**Optimisation du comportement physico-chimique du phosphate de bouchane (Gantour - Maroc) pendant la calcination**

**M. El Ouardi**

Corresponding author. dataelouardi@gmail.com

**Résume-** *Cet article porte sur la caractérisation et l’optimisation du comportement physico-chimiques du phosphate clair de Bouchane (Bassin des Gantour, Maroc) pendant la calcination. Nous avons étudié, expérimentalement, le grillage de la matière organique et des carbonates, comme impuretés indésirables, en suivant l’évolution des constituants principaux (Corg, CO2, P2O5, CaO) de contrôle de la calcination tout en déterminant les paramètres de marche. Les résultats obtenus montrent que les mécanismes relatifs au traitement thermique des phosphates sont couplés et sont fortement influencés par la nature de la matrice et les paramètres du traitement.*

**Abstract-** *This article focuses on the characterization and optimization of physical and chemical behavior of the bright phosphate of Bouchane (Gantour Basin, Morocco) during the calcination. We have studied, experimentally, the roasting of the organic matter and carbonates, as undesirable impurities, following the evolution of the main constituents (Corg, CO2, P2O5, CaO) in controlling the calcination, while determining the running parameters. The results show that the mechanisms for heat treatment of phosphates are coupled and are strongly influenced by the nature of the matrix and the treatment parameters.*

**Mots Clés:** Phosphate, Matière organique, Impuretés, Optimisation, Comportement physico-chimiques, Calcination, Couplage.

**1. INTRODUCTION**

Le traitement thermique des phosphates représente industriellement un coût énergétique considérable. Il a pour finalité d’obtenir des qualités de produits dites thermo-phosphates dont le profil chimique et minéralogique dépend du mode de traitement. Le comportement du minerai et de ces impuretés à haute température a un impact direct sur la marche de procédé thermique car il conditionne son fonctionnement et sa stabilité. La description fine de ces mécanismes et de leurs interactions requiert la détermination pour ces matériaux d’un ensemble de données thermodynamiques, cinétiques, hydrodynamiques, thermoconvectives, thermodiffusives,…. Parmi les techniques spéciales de séparation physique qui peuvent être appliquées est la calcination qui provoque une décomposition thermique, dans laquelle est destinée à éliminer la matière organique et les carbonates, presque totalement, sous forme de CO2 gazeuse et libération d’autres impuretés inutiles. Cette opération agit également sur les propriétés d’usage du minerai (composition, granulométrie, densité, porosité, surface spécifique, dureté, capacité calorifique, conductivité thermique….) **[1 - 4]**. Toutefois, les composés minéraux ne se dégradent pas. Les propriétés globales des phosphates sont encore mal comprises en fonction du temps, de la température et de l’espace. Ils peuvent interagir sous l’effet des différentes sollicitations (thermique, hydrique, chimique et mécaniques) **[5]**. Le temps, la température et les propriétés physico-chimiques des phosphates sont les principaux paramètres de la calcination **[4; 6]**, ils dépendent directement de la quantité des impuretés. Les processus physico-chimiques qui interviennent, lors de la calcination, sont souvent des processus hétérogènes très complexes, le caractère hétérogène des phosphates implique que plusieurs processus et étapes réactionnelles se déroulent au niveau des interfaces qui délimitent et/ou séparent les diverses phases du milieu réactionnel. Le rôle et l'influence des étapes et des processus interfaciaux sont des éléments fondamentaux de la cinétique hétérogène. Cette influence se traduit également par le rôle très important de la forme et de la taille des grains qui déterminent l'étendue des zones interfaciales et leur éventuelle variation. En effet, la matrice granulaire peut être le siège des transformations diverses: évolution dimensionnelle des grains, transformation de la structure cristalline, transformation chimique et croissance d’une nouvelle phase solide (réduction, oxydation, décomposition…). La plupart de ces transformations chimiques et physiques aient une cinétique rapide à haute température et particulièrement pour des granulométries inférieures, cette cinétique modifierait de façon significative la matière organique, les carbonates et les métaux lourds qui se trouvent en combinaison entre eux **[2, 7]**. Ainsi, les propriétés des phosphates préparés sous ces procédés de chauffage flash, sont différentes de celles de matériaux traités dans des conditions de calcination ou l’équilibre chimique et physique a pu être atteint **[8],** le temps très court de résidence dans le four mène à des transformations qui peuvent partiellement ne pas être terminées **[9]**. La rapide élévation de température à l’intérieur des particules, génère une vapeur d’eau et des gaz volatils qui peut s’échapper par diffusion. De ce fait, la cinétique de la décomposition thermique a eu lieu plus vite et les particules vont, se modifier pour libérer ces volatils sous pression.

**2. CARACTERISATIONS DU PHOSPHATE DU MAROC**

Le Maroc est en position leader en exploitation et en production des phosphates et de ces dérivés,il dispose d’importantes ressources en phosphate, estimées à plus de 85 milliards de m3 (trois quarts de la réserve mondiale). Les séries phosphatées marocaines recèlent des quantités relativement importantes de minéraux associés **[10]**. Les principaux faciès impliqués dans cette étude sont des phosphates sableux granulaires, des calcaires, des dolomies, des marnes, des argiles et des silicifications diagénétiques intercalées. En terme de microfaciès, les phosphorites sont toujours des composites d’origine diversifiée (autochtone et/ou allochtone). Ces propriétés générales ont été décrites antérieurement **[11; 12; 13]**. Les gisements de phosphates du Maroc se localisent dans un certain nombre de bassins situés dans quatre domaines géographiques différents **[14]***.* La carte ci-dessous figure les bassins des phosphates du Maroc ***(figure. 1)***.



***Figure. 1:*** *carte des bassins des phosphates du Maroc*

**2. 1. Données géologiques sur la série phosphatée de Bouchane**

Le phosphate étudié durant la thèse provient de la région de Bouchane. Ce gisement de Bouchane, située à 40 Km au Est de la ville de Youssoufia (bassin des Gantour) ***(Figure. 1)***, dispose de réserves importantes en phosphates. Il fait l’objet d’une attention particulière en raison des propriétés granulo-chimiques importantes: un minimum de la matière organique et des carbonates et une diminution de l’abondance des grains de phosphates des parties granulométriques inférieures et supérieures. De plus, le coût d’exploitation est faible par le fait qu’elle s’effectue en ciel ouvert. Ce minerai subit à un enrichissement par lavage, pour éliminer les argiles, puis transférée par la suite au procédé de traitement thermique du séchage ou de la calcination.

**2. 2. Caractérisations du phosphate de Bouchane**

Dans un monde où la rentabilité devient un facteur de plus en plus décisif dans la réalisation de tout investissement, tester un phosphate avant tous valorisation est devenu un point important de l’étude de faisabilité d’un projet. Il est donc nécessaire d’apporter, dans une première étape, une contribution à l’étude de la caractérisation et de la détermination des propriétés physico-chimiques du phosphate.

