

MINISTRE AUX UNIVERSITES  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

Présentée par : Mr Mohammed Nasser Sahmoune

Ingénieur

pour l'Obtention du diplôme de MAGISTER en Génie - Chimique

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA  
DEFLUORATION DU PHOSPHATE DE  
DJEBEL - ONK ( ALGERIE )

Soutenu le 8 Juillet 1991 devant le jury composé de :

Mr R. BELABBES	Professeur E. N. P	Président
Mr R. KERBACHI	Professeur E. N. P	Examineur
Mr M. DIBOUNE	Maitre de conférence U. S. T. H. B	Examineur
Mme N. MESBOUA	Maitre de conférence E. N. P	Examinatrice
Mr A. BENDJAMA	Charge de cours E. N. P	Rapporteur
Mr D. TOUAIBIA	Chef de département	Invité
	CÉRHYD - Boumerdes	
Mr K. HAMROUNI	Directeur Développement	Invité
	ASMIDAL Annaba	

MINISTERE AUX UNIVERSITES  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

*Présentée par : Mr Mohammed Nasser Sahmoune*

*Ingénieur*

*pour l'Obtention du diplôme de MAGISTER en Génie - Chimique*

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA  
DEFLUORATION DU PHOSPHATE DE  
DJEBEL - ONK ( ALGERIE )

Soutenue le 8 Juillet 1991 devant le jury composé de :

<i>Mr R. BELABBES</i>	<i>Professeur E. N. P</i>	<i>Président</i>
<i>Mr R. KERBACHI</i>	<i>Professeur E. N. P</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr M. DIBOUNE</i>	<i>Maitre de conférence U.S.T.H.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme N. MESBOUA</i>	<i>Maitre de conférence E.N.P</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr A. BENDJAMA</i>	<i>Charge de cours E. N. P</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mr D. TOUAIBIA</i>	<i>Chef de departement</i>	<i>Invité</i>
	<i>CÉRHYD - Boumerdes</i>	
<i>Mr K. HAMROUNI</i>	<i>Directeur Developpement</i>	<i>Invité</i>
	<i>ASMIDAL Annaba</i>	

\*\* R E M E R C I E M E N T S \*\*

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale de l'Unité de Recherche Géologique (U.R.E.G) de Boumerdes et au département de GENIE CHIMIQUE de l'école nationale polytechnique d'ALGER, sous la direction de Monsieur A. BENDJAMA .

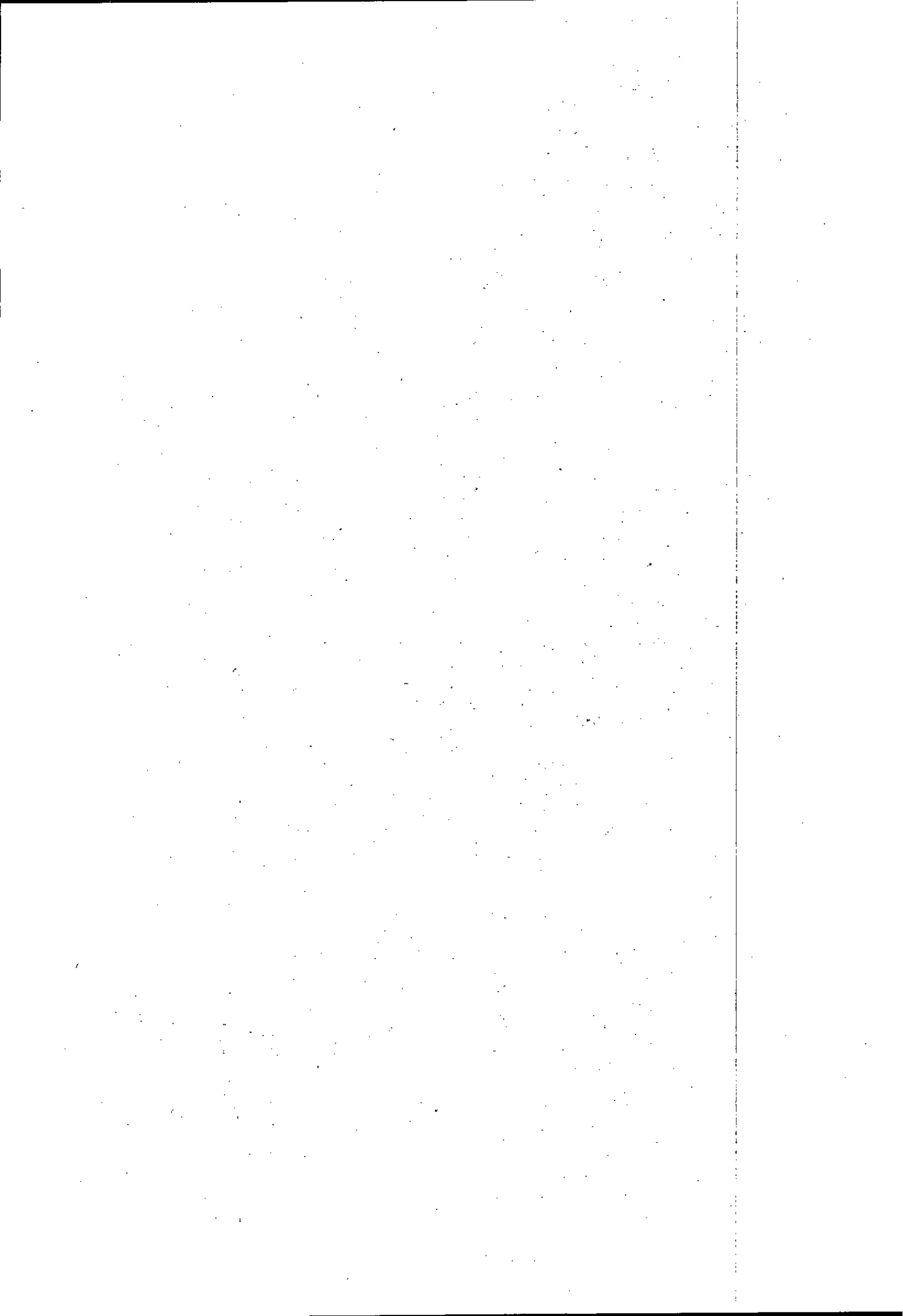
Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude . Sa sagesse , sa disponibilité et sa générosité m'ont grandement aidé à persévérer dans mon travail .

Monsieur le professeur R. BELABBES me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse . Qu'il me permette de lui exprimer ma respectueuse gratitude . Par ailleurs je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a constamment accordé à l'aboutissement de ce travail .

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur R. KERBACHI professeur à l'E.N.P , à Monsieur M. DIBOUNE maître de conférence à l'U.S.T.H.B , à Madame N. MESBOUA maître de conférence à l'E.N.P , et à nos invités Monsieur D. TOUAIBIA Chef de département Engrais CERHYD , et Monsieur K. HAMROUNI Directeur Développement ASMIDAL qui ont bien voulu accepter de juger ce travail .

Toute ma reconnaissance au personnel du laboratoire de chimie minérale de l'U.R.E.G , pour l'assistance sans réserve qu'ils m'ont toujours accordé , et ainsi qu'au laboratoire de l'E.R.E.M .

Ma reconnaissance va également à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce document , en particulier à monsieur S. ZOUAD maitre assistant à l'I.N.I.A et Monsieur S. BANDOUI Ingénieur à la SONACOME :



INTRODUCTION .....1

CHAPITRE PREMIER

ELEMENTS DE ZOOTECHNIE

I.1	Les minéraux dans l'alimentation animale.....	6
I.1.1	Phosphore-calcium.....	6
I.1.2	Toxicité du fluor.....	7
I.2	Les phosphates.....	8
I.2.1	Les phosphates dans le monde.....	9
I.2.2	Les phosphates algériens.....	10
I.2.3	Constitution pétrographique ..... du phosphate de Djebel-Onk	11

CHAPITRE DEUXIEME

LES PHOSPHATES DEFLUORES

II.1	Les phosphates frittés.....	15
II.2	Traitement thermique du phosphate..... préalablement attaqué par l'acide phosphorique	17
II.3	Les phosphates fondus.....	18
II.4	Quelques études de défluoration..... de phosphates dans le monde	19

CHAPITRE TROISIEME

CARACTERISATION DU PHOSPHATE DE DJEBEL-ONK

III.1	Traitements mécaniques.....	24
III.2	Analyse granulométrique.....	25
III.3	Analyses chimiques.....	26
III.3.1	Dosage du fluor par la méthode..... potentiométrique	26
III.3.2	Analyses chimiques des autres éléments.....	28
III.4	Analyse thermique.....	31

## CHAPITRE QUATRIEME

### APPLICATION DE DIVERS PROCEDES DE DEFLUORATION

#### AU PHOSPHATE DE DJEBEL-ONK

IV.1	Calcination du phosphate seul.....	35
IV.2	Calcination du phosphate ..... en présence de silice	38
IV.2.1	Influence de la teneur en silice.....	38
IV.2.2	Influence du temps de calcination.....	42
IV.3	Calcination du phosphate en présence ..... de silice et carbonate de sodium	45
IV.4	Calcination du phosphate préalablement ..... attaqué à l'acide phosphorique	49
IV.4.1	Influence de la concentration..... de l'acide phosphorique	49
IV.4.2	Influence de la température.....	55
IV.4.3	Influence du temps de calcination.....	56
IV.4.4	Influence du facteur d'acidité.....	61
IV.4.5	Influence de la teneur en..... carbonate de sodium	63
IV.4.6	Influence de la granulométrie.....	65
IV.4.7	Etude de la solubilité du phosphate..... défluoré synthétisé	66
V	CONCLUSIONS.....	70
ANNEXES		
A I	: Principe du dosage.....	74
A II	: Mode opératoire et appareillage.....	74
A II.1	: Préparation de la solution tampon.....	75
A II.2	: Etalonnage de l'ionomètre.....	75
BIBLIOGRAPHIE.....		78

## Liste des symboles et abréviations utilisés

- B** en (g) : Facteur de silicification c'est le rapport massique de la silice sur le phosphate brut
- C** : Facteur d'alcalinité c'est le rapport massique du carbonate de sodium sur le phosphate brut
- D** en (%) : Taux de défluoration c'est le rapport de la quantité de fluor volatilisé sur la quantité de fluor initiale dans le phosphate brut
- d** en (mm) : Diamètre moyen des particules du phosphate
- M** en (g) : Masse de l'échantillon
- T** en (°C) : Température de calcination
- T<sub>c</sub>** en (h) : Temps de calcination ou temps de contact
- T<sub>e1</sub>** en (min) : Durée de traitement dans la zone de précalcination
- T<sub>e2</sub>** en (h) : Durée de traitement dans la zone de calcination
- Q** en (%) : Concentration de l'acide phosphorique ou degré d'acidité
- H** : Facteur d'acidité c'est le rapport massique de la quantité d'acide phosphorique sur la quantité de phosphate de l'échantillon
- X<sub>i</sub>** en (%) : Fraction massique du phosphate brut  
C'est le rapport d'une quantité de phosphate d'une certaine granulométrie sur la quantité de phosphate initiale



Le phosphore est un élément nutritif essentiel entrant dans les régimes des animaux domestiques et de la volaille . Les additifs alimentaires phosphatés sont ajoutés à la nourriture des animaux et à celle de la volaille pour accroître leur teneur en phosphore jusqu'à des niveaux donnés afin d'éliminer les carences de ces régimes .

Les principales sources de phosphore destinées à la préparation des additifs alimentaires sont les gisements naturels de phosphate . Les phosphates minéraux de tous les gisements naturels exploités industriellement en Algérie et dans la plupart des pays étrangers ont malheureusement une teneur relativement élevée en fluor combiné . Cette teneur en fluor , qui peut atteindre 3,8 % voire plus , aurait des effets nocifs sur les animaux nourris avec les additifs alimentaires préparés à partir de ces phosphates , si elle n'était pas réduite à un niveau acceptable .

La teneur en fluor dans les phosphates de qualité alimentaire doit être au plus égale à 0,2 % en poids [1] .

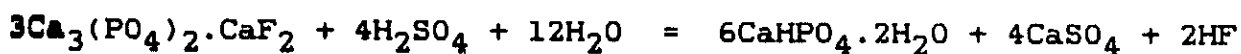
La présente étude concerne la défluoration du phosphate algérien de Djebel-Onk dans le but d'obtenir un phosphate de calcium naturel défluoré pour l'alimentation animale ; ce dernier pourrait être un excellent substitutif du phosphate bicalcique actuellement importé [2] .

Les phosphates défluorés peuvent être préparés soit par un traitement chimique (voie humide) soit par un traitement

thermique (voie sèche) .

La question de l'avantage d'une voie par rapport à l'autre et du choix futur a donné naissance à une abondante littérature dans laquelle des points de vue opposés sont exposés par les spécialistes .

La voie humide consiste principalement à faire réagir le phosphate brut avec l'acide sulfurique pour obtenir du phosphate bicalcique hydraté  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  selon le schéma réactionnel suivant [3] :



Le produit obtenu convient bien à l'alimentation animale , mais le soufre qui joue le rôle essentiel dans ce type de traitement est importé , l'approvisionnement en soufre en quantité et à des prix convenables constitue la contrainte majeure [4] .

Le traitement thermique donne un produit presque exempt de fluor pouvant être utilisé aussi bien comme fertilisant que comme additif minéral aux aliments de bétail et de volaille . Les raisons qui nous ont incités à choisir la voie thermique sont nombreuses , nous pouvons citer parmi elles ; la situation géographique du gisement , la richesse énergétique et notamment le passage du gazoduc Hassi-R'Mel-Italie , et enfin l'existence d'une unité de calcination sur le site même à Djebel-Onk .

Le présent travail comporte quatre chapitres :

Dans le chapitre I nous avons exposé les effets bénéfiques du phosphore et du calcium intervenant dans l'alimentation animale , ainsi que l'action néfaste du fluor sur les animaux .

Au chapitre II nous avons présenté les différents procédés de base de la défluoration du phosphate par traitement thermique et exposé quelques travaux de recherches réalisés antérieurement .

La caractérisation de notre phosphate par le biais d'analyses chimiques et thermiques est étudiée au chapitre III .

Enfin , les différentes études concernant la défluoration du phosphate brut par traitement thermique fait l'objet du chapitre IV . L'étude de l'influence de différents facteurs de défluoration (nature de l'additif , concentration en additif , temps de calcination et température ) a été menée afin d'atteindre les conditions optimales .

CHAPITRE PREMIER

ELEMENTS DE ZOOTECHNIE

## I.1 Les minéraux dans l'alimentation animale

Les études de FORSTER [5] ont montré que les animaux nourris , de régimes privés de matières minérales succombaient rapidement . Parmi les éléments minéraux , le phosphore et le calcium ont un rôle fondamental dans le fonctionnement de l'organisme de l'animal .

### I.1.1 Phosphore-calcium

Le calcium et le phosphore sont les minéraux quantitativement les plus importants dans l'organisme de l'animal [6] .

Calcium 1,3 % à 1,8 % du poids vif

Phosphore 0,8 % à 1 % du poids vif

Ces éléments se trouvent avant tout dans le squelette et les dents . il y'a aussi des quantités notables de ces deux minéraux dans le sang et les muscles .

Le phosphore et le calcium absorbés sont apportés par les aliments ainsi que par les sécrétions digestives .

Les rôles de ces deux éléments sont très divers [7] ;  
Ils sont des constituants structuraux :

- du squelette
- des dents
- des acides nucléiques

Ils ont un rôle dynamique :

- Le calcium atténue le rôle défavorable des matières grasses sur la digestion de la cellulose ; il neutralise l'acide oxalique et entrave la manifestation des effets

éventuellement toxiques de ce dernier [8] .

- Le manque de phosphore détermine une mauvaise croissance , un médiocre pouvoir transformateur et des dépravations de l'appétit [9] .

-Le phosphore par le rôle essentiel qu'il joue dans le déroulement des processus biologiques , est un élément fondamental des productions animales : Il permet d'assurer l'intégrité des organismes , leurs facultés de reproduction , de production et contribue ainsi à la fourniture de protéines pour l'homme .

### I.1.2 Toxicité du fluor

Des 1912 , BARTOLUCCI désigne sous le nom de fluorose les troubles provoqués chez les animaux par les dérivés du fluor . Cette intoxication , variable dans son acuité et se manifestant par des signes cliniques divers , est aussi connue à l'origine sous les noms de Darmous au Maroc [10] , de denti scritti en Italie [11] .

La fluorose survient à la suite de l' absorption prolongée de fourrage contenant du fluor ou du fait de l'utilisation de compléments minéraux sous forme de phosphates trop riches en fluor ( 3 à 4 % ) [10] , [11] . Le fluor agirait sur la formation de l'émail dentaire . Les jeunes animaux sont particulièrement vulnérables , leurs dents perdent leur aspect brillant et deviennent d'un blanc crayeux et marbrées ; elles s'usent inégalement . Les

animaux ont du mal à paturer et à mâcher les aliments .  
L'apparition des dents de remplacement est retardée , le squelette est également affecté , la mâchoire inférieure s'épaissit et présente des exostoses , les productions diminuent [6] , [10] , [12] .

