جامعة شعيب الدكالي
Université Chouaib Doukkali

FACULTE DES SCIENCES – EL JADIDA

U.F.R : Sciences des Matériaux et Energétique

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences – El Jadida
Pour obtenir le Diplôme de Doctorat

Mention : ***Physique***

Option : ***Energétique & Procèdes***

Par

El Mokhtar EL OUARDI

CONTRIBUTION A L'OPTIMISATION DE L'EFFICACITE ENERGITIQUE DE LA CALCINATION DES PHOSPHATES DE BOUCHANE

Soutenue publiquement le 09 / 02 / 2013 devant le jury composé de :

Mr M. SIDKI	: Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida	***(Président)***
Mr M. MANSORI	: Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech	(***Rapporteur)***
Mr K. BENKHOUJA	: Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida	(***Rapporteur***)
Mr M. MOUNTADAR	: Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida	(***Rapporteur***)
Mr H. CHEHOUANI	: Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech	(***Examinateur***)
Mr I. MRANI	: Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida	(***Examinateur***)
Mr M. ANOUA	: Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida	(***Examinateur***)

Laboratoire de Mécanique & Energétique – FACULTE DES SCIENCES
Rue BENMAACHOU, BP 20, EL JADIDA

DEDICACE

A mes parents ;

A mon épouse ;

A mes enfants Assia & Youssef ;

A mes frères et sœurs ;

Et à vous qui lisez ce manuscrit....

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé à la Faculté des Sciences d'El Jadida.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude au Directeur de thèse, Monsieur Mohammed ANOUA Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida et aux co-Directeurs, Monsieur Hassan CHEHOUANI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech et Monsieur Ibrahim MRANI Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur Mouncef SIDKI d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse. Il était mon professeur de Mécanique lorsque j'étais étudiant en licence. J'ai appris de lui la rigueur scientifique et le sérieux dans le travail et je n'oublierai pas ses conseils pour faire aboutir cette thèse à terme.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Mohammed MANSORI Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech qui a donné de son temps pour rapporter ce travail de thèse. Ses critiques et ses remarques très pertinentes ont contribué efficacement à l'amélioration et la valorisation de cette thèse.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Khalil BENKOUJA, Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida, d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteur de cette thèse. J'ai beaucoup appris de lui en tant qu'étudiant en DESA.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Mohammed MOUNTADAR, Professeur à la Faculté des Sciences d'El Jadida qui a accepté d'examiner le contenu de cette thèse en tant que rapporteur.

Mes remerciements vont également à Madame Latifa SAIDI et Monsieur Mohammed WAQIF, Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech qui m'ont aidé à effectuer les caractérisations physico-chimiques de certains échantillons. Leurs conseils et soutiens ont été une contribution précieuse pour l'aboutissement de ce travail de recherche. Mes remerciements s'adressent également à Madame Zineb HATIM et Monsieur Abdelmadjid NOUBHANI, Professeurs à la Faculté des Sciences d'El Jadida, pour leur aide et conseils dans la rédaction du manuscrit.

Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, mon épouse, mes enfants, mes frères, et à mes sœurs, qui ont joué évidemment un très grand rôle dans tout le long de cette thèse. Grace à leur affection et leur soutien moral et matériel j'ai bénéficié d'un environnement paisible, chaleureux et compréhensif pour couronner ma

formation par le plus haut diplôme universitaire. J'espère que ce travail leur témoigne de toute ma reconnaissance et de toute mon estime et je partage avec eux la joie d'aboutir au Doctorat.

Je remercie chaleureusement mes amis qui m'ont aidé, supporté et assisté pendant les moments difficiles de ces huit années de thèse.

Enfin, une petite pensée à tous les enseignants (école, collège, lycée et université) qui m'ont appris, depuis mon jeune âge, à lire, écrire, compter, réfléchir et analyser sans quoi, aujourd'hui, je ne serais pas en mesure de rendre ce présent travail scientifique.

Finalement, je m'excuse auprès de tout lecteur pour les quelques inévitables fautes d'orthographe, de grammaire et de conjugaison dans ce modeste travail.

Contribution à l'optimisation de l'efficacité énergétique de la calcination des phosphates de Bouchane

Résumé

Les mutations technologiques et économiques actuelles ont modifié les règles de la concurrence suite aux exigences en qualité, sécurité, environnement et efficacité énergétique. Les entreprises et les organismes doivent s'adapter et/ou tenir en compte de ses impératifs, quant aux objectifs du développement durable. Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de général de l'optimisation de l'efficacité énergétique et de la diminution des gaz à effet de serre dans les procédés de calcination des phosphates. L'objectif visé est de diminuer le coût énergétique de la calcination tout en préservant la qualité et en augmentant la réactivité chimique du produit fini lors de son attaque par acide sulfurique. En effet, la calcination des phosphates telle qu'elle est faite engendre une consommation excessive d'énergie et, par conséquent, émet de grandes quantités de CO_2.

Notre démarche scientifique a été effectuée selon deux voies : (i) Une étude expérimentale fondée sur la proposition d'un nouveau protocole que nous avons nommé Mélange à Chaud appliqué sur le phosphate de Bouchane. (ii) Une étude théorique fondée sur le calcul énergétique pour confirmer la réponse de ce protocole à notre objectif.

Nous avons commencé par une série de caractérisations physico-chimiques qui a montré que le phosphate de la zone de Bouchane est un francolite. Sa répartition granulométrique se concentre dans la tranche de 125 à 800 µm à environ de 87 % de la masse totale. Le diffractogramme de XRD a révélé la présence des phases majoritaires suivantes: la fluorapatite, le quartz et les carbonates qui sont sous forme de la dolomite et de la calcite. La spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) a montré l'existence des éléments mineurs. Finalement, l'analyse thermique a permis d'affirmer que la décomposition quasi-totale de la matière organique n'est effective qu'à partir de 700°C, où on a observé une forte diminution du taux du carbone total. Notons qu'à 1000°C, la perte globale a été de l'ordre de 9.2 %.

En outre, la calcination de ce minerai, sous les conditions d'une température environ de 800°C et un temps de 30 minutes, a abouti à un produit qui répond bien aux profils marchands et aux exigences d'utilisation. Toutefois, ces conditions affectent la réactivité chimique avec une perte calorifique associée à la phase du refroidissement. Le protocole expérimental de Mélange à Chaud proposé dans cette thèse permet de contourner ces problèmes en réutilisant l'énergie associée à la calcination pour le traitement d'une autre quantité de phosphate. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'ajout d'une quantité de 33 % du brut de la même source au début du cycle de refroidissement du phosphate calciné à 800°C fournit un concentré de phosphate de meilleure qualité avec en prime la croissance de la réactivité chimique et de la solubilité. Cet avantage conduira à limiter le taux de sédimentation de la pulpe du phosphate et de la bouillée de la réaction lors de la production d'acide phosphorique.

Théoriquement, l'étude comparative relative à l'efficacité énergétique de la calcination et du Mélange à Chaud a démontré l'importance économique et environnementale de protocole proposé. Elle nous a confirmé l'augmentation de l'efficacité énergétique à une valeur intéressante avec une diminution significative de CO_2 émis (2 kg par tonne de phosphate produit) et une augmentation de la quantité du phosphate traité.

On conçoit alors que le Mélange à Chaud avec des proportions de 75% du calciné et 25% du brut peut avoir des retombées très positives sur l'économie de l'énergie (jusqu'à 33%) et l'augmentation de la réactivité et de la productivité, tout en préservant l'environnement par une diminution de l'émission de CO_2 d'environ 33%.

Mots Clés : *Optimisation / Traitement thermique / Phosphate / Energie / Environnement / Mélange / Refroidissement.*

Contribution to the optimization of energy efficiency of the calcination of Bouchane phosphates

Summary

The current technological and economic changes have altered the rules of the competition following the requirements in quality, safety, environment and energy efficiency. The companies and organizations must adapt and / or take into account its requirements, about the objectives of sustainable development. The research presented in this report fall within the general framework of optimizing energy efficiency and reducing greenhouse gas emissions in the calcination of phosphate. The objective is to reduce the energy cost of calcination while preserving the quality and increasing the chemical reactivity of the finished product during the attack by sulfuric acid. Indeed, the phosphates calcined as made causes excessive consumption of energy and therefore emit large amounts of CO_2.

Our scientific approach was performed in two ways : (i) An experimental study based on the proposal of a new protocol that we called Hot Mix applied Bouchane phosphate. (ii) A theoretical study based on energy calculation to confirm the response of this protocol to our goal.

We started with a series of physico-chemical characterizations showed that the phosphate zone is Bouchane francolite. Its particle size distribution is concentrated in the lowest 125 - 800 μm to about 87% of the total mass. The XRD diffractogram revealed the presence of the majority phases as follows : fluorapatite, quartz and carbonates which are in the form of dolomite and calcite. The atomic emission spectroscopy (ICP-AES) showed the existence of minor elements. Finally, thermal analysis has to say that the almost total decomposition of organic matter is effective only from 700 ° C, where there has been a sharp decline in the rate of total carbon. Note that at 1000 ° C, the overall loss was about 9.2%.

In addition, the calcination of the ore, under the conditions of a temperature of about 800 ° C and a time of 30 minutes, resulted in a product that meets the profiles merchants and usage requirements. However, these conditions affect the chemical reactivity associated with heat loss to the cooling phase. The experimental protocol Mix Hot proposed in this thesis overcomes these problems by reusing the energy associated with the calcination treatment for another amount of phosphate. Indeed, we were able to show that adding an amount of 33% of the gross from the same source at the beginning of the cooling cycle of phosphate calcined at 800 ° C provides a phosphate concentrate better with bonus growth of chemical reactivity and solubility. This advantage will lead to limit the rate of sedimentation of the pulp and phosphate bouillée reaction during the production of phosphoric acid.

Theoretically, the comparative study on the efficiency of the calcination and Hot Mix has demonstrated the economic and environmental importance of the proposed protocol. She confirmed the increase of energy efficiency attractively valued with a significant reduction in CO_2 emissions (2 kg per ton of phosphate product) and an increase in the amount of phosphate treated.

It is understandable then that the Hot Mix with proportions of 75% and 25% calcined crude oil can have a very positive impact on the economy of energy (33%) and increased responsiveness and productivity, while preserving the environment by reducing the emission of CO_2 by about 33%.

Key words: *Optimization / Thermal treatment / Phosphate / Energy / Environment / Mixture / Cooling.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - Introduction……...…….…..…….5

2 - Les phosphates naturels : effets des impuretés et de la calcination sur la qualité chimiques et les processus de transformation……..…….5

2. 1 - Aperçu sur les apatites……...…..…...…….…….....5

2. 2 - Aperçu sur les phosphates naturels……..……...……7

2. 2. 1 - Effet de la substitution carbonatée sur les caractéristiques des francolites……..…8

2. 2. 2 - Effet de la substitution carbonatée sur la solubilité des francolites……..…....10

2. 2. 3 - Caractéristiques chimiques de quelques phosphates marchants…….…12

2. 3 - Les impuretés des phosphates…….....……13

2. 4 - Effet des impuretés sur la qualité des phosphates et de ces dérivées et sur les procédés de valorisation……...…….……..14

2. 5 - Enrichissement des phosphates……...……...……...……..…….15

2. 6 - La chimie des phosphates durant la calcination..…..…...….……...…..…….18

2. 6. 1 - Réactions chimiques associées à la calcination……...……...18

2. 6. 2 - Comportement des polluants durant la calcination……..……...……20

2. 7 - Effet de la calcination sur les propriétés physiques du phosphate ….……...…….…….21

3 - Généralités sur les procédés de traitement thermique des phosphates……...…….....23

