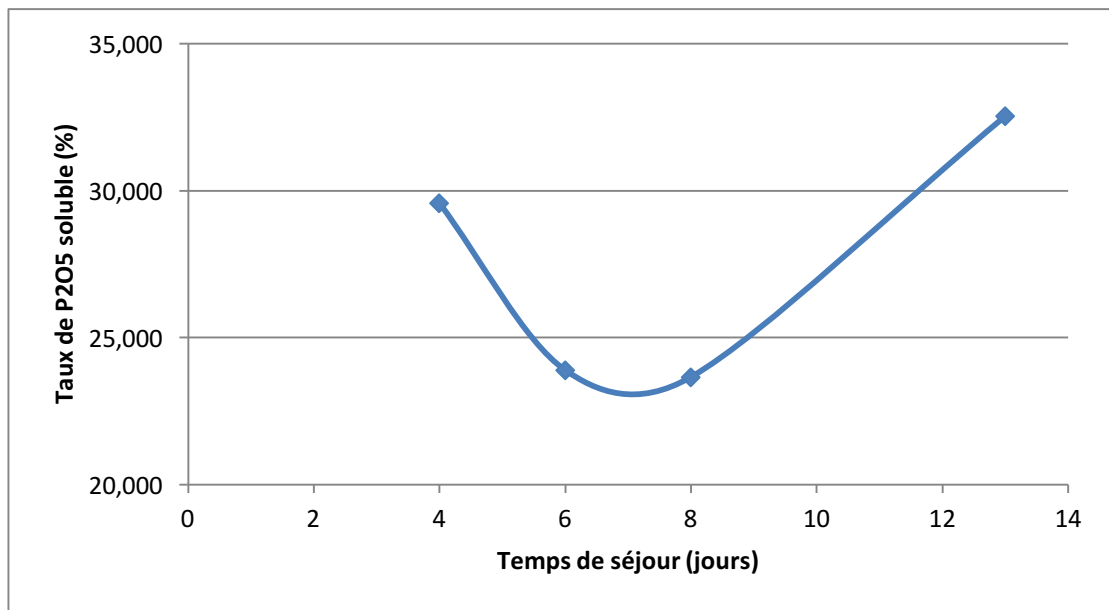


Fig.33 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 50 °C, temps d'agitation = 10 min).

#### Interprétation du résultat :

- Pour un échantillon **finement broyé** et agité pendant 10 minutes à une température de 50 °C, on obtient des teneurs de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **variables** en fonction du temps de murissement de l'engrais avec des taux qui décroît fortement durant le début du repos puis il accroît fortement après le septième jour pour atteindre une valeur maximale de 32.54% après 13 jours de repos.

## 2- SSP obtenu après 20 minutes d'agitation :

Tab.15 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune broyé (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4 = 20$  mn,  $T = 40$  °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C				
Temps de séjour (jours)	4	6	8	13
L'absorbance	0.25	0.236	0.23	0.26
C .10 <sup>-4</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	1.389	1.311	1.278	1.444
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	29.583	27.927	27.217	30.767