La caractérisation du phosphate, comme matériau granulaire, peut être scindée en trois parties:

* Les propriétés chimiques: constituants chimiques quantitatives et qualitatives.
* Les propriétés physiques individuelles: taille des particules, distribution granulométrique, forme des particules, masse volumique d'un grain ou masse volumique réelle, porosité, rugosité, friabilité, hygroscopie, surface spécifique;
* Les propriétés physico-mécaniques et hydrauliques d'ensemble: masse volumique, tassement, cisaillement, cohésion, angle d'éboulement, consolidation, dispersibilité, porosité, perméabilité, friction et forces d'attractions;

Parmi les méthodes classiques de caractérisation de matériaux, nous avons retenu:

* + - L’analyse chimique élémentaire devrait fournir des données sur les éléments principaux de contrôle dans les procédés de traitement thermique et les impuretés (matière organique, carbonates, métaux lourds...);
		- L’analyse minéralogique afin de distinguer les phases cristallines (DRX et ATD-ATG);
		- L’analyse des paramètres physiques pour appréhender la distribution granulométrique, la surface spécifique et la densité (masse volumique);
		- Mesure du pH et de l’humidité.

L’étude expérimentale a été réalisée sur le phosphate brut de Bouchane, la première étape du travail réalisé est une caractérisation physico-chimique la plus large possible du minerai. Ces analyses devraient permettre d'une part, de mieux connaître le minerai et d'autre part, d’avoir les informations nécessaires pour la suite de notre étude afin de proposer des méthodes de traitements appropriées pour l'enrichissement du minerai du phosphate. En outre, ces données nous permettent une meilleure interprétation et compréhension des phénomènes associés au traitement thermique qui représente notre contribution dans cet article. Notant que, des sources bien connues de phosphates naturels peuvent être adoptées comme normes de référence pour la comparaison **[15]**.

**2. 2. 1. Préparation des échantillons de phosphate brut 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 125µm à 800µm. Au laboratoire, les échantillons ont subit un traitement mécanique et mis en contact avec l’air libre dans des sacs en plastique. Ces échantillons ont été utiles pendant nos modes opératoires. Une des difficultés de l’étude de ces sédiments est leur hétérogénéité, l’échantillonnage constitue donc une étape primordiale. Pour avoir une bonne représentativité statistique, un pré-traitement d’homogénéisation suivant la norme NF X31-101 est réalisée.

Ces échantillons ont été soumis à un certains nombre d’essais par des méthodes d'analyses qualitatives et quantitatives.

**2. 2. 2. Analyses chimiques**

Le phosphate de la région de Bouchane (Bassin des 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 **[6]**.

**2. 2. 2. 1. Analyses chimiques par titrage:** Les PN peuvent servir de matières premières pour le traitement industriel dans la fabrication des dérivées phosphatés et pour l'application directe en agriculture. Les critères de qualité pour ces deux usages peuvent être différents du fait que les utilisateurs des dérivées du phosphate exigent des normes de qualité plus strictes pour les matières premières qu'elle emploie dans des processus de fabrication spécifiques. Ainsi, non seulement le grade (teneur en P2O5) du PN est important mais certaines autres valeurs seuil d’impuretés devraient également être prises en compte. Par conséquent, des analyses chimiques sont assez primordiales.

**a. modes opératoires:** Suite à la complexité du phosphate nous nous intéressons que par les constituants principaux de contrôle (Corg, CO2, P2O5 et CaO).

* détermination des teneurs en composés organiques: Cette mesure permet, de connaître le taux de carbonate (CO32-) et en carbone organique des sédiments. Cette méthode consiste à l’acidification de l’échantillon afin de libérer la totalité des carbonates pour en fin de compte n’avoir que du carbone organique.

L’oxydation du carbone organique par une solution titrée de bichromate de potassium, à chaud en milieu acide sulfurique. Titrage du bichromate en excès: addition du sel ferreux.

Le dosage en retour de l'excès de sel ferreux par le bichromate titré en présence de la diphénylamine sulfonate de baryum, indicateur d'oxydoréduction.

* détermination de la chaux par volumétrie: Il s’agit de la complexation du calcium par une solution d'E.G.T.A (C14H24N2O10) en excès. Titrage de l’excès de cette solution par une solution de calcium de titre connu (indicateur HHSNN). Le dosage est fait en milieu alcalin (soude environ 0.3 N) en présence de magnésium (qui rend plus visible le virage de l'indicateur) de tri éthanol amine (qui complexe le fer) et de tartrate de sodium (qui complexe l'aluminium).
* détermination de l'anhydride phosphorique par gravimétrie: Précipitation de l'anhydride phosphorique sous forme de phosphomolybdate de quinoléine en présence d'acétone; séchage du précipité et pesée.

**b. Résultats:** Les compositions chimiques de l’échantillon brut sont indiquées dans le tableau ci-dessus ***(Tableau. 1)***.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Eléments | P2O5 | CaO | H2O | Corg | CO2 | Autres |
| % massique | 30,39 | 48,20 | 5,6 | 1,4 | 6,60 | 7,81 |

***Tableau. 1.*** *Composition chimique moyenne du minerai de phosphates du bassin Ganntour avant la calcination*

Plusieurs auteurs ont relié la teneur en polluants métalliques à la concentration en carbone organique, ils préconisent l’affinité entre les métaux lourds et le carbone organique **[16]**.

**2. 2. 2. 2. Analyse chimique par spectroscopie d’émission atomique:** La norme NF X 31-151 est utilisée pour décrire la mise en solution des éléments métalliques par deux méthodes: soit par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (appelée aussi méthode de l’eau régale) ou bien par attaque à l’acide fluorhydrique. Ces méthodes conduisent à l’obtention d’une solution où les éléments métalliques sont dissous et faciles à doser par ICP-AES. La première méthode, celle à l’eau régale, ne permet pas la mise en solution des métaux liés à la structure silicate. Nous avons utilisé alors la méthode à l’acide fluorhydrique qui permet de dissoudre les composés silicatés. Elle consiste à peser 0,25 g d’échantillon dans une capsule en quartz et à les calciner pendant 3h à une température de 450°C (afin de détruire la matière organique). Le résidu est ensuite transféré dans une capsule en PTFE et on ajoute 5 ml d’acide fluorhydrique à 48% et 1,5 ml d’acide perchlorique à 70%. L’ensemble est chauffé jusqu’à évaporation à sec sur une plaque chauffante. Une fois que les acides commencent à disparaître, on ajoute 3,75 ml d’acide chlorhydrique à 38% et 1,25 ml d’acide nitrique à 65%, toujours en chauffant sur la plaque.

Une fois dissoute, la solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 ml en complétant par l’eau distillé et analysée à l’ICP-AES pour doser les concentrations des éléments métalliques.