Les effets néfastes du fluor nous mèneraient à dire qu'il n'est pas indispensable à l'organisme et que sa carence totale lui est indifférente . Ces hypothèses ne semblent pas certaines car des expériences , poursuivies sur le rat font apparaître une nette influence de la carence en fluor sur la croissance et sur la fréquence des caries dentaires [11] . L'action protectrice du fluor vis-à-vis de la carie dentaire est bien connue en stomatologie . Il apparaît pour l'instant que c'est au seul point de vue toxicologie qu'il convient de s'intéresser au fluor . Les phosphates naturels doivent être défluorés par traitement industriel et ne pas contenir plus de 0,2 % en fluor [11] .

## **I.2 Les phosphates**

Le phosphate naturel est la source principale de phosphore et constitue le dixième minéral dans la croûte terrestre .

Des études économiques indiquent que la demande mondiale de phosphates devrait augmenter de 4 % en moyenne par année

pendant les 15 prochaines années [2] .

### I.2.1 Les phosphates dans le monde

Les gisements de phosphates connus dans le monde peuvent être classés selon leur genèse en trois grandes catégories [2] ;

- \* Phosphates Ignes
- \* Phosphates Guano
- \* Phosphates Sédimentaires

Les phosphates d'origines sédimentaires sont les plus importants . Cette catégorie de phosphates fournit 85 % de la production mondiale ; le minerai de phosphate algérien est également sédimentaire [13] .

L'apatite est à l'origine de tous les dépôts de phosphates terrestres . C' est un minéral cristallin constitué par une combinaison du phosphate de chaux avec du fluorure de calcium ou du chlorure de calcium , qui renferme en mélange une quantité variable de silice , d'oxyde de fer et de carbonate de chaux [14] . L'apatite existe le plus souvent , sous la forme d'apatite fluorée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et d'apatite chlorée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  .

L'apatite fluorée ou fluorapatite est la forme la plus abondante [15] , elle renferme environ 3,77 % de fluor [16] .

La fluorapatite cristallise dans le système hexagonal [15] , elle forme des prismes hexagonaux à cassure



vitreuse et inégale . Sa densité est voisine de 3,1 et sa dureté est de 5 sur l'échelle de MOHS [17] . Elle est le plus souvent verdâtre et quelque fois jaune , violacée , ou a l'aspect laiteux .

Le phosphate brut comme celui de Djebel-Onk est similaire à la fluorapatite à laquelle est associée des carbonates , mais contient d'autres éléments à l'état de traces tels que les sulfures , la silice , l'aluminium , le magnésium [18] , [19] , [20] .

### I.2.2 Les phosphates algériens

En Algérie , les gisements de phosphates sont connus essentiellement au niveau de trois régions [13] :

- Les gisements des monts du Hodna
- Les gisements des monts de Tebessa
- le prolongement en Algérie des gisements du bassin de Gafsa (TUNISIE) .

Le gisement de phosphate de Djebel- Onk est le plus intéressant tant par ses réserves appréciables , que par son mode d'exploitation . il est situé à la frontière algéro-tunisienne , et fait partie de l'importante série phosphatée du bassin de Gafsa [19] .

Ce gisement comprend cinq gîtes [21] :

- Djebel Djemidjma
- Djebel Tarfaya
- Djebel Fouris
- Kef Sennoun
- Rass Margueb Ettir

Les réserves reconnues par la dernière campagne de recherches de l'entreprise de recherche minière E.R.E.M sont de l'ordre de un milliard de tonnes avec une teneur en phosphate tricalcique (TPL) variant de 54 à 61 % [21] .

### I.2.3 Constitution pétrographique du phosphate de Djebel-Onk [20 , 21]

Le minerai phosphaté brut de Djebel-onk , renferme 82 % de matière phosphatée , composée de fluorapatite complexe et d'endogangue , ce qui se traduit par un titre moyen en phosphate tricalcique de 57,5 % .

La gangue carbonatée est la phase stérile la plus abondante du minerai puisqu'elle représente en moyenne 12 % de la composition totale du minerai . Elle est principalement composée de dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  , le pourcentage de calcite  $\text{CaCO}_3$  n'étant que de 0,5 % pour le premier niveau et moins de 0,5 % pour les autres niveaux .

La gangue sulfatée est encore plus rare que la gangue carbonatée . le sulfate se trouve sous forme de sulfate de magnésium hydraté de formule  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  .

La gangue siliceuse , moins abondante que la gangue carbonatée est remarquable par la variété de ses espèces . L'observation microscopique et les analyses chimiques et diffractométriques , ont permis d'identifier trois états de la silice libre : - Cristallisée anhydre - Cristallisée hydratée - Amorphe , et quatre silicates :

- Feldspath - Zéolithe - Argile - Glauconite .

La silice cristallisée anhydre se trouve sous forme de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) ; Celle qui est hydratée sous forme d'opale . Les deux variétés de l'opale y sont présentes : la cristobalite et la tridymite .

Par ailleurs , la silice amorphe est en plus faible quantité par rapport aux deux premiers types .

Le feldspath identifié dans le minerai est l'anorthoclase de formule  $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  avec  $\text{K} > \text{Na}$  .

La zéolithe identifiée dans le minerai est l'heulandite de formule  $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}, 6\text{H}_2\text{O}$  .

Le seul minéral argileux du minerai qui a été identifié est l'illite de formule :  $(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x\text{O}_{10}$   
 $\text{K}_x$   $0,5 < x < 0,75$

Sa proportion est de l'ordre de celle du quartz , c'est à dire inférieure à 0,5 % .

La teneur en glauconite  $(\text{Si}_7\text{Al})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{K}, \text{Na})_2$  dans le minerai est de l'ordre de 0,6 % .

Les minéraux et éléments accessoires divers se trouvent en faible quantité dans le minerai (1,9 %) .

Quatre minéraux accessoires ont été identifiés: la brookite, le diopside , la biotite et l'halite . Quant aux éléments traces identifiés , ils se répartissent comme suit :

-Dans le nucléus des grains phosphatés du sable se trouvent le brome , le gallium et le lanthane .

-Dans la partie stérile du limon se trouvent le sélénium ,  
l'arsenic , le ceasium , le baryum , le manganése ,  
le nickel , le cuivre .

DUCHATELLE et coll. [20] ont déterminé la composition  
minéralogique du phosphate brut de Djebel-Onk . Le tableau I  
résume les résultats obtenus .

TABLEAU I : Composition minéralogique du minerai brut [21]

Matières phosphatée .....	82,00
Gangue carbonatée	
Dolomite .....	11,50
Calcite .....	0,50
Gangue sulfatée .....	0,60
Gangue siliceuse	
Quartz , opale , tridymite et silice des silicates (*).....	4,00
Divers (**).....	1,90

(\*) silicates : feldspath , zéolithe , argile , glauconite

(\*\*) Divers : Oxydes métalliques constituant les silicates,  
chlorures , eau et matières organiques de la gangue .

CHAPITRE DEUXIEME

LES PHOSPHATES DEFLUORES

Les phosphates de calcium défluorés sont des produits industriels importants utilisés comme compléments pour l'alimentation animale ou comme constituants importants de ces compléments à côté des dérivés azotés , des sucres , des oligo-éléments et des vitamines .....[22] .

Trois méthodes principales sont utilisées pour la défluoration du phosphate naturel :

1°) Calcination du phosphate brut en présence de certains additifs sans atteindre la fusion du mélange réactionnel . Cette variété de phosphates est connue sous le nom de phosphates frittés [23] .

2°) Calcination du phosphate brut préalablement traité par un acide minéral généralement de l'acide phosphorique [24] .

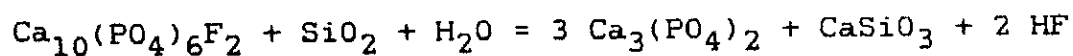
3°) Calcination du phosphate brut en présence de certains additifs à de très hautes températures avec fusion du mélange réactionnel . Cette variété de phosphates est connue sous le nom de phosphates fondus [25] .

### II.1 Les phosphates frittés

Ils sont obtenus au four tournant par chauffage en présence de vapeur d'eau [23] .

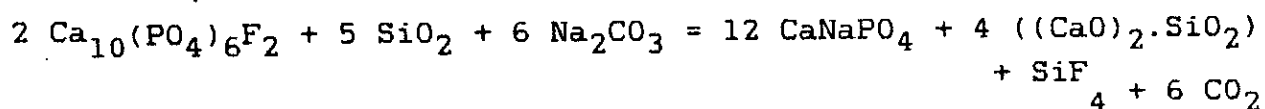
L'élimination du fluor de la fluorapatite peut se faire par traitement du phosphate à l'aide de silice à des températures d'au moins 1300 °c à 1400 °c [25] , [26] .

La réaction qui a lieu est la suivante [24]:



Immédiatement à la sortie du four , le produit réactionnel (fritté et non fondu) est refroidi brusquement par un jet d'eau .Le produit qui ressemble à des clinkers est broyé et ensaché . C'est alors un produit neutre , insoluble dans l'eau , s'épandant facilement et non hygroscopique [26] .

Une autre variété de phosphate fritté est obtenue en soumettant un mélange de phosphate brut , de carbonate de sodium et de silice à une opération de calcination à une température d'environ 1200 °c dans un four rotatif [16] , [27] . La calcination , d'après HAWES et LEA doit porter sur un mélange qui correspond à l'équation ci-après [28] :



Le produit de calcination qui est obtenu est une masse poreuse non fondue , légèrement frittée , d'ou l'appelation de phosphates frittés [27] .

## II.2 Traitement thermique du phosphate préalablement attaqué par l'acide phosphorique

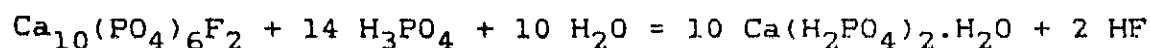
Le phosphate brut peut être transformé en phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , par calcination d'un mélange de phosphate brut et d'acide phosphorique [29].

Des brevets américains déposés entre 1960 et 1970 décrivent des procédés d'élimination du fluor d'une roche phosphatée et de production de phosphate de calcium défluoré par ce mode de traitement [30].

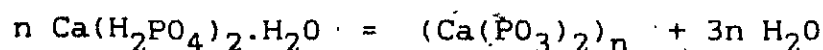
VEIDERMA et coll. ont déterminé le mécanisme réactionnel de la calcination du phosphate brut préalablement traité à l'acide phosphorique [31], [32], [33].

Ce mécanisme est décrit par les réactions suivantes :

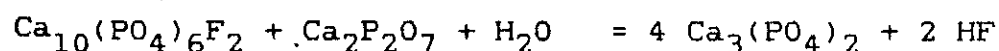
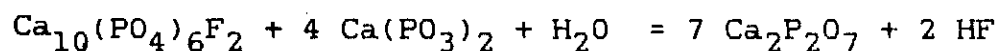
1°) Mélange de l'apatite avec l'acide phosphorique



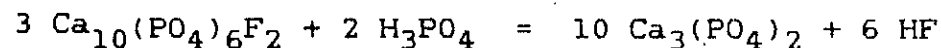
2°) Traitement ou précalcination à 600°C



3°) Calcination au-dessus de 700°C



Réaction globale :



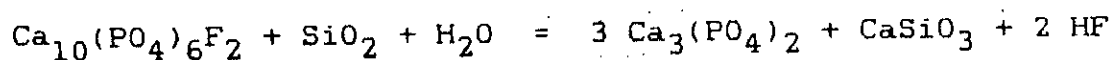
Le produit est principalement du alpha  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  assimilable et ne contenant pas plus de 0,2 % de fluor [31], [32].



### II.3 Les phosphates fondus

Le phosphate brut mélangé aux adjuvants est chauffé au dessus du point de fusion dans des fours électriques ou des fours à cuve chauffés au mazout [23] .

Aux Etats-Unis le procédé de la Tennessee Valley Authority (T.V.A) a pris de l'importance . Ce procédé consiste à alimenter un four à cuve garni de graphite avec du phosphate brut , plus environ 25 % de  $\text{SiO}_2$  , en présence de vapeur d'eau ; Le mélange est chauffé par des brûleurs à huile à des températures de 1400 °c - 1600 °c [25] , [26] .

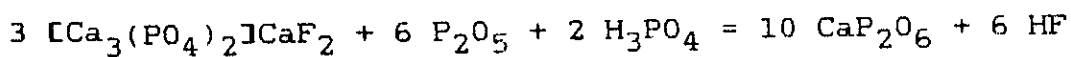


Le phosphate fondu obtenu conserve seulement 0,1 à 0,4 % de fluor . Ce produit est utilisé comme engrais ou comme additif à des fourrages [23] .

Le développement de la production du phosphore a contribué à mettre au point un autre mode de défluoration qui fournit du métaphosphate de calcium fondu ou <métaphos>[25] .

On fait agir sur les phosphates naturels de l'anhydride phosphorique résultant de la combustion du phosphore [25] .

En présence d'humidité , la quasi-totalité du fluor est volatilisée à l'état d'acide fluorhydrique .



Le métaphosphate formé , fondu contient 62-65 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et

moins de 0,2 % de fluor [25] .

Les procédés qui font intervenir la fusion du phosphate ne nécessitent pas un temps aussi long pour obtenir un produit à teneur en fluor acceptable .

Les procédés de calcination cités précédemment nécessitent au moins 45 minutes , ceux faisant intervenir la fusion du phosphate ne nécessitent qu'une dizaine de minutes [34] .

#### II.4 Quelques études de défluoration de phosphates dans le monde

KRASOVSKAYA et MOSSE [35] ont étudié la thermodynamique de la défluoration de la fluorapatite .

Pour déterminer les conditions optimales de la défluoration ils ont travaillé avec de la fluorapatite seule , puis en présence d'autres additifs .

Les différentes calcinations montrent qu'en absence d'autres additifs , la décomposition de la fluorapatite se fait à une température supérieure à 1027 °c et cette décomposition est accompagnée par la formation de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et de  $\text{CaF}_2$  .

A une température supérieure à 2527 °c on a l'élimination totale du fluor et la dissociation totale de la fluorine  $\text{CaF}_2$  contenue dans la fluorapatite .

Si la calcination de la fluorapatite se fait en présence de vapeur d'eau , il se dégage de l'acide fluorhydrique HF ; le degré de décomposition de la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  en  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{CaF}_2$  augmente par rapport à celui obtenu

dans la calcination de la fluorapatite seule . Toutefois la différence n'excède pas 5 % .

Si la calcination se fait en présence de silice  $\text{SiO}_2$  on a formation de  $\text{CaSiO}_3$  et  $\text{SiF}_4$  . Le degré de défluoration est plus élevé que celui obtenu en présence de vapeur d'eau pour la même température de calcination .

Si la calcination s'effectue en présence de vapeur d'eau et de silice  $\text{SiO}_2$  le degré de défluoration est plus élevé que dans les cas précédents .

A des températures comprise entre 1477 °c et 1627 °c le taux de défluoration atteint 95 % .

ENGELMANN et coll. [36] ont fabriqué en RFA du phosphate défluoré pour l'alimentation animale .

Ce dernier est obtenu en calcinant dans un four rotatif à 1200 °c - 1500 °c , un mélange d'apatite , d'acide phosphorique et de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Les proportions molaires en oxydes correspondants :

$\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  sont de (2,5 - 2,7) : (0,4-0,6) : 1 .

85 % de la quantité d'acide phosphorique nécessaire est mélangée à l'apatite et au carbonate de sodium . Les 15 % restants sont versés au mélange réactionnel dans la zone de précalcination du four .

Des expériences ont été faites sur de l'apatite concentrée de Kola (39% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 54 % de  $\text{CaO}$ ) . Elle a été mélangée avec du carbonate de sodium et de l'acide phosphorique

obtenu par voie humide (53,4 % de  $P_2O_5$ ) dont les proportions respectives en tonnes par heure sont de 5 : 0,9 : 1,6 .

Lorsque la défluoration est effectuée à 1450 °c , le produit calciné obtenu est composé de 41,5 % de  $P_2O_5$  ; 44,5 % de CaO ; 8,2 % de  $Na_2O$  et 0,08 % de fluor restant . Ce produit est utilisé dans l'alimentation animale ; il permet d'aboutir à de bons résultats .

RIESEL et coll. [37] ont mis au point un processus de défluoration du phosphate par un traitement thermique afin d'utiliser le produit obtenu comme engrais ou comme aliment de bétail .

Ce procédé n'est valable que pour les phosphates contenant une quantité de silice  $SiO_2$  inférieure à 6 % . Comme exemple, il prend 10 tonnes du Florida Pebble phosphate ( $P_2O_5$  : 34,3 % , F : 3,1 % ) qu'il mélange avec 5,33 tonnes de superphosphate double (  $P_2O_5$  : 44,4 % et F : 2,1 % ) et 1,76 tonnes de carbonate de sodium .

Le mélange est calciné dans un four rotatif à 1420 °c en présence de vapeur d'eau . On obtient 13,2 tonnes de produit ressemblant à du clinker de composition ( $P_2O_5$  : 41,6% et F : 0,1 % ) .

VEIDERMA et coll. [38] ont mis au point un processus de défluoration du phosphate brut dans un four à lit fluidisé . Il mélange de l'acide phosphorique de concentration 25 % à du phosphate brut finement broyé et

contenant 22,9 % de  $P_2O_5$ . Le mélange ainsi obtenu est ensuite séché dans un séchoir rotatif, et précalciné à une température de 800 °c puis calciné à 1240 - 1260 °c.