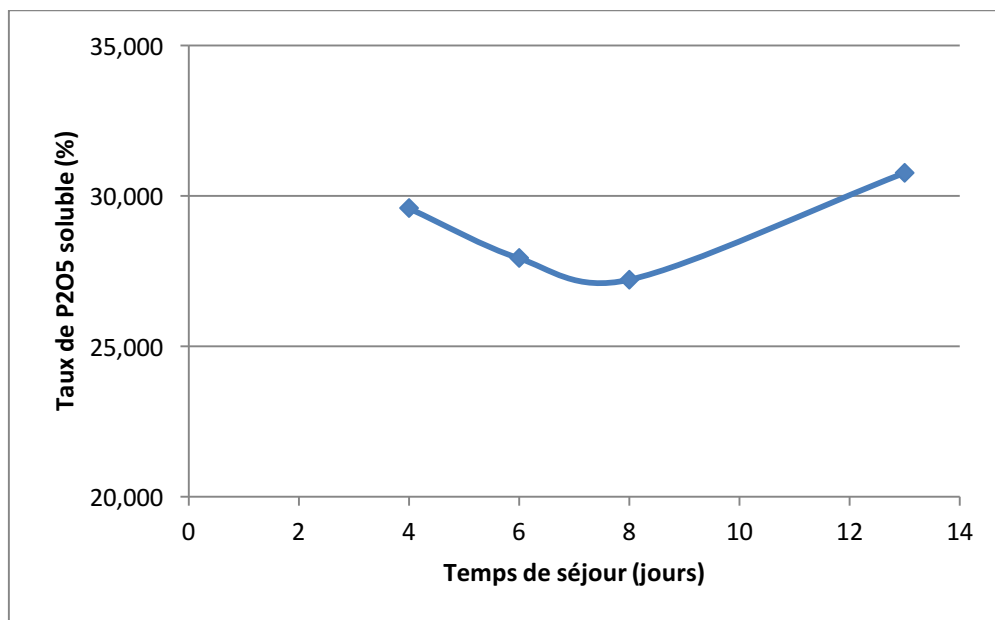


Fig.34 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 40$  °C, temps d'agitation = 20 min).

### Interprétation du résultat

- L'échantillon de minerai **finement broyé**, ayant subi une agitation durant 20 minutes à une température de 40 °C donne des taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> légèrement décroissants pendant les 8 premiers jours puis ils augmentent pour atteindre une valeur maximale de 30.76% après 13 jours.

Tab.16 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoue (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	6	8	13
L'absorbance	0.25	0.248	0.251	0.247
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1.389	1.378	1.394	1.372
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	29.583	29.347	29.702	29.228

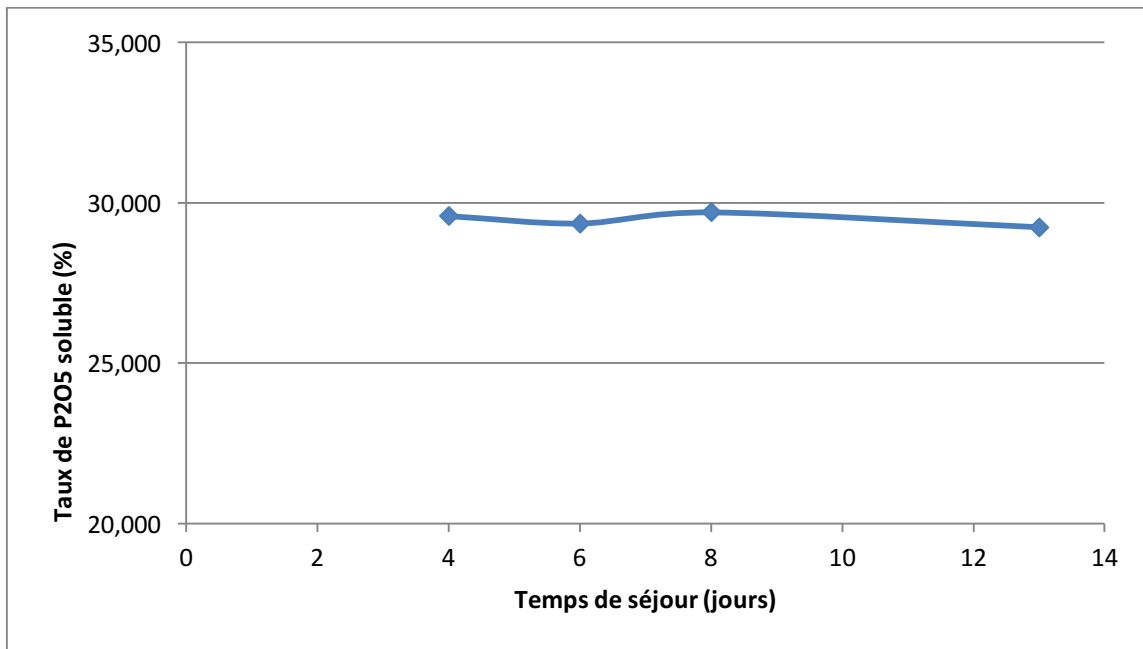


Fig.35 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun :  $T = 50$  °C, temps d'agitation = 20 min).

### Interprétation du résultat

- Pour un minerai **finement broyé** et agité pendant 20 minutes à une température de 50 °C, on obtient des pourcentages de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **très stable** en fonction du temps de mûrissement.



