**ETUDE DES MELANGES DES PHOSPHATES**

EL OUARDI EL MOKHTAR

Correspondance : dataelouardi@gmail0com

**Résumé**

Dans cet article, nous avons étudié les mélanges à froid et à chaud des phosphates sédimentaires de Bassin de Gantour (de granulométrie comprise entre 40μm et 500μm) dans le but d’optimiser les dépenses liées à l’énergie. Le mélange à froid se fait à la température ambiante. D’autre part le mélange à chaud se fait à partir de la température de calcination, les processus expérimentaux des mélanges sont effectués sous l’air atmosphérique par le phosphate de même source; en malaxant de la même manière afin de faire une comparaison entre eux. Il apparaît que le mélange à chaud par ajout de 33% de phosphate de même source, peut avoir d’importantes retombées sur l’économie de l’énergie tout en préservant l’environnement et satisfaire aux indices de qualité exigés par les utilisateurs.

**Mots clés :** Phosphate**,** Matière organique**,** Granulométrie**,** Calcination**,** Mélange**,** Refroidissement.

**Abstract**

In this article, we studied the cold and hot mixtures sedimentary phosphates of Basin of Gantour (for a granulometry between 40μm and 500μm) with an aim of optimizing the expenditure related to energy. The cold mixture is done at the ambient temperature. In addition the hot mixture is made at the calcination temperature; the experimental processes of the mixtures are carried out under the atmospheric air by of the same phosphate source; by mixing same manner in order to make a comparison between them. It appeared that the hot mixture using 33% of the same phosphate source can have an important outcome on the energy saving while preserving the environment.

**Key words:** Phosphate**,** Organic matter**,** Granulometry**,** Calcination**,** Mixture**,** Cooling.**1. Introduction**

Les gisements qui représentent la majeure partie de la production mondiale de phosphate naturel (PN) sont au Maroc et dans d'autres pays africains, aux Etats-Unis, au Proche Orient et en Chine. Le Maroc à trois quarts des réserves mondiales en phosphate, il est encore en position leader en production, il dispose des trois quarts de la réserve mondiale en phosphate et occupe la première place dans l’exportation, ceci pose des problèmes de l’énergie et des impacts environnementaux lors de a valorisation. Les principaux faciès impliqués sont: phosphates sableux granulaires, calcaires et dolomies, marnes, argiles et silicifications-diagenétique-intercalées. En terme de microfaciès, les phosphorites sont toujours composites, d’origine diversifiée (autochtone et/ ou allochtone) [1 - 3].

Le traitement thermique des minerais de phosphate a pour finalité d’obtenir des qualités de produits dits (thermo-phosphates), dont le profil chimique et minéralogique dépend du mode de traitement, notamment du niveau de température. Le comportement du minerai à haute température a impact direct sur la marche des procédés industriels, notamment en termes de formation d’agglomérats. Le procédé utilisé étant principalement le lit fluidisé dense, le comportement du minerai aux températures élevées conditionne le fonctionnement du procédé et sa stabilité, notamment vis-à-vis des problèmes d’agrégation et de la maîtrise de la combustion [4].

En fonction de sa teneur en P2O5, le minerai peut être classé en quatre catégories: phosphate très basse teneur (TBT), phosphate basse teneur (BT), phosphate moyen teneur (MT) et phosphate haute teneur (HT). Les phosphates HT et MT ont des teneurs en P2O5 supérieure à 30% et sont considérés comme des produits marchands, dans ce cas on utilise des méthodes conventionnelles telles que le séchage, ou quelque autres techniques de séparation physique [5]. Par contre, pour les phosphates BT et TBT, quelques autres techniques spéciales peuvent être aussi appliquées telles que la calcination.

Cependant, la connaissance au préalable de la nature des composants organiques contenus dans le minerai phosphaté est très importante; ce qui permet de déterminer exactement le type de traitement approprié. Les différents aspects du traitement thermique des phosphates en fonction de sa teneur en P2O5 ont été étudiés par de nombreux auteurs [6, 7]. Les gisements des phosphates subissent des opérations d’enrichissement de différents types suivant les spécificités granulométriques et chimiques. Parmi les techniques spéciales de séparation physique qui peuvent être appliquées sont le séchage et la calcination qui sont plus consommatrice d’énergie.

