**Traitement thermique des phosphates par mélange à chaud**

M. El Ouardi1

Corresponding author. dataelouardi@gmail.fr

***Résumé-*** *Dans cet article, nous avons mené une étude comparative du traitement thermique de phosphates par calcination et par mélange à chaud. Il en résulte que ce dernier donne des résultats plus intéressants que la calcination, tant au niveau de la qualité du phosphate produit qu’au niveau de la consommation l’énergie. En effet, il apparaît que la procédure de calcination suivie d’un refroidissement par 33% de phosphate de même source (mélange à chaud) pourrait avoir d’importantes retombées; sur l’économie de l’énergie et sur le gain de la productivité tout en préservant l’environnement et en respectant la qualité demandée par les différentes filières de valorisation des phosphates.*

***Abstract****- In this article, we led a comparative study of the heat treatment of phosphates by calcination and by hot mixture. As a result this last one gives profits more interesting than the calcination, both at the level of the quality of the produced phosphate and the level of the consumption the energy. Indeed, it seems that the procedure of calcination followed by a cooling by 33 % of phosphate of the same spring ( hot mixture) could have important effects; on the economy of the energy and on the gain of the productivity while protecting the environment and by respecting the quality asked by the various sectors of valuation of phosphates.*

**Mots clés:** Phosphate**,** Calcination**,** Energie, Mélange**,** Refroidissement, Environnement.

**1. INTRODUCTION**

Les gisements des phosphates naturels marocains constituent une famille de produits très divers, selon leur origine, le type de formation et l’histoire géologique. Leur efficacité agronomique dépend d’abord de leurs caractéristiques intrinsèques: minéralogie, cristallographie, surface spécifique, solubilité…. Pour cela, ils subissent des opérations d’enrichissement de différents types suivant les spécificités granulométriques et chimiques. Parmi les techniques spéciales d’enrichissement des phosphates carbonatés qui peuvent être appliquées est la calcination; par laquelle est destinée à éliminer la matière organique, les carbonates et la stabilisation des métaux lourds et agit également sur les propriétés d’usage **[1-7]**. Le temps, la température et les propriétés physico-chimiques des phosphates sont des paramètres principaux de la calcination **[3, 4]**. Ils ont un impact direct sur l’état de marche et par conséquent, sur le rendement global. La plupart des opérations de la calcination, sont à base du lit fluidisé, présentes de nombreux avantages en particulier la facilité de la manutention et un excellent transfert thermique **[5; 8; 9].** Lacalcination peut être suivie d’une extinction, afin d’éliminer les fines particules pauvres en phosphore et riche en impuretés. La décarbonatation débute aux environs de 800°C, alors que le grillage de la matière organique commence à des températures de l’ordre de 600 à 700°C. On élimine ainsi 85 à 90 % du CO2 total **[15]**. Cette opération présente, cependant, quelques difficultés: (i) la formation de la chaux **«** grillée à mort **»,** qui est difficile à éliminer par une opération d’extinction- lavage, (ii) la carbonato-fluoro-apatite calcinée à des températures élevées est rebelle à l’attaque sulfurique lors de la fabrication de l’acide phosphorique; le contenu en CO2 de l’apatite, que traduit la dimension **«**a»de la maille de l’apatite, est un paramètre essentiel du produit calciné, car il rend compte des modifications de réactivité affectant la phase phosphatée **[16 - 19]**, (iii) la matière organique constitue aussi un élément gênant qui, en réduisant les sulfates en sulfures, entraîne une intense corrosion des réacteurs lors de la fabrication de l’acide phosphorique **[20]**, (iv) des phénomènes de collage dans les fours apparaissent à partir de 900°C, avec combinaison des matières argileuses et de CaO **[21]**. Des travaux précédents montrent que la richesse du phosphate en F et SO3 de l’apatite provoque un abaissement de la température et augmente la cinétique de cristallisation. À ce phénomène, s’ajoute l’effet de réactions exothermiques provoquées par la formation de CaO lors de la restructuration de l’apatite et par la formation de fluorite par action du fluor sur CaO **[22]**. L’addition de l’ensemble des phénomènes est un début de frittage, suivi de fusions partielles de 900°C, entraînant un collage aux points chauds et aux points de ralentissement du flux de matières. Le CaO ainsi mobilisé dans les produits de collage où inclus dans des agrégats ne peut plus être éliminé par lavage. En outre, même la teneur en P2O5 s’adapte aux procédés de fabrication des dérivées des phosphates, l’existence d’une quantité des impuretés gêne les processus de valorisation et provoque des problèmes néfastes sur la qualité et l’environnement **[13; 14]**.

Par ailleurs, la calcination n'est pas souhaitable dans tous les minerais de phosphate sédimentaire en raison du coût très élevé de l’énergie **[5; 8; 9]**; elle nécessite un apport énergétique important avec, en plus, l’émission des gaz à effet de serre dont l’impact sur l’environnement n’est plus à démontrer. Il a été également observé que la calcination diminue la performance des propriétés physiques du phosphate et par conséquent, la solubilité et la réactivité du minerai **[9]**. Ainsi, la calcination se fait généralement à une température élevée suivie d’un refroidissement jusqu’à la température ambiante, ceci correspond à une perte d’énergie assez considérable.