Les concentrations de quelques éléments contrôlables le long des processus de valorisation des phosphates et de ces dérivés sont indiquées dansle***tableau. 2.*** Les analysesmontrent qu’il s’apparente à un phosphate carbonaté assez pauvre en magnésium, en silice et en oxydes des métaux alors que la pyrite est absente et que le soufre ne doit pas être rattaché au gypse mais se trouve vraisemblablement.

|  |  |
| --- | --- |
| Compositions Chimiques des phosphates | Phosphate clair (%) |
| P2O5 | 31,10 |
| CO2 | 6,6 |
| CaO | 49,2 |
| SiO2 | 3,38 |
| H2O | 5,4 |
| Al2O | 0,42 |
| Si2O3 | 0,31 |
| K2O | 0,07 |
| MgO | 0,85 |
| MiO2 | 0,80 |
| SO3 | 1,52 |
| Cd | 16,21 ppm |

***Tableau. 2.*** *La représentation de la composition chimique du minerai du phosphate brut de Bouchane*

Ces résultats montrent que, le phosphate brut de Bouchane est moins pollué en métaux lourds, c’est pourquoi nous ne intéressons pas au comportement thermique des métaux lourds.

**2. 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 utilisées sont la compacité, la porosité, la finesse du broyage, la surface active et la masse volumique vraie.

En générale la réactivité du phosphate donc, sa disponibilité, s'accroît lorsque sa densité décroît et que sa surface active ou spécifique s'accroît avec croissance de la finesse des particules **[17].** Cela voudrait pratiquement dire que plus un phosphate de roche est broyé finement plus le phosphore est disponible. Ces fines ont un impact sur l’attaque du phosphate par une augmentation de la température. En outre, la porosité est liée dans toutes les lois de conservations avec les autres propriétés thermiques, hydriques, chimiques et mécaniques est fonction de la taille de grains. D’où l’utilité d’étudier de la distribution granulométrique.

**2. 2. 3. 1 classement dimensionnel**: la granulométrie est une caractérisation fondamentale d’un milieu granulaire. Elle est en rapport direct avec toutes les opérations unitaires de broyage, de séparation, de mélange et de transferts. Elle est aussi en relation avec les phénomènes d’échange et de réactivité, qu’ils soient physiques (migration d’eau, séchage, solubilisation), chimiques (oxydation) ou enzymatiques (digestion des aliments). La composition chimique et la dimension des particules déterminent la réactivité de phosphate naturel. En outre, les concentrations des éléments de l’apatite varient avec la distribution granulométrique **[17]**.

La répartition granulométrique, de notre phosphate étudiée, a été réalisée par tamisage manuel à voie sèche avec une série de tamis de toile en Nylon (maille à trous 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; avec prés de 87,07%. Cette distribution granulométrique figure dans la ***figure.* 2**.



***Figure. 2.*** *Granulométrie par tamisage avant la classification du phosphate du Bouchane*

La texture des PN peut être très importante. Les cohérents doivent être broyés afin de libérer la particule de phosphate. Habituellement les phosphates naturels doivent être broyés jusqu'à environ la moitié du diamètre de la particule minérale afin de permettre la libération à l'enrichissement. D’ailleurs, la cinétique de grillage de la matiére organique et des carbonates augmente avec les grains inferieurs [18].

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 **[17]**. Les résultats de la classification sont présentés dans la ***figure. 3***.



***Figure. 3.*** *Granulométrie par tamisage après la classification du phosphate du Bouchane*

Cette classification, correspondant à une distribution granulométrique utile dans les procédés de transformation des phosphates en ces dérivés, résulte une meilleure réactivité.

**2. 2. 3. 2 Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (XRD)**

La technique de diffraction des rayons X a pour but la détermination des phases, de l'état de cristallisation des matériaux et leur état d'amorphisation **[19]**.

L’analyse minéralogique a été effectuée à l’aide d’un diffractomètre XPRT MPD Panalytical – Philips, à anticathode de cuivre (λKα = 1,5405Å). La **f*igure. 4*** illustre un diffractogramme de RX d’un échantillon du phosphate brut.



***Figure. 4.*** *Diffractogramme de RX d’un échantillon du phosphate brut (\*: Fluoroapatite, +: Quartz,* ***▪****: Calcite, °: Dolomite)*

Le diffractogramme révèle la présence des phases suivantes: la fluorapatite Ca10(PO4)6F2 (2θ : 32,2; 49,8; 25,8 ; 34,33 ; 53 ; 51,8 ; 48,4; 49,6 ; 28,2 ; 52,2), le quartz SiO2 (2θ: 26,587 ; 50,1 ; 20,885) et les carbonates qui sont sous forme de la dolomite CaMg(CO3)2 (2θ : 30,9) et et de la calcite CaCO3. (2θ : 45,790 ; 26,189 ; 48,376 ; 33,153 ; 38,101 ; 36,041 ; 27,081 ; 52,553) ***(Figure. 4)****.* Notant que les phases de la dolomite, la calcite et du quartz enregistré sont dus à la nature exogangue de ces constituants. Alors que les interférences de ces phases avec la fluorapatite seraient dues à leur nature endogangue. Ces chevauchements avec les pics d'apatite peuvent être enlevés pendant le traitement thermique.

Toutefois la technique des rayons X n’est pas assez performante puisqu’elle présente, seulement, la phase majoritaire du matériau étudié.

**2. 2. 3. 3. Analyses thermiques**

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc.… **[20]**. L’analyse thermique permet d’observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en oeuvre, on peut citer l’analyse thermique différentielle (ATD), l’analyse thermogravimétrique (ATG) et l’analyse dilatométrique.

Dans cette étude, nous avons utilisé l’Analyse Thermique Différentielle (ATD) couplée à l’Analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique permet de suivre la décomposition de la matière organique pendant le traitement thermique, elle est basée sur l’étude de l’énergie dégagée ou absorbée par le matériau étudié quand il subit des transformations physiques ou chimiques. De nombreuses études ont préconisé que la perte de masse enregistrée lors de l’analyse thermique du sédiment était égale à environ 8% à 10% de la masse initiale pour une calcination jusqu’à 800°C. La décomposition de la matière organique du sédiment étant normalement achevée à ce niveau thermique **[6; 7]**. Du fait de leur hétérogénéité et de leur teneur en matières organiques et en carbonates, souvent variable d’un dépôt à l’autre, le comportement thermique des phosphates varie également et dépend des propriétés physico-chimiques. La quantité de matière organique et des carbonates peut être obtenue par la différence entre la perte de masse déterminée par l’analyse thermogravimétrique et la masse initiale du sédiment. En outre, on note que les carbonates se dégradent différemment pendant le traitement thermique **[21]**. Les températures de dégradation de quelques carbonates sont présentées dans le ***tableau. 3***.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Les carbonates | Température de décomposition (°C) | Les impacts |
| Calcite (CaCO3) | 695 | 90% se décomposent en 4h |
| Aragonite ((CaCO3) | 645 |  |
| Dolomite (CaMg(CO2)2) | 450 | Seulement 20% se dégradent en 16h |
| Magnésite (MgCO3) | 425 | 80% se décomposent en 4h |
| Sidérite (FeCO3) | 425 | 93% se dégradent en Seulement 15min |

***Tableau. 3.*** *Les températures de décomposition des carbonates* ***[21]***

Les mesures thermiques (ATD-ATG) ont été réalisées à l’aide d’un appareil d’analyse thermique de type Labsys TM qui permet d’effectuer des analyses thermiques en mesurant les variations de la masse et de la température entre le matériau et un échantillon de référence (l’alumine). Ainsi, on peut déterminer la nature endothermique et/ou exothermique des différentes transformations qui ont lieu au sein du matériau lors du traitement thermique. Elles ont été effectuées sous air avec une vitesse de chauffe de 10°C/minute, de la température ambiante jusqu’à 1000°C sur la tranche classifie.