Les propriétés générales du bassin de Gantour ont été décrites dans les travaux [8 - 11]. Les échantillons du phosphate étudiés ont été prélevés dans le site de Bouchane, environ 40 km à l’est de la ville de Youssoufia. Où l’extraction se fait en ciel ouvert. Les caractérisations de cette fraction ont fourni de l'information sur l'origine et la maturité de la matière organique qui est attentivement en rapport avec les mécanismes du transfert de chaleur dans le phosphate (température, temps de séjour, taux de chauffage, nature de l'atmosphère, etc.).

L’élimination de la matière organique et des carbonates, par le procédées de calcination à base de lit fluidisé, nécessite un apport énergétique important [10, 12]. La calcination qui se fait généralement à une température élevée suivie d’un refroidissement jusqu’à la température ambiante correspond à une perte d’énergie assez considérable. On est donc, confronté à un problème d’optimisation du traitement thermique qui a pris ces dernières années une importance particulière en raison du coût élevé de l'énergie et des impératifs d'économie qui en découlent.

Dans la plupart du temps, on trouve des séries des phosphates de différentes propriétés dans le même site, ceci exige un procédé qui s’adapte à tous les catégories. Le mélange des solides divisés (poudres, milieux granulaires) est une opération clé pour de nombreux domaines industriels (pharmacie, agro-alimentaire, ciments, matières plastiques, phosphate ...). Réglant l'homogénéité de composition à l'échelle requise, qui est souvent celle du conditionnement, elle est en effet la première responsable de l'atteinte des spécifications et des propriétés d'usage des produits formulés.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à l’optimisation du coût énergétique par récupération de l’énergie perdue au cours du cycle du refroidissement en réduisant les émissions à l'atmosphère. Nous proposons d’utiliser cette énergie au traitement d’une autre quantité de phosphate afin de développer une technique performante liée au mélange. En outre, ces mesures sont prises dans le but d'améliorer la qualité du produit et d'abaisser les coûts de production.

**2. Caractérisation physicochimique de la matière première**

La répartition granulométrique a été réalisée par tamisage manuel, à voie sèche avec une série de tamis de toiles en Nylon de maille à trou ronds en progression géométrique. Cette étude a montré que la majeure partie de la masse globale se concentre dans la tranche de 125µm à 800µm. La distribution granulométrique des phosphates est indiquée dans le **tableau 1.**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Taille (μm) | 2000 | 1250 | 1000 | 800 | 500 | 315 | 250 | 200 | 160 | 125 | 80 | 40 | <40 |
| Refus (%) | 3.32 | 2.68 | 1.61 | 7.18 | 26.83 | 15.94 | 10.66 | 10.83 | 7.88 | 7.75 | 2.27 | 1.9 | 1.12 |

**Tableau 1.** Distribution granulométrique de l’échantillon du phosphate brut

***Table 1.*** *Granulometric distribution of the rough phosphate sample*

Au laboratoire, le phosphate d’un échantillon représentatif 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 500 μm et un tamisage de la partie fine inférieur à 40μm. Ainsi, on ne récupère que la poudre de granulométrie entre 40μm et 500μm riche en phosphore [13].

La composition chimique de l’échantillon brut a été déterminée par volumétrie. Nous nous sommesintéressés aux éléments suivants Corg, CO2, P2O5 et CaO (**Tableau 2**).

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Eléments** | P2O5 | CaO | H2O | Corg | CO2 | Autres |
| **% massique** | 30.39 | 48.20 | 5.6 | 1.4 | 6.60 | 7.81 |

**Tableau 2.** Composition chimique moyenne du minerai de phosphate du bassin des Gantour avant la calcination

***Table 2.*** *Average chemical composition of the Basin of Gantour phosphate before the calcination*

L’analyse minéralogique a été effectuée à l’aide d’un diffractomètre XPRT MPD Panalytical – Philips, à anticathode de cuivre (λKα = 1,5405A°). Le diffractogramme révèle la présence des phases suivantes: le fluoroapatite Ca10(PO4)6F2 (2θ : 32,173 ; 33,280 ; 49,786 ; 64,179 ; 40,227 ; 34,331 ; 25,879°), le quartz SiO2 (2 θ : 26,587 ; 67,861 ; 50,079 ; 20,885°). Les carbonates sous forme de dolomite CaMg(CO3)2 (2θ : 30,917 ; 50,674 ; 41,187°) et de la calcite CaCO3. (2θ : 45,790 ; 26,189 ; 48,376 ; 33,153 ; 38,101 ; 36,041 ; 27,081 ; 52,553°) **(fig. 2 A)**.