3. 1 - Calcination en four tournant……..…….....23

3. 2 - Calcination en four à lit fluidisé…...……..…….....25

4 - Aperçu sur le mélange des milieux granulaires……...…….27

4. 1 - Les phosphates sont des matériaux à structures granulaires..……...…..27

4. 2 - Transfert thermique au sein des milieux granulaires….……...…..….27

4. 3 - Mélange des milieux granulaires……...……...…...……...……..…....28

4. 4. 1 - Conditions de miscibilité de mélange granulaires...…...……...…….....28

4. 4. 2 - Mécanismes de mélange et de ségrégation granulaires……..….....29

5 - Conclusion …...…….……...…….....……..……..31

CHAPITRE II : CARACTERISATIONS DU PHOSPHATE BRUT DE BOUCHANE

1 - Introduction…….…….……..…….……..…32

2 - Caractérisation du phosphate de Bouchane……..……..……..…...33

2. 1 - Les principaux gisements de phosphates au Maroc……..……...…….……...33

2. 2 - Données géologiques du gisement phosphaté de Bouchane….....……...….…….35

2. 3 - Matériel et étude…….…...……..35

2. 3. 1 - Préparation des échantillons…….....35

2. 3. 2 - Analyses chimiques quantitatives …….……...…….….36

2. 3. 3 - Analyses physiques……...……..……....40

3 - Récapitulatif des données physico-chimiques…….……...….……..51

4 - Conclusion……...……..…...……...……...…...…….52

CHAPITRE III : ETUDE DU TRAITEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES PAR CALCINATION

1 - Introduction……...…….53

2 - Comportement des constituants principaux de contrôle…….....…….…….54

2. 1 - Procédures expérimentales……...…….…….…….54

2. 2 - Résultats et interprétations……..…….……..…..…….……..55

2. 3 - La vitesse de chauffage du four…..……..…….……..…….…..61

2. 4 - Les états de la matière (brut, sec, calciné)……...….…….…..62

3 - Comportement des métaux lourds pendant la calcination..……...……...…..…..64

4 - Variation du pH du phosphate en fonction de la température...…...……...…...….…66

5 - Comportement de la matière organique et des carbonates du phosphate calciné….....67

6 - Comportement de la matrice minérale pendant la calcination ……..…….....…71

6. 1 - Paramètres accessibles aux mesures……...……..……..….72

6. 2 - Résultats et discussions…….....…….....72

6. 2. 1 - Evolution de la surface spécifique et de la masse volumique en fonction du temps à différentes températures…….……....72

6. 2. 2 - Evolution de la distribution granulométrique en fonction de la température….....74

7 - Analyses & discussions…...……...…….....……...76

8 - Conclusion……...…….…….……..77

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DU TRAITEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES PAR MELANGE A CHAUD

1 - Introduction……...…..……..79

2 - La procédure expérimentale de protocole de mélange …..….……..…80

3 - Etude comparative entre les phosphates mélangé à froid et à chaud……...……....81

3. 1 - Etude de la variation des éléments C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO en fonction du phosphate ajouté…….81

3. 2 - Etude de la variation du ratio CaO / P_2O_5 en fonction du phosphate ajouté……..…....85

3. 3 - Etude du refroidissement des phosphates……..……...……...……86

4 - Comportement de la matière organique et des métaux lourds pendant le traitement par mélange à chaud...……..…….....88

4. 1 - Comportement de la matière organique et des carbonates du phosphate mélangé à chaud …….....88

4. 2 - Comportement des métaux lourds pendant le mélange à chaud……..…..…..…91

5 - Comportement de la matrice minérale pendant le mélange du phosphate…….....93

5. 1 - Evolution de la surface spécifique et de la masse volumique en fonction de la masse du phosphate brut ajouté…….…….....93

5. 2 - Evolution de la taille des grains……...…….…….….…95

6 - Récapitulatif et comparaison des donnés physico-chimiques des phosphates brut et calciné avec celles des phosphates mélangés ……..…….....97

7 - Analyses et discussions……...……...……...105

8 - Conclusion……...……..……...…….…….…..106

CHAPITRE V : ETUDE COMPARATIVE RELATIVE A L'EFFICACITE ENERGETIQUE DE LA CALCINATION ET DU MELANGE A CHAUD DU PHOSPHATE

1 - Introduction……...……...……108

2 – Intégration du protocole de mélange dans le procédé de calcination……108

2. 1 - Description du procédé de calcination……...……108

2. 1 - Description du protocole de mélange à chaud……...……109

3 - Calcul énergétique de traitement thermique du phosphate..…...……...……110

3. 1 - Estimation des phases constituantes le phosphate étudié……...…110

3. 2 - Chaleurs spécifiques des phases constituantes le phosphate étudié……...…...…110

4 – Analyse énergétique de la calcination avec mélange à chaud……...……112

4. 1 - La chaleur nécessaire au séchage et au préchauffage du phosphate……..……112

4. 2 - L'énergie pour la calcination du phosphate…….....……...……...……113

5 - L'énergie totale de la calcination ……...……...……...…114

6- L'énergie perdue dans la phase du refroidissement…….……114

7 - Calcul de l'efficacité énergétique de la calcination…..…….……115

8 - Calcul de l'efficacité énergétique du traitement par mélange à chaud……...……116

9 - Estimation de l'atténuation de CO_2……..……...……117

10 - Conclusion……...……..….118

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

PRINCIPALES ABREVIATIONS ET NOTATIONS

PRINCIPALES ABREVIATIONS ET NOTATIONS

Lettres Latines		
AC	Acide citrique	---
AF	Acide formique	---
ATG	Analyse thermogravimétrique	---
ATD	Analyse thermique différentielle	---
AES-ICP	Spectrométrie d'émission atomique (AES) par couplage en plasma induit (ICP)	---
PBL	Bone Phosphate Lime = phosphate de chaux	---
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller	---
BT	Basse teneur	---
CAN	Citrate d'ammonium neutre	---
C_{org}	Carbone organique	---
C_p	La capacité calorifique massique du phosphate	$kcal.kg^{-1}.K^{-1}$
C_{pi}	La capacité calorifique massique de la phase "i"	$kcal.kg^{-1}.K^{-1}$
d_{pi}	Diamètre moyen d'une fraction de particules	µm
d_m	Diamètre moyen de particules	µm
DRX	Diffraction des rayons X	---
DSC	Analyse dilatométrique	---
G	Distribution granulométrique	%
GES	Gaz à effet de serre	---
H	Taux d'humidité	%
HT	Haute teneur	---
L_v	Chaleur latente massique de l'eau à 373.15 K	kcal/kg
M_i	Masse molaire d'un constituant "i"	$kg.mol^{-1}$
MO	Matière organique	---
MT	Moyen teneur	---
m	Masse du phosphate dans le four dans les conditions de fonctionnement	kg

m_0	Masse du phosphate brut	kg
m_p	Masse du phosphate sec	kg
m_{pf}	Masse des pertes au feu	kg
m_f	Masse du fuel	kg
MC	Mélange à chaud	---
MF	Mélange à froid	---
OCP	Office chérifien des phosphates	---
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	kcal/kg
P_i	Le pourcentage massique de la phase ″i″	%
P_{sec}	Pourcentage massique du constituant ″i″ dans la matière sèche	%
P_{brut}	Pourcentage massique du constituant ″i″ dans le brut	%
P_{CND}	Pourcentage massique du constituant non dégradable	%
PN	Phosphate naturel	---
PS	Phosphate sédimentaire	---
P_2O_5	Penta oxyde de phosphore	---
q_H	Energie de surchauffe de l'humidité	kcal
Q_1	Energie de préchauffage du phosphate brut	kcal
Q_2	Energie pour la calcination du phosphate	kcal
Q	Energie totale de la calcination du phosphate	kcal
Q_{perte}	Energie perdue pendant la phase du refroidissement	kcal
Q_{mc}	Energie utilisée dans le protocole de mélange	kcal
q_p	Energie pour porter le minerai à la température de surchauffe	kcal
Q_C	Energie consommée dans le procédé de calcination	kcal
Q_{cmc}	Energie consommée dans le mélange à chaud	kcal
$Q_{1/3}$	Energie nécessaire pour traiter le tiers du phosphate brut ajouté	kcal
q_m	Débit du phosphate dans le four	kg/s
RX	Rayon X	---
t	Temps	s
T	La température	K
TBT	Très basse teneur	---
X	Taux d'avancement	%
x_i	Fraction en poids des particules	%

Lettres Grecques		
η_c	Efficacité énergétique de la calcination	%
η_{mc}	Efficacité de traitement de mélange à chaud	%
τ	Temps de résidence moyen	s

Indices

amb : ambiante	a: air
c : Produit fini de la calcination	CO_2: dioxyde de carbone
CD : constituant dégradable	CND : constituant non dégradable
e : eau / évaporation/émission	
f: fuel	
i: constituant	
l: liquide	
mc : Produit fini de mélange à chaud	
p: phosphate	pf : Pertes au feu
v: vapeur	
s : solide / solubilité	
α: phase	

Liste des figures

Liste des figures	Page
Figure 1. 1 : Variation de la teneur en CO_2 dans les francolites avec excès de fluor de divers âges géologiques.	8
Figure 1. 2 : Francolites avec excès de fluor, variation de la valeur du paramètre cristallographique ″a″ et de PO_4^{3-} en fonction de la corrélation des CO_3^{2-}.	10
Figure 1. 3 : Relation entre le ratio CaO/P_2O_5 en poids et le P_2O_5 soluble dans le CAN, pour des francolites en excès de fluor.	11
Figure 1. 4 : Température du four flash en fonction du temps.	17
Figure 1. 5 : Variation du paramètre ″a″ et la taille moyenne des cristaux en fonction de la température.	21
Figure 1. 6 : Schéma synoptique du procédé ″DORR-OLIVER″ de calcination du phosphate.	26
Figure 2. 1 : Carte des bassins des phosphates du Maroc.	33
Figure 2. 2 : Classements dimensionnels par tamisage avant la classification du phosphate.	41
Figure 2. 3 : Classements dimensionnels par tamisage après la classification du phosphate.	42
Figure 2. 4 : Courbe ATD-ATG d'un échantillon de phosphate brut de Bouchane.	45
Figure 2. 5 : Diffractogramme de RX d'un échantillon du phosphate brut (*: Fluorapatite, +: Quartz, x: Calcite, °: Dolomite).	47
Figure 3. 1a : Variation de C_{org} en fonction de la température.	55
Figure 3. 1b : Variation de CO_2 en fonction de la température.	56
Figure 3. 1c : Variation de P_2O_5 en fonction de la température.	56
Figure 3. 1d : Variation de CaO en fonction de la température.	57
Figure 3. 2a : Variation de C_{org} en fonction du temps à différentes températures.	58
Figure 3. 2b : Variation de CO_2 en fonction du temps à différentes températures.	59
Figure 3. 2c : Variation de P_2O_5 en fonction du temps à différentes températures.	59
Figure 3. 2d : Variation de CaO en fonction du temps à différentes températures.	60
Figure. 3. 3 : Vitesse de chauffage du four.	61

Figure 3. 4 : pH du phosphate calciné à différentes températures.	66
Figure 3. 5 : Courbe ATD -ATG d'un échantillon de phosphate calciné de Bouchane.	68
Figure 3. 6 : Diffractogramme de RX d'un échantillon de phosphate calciné de Bouchane (*: Fluoroapatite et x: Calcite).	69
Figure 3. 7 : Diffractogrammes de RX d'un échantillon des phosphate brut et calciné de Bouchane (*: Fluoroapatite, +: Quartz, x : Calcite et ○: Dolomite).	70
Figure 3. 8 : Evolutions de la surface spécifique du phosphate en fonction du temps à différentes températures.	73
Figure 3. 9 : Evolutions de la masse volumique du phosphate en fonction du temps à différentes températures.	73
Figure. 4. 1a : Variation de C_{org} en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.	82
Figure. 4. 1a : Variation de CO_2 en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.	82
Figure. 4. 1c : Variation de P_2O_5 en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.	83
Figure 4. 1d : Variation de CaO en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.	83
Figure 4. 2 : Variation des écarts des teneurs des C_{org}, CO_2, P_2O_5, et CaO entre les mélanges chaud (MC) et à froid (MF) en fonction du phosphate ajouté.	85
Figure 4. 3 : Variation du ratio CaO / P_2O_5, des phosphates mélangé à chaud et à froid, en fonction de la masse de phosphate ajouté.	86
Figure 4. 4 : Vitesse du refroidissement des phosphates calciné et mélangé à chaud.	87
Figure. 4. 5 : Courbes ATD-ATG du phosphate de Bouchane de mélange à chaud.	89
Figure 4. 6 : Diffractogramme de RX d'un échantillon du phosphate de Bouchane mélangé à chaud (*: Fluoroapatite, +: Quartz, ■: Calcite et ●: Dolomite).	90
Figure. 4. 7 : Variation de la surface spécifique des phosphates mélangés à chaud et à froid en fonction de la masse du phosphate ajouté.	94
Figure. 4. 8 : Variation de la masse volumique des phosphates mélangés à chaud et à froid en fonction de la masse du phosphate brut ajouté.	94
Figure 4. 9 : La distribution granulométrique des phosphates mélangés à chaud et à froid.	95
Figure 4. 10: Cinétique d'hydratation des différents phosphates A, B, C et D.	101