### 3- SSP obtenu après 30 minutes d'agitation

Tab.17 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoune broyé (durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4$  = 30 mn, T = 40 °C)

Température d'attaque sulfurique = 40 °C				
Temps de séjour (jours)	4	6	8	13
L'absorbance	0.241	0.196	0.248	0.262
C .10 <sup>-4</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	1.339	1.089	1.378	1.456
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	28.518	23.193	29.347	31.003

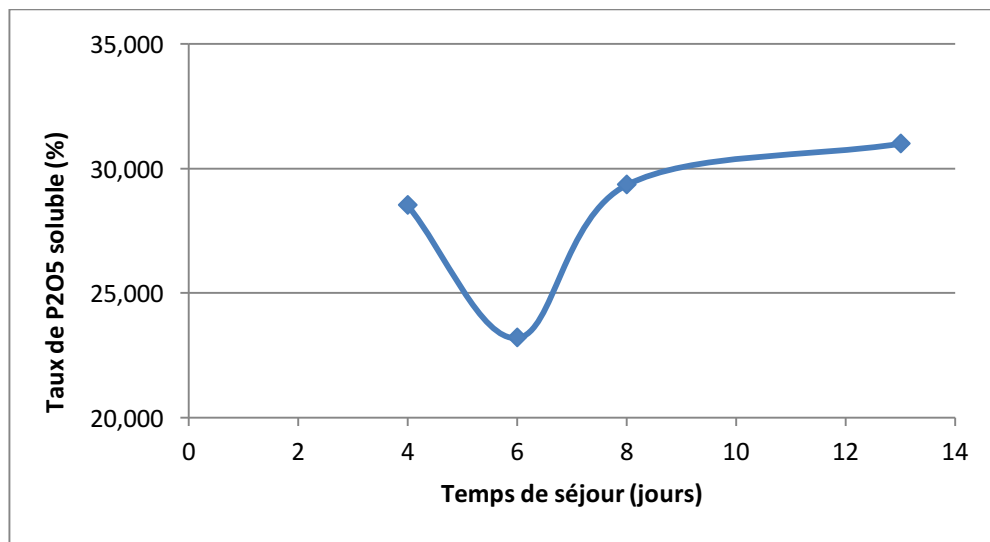


Fig.36 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour (SSP Kef Senoun : T = 40 °C, temps d'agitation = 30 min).

#### Interprétation du résultat

- L'échantillon de phosphate calciné **finement broyé** et agité pendant 30 minutes à une température de 40 °C montre des taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **variables** en fonction du temps de mûrissement, présentant une décroissance durant les 6 premiers jours puis une augmentation rapide pour atteindre une valeur maximale de 31.00% après 13 jours de repos.

Tab.18 : Analyse du mûrissement du SSP obtenu du phosphate de Kef Essnoute broyé  
(durée de l'attaque du phosphate par  $H_2SO_4 = 30$  mn,  $T = 50$  °C)

Température d'attaque sulfurique = 50 °C				
Temps de séjour (jours)	4	6	8	13
L'absorbance	0.285	0.218	0.268	0.299
$C \cdot 10^{-4}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1.583	1.211	1.489	1.661
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	33.725	25.797	31.713	35.382