Pour ces raisons, nous faisons l’hypothèse de mélange du phosphate calciné par un autre brut de même source peut être en mesure d’éviter la formation d’agrégats, le phénomène de collage, d’augmenter la qualité et d’économiser l’énergie, tout en préservant l’environnement par minimisation des émissions du CO2. Cette hypothèse de mélange peut être amélioré avec des granulométries inférieures **[23 - 26]**. Ainsi, il nous est apparu intéressant à étudier ce protocole de mélange des phosphates à froid et à chaud. Ce mélange des phosphates permet de réutiliser l’énergie associée à la calcination pour le traitement d’une autre quantité du phosphate brut tout en restant en conformité avec les normes d’utilisations.

**2. CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES DU PHOSPHATE DE BOUCHANE**

Les gisements sédimentaires de phosphates naturels sont composés principalement d'apatite de formule générale: M10(ZO4)6X2 avec le plus souvent: M = Ca, Sr, …, Z = P, As, Si,…, X = F, OH, Cl…. Ils sont représentés surtout par les pôles fluorapatite-hydroxylée [Ca10(PO4)6(OH,F)2] et/ou fluorapatite carbonatée (appelée francolite) [Ca10(PO4)6-x(CO3, F)x(OH, F)2] où x est généralement voisin de "1" **[27]**. Les propriétés générales du phosphate de Bouchane ont été décrites par divers auteurs **[7; 12; 28 - 30]**.

Avant toute utilisation, le phosphate a été caractérisé suivant les normes AFNOR **[31]**. Ce choix a été motivé par les similitudes de composition et de caractéristiques physico-chimiques entre les sols et les sédiments.

**2. 1- Préparation des échantillons de phosphate brut de la zone d’étude pour l’analyse**

Une série d'échantillons de phosphate de ce gisement a été prélevé. La masse globale de ce sédiment se concentre dans la tranche de 125 µm à 800 µm. Au laboratoire, l’échantillon du minerai phosphaté a subit un traitement mécanique (broyage, homogénéisation et quartage) pour réduire les gros grains grâce à un broyeur à marteau avec des opérations successives portant sur les refus de la maille de 500 μm et un tamisage de la partie fine inférieur à 40μm. Ainsi, on ne récupère que la granulométrie comprise entre 40μm et 500μm riche en phosphore **[32]**.

Ces échantillons ont été soumis à des caractérisations physico-chimiques par des méthodes d'analyse qualitatives et quantitatives.

**2. 2- Analyses chimiques**

Le phosphate de la région de Bouchane (bassin du Ganntour) se compose principalement par le fluorapatite carbonaté résultant du dépôt des systèmes biologiques riches en phosphore. Il contient également plusieurs autres éléments mineurs tels que: Si, K, Al, Mi, S, Mg, Cd, Cr et le Fe qui ont substitué le calcium ou les groupes (PO4) dans la structure **[7] (Tableau. 1)**.

**2. 3- Analyses physiques**

Les caractéristiques physiques des phosphates naturels ont moins d'importance que leur composition chimique quant à la disponibilité du phosphore, elles ont tout de même un impact sur celle-ci. Les principales caractéristiques physiques mesurées sont: la distribution granulométrique, l’humidité, la surface spécifique, la masse volumique, l’analyse minéralogique par diffraction des rayons X et l’analyse thermiques **[4; 7]**.

Les résultats des analyses physico-chimiques indiqués ci-dessus sont résumés dans le **tableau. 1**.

|  |
| --- |
| **Analyses chimiques** |
| Compositions chimiques(%) | P2O5 31,10 CO2 6,60CaO 49,20 SiO2 3,38H2O 5,40 Al2O 0,42Si2O3 0,31 K2O 0,07MgO 0,85 MiO2 0,80SO3 1,52 Cd 16,21 ppm |
| **Analyses physiques** |
| Humidité (%) | Humidité à 40°C | 9.0 ≤ 12.0 ≤ 15.0 |
| Humidité résiduelle | 4.0 ≤ 4.5 ≤ 5.0 |
| Humidité totale | 16 ≤ 16.5 ≤ 16.5 |
| Distribution granulométrique: G (%) | 315 μm < G <500 μm: 15.94250 μm < : 10.66200 μm < : 10.83160 μm < : 7.88125 μm < : 7.7580 μm < : 2740 μm < : 1.9<40 μm: 1.12 |
| Masse volumique (g/cm3) | 3,14 |
| Surface spécifique (m2/g) | 13,3 |

**Tableau. 1 :** Données physico-chimiques du phosphate de Bouchane

**3. COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES PENDANT LA CALCINATION**

Le comportement thermique des phosphates a été étudié précédemment **[33 - 40]**. Dans le cas du phosphate de Bouchane, nous avons illustré l’effet de la cinétique de grillage de la matière organique et des carbonates sur les propriétés du phosphate produit. En outre, nous avons constaté que les mécanismes relatifs à la calcination sont multiples et couplés entre eux. Le produit obtenu répond bien aux profils marchands et aux exigences d’utilisation sous les conditions d’une température environ de 800°C et un temps de 30 minutes. Dans ces conditions on note une diminution de carbone organique à 91,67 % et de dioxyde de carbone à 73,50 % avec l’augmentation du poids de BPL de 10% **[4; 7]**.