Figure. 4. 11 : Thermogrammes ATG des phosphates A, B et D.	102
Figure. 4. 12 : Thermogrammes ATD des phosphates A, B et D.	103
Figure 4. 13 : Diffractogrammes des RX des phosphates B et D (*: Fluoroapatite, +: Quartz, X: Calcite et ○: Dolomite).	104
Figure 5. 1 : Schématisation de la calcination.	109
Figure 5. 2 : Schématisation du traitement par mélange à chaud.	109
Figure 5. 3 : Chaleurs spécifiques de différentes phases du phosphate de Bouchane.	111

Liste des tableaux

Liste des tableaux	Page
Tableau 1. 1 : Principales substitutions possibles de Me^{2+}, XO_4^{3-} et de Y^- dans le réseau apatitique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$.	6
Tableau 1. 2 : Comparaison entre quelques compositions chimiques moyenne de fluorapatite et de francolite.	9
Tableau. 1. 3 : Paramètres cristallographiques du phosphate naturel de Benguerir comparés à ceux des apatites naturelles et synthétiques.	9
Tableau 1. 4 : Composition chimique de quelques phosphates marchands.	12
Tableau 2. 1 : Composition chimique moyenne du phosphate brut.	37
Tableau 2. 2 : Compositions chimiques du phosphate brut de Bouchane par déterminées ICP – AES.	38
Tableau 2. 3 : pH du phosphate brut de Bouchane.	39
Tableau 2. 4 : Températures de décomposition des carbonates.	44
Tableau 2. 5 : Humidité du phosphate brut de Bouchane.	50
Tableau 2. 6 : Récapitulatif des données physico-chimiques du phosphate brut de Bouchane.	51
Tableau 3. 1 : Composition chimique du phosphate calciné et du brut.	65
Tableau 3. 2 : Pourcentage de la distribution granulométrique du phosphate (%) en fonction de la température.	75
Tableau 4. 1 : pH des phosphates mélangés à froid et à chaud.	91
Tableau 4. 2 : Compositions chimiques du minerai du phosphate mélangé à chaud.	92
Tableau 4. 3 : Conditions de préparation des différents phosphates A, B, C et D.	97
Tableau 4. 4 : Compositions chimiques moyennes des différents phosphates A, B, C et D.	97
Tableau 4. 5 : Compositions chimiques des différents phosphates A, B et D.	98
Tableau 4. 6 : Distribution granulométrique [Refus (%)] des différents phosphates A, B, C et D.	99
Tableau 4. 7 : Surface spécifique des différents phosphates A, B, C et D.	99

Tableau 4. 8 : Masse volumique des différents des différents phosphates A, B, C et D	99
Tableau 4. 9 : pH des différents phosphates A, B, C et D.	100
Tableau 5. 1 : Caractéristiques minéralogiques du phosphate de Bouchane et des masses molaires de ces phases.	110
Tableau 5. 2 : Expressions des chaleurs spécifiques de l'eau, de phosphate et de dioxyde de carbone dans différentes intervalles de température.	112
Tableau 5. 3 : Comparaison des efficacités et des masses des produits finis de la calcination et de mélange à chaud.	117
Tableau 5. 4 : Comparaison entre les émissions de la calcination et de mélange à chaud.	118

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie est considérée, à juste titre, par la plupart des spécialistes comme le moteur de développement. Tout progrès va de pair avec la croissance de la consommation énergétique. Il est à peu près certain que la consommation et la demande énergétiques augmenteront dans les cinquante prochaines années; elles devraient être multipliées par un facteur 3 à 5, en raison de la croissance démographique (la population mondiale sera de l'ordre de 9.3 milliards de personnes en 2050) et de l'augmentation du niveau de vie des pays émergeants **[1, 2]**. Cet état des faits, permet de prédire une augmentation du budget énergétique mondial.

Les énergies fossiles dont la consommation est largement dominante, sont de grandes génératrices des problèmes environnementaux ; elles englobent trois quarts des émissions des gaz à effet de serre à l'origine du "réchauffement climatique global" **[1 , 3]**. La lutte contre le changement climatique impose donc, en premier lieu, d'agir à la source. On pense immédiatement au contrôle des émissions du CO_2, il s'agit donc de mobiliser toutes les compétences dans les différents procédés responsables de ces émissions afin de les réduire sans toutefois brider l'activité humaine.

En contrepartie, il faut ajouter à cela le fait que les énergies fossiles sont non-renouvelables et seront au bord de l'épuisement dans une cinquantaine d'années **[3 - 5]**. La prise de conscience de cet épuisement inévitable des réserves énergétiques mondiales, leurs prix sans cesse en augmentation et l'insécurité de l'approvisionnement à moyen et long-terme conduiront à une situation énergétique mondiale inconfortable quant aux objectifs du développement durable, ce dernier vise à permettre de « répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire leurs propres besoins ». Pour qu'un pays répondre à ces objectifs, il faut qu'il s'engage pour i) modifier les modes de consommation et de production non viables, ii) protéger les ressources et gérer durablement les espaces naturels aux fins du développement économique et social, iii) sauvegarder la santé et iv) mieux insérer l'objectif de développement durable dans la mondialisation. D'un autre côté, les effets négatifs sur l'environnement deviennent de plus en plus préoccupants et influent sur les domaines des sciences naturelles et sur les aspects socio-économiques et culturels. Tout cela a tiré la sonnette d'alarme et augmenté l'intérêt aux recherches scientifiques et a poussé les groupes industriels et gouvernements à agir pour minimiser la consommation énergétique et de recourir à des sources de l'énergie ou à des technologies dont l'impact environnemental est moindre **[3 - 5]**.

En général, des économies d'énergie de 10 à 30 % peuvent être obtenues par des techniques d'intégration des procédés. Ainsi, les organismes peuvent, afin de prolonger leur politique et leurs choix énergétiques actuels, opter pour l'optimisation des procédés, l'analyse exergétique et d'autres méthodes basées sur la thermodynamique **[6]**. L'optimisation d'un procédé, en tenant en compte les exigences actuellement imposées en qualité, en sécurité et en environnement et les objectifs du développement durable, représente un domaine assez vierge pour les scientifiques et les industries. Cela nous poussé d'avoir de temps à l'autre des nouvelles technologies et innovations.

Plus particulièrement, le traitement thermique des phosphates demande des quantités d'énergie énormes pour l'élimination des matières indésirables qui, avec les carburants, constituent les deux principales sources de pollution de l'environnement. Ceci est associé à des problèmes de perte de l'énergie. Pour cela, le recyclage et/ou la récupération d'énergie est primordiale pour la valorisation énergétique. Depuis quelques décennies, de nombreux travaux ont été menés et développés, dans plusieurs pays riche en phosphates, dans le but de mettre au point des traitements et des voies de valorisation des phosphates naturels (PN) énergétiquement moins coûteuses. Toutefois, les résultats restent insignifiants **[6 - 9]** à cause de la complexité de ces matériaux granulaires. Cette complexité est due à la diversité des propriétés physiques et des caractéristiques chimiques et cristallographiques où les impuretés sont responsables **[7]**. C'est en fonction de cette diversité que l'on peut déterminer le type de traitement approprié. La présence ou non des impuretés modifie, de façon significative, la cinétique du traitement thermique. Pour comprendre ce type de matériaux, la description à l'échelle granulaire est primordiale. Cependant, le milieu granulaire reste encore très phénoménologique **[10].** En effet, les lois du comportement des phosphates, dans leurs états et leur dépendance avec les paramètres microscopiques, restent à l'heure actuelle, inconnues. Ainsi, nous sommes incapables de prédire l'effet qu'aura tout changement de paramètre (taille, forme et/ou géométrie des grains) sur le résultat du traitement thermique aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industriel **[11]**. On conclut que les phosphates se comportent de différentes façons à haute température selon leur composition chimique d'origine et peuvent changer fortement en fonction de leurs propriétés thermiques, hydriques, chimiques et/ou mécaniques **[12].**

Le phosphate représente environ 95.7 % de la production minière au Maroc, leur traitement thermique qui est consommatrice des énergies fossiles et génère d'importantes émissions des gaz à effet de serre (GES) dues non seulement à la consommation de ces

énergies mais également à la décomposition des carbonates et à la combustion de la matière organique. Ainsi, ce traitement thermique est associe à des pertes calorifiques importantes lors du cycle de refroidissement. Dans la présente étude, nous nous sommes efforcés de minimiser cette consommation d'énergie et ces pertes calorifiques en élaborant un nouveau protocole par mélange à chaud dont l'objectif d'améliorer l'efficacité industrielle en diminuant le coût énergétique de la production tout en réduisant les émissions des GES. Cette approche devrait conduire, à priori, à une réduction de la facture énergétique jusqu'à 33% et à une augmentation de la productivité et de la réactivité chimique lors de l'attaque par acide sulfurique. Pour atteindre un tel objectif, on a procédé par faire une étude expérimentale et théorique visant à établir la faisabilité de notre protocole de traitement thermique.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres:

Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique qui permet de placer nos recherches dans le contexte scientifique, est composé de trois parties. La première est consacrée aux phosphates naturels et l'effet des impuretés et de la calcination sur la qualité du phosphate et de ces dérivées et sur les processus de valorisation des phosphates et sur l'environnement. Dans la deuxième partie, nous donnons un aperçu sur l'approche industrielle des procédés du traitement thermique des phosphates et sur la variation de quelques propriétés physiques en fonction de la température. Enfin, nous exposerons l'analyse des phosphates en tant que matériaux granulaires afin de comprendre son comportement et ces mélanges. Cette synthèse critique a permis de ressortir la diversité des problèmes sur lesquels nous nous focalisons.

Le chapitre II porte sur la caractérisation physico-chimique du phosphate de la zone d'étude (Bouchane) et la description des techniques, des dispositifs et des normes utilisés.

Le chapitre III porte sur l'étude du traitement thermique du phosphate par calcination. Les caractérisations physico-chimiques du phosphate calciné et le comportement des constituants principaux (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO) du contrôle pendant la calcination sont ainsi étudiés et analysés. En outre, un accent particulier est mis sur l'influence de la température de calcination et du temps de séjour sur la granulométrie, la densité et la surface spécifique. Ce traitement a été effectué au laboratoire dans un lit fixe en tenant compte de la similitude entre l'échelle pilote et l'échelle industrielle **[13 , 14].**

Le chapitre IV est consacré à l'optimisation du traitement thermique du phosphate par mélange à chaud. Des essais de la dégradation des matières organiques et des carbonates ont

été effectués ainsi que l'évolution structurale du mélange des phosphates, notamment, la surface spécifique, la densité et la granulométrie en fonction de la quantité du phosphate ajouté.

Le chapitre V porte sur le calcul de l'efficacité énergétique afin d'évaluer et de comparer la performance de notre protocole de mélange à chaud avec le procédé de calcination sur le plan énergétique et environnemental.

Nous terminerons par une conclusion générale sur l'importance de notre protocole de mélange à chaud et des perspectives pouvant orienter les recherches futures.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1- Introduction

Notre pays jouit de potentialités naturelles des phosphates dont leur traitement thermique demande une énergie énorme. En effet, de nombreux travaux ont été menés et développés, dans le but de mettre au point des traitements et des voies de valorisation des phosphates moins coûteuses du point de vue rendement global **[7 - 17]**. Toutefois, les résultats restent incomplets notamment dans le cas du traitement thermique. Un protocole de mélange à chaud, non abordé par les chercheurs à différents échelles, qui sera étudié tout le long de ce travail de thèse a pour objectif d'effectuer un traitement thermique des phosphates qui minimise le coût énergétique tout en respectant les normes d'utilisation. Bien entendu, tout gain énergétique a des conséquences bénéfiques sur la protection de l'environnement. Nous allons dans ce qui suit présenter une synthèse bibliographique permettant d'établir un état d'art sur le contexte scientifique de notre recherche ; en tenant en compte la situation industrielle des procédés de traitement thermique des phosphates au Maroc. Pour ressortir la diversité des problèmes sur lesquels nous focalisons, nous exposons des généralités sur : les phosphates naturels, l'effet des impuretés et de la calcination sur la qualité du phosphate et de ces dérivées et sur les processus de valorisation des phosphates et sur l'environnement. Enfin, nous aborderons les phosphates en tant que milieux granulaires afin de prévoir les comportements des mélanges granulaires.