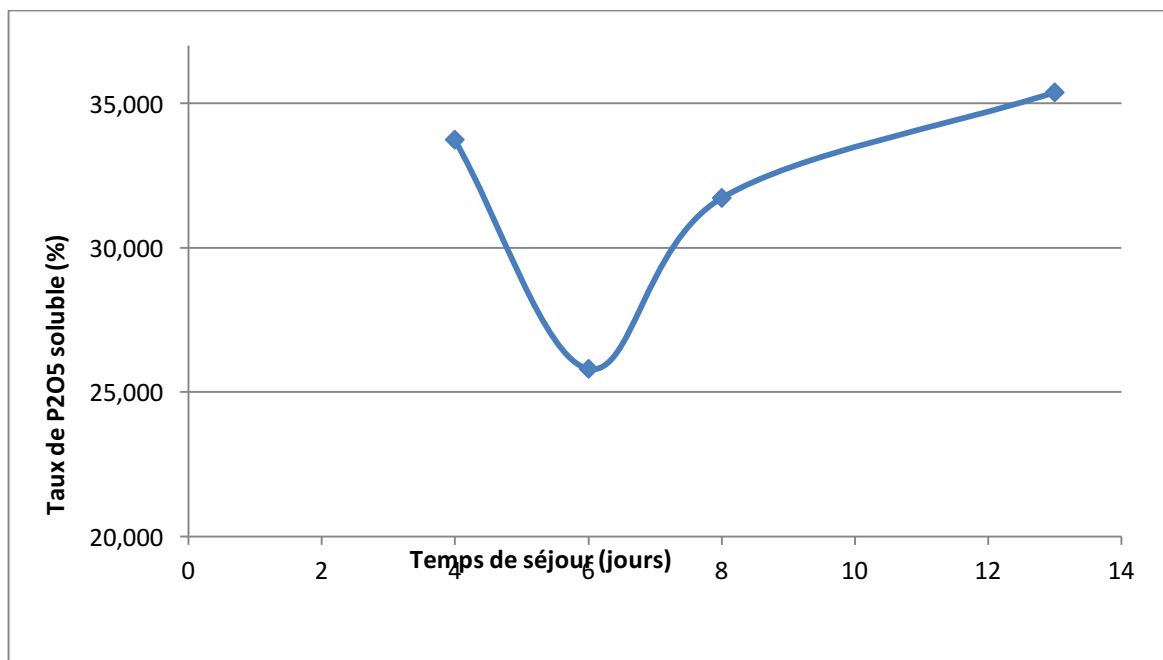


Fig.37 : Variation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps de séjour  
(SSP Kef Senoun :  $T = 50$  °C, temps d'agitation = 30 min).

### Interprétation du résultat

- Pour un minerai de phosphate **finement broyé** et agité pendant 30 minutes à une température de 40 °C, on obtient des teneurs de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> **variables** en fonction du temps de séjour. La courbe montre un fort décroissement durant les 6 premiers jours puis les taux accroissent jusqu'à atteindre 35.382% après 13 jours de repos.

**C- Comparaison des Taux maximaux de  $P_2O_5$  pour les différents paramètres (temps d'agitations et températures d'attaque) pour un produit calciné grossièrement broyé**

Temps d'agitation (min)	10	20	30
Taux de $P_2O_5$ pour agitation à 40°C (%)	20.117	<b>27.217</b>	24.495
Taux de $P_2O_5$ pour agitation à 50°C (%)	24.495	21.892	23.667
Taux de $P_2O_5$ pour agitation à 60°C (%)	<b>26.033</b>	<b>26.507</b>	<b>23.667</b>

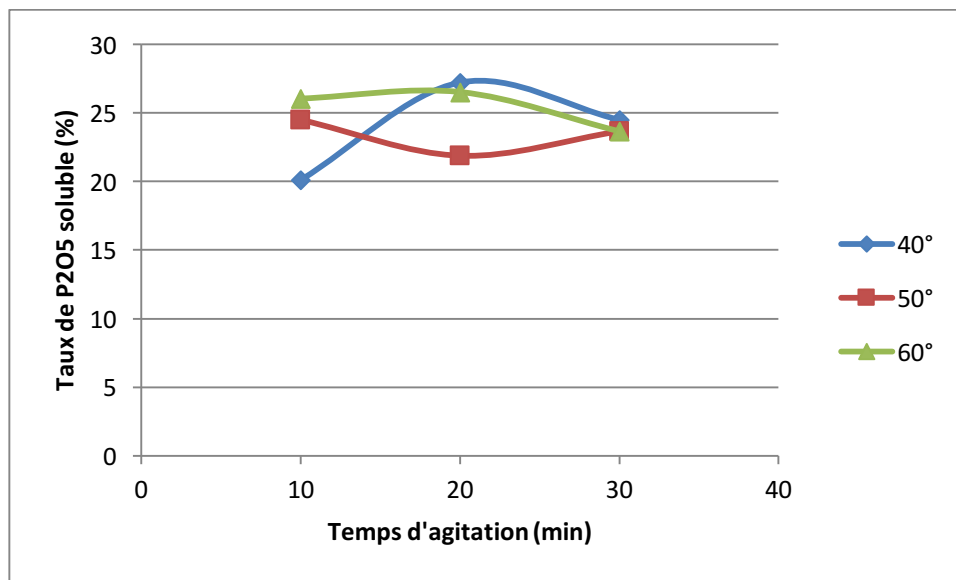


Fig. 38 : Variation du taux de  $P_2O_5$  en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit calciné : grossièrement broyé)

**Interprétation des résultats**

Les essais effectués sur un minéral de phosphate calciné grossièrement 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 20 minutes. Le taux maximal dépasse 27 %.