La teneur en P2O5 et en CaO peut être améliorée par traitement thermique qui permettra la réduction respective des teneurs en matières organiques (%Corg) et en carbonates (%CO2). Ces deux types d’impuretés sont responsables des difficultés survenues lors de la valorisation des phosphates naturels notamment pour la synthèse de l’acide phosphorique. Même la teneur en P2O5 du phosphate brut s’adapte aux procédés de fabrication d’acide phosphorique l’existence des matières organiques et / ou des carbonates provoquent des problèmes néfaste sur la qualité et l’environnement, et par conséquent ; un tel traitement approprié de mélange est souhaitable.

**3. Les essais expérimentaux des mélanges**

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

Pour étudier les mélanges du phosphate on procède comme suit:

Mélange à froid (MF): On calcine **vingt** (20) échantillons du phosphate de 200 grammes à la température de calcination (800°C) et le temps de séjour (30 minutes) [13]; Puis on les refroidit sous l’air atmosphérique. Pour ensuite les mélangés avec des quantités **(croissantes)** de phosphate de même propriétés physico-chimiques de l’état initiale.

Mélange à chaud (MC): On calcine **vingt** (20) échantillons du phosphate de 200 grammes à la température de calcination (800°C) et le temps de séjour (30 minutes); puis on les mélanges à ces conditions avec des quantités **(croissantes)** du phosphate de même source.

Avant l’analyse chimique des compositions Corg, CO2, P2O5 et CaO, on procède à l’extinction par injection d’air en fermant le lit par une tamis de diamètre 40μm pour éliminer la matière volatile adsorbée et la fraction granulométrique inférieur à 40μm pauvre en phosphore.

**4. Résultats expérimentaux et discussions**

Dans cette étude expérimentale, nous avons étudié les mélanges à froid et à chaud afin d’optimiser les conditions l’enrichissement des phosphates.

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





**Fig. 1**. Variation des Corg (a), CO2 (b), CaO (c) etP2O5 (d) en fonction de la masse du phosphate ajouté

***Fig. 1****. Variation of Corg (A), CO2 (B), CaO (C) and the P2O5 (D) according to the mass of the phosphate addition*

La figure 1 donne l’évolution des teneurs en Corg, CO2, P2O5 et CaO en fonction du phosphate ajouté au phosphate calciné; à froid et à chaud. L’écart de ces teneurs relatif à ces deux mélanges augmente et atteint un maximum qui reste invariant jusqu’à l’ajout d’une quantité de 33% toute en gardant des teneurs acceptables. Pour des ajouts supérieurs à 33%, cet écart diminue d’une façon remarquable et les teneurs en Corg, CO2, P2O5 et CaO obtenues, deviennent supérieures aux valeurs utiles [2].

Les résultats obtenus de phosphate de Bassin de Gantour, de propriétés indiquées ci-dessus qui contient de la matière organique et de fraction granulométrique comprise entre 40 μm et 500 μm a été enrichi par voie thermique et mécanique d'une manière discontinue ; illustre bien l’intérêt de prise en compte des couplages entre le processus de traitement et les propriétés physicochimiques. Nous avons décrit dans ce travail un protocole expérimental qui permit d'obtenir les conditions optimales des mélanges ainsi leur impact sur la qualité des phosphates.

Pendant le mélange à froid, la teneur en carbone organique diminue de 1.4% à 0.15% et augmente de 0.15% à 0.455% alors que la teneur en dioxyde de carbone diminue de 6.6% à 1.8% et augmente de 1.8% à 2.88%. Ceci associe à une augmentation de la teneur du phosphate titrant 30.39 % en P2O5 à une teneur voisine de 34.23 % et diminue de 34.23% à 33.285 %.