2 - Les phosphates naturels: effets des impuretés et de la calcination sur la qualité chimiques et les processus de transformation

2. 1 - Aperçu sur les apatites

Les apatites sont des minéraux de formule chimique générale: $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ où ″Me″ représente le plus souvent un cation divalent, ″XO_4″ un groupement trivalent et ″Y″ un anion monovalent. Ils admettent un grand nombre de substitutions (impuretés) à des teneurs parfois élevés qui peuvent modifier fortement leurs propriétés physicochimiques. Ils permettent l'incorporation d'un grand nombre d'éléments au sein de sa structure cristalline. A l'échelle atomique, que ce soit par la création des lacunes et/ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de la maille de la structure

apatitique. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, des variations de cristallinité, de la stabilité thermique et de la solubilité **[18]**.

Le tableau 1. 1 donne un aperçu non exhaustif des différentes substitutions pouvant être relevées sur les sites Me^{2+}, XO_4^{3-} et Y^- **[19].**

Tableau 1. 1 : *Principales substitutions possibles de* Me^{2+}, XO_4^{3-} *et de* Y^- *dans le réseau apatitique* $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ ***[19].***

Me^{2+}			**XO_4^{3-}**	**Y^-**
Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	PO_4^{3-}	OH^-
Cd^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	AsO_4^{3-}	F^-
Eu^{2+}	Ed^{4+}	Mg^{2+}	VO_4^{3-}	Cl^-
Cu^{2+}	Al^{3+}	La^{3+}	SO_4^{2-}	Br^-
Nd^{3+}	Na^+	Li^+	HPO_4^{2-}	I^-
K^+	U^{4+}	Th^{4+}	CO_3^{2-}	CO_3^{2-}
lacune	...	...	MnO_4^{3-}	O^{2-}
...			GeO_4^{4-}	S^{2-}
			SiO_4^{4-}	lacune
			GrO_4^{3-}	...
			...	

Le réseau apatitique est très flexible. Il présente un ensemble de plans, d'axes de symétrie et de tunnels qui sont une des caractéristiques essentielles de 1'apatite. Les tunnels sont perpendiculaires au plan de référence 001 et traversent le cristal d'un bout à l'autre, leurs axes constituent des axes de symétrie. Le diamètre de ces tunnels peut varier entre 3 à 3.5 A° et ils ont pour intérêt l'échange avec l'extérieur, par exemple l'échappement des gaz et l'apport des éléments étrangers **[19]**. Il peut admettre à la fois des substitutions anioniques et cationiques.

La valeur des paramètres de maille, la position des ions, leur répartition entre les sites, la déformation des angles et des longueurs de liaison sont bien évidemment reliées à la nature des ions de substitution: rayon ionique, charge, polarisabilité, électronégativité, ... etc. Les grandeurs thermodynamiques comme la solubilité, l'enthalpie de formation vont, elles aussi, dépendre de ces substitutions **[19]**.

2. 2 - Aperçu sur les phosphates naturels

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X de différents phosphates montre qu'ils sont composés principalement d'apatites **[16 - 20]**.

Il existe dans la nature des gisements sous forme de phosphate de calcium suivant deux origines géologiques connues: (i) origine sédimentaire (le plus répandu dans le monde à 90%) formé, il y a 70 millions d'années dans des lits de sédiments marins par des facteurs climatique, géographique et de courants océaniques et (ii) origine volcanique ou igné.

i) Les phosphates sédimentaires (PS) : la plupart des phosphates naturels (PN) du monde sont d'origine sédimentaire et sont les plus commercialisés **[20]**. Ils sont principalement composés du groupe de l'apatite en liaison avec autres minéraux accessoires et impuretés. Les PS se trouvent dans des formations d'âge géologique très différent, souvent en couches épaisses relativement horizontales (peu affectées par la tectonique, alpine (atlasique) pour le Maroc), et peuvent être à la base de terrains de recouvrement peu profonds. Ils sont représentés surtout par les pôles fluorapatite - hydroxylée [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F)_2$] et/ou fluorapatite carbonatée (appelée francolites) [$Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3, F)_x(OH, F)_2$] où x est généralement voisin de "1" **[20]**. Les francolites ayant une importante substitution des carbonates sur le phosphate sont les plus fortement réactives. Elles sont métastables par rapport à la fluorapatite et peuvent être systématiquement altérées par les effets combinés du lessivage, du métamorphisme et du temps. Les phosphates naturels d'un même gisement sédimentaire se trouvent sous forme des couches relativement homogènes ; chacune d'elles à ses propres caractéristiques selon les conditions géologiques et des altérations après dépôt **[20]**. Etant poreux, ils offrent une plus grande surface spécifique et par conséquent une grande solubilité **[16 , 17]**.

La teneur de CO_2 dans les francolites avec excès de fluor varie selon les âges géologiques. En effet, les roches sédimentaires plus anciennes contiennent généralement des francolites avec une quantité limitée de substitution carbonatée alors que des phosphates naturels sédimentaires plus jeunes peuvent avoir des compositions qui englobent le modèle francolite (Figure 1. 1).

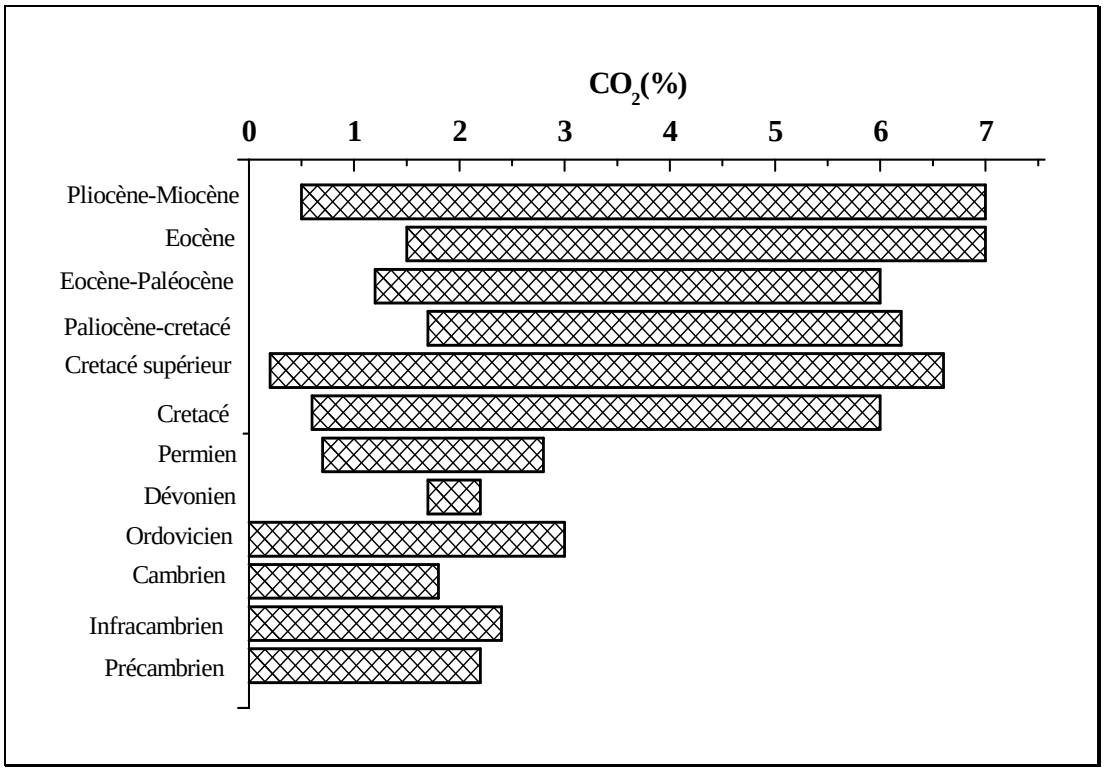

Figure 1. 1 : *Variation de la teneur en CO_2 dans les francolites avec excès de fluor de divers âges géologiques* ***[20].***

ii) Les phosphates magmatiques (ignés) : ils sont d'origine volcanique et se diffèrent également d'un dépôt à l'autre et dans la même mine. Ils ont fourni environ 10% à 20% de la production mondiale des dix dernières années. Ils contiennent généralement des variétés de fluoroapatite, d'hydroxyapatite ou de chlorapatite qui sont relativement peu réactives et donc moins appropriées pour l'application directe en fertilisation. Les apatites pures de ces variétés contiennent légèrement plus de 42% de P_2O_5.

D'autres types de phosphates de moindre importance, existent aussi tels que les phosphates métamorphiques ayant une forme intermédiaire de phosphate plus complexes. Ce sont généralement des roches sédimentaires qui ont subi des altérations dues à la température et à la pression, donnant lieu à une recristallisation. A cause de leur origine sédimentaire, ils contiennent les mêmes impuretés que les PS.

2. 2. 1 - Effet de la substitution carbonatée sur les caractéristiques des francolites

Les francolites se différent des fluorapatites par leurs compositions chimiques **[21]**. Le tableau 1. 2 représente quelques compositions chimiques moyennes de francolite et de fluorapatite.

Tableau 1. 2 : *Comparaison entre quelques compositions chimiques moyenne de fluorapatite et de francolite* ***[21].***

Compositions chimiques (%)	Fluorapatite	Francolite
CaO	55.6	55.1
P_2O_5	42.2	34.0
CO_2	0.0	6.3
F	3.77	5.04
Na_2O	0.0	1.4
MgO	0.0	0.7

Le remplacement de certains groupements par d'autres dans le réseau apatitique s'accompagne généralement d'une variation des paramètres cristallographiques suivant le volume des groupements substitués **[19 - 21]**. Le tableau 1. 3, ci-dessous, résume les paramètres cristallographiques du phosphate naturel de Benguerir (Bassins de Gantour), d'hydroxyapatite, de fluorapatite et de francolite.

Tableau. 1. 3 : *Paramètres cristallographiques du phosphate naturel de Benguerir comparés à ceux des apatites naturelles et synthétiques* ***[22].***

Paramètre cristallins	Phosphate de Benguerir	Hydroxyapatite	Fluorapatite	Francolite
a	9.360	9.421	9.372	$\leq$ 9.369 (Variable avec la teneur en CO_2 et H_2O)
c	6.889	6.882	6.888	$\leq$ 6.890 (Variable avec H_2O)

La comparaison de ces paramètres avec d'autres apatites synthétiques et naturelles reportées dans la littérature nous permet de conclure que le phosphate des Bassins de Guantour est composé principalement de la francolite **[22]**. Il apparaît donc que, les phosphates naturels peuvent être caractérisés par leurs paramètres cristallographiques (a et c) et leurs teneurs en CO_2. Ainsi, la qualité chimique sera, certainement, affectée par les teneurs du CO_2 et de H_2O dans la formule des PN.

Dans les francolites, la valeur "a" du paramètre cristallographique diminue de 9.369 ± 0.001 Å à approximativement 9.320 ± 0.001 Å avec la substitution maximale de carbonates et une teneur de fluor inférieure à celle de la fluorapatite stœchiométrique. La quantité maximale

de substitution est de 6% à 7% de CO_2 en poids. La figure 1. 2 représente la variation de la valeur du paramètre cristallographique "a" en fonction de la corrélation des CO_3^{2-} avec PO_4^{3-} en poids des formules **[20]**.