**4. ETUDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DU PHOSPHATE DE BOUCHANE PAR MELANGE A CHAUD**

Dans cette étude expérimentale, nous proposons d’étudier l’évolution des éléments (Corg, CO2, P2O5 et CaO) en fonction du phosphate ajouté et certaines caractéristiques physico-chimiques du phosphate mélangé à froid et à chaud afin d’optimiser les conditions d’enrichissement des phosphates.

**4. 1. Procédures expérimentales**

Les essais ont été effectués, au laboratoire, sur des échantillons représentatifs du phosphate de Bouchane (bassin des Gantour) classifié de granulométrie comprise entre 40 et 500μm. Ces échantillons ont été placés dans une enceinte cylindrique verticale en Inox (lit fixe), puis calcinés dans un four électrique à température réglable. Les procédures des mélanges du phosphate ont été effectué comme suit:

**- Mélange à froid (MF):** On calcine vingtéchantillons du phosphate de 200 grammes à la température de calcination de 800°C en un temps de séjour de 30 minutes **[4; 7]**. On les refroidit ensuite, sous l’air atmosphérique avant de les mélanger avec des masses différentes (ma) du phosphate brut (ma = m\*10%, m\*20%, m\*30%, …, m\*100%) de mêmes sources. Le principe de ce protocole de mélange à froid, dont les sollicitations sont purement mécaniques, consiste à mélanger les deux phosphates à la température ambiante.

**- Mélange à chaud (MC):** On calcinevingt échantillons du phosphate de 200 grammes à la température de calcination de 800°C en un temps de séjour de 30 minutes, puis en mélangeant, sous la température de 800°C, le phosphate calciné avec une quantité du phosphate de même propriété granulo-chimique. Cette procédure est effectué en ajoutant différentes masse de ma (ma = m\*10%, m\*20%, m\*30%,…, m\*100%). Ce protocole, de mélange à chaud, combine les sollicitations mécaniques et thermiques, son principe consiste à mélanger les deux phosphates à la température de la calcination.

Les expériences sur les mélanges du phosphate de même source en malaxant de la même manière afin de pouvoir les comparer, ont été effectuées sous l’air atmosphérique.

Avant l’analyse chimique des compositions (Corg, CO2, P2O5 et CaO), on procède à l’extinction par injection d’air et au tamisage pour éliminer la matière volatile adsorbée et la fraction granulométrique inférieure à 40 μm pauvre en phosphore **[41]**.

**4. 2. Refroidissement du phosphate calciné par le phosphate brut de même source dans les conditions standard**

Dans cette étude expérimentale, nous proposons d’étudier la variation des éléments Corg, CO2, P2O5 et CaO en fonction du phosphate ajouté, ainsi, que la vitesse de refroidissement du phosphate calciné et celle du mélange à chaud.

**4. 2. 1. Etude de la variation des éléments Corg, CO2, P2O5 et CaO en fonction du phosphate ajouté**

Pour mettre en valeur l’efficacité du mélange à chaud, nous avons effectué une étude comparative entre le mélange à chaud et le mélange à froid. L’évolution des teneurs en Corg, CO2, P2O5 et CaO en fonction du phosphate ajouté au phosphate calciné est représentée dans la **figure. 1**.









**Figure.1:** Courbes de variation de Corg (a), CO2 (b), P2O5 (c) et CaO (d) en fonction de la masse de phosphate ajouté

L’écart de ces teneurs, relatif à ces deux mélanges, reste important jusqu’à l’ajout d’une quantité de 33% de phosphate de même source. Pour des ajouts supérieurs à 33%, cet écart diminue d’une façon remarquable. Les teneurs en Corg et CO2 obtenues deviennent supérieures aux valeurs utiles (**fig. 2**)**.**

**Figure. 2 :** Courbes des variations des écarts des teneurs des Corg (×) CO2 (▲) P2O5(■) et CaO (●) entre le mélange à chaud (MC) et à froid (MF) en fonction du phosphate ajouté

Il ressort des résultats du notre protocole expérimental du mélange du phosphate:

- Dans le mélange à froid, les pourcentages massiques en carbone organique (Corg) et en dioxyde de carbone (CO2) diminuent, respectivement, de 1.4 à 0.15 % et de 6.6 à 1.8 % lors de la phase de calcination; alors que pendant la phase du refroidissement, ces pourcentages massiques augmentent, respectivement, de 0.15 à 0.46 % et de 1.8 à 3 %. Cela s’associe à une augmentation des teneurs du phosphate lors de la phase de calcination titrant ainsi 30.39 % en P2O5 et 48.20 % en CaO à des teneurs voisines de 34.23 % en P2O5 et 54.77 % en CaO, Ainsi, on note une diminution de 34.23 à 33 % en P2O5 et de 54.77 % à 52.88% en CaO pendant la phase du refroidissement.