Le comportement thermique a été étudié afin de prévoir la température et les conditions de calcination nécessaire à l'obtention d’un rendement maximum. L'étude permet de suivre la déshydratation et la perte au feu du matériau. Elle a mis en évidence trois pertes de masses successives en relation avec trois domaines de températures attribuées respectivement, à l'eau d'adsorption, à l'eau de constitution, aux matières organiques et à la décomposition des carbonates **[13]** et ce, pour un échantillon de propriétés granulo-chimiques indiqué ci-dessus. La courbe ATD-ATG de phosphate étudié est représentée dans la ***figure. 5***.



***Figure. 5.*** *Courbe ATD-ATG d’un échantillon brut*

* La déshydratation: pic endothermique de faible amplitude attribué au départ de l'eau d'adsorption (humidité), observée de la température ambiante jusqu'à 100°C (sommet situé vers 80°C). Cette étape ne constitue pas une transformation majeure (1 à 2%) et ne modifie pas la structure cristalline de l’apatite. Cette première perte de masse, correspond au départ de l'eau physisorbée. La quantité d'eau désorbée, dépend de la valeur de l'aire spécifique du phosphate brut, de la pression partielle de vapeur d’eau et de ses conditions de manipulation.

La deuxième perte de masse correspond à un faible phénomène exothermique (2 à 3%) qui débute autour de 200°C et qui s’étale jusqu’à 550°C, résulte certainement et simultanément de la superposition d’une réaction endothermique due au départ de l’eau structurale et à une réaction exothermique, dont l’origine est la combustion des matières organiques volatiles. La température de décomposition dépend de constituants de départ et des conditions expérimentales et de la pression partielle des volatils. On a noté un faible crochet à environ de 570°C, ceci met en évidence la présence du quartz qui se transforme du quartz α en quartz β **[20]**.

* La troisième perte de masse se déclenche à partir de 550°C. Elle est due à une continuité du domaine de faible exothermicité visible et qui a certainement pour origine la combustion de la matière organique résiduelle, avec un domaine de forte endothermicité traduisant la décomposition des carbonates [calcite (CaCO3) et la dolomite (CaMg(CO3)2)] avec libération de CO2. Il est difficile de déterminer exactement la température initiale d'apparition de ce pic du fait de l'évolution de la ligne de base de la courbe ATD. Cette dérive dépend des pourcentages massiques de la matière organique et des carbonates et elle est liée aux fluctuations de capacité calorifique et des coefficients de transferts thermiques. Toutefois, on constate une forte diminution de la vitesse de perte de masse entre 700°C et 900°C qui est due à l’augmentation de la cinétique de décomposition thermique de la calcite. Au delà on constate une exothermicité uniforme qui est dû à des phénomènes de cristallisation et du frittage **[20]**.

Notons que la perte globale à 1000°C est de l’ordre de 9,2%.

La courbe ATG obtenue pour le phosphate étudié à la même allure que celle publiée récemment dans la littérature **[7; 17]**. Hu et ses collègues ont constaté aussi une perte de masse importante attribuée à la dégradation des matières organiques jusqu’à 700°C, suivie d’une stabilisation de la perte de masse. Il est cependant difficile de différencier la décomposition de la matière organique de celle des carbonates. On remarque que les pertes de masses sont en accord avec l’évolution de matières organiques et des carbonates mesurés. Et par conséquent, l’évolution du taux de carbone total. Ces résultats nous permettent d’affirmer que la décomposition quasi-totale des matières organiques dans les sédiments phosphatés est effective à partir de 700°C, où on observe une forte diminution du taux de carbone total. Ensuite, à partir delà le taux du carbone n’évolue plus. Ces résultats sont en accord avec des études sur la décomposition thermique dans le sol et dans les sédiments **[21; 22].**

**2. 2. 3. 4. Mesure de la surface spécifique du phosphate étudié**

La surface spécifique, qui correspond à la surface développée par unité de masse de solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface qui existent à l’échelle moléculaire, elle prend donc globalement en compte les caractéristiques physico-chimiques du matériau et son état fractionné (granulométrie); elle influe sur la densité apparente et donc sur la réactivité. Elle est l’un des paramètres majeurs pour la mise en évidence du traitement thermique. La mesure de la surface spécifique à été réalisée avec un appareil ‘MICROIMETRICS’, qui utilise le procédé d’adsorption en multicouches de gaz d’azote à basse température suivant la théorie de BRINAUER, EMETT et TELLER (B.E.T.) qui a été développée en 1938 **[20]**.

La surface spécifique mesurée, du phosphate brut de Bouchane, est 13,3 m2/g.

**2. 2. 3. 5. Mesure de la masse volumique du phosphate étudié**: on présente ici la mesure rapide utilisée pour définir la densité d’un phosphate:

i) on pèse le pycnomètre (mt);

ii) on remplit le pycnomètre par l’acétone ou par le toluène, on pèse (m1);

iii) en vidant, séchant et remplissant le picométre par le phosphate secà environ 1/3 de sa hauteur, et on le pèse (m2);

iv) sans vider le pycnomètre de son phosphate, on le remplit jusqu'à le trait de jauge par l’acétone ou par le toluène puis on le pèse (m3);

v) calculs;

a- masse volumique de l’acétone ou de toluène (ρa):  Où Ω0: volume de picométre

b- masse de phosphate sec (mp): 

c- masse de toluène ou acétone remplit avec le phosphate (ma): 

d- volume (Ωa) correspond à la masse ma: 

e- volume de phosphate (Ωp): 

f- la masse volumique réelle du phosphate (ρp): 

La masse volumique obtenue est de 3,14 g/cm3 pour le phosphate étudie.

**2. 2. 3. 6. Mesure de l’humidité totale du phosphate brut**

Le taux d’humidité est déterminé par l'analyseur d’humidité MRS 120-3. Nous avons constaté, au cours de nos essais, que le taux d’humidité du phosphate dépend de l’humidité de l’air qui varie selon les saisons.

L’humidité totale est la somme de l'humidité aux alentoursde 40°C(H40) et l'humidité résiduelle (Hr).

L'humidité à 40°C et obtenue à partir du séchage du phosphate brut. Elle est calculée à partir de la relation suivante: 

Avec m0: masse de l'échantillon avant séchage

 m1: masse après séchage

L'humidité résiduelle (Hr) est déterminée à une température de 105°C. Le séchage s'arrête automatiquement à une masse constante.