Le phosphate alimentaire obtenu contient 0,2 % F et une quantité supérieure à 31 %  $P_2O_5$ . Il est soluble dans une solution de HCl à 0,4 % et contient moins de 25 % de matières insolubles.

Dans leurs recherches sur l'analyse thermodynamique de la fluorapatite VINOKUROV et coll. [39] ont aboutit aux résultats suivants :

La dissociation et la défluoration totale de la fluorapatite pure se fait à une température de 3227 °c.

La défluoration de la fluorapatite en présence de silice est également complète à 1427 °C - 1527 °C. Le fluor est libéré sous forme de tétrafluorure de silicium  $SiF_4$ .

CHAPITRE TROISIEME

CARACTERISATION DU PHOSPHATE  
DE DJEBEL-ONK ETUDIE

Pour les besoins de cette étude , il a été mis à notre disposition par l'E.R.E.M une quarantaine de Kg de phosphate naturel brut dénommé "phosphate tout-venant" . Cet échantillon de couleur beige provient des quatres veines de la carrière de Djebel-Onk .

Pour l'analyse générale et le traitement thermique de notre phosphate , l'échantillon a nécessité une préparation mécanique appropriée .

### III.1 Traitements mécaniques

Les traitements mécaniques ont consisté en la fragmentation des particules par concassage et broyage , suivi d'une homogénéisation du mélange, et enfin de la réduction de la masse de l'échantillon , selon la méthode du quartage établi par RICHARDS [40] .

Le protocole opératoire suivi lors de la préparation de l'échantillon est le suivant .

L'échantillon global est concassé et réduit dans un broyeur pour donner un échantillon de granulométrie 5 mm . Il est développé en forme de cône . A l'aide de planchettes , on divise ce cône , suivant deux diamètres réciproquement perpendiculaires , en quatre secteurs , parmi lesquelles les deux secteurs opposés sont rejetés et les deux autres sont conservés comme échantillon réduits .

L'échantillon réduit est de nouveau à soumettre au malaxage , et broyage de manière à ce qu'il passe à travers

un tamis de 1 mm d'ouverture de maille carré . Il est développé en cône et réduit en deuxième reprise par le même procédé . Le nouvel échantillon réduit est de nouveau , soumis à son tour à un broyage le réduisant à travers un tamis de 0,5 mm . Au-bout de cette ultime réduction , on conserve les deux quarts de l'échantillon ; l'un d'entre eux est retenu pour les essais de laboratoire , alors que l'autre est conservé en tant qu'échantillon de contrôle .

Enfin , les échantillons ainsi préparés sont placés dans des récipients secs et hermétiquement fermés afin d'éviter toute oxydation .

### III.2 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer la dimension des particules et de leur distribution dans le minerai . La granulométrie de notre échantillon fut définie au moyen des tamis de la série AFNOR d'ouverture nominale entre fils comprise entre 0,5 et 0,1 mm .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II ci-dessous .

TABLEAU II : Granulométrie du phosphate brut

Dimension des particules (mm)	0,4-0,5	0,3-0,4	0,2-0,3	0,1-0,2	<0,1
X <sub>i</sub> (%)	4,1	5,2	5,7	70	15

Le diamètre moyen des particules de l'échantillon est :  
 $d = d_i X_i = 0,170 \text{ mm}$



Les résultats du tableau II montrent que la plus grande fraction est située entre 0,1 et 0,2 mm . En outre les divers traitements mécaniques nous ont permis d'obtenir un échantillon de diamètre moyen de particules acceptable . En effet dans les traitements de défluoration , généralement on part d'un minerai de diamètre moyen de particules compris entre 0,1 et 0,2 mm [41] .

### III.3 Analyses chimiques

#### III.3.1 Dosage du fluor par la méthode potentiométrique

La méthode utilisée s'inspire des travaux de MAUZAC et coll. [10] . Le dosage de l'ion fluorure (F<sup>-</sup>) libre se fait dans le phosphate par potentiométrie au moyen d'une électrode spécifique de l'ion fluorure (électrode METROHM, modèle PX1) .

On pèse 0,1 g à 0,1 mg près de l'échantillon à analyser dans un creuset en nickel dans lequel on ajoutera quelques pastilles de soude . On placera ce creuset dans un four à 600 °c pendant 15 minutes pour réaliser la fusion alcaline , puis on le retire en l'agitant doucement et on le laisse refroidir . Dans un bécher en téflon ; On verse 100 ml d'une solution tampon de citrate de sodium , on plonge le creuset en nickel refroidi qui séjournera 24 heures au minimum ; Ceci permettra le détachement de la masse fondue . A la fin on ajustera le pH de la solution obtenue à 5,6 soit avec de l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH , soit avec une solution diluée

d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,2 N .

Pour déterminer la teneur en fluor il faut étalonner l'ionomètre telque décrit en annexe A II.2 .

Pour tester l'appareil nous avons préparé des solutions étalons comprises entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-2}$  M .

Le tracé du graphe déviation = f(concentration) décrit en annexe A II. 2 donne une droite , traduisant le bon fonctionnement de l'électrode spécifique .

L'analyse de l'échantillon phosphate brut a donné les résultats suivants :

1 er. essai	3,20 % en poids de fluor
2 em essai	3,18 % en poids de fluor

Nous avons également comparés nos mesures à celles obtenues au laboratoire de l'entreprise E.R.E.M .

	U.R.E.G	E.R.E.M	Ecart
Echantillon A	3,19 %	3,15 %	1,3 %
Echantillon B	3,65 %	3,60 %	1,4 %

Il résulte de toutes ces vérifications que la reproductibilité des mesures par la méthode potentiométrique est satisfaisante .

### III.3.2 Analyse chimique des autres éléments

Les méthodes d'analyses utilisées sont classiques nous les rappelons brièvement [42] .

\* L'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  a été déterminé par colorimétrie (formation d'un complexe phosphovanado molybdique ) .

\* L'oxyde de calcium (CaO) et l'oxyde de magnésium MgO ont été dosés par complexométrie à l'éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A) .

\* L'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  a été déterminé par colorimétrie à l'acide sulfosalicylique .

\* L'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  a été déterminé par complexométrie à l'E.D.T.A .

\* L'anhydride sulfurique  $SO_3$  a été précipité sous forme de  $BaSO_4$  et dosé par gravimétrie .

\* L'oxyde de sodium  $Na_2O$  et l'oxyde de potassium  $K_2O$  ont été déterminés par photométrie de flamme .

\* la silice a été précipitée sous forme d'acide silicique  $H_2SiO_3$  et dosée par gravimétrie .

\* la perte au feu a été obtenue en évaluant la perte de poids de l'échantillon maintenu à une température de 1000 °c , à l'abri de l'air , pendant une heure .

Nous avons représenté , dans le tableau III les résultats de ces analyses chimiques effectuées .

TABLEAU III : Composition chimique du phosphate brut

ELEMENTS		ESSAI N°1(%)	ESSAI N°2(%)	MOYENNE (%)
Fluor	F	3,20	3,18	3,19
Anhydride phosphorique	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,54	25,50	25,52
Oxyde de calcium	CaO	46,30	46,10	46,20
Perte au feu (CO <sub>2</sub> et matières volatiles )		14,50	14,50	14,50
Oxyde de magnésium	MgO	1,47	1,43	1,45
Silice	SiO <sub>2</sub>	3,70	3,66	3,68
Alumine	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10	1,12	1,11
Oxyde de fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,49	0,50
Anhydride sulfurique	SO <sub>3</sub>	2,00	1,98	1,99
Oxyde de sodium	Na <sub>2</sub> O	1,10	1,06	1,08
Oxyde de potassium	K <sub>2</sub> O	0,14	0,18	0,16

De l'examen du tableau III , il en ressort les constatations suivantes :

- Notre échantillon présente une forte teneur en fluor (3,19 %) . Des études antérieures ont déjà affirmé cette particularité [21] . Afin de pouvoir utiliser ce phosphate dans l'alimentation animale il faut impérativement ramener cette teneur à 0,2 % .
- Comparé à d'autres phosphates dont la teneur en phosphore peut atteindre 36 % , le phosphate algérien est moins riche

en  $P_2O_5$  (25,5 %) . Il est nécessaire d'élever cette teneur car le phosphore est l'élément nutritif essentiel entrant dans les régimes du bétail et de la volaille .

En revanche notre échantillon contient une forte teneur en oxyde de calcium  $CaO$  (46,2 %) , également indispensable en alimentation animale .

- La perte au feu s'est révélée élevée (14,5 %) , ce qui veut dire que notre minerai renferme un taux de carbonates et matières volatiles élevées . CHABOU [18] et HAMDADOU [19] avaient mis en évidence cette forte teneur en carbonate et avaient conclu que notre phosphate est similaire à de la fluorapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  ou  $3 Ca_3(PO_4)_2, CaF_2$  à laquelle est associée des carbonates .

En outre , notre minerai contient des éléments bénéfiques telsque magnésium , fer , aluminium , sodium , potassium et soufre en quantité mineures . Ces éléments sont nécessaires du point vue nutritif en petites quantités dans les régimes des animaux [6] , [11] .

Enfin , les résultats ainsi obtenus sont comparables à ceux relevés par d'autres auteurs [21] , [28] , sur la base de l'analyse chimique .

### III.4 Analyse thermique

Nous avons étudié la décomposition de notre minerai en programmation linéaire de température jusqu'à 1000 °c , pour avoir des informations préliminaires.

En effet la décomposition thermique des phosphates représente une étape de départ importante dans les procédés de défluoration . Nous avons utilisé le derivatograph MOM , muni d'un four régulant jusqu'à 1000 °c .

La prise d'échantillon est de 1500 mg et la vitesse d'élévation de la température du four fixée à 10 ° C/min ; la décomposition s'étant effectuée sous pression atmosphérique .

Le thermogramme obtenu est représenté sur la figure I .

La courbe intégrale de perte de masse TG est caractéristique de la production de matières volatiles . Quant aux courbes dérivées DTG et ATD , elles permettent de nous renseigner sur les différents domaines de température , correspondant aux diverses réactions de décompositions et matières volatilisées . C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence trois domaines de température , dans lesquels se manifestent des phénomènes différents [21] , [43] .

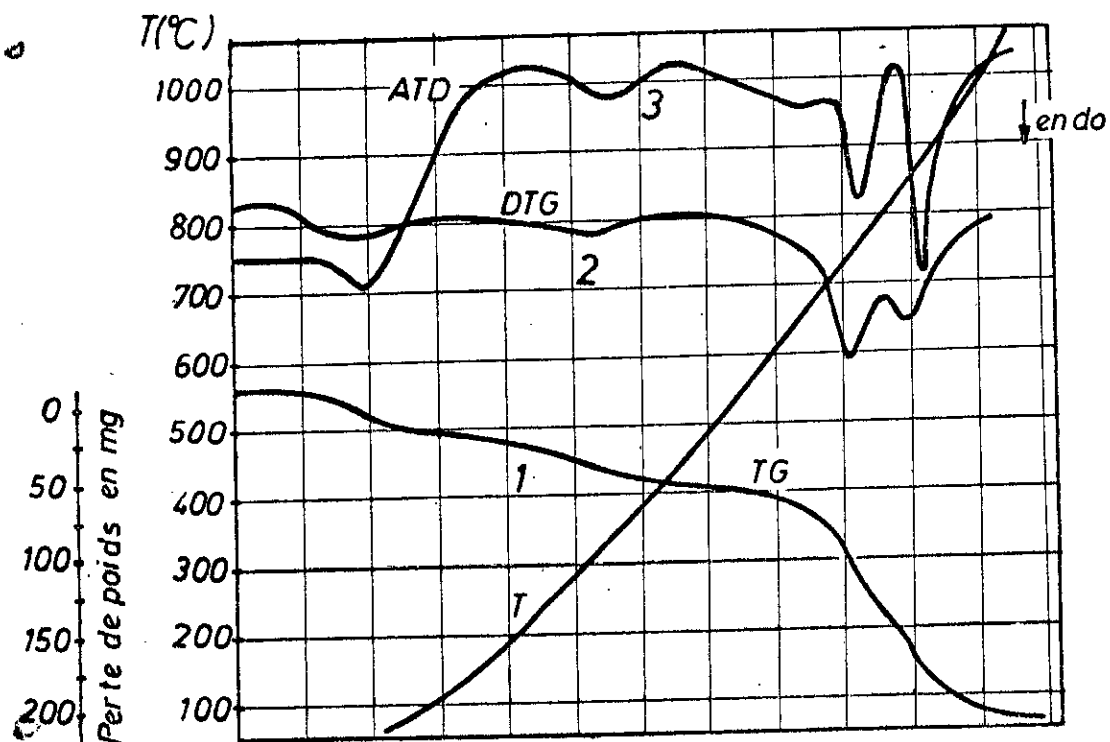


FIG 1 : ANALYSE THERMIQUE DU PHOSPHATE BRUT

-Aux environs de 100 °c , nous observons une perte de poids pouvant être attribuée à la désorption de l'eau réversible de surface (humidité) .

-Entre 100 et 500 °c , nous constatons l'élimination de l'eau irréversible (eau de constitution) qui est sans doute retenue par des liaisons chimiques superficielles et disposées à la périphérie des cristallites apatitiques .

-Entre 500 et 1000 °c , la perte de poids observée correspondrait à la décarbonatation de la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  présente dans le phosphate brut . La libération du dioxyde de carbone due à la décomposition du carbonate de magnésium s'effectuant entre 500 et 750°c , et celui relatif

à la décomposition du carbonate de calcium s'effectuant entre 750 et 870 °c .

A partir de 970 °c , la perte de poids devient pratiquement nulle ; elle atteint 14,3 % . Cette valeur est comparable à celle obtenue par l'essai de perte au feu (14,5 %) .



CHAPITRE QUATRIEME  
APPLICATION DES DIVERS  
PROCEDES DE DEFLUORATION  
AU PHOSPHATE DE DJEBEL-ONK

Après avoir déterminé la teneur en fluor de notre phosphate (3,19 %) . Nous avons décidé de rechercher les meilleures conditions de défluoration , afin de l'utiliser dans l'alimentation animale .

A cet effet nous avons appliqué divers procédés de défluoration qui nous ont permis de déterminer le plus adapté et les conditions optimales afférentes à ce procédé .

#### IV.1 Calcination du phosphate seul

Le chauffage du phosphate à haute température a pour but de détruire la structure cristalline de la roche et libérer le fluor [33] , [34] .

Nous avons entrepris deux expériences dans lesquelles on calcine des échantillons de phosphate brut à des températures allant de 600 °c à 1400 °c , dans le four à moufle HERAEUS . Une partie des échantillons est calcinée pendant une durée de 30 minutes et l'autre pendant une heure .

Ces deux expériences nous ont permis d'obtenir les premières indications sur la température de libération du fluor .

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau IV , et la figure II sous forme de courbes , représentant la variation de la teneur en fluor en fonction de la température de calcination .

TABLEAU IV : Résultats d'analyse du fluor au cours de la calcination du phosphate seul

M = 5 g , Tc = 30 min										
T (°c)	20	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
F (%)	13,19	13,26	13,42	13,50	13,58	13,63	13,68	13,68	13,68	13,68
M = 5 g , Tc = 60 min										
T (°C)	20	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
F (%)	13,19	13,32	13,50	13,58	13,64	13,68	13,68	13,68	13,68	13,46

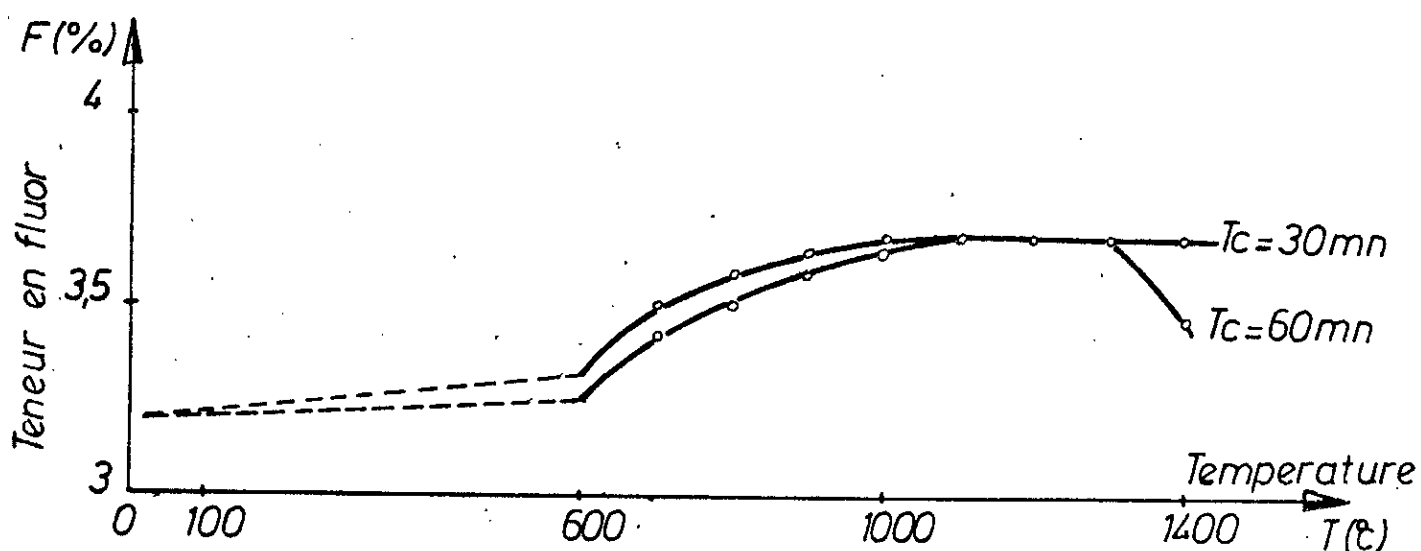
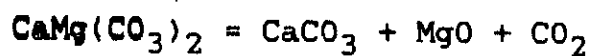


FIG II : VARIATION DE LA TENEUR EN FLUOR AVEC LA TEMPERATURE (Calcination du phosphate seul)

Si l'on examine les courbes de la figure II, on est frappé par la ressemblance des courbes qui ne diffèrent que par des détails en conservant la même forme.