- Dans le mélange à chaud, les pourcentages massiques en carbone organique (Corg) et en dioxyde de carbone (CO2) décroissent, respectivement, de 1.4 à 0.15 % et de 6.6 à 1.8 % respectivement, lors de la phase de calcination; alors que pendant la phase du refroidissement, ils croient, respectivement, de 0.15 à 0.3 % et de 1.8 à 2.4 % respectivement. Cela s’associe à une augmentation, lors de la phase de calcination, des teneurs du phosphate titrant de 30.39 % en P2O5 et de 48.20 % en CaO à des teneurs voisines de 34.23 % en P2O5 et 54.77 % en CaO, lors de la phase de calcination alors que pendant la phase du refroidissement, on note une diminution de 34.23 à 33.45 % en P2O5 et de 54.77 % à 53.45% en CaO.

On constate, par comparaison entre les deux mélanges, que le mélange à chaud est plus efficace que celui à froid. En outre, on note que les teneurs massiques de Corg, CO2, P2O5 et CaO sont conformes aux normes d’utilisations pour le phosphate traité par mélange à chaud.

**4. 2. 2. Etude du refroidissement des phosphates**

Le temps de refroidissement est assez important pour étudier l'efficacité de l’enrichissement par mélange à chaud (**fig. 3**).



**Figure. 3 :** Vitesse du refroidissement du phosphate B et D

Dans cette étude, l’évolution de la variation du refroidissement en fonction du temps a été effectuée par thermocouple à la vitesse propre sous la pression atmosphérique. La comparaison de l’écart de la vitesse du refroidissement du phosphate calciné (**PC**) avec celui du phosphate mélangé à chaud (**MC**) indique l’intérêt potentiel du mélange à chaud du point de vue énergétique; ce qui permet de réduire le pourcentage du carbone totale à une valeur admissible. Cela est confirmé par l'étude du comportement de la matrice du phosphate pendant le traitement par mélange à chaud.

**5. COMPARAISON DES DONNES PHYSICO-CHIMIQUES DES PHOSPHATES BRUT ET CALCINE AVEC CELLES DES PHOSPHATES MELANGES A FROID ET A CHAUD**

Pour mettre en valeur le traitement thermique par mélange à chaud, nous avons comparé les caractéristiques physicochimiques, étudiées et analysées précédemment, de quatre types de phosphates: brut (A), calciné (B), mélangé à froid (C) et mélangé à chaud (D).

**5. 1. Les conditions de préparation des échantillons des différents phosphates A, B, C et D**

Les conditions de préparation des échantillons des différents phosphates A, B, C et D sont indiquée dans le **tableau. 2** ci-dessous.

|  |  |
| --- | --- |
| Echantillon | Conditions de préparation |
| Brut (A) | Phosphate brut |
| Phosphate calciné (B) | Phosphate calciné à 800°C pendant 30 min |
| Mélange à froid (C) | [67% (B) + 33% Brut (A)] à température ambiante |
| Mélange à chaud (D) | [67% (B) + 33% Brut (A)] à 800°C puis refroidi à l’atmosphère |

**Tableau. 2:** Conditions de préparation des différents phosphates (A), (B), (C) et (D)

**5. 2. Comparaison entre les constituants chimiques du phosphate brut, calciné et des mélanges de phosphate à froid et à chaud**

L’analyse chimique est l’œil de contrôle d’un tel procédé de valorisation des phosphates et de ces dérivés. Pour mettre en valeur l’intérêt potentiel du mélange à chaud, nous avons effectués une étude comparative entre le phosphate brut, calciné et des phosphates mélangés à froid et à chaud. Les résultats des analyses chimiques quantitatives (en % massique) sont présentés dans le **tableau. 3**.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Compositions Chimiques des phosphates | Phosphate clair (%) | Phosphate calciné à 800°C (%) | Mélange à chaud |
| P2O5 | 31.10 | 33.90 | 33,70 |
| CO2 | 6.6 | 2.6 | 2,96 |
| CaO | 49.2 | 53.70 | 53,42 |
| SiO2 | 3.38 | 3,04 | 3,46 |
| H2O | 5.4 | 1.98 | 2,25 |
| Al2O | 0,42 | 0,31 | 0,34 |
| Si2O3 | 0,31 | 0,24 | 0,27 |
| K2O | 0,07 | 0,07 | 0,08 |
| MgO | 0,85 | 0,95 | 0,98 |
| MiO2 | 0,80 | 0,119 | 0,36 |
| SO3 | 1,52 | 1,30 | 1,36 |
| Cd | 16,21 ppm | 16,60 ppm | 17,0 ppm |

**Tableau. 3 :** Compositions chimiques des phosphates de Bouchane A, B et D obtenus par ICP

On constate que la composition chimique du phosphate calciné et celle du phosphate mélangé à chaud est très comparable dans les deux types d’analyses chimiques, à l’exception d’une légère variation admissible de quelques constituants. L’ajout d’une quantité de 33% à un phosphate à 800°C n’affecte donc pas, significativement, le produit fini. Toutefois, les propriétés physiques du phosphate mélangé à chaud peuvent être améliorées selon la cinétique de décarbonatation.