L'humidité résiduelle Hr est calculée à partir de la relation suivante: 

Avec m0: masse de l'échantillon avant séchage

 m1: masse après séchage

L'humidité totale (Ht) est donc obtenue en faisant la somme de ces deux humidités indiquées ci-dessus. Le ***tableau. 4*** résulte les différentes mesures effectuées.

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

***Tableau. 4.*** *Humidité du phosphate brut du Gantour*

La perte de masse observée lors du séchage à 105°C ne correspond pas uniquement à la perte d'eau mais aussi à l'évaporation de certaines matières organiques volatiles à partir de 60°C qui sont négligeables.

Notant que l’humidité à un impact sur le coût du transport du phosphate, sur les essais et mesures effectués (granulométrie, angles de glissement,…).

**2. 3. Récapitulatif des données physico-chimiques du phosphate de Bouchane**

Les propriétés étudiées ci-dessus sont résumées dans le ***tableau. 5***.

|  |
| --- |
| **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 |
| pH | 25°C | 8,8 ± 0,1 |
| 103°C | 8,6 ± 0,1 |
| DRX | **Mise en évidence de:**- fluorapatite Ca10(PO4)6F2- quartz SiO2- dolomite CaMg(CO3)2- calcite CaCO3 |
| **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. 5.*** *Récapitulatif des données physico-chimiques du phosphate de Bouchane*

Les différentes techniques d’analyse appliquées ont mis en évidence une étroite relation entre les phases pétrographiques et minéralogiques d’une part, et entre la répartition granulométrique et l’évolution des teneurs chimiques d’autre part. Ces donnés permettent en outre une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et compréhension des phénomènes associés aux processus des transformations du phosphate étudié. Elles permettent une approche nouvelle à l’optimisation de la valorisation du minerai ainsi que la mise au point d’un organigramme de traitement, visant à fournir un concentré de phosphate de meilleure qualité.

D’ailleurs, la concentration en matière organique et en carbonates aura une influence non négligeable sur les conditions de calcination, ainsi sur les propriétés finales du produit calciné. Par la suite, on va étudier le comportement des constituants minérales et organiques et leurs impacts sur la qualité du phosphate de la zone d’étude.

**3. OPTIMISATION DU TRAITEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES PAR CALCINATION**

**3. 1. Aperçu sur la chimie des phosphates pendant la calcination**

La connaissance des réactions chimiques qui correspondent à la décomposition thermique des phosphates naturels au contact de l’air a une grande portée pratique. Ces réactions sont en effet à la base d’opérations industrielles fondamentales du traitement thermique, en vue de la préparation d’un phosphate subit aux normes d'utilisations. De nombreux aspects de la réaction de calcination ont été étudiés expérimentalement et théoriquement par divers auteurs. Parmi eux, ils sont cités au article **[9]**.

C’est avec le double espoir: (i) de contribuer à une connaissance plus complète des propriétés des minéraux et (ii) d’atteindre à une meilleure compréhension de certaines réactions industrielles de la décomposition thermique des phosphates carbonatés qui peuvent être déclenché. Nous essayons de connaître les réactions chimiques misent en jeu lors de la calcination.

**3. 1. 1. Les réactions chimiques associées à la calcination**

Suite à la complexité des phosphates, la calcination engendre plusieurs réactions chimiques qui interviennent. La cinétique de ces réactions dépend des paramètres de marche. On distingue:

**3. 1. 1. 1. Réactions exothermiques:** Elles apportent le complément de chaleur nécessaire pour la calcination du phosphate.

**a. la combustion des matières organiques**: Elle peut être décrite par l’équation générale suivante. CxHyOzSt+ ((x+y)/4 + (t-z)/2) O2 → x CO2+ y/2 H2O + t SO2

**b. la combustion du carbone organique**:La combustion, de la plus grande quantité du carbone organique, se fait à la température de calcination. Le carbone organique est probablement résulte du CO selon **[23]**:



Le monoxyde de carbone s’oxyde ensuite au cours du refroidissement des gaz conformément à la réaction:



**c. la chaleur de combustion des sulfures minéraux:** on considère que les pyrites sont les sulfures minéraux, à savoir qu’à une température inférieure à 800°C deux réactions sont possibles:

* Une réaction de combustion: FeS2 + 5/2 O2 → FeO + 2SO2

ΔH = -163,2kcal/mol FeS2 (exothermique)

* Une réaction de formation de CaS: FeS2 + CaO → FeO +2CaS +1/2 O2

ΔH = 52Kcal /mol de FeS2 (endothermique)

**d. la chaleur de formation des silicates de calcine:**les principales réactions concernant essentiellement la formation de la wollastonité (CaSiO3) et la larnite (Ca2SiO4) à partir de Quartz (SiO2) et la chaux (CaO).

SiO2 +CaO → CaSiO3 ΔH = - 21kcal/mol de CaSiO3

SiO2+2CaO → Ca2SiO4 ΔH = - 29 kcal/mol de Ca2SiO4

**3. 1. 1. 2. Réactions endothermiques**

Il s’agit des réactions chimiques qui nécessitent un apport calorifique.

**a. la décomposition des carbonates**: seules les réactions de la décomposition de la dolomite et de la calcite sont connues à ces conditions de la calcination.

• Décomposition de la dolomite;

La dolomite, de formule CaMg(CO3)2, est un minéral commun formant une couche sédimentaire qu’on peut trouver dans des couches peu épaisses. On la trouve sous forme de couches alternées de magnésium et de calcium. Elle ressemble beaucoup à la calcite (composée uniquement du calcium) exceptée le fait qu’elle ne réagit que très peu avec l’acide à chaud et seulement lorsqu’elle est sous forme du poudre.

CaMg(CO3)2 → CaO + MgO + 2CO2 ΔH = 710kcal/kg CO2

• Décomposition de la calcite;

La décarbonatation de la calcite intervient entre 600 et 800°C et se fait suivant la réaction. CaCO3 → CaO + CO2 ΔH = 965kcal/kg CO2

En existence de dioxyde de soufre, la chaux ainsi produite peut subir une sulfatation exothermique avec excès de l’air selon la réaction suivante:

CaO(s) + SO2(g) + 1/2O2(g) → CaSO4(s)

On assiste ensuite à une réaction partielle de la chaux ainsi formée avec le di-phosphate de calcium. CaO + Ca2P2O7 → Ca3(PO4)2

Le phosphate tricalcique réagit immédiatement avec le fluorure de calcium pour former une fluorapatite phosphocalcique. 3Ca3(PO4)2 + CaF2 → Ca10(PO4)6F2

Cette réaction a été décrite par Wallaeys et al. **[24]**.

**b. la déshydratation**: à la température de calcination, il y a élimination de l’eau de constitution. H2O hydraté → H2O vapeur

Les réactions chimiques associées au traitement thermique ont une cause principale de la pollution de l’environnement. Elles ont aussi un impact sur le pouvoir calorifique selon le type des réactions (endothermique ou exothermique) qui entraînent un dégagement ou fournissent de la chaleur de plus de la chaleur apportée au four.