D'une température de 600 à 1100 °c, le fluor se concentre dans le phosphate, cela s'expliquerait par le départ de

l'eau de constitution et de la décarbonatation de la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  présente dans le phosphate , selon les réactions suivantes [43] :



ces phénomènes ont été déjà observés lors de l'analyse thermique . Le départ des éléments volatils provoquent la concentration du fluor dans les produits de calcination jusqu'à la fin de la décarbonatation .

De 1100 à 1300 °c , la teneur en fluor reste constante . Cela signifie qu'il n'ya pas départ d'autres éléments volatils dans ce domaine de température .

A 1400 °c , lorsque la durée du traitement est de 60 minutes , nous observons une décroissance relative de la quantité de fluor .

Sous l'action de la chaleur et de la durée du traitement , l'édifice cristallin du phosphate commence à se désintégrer et de ce fait on assiste à un début de dégagement du fluor . Mais pour éliminer la majeure partie du fluor , il est nécessaire de calciner à une température supérieure à 1400 °c . Cela est confirmé par les travaux antérieurs ayant abouti , à une défluoration des phosphates à une température supérieure à 1700 °c [34] , [35] , [39] .

#### IV.2 Calcination du phosphate en présence de silice

Après avoir calciné le phosphate brut seul , nous avons envisagé l'emploi d'additifs qui , ajoutés au phosphate , auraient permis sa décomposition à une température plus basse et à plus grande vitesse .

C'est ainsi que nous avons traité notre échantillon à l'aide de silice à des températures comprises entre 1000 et 1450 °c .

La silice utilisée (que nous appelons "silice RHONE-POULENC" du nom du fournisseur) est dépourvue de carbonate . Elle est d'autre part cristallisée .

Nous avons effectué des expériences dans lesquelles nous avons étudié successivement l'influence de la teneur en silice en fonction de la température , et du temps de calcination sur la défluoration .

##### IV.2.1 Influence de la teneur en silice

Les échantillons contenant du phosphate brut mélangés à différentes quantités de silice ( $\text{SiO}_2$ ) , sont calcinés entre 1000 °c et 1450 °c . Le diamètre moyen des particules est de 170 microns ; la masse de chaque échantillon est de 5 g .

Les résultats présentés dans les tableaux V.A , V.B , V.C nous ont permis de tracer les courbes de la figure III où nous avons porté le taux de défluoration (D) en fonction du facteur de silicification (B) .

Le premier facteur (D) est le rapport de la quantité de fluor volatilisée sur la quantité de fluor initiale dans le phosphate brut . Le facteur de silicification (B) correspond au rapport des masses de silice utilisée et du phosphate brut initiale .

TABLEAU V.A : Résultats de la défluoration en présence de silice à T = 1000 °c  
M = 5 g , Tc = 30 min

B	0	0,10	0,15	0,20	0,30	0,35	0,40
F (%)	3,65	2,75	2,6	2,45	2,37	2,32	2,30
D (%)	-	13,8	18,5	23,2	25,7	27,3	28

TABLEAU V.B : Résultats de la défluoration en présence de silice à T = 1300 °c  
M = 5 g , Tc = 30 min

B	0	0,10	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
F (%)	3,67	2,05	1,78	1,67	1,53	1,46	1,41
D (%)	-	35,7	44,2	47,6	52	54,8	55,8

TABLEAU V.C : Résultats de la défluoration en présence de silice à T = 1450 °c  
M = 5 g , Tc = 30 mn

B	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
F (%)	1,72	1,39	1,12	1,05	0,95
D (%)	46	56,4	64,9	67,08	70,22

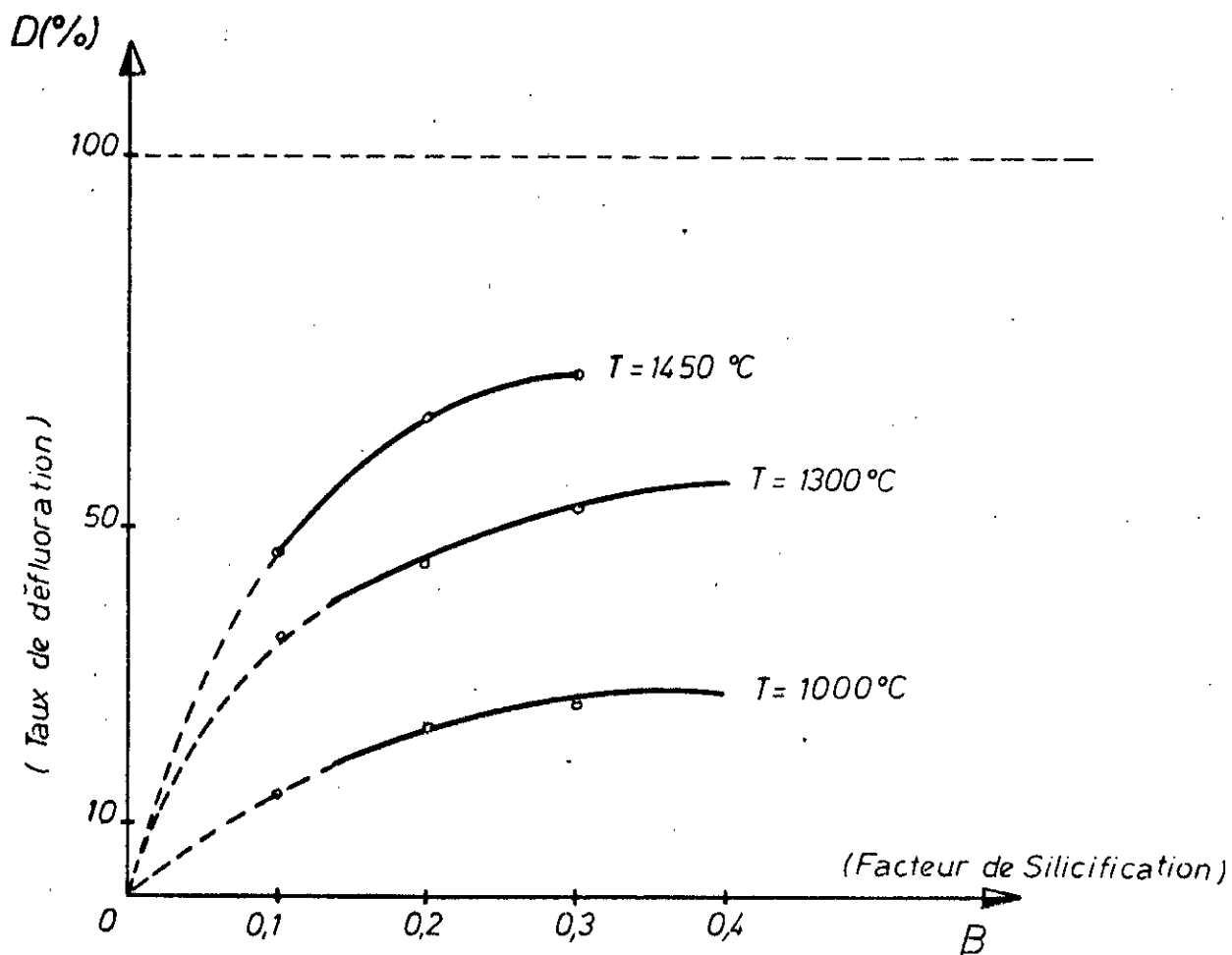


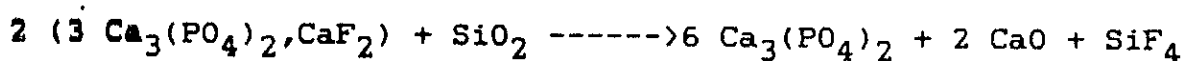
FIG III : VARIATION DU TAUX DE DEFLUORATION (D) AVEC LE FACTEUR DE SILICIFICATION (B) A DIFFERENTES TEMPERATURES

L'examen de la figure III montre que l'élimination du fluor s'effectue à une température plus basse et à plus grande vitesse lorsque l'on a traité le phosphate à l'aide de silice .

A 1000 °c , avec des facteurs de silicification de 0,1 à 0,4 , nous avons atteint des taux de défluoration variant de 14 à 28,5 % . Par contre lorsque nous avons calciné le

phosphate seul , jusqu'à 1400 °c nous ne sommes pas parvenus à de tels taux de défluoration .

Il en ressort que la présence de silice à une influence prépondérante sur le degrés de défluoration . En effet la rupture de la molécule complexe du phosphate brut résulte d'une réaction entre le fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$  et la silice . Cette réaction donne naissance à du tétrafluorure de silicium  $\text{SiF}_4$  [44] .



A 1000 et 1300 °c , au-delà d'un facteur de silicification de 0,3 , la silice additionnée n'a que peu d'influence sur l'élimination du fluor . Cela s'expliquerait par le fait qu'au fur et à mesure qu'on augmente la quantité de silice , le phosphate fond avec formation d'agglomérats .

Ce phénomène parasite a pour conséquence [45] :

-d'entraîner la réaction d'une partie de la silice avec l'oxyde de calcium présent dans le phosphate brut pour former du silicate de calcium  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$  .

-Le grossissement des grains du phosphate brut (agglomération des grains entre eux) entraîne une chute importante de sa réactivité . Il provoque la réduction de la surface de contact entre le minerai et la silice .

Des analyses antérieures ont fait apparaître que les liaisons entre grains ne sont pas de nature chimique , mais



d'ordre mécanique par enchevêtrement de cristaux à la surface des grains en contact [46] . Par ailleurs l'effet de ce phénomène pourrait être atténué si la calcination est effectuée dans des conditions dynamiques .

L'examen de la figure III montre également que c'est l'élévation de la température qui permet en premier lieu la défluoration .

A des températures de 1300 et 1450 °c , en présence d'un facteur de silicification de 0,3 , nous avons atteint des taux de défluoration respectivement de 52 et 70,2 % .

En effet ce n'est que lorsque l'édifice cristallin se désintègre sous l'influence de la chaleur que le fluor est libéré . Si le fluor n'est pas capté par la silice , il se recombine avec l'oxyde de calcium CaO du phosphate pour former de la fluorine CaF<sub>2</sub> [20] , [24] .

#### IV.2.2 Influence du temps de calcination

Nous avons calciné des mélanges de phosphate brut-silice présentant un facteur de silicification de 0,3 , la température dans la zone réactionnelle est de 1000 °c . Le temps de calcination varie entre une demi heure et deux heures et demi .

Le choix d'une température de 1000 °c réside dans le fait qu' à cette température la défluoration est déjà entamée , et les risques de fusion sont pratiquement évités .

Les résultats obtenus présentés dans le tableau VI ont permis de tracer la courbe de la figure IV .

TABLEAU VI : Résultats de la défluoration en fonction du temps de calcination à  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$   
 $M = 5\text{g}$  ,  $B = 0,3$

Tc (h)	0,5	1	1,5	2	2,5
F (%)	2,37	2,30	2,21	2,13	2,05
D (%)	25,7	27,9	30,7	33,2	35,70

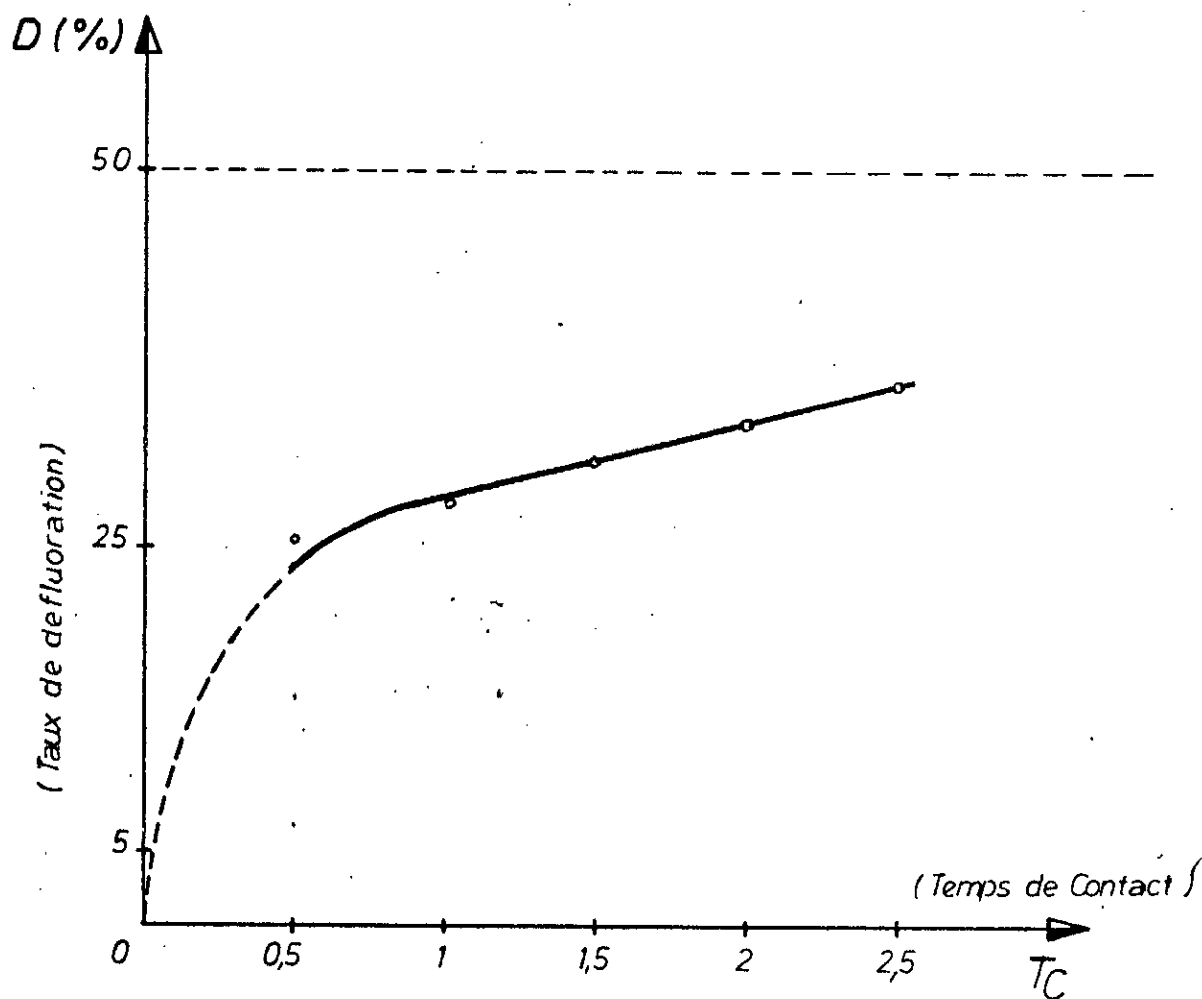


FIG IV : ETUDE DE LA DEFLUORATION EN FONCTION DU TEMPS DE CALCINATION AVEC  
 $B = 0,3$  ,  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

On constate que le taux de défluoration augmente faiblement avec le temps de calcination . Après deux heures et demi de calcination le taux de défluoration n'est que de 35 % . Car nous n'avons pas une température suffisante permettant la destruction de tout l'édifice cristallin de l'apatite .

En revanche l'élévation du temps de calcination aurait permis à la silice de recueillir le maximum de fluor dégagé du phosphate brut , l'empêchant ainsi de reconstituer la fluorine .

En conclusion , le traitement du phosphate à l'aide de silice a permis de volatiliser une quantité appréciable de fluor . Nous sommes parvenus à un taux de défluoration de 70,2 % . Toutefois pour pouvoir réduire la teneur en fluor à 0,2 % , soit un taux de défluoration de 95 % , il est impératif de mener la calcination à une température au-delà de 1450 °c .

Cela est conforme avec les résultats des travaux antérieurs [35] , [39] , [47] , notamment avec ceux obtenus lors de la défluoration de la fluorapatite : un taux de défluoration de 95 % n'est atteint qu'à une température comprise entre 1480 et 1627 °c [36] .

#### IV.3 Calcination du phosphate en présence de silice et carbonate de sodium

HAWES et LEA [28] ont élaboré un procédé qui consiste à calciner un mélange de phosphate , de silice et carbonate de sodium , dans un four rotatif .