**D- Comparaison des Taux maximaux de  $P_2O_5$  pour les différents paramètres (temps d'agitations et températures d'attaques) pour un produit calciné finement broyé**

Temps d'agitation (en minutes)	10	20	30
Taux de $P_2O_5$ pour agitation à $40^\circ C$ (en %)	33.133	30.767	31.003
Taux de $P_2O_5$ pour agitation à $50^\circ C$ (en %)	32.542	29.702	35.382

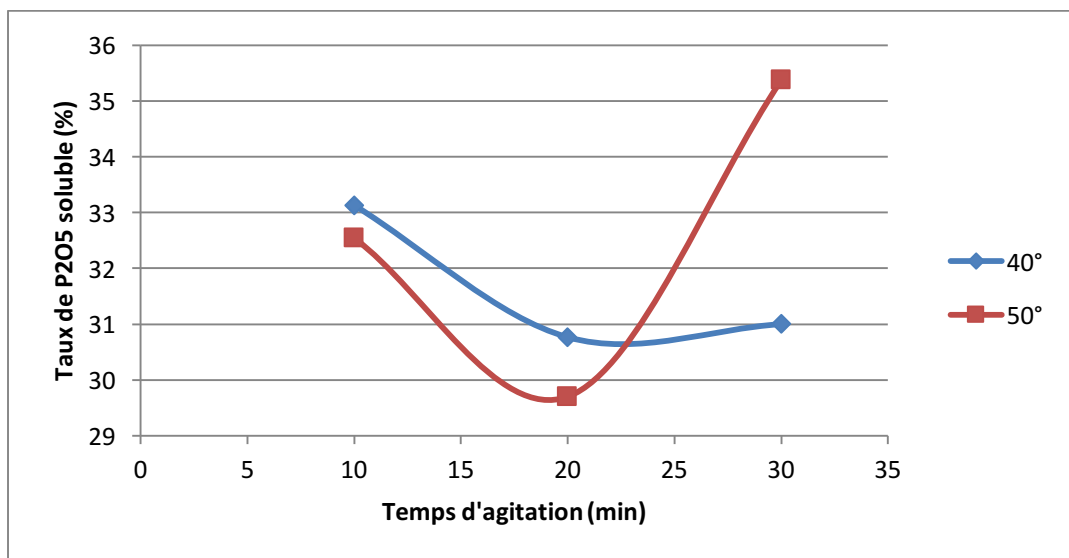


Fig.39 : Variation du taux de  $P_2O_5$  en fonction du temps d'agitation pour les différentes températures d'attaques (SSP Kef Senoun, Produit calciné : finement broyé)

**Interprétation des résultats**

Les taux de  $P_2O_5$  obtenus varient en fonction du temps de séjour entre 30% et 33% pour une température d'attaque de  $50^\circ C$  et entre 29% et 35% pour une température d'attaque de  $40^\circ C$ . Le meilleur résultat (%  $P_2O_5 = 35.382\%$ ) est obtenu pour un temps d'agitation de 30 minutes et une température d'attaque de  $50^\circ C$ .

**Comparaison des teneurs maximales de  $P_2O_5$  pour un produit calciné grossièrement broyé (temps d'agitation de 20 minutes à  $40^\circ C$ ) et un autre produit finement broyé pour un temps d'agitation de 30 minutes à  $50^\circ C$**

Produit non broyé : 20 minutes d'agitation à $40^\circ C$					
Temps de séjour (jours)	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>14</b>
Le taux de $P_2O_5$ (en %)	17.513	13.963	15.857	27.217	26.27
Produit Finement broyé : 30 minutes d'agitation à $50^\circ C$					
Temps de séjour (jours)	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Le taux de $P_2O_5$ (en %)	33.725	25.795	31.713	35.382	