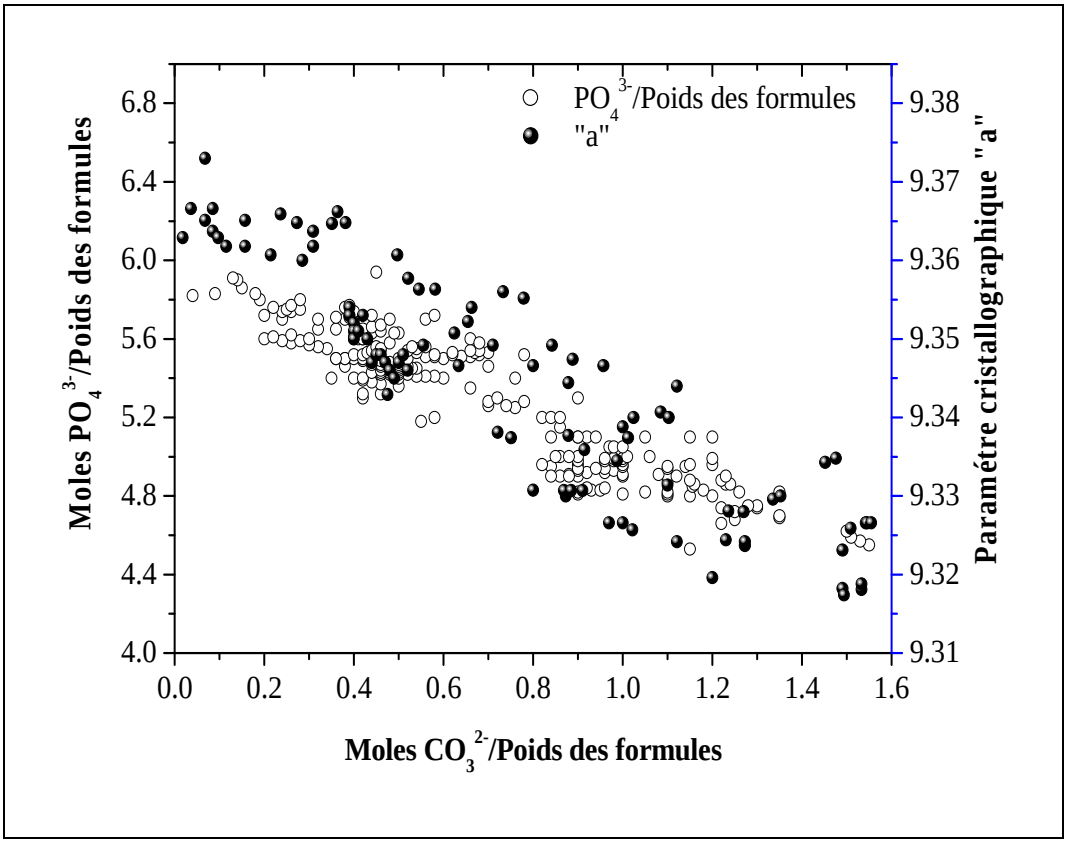

Figure 1. 2 : *Francolites avec excès de fluor, variation de la valeur du paramètre cristallographique "a" et de PO_4^{3-} en fonction de la corrélation des CO_3^{2-}* ***[20].***

Il apparaît que, d'après la figure 1. 2, le paramètre cristallographique "a" diminue avec la croissance du ratio CO_3^{2-}/PO_4^{3-}, et par conséquent avec la croissance CaO/P_2O_5, dans la formule des PN.

2. 2. 2 - Effet de la substitution carbonatée sur la solubilité des francolites

La réactivité chimique est un paramètre principal lors de l'attaque du phosphate ou lors de son utilisation directe. Le comportement de solubilité du phosphore dans les solvants légers tels que (i) le citrate d'ammonium neutre (CAN), (ii) l'acide citrique à 2 % (AC) et (iii) l'acide formique à 2 % (AF) fournit une très bonne indication de la réactivité chimique **[21]**. En outre, les acides minéraux dilués peuvent également être utilisés pour mesurer la réactivité chimique du phosphate.

La solubilité dans le CAN des francolites ayant une substitution maximale de CO_3^{2-} (CaO/P_2O_5 = 1.67) est d'environ 7 % du P_2O_5. Cette valeur diminue avec la diminution de la substitution carbonatée jusqu'à environ 1 à 2 % du P_2O_5. Pour les francolites ayant une substitution carbonatée très faible (CaO/P_2O_5 = 1.33), la solubilité est la même que dans les apatites magmatiques (Figure 1. 3). Nous notons que, les phosphates marocains ont une solubilité qui varie entre 4.5 à 7 %.

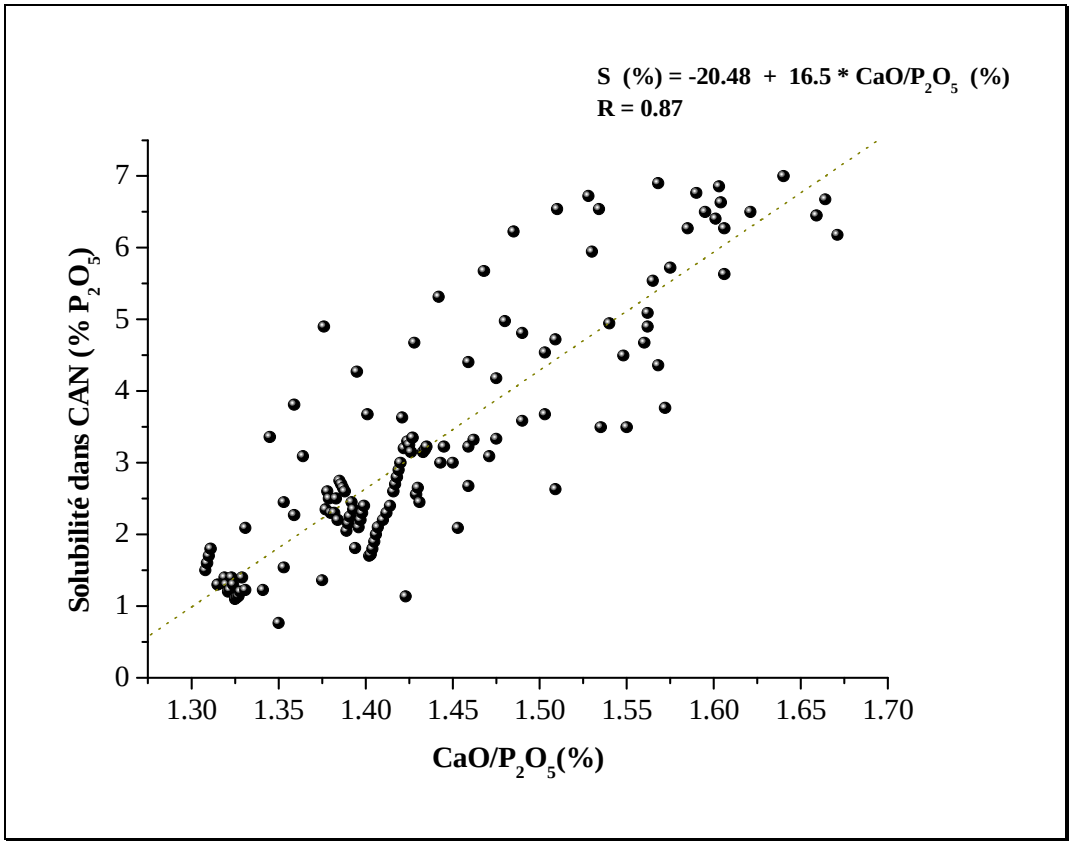

Figure 1. 3 : *Relation entre le ratio CaO/P_2O_5 en poids et le P_2O_5 soluble dans le CAN, pour des francolites en excès de fluor* ***[20].***

D'après ce qui précède, il apparaît que la solubilité des francolites augmente avec la diminution du paramètre cristallographique "a" et la croissance de degré de substitution carbonatée. Cela veut dire que, seules les carbonates liés avec l'apatite qui déterminent la solubilité des francolites. Alors que, les carbonates libres affectent la dissolution des phosphates naturels parce qu'ils sont plus solubles que ces derniers. La présence des carbonates en quantité significative peut annuler la solubilité du phosphate naturel **[21 - 23]**. Ainsi, on note que d'autres impuretés affectent également la solubilité **[17]**. En conséquence, le taux des impuretés (composition chimique) déterminent les problématiques et législations

de la valorisation des PN. Pour cela, on fait toujours recourir après toute valorisation à des caractéristiques chimiques.

2. 2. 3 - Caractéristiques chimiques de quelques phosphates marchants

Les phosphates marchands sont caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques et minéralogiques (teneurs en P_2O_5, le CaO/P_2O_5 et les impuretés) ; les plus connus dans le monde sont: de Florida et de Nord de Carolina (USA), de Khouribga (Maroc), de Gafsa (Tunisie), de Kola (Russie), et de Taïba (Sénégal). La teneur en P_2O_5 du phosphate marchand se situe entre 26 et 38 % (Tableau 1. 4) **[24]**.

Tableau 1. 4 : *Composition chimique de quelques phosphates marchands* ***[24].***

	Karatau	Eastern	Gafsa	Khouribga	Florida	Jordan	Taïba
P_2O_5 %	28.9	28.1	29.6	32.0	32.1	33.9	36.7
CaO %	43.0	49.5	50.4	51.8	47.2	52.0	50.0
SO_3 %	0.9	1.5	3.3	1.9	1.1	1.3	0.01
SiO_2 %	7.2	8.2	2.8	2.3	8.0	3.2	5.0
F %	3.0	3.2	3.4	3.9	3.7	4.0	5.0
MgO %	2.2	0.8	0.7	0.5	0.5	0.2	0.04
Fe_2O_3 %	1.5	0.3	0.4	0.2	1.4	0.2	0.9
Al_2O_3 %	0.6	0.5	0.4	0.4	1.1	0.2	1.1
CO_2 %	6.0	7.1	6.8	5.6	3.5	4.2	1.8
Cd (ppm)	4	8	40	15	9.1	5	86.7
As (ppm)	14	11	4.5	13.3	11.3	8	17.4
Cr (ppm)	35	23	144	200	60	92	140
Hg (ppm)	75	20	144	855	199	48	270
U (ppm)	84	123	44	88	141	78	67
V (ppm)	63	52	27	106	108	70	523

Suite à la diversité des propriétés physico-chimiques et cristallographiques, le PN est un terme général et une appellation commerciale pour environ 300 phosphates de différentes qualités dans le monde. Il décrit des assemblages minéraux naturels contenant une

concentration élevée de minéraux phosphatés. De ce fait, la teneur de P_2O_5 potentiel n'est pas un critère sûr pour estimer la qualité du phosphate qui est affectée par les impuretés **[24]**.

2. 3 - Les impuretés des phosphates

Les dépôts de qualité supérieure des phosphates naturels sont épuisés jour par jour dans le monde. Tandis que les sources actuelles seront dérivées des sources de qualité inférieure contenant diverses impuretés qui peuvent se rencontrer selon trois origines principales: (i) celles liées aux éléments substitués dans la structure de l'apatite, (ii) celles provenant des autres phases présentes dans les phosphates et (iii) celles dépendant des conditions physico-chimiques lors de la formation des phosphates. Ces impuretés sont parfois bien séparées (exogangue) ou intimement mélangées au minerai (endogangue), les teneurs de ces impuretés changent considérablement parmi les sources de phosphate naturel et dans le même gisement selon les conditions de sédimentations **[7]**. Elles incluent, dans diverses combinaisons et concentrations, de la matière organique, de quartz, des minéraux argileux, des carbonates, des éléments radioactifs et des oxydes de métaux... .En effet, la matière organique (MO) est un constituant caractéristique des phosphates sédimentaires, elle présente en association aux minéraux (argileux ou carbonatés) **[25]**. Les carbonates sont principalement représentés par de la calcite, de la dolomite, de la ferrifère et de l'ankérite, ils introduisent donc Ca, Fe et Sr comme principales impuretés dans la structure cristalline **[25]**. Par ailleurs, le quartz peut se rencontrer en tant que graines détritiques ou en tant que variétés microcristallines. Les autres silicates peuvent comprendre des feldspaths et des micas (biotite et muscovite). La teneur en silice va dépendre principalement de la proportion de quartz et de minéraux des argiles détritiques ou néoformées (muscovite, illite, kaolinite, montmorillonite …) pendant la diagenèse. Le quartz peut représenter une proportion importante de la matrice des phosphates. Entre autre, les zéolites, y compris la clinoptilolite et la heulandite, sont de temps en temps trouvées **[16 , 17 , 24 , 25]**.

Les PN contiennent également des éléments dangereux comprenant des métaux lourds, par exemple le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg) et le plomb (Pb). Ainsi que des éléments radioactifs, comme l'uranium (U) qui se présente sous différentes formes des oxydes, plus ou moins en équilibre radioactif avec ses descendants, les teneurs en U dépendent donc fortement de l'intensité des conditions réductrices. On note que, la matière organique peut être responsable des teneurs élevées en U, l'arsenic (As) et le baryum (Ba), et beaucoup moins en plomb (Pb), en cadmium (Cd) et en zinc (Zn) **[26]**.

2. 4 - Effet des impuretés sur la qualité des phosphates et de ses dérivées et sur les procédés de valorisation.

L'ensemble des impuretés, aussi bien majeures qu'à l'état de traces, manifeste des effets néfastes lors des différentes étapes de transformation des phosphates en ses dérivées ainsi que sur l'utilisation directe **[27 , 28]**. Dans le domaine industriel, la matière organique pose de sérieux problèmes. Elle agit, très fortement, sur le ralentissement des cinétiques de la cristallisation des cristaux de dihydraté. Elle influence également la forme des cristaux de hémi-hydraté qui ont un rôle direct sur la filtrabilité et la perméabilité des acides phosphoriques lors de sa séparation de la phosphogypse **[27 - 29]**. En effet, la matière organique provoque la formation des mousses qui défavorise le refroidissement de la réaction de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique (réaction exothermique). Ainsi, la température et la viscosité de la bouillie augmentent ; ce qui entraine la formation des phosphogypses hémi-hydratés.