Le produit de calcination obtenu n'est pas utilisé comme additif alimentaire pour animaux , mais comme engrais .

Nous avons appliqué ce procédé à notre phosphate , afin d'étudier le déplacement du fluor , car ce dernier cause aussi des problèmes à la végétation [48] .

Nous avons préparé des échantillons présentant un facteur d'alcalinité  $C = 0,3$  , et des facteurs de silicification  $B$  compris entre  $0,1$  et  $0,3$  . Le carbonate de sodium utilisé est un produit MERCK pur pour analyse .

Une partie des échantillons est calcinée à  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  et l'autre à  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes .

Le choix d'un facteur d'alcalinité  $C = 0,3$  avait été inspiré par une étude sur l'assimilabilité des thermophosphates où le procédé étudié est appliqué au phosphate de Djebel-Onk [28] .

Les résultats d'analyses nous ont permis de représenter les tableaux VII.A et VII.B , et de tracer les courbes de la figure V , représentant le taux de défluoration (D) en fonction du facteur de silicification (B) .

TABLEAU VII.A : Résultats de la défluoration en présence de silice et de carbonate de sodium après calcination à 1300 °c .  
M = 5 g , C = 0,3 , Tc = 30 min

B	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
F (%)	2,42	2,14	1,91	1,83	1,78	1,65
D (%)	24	32,9	40	42,6	44,2	48

TABLEAU VII.B : Résultats de la défluoration en présence de silice et de carbonate de sodium après calcination à 1450 °c .  
M = 5 g , C = 0,3 , Tc = 30 min

B	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
F (%)	2,17	1,91	1,52	1,3	1,21	1,11
D (%)	32	40	52,4	59,3	62	65

Les deux courbes de la figure V présentent une allure croissante :

La défluoration croît avec le facteur de silicification et la température pour un même taux d'alcalinité . Ceci confirme l'effet prépondérant de la silice et de la température sur la défluoration constaté précédemment .

L'addition du carbonate de sodium permet d'obtenir un engrais de grande activité fertilisante et assimilé par les végétaux [28] , [49] .

Le schéma réactionnel le plus probable peut être représenté par l'équation suivante [28] :

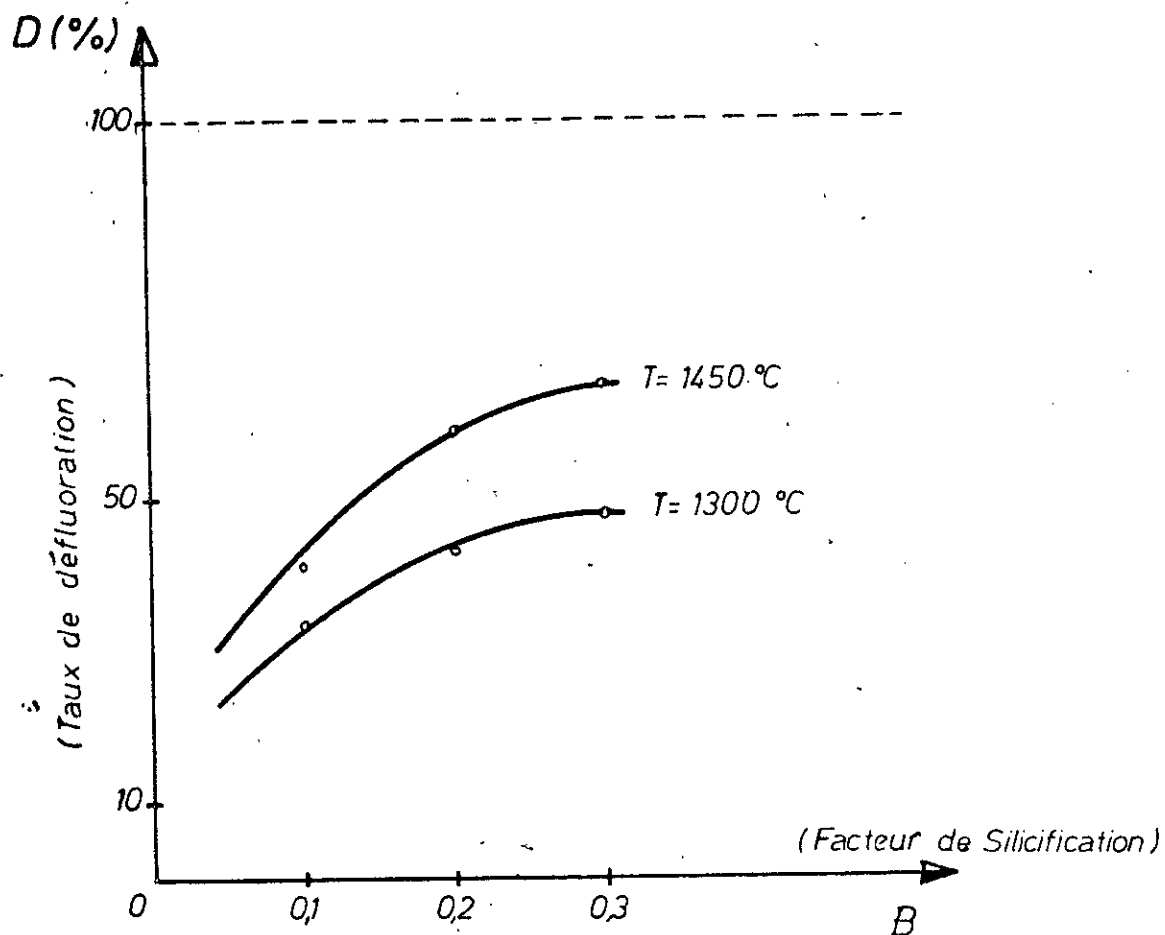
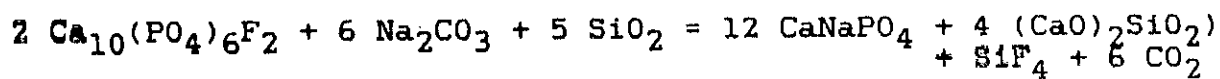


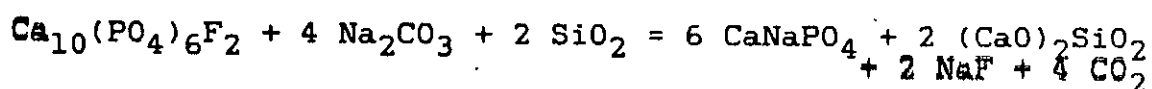
FIG V : VARIATION DU TAUX DE DEFLUORATION (D) AVEC LE FACTEUR DE SILICIFICATION (B) EN PRESENCE DE CARBONATE DE SODIUM

En comparant les résultats obtenus lors de cette expérience et de l'expérience précédente à 1300 et 1450 °c , on constate que les taux de défluoration atteints sont inférieurs de 4 à 6 % par rapport à ceux obtenus en présence

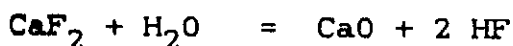
de silice seule dans les mêmes conditions de traitements thermiques .

Nous sommes amenés à conclure que la présence du carbonate de sodium influe négativement sur la défluoration .

Cela s'expliquerait par le fait que sous l'effet de la chaleur et par la présence du carbonate de sodium , la structure cristalline du phosphate se décompose pour former le phosphate double de calcium et sodium  $\text{CaNaPO}_4$ . Le calcium libéré lors de la décomposition se recombine avec une partie de la silice pour former le silicate de calcium  $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  , empêchant ainsi une partie de cette dernière de capter le fluor . D'autre part le sodium recueille une partie du fluor pour former un sel le fluorure de sodium  $\text{NaF}$  qui reste dans le produit de calcination . la réaction suivante a lieu également [50] :



Afin de volatiliser le maximum de fluor , des études antérieures ont suggéré de mener la calcination en présence d'un très grand excès de silice (plus de 35 %) , et surtout en présence de vapeur d'eau . La dissociation de la fluorine s'accompagnerait d'un dégagement d'acide fluorhydrique  $\text{HF}$  [23] .



La majeure partie du fluor serait éliminée sous forme de combinaisons volatiles ( $\text{HF}$  ,  $\text{SiF}_4$ ) .

#### IV.4 Calcination du phosphate préalablement attaqué à l'acide phosphorique

Dans leurs recherches sur les phosphates de calcium , BONNIERE et coll. [41] ont élaboré un procédé de défluoration qui consiste à calciner le phosphate , préalablement attaqué par l'acide phosphorique , en présence de carbonate de sodium . C'est ainsi que nous avons appliqué ce procédé au phosphate de Djebel-Onk , lequel consiste à attaquer préalablement le phosphate brut par de l'acide phosphorique , et d'ajouter par la suite une faible quantité de carbonate de sodium . Le mélange ainsi obtenu est précalciné à 600 °c puis calciné à une température ne dépassant pas 1300 °c .

##### IV.4.1 Influence de la concentration de l'acide phosphorique

Nous avons préparé différents échantillons présentant un facteur d'acidité  $H = 0,51$  et un facteur d'alcalinité  $C = 0,25$  . Le choix de ces deux derniers paramètres avait été guidé par un brevet d'invention ou le procédé étudié est appliqué aux phosphates du Maroc et du Togo [41] .

La concentration de l'acide phosphorique utilisée varie entre 20 et 85 % , correspondant à 14,5 % et 61,5 % en  $P_2O_5$  .

La solution mère d'acide phosphorique a une concentration de 85 % et une densité de 1,71 . C'est un produit MERCK , il est exempt de fluor .

La précalcination a été effectuée à 600 °c , et la



calcination entre 1000 et 1300 °c .

Les résultats obtenus sont portés sur les tableaux VIII.A , VIII.B , VIII.C , VIII.D et la figure VI les rassemble sous de courbes , représentant le taux de défluoration en fonction de la concentration de l'acide phosphorique .

TABLEAU VIII.A : Résultats de la défluoration en présence d'acide phosphorique et de carbonate de sodium .

M = 5 g , Tc1 = 1 h , T2 = 1000 °c  
Tc2 = 2 h , C = 0,25 , H = 0,51

! Q (%) !	20	30	40	50	60	70	80	85	!
! F (%) !	2,14	2,08	2	1,74	1,48	1,21	0,96	1,04	!
! D (%) !	33	34,8	37,3	45,5	53,6	62	70	67,7	!

TABLEAU VIII.B : Résultats de la défluoration en présence d'acide phosphorique et de carbonate de sodium .

M = 5 g , Tc1 = 1 h , T2 = 1100 °c  
Tc2 = 2 h , C = 0,25 , H = 0,51

! Q (%) !	20	30	40	50	60	70	80	85	!
! F (%) !	1,88	1,81	1,74	1,55	1,31	1	0,77	0,89	!
! D (%) !	41	43,26	45,45	51,51	59	68	75,8	72,1	!

TABLEAU VIII.C : Résultats de la défluoration en présence d'acide phosphorique et de carbonate de sodium .  
M = 5 g , Tc1 = 1 h , T2 = 1200 °c  
Tc2 = 2 h , C = 0,25 , H = 0,51

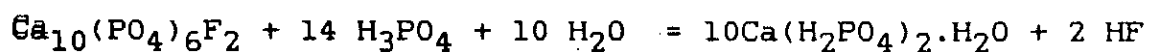
! Q (%) !	20	! 30	! 40	! 50	! 60	! 70	! 80	! 85	!
! F (%) !	1,64	! 1,56	! 1,49	! 1,36	! 1,12	! 0,85	! 0,58	! 0,74	!
! D (%) !	48,5	! 51	! 53,3	! 57,4	! 64,9	! 73,3	! 81,8	! 76,8	!

TABLEAU VIII.D : Résultats de la défluoration en présence d'acide phosphorique et de carbonate de sodium .  
M = 5 g , Tc1 = 1 h , T2 = 1300 °c  
Tc2 = 2 h , C = 0,25 , H = 0,51

! Q (%) !	20	! 30	! 40	! 50	! 60	! 70	! 80	! 85	!
! F (%) !	1,40	! 1,30	! 1,23	! 1,15	! 0,93	! 0,66	! 0,38	! 0,54	!
! D (%) !	56	! 59	! 61,4	! 63,9	! 70,8	! 79,3	! 88	! 83	!

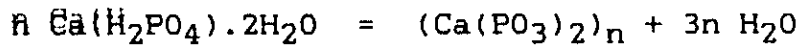
Les courbes obtenues sur la figure VI montrent que le taux de défluoration augmente avec la concentration de l'acide phosphorique ajouté . Cela est dû au fait que l'acide phosphorique détruit en partie l'édifice cristallin du phosphate , et libère le fluor .

La réaction qui a lieu à température ambiante est la suivante [31] :



A 600 °c s'effectue la déshydratation totale du phosphate

monocalcique hydraté  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , qui se transforme en metaphosphate de calcium  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ .



Lorsque la température dépasse  $700^\circ\text{C}$ , les grosses molécules de métaphosphates de calcium réagissent assez lentement avec l'apatite, pour former du polyphosphate de calcium  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Ce dernier réagit également avec l'apatite non dissociée pour former du phosphate tricalcique.

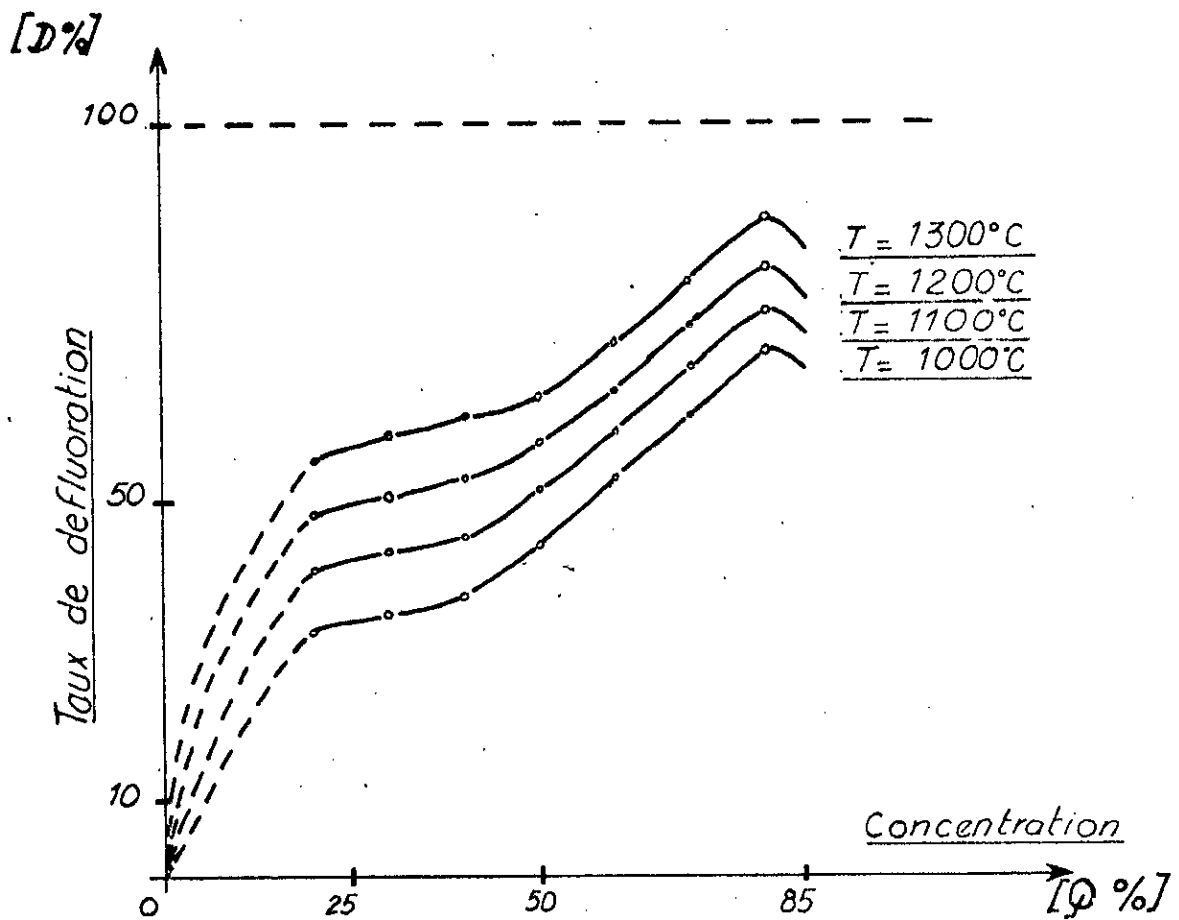
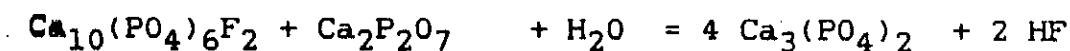


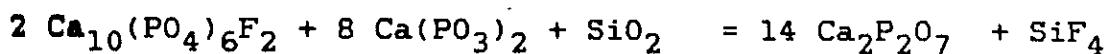
FIG VI : VARIATION DU TAUX DE DEFLUORATION (D) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE  $\text{H}_3\text{PO}_4$  A DIFFERENTES TEMPERATURES

Si la calcination était effectuée en présence de vapeur d'eau , le fluor serait éliminé sous forme d'acide fluorhydrique HF . Il se produirait les deux réactions successives suivantes [30] , [31] .