Pendant le mélange à chaud, le carbone organique décroît de 1.4% à 0.15% puis croit de 0.15% à 0.355% alors que le dioxyde de carbone décroît de 6.6% à 1.8% puis croit de 1.8% à 2.45%, Ceci associe à une augmentation de la teneur du phosphate titrant de 30.39% en P2O5 à une teneur voisine de 34.23 % et diminue légèrement à une valeur de 33.455%.

**4. 2. Caractéristiques du phosphate calciné et des mélanges des phosphates à froid et à chaud.**

Pour mettre en valeur la calcination du phosphate pendant le cycle de refroidissement du phosphate calciné à 800°C pendant 30min, nous avons comparé les caractéristiques du phosphate brut (A), calciné (B) et du phosphate obtenus par mélange à froid (C) et mélange à chaud (D) (Tableaux 3, 4 et 5).

**Tableau 3.**Conditions de préparation des différents phosphates

***Table 3.*** *Conditions of preparation of various phosphates*

|  |  |
| --- | --- |
| Echantillon | Condition 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 sous l’air atmosphérique |

 Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 4 et 5.

**Tableau 4**.Compositions chimiques moyennes du minerai du phosphate du Bassin des Gantour

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Eléments | P2O5 (%) | CaO (%) | H2O (%) | Corg (%) | CO2 (%) | Autres (%) |
| A | 30,39 | 48,20 | 5,60 | 1.4 | 6.6 | 7,81 |
| B | 34.23 | 54.77 | 2,10 | 0.15 | 1.8 | 6.95 |
| C | 33 | 52,88 | 3,5 | 0.46 | 3,00 | 7,16 |
| D | 33.45 | 53.45 | 3,10 | 0.30 | 2.4 | 7,30 |

***Table 4.*** *Average chemical compositions of the phosphate ore of the Basin of Gantour*

**Tableau 5.**Distribution granulométrique [Refus (%)] du minerai de phosphate du Bassin de**s** Gantour**.**

***Table 5.*** *Granulometric distribution [Refus (%)] of the Basin of Gantour phosphate*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 |

**4. 3. Synthèses et discussions**

 Du point de vue composition chimique, les teneurs de Pentoxyde de phosphore (P2O5) et de la chaux (CaO) sont supérieures dans le mélange à chaud (D) que dans le mélange à froid (C). Contrairement, les teneurs en Corg et en CO2 ont diminué dans le mélange à chaud grâce aux réactions de décarbonatation et d’oxydations de la matière organique pendant le cycle de refroidissement.

Sur le diffractogramme relatif aux échantillons (A), (B) et (D) où l’on a observé une diminution des intensités des raies caractéristiques des carbonates (Fig. 2). Notons que ces raies ont presque la même intensité dans les diffractogrammes des échantillons B et D.

Au niveau de la granulométrie, nous avons noté une diminution des pourcentages de refus de la maille 350μm au niveau des deux phosphates traités (B) et (D). Cette variation est due à la rupture des gros grains au cours du traitement thermique par élévation rapide de la température à l’intérieur des particules dans le mélange à chaud. La matrice devenant déformable sous l’effet de la chaleur et les particules va se modifier pour libérer les volatils due aux phénomènes d’oxydation de la matière organique et aux réactions de décomposition des carbonates; sous différence de pression.

Des travaux [8, 14, 15] ont montré que la variation de la distribution granulométrique améliore les propriétés physiques surtout la surface spécifique et la porosité. La solubilité d'un PN qui augmente avec la diminution de la taille de ses particules des phosphates; peut être limitée par les matières organiques et les carbonates qui consomme le réactif pendant la fabrication d’acide phosphorique [16, 17].

La diminution de la matière organique et des carbonates avec l’augmentation de la température provoque une augmentation de la réactivité d’un phosphate moins riche. En outre, les effets des propriétés physiques, produits chimiques et changements minéralogiques dans le phosphate calciné et le mélange à chaud sur sa réactivité chimique ont été emportés. Par ailleurs, une augmentation de la densification à haute température malgré les matières organiques et les carbonates mènent les phosphates moins réactifs. Par conséquent; le mélange à chaud est plus souhaitable.