En plus, la présence des composants organiques constitue un élément gênant **[14 , 27 - 29]**:

- ils réduisent les sulfates en sulfures et entraînent par la suite une intense corrosion des réacteurs **[30 - 32]**.
- ils contaminent également le produit fini en donnant la couleur noire à l'acide phosphorique qui varie entre le vert clair et le vert foncé **[30]**.
- ils gênent considérablement la récupération des métaux lourds, lors de leur extraction en interagissant avec les solvants organiques pour former des émulsions stables et/ou des crasses à l'interface organo-aqueuse.
- ils ont un effet négatif sur le stockage de l'acide phosphorique commercial **[27]**.

Les argiles occupent une place importante parmi les minéraux associés aux phosphates. Leurs impacts sur le traitement et la valorisation des minerais de phosphates sont également présents, ils affectent la filtrabilité et la qualité des acides produits. Ainsi, ils génèrent des encrassements le long des processus de transformations **[30 - 32]**.

En outre, les constituants MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 et F affectent la qualité chimique de l'acide et changent ses caractéristiques physiques, notamment sa viscosité et sa densité **[28]**. Elles sont par ailleurs génératrices d'ennuis lors de la concentration de l'acide (formation de boues), de son stockage et de son expédition (post-précipitation). Ainsi, le fluor est considéré comme un abaisseur de la réactivité. Tandis que, le calcium et les carbonates libres réduisent

la solubilité du phosphate **[28]**.

Pour les métaux lourds, par exemple le cadmium (Cd) qui est probablement l'élément le plus recherché en raison de sa toxicité potentiellement élevée pour la santé humaine. Il peut être contenu dans les aliments qui proviennent de cultures fertilisées par des engrais phosphatés contenant une quantité de cadmium plus que la norme. De plus, on trouve le chrome (Cr), le mercure (Hg) et le plomb (Pb). Ces métaux peuvent changer de forme et devenir de ce fait plus ou moins mobiles **[33 , 34]**. Ils ne possèdent aucune activité biologique favorable. De plus, leur durée de vie est infinie. Deux facteurs accentuent la gravité des polluants métalliques. D'une part, ils ne sont pas biodégradables et d'autre part, ils s'accumulent dans l'environnement et en particulier dans les sédiments en s'associant avec les matières organiques et inorganiques par le jeu des phénomènes d'adsorption, de complexation et de combinaisons chimiques **[35 , 36]**. On trouve ainsi dans les phosphates des éléments radioactifs, qui sont considérés comme toxiques pour l'homme et les animaux **[26 , 27]**.

L'enrichissement des phosphates (minimisation du taux des impuretés à des valeurs admissibles par les utilisateurs) apparaît donc comme une étape importante, à la fois pour la production de l'acide phosphorique et d'engrais décontaminés, et pour la récupération et la stabilité des métaux lourds et des radioéléments.

2. 5 - Enrichissement des phosphates

Les PN peuvent subir, selon les impuretés, à des opérations d'enrichissement mécaniques et/ou thermiques tel que : le concassage, le criblage, le lavage, le tamisage, le séchage, la calcination, la séparation magnétique, la flottation et l'enrichissement à sec. Ces opérations ont été étudiées par de nombreux auteurs qui sont cités par A. Bendada **[27].** Les teneurs des impuretés et de la BPL (BPL : Bone Phosphate Lime = phosphate de chaux avec % PBL = 2.185 x % P_2O_5) sont corrélées entre eux. C'est pour cela, en fonction de la teneur en BPL, on distingue quatre catégories des phosphates: très basse teneur (TBT), basse teneur (BT), moyen teneur (MT) et haute teneur (HT).

Les phosphates HT et MT ont des teneurs en BPL = 68% et sont considérés comme des produits marchands, dans ce cas on utilise des méthodes conventionnelles tel que le séchage et le lavage qui sont destinés à éliminer, respectivement, l'humidité et les fractions argileuses fines. Autre méthodes de séparation peuvent aussi utilisés, par exemple le concassage et le criblage, pour enlever les gros matériaux siliceux durs. Par contre, pour les phosphates BT et TBT, on utilise souvent quelques opérations mécaniques précédentes suivies par la

calcination. L'objectif de cette dernière est la stabilisation des métaux lourds, la déshydratation de l'humidité d'adsorption et l'eau structurale, le grillage de la matière organique, décomposition des carbonates et autres composés volatils sous forme gazeuse ou sous forme des fines. L'opération de la calcination est souvent associe par l'extinction pour retirer le magnésium, elle est utilisée dans les zones ayant une énergie à faible coût et de ressource limitée en eau **[16]**.

Il en découle que la calcination est complémentaire aux autres opérations. Toutefois, elle est consommatrice d'énergie où une partie importante se perd lors de la phase de refroidissement. La détermination de la température de calcination est importante pour minimiser la consommation d'énergie. Pour cela on distingue deux cas : la première où les réactions exothermiques apportent un pouvoir calorifique au bilan énergétique total de la calcination qui se déroule entre 600 et 800°C **[17].** La seconde où les réactions endothermiques nécessitant une importante consommation de carburant, dans ce cas, la température varie de 800 à 1000°C **[17 , 21]**. En plus de l'élimination de la matière organique et des carbonates, presque totalement, s'échappent sous forme gazeuse du CO et du CO_2, et parfois des sulfures minéraux, SO_2 et SO_3 et d'autres impuretés inutiles, cette opération agit également sur les propriétés de l'usage du minerai (composition, granulométrie, densité, porosité, surface spécifique, dureté, capacité calorifique, conductivité thermique….) **[9 , 37 , 38]** et elle n'a, par contre, aucun effet notable jusqu'à environ 800°C sur les composés minéraux qui résistent à la dégradation thermique.

Il en note que, la plupart des transformations associés à la calcination ont, à haute température, une cinétique rapide particulièrement pour des granulométries inférieures pour lesquelles la matière organique, les carbonates et les métaux lourds se modifient, de façon significative, par combinaison mutuelle **[37 , 38]**. En outre, le mode de la calcination est un facteur intéressant à tenir en compte. Dans ce contexte, une étude comparative de la calcination du phosphate en four rotatif, pendant 30 min, et en four éclair (Flash) pendant 4 secondes, a été réalisée par Blazy. Il en résulte que la calcination dynamique en four flash à 1000°C donne des résultats plus intéressants que la calcination en four rotatif à 950°C, tant au niveau de la qualité du phosphate calciné-lavé qu'au niveau de la fabrication de l'acide phosphorique **[14]**. De ce fait, la rapidité d'élévation de la température à l'intérieur des particules, génère de la vapeur d'eau et des gaz volatils pouvant s'échapper par diffusion **[39]**. On différencié donc entre deux mode de calcination:

i) La calcination flash : la calcination flash est une opération très rapide d'un solide, généralement sous forme fine en suspension dans un gaz. Les valeurs typiques sont des chauffages et refroidissements de l'ordre de 10^3 à 10^5 $K.s^{-1}$ et des durées d'exposition de l'ordre de quelques dixièmes de secondes jusqu'à quelques secondes. La représentation de l'évolution de la température en fonction du temps permet d'obtenir l'historique thermique des particules (Figure 1. 4).

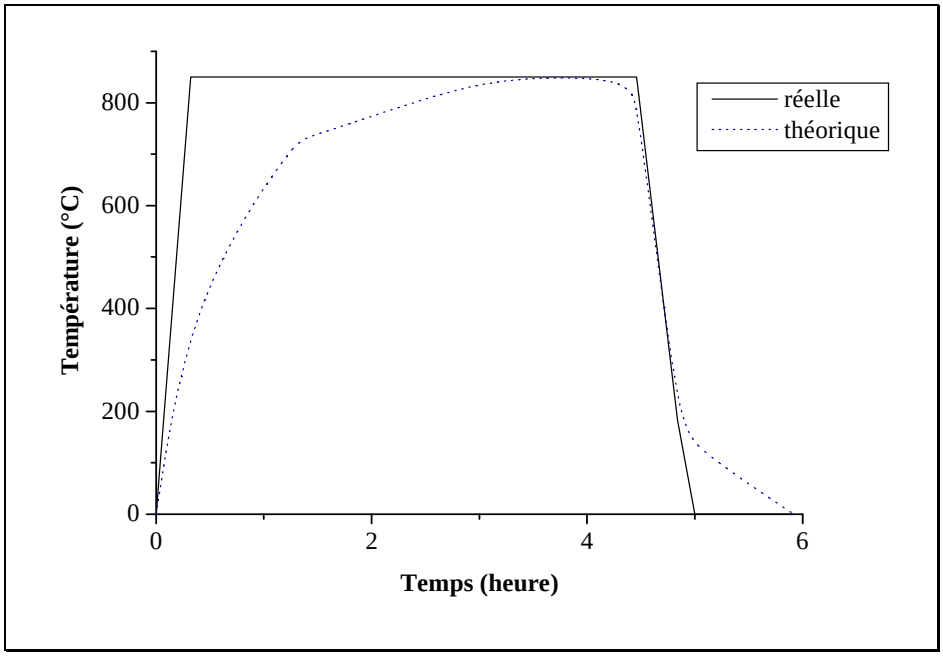

Figure 1. 4 : *Température du four flash en fonction du temps* ***[40].***

ii) La calcination lente : le plateau isotherme de température dure, en général, plusieurs heures.

Bien que la plupart des transformations chimiques et physiques aient une cinétique rapide à haute température, le temps très court de résidence dans le four mène à des transformations qui peuvent partiellement ne pas être terminées. Les changements sont cinétiquement bloqués et les produits incomplètement grillé. Les propriétés des solides préparés donc, sous les procédés de chauffage flash, sont différentes de celles de matériaux traités dans des conditions de calcination où l'équilibre chimique et physique a pu être atteint **[41]**.

D'après ce qui précède, il apparaît important de connaitre les réactions mise en jeu lors de la calcination.

2. 6 - La chimie des phosphates durant la calcination

La connaissance des réactions chimiques se produisant lors de la calcination des phosphates naturels au contact de l'air à une grande portée pratique. Elle a un double espoir : (i) connaissance plus complète des propriétés des minéraux et (ii) meilleure compréhension des phénomènes et mécanismes mises en jeu pendant la calcination. Les aspects de ces réactions ont fait l'objet de nombreuses études aussi bien théoriquement qu'expérimentalement **[16 , 17]**.

2. 6. 1 - Réactions chimiques associées à la calcination

Due à la complexité des phosphates, la calcination fait intervenir plusieurs réactions chimiques dont la cinétique dépend des paramètres de marche. On distingue:

i) Réactions exothermiques : elles apportent, par la combustion de la matière organique, le complément de chaleur nécessaire pour la calcination du phosphate. Elles peuvent être décrites suivant l'équation générale:

$$C_xH_yO_zS_t + ((x+y)/4 + (t-z)/2)\ O_2 \rightarrow x\ CO_2 + y/2\ H_2O + t\ SO_2$$

➢ *Combustion du carbone organique :* elle concerne la plus grande quantité du carbone organique et se fait à la température de calcination. Le carbone organique résulte probablement du monoxyde de carbone (CO) **[42]** suivant la réaction:

$$C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H = -29.4\ kcal.mol^{-1}$$

Il s'oxyde ensuite au cours du refroidissement des gaz conformément à la réaction :

$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -68.2\ kcal.mol^{-1}$$

La somme de ces deux réactions caractérise la conversion du carbone en CO_2.

➢ *Chaleur de combustion des sulfures minéraux :* Si l'on considère que les pyrites sont des sulfures minéraux à une température inférieure à 800°C, deux réactions sont possibles:

- réaction de combustion:

$$FeS_2 + 5/2\ O_2 \rightarrow FeO + 2\ SO_2 \qquad \Delta H = -163.2\ kcal/mol$$

- réaction de formation de CaS:

$$FeS_2 + CaO \rightarrow FeO + 2\ CaS + 1/2\ O_2 \qquad \Delta H = 52\ kcal/mol$$

➢ *Chaleur de formation des silicates de calcium:* Les principales réactions concernent essentiellement la formation de la wollastonite ($CaSiO_3$) et de la larnite (Ca_2SiO_4) à partir du Quartz (SiO_2) et de la chaux (CaO).

$$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3 \qquad \Delta H = -21 \text{ kcal/mol}$$

$$SiO_2 + 2CaO \rightarrow Ca_2SiO_4 \qquad \Delta H = -29 \text{ kcal/mol}$$

ii) Réactions endothermiques : Il s'agit des réactions chimiques qui nécessitent un apport calorifique.