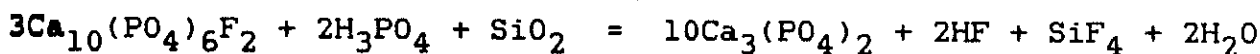


Dans le cadre de nos expériences , les différentes calcinations ont été effectuées en absence de vapeur d'eau dû aux difficultés de manipulations .

En absence de vapeur d'eau , le fluor dégagé est éliminé sous forme de  $\text{SiF}_4$  , selon les réactions suivantes :



La réaction globale est :



Le produit obtenu est principalement du phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  . . .

L'usage du carbonate de sodium permet de stabiliser la forme minéralogique alpha du phosphate tricalcique qu'on veut synthétiser , en abaissant la température de transition de la forme bêta à la forme alpha du phosphate tricalcique [24] , [33] . Une faible quantité du phosphate double de calcium et sodium  $\text{CaNaPO}_4$  serait obtenue également , par interaction du sodium avec le phosphate brut [51] .

De même que les impuretés Fe , Al , Mg compliquent

considérablement la chimie du procédé [33] .

Au-delà d'une concentration de 80 % en  $H_3PO_4$  (58 %  $P_2O_5$ , on remarque une déclinaison des courbes qui s'expliquerait par le fait que la viscosité de l'acide devient importante , ce qui gêne sa diffusion à travers les couches qui sont formées autour des grains d'apatite et par conséquent l'élimination du fluor devient moindre à température ambiante .

En effet la décomposition de l'apatite par l'acide phosphorique est divisée en deux étapes [ 54 ] :

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 phosphate monocalcique hydratée et la formation des cristaux .

Au cours de la deuxième étape , une couche dure de phosphate monocalcique se forme autour des grains d'apatite , qui gêne la diffusion de l'acide à travers les particules du phosphate .

#### IV.4.2 Influence de la température

L'un des paramètres importants à connaître, pour une éventuelle application industrielle est la température de calcination nécessaire pour une bonne défluoration.

Les résultats des tableaux VIII.A, VIII.B, VIII.C et VIII.D nous ont permis de tracer la courbe de la figure VII, représentant le taux de défluoration en fonction de la température, pour différentes concentrations d'acide phosphorique.

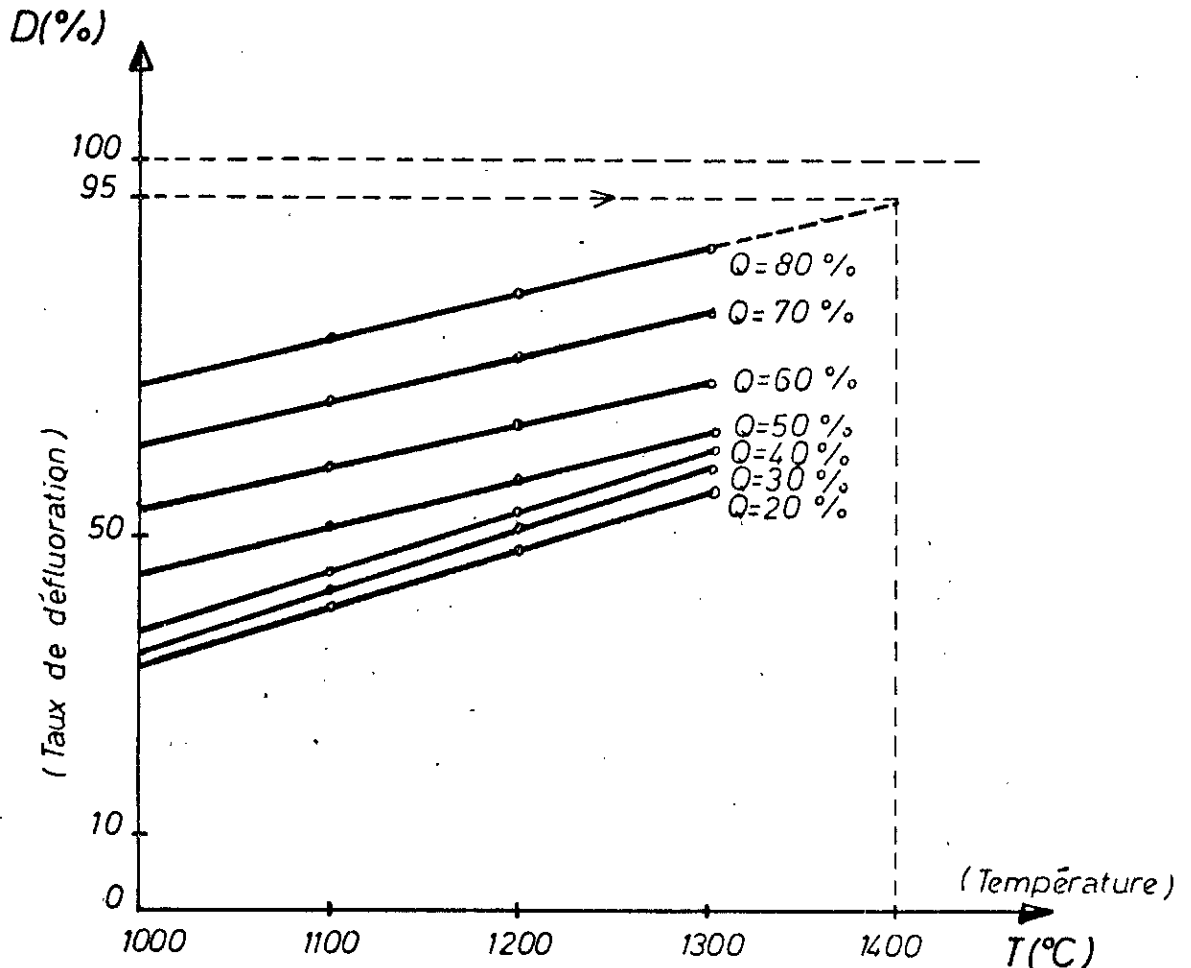


FIG VII : CALCINATION DU PHOSPHATE BRUT EN PRESENCE DE  $\text{H}_3\text{PO}_4$  A DIFFERENTES TEMPERATURES

L'examen de la figure VII nous permet de constater que les courbes obtenues ont la même allure : le taux de défluoration croît linéairement en fonction de la température . Ceci nous permet de confirmer de nouveau l'effet prépondérant de la température sur la défluoration . L'extrapolation des courbes de la figure VII pour parvenir à un taux de défluoration de 95 % , montre que la température de calcination doit être de 1400 °c , lorsque l'acide phosphorique mis en oeuvre à une concentration de 80 % . Dans le souci de travailler à une température inférieure à 1400 °c , tout en gardant un taux de défluoration élevé . Nous avons opté pour une température de calcination de 1250 °c , en agissant en même temps sur la variation d'autres paramètres de défluoration ( temps de calcination , facteur d'acidité , facteur d'alcalinité , granulométrie ) .

#### IV.4.3 Influence du temps de calcination

Un inconvénient des procédés thermiques pour préparer les additifs alimentaires phosphatés pour animaux est la durée nécessaire pour obtenir un produit dans lequel la teneur en fluor est acceptable .

A cet effet nous avons réalisé deux expériences dans lesquelles nous avons fait varier successivement le temps de précalcination et celui de la calcination .

#### IV.4.3.1 Influence du temps de précalcination

Nous avons précalciné des mélanges de phosphates brut-acide phosphorique et carbonate de sodium pendant une durée variant de 0 à 90 minutes .

Dans chaque mélange , nous avons préparé 100 parties de phosphate pour 51 parties de  $H_3PO_4$  d'une concentration de 80 % et 25 parties de  $Na_2CO_3$  .

Par ailleurs la température et le temps de calcination ont été fixés respectivement à 1250 °c et 2 heures .

Les résultats obtenus sont portés sur le tableaux IX et la figure VIII .

TABLEAU IX : Résultats de la défluoration en présence d'acide phosphorique et de carbonate de sodium .

M = 5 g , T2 = 1250 °c , Tc2 = 2 h  
Q = 80 % , H = 0,51 , C = 0,25

Tcl(mn)	0	15	30	45	60	75	90
F (%)	1,27	0,92	0,76	0,64	0,50	0,57	0,80
D (%)	60	71	76,5	80	84,3	82	75

La courbe de la figure VIII présente un maximum de défluoration pour un temps de précalcination de 60 minutes . De 0 à 60 minutes on a un accroissement de la défluoration , le fluor est libéré progressivement du phosphate brut .



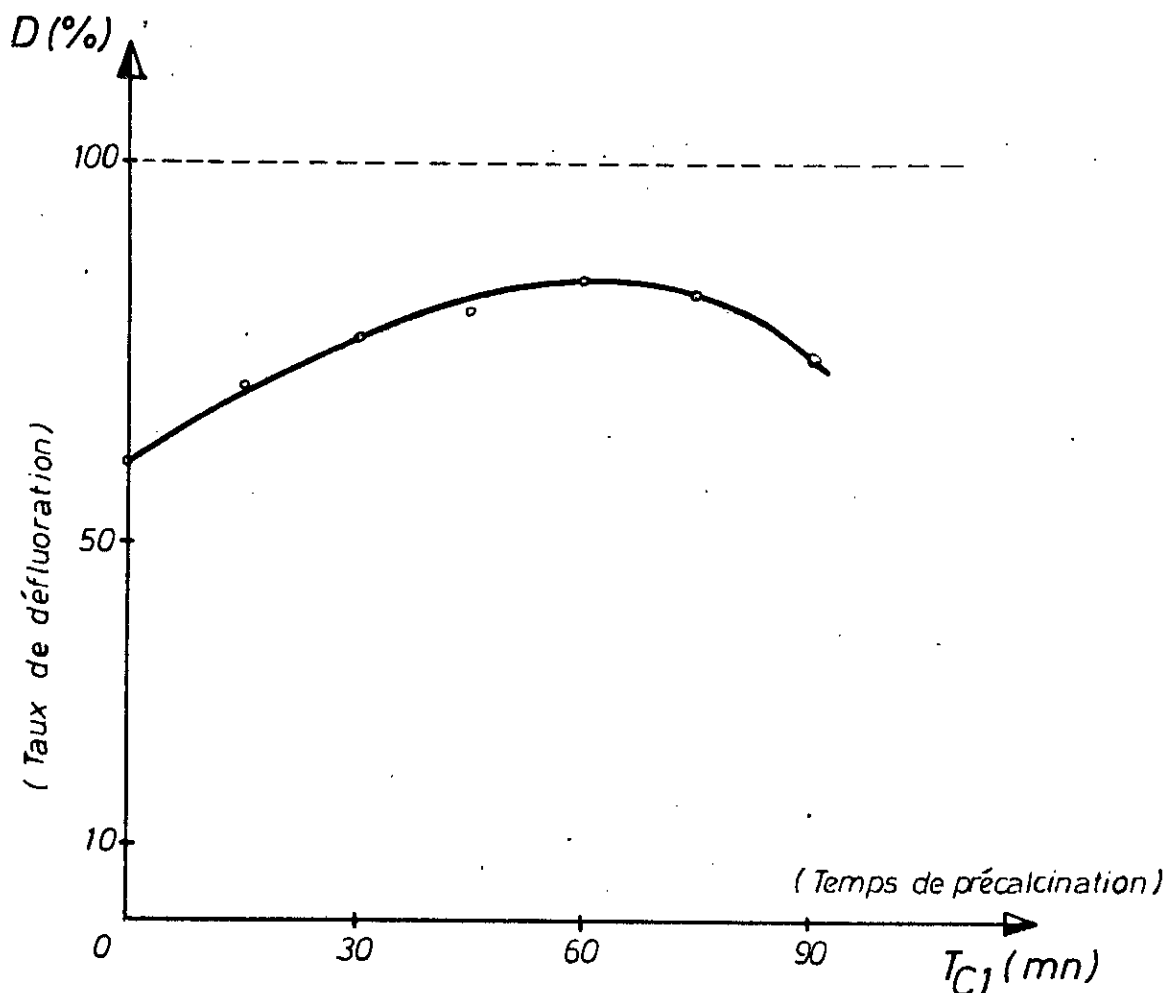


FIG VIII : VARIATION DU TAUX DE DEFLUORATION (D)  
 EN FONCTION DU TEMPS DE PRECALCINATION ( $T_{c1}$ )  
 AVEC  $T = 1250^{\circ} \text{C}$  ,  $Q = 80 \%$  ,  $H = 0,51$

Au-delà d'un temps de précalcination de 60 minutes on assiste à une diminution de la défluoration qui serait dûe à une trop forte agglomération des particules entre elles dans la phase de précalcination . cela aurait pour effet de diminuer la surface spécifique du minerai , entraînant la suite la non diffusion du fluor dans la zone de calcination et la recombinaison de ce dernier avec le calcium , obturant

ainsi les pores se trouvant normalement dans le minerai [20]  
, [45] .

#### IV.4.3.2 Influence du temps de calcination

Nous avons effectué une nouvelle expérience où l'on fixe le temps de précalcination des échantillons à une heure ; et l'on fait varié le temps de calcination entre 0 et 2 heures et demi . En outre , les conditions opératoires sont les mêmes que celles de l'expérience précédente .

le tableau X et la figure IX présentent les résultats obtenus .

**TABEAU X : Résultats de la défluoration en présence d'acide phosphorique et de carbonate de sodium .**  
M = 5 g , Tc1 = 1 h , T2 = 1250 °c  
H = 0,51 , Q = 80 % , C = 0,25

! Tc2 (h) !	0	! 0,5	! 1	! 1,5	! 2	! 2,5	!
! F (%)	! 1,85	! 1,40	! 1,00	! 0,82	! 0,50	! 0,16	!
! D (%)	! 42	! 56	! 68,6	! 74	! 84,3	! 95	!

L'allure générale de la courbe de la figure IX est croissante : le taux de défluoration augmente avec le temps de calcination . le taux de défluoration désiré étant atteint au bout de deux heures et demi (95 %) .

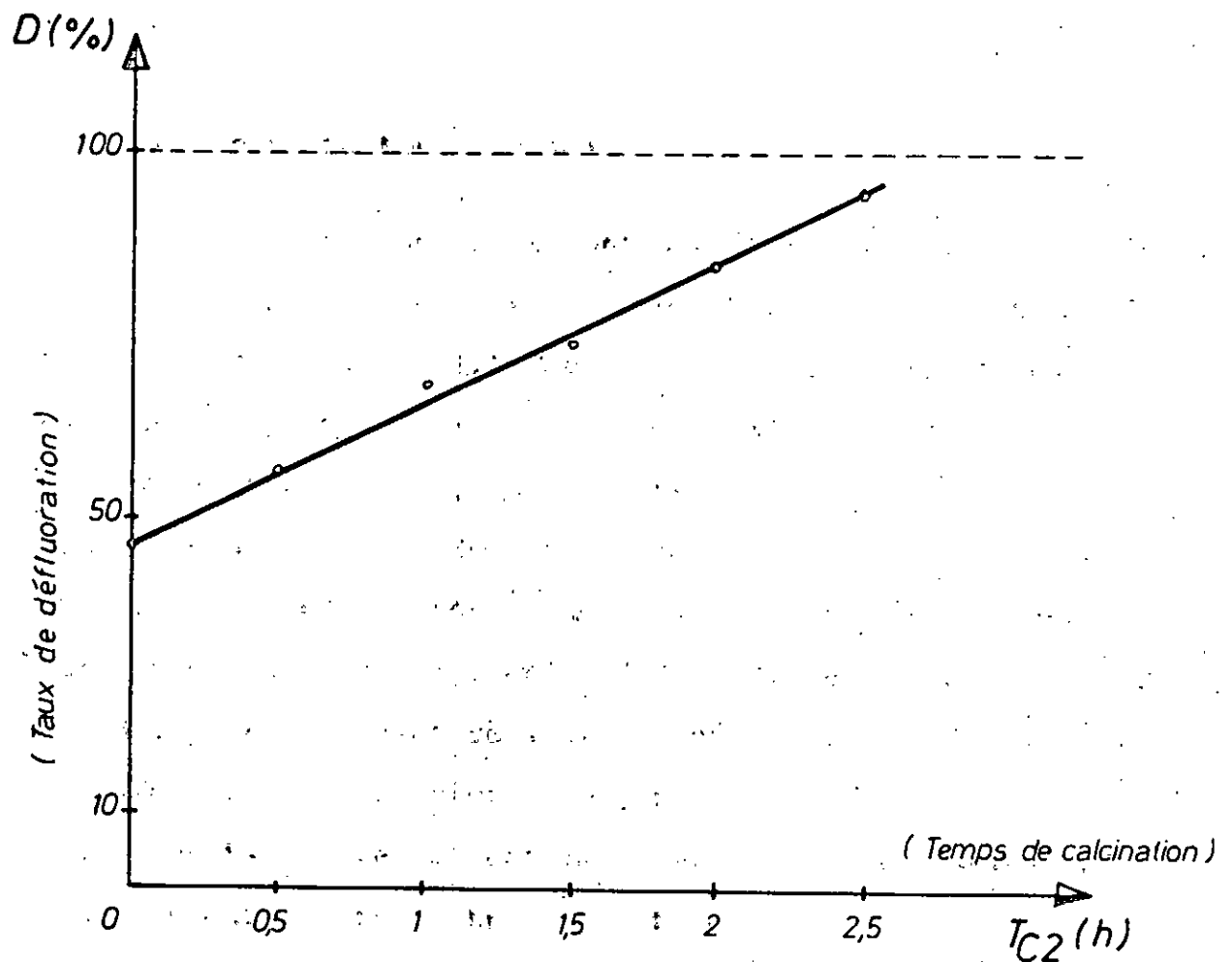


FIG IX : VARIATION DU TAUX DE DÉFLUORATION (D)  
 EN FONCTION DU TEMPS DE CALCINATION  
 AVEC  $T = 1250^{\circ}\text{C}$ ,  $D = 80\%$ ,  $H = 0,51$

Le produit obtenu dans ce cas peut être utilisé comme additif alimentaire aux animaux mais pour des considérations, d'économie d'énergie et amélioration de la productivité de l'unité, nous avons opté pour un temps de calcination de 2 heures pour la prochaine expérience tout en faisant varier le facteur d'acidité.