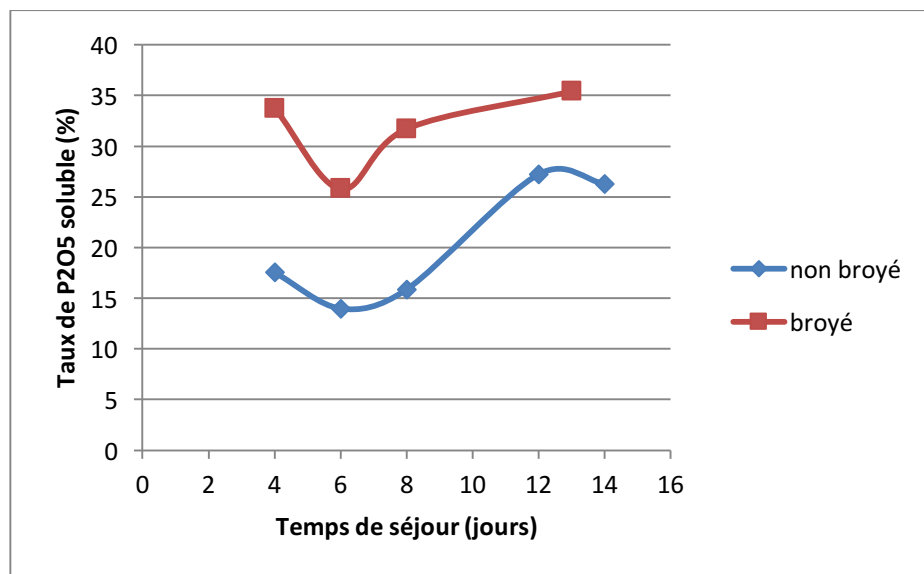


Fig.40 : Comparaison des taux maximaux de  $P_2O_5$  en fonction du temps d'agitation pour les différentes Granulométries

### Interprétation des résultats

- Les taux de  $P_2O_5$  obtenus varient entre 13% et 26% pour un produit grossièrement broyé ayant subi une agitation pendant 20 minutes à  $40^\circ C$  et varient de 25% à 35% pour un produit finement broyé et agité pendant 30 minutes à  $50^\circ C$  en fonction du temps de séjour. Le meilleur résultat est obtenu avec le produit finement broyé, dont la valeur est de 35.382%.

### Conclusion Générale

Les expériences que nous avons effectuées sur le produit calciné de Djebel Onk, gisement de " *Kef Senoun* ", à deux granulométries différentes montrent que le phosphate grossièrement broyé est plus approprié à la fabrication de l'engrais simple superphosphate (SSP) que le produit finement broyé car il donne un  $P_2O_5$  soluble pouvant atteindre un taux de 35.82%.

L'attaque sulfurique a été menée à différentes températures de 40°, 50° et 60°C. La température de 50°C donne un taux de  $P_2O_5$  le plus élevé pour les deux granulométries.

Le temps d'agitation influe aussi sur la réaction. Cette influence est due à la composition chimique et la granulométrie du phosphate. Le taux optimal a été obtenu lorsque l'agitation été menée pendant 30 minutes.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Vaccari D, Phosphore : une crise imminente, Pour la Science, janvier 2010, p36-41
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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
- [5] 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.
- [6] A.J.G. Notholt & I. Jarvis, eds, Phosphorite research and development, Geological Society. Special Publication, 5, p. 23-31 (1990)
- [7] Thomas R. Dulski, A manual for the chemical analysis of metals, vol. 25, ASTM International,) .p 251 ,1996 p. 71

## Annexe

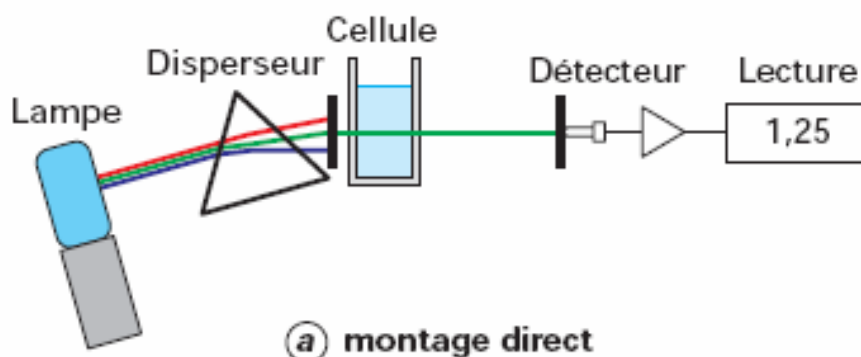
### 1. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre

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  $A_\lambda$  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  $A_\lambda$  et  $\varepsilon_\lambda$  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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble dans les engrais (SSP) obtenu

L'absorbance  $A_\lambda$  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 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 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 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 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 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

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 ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

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

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

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

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  $(\text{P}_2\text{O}_5)$  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:

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