➢ *Décomposition des carbonates:* Seules les réactions de la décomposition de la dolomite et de la calcite sont habituelles lors de la calcination **[42].**

- De formule $CaMg(CO_3)_2$, la dolomite est un minéral commun qu'on peut trouver dans des couches peu épaisses le plus souvent, sous forme de couches alternées de magnésium et de calcium. Elle ressemble beaucoup à la calcite (composée uniquement du calcium) excepté le fait qu'elle ne réagit que très peu avec l'acide à chaud et, seulement, lorsqu'elle est sous forme de la poudre.

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2 \qquad \Delta H = 710 \text{ kcal/kg } CO_2$$

- La décarbonatation de la calcite intervient entre 600 et 800°C et se fait suivant la réaction :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad \Delta H = 965 \text{ kcal/kg } CO_2$$

Par la présence, dans le phosphate brut, du dioxyde de soufre ou des sulfures minéraux, la chaux ainsi produite peut subir une sulfatation exothermique avec excès de l'air selon la réaction suivante.

$$CaO\ (s) + SO_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CaSO_4(s)$$

L'hydroxyde (chaux éteinte) est obtenu par addition d'eau à la chaux vive.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \qquad \Delta H = -15.67 \text{ kcal/mol}$$

On assiste ensuite à une réaction partielle de la chaux ainsi formée avec le di-phosphate de calcium ($Ca_2P_2O_7$).

$$CaO + Ca_2P_2O_7 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

Le phosphate tricalcique réagit immédiatement avec le fluorure de calcium pour former une fluorapatite phosphocalcique selon la réaction suivante.

$$3\ Ca_3(PO_4)_2 \quad + \quad CaF_2 \rightarrow \quad Ca_{10}(PO_4)_6F_2$$

Cette réaction s'effectue à 900 °C pendant plusieurs heures **[43]**.

➢ *La déshydratation :* La calcination provoque, sous l'effet de la température, la déshydratation et l'élimination de l'eau de constitution sous forme de vapeur d'eau.

2. 6. 2 - Comportement des polluants durant la calcination

Les contaminants les plus fréquemment cités sont les métaux lourds (cadmium, plomb, arsenic, cuivre, mercure, zinc,...), les carbonates et la matière organique. Le problème de la contamination des matériaux extraits a conduit, très tôt, les pays industrialisés à mettre au point des procédures et développer des méthodes d'évaluation pour, la prise des décisions de gestion.

i) Répartition des métaux lourds : En général, la répartition des métaux lourds dans le phosphate calciné et dans les gaz volatils dépend de leurs tensions de vapeur. Toutefois, pendant la calcination, la majorité des métaux se concentrent beaucoup plus dans le solide que dans les gaz. La vaporisation reste très faible en dessous de 700°C et même au-delà, bien qu'elle soit significative, due à leur très faible concentration dans les gaz **[37 , 38 , 44]**.

ii) Emission des polluants : La calcination des phosphates entraîne, en général, l'émission des polluants organiques. La concentration et l'ampleur de celle-ci dépendent de la quantité initiale du comportement et de l'origine de ces polluants dans le milieu. Les composés les plus fréquents rencontrés sont le SO_x, le NO_x, le protoxyde d'azote N_2O, le CO, le CO_2 et le fluor.

Contrairement à la partie organique, les métaux lourds des phosphates ne sont détruits que partiellement lors de la calcination. La plus grande partie reste dans le résidu solide et les plus volatils, en très faible quantité, s'évaporent en fonction de leur propriété et de leur spéciation **[44].** On signale que, les mécanismes de dégradation thermique influenceront sensiblement les propriétés physico-chimiques du produit fini. Ainsi, ils favorisent la récupération des métaux lourds dans les procédés de purification de l'acide phosphorique.

2. 7 - Effet de la calcination sur les propriétés physiques du phosphate

i) Les dimensions de la maille élémentaire et la taille des cristaux.

Les modifications de la température de calcination entraînent des substitutions de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} et F^- dans le réseau apatitique **[45].** Le paramètre "a" de la maille élémentaire augmente avec la température surtout entre 500 et 950°C. Au delà de 950°C, il a atteint la valeur de la fluorapatite. Les pics de diffraction des rayons X du phosphate sont devenus plus distincts, plus nets et plus forts avec la calcination au-dessus de 700 °C **[21 , 46]**. L'effet majeur de calcination d'un francolite au dessus 800 °C est la libération de dioxyde de carbone avec une augmentation du paramètre "a" et de la taille des cristaux et la recristallisation stœchiométrique de la fluorapatite avec ségrégation de CaO et CaF_2 **[21]** (Figure 1. 5).

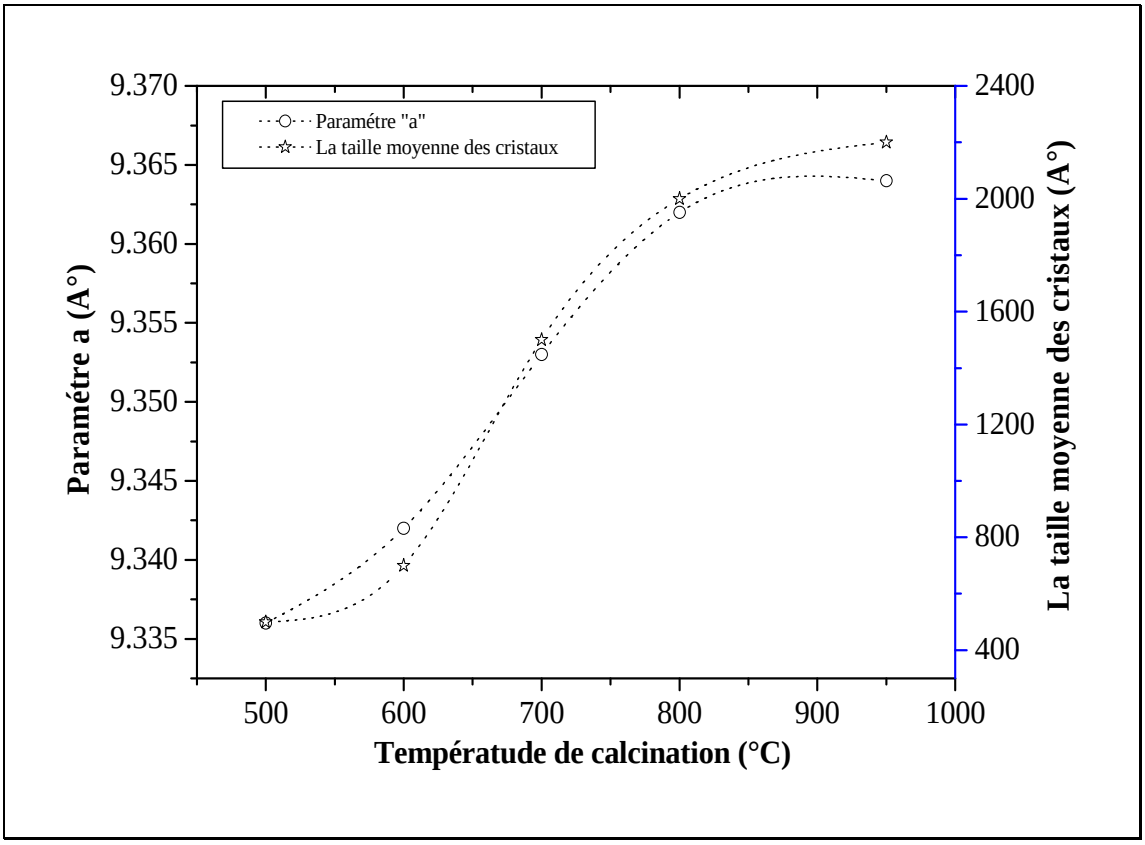

Figure 1. 5 : *Variation du paramètre "a" et la taille moyenne des cristaux en fonction de la température* ***[21].***

La valeur du paramètre "a" et la taille des cristaux de la matière minérale des francolites augmentent successivement, dans l'intervalle de température comprise entre 500 et 950°C, de 9.335 Å et 500 Å jusqu'à 9.364 Å et 2200 Å.

ii) La surface spécifique, la porosité, la densité et la réactivité chimique.

a) la surface spécifique : Des essais effectués sur deux échantillons différents du phosphate en provenance du Maroc (phosphates sédimentaires) et de l'Utah (phosphates ignés) indiquent que la surface spécifique des phosphates augmente avec la diminution de température de calcination. Cette variation remarquable, dans une gamme de température comprise entre 500°C et 800°C, attribuée à l'agrégation de grains fins avec les gros grains et la destruction des pores des minerais **[21]**.

b) la porosité : La porosité du phosphate augmente tantôt avec la croissance de la température jusqu'à environ 700 °C, au-delà, elle diminue brutalement et la destruction des pores devient très sévère, ce qui peut être réfléchi sur la réactivité du produit calciné **[21]**. On note, que la vitesse de la croissance de la porosité, pour les températures inférieure à 700°C, dépend du taux des impuretés, surtout la matière organique et les carbonates.

c) la densité : La densité diminue relativement à des températures de calcination inférieure à 750 °C. Au-dessus de cette température, certains changements dans la densité se produisent, où la densité augmente légèrement avec la croissance de la température. La densité pondérée varie selon l'effondrement de la porosité interne des particules. Par ailleurs, la densité vraie, pratiquement, n'affecte pas avec la température de calcination, sauf à des températures relativement élevées lorsque la transition de cristal peut avoir lieu **[21]**.

d) la réactivité chimique : La réactivité du phosphate dépend de propriétés physico-chimiques et cristallographiques qui sont couplées entre eux et avec la température de la calcination. Il en découle, d'après l'étude de 17 phosphates avant et après calcination à l'aide d'une solution de CAN, que le comportement de solubilité (réactivité chimique) des phosphates calciné au-dessus de 750°C, diminue légèrement à cause de la recristallisation **[21 , 47]**. Cette réactivité atteint sa valeur la plus basse lorsque le minerai est calciné à environ 950 °C en raison de l'étendue du phénomène de frittage. La chute de la réactivité et de la surface spécifique sont dues à une altération des carbonates mous **[48]** et la présence de $CaCO_3$ et de CaO libres dans le produit **[31]**.

3- Généralité sur les procédés de traitement thermique des phosphates

Dans cette section, nous allons proposer un bref rappel sur la technologie des procédés de la calcination à base de : lit fluidisé et four tournant qui sont parmi les fours traditionnels largement utilisés. Ces fours polyvalents se comportent comme des échangeurs de chaleur. Ces derniers se caractérisent par les grandeurs classiques (coefficient de transfert thermique, la surface d'échange et la différence de la température logarithmique moyenne) et les propriétés thermophysiques des milieux interchangeant de la chaleur. Ces caractéristiques sont couplées entre eux. Les études sur l'échangeur de chaleur, sont basées sur des modèles empiriques validés à l'échelle des laboratoires où l'échangeur est de l'ordre de quelques centimètres à environ d'un mètre. Mais lorsqu'on fait une extrapolation vers l'industrie, l'erreur de calcul devient importante à cause de la variation des paramètres thermophysiques le long de l'échangeur **[49].**

3. 1 - Calcination en four tournant

Les fours tournants constituent une technologie de choix dans des nombreux procédés chimiques tels que : le séchage dans l'industrie agroalimentaire, la calcination des ciments, de coke de pétrole et des phosphates,…. On les trouve aussi en métallurgie.

La géométrie du four tournant (diamètre et longueur) est particulièrement importante sur le plan des débits de solide que peut charrier le four et sur le plan de temps de séjour. La gamme des diamètres des fours tournants est comprise entre une dizaine de centimètres jusqu'à 7 mètres. Quant à la longueur, il existe des fours mesurant 1 mètre qui sont plutôt des fours tournants de laboratoires, mais aussi des fours mesurant jusqu'à 100 mètres. Des fours tournants de grande longueur et de grands diamètres seront privilégiés pour des applications nécessitant de longs temps de séjour et des débits massiques importants. Les différents types des fours tournants sont indiqués dans la littérature **[50]**. La modélisation mathématique d'un four rotatif de calcination a été effectuée par Michèle DUBOIS **[51].**

i) Le dimensionnement du four tournant : les dimensions et la géométrie sont des caractéristiques techniques particulièrement importantes pour le dimensionnement des installations industrielles qui est conditionné par les valeurs des paramètres opératoires tels que: le temps de séjour, le taux de remplissage et la cadence de l'installation.

ii) Les différents systèmes de chauffage des fours tournants : on distingue principalement deux modes de chauffage, le chauffage direct et le chauffage indirect.