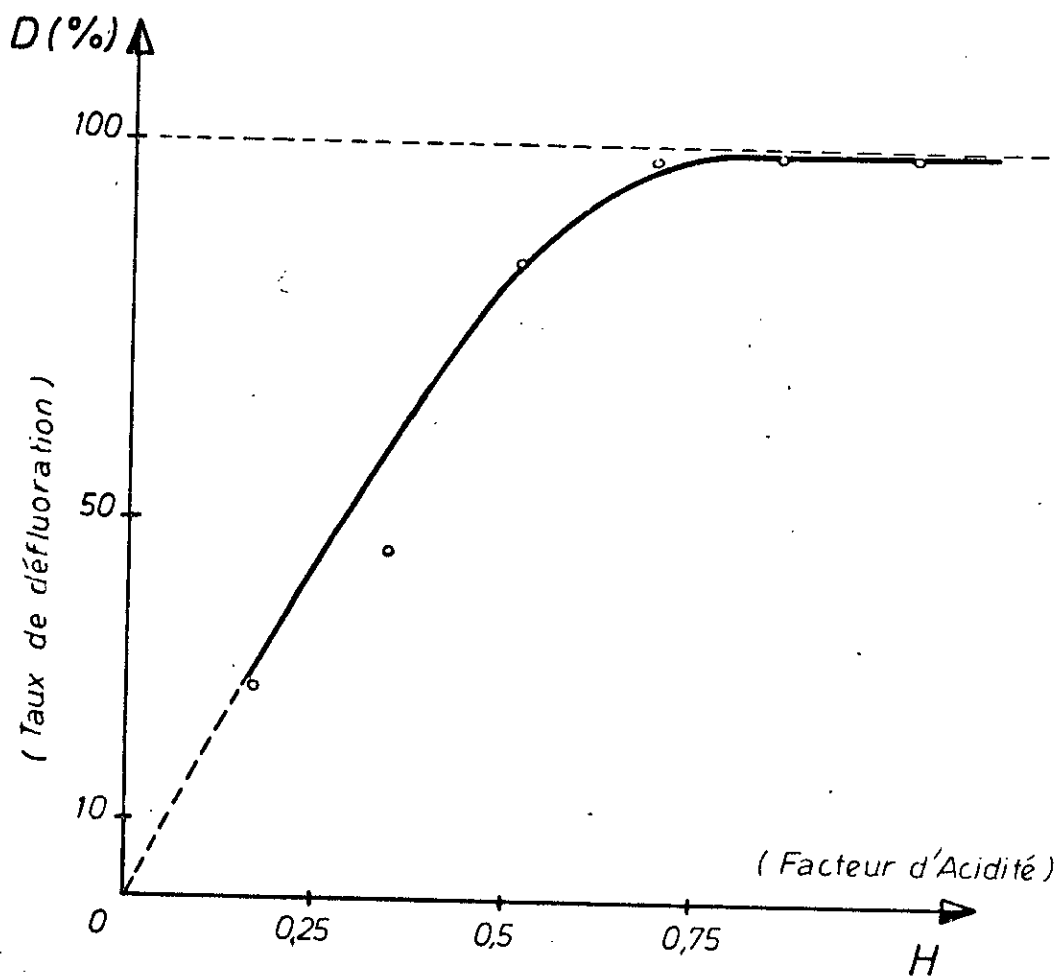


FIG X : VARIATION DU TAUX DE DEFLUORATION (D)  
 EN FONCTION DU FACTEUR D'ACIDITE (H)  
 AVEC  $T = 1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $Q = 80 \%$  ,  $C = 0,25$

La courbe de la figure X montre que la défluoration du phosphate augmente avec la quantité d'acide phosphorique ajoutée . En effet la présence d'acide phosphorique dans la phase d'acidification en quantité importante augmente sa diffusion dans les particules de phosphate , favorisant ainsi un départ de fluor important à température ambiante .

A partir d'un facteur d'acidité  $H = 0,684$  , le taux de défluoration atteint 98 % . Ce qui veut dire que le produit obtenu répond bien aux exigences de l'alimentation animale . Toutefois pour des considérations économiques ; nous avons opté pour un facteur d'acidité de 0,51 .

Un tel facteur d'acidité nous a permis d'atteindre un taux de défluoration de 84,3 % .

Pour améliorer ce taux de défluoration , relativement bas par rapport à celui obtenu précédemment . Nous avons étudié l'influence du carbonate de sodium sur le taux de défluoration .

#### IV.4.5 Influence de la teneur en carbonate de sodium

L'usage du carbonate de sodium dans ce procédé de défluoration a pour rôle essentiel de stabiliser la forme minéralogique alpha du phosphate tricalcique qu'on veut synthétiser , de manière à obtenir un produit d'assimilabilité élevée . Mais parallèlement il influe également sur la défluoration .

Nous avons calciné des mélanges de phosphate et acide phosphorique , présentant des facteurs d'alcalinités variant entre 0,05 et 0,3 . Ces différents mélanges ont été soumis aux mêmes conditions de traitements thermiques .

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau XII et représentés sur la figure XI sous forme de courbe .

TABLEAU XII : Résultats de la défluoration en présence de l'acide phosphorique et du carbonate de sodium.  
M = 5 g , Tc1 = 1 h , T2 = 1250 °c  
Tc2 = 2 h , H = 0,51 , Q = 80 %

C	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
F (%)	0,31	0,36	0,40	0,44	0,50	0,52
D (%)	90,3	88,7	87,5	86,2	84,3	83,7

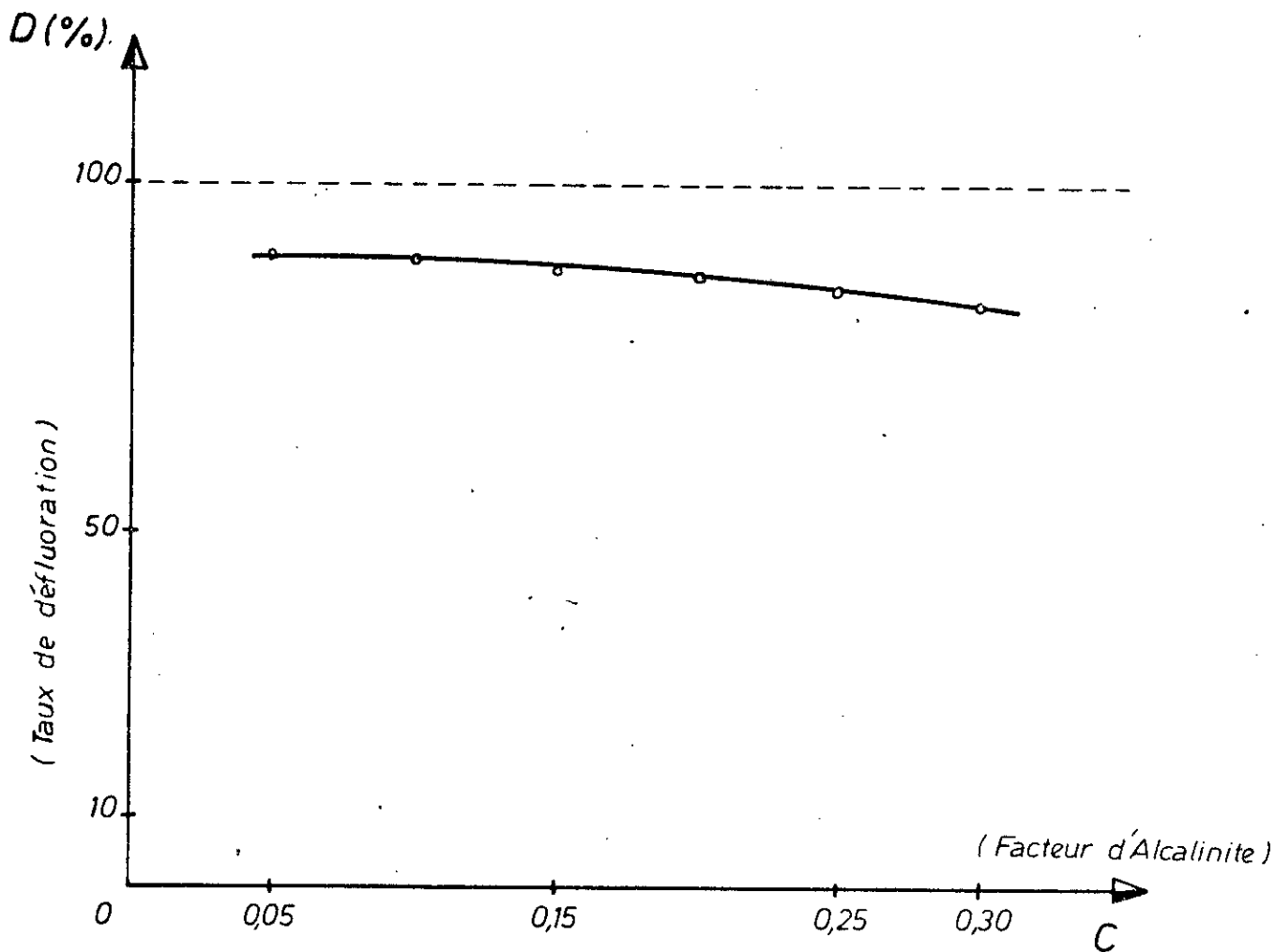


FIG XI : VARIATION DU TAUX DE DEFLUORATION (D) EN FONCTION DU FACTEUR D'ALCALINITE (C) AVEC T = 1250 °C , Q = 80 % , H = 0,51

En examinant le graphe de la figure XI , on remarque qu'on augmentant le facteur d'alcalinité de 0,05 à 0,3 le taux de défluoration diminue de 90,3 % à 84,3 % .

Cela confirme l'effet négatif du carbonate de sodium sur la défluoration du phosphate , entrevu précédemment .

Le sodium recueillerait une partie du fluor pour former un sel le fluorure de sodium NaF qui reste dans le produit de calcination .

Ceci nous amène à conclure à priori qu'il n'est pas utile d'utiliser une grande quantité de carbonate de sodium dans le mélange initial , bien que sa présence influe positivement sur le taux de solubilité [24] , [33] .

#### IV.4.6 Influence de la granulométrie

La granulométrie est un des facteurs importants qui influe directement sur la défluoration du phosphate [51] .

A cet effet nous avons effectué deux expériences dans lesquelles nous avons calciné des mélanges de phosphate - acide phosphorique , présentant un facteur d'alcalinité de 0,05 à une température de 1250 °c .

dans la première expérience le phosphate utilise a un diamètre moyen de particule de 170 microns . Dans la deuxième expérience nous avons finement broyé notre phosphate de manière à ce qu'il passe à travers un tamis de 100 microns .

Le tableau XIII présente les résultats obtenus .

**TABEAU XIII : Résultats de la défluoration en présence de l'acide phosphorique et du carbonate de sodium avec**  
**T<sub>2</sub> = 1250 °c , T<sub>c1</sub> = 1 h , T<sub>c2</sub> = 2 h**  
**C = 0,05 , H = 0,51 , Q = 80 %**

d	170	< ou = à
(micron)		100
F (%)	0,31	0,15
D (%)	90,3	95,3

On constate que le taux de défluoration augmente en fonction de la finesse du broyage . Cela est dû au fait que le broyage favorise nettement le transfert de matière et de chaleur dans la zone réactionnelle [25] , [52] , [53] .

#### IV.4.7 Etude de la solubilité du phosphate défluore synthétisé

L'élimination du fluor des phosphates destinés à l'alimentation du bétail est une condition nécessaire et non suffisante pour obtenir un produit de qualité alimentaire . En fait c'est l'assimilabilité par l'appareil digestif de l'animal de ce produit défluoré qui joue le rôle le plus important .

C'est ainsi que nous avons déterminé la solubilité de notre phosphate défluoré dans une solution d'acide chlorhydrique HCl titrant 0,4% , selon le mode opératoire décrit par MOUKHELENOV [48] .

Les résultats d'analyse sont donnés dans le tableau XIV .



TABLEAU XIV : Etude de la solubilité du phosphate défluoré avec

M = 5 g , Tc1 = 1 h , T2 = 1250 °c  
Tc2 = 2 h , H = 0,51 , Q = 80 % , C = 0,05

Echantillon	Essai	Essai	Moyenne
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (soluble) (%)	27,5	27,6	27,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (soluble (total) (%))	79,7	80,3	80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (total) (%)	34,5		
D (%)	95		

Malgré que le taux de défluoration est élevé (95 %) , le taux de solubilité est relativement faible (80 %) , comparé à d'autres phosphates qui peuvent être solubilisés à 95 % [48] , [51] . Cela s'expliquerait par l'utilisation d'une faible quantité de carbonate de sodium dans le mélange réactionnel , et l'existence d'une partie de phosphate tricalcique sous forme bêta insoluble .

Nous avons résumé dans le tableau XV , les conditions optimales pour une bonne défluoration .

TABLEAU XV : Conditions optimales lors de la calcination du phosphate préalablement attaqué par l'acide phosphorique

Paramètres	d (mm)	Q (%)	H	C	T (°c)	Tc <sub>1</sub> (h)	Tc <sub>2</sub> (h)
Résultats	< ou = à 0,1	80	0,51	0,05	1250	1	2

Le phosphate défluoré synthétisé contient moins de 0,2 % de fluor , correspondant à un taux de défluoration de plus de 95 % . Il présente une solubilité de 80 % dans une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,4 % , et contient 34,5 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .

L'addition préalable à la calcination du phosphate d'acide phosphorique s'est montré le plus efficace . L'addition de cette substance non seulement enrichie notre phosphate en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , mais ce qui est plus important a permis d'abaisser la température de défluoration et accélérer le dégagement du fluor .

C O N C L U S I O N S

Afin de pouvoir utiliser le phosphate brut , dans l'alimentation animale , Il faut impérativement éliminer le fluor qu 'il contient .

Le but de notre travail était de rechercher les meilleures conditions de défluoration de ce phosphate , car il ressort de sa composition chimique qu'il contient une forte teneur en fluor (3,19 %) . Par ailleurs l'analyse thermique a révélée l'existence de trois domaines de température correspondant à diverses matières volatilisées .

En outre , l'examen des résultats obtenus au cours des différentes études concernant la défluoration du phosphate par traitement thermique , nous amène à formuler les conclusions suivantes .

-La calcination du phosphate seul jusqu'à une température de 1400 °c , pendant une durée de 30 minutes , n'a aucun effet sur l'élimination du fluor . Lorsque la durée de traitement est de 60 minutes , au-dessous de 1300 °c la température n'a aucun effet . A 1400 °c , nous observons un début de libération du fluor .

-La calcination du phosphate en présence de silice a montré qu'à partir de 1000 °c et avec des facteurs de silicification de 0,1 à 0,4 , la température a une influence prépondérante sur la défluoration du phosphate .

Au-delà de 0,3 , la silice additionnée influe faiblement sur l'élimination du fluor . A des températures de 1300 et

1450 °c , en présence d'un facteur de silicification de 0,3 , nous avons atteint des taux de défluoration respectivement de 52 et 70,2 % après 30 min de calcination .

-La calcination du phosphate en présence de silice et carbonate de sodium a montré que la présence de ce dernier additif a un effet négatif sur la défluoration . A des températures de 1300 et 1450 °c , en présence d'un facteur d'alcalinité de 0,3 ; les taux de défluoration atteints sont inférieurs de 4 à 6 % par rapport à ceux obtenus en présence de silice seule .

-L'addition préalable à la calcination du phosphate d'acide phosphorique s'est montré plus efficace . l'ajout de cette substance , abaisse la température de défluoration et accélère le dégagement du fluor .

Nous avons étudié ce dernier procédé de manière plus approfondie . C'est ainsi que les paramètres importants à connaître pour une éventuelle application industrielle ont été déterminés.

- La concentration de l'acide phosphorique
- La température de calcination
- Le temps de calcination
- Le facteur d'acidité
- Le facteur d'alcalinité
- La granulométrie

nécessaire à la réaction la plus quantitative du point de vue défluoration .

C'est ainsi que la concentration de l'acide phosphorique a une influence prépondérante sur l'élimination du fluor .

La défluoration est maximale avec un acide de concentration 58 %  $P_2O_5$  .