**5. 3. Comparaison de la distribution granulométrique (Refus %) des différents phosphates A, B, C et D.**

La taille des particules est l’un des paramètres entrant en jeu dans les opérations de décarbonatation. Le contrôle de la granulométrie est prometteur puisqu’il permet d’avoir une idée sur le comportement de la matrice minérale en fonction du temps et de la température. L’évolution granulométrique, pendant le traitement thermique, permet de générer des matériaux à propriétés adaptées à la valorisation de la matière et de prévoir leur contribution à la réactivité du produit enrichi. Le tableau. 4 illustre la distribution granulométrique (Refus en %)des différents phosphates A, B, C et D qui en résultent dans les conditions optimales.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Maille (μm) | 500< | 350 | 250 | 200 | 160 | 80 | 40 | < 40 |
| A | 0 | 37,66 | 24,75 | 15,85 | 9,98 | 9,88 | 1,88 | 0 |
| B | 0 | 31,27 | 26,21 | 20,20 | 11,30 | 8,56 | 1,43 | 0,03 |
| C | 0 | 33,66 | 28,34 | 19,38 | 10,58 | 6,52 | 1,47 | 0,05 |
| D | 0 | 33,15 | 27,41 | 20,32 | 12,16 | 5,71 | 1,18 | 0,07 |

**Tableau. 4 :** Distribution granulométrique **[**Refus (%)**]** du minerai de phosphate de Bouchane

La présente étude a montré que la majeure partie de la masse globale du phosphate calciné et celle provenant par mélange à chaud se concentre dans la tranche 160 – 350 μm (prés de 93%). Cette distribution granulométrique est optimale et permet d’accroître la performance de l’attaque du phosphate par acide (**Tab. 4**). Les fines qui provoquent une augmentation de la température de la bouillie lors de l’attaque, ont une quantité moindre dans le phosphate mélangé à chaud. Par conséquent, lors de la décarbonatation des fines, celles-ci peuvent s’agglutiner et se coller sur les gros grains. Cela provoque une augmentation de la surface spécifique et de la porosité avec une diminution de la densité; il apparaît clairement que la réactivité du phosphate traité par mélange à chaud augmente. En outre, le dernier mélange affecte la distribution des pores avec l’accroissement de la proportion de macro-pores et la diminution des micro-pores.

**5. 4. Cinétique du séchage des différents phosphates A, B, C et D**

À la fin du traitement thermique, la teneur en eau d’un produit atteint une valeur qui correspond à l'équilibre avec l'air ambiante et sa masse devient stationnaire. Cet équilibre thermodynamique est caractérisé par les isothermes de sorption dont les courbes expriment les états d’équilibre hygroscopique d’un produit donné. La détermination de ces isothermes constitue une étape indispensable pour une meilleure compréhension des phénomènes physicochimiques des surfaces. On fait, l’étude expérimentale et la modélisation des isothermes de sorption pour un phosphate naturel ~~a~~ ont été étudié par L. Bilali et al **[29]**. Évidemment, les réactions gaz-solide sont accompagnées par des changements structurels irréversibles dans le produit solide. Ces derniers qui s’initient après le départ de l’humidité, ne sont pas seulement une conséquence directe de la transformation chimique dans le solide, mais aussi des processus de calcination, de frittage, de fissuration, de gonflement …etc **[36]**.

En effet, les courbes de l’humidité relative aux différents phosphates étudiés A, B, C et D permet de fournir de précieuses informations sur l’équilibre hygroscopique, d'avoir une idée claire du domaine de stabilité du produit après le traitement et de connaître les diffèrent nature d'eau dans le phosphate. Par ailleurs, ces courbes sont indispensables lors des opérations de stockage et de séchage. La **figure. 4** donne les teneurs en humidité en fonction du temps.



**Figure.4:** Cinétique de séchage des différents phosphates A, B, C et D

Il est connu que les taux de diffusion et la capacité d’adsorption augmentent avec l’humidité initiale. De ce fait, le temps plus court par rapport à l'équilibre d’adsorption peut être attribuée aux propriétés physico-chimiques interfaciales. Il a été signalé que le temps requis pour atteindre l'équilibre hygroscopique dépend des processus d'adsorption dans lequel les interactions physiques sont prédominantes **[37]**.

Il nous apparu que les courbes du phosphates calciné (B) et celle provient par mélange à chaud (D) ont une valeur faible de l’humidité en comparaison avec les autres phosphates ((A) et (C)). On constate que l’équilibre hygroscopique peut être atteint en quelques seconds après le traitement thermique. En outre, la vitesse de refroidissement et de décarbonatation a un effet positif sur la performance des propriétés physiques. La diminution brutale de la température peut être attribuée aux changements structurels qui surviennent dans la structure et la distribution des pores des échantillons du phosphate lors du mélange à chaud.