**3. 1. 2. Comportement des polluants pendant la calcination**

Les contaminants les plus fréquemment cités sont les métaux lourds (cadmium, plomb, arsenic, cuivre, mercure, zinc,...), les carbonates et les matières organiques. Les problèmes de contamination des matériaux extraits, rencontrés par tous les pays industrialisés, ont très tôt suscité la mise au point de procédures et de méthodes d’évaluation, permettant ensuite la prise de décisions de gestion.

**3. 1. 2. 1. Répartitions des métaux lourds pendant la calcination:** la répartition des métaux lourds dans le phosphate calciné et dans le gaz volatils dépend de leur tension de vapeur. La majorité des métaux se sont concentrés dans le solide pendant la calcination. La vaporisation des métaux lourds des sédiments reste très faible en dessous de 700°C et c’est à partir de 700°C que les métaux commencent à se vaporiser de manière significative **[2; 7]**. A ce niveau, on ne peut pas toujours possible récupérer la totalité des métaux lourds vaporisés dans les gaz volatils. Toutefois, les métaux sont beaucoup plus concentrés dans le solide que dans les gaz pendant la calcination **[21]**.

**3. 1. 2. 2. Les émissions des polluants pendant la calcination:** Dans la plupart des cas, la calcination des phosphates entraîne une émission de polluants organiques et des métaux lourds. La concentration et l’ampleur de l’émission dépendront de la quantité initiale et de l’origine de ces polluants dans le milieu. Les composés les plus fréquents dans les émissions sont les HCl, les SOx, les NOx, le protoxyde d’azote N2O, les CO, les CO2 et le fluor. Ainsi que les dioxines et furannes correspondant les PolyChloro-DibenzoDioxines (PCDD) et les PolyChloro-DibenzoFuranes (PCDF), ces deux familles regroupant 210 congénères qui font l’objet d’une attention particulière en raison de la grande toxicité de 17 d’entre eux. Ces composés se forment après la combustion à des températures de l’ordre de 250°C à 400°C par combinaison à partir des imbrûlés. Ils se décomposent rapidement dans les phosphates (1 seconde) à des températures proches de 700°C **[25]**.

Contrairement à la partie organique, les métaux lourds contenus dans les phosphates ne sont détruits que partiellement au cours de la calcination. Une partie reste dans le résidu solide et les plus volatils se vaporisent en fonction de leur propriété et de leur spéciation **[22].** Il faut enfin signaler qu’il est maintenant établi que la majorité des réactions associé à la calcination conduisant au grillage de la matière organique et à la séparation d’autres impuretés de l’apatite qui surviennent entre 600 et 800°C. Ces mécanismes de dégradation thermique primaires influenceront sensiblement les distributions et les compositions des produits formés.

**3. 2. Comportement des constituants principaux de contrôle pendant la calcination**

L’étude du comportement des constituants principaux de contrôle pendant la calcination a été effectuée en suivant l’évolution des pourcentages massiques des constituants principaux de contrôle (Corg, CO2, P2O5 et CaO).Pour cela, nous avons effectués des études expérimentales, en procédant des essais à l’échelle de laboratoire de deux manières.

**3. 2. 1. Procédures expérimentales**

Les essais ont été effectués au laboratoire sur des échantillons du phosphate classifié (granulométrie comprise entre 40 et 500 μm). Ces échantillons ont été placés dans une enceinte cylindrique verticale en Inox (lit fixe), puis dans un four électrique réglable en température. La procédure expérimentale à été procédé comme suit:

***- Protocole (1)*:** l’étude de la température de calcination est réalisée en introduisant sept échantillons qui sont placés dans un four à la température de 600°C. A chaque augmentation de la température de 50°C, un échantillon est prélevé, soumis au même type d’analyse. L’intervalle de température exploré est de 600 à 900°C.

***- Protocole (2)*:** l’étude du temps du séjour de calcination est réalisée en introduisant des échantillons du phosphate dans un four à une température T. A toutes cinq minutes, un échantillon est prélevé pour caractériser les compositions chimiques (Corg, CO2, P2O5 et CaO). La température T est comprise entre 600 et 900°C et le temps total est de 40 minutes.

Avant l’analyse chimique des principaux composants; le produit calciné est refroidit sous les conditions de la température ambiante et la pression atmosphérique subit 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 **[7; 26]**.

**3. 2. 2. Résultats expérimentaux et interprétations**

Dans ces études, nous avons étudié la température de calcination et le temps de séjour afin d’optimiser l’énergie destinée à la calcination sans agir sur l’enrichissement.

**a. étude de la température de calcination:** le protocole expérimental (1) décrit précédemment nous a permis d'étudier la variation de la composition du phosphate en Corg, CO2, P2O5 et CaO en fonction de la température. Les résultats sont figurés ci-dessous (***figure.6***).









***Figure. 6:*** *Courbes de variation de Corg (a), CO2 (b), P2O5 (c) etCaO (d) en fonction de la température*

La ***figure. 6a*** montre que la teneur en carbone organique reste constante à sa concentration initiale (1,4%) la température comprise entre 600 et 700°C. A 700°C, la décarbonatation commence et semble s’achever vers 800°C. Au-delà de cette température le pourcentage de Corg reste quasi-constant et atteint une valeur minimale de l’ordre de 0,15 %. Par contre, le dioxyde de carbone ***(figure. 6b)***commence à se dégager à partir de 600°C et atteint une valeur minimale de l’ordre de 2 % à 800°C. Cette valeur reste relativement constante au-delà de cette température. Les pourcentages massiques respectifs en P2O5 et CaO ***(figure.6c, figure.6d****)* varient de la même manière avec la température. On note une augmentation jusqu’à 800°C où les teneurs maximales atteintes sont respectivement 34 % en P2O5 et 54,56 % en CaO. Ces valeurs restent quasi-invariantes au-delà de cette température.

On conclut donc qu’à partir de 800°C, les valeurs de Corg, CO2, P2O5 et CaO deviennent sensiblement invariantes.

**b. étude du temps de séjour de la calcination:** l’étude du temps de séjour est d’une importance capitale dans toute optimisation de l’énergie destinée à la calcination. La***figure. 7*** illustre la variation de la composition (Corg, CO2, P2O5 et CaO) en fonction du temps à différentes températures allant de 600 jusqu’à 900°C.









***Figure. 7:*** *Courbes de variation de Corg (a), CO2 (b), CaO (c) et* *P2O5 (d) en fonction du temps entre 600°C et 900°C*

Comme nous l’avons vu précédemment, pour une température comprise entre 600 et 700°C la teneur en carbone organique reste quasi-constante. Au-delà de 700°C, la combustion de la matière organique devient mesurable et s’accélère avec la température. Elle atteint sa limite quasi-stationnaire au-delà de 30 minutes pour des températures supérieures à 800°C ***(Figure. 7a)****.* La teneur en carbone organique Corg atteinte est d’environ 0,15 %.