L'élévation de la température de calcination influe positivement sur le taux de défluoration .

La durée de traitement , nécessaire pour une bonne défluoration est de une heure dans la zone de précalcination et de deux heures dans la zone de calcination .

L'augmentation du facteur d'acidité facilite également la défluoration .

Par contre l'élévation du facteur d'alcalinité influe négativement sur la défluoration ; Mais la présence du carbonate de sodium est nécessaire pour obtenir un produit d'assimilabilité élevée .

Enfin l'étude de la granulométrie a montré que le taux de défluoration augmente en fonction de la finesse du broyage .

A 1250 °c pour des compositions correspondant aux réactions les plus quantitatives , le taux de défluoration atteint 95 % . Le produit obtenu contient donc une teneur acceptable en fluor (moins de 0,2 %).

Les résultats obtenus sur l'ensemble des études réalisées montrent que ce dernier procédé est celui qui convient le mieux pour le traitement de notre phosphate .

Enfin des recherches ultérieures doivent être menées dans des conditions de calcination dynamiques qui nous permettraient d'atteindre l'étape industrielle .

A N N E X E S

## A I Principe du dosage

L'électrode spécifique plongée dans une solution contenant du fluorure, n'est sensible qu'à la teneur en fluorure de l'échantillon. Les autres ions sont exclus par leur taille, leur forme, ou leur charge.

La relation entre le potentiel lu sur le cadran de l'ionomètre et la concentration en ions fluorures libre se trouvant dans la solution à analyser est la suivante :

$$E = E_a - 2,3 \frac{RT}{F} \log A_f$$

$E_a$  : étant la part du potentiel total due au choix des électrodes de références internes et externes.

L'électrode de référence est en calomel, l'électrode de mesure est en fluorure de lanthane.

$2,3 \frac{RT}{F}$  : facteur de Nernst ou facteur de température

$A_f$  : activité en ion fluorure libre de la solution.

$$A_f = K C_f$$

$K$  : Coefficient de l'activité de l'ion fluorure libre

$C_f$  : Concentration en fluor dans la solution

Pour pouvoir confondre activité et concentration en fluor, il y'a lieu de travailler à force ionique constante.

Tous nos dosages ont été effectués à 20 °c.

## A II Mode opératoire et appareillage

Le procédé par ionomètre spécifique que nous employons utilise un appareil type METROHM modèle 610 (précision 0,5 mv) possédant une touche de correction pour



le facteur de Nernst en fonction de la température .

Nous avons utilisé l'électrode ionique spécifique METROHM , modèle PX1 et l'électrode de référence modèle 6.0703.100 de la même marque .

Toutes les manipulations se font avec un matériel en téflon pour éviter la formation possible de complexes fluorosilicatés avec du matériel en verre .

#### A II.1 Préparation de la solution tampon

On pèse 113 g de citrate de sodium , 7g de soude , 5g d'E.D.T.A , le tout dans un bécher de 200 ml dans lequel on verse de l'eau distillée .

La solution ainsi obtenue est agitée assez énergiquement , une fois que toute la phase solide est dissoute on ajoute 22,5 ml d'acide acétique dans le bécher .

la solution obtenue est transvasée dans une fiole jaugée de 1 litre qu'on complétera avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge .

#### A II.2 Etalonnage de l'ionomètre

Nous avons étalonné l'ionomètre avec des solutions étalons comprises entre  $10^{-5}$  M et  $10^{-2}$  M .

L'ionomètre est dotée d'une échelle logarithmique pour les concentrations .

On règle par exemple l'ionomètre de telle façon à avoir une lecture de 0,1 pour une solution étalon  $10^{-4}$  M et 10 pour

une solution étalon  $10^{-2}$  M .

Pour vérifier si l'ionomètre est bien étalonné ; il faut qu'une solution étalon de  $10^{-3}$  M correspond à la valeur de 1 sur le cadran .

La droite d'étalonnage est obtenue en traçant Déviation = f(Concentration) voir figure XII .

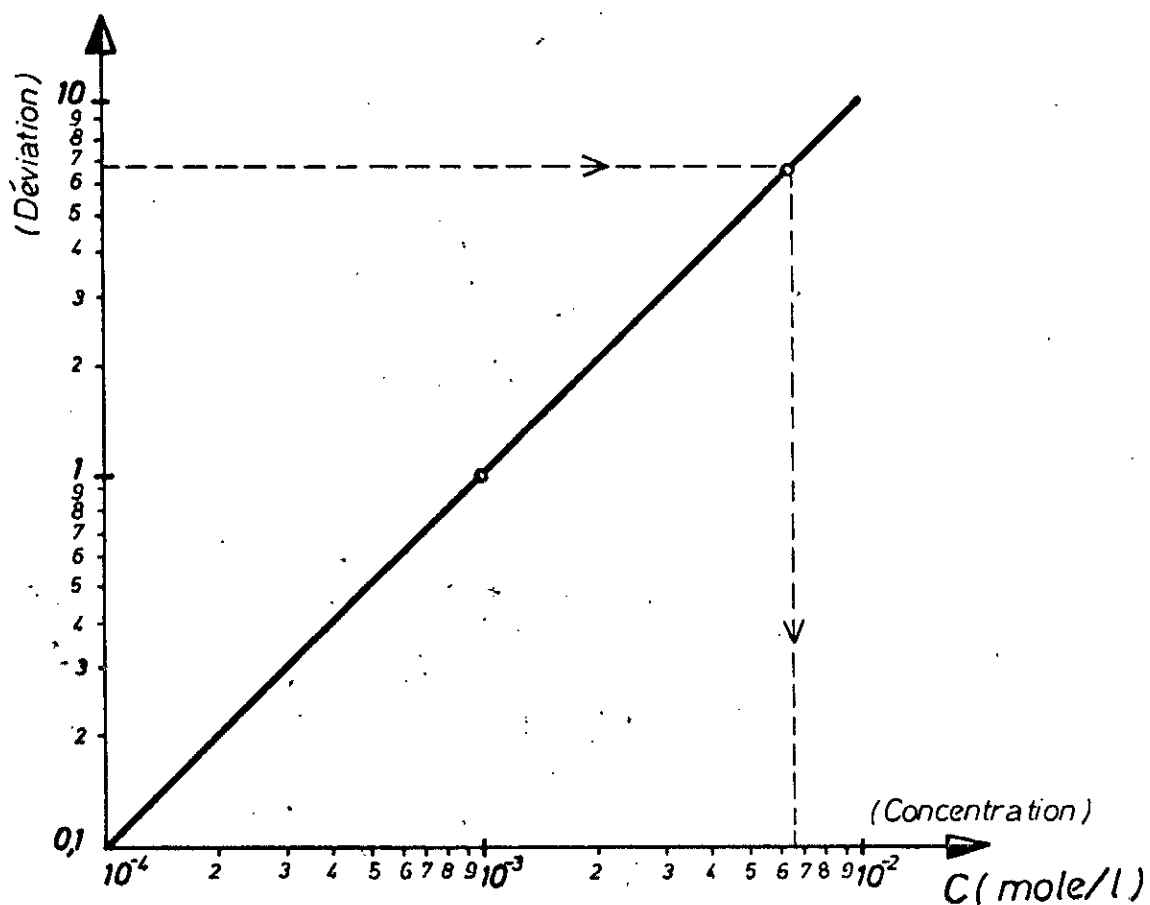


FIG XII : COURBE D'ETALONNAGE DE L'IONOMETRE

### Exemple de calcul

L'analyse de l'échantillon phosphate brut indique sur le cadran de l'ionomètre 1,68 .

On a 10-1 correspondant à  $10^{-4}$  M =  $10^{-4}$  mole/litre

1,68 -----> X =  $1,68 \cdot 10^{-3}$  mole/l  
(voir courbe d'étalonnage correspondante)

Le phosphate brut contient  $1,68 \cdot 10^{-3}$  mole/l de fluor , à 3,2 % en poids dans l'échantillon .

Le pourcentage en poids (massique) de fluor dans l'échantillon est tel que :

$$\% F = (C \cdot M^* \cdot V \cdot 100) / (M \cdot 1000)$$

M : Masse de l'échantillon à analyser

M\* : Masse atomique du fluor

V : Volume de la solution tampon

100 : pourcentage

★★ BIBLIOGRAPHIE ★★

- [1] R. DUMOND "le phosphore et les composés phosphorés"  
Edition MASSON 1980
- [2] F. BENHADJI "Valorisation des phosphates du Djebel-Onk "  
SEMINAIRE TEBESSA , ALGERIE 19 - 21 janvier 1988
- [3] A. YAGODIN "Agricultural chemistry" Edition MIR 1984
- [4] Anonyme "Réduction des besoins en soufre pour la  
fabrication des engrais" Industrie des engrais  
Nations Unies NEWYORK 1969
- [5] A. LAWRENCE "Les minéraux" Polycopié I.N.A Alger 1985
- [6] L. DAUZIER "les minéraux , les vitamines dans  
l'alimentation animale" Edition DUNOD 1970
- [7] R. FERRANDO "le phosphore dans l'alimentation des animaux  
domestiques" 1 Congrès international sur les composés  
phosphorés 17-21 Octobre RABAT (MAROC) 1977
- [8] C. CRAPLET , M. THIBIER "la vache laitière"  
Edition VIGOT 1973
- [9] C. CRAPLET , M. THIBIER "le mouton" Edition VIGOT 1977
- [10] H. SERRES , L. BERTAUDIÈRE "essais d'utilisation  
de phosphates naturels dans l'alimentation des  
bovins tropicaux" IMPHOS 1979
- [11] R. FERRANDO "les bases de l'alimentation"  
Edition VIGOT 1964
- [12] P. BOURBON , J. TOURNUT , J. ALARY , J. F. ROUZAUD  
F. ALENGRIN "Conséquences d'une pollution fluorée de faible  
importance dans une vallée de montagne CERBEDEAU Vol 24 ,  
n° 327 1971
- [13] M. OUSSEDIK , N. OUSMER , M, BELKHEDIM  
"Les minéralisations phosphatées éocènes en Algérie ,  
et le gisement de phosphate du Djebel-Onk"  
Document B.R.G.M n°24 1980
- [14] C.V. GAROLA "Engrais : les matières fertilisantes"  
Edition BAILLIÈRE & FILS 1925

- [15] R. GERVY "Les phosphates et l'agriculture"  
Edition DUNOD 1970
- [16] H. WAGGAMAN "Phosphoric Acid , Phosphates and phosphatic  
fertilizers" Edition REINHOLD NEWYORK 1952
- [17] J. BAUER "guide des minéraux" Edition HATIER 1985
- [18] S. CHABOU-MOSTEFAI "Etude de la série phosphatée tertiaire  
du Djebel-Onk (ALGERIE)" Thèse de doctorat  
Université d'AIX-MARSEILLE 1987
- [19] M. HAMDADOU "Regards nouveaux sur les aspects pétro-  
minéralogiques des phosphates de Djebel-Onk"  
Industrie minérale N° 12 decembre 1983
- [20] G. DUCHATELLE , R. BALTAKSE "Minerai phosphaté du Djebel-Onk  
-Etude pétrographique" CERPHOS 1973
- [21] G. DUCHATELLE , "Minerai phosphaté du Djebel-Onk  
-Etude minéralogique " CERPHOS 1975
- [22] M. BAVILLE "Les phosphates alimentaires et leur place dans  
le marché des phosphates en général" les industries  
de l'alimentation animale N°326 1979
- [23] K. WINNAKER et L. KÜHLER "Traité de chimie appliquée :  
technologie minérale" TOME 3 Edition EYROLLES 1964
- [24] G. HAUDRET "Le traitement des minerais de phosphates"  
Chronique de la recherche minière B.R.G.M AOUT 1988
- [25] H. GUERIN "La grande industrie chimique de base"  
Edition ARMAN-COLIN 1959.
- [26] P. CARRE " Précis de technologie et de l'industrie  
chimique." Edition BAILLIERE & FILS 1953
- [27] V. SAUCHELLI "Chemistry and technology of fertilizers"  
Edition REINHOLD NEWYORY 1963
- [28] L. TAÏBI "Etude de l'assimilabilité des thermophosphates  
obtenus avec les phosphates de djebel- Onk"  
DOCTORAT TROISIÈME CYCLE U.S.T.A 1978
- [29] M. VEIDERMA , M. PYLDME , J. PYLDME "The reactions  
between condensed phosphates and natural phosphates  
or fluorite by heating " 1 er Congrès international sur  
les composés phosphorés (RABAT) MAROC 1977

- [30] ANONYME "Procédé de production de phosphates exempts de fluorures " PENZOIL COMPANY , BREVET N° 2.287.417 1976
- [31] M. VEIDERMA , M. PYLDME , K. TYNSUAADU et K. UTSAL  
"Mechanism of reactions in mixtures of calcium polyphosphate with apatite and accompanying minerals during heating" thermal analysis ,vol 32,p 1093-1103, 1987
- [32] M. VEIDERMA , M. PYLDME et K. TYNSUAADU  
" Thermische entfluorierung von apatite "  
Chem, techn ; 40 Jg ; p 169-172 : Heft 1988
- [33] SI. VOLFKOVICH ,M.A VEIDERMA "Progrés dans le traitement hydrothermique des phosphates"  
CONGRES TECHNIQUE / ECONOMIQUE (ORLONDO) U.S.A 1978
- [34] E.D WHITE "Procédé permettant d'abaisser la teneur en fluor des phosphates naturels" BREVET N° 2.195.586 1974
- [35] L.I KRASOVSKAYA , A.L. MOSSE "Thermodynamics of the defluorination of fluorapatite " vestsi ; Akad Navuk kaz USSR , Ser, Khim (4) 66- 72 Navuk 1983
- [36] C. ENGELMANN , E. HEINRICH , W. KOELLING , H. KULBE , L. MUELLER , H. NESKE , N. RAASH , W. RENSK , K. SHOENFELD "Defluorinated phosphate" Ger (East) DD 200.081 ( Cl. C01B 25/26 ) 1983
- [37] W. RIESEL , O. MANN , D. PFEIL , G. HERZOG , H. WEISER  
" Defluorinated phosphate "  
Ger (East) 78.231 (Cl. C01B) 1970
- [38] M. VEIDERMA , SI. VOL'FKOVICH , R. KUUSIK , V.A SKOROBOGATOV , T.N YAGODINA "Development of a process defluorination of phosphorite in fluidized bed " Edition AMIROVA 1974
- [39] L. KH VINOKUROV , V.M GROPYANOV , M.P TYUNNI , B.F YUDIN  
"Thermodynamic analysis of fluorapatite-decomposition in a calcium -phosphorus-oxygene-fluorine systeme in the 1000 - 3500 K range " Zh . Prikl , Khim (LENINGRAD) 54 (7) 1611-1612 1981
- [40] V. JEREBSOV "Recherche et prospection des gisements de minéraux utiles" Polycopié I.N.H Boumerdes 1979
- [41] C. BONNIERE , M. LAMALLE , P. LECLERCQ et J. WOJCIK  
" Phosphate de calcium naturel défluore pour l'alimentation animale" Brevet N° 2.446.254 1980

- [42] A. PETER "Méthodes d'analyses des phosphates minéraux" CERPHOS 1968
- [43] A.P. ROLLET ,R. BOUAZIZ "L'analyse thermique" Edition GAUTHIER- VILLARS 1972
- [44] A. SANFOURCHE "Les engrais phosphates" Edition DUNOD 1949
- [45] J.P HENIN "Procédé et installation pour la calcination à haute température des minerais de phosphate " BREVET N° 2.423.440 1978
- [46] J.P HENIN "La calcination flash des matériaux par fives-cail-babcok" Industrie minérale Techniques AVRIL 1983
- [47] A. ROUANET , K. ALLAF "Traitements thermiques dans l'air ( T > 1500 °c ) , des phosphates pour la valorisation par séparation sélective des phases" 2 ieme Congrès international sur les composés phosphorés 21-25 AVRIL (BOSTON) U.S.A 1980
- [48] L. LADJ "Contribution à l'étude de la solubilité des phosphates algériens défluorés" Projet de fin d'étude E.N.P.1989
- [49] U. HAUSHILD , R. HOLST , H.H KASPERS et H. RÖTGER "Procédé pour l'obtention de phosphate alcalins calcinés à activité fertilisante, soluble dans les citrates " BREVET N° 2.140.401 1973
- [50] P. MORAILLON "Engrais : présentation d'ensemble et traitement des phosphates" Techniques de l'ingénieur J 6050 1987
- [51] U. HAUSCHILD " Préparation d'un phosphate de calcination à faible teneur en fluor " BREVET N° 2.026.878 1970
- [52] A.B. BEKTOUROV , D.S. CERAZETDINOV , V.A OURIKH "Influence granulométrique de la décomposition des phosphates sur le processus de défluoration , en phase fondu dans le four cyclone " vestsi ; Akad Navuk U.S.S.R , Ser , Khim (50) 3- 21 Navuk Kaz 1979
- [53] R. DIAMENT "Surfaces spécifiques d'éléments phosphatés de différentes tailles et de diverses provenances" CERPHOS 1973
- [54] A. BAKHTI "Contribution à l'étude de la détermination des conditions optimales de la production du superphosphate triple" Projet de fin d'étude E.N.P 1987