**5. 5. Comparaison entre les diffractogrammes de RX des différents phosphates A, B et D**

Le comportement thermique qui résulte de la transformation structurale des différents phosphates A, B et D, peut être observé par diffractions des rayons X. **La figure. 5** rassemblentles diffractogrammes de RX des échantillons des phosphates brut (A), calciné (B) et de mélange à chaud (D).







**Figure. 5:** Diffractogrammes de RX des différents phosphates A, B et D

Les informations obtenues à partir les diffractogrammes des rayons X des phosphates A, B et D permettent de mettre en évidence les mêmes phases. Toutefois, les intensités des pics des différentes phases sont proches dans le phosphate calciné (B) et dans le phosphate mélangé à chaud (D). Cela nous permet de conclure qu’une partie des impuretés est grillée pendant le traitement des deux phosphates B et D.

En outre, les chevauchements dus aux interférences entre les pics des impuretés et les pics de l'apatite peuvent être aussi enlevés pendant le traitement thermique par mélange à chaud.

**5. 6. Comparaison entre les courbes ATD-ATG des différents phosphates A, B et D**

Dans un premier temps, nous avons comparé les résultats des analyses ATD-ATG dans le but de relier les pertes de masse, observées en ATD-ATG en fonction de la température, aux phénomènes mis en jeu pendant le traitement des différents phosphates. La **figure. 6** regroupe les courbes ATD-ATG des phosphates: brut (A), calciné (B) et celle du mélange à chaud (D).







**Figure.6:** Courbe ATD-ATG des différents phosphates A, B et D

Une grande similitude est observée entre les courbes d’ATD-ATG de phosphate calciné et celle du phosphate mélangé à chaud. L’’écart des pertes de masses entre les phosphates B et D est de l’ordre de 1% et les effets thermiques ont lieu dans les mêmes gammes de températures **(fig. 6B et 6D).**

Il est nécessaire de noter qu’il est difficile, dans le cas du phosphate, de rapprocher simplement les résultats des pertes de masse issus ATD-ATG avec la matière organique et les carbonates. Nous pouvons noter la complexité des phénomènes et, dans les différents phosphates, un très large domaine de température pour les évolutions observées. Cela peut être due à autres impuretés tel que le quartz qui se transforme de α en β **[38].**

Nous pouvons raisonnablement expliquer cette différence dans les courbes par les différents phénomènes invoqués à savoir: l’évolution des masses en l’ATD-ATG; l’évolution thermique du solide procède par perte de gaz comme le CO2, le CO et l’hydrogène lesquels peuvent conduire à des signaux forts mais induisent des pertes de masse relativement faibles en thermogravimétrie.

**6. ANALYSES ET DISCUSSIONS**

Les résultats obtenus par analyses chimiques montrent que les pourcentages massiques en P2O5 et en CaO sont supérieurs dans le mélange à chaud (D) à ceux du mélange à froid (C), alors qu’inversement, les pourcentages massiques en Corg et en CO2 diminuent dans le mélange à chaud suite aux réactions de décarbonatation et d’oxydation de la matière organique pendant le cycle de refroidissement, d’une part, et que d’autre part, la composition chimique du phosphate calciné et celle du phosphate mélangé à chaud est très similaire pour un ajout d’une quantité de 33% **(tab. 3)**. Cela est justifié par les différentes méthodes d’analyse utilisées. Ainsi, les informations données par les RX des phosphates A, B et D mettent en évidence des mêmes phases pour les deux types du phosphate (calciné et mélangé à chaud), à l’exception du fait que l’on note une valeur très faible des phénomènes exothermiques d’oxydation de la matière organique et l’atténuation du phénomène endothermique de décomposition des carbonates sur la courbe du mélange à chaud (D) **(figure. 5)**. En outre, les chevauchements dus aux interférences entre les pics des impuretés et les pics de l'apatite peuvent être aussi enlevés pendant le traitement thermique par mélange à chaud. Par ailleurs, Nous pouvons observer globalement des allures quasi similaires sur les courbes de l’ATD-ATG **(figure. 6)**, un écart de perte de masse entre les phosphates B et D est de l’ordre de 1 %.

Pour ce qui concerne la granulométrie, nous avons constaté que la distribution granulométrique du phosphate produit varie en fonction des vitesses de la calcination et du refroidissement. On a ainsi noté une diminution des pourcentages de refus ayant une tranche qui se concentre entre 160 et 350 μm pour les phosphates traités B et D avec prés de 93% **(tab. 4)**. Cette variation est due à la rupture des gros grains par élévation rapide de la température à l’intérieur des particules du phosphate ajouté au mélange à chaud; en raison des réactions de déshydratation, d’oxydation de la matière organique et de décomposition des carbonates qui conduisent à la formation de la vapeur d’eau et du CO2. Ces derniers créent localement des surpressions entraînant une fissuration des grains réagissant et leur dégagement très rapide. La matrice devenant déformable sous l’effet de la chaleur. Ainsi, les fines qui provoquent une augmentation de la température de la bouillie lors de l’attaque, ont une quantité moindre dans le phosphate mélangé à chaud qui peut s’expliquer par le collage des fines entre eux et sur les gros grains. Ceci nous permit d’éviter le problème d’élimination quotidienne des fines qui posent un problème croissant de l’environnement et de perte du phosphore. Il en résulte, une augmentation de la surface spécifique et de la porosité avec diminution de la densité et donc, l’augmentation de la réactivité et de la solubilité et limitation du taux de sédimentation de la pulpe du phosphate et de la bouillé lors de la production d’acide phosphorique. Par conséquent, l’effet de la granulométrie s’ajoute **[6; 39; 40]**.