La ***figure. 7b*** montre que le dioxyde de carbone s’initie à se dégager à partir de 600°C avec une vitesse assez remarquable. Au-delà de 800°C et à partir d’un temps de maintien de 30 min, les courbes de variation du dioxyde de carbone sont très voisines de 2 %.

Les ***figures. 7c* et *7d*** montrent que les pourcentages de pentoxyde de phosphore (P2O5) et de la chaux (CaO) varient en fonction de la température et du temps de la même manière. Ils atteignent des valeurs maximales quasi-constantes entre 850 et 900°C après 30 minutes. Les valeurs stationnaires atteintes pour P2O5 et CaO sont 34,23 et 54,77 % respectivement. D’ailleurs, la quantité de matière totale va diminuer avec le départ de l’humidité et de la perte au feu. Les quantités relatives en P2O5 et en CaO, par rapport à la matière restante, vont donc augmenter en conséquence.

On conclut qu’au-delà de 800°C et avec un temps de séjour de 30 minutes, les courbes de variation de Corg, CO2, P2O5 et CaO présentent des profils quasi-identiques de faible pente et de vitesse d’enrichissement assez faible. Cela nous indique que les teneurs en matière organique et carbonates deviennent mineures.

**3. 2. 3. Analyses chimiques par ICP**

Les constituants, contrôlables lors de la valorisation des phosphates, sont indiqués dans le ***tableau. 6***.

|  |  |
| --- | --- |
| Compositions Chimiques des phosphates | Phosphate calciné à 800°C (%) |
| P2O5 | 33.90 |
| CO2 | 2.6 |
| CaO | 54.2 |
| SiO2 | 3,04 |
| H2O | 1.48 |
| Al2O | 0,31 |
| Si2O3 | 0,24 |
| K2O | 0,07 |
| MgO | 0,95 |
| MiO2 | 0,119 |
| SO3 | 1,30 |
| Cd | 16,60 ppm |

***Tableau. 6:*** *Compositions chimiques moyennes du minerai des phosphates brut et calciné de Bouchane*

La calcination du phosphate de la zone d'étude nous a permis de constater que la majorité des métaux sont concentrés dans le solide pendant la calcination. C'est à dire que la vaporisation des métaux lourds dans le phosphate reste très faible dans les conditions de la calcination où on note une très légère vaporisation des métaux lourds. Ceci est en accord avec la littérature, où en constatant les mêmes comportements des métaux lourds dans les sédiments **[2; 7]**.

**3. 2. 4. L’analyse minéralogique**

Le diffractogramme, du phosphate calciné, révèle la présence des phases suivantes: la fluorapatite Ca10(PO4)6F2, une quantité faible en quartz SiO2 et en carbonates qui sont sous forme de la dolomite CaMg(CO3)2 et de la calcite CaCO3 ***(figure. 8)****.* Notant que les interférences présentées entre la dolomite, la calcite et le quartz avec la fluorapatite, dans le phosphate brut, sont enlevés pendant la calcination.



***Figure. 8:*** *Diffractogramme de RX d’un échantillon des phosphate calciné (\*: Fluoroapatite, +: Quartz, ■: Calcite et ●: Dolomite)*

Les diffractogrammes des phosphates brut et calciné présentés dans les ***figures. 4 et 8***, montrent qu’ils sont composés de mêmes phases mais avec des proportions complètement différentes. En effet, les raies de diffraction s’affinent et deviennent résolues et moins intenses dans le phosphate calciné, ce qui traduit une diminution de la concentration des phases grillée et une amélioration de la qualité cristalline de l’apatite étudiée. On note qu’au fur et à mesure que la température de calcination augmente, la largeur à mi-hauteur des raies diminue. Par conséquence, l’analyse des courbes indique que la cristallinité du phosphate n’est bonne qu’à des températures de calcination supérieures à 700°C **[23]**.

Les diffractogrammes ne permettent cependant pas de mettre en évidence les métaux lourds en raison de leur concentration en dessous du seuil de détection de cet appareil.

**3. 2. 5. L’analyse thermogravimétrique**

Les mesures thermiques (ATD-ATG) ont mis en évidence trois pertes de masses successives en relation avec les domaines de températures attribuées respectivement, à l'eau d'adsorption, du à la variation de la teneur d’eau dans le domaine hygroscopique et à la décomposition de la matière organique et des carbonates qui ne sont pas grillés pendant la calcination ***(figure. 9)***.



***Figure. 9:*** *Courbe ATD -ATG d’un échantillon de phosphate calciné (B)*

La figure. 10 illustre une mise en évidence de pics:

* La déshydratation: Pic endothermique de faible amplitude attribué au départ de l'humidité, observée de la température ambiante jusqu'à 100°C (sommet situé vers 80°C).
* La deuxième perte de masse correspond à un faible phénomène exothermique (2 à 3%) qui débute autour de 400°C, résulte peut être, simultanément de la superposition d’une réaction endothermique au départ de la quantité restante de l’eau structurale et à une réaction exothermique, dont l’origine est la combustion des matières organiques qui ne sont pas grillées pendant la calcination. Ainsi on constate un palier, au voisinage de 570°C, du à une quantité restante du quartz et un phénomène de transformation réversible du quartz β → α résultant lors de la refroidissement **[20]**.
* La troisième perte de masse se déclenche à partir de 700°C. Elle est due aussi à la décomposition des carbonates [calcite (CaCO3) et la dolomite (CaMg(CO3)2)] non grillés pendant la calcination avec libération de CO2.

D’après ces résultats, le comportement des composés organiques et des carbonates illustré par l’analyse thermique permet d’affirmer que la décomposition quasi-totale est effective à partir de 700°C, où on observe une perte au feu différentes que celle dans le cas du phosphate brut, la diminution du carbone total à environ de 1,8%. La quantité restante peut être des carbonates pas encore décomposés à cette température mais à faible quantité.

**4. ANALYSES ET DISCUSSIONS**

Cette étude de l’optimisation de traitement thermique par calcination a mis en évidence une étroite relation entre les évolutions des phases minéralogiques, la répartition granulométrique, surface spécifique, la densité et l'évolution des constituants principaux de contrôle en fonction du temps et de la température.