**\***

**\***

**\***

**\***

**\***

**\***

**\***

**\***

**\***

**+**

**\***

**+**

**+**

**+**

**▲**

**▲**

**●**

**●**

**▲**

**▲**

**●**

**▲**

**▲**

**●**

**●**

**▲**

**▲**

**●**

**D**

**B**

**A**

**Fig. 2.** Diffractogramme de RX d’un échantillon du phosphate brut (A), d’un phosphate calciné (B) et d’un mélange à chaud de phosphate (D)

***Fig. 2.*** *X-ray Diffractogram of a rough phosphate sample (A), of a phosphate calcined (B) and a hot mixture of phosphate (C)*

**5. Conclusion**

Dans ce travail, nous avons étudié la performance du mélange à chaud sur la qualité du produit. 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 à 800°C fournit un concentré de phosphate de qualité demandé. Ce procédé a donc des retombés sûrs sur l’économie de l’énergie.

En conclusion, il apparaît que les phénomènes de traitement par calcination suivi d’un refroidissement par le phosphate (mélange à chaud), peuvent avoir d’importantes retombées sur l’économie de l’énergie tout en préservant l’environnement et satisfaire aux indices de qualité exigés par les utilisateurs.

**6. Références**

[1] Y. Champetier, P. Blazy et R. Joussemet, in: Imphos (Ed.), 2nd International Congress on Phosphorus Compounds Proceedings (1980) 283–312.

[2] S. O’Connell et M. A. Chandler, Geol .Soc .Amer. Bull. 108 (1996) 270-284.

[3] Mohamed, K., Mahfoud, Z., Mohamed, H., Janie, J., and Andre, A., Fuel 1997 Volume 76 Number 14/15.

[4] F. Elholoui, Caractérasation physicochimique des phosphates clairs de Youssoufia (Maroc) et du coke de petrole, COVAPHOS I (ed) Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds (2006) pp 49-59.

[5] P.C.Good, 1976. Beneficiation of unweathered Indian calcareous phosphate rock by calcination and hydration. US Bureau of Mines, Report No. 8154, Washington.

[6] S. [Cooper](http://www.cheric.org/research/tech/periodicals/result.php?jourid=&item1=authors&key1=Cooper%20S&sortby=pubyear) et C.J. [Coronella](http://www.cheric.org/research/tech/periodicals/result.php?jourid=&item1=authors&key1=Coronella%20CJ&sortby=pubyear), Powder Technology Vol.151 (2005) No.1-3 27 – 36.

[7] A. Z. M. Abouzeid, I. S. El Jallad et M. K. Orphy, Min. Sci. Eng. 12 (1980) 73– 83.

[8] L. Bilali, M. Benchanaa et A. Mokhlisse, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 N° 8 (2000) 663-678.

[9] A.Ouad, L.Bilali, M.Benchanaa, A.Mokhlisse, journal of thermal Analysis and Calorimetry, 67 (2001)733.

[10] A. Arafan, M. Benchanaa, A. Chik et Jamal Maghnouj, Etude du traitement thermique des minerais de phosphate: influence des caractéristiques chimiques et minéralogiques, COVAPHOS II (ed) Proceedings of the second international conférence on the valorization of phosphates and phosphorus compounds, Marrakech, Morocco (2006) pp 10-13.

[11] M. El Ouardi, Thermic treatment of phosphated drying – calcinations, Third international conference, Marrakech, Morocco, December 2005, p 231.

[12] A. K. Ozer, Fuel 81 (2002) 41-49.

[13] L. Bilali, M. Benchanaa et A. Mokhlisse, Pyrolyse du phosphate noir de Youssoufia par chauffage conventionnel, COVAPHOS I (ed) Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds (2004) pp 34-37.

[14] K. Souhila, Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thèse (2005).

[15] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem et H. Arkoub, Ann. Chim. Sc. Mat. 26 (6) (2001) 5-23.

[16] S.H. Chien, Solubility assessment for fertilizer contamining phosphate rock, Fert. Res.,(1993) 35: 93-99.

[17] S.H. Chien, Chemical, mineralogical, and solubility characteristics of phosphate rocks and direct application.In K. Dahanayke, S.J. Van Kauwenbergh & D.T. Hellums, eds. Direct application of phosphate rock and appropriate technology fertilizers in Asia:what hinders acceptance and growth,(1995) pp. 49-58. Kandy, Sri Lanka, Institute of Fondamental Studies, and Muscle Shoals, USA, IFDC. 441pp.