Par ailleurs, on note que les phénomènes de décarbonatation thermique, suivi d’une recarbonatation à froid améliore le paramètre "a" du réseau cristallin ont des conséquences importantes pour la valorisation du minerai **[13]** et par conséquent, la vitesse de refroidissement et de décarbonatation a un impact positif sur la performance des propriétés physiques. La diminution brutale de la température peut être attribuée aux changements structurels qui surviennent dans la structure et la distribution des pores des échantillons du phosphate lors du mélange à chaud avec absence du phénomène d’agglomération et d’agrégation sur les parois du lit.

**7. CONCLUSION**

Dans ce travail nous avons étudié la dégradation thermique des constituants du phosphate mélangé à chaud par plusieurs méthodes d’analyse. Celles-ci nous indiquent la montée ou la descente de la température et le type du mélange du phosphate (homogénéité vérifiée ou pas) ont un effet sur les mécanismes de décarbonatation thermique. Nous avons, également, étudié l’efficacité de la minimisation énergétique par récupération de l’énergie perdue au cours du cycle de refroidissement du phosphate calciné et son utilisation pour traiter une autre quantité du phosphate brut provenant de la même source.

Par ailleurs, la comparaison des teneurs, en COrg, CO2, P2O5 et CaO respectives des mélanges du phosphate à froid et à chaud avec celles du phosphate calciné, permet d’avancer que l’ajout d’une quantité de 33 % de phosphate brut au début du cycle de refroidissement du phosphate calciné à 800°C fournit un concentré de phosphate de meilleure qualité. Ce protocole présente donc, des retombées très positives sur l’économie de l’énergie et l’augmentation de la productivité d’un concentré de phosphate de meilleure qualité, tout en préservant l’environnement avec une diminution d'environ d’un tiers (1/3) de la quantité émise du CO2 résultant du carburant correspond au traitement de 33% du phosphate ajouté. Nous avons; également, constaté l’impact du refroidissement sur la distribution granulométrique, et par conséquent; sur les propriétés physiques.

**8. REFERENCES**

[1] S. Cooper, C. J. Coronella, *CFD simulations of particle mixing in a binary fluidized bed*, Powder Technology, Vol 151 (1-3) 27 – 36, 2005.

[2] Bilali, L., BenChanaa, M., El Harfi, K. Mokhlisse, A. outzourhit, J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol 73, 1–15, 2005.

[3] J. Ramaroson, *Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés : étude des Propriétés Physico-chimiques*, thèse de l’INSA de Lyon, 2008.

[4] M. El Ouardi, *Étude de la calcination du phosphate clair de Youssoufia (Maroc),* Afrique SCIENCE: Revue Internationale des Sciences et Technologie 04(2) (2008) 199 – 211.

[5] A. K. Özer, M. Ş. Gülaboģlu, W. Weisweiler, flue gasulfurization with phosphate rock in a fluidized bed, Fuel, Vol 81, 41- 49, 2002.

[6] K. Souhila, *décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sidéments de dragage*, thèse de l’INSA de Lyon, 2005.

[7] M. El Ouardi, L. Saadi, M. Waqif, H. Chehouani, I. Mrani, M. Anoua, A. Noubhani, *caractérisation du phosphate de bouchane (Maroc) et étude de l’évolution des principaux constituants du contrôle de sa calcination,* Phys. Chem. News, Vol 54, 68-75, 2010.

[8] Z. I. Zafar, M.M. Anwar, D.W. Pritchard, optimization of thermal beneficiation of a low grade dolomitic phosphate rock, Int. J. Miner. Process., Vol 43, 123-131, 1995.

[9] Gharabaghi, M. Irannajad, M. Noaparast, *A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching,* Hydrometallurgy, Vol. 103, No. 1-4, 2010.Hydrometallurgy 103 (2010) 96 – 107

[10] L. Bilali, M. BenChanaa, A. Mokhlisse, J. Electromagnetic and Microwave Power, Vol 37 (3), 145-166, 2002.

[11] M. Khaddor, M. Ziyad, J, Joffre, A. Amblés, Chemical Geology, 186 (2002) 17-30.

[12] L. Bilali, M. Benchanaa et A. Mokhlisse, Ann. Chim. Sci. Mat. Vol 25, 663-678, 2000.

[13] P. Blazy et E.A. Jdid, *calcination of calcareous sedimentary Akashat phosphate (Irak) using a rotary kiln and a flash furnace*, C. R. Acad. Sci. Paris, série IIa 325, 761–764, 1997.