En effet les pourcentages massiques en P2O5 et en CaO sont supérieurs dans le phosphate calciné (B) par rapport au phosphate brut (A). Inversement, les pourcentages massiques en Corg et en CO2 sont diminués dans le phosphate calciné (B) grâce aux réactions de décarbonatation et d’oxydations de la matière organique pendant la calcination. Il en résulte que les constituants principaux de contrôle (Corg, CO2, P2O5 et CaO) de la calcination des phosphates ayant une cinétique chimique qui augmente en fonction du temps et de la température jusqu’à un temps de 30 minute et une température 800°C. Au delà, elle suit un profil quasi-identique. Par ceci, nous avons pu augmenter le poids en P2O5 de 30,39 % à 34,23 % et diminuer les teneurs de carbone organique (Corg) et de dioxyde de carbone (CO2) respectivement de 1,4 % à 0,15% et de 6,6% à 1,8%. Cela est justifié par la comparaison des courbes d’ATD-ATG **(*Figure. 5 et 8)*** relatives aux échantillons du phosphate brut (A) et calciné (B), où nous avons noté la très faible valeur des phénomènes exothermiques d’oxydation de la matière organique et l’atténuation du phénomène endothermique de la décomposition des carbonates sur la courbe du phosphate calciné (B), avec une perte de masse de l’ordre de 9.2%. Ainsi, les raies de diffraction s’affinent et deviennent résolues et moins intenses dans le phosphate calciné, ce qui traduit une diminution de la concentration des carbonates et une amélioration de la qualité cristalline de l’apatite étudiée. Ainsi, l’analyse des courbes indique que la cristallinité du phosphate n’est bonne qu’à des températures de calcination supérieures à 700°C **[23],** et par conséquent la réactivité. Notant que les interférences présentées dans le diffractogramme (***figure. 4)*** entre la dolomite, la calcite et le quartz avec la fluorapatite, dans le phosphate brut, sont enlevés pendant la calcination (***figure. 9)***. En outre, les réactions de déshydratation, d’oxydation de la matière organique et de la décomposition des carbonates, entre 600 et 800°C, conduisent à la formation du CO2. L’exposition de CO2 vers l’extérieur crée localement des surpressions qui permettant ainsi une rapidité de son dégagement (la perméabilité du CO2 augmente avec la température et le temps).

Par ailleurs, on note qu’à haute température plusieurs transformations physico-chimiques sont observées; les plus connues est le frittage thermique **[7]**. Ceci veut dire que les transformations physiques l’emportent sur les transformations chimiques. En effet, les principales caractéristiques physiques utilisées sont dépendantes entre eux **[24]**. Ces paramètres dépendent aussi de l’humidité et des matières éliminées par calcination et par conséquent de perte en feu. La quasi-constante des teneurs en Corg, CO2, P2O5 et CaO à partir de 800°C avec un palier de 30 minutes est due aux débits des transformations faibles; une fois débarrassée de ses constituants organiques et ses carbonates, la matrice minérale restante ne présente plus de transformations chimiques notables. Cependant, On observe une évolution texturale; la surface spécifique et la porosité diminuent considérablement suivie d’un grossissement des grains et d’une densification qui s’en suit est probablement due par la décarbonatation. La conjugaison de ces différentes transformations texturales et structurales mises en évidence nous montrent la présence du phénomène de frittage qui progresse à 800°C. A ce stade la densification augmente et les pores commencent à disparaître. Ceci est associe à une modification de la microstructure du phosphate **[7]**.

D’ailleurs, Plusieurs auteurs ont relié la teneur en polluants métalliques à la concentration en carbone organique et en carbonates, ils préconisent l’affinité entre les métaux lourds et le carbone organique **[16]**. On note que la majorité des métaux sont concentrés dans le solide pendant la calcination. Toutefois l’élimination de matières organiques et des carbonates favorise la récupération des métaux lourds dans les procédés de purification de l’acide phosphorique.

**5. CONCLUSION**

Dans cette étude, nous avons illustré l’effet de la cinétique de grillage de la matière organique et des carbonates sur les propriétés du phosphate produit. Ainsi, nous avons constaté que les mécanismes relatifs au traitement thermique par 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% et du ratio CaO/P2O5. Celles-ci provoquent une amélioration de la réactivité du phosphate lors de son attaque par l’acide sulfurique (H2SO4).

**6. REFERENCES**

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

**[2]** K. Souhila, *Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage*, Thèse de l’INSA de Lyon (2005).

**[3]** L. Bilali, Benchanaa, M. El Harfi, K. Mokhlisse, A. outzourhit, J. Anal. Appl. Pyrolysis 73(2005) 1–15.

**[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]** B.J. Ennis, *Unto dust shalt thou return. In Behringer and Jenkins (Eds.),* Powders and Grains (1997) (13-23). Rotterdam: Balkema.

**[6]** 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, 54 (2010) 68-75.

**[7]** J. Ramaroson, *Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etude des Propriétés Physico-chimiques,* thèse de l’INSA de Lyon (2008).

**[8] D. Bridson, T. W. Davies, and D. P. Harrison,** *Properties of flash-calcined kaolinite,* Clays and Clay Minerals; 33 (3) (1985) 258-260.

**[9]** M. Gharabaghi, M. Irannajad, M. Noaparast, *A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching*, Hydrometallurgy 103 (2010) 96 – 107.

**[10]** G. H. Mc Clellan, W.R. Clayton, *Francolite: The Commercial Phosphate Mineral,* IMPHOS (1980) 21 - 25.

**[11]** S. Benalioulhaj,*Géochimie organique comparée des séries du bassin phosphaté des Oulad-Abdoun et du bassin de schistes bitumineux de Timahdit (Maroc). Implications dans la phosphatogenèse,* Thèse de l’université d’Orléans (1989) p.242.

**[12]** K. Mohamed, Z. Mahfoud, H. Mohamed, J. Janie et A. Andre, *Characterization of soluble organic matter from Youssoufia rock phosphate, Fuel*, 76 (1997) 14–15.

**[13]** L. Bilali, M. Benchanaa, A. Mokhlisse, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 (2000) 663-678.

**[14]** **A. Noubhani,** Les sélaciens des bassins à phosphate du Maroc (Maastrichtien - Lutétien): Systématique -Biostratigraphie- Evolution et dynamique des faunes, Thèse de Montpellier II (1986) p. 73.

**[15]** United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) & Fertilizer manual Dordrecht, the Netherlands, Kluwer Academic Publishers (IFDC) (1998) p 615.

**[16]** H. Azim, K. H. El Moselhy. *Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction*. Journal of Marine Systems, 56(2004) 363-374.

**[17]** 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, (1995) 29-47.

**[18]** H. D. Vosteen, R. Schellschmidt, *Influence of temperature on thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock*, Phys. Chem. Earth, 28 (2003) 499–509.

**[19]** M. J. Wilon, *X-Ray power diffraction methods. A handbook of determinative methods in clay mineralogy,* New powder: Chapman and Hall (1987) 26 – 98.

**[20]** L. Rebiai*, étude thermodynamique de matériaux frittes a base du kaolin tamazert,* thèse de l’Université Mentouri – Constantine (2006).

**[21]** 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, 71 (2007) 521-528.

**[22]** X. Shu, X. Xu, H. Fan, S. Wang, D. Yan, *Application of TG–DTG analysis and centrifugal separation in the investigation of less combustible constituents in coals*, Thermochimica Acta, 381 (1) (2002) 73-81.

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

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

**[25]** G. Baudet, *the processing of phosphates ores,* chron. Rch. Miner., (1988) p. 67.

**[26]** M. Ashraf, Z. I. Zafar, T. M. Ansari, *selective leaching of low grade calcareous phosphate rock in succinic acid*, 18(2) (2007) 145-157.