[14] J. M. Smirnov, S. F. Shinkorenko, in: Pierierabotka Oksilennykh Rud (Processing of Oxidized Ores), Nauka, Moscow, pp 155–161, 1985.

[15] B. Gaucherand, *Considérations générales sur la calcination des phosphates,* XIIth International Minerai Dressing Congress, Cagliari, Communication n 23, 1975.

[16] J. Ando, S. Motsuno, the constitution, reactivity and thermal changes of phosphate ores, But. Chem. Soc. Japan, Vol 39, p 1915, 1966.

[17] G. H. Mc Clellan, J.R. Lehr, J.P. Srnith et A.W. Frazier, *Characterization of apatite in commercial phosphate rocks,* Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides, Toulouse, vol. 2, 29 - 44, 1967.

[18] G. H. Mc Clellan, J. R. Lehr, *Crystal chemical investigation of natural apatites,* Am. MineraI. Vol 54, 211-222, 1969.

[19] Y. Champetier, P. Blazy et R. Joussemet, *Enrichissement des phosphates carbonatés: caractérisation gitologique et pétrographique; comportement au traitement thermique,* 2nd International Congress on Phosphorus Compounds Proceeding, Imphos, 283-312, 1980.

[20] P. Blazy, E. A. Jdid, *Décarbonisation des phosphates sédimenfaires par calcination dynamique,* C. R. Acad. Sci. Paris, 321. Série IIa, 287-294, 1995.

[21] A. Brossens, *Contribution à l’étude du comportement thermique des minerais de phosphates sédimentaires*, thèse de l’Université Nancy-I, 1974.

[22] P. Blazy, E.A. Jdid, *Phénomènes de clinkérisation et de collage lors de la calcination du phosphate à gangue calcaire d’Akashat (Irak).* C. R. Acad. Sci. Paris, Vol 324, série IIa, 79-86, 1997.

[23] T.R. Lawail, *Flash calcining applied to limestone*, Rock Products, Vol 8, 82 - 85, 1978.

[24] H. Rifzmann, *Chichibu Cernent Works*. Japon, Cernent Technol., 211-214, 1973.

[25] H. Rechmeier, *Der fûngstufige Wàrrnetauscherofen zum Brennen von Klinder ous Kalkstein und Olschiefer,* Zement - Kalk - Gips, Vol 23, 249-253, 1970.

[26] B. Vosteen, *Vorwèrmung und Volikommene Kaizirration von Zementrohmehl in einem Schwebegassystem.* Zement-Kalk-Gips, Vol 9, 443-450, 1974.

[27] G. H. McClellan, S. J. V. Kauwenbergh, *Mineralogical and chemical variation of francolites with geological time,* J. Geol. Soc., Vol148, 809 - 812, 1991.

[28] United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) & IFDC. *Fertilizer manual.* Dordrecht, the Netherlands, Kluwer Academic Publishers, p615, 1998.

[29] L. Bilali, M. Kouhila, M. Benchanaa, A. Mokhlisse, A. Belghit, *Experimental study and modelling of isotherms of sorption of humid natural phosphate*, Energy Conversion and Management, Vol 42, 467-481, 2001.

[30] K. Mohamed, Z. Mahfoud, H. Mohamed, J. Janie et A. Andre, Fuel, Vol 76,14 – 15, 1997.

[31] AFNOR, *Qualité des sols*. Recueil des Normes Française, p. 250, 1999.

[32] S. J. V. Kauwenbergh,. *Mineralogy and characterization of phosphate rock,* In K. Dahanayake, S.J. Van Kauwenbergh & D.T. Hellums, eds. Direct application of phosphate rock and appropriate technology fertilizers in Asia - what hinders acceptance and growth, 29-47, 1995.

[33] L. Sandrine, *Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques,* thèse de l’université de limoges, 2003.

[34] *B. Royer, Etude de l’influence de la composition de hydroxyapatite frittée sur ses propriétés mécaniques, Thèse de l‘INP de Grenoble, 1990.*

[35] I. Bisutti, I. Hilke, J. Schumacher, M. Raessler, *Anovel singleirun dual temperature combustion method for the determination of organic, in-organic and total carbon in soil samples,* Talanta, Vol 71, 521-5282007.

[36] J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn, *Gas–Solid Reactions*, Academic Press, New York/San Fransisco, pp. 52–58, 1976.

[37] S. Karaca, A. Gurses, M. Ejder, M. Açikylidiz, *Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite,* Journal of Hazardous Materials B128, 273 – 279, 2006.

[38] C. A. Jouenne; *Traité de céramiques et matériaux minéraux,* Ed. Septima, 1990.

[39] B. Gaucherand, La magnésie dans la valorisation des phosphates, SIM, Section Minéralurgie, Vol 26, p. 427, 1983.

[40] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem, H. Arkoub, Ann. Chim. Sci Mat., Vol 26 (6), 5-23, 2001.

[41] L. Bilali, M. Benchanaa et A. Mokhlisse, *Pyrolyse du phosphate noir de Youssoufia par chauffage conventionnel*, COVAPHOS I, Marrakech, pp 34-37, 2004.