- *Le chauffage direct* consiste à envoyer des gaz chauds du sens de la progression du solide. Un ou plusieurs brûleurs est (sont) donc placé(s) à l'entrée ou à la sortie du four et les gaz chauds qu'ils produisent parcourent l'intérieur du tube afin de chauffer le solide. Sur des fours de très grandes longueurs, une série de brûleurs est disposée tout au long du tube rotatif.

- *Le chauffage indirect* consiste à chauffer les parois du tube rotatif, il peut être nécessaire dans le cas où un contact entre la charge et les gaz chauds de combustion n'est pas souhaité.

iii)- Etudes théoriques du transport des solides granulaires dans les fours tournants : l'étude de l'écoulement à travers le cylindre rotatif revêt une grande importance parce que le type de mouvement va fortement influencer le mélange. Ceci conditionnera l'intensité des transferts de chaleur et de masse et finalement aura un impact considérable sur le rendement de la calcination. Ces études concernent: i) le régime d'écoulement, ii) l'estimation du temps de séjour et iii) les modes de transfert thermiques **[52]**.

- *Influence de la température sur la calcination en four tournant* **:** on distingue deux types de chauffage:

- Chauffage uniforme : le four est chauffé d'une manière constante et uniforme sur toute sa longueur. Ce choix de chauffage est généralement typique des fours tournants électriques, où l'intérêt est de garder la même température sur toute la longueur du cylindre.

- Chauffage non uniforme : le chauffage est différent sur le long du four. Ce type de chauffage est semblable à la configuration de chauffage «contre-courant» fréquemment rencontrée en industrie, où le brûleur du four se situe à la sortie du cylindre. On peut rencontrer aussi des fours industriels chauffés en mode «co-courant», dans ce cas, le brûleur est placé à l'entrée du cylindre.

- *Influence du temps de séjour sur la calcination en four tournant :* ici on note la dépendance entre le temps de séjour, la température de calcination, la cadence et l'angle d'inclinaison du four **[50].**

Les études sur la distribution du temps de séjour des solides dans un four ont indiqué que le mouvement des solides peut être traité comme un débit de la matière, avec un peu de dispersion axiale. Les fours actuels sont manipulés en tant que mélangeurs idéaux avec un degré de mixage, afin d'identifier les facteurs qui causent le mouvement rapide ou lent des particules dans le four.

Le temps de résidence moyen des solides est défini comme le rapport entre la quantité de la matière dans le four dans les conditions de fonctionnement et le débit d'entrée de la matière, selon l'équation:

$$\tau = \frac{m}{q_m} \qquad \textbf{(1. 1)}$$

Ou: τ est le temps de résidence moyen (s).

m : la masse du phosphate dans le four dans les conditions de fonctionnement (kg).

q_m: le débit du phosphate dans le four (kg/s).

Le temps de résidence dépend du milieu réactionnel, des caractéristiques des équipements et des paramètres de marche de procédé. L'expression théorique **1. 1** n'est pas souvent vérifiée dans les procédés continus. Pour cela, on trouve dans la littérature des relations permettant d'estimer empiriquement ou semi-empiriquement le temps de séjour à partir d'autres paramètres de fonctionnement du four **[53]**.

3. 2 - Calcination en four à lit fluidisé

La «fluidisation» consiste à faire circuler une phase fluide (un gaz ou un liquide) à travers un lit de particules, pour les mettre en suspension. Le terme fluidisation vient du fait que la suspension liquide/solide ou gaz/solide est amenée dans un état semblable à celui d'un fluide. On obtient de cette manière un mélange intense de gaz et de matériaux permettant d'atteindre une cinétique chimique élevée. Cela veut dire qu'un lit fluidisé offre une grande surface d'échange entre le gaz et le solide, une grande intensité des transferts thermiques entre le gaz et les particules, et entre le lit fluidisé et la paroi du réacteur, ce qui conduit à une excellente homogénéité des températures et facilitera le contrôle de cette température par apport ou retrait de chaleur. De plus, les vitesses de transfert de matière entre le gaz et les solides sont élevées. Le comportement des solides en état fluidisé offre la possibilité d'effectuer des opérations en mode continu et de recycler des poudres ou des gaz; ces caractéristiques constituent des avantages importants pour les applications industrielles.

Parmi les applications possibles des lits fluidisés on peut citer: le chauffage/refroidissement de gaz ou de solides divisés, la production ou la récupération d'énergie thermique, la calcination des ciments, des phosphates, des boues…, le séchage/désorption, la gazéification de combustibles solides. La formulation de la fluidisation a été citée dans la littérature **[54 , 55].**

La calcination du phosphate à base de lit fluidisé est une opération efficace qui aboutit un produit fini de meilleur qualité tous en contrôlant l'émission de polluants. Cependant, le poids énergétique de la calcination est tellement considérable, il doit être donc un bon thème de réflexion du point de vue économie d'énergie **[31 , 55]**. La figure. 1. 6 illustre le schéma descriptif du procédé de calcination du phosphate à base de lit fluidisé.

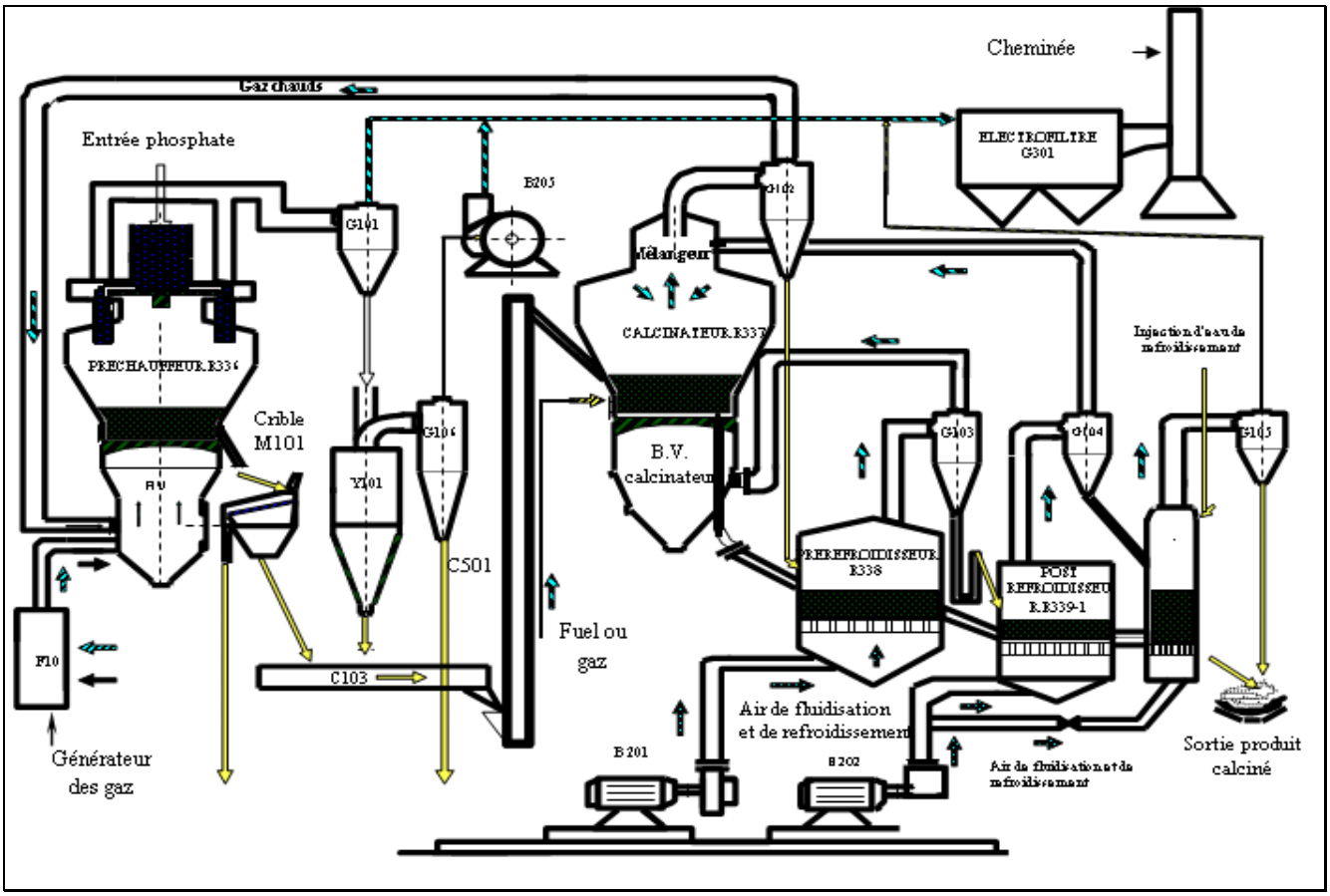

Figure 1. 6 : *Schéma synoptique du procédé "DORR-OLIVER" de la calcination du phosphate.*

B. 201 , 202	:	Soufflante air de fluidisation et de refroidissement
B. 205	:	Ventilateur de dépoussiérages
BV	:	Boite à vent
C.103	:	Convoyeur à raclette
C.501	:	Elévateur à godets
G.101 à 106	:	Cyclones
G.301	:	Electrofiltre
M.101	:	Crible
Y101	:	Classificateur

D'après le schéma, il apparaît que la section du refroidissement comporte trois lits fluidisés, ce qui augmente le coût de l'installation et complique la commande du procédé. La réalisation de notre protocole de mélange se focalisera au rechange des lits fluidisés de cette section par un mélangeur sous forme d'un four tournant.

4 - Aperçu sur le mélange des milieux granulaires

4. 1 - Les phosphates sont des matériaux à structures granulaires

Les phosphates sont des matériaux à structures granulaires polyphasiques, poreux et évolutifs. Ils sont des assemblés des particules discrètes, désignées sous le terme générique de grains, qui sont généralement arrangées de manière désordonnée et présentent souvent des différences de forme, de taille, de densité et d'état de surface qui les caractérises. Avec la diversité des caractéristiques physico-chimiques et cristallographiques, les phosphates ont une hétérogénéité qui se manifeste diversement et à différentes échelles, ils se comportent fortement en fonction des propriétés thermique, hydrique, mécanique et chimiques qui sont, jusqu'au maintenant, mal connues et couplés entre eux **[57]**. Les effets de ces propriétés peuvent accélérer ou amoindrir selon la température qui induit différentes modifications ; accompagnés des pertes de l'humidité et du feu **[58]**. Ils impliquent des mécanismes particuliers (les avalanches, les forces de contact, les voûtes granulaires, la dilatance, les collisions inélastiques entre grains et la ségrégation) totalement absents dans les matières fluides **[59]**.

4. 2 - Transfert thermique au sein des milieux granulaires

Le transfert thermique se fait suivant trois modes différents (conduction, convection et rayonnement) qui dépendent du profil chimique, minéralogique et des paramètres de marche du procédé **[60]**. Ces modes sont complexes car ils sont, d'une part, conditionnés par la structure granulaire du matériau et, d'autre part, peuvent se trouver couplés à des transferts de masse. A haute température, les phosphates vont se déshydrater, se griller de la matière organique et se décomposer en carbonates avec libération d'autres impuretés volatils. Ils peuvent subir des problèmes divers, tels que la ségrégation, l'agglomération et/ou le collage….

Les propriétés thermophysiques présentent certaines caractéristiques spécifiques qui ne sont pas bien connues et non encore maîtrisées. Elles sont fonction de **[61]**: (i) la composition chimique et la fraction massique de chaque composant, (ii) la manière dont les différentes phases sont distribuées, (iii) la nature des contacts entre les différentes phases et (iv) les propriétés d'absorption et d'émission des composants.

Suite à la complexité des phénomènes mises en jeu, lors de l'étude ou de la manipulation des milieux granulaires ou de ces mélanges, et par analogie avec les sols et les ciments **[62 - 64]**, la modélisation du comportement thermo-hydro-chimio-mécanique (THCM) couplé représente une approche plus appropriée **[62 - 64]**. Cette description phénoménologique peut décrire par la thermodynamique des processus irréversibles appliquée aux systèmes ouverts et la mécanique des milieux granulaires. Elle permette de comprendre et de suivre l'évolution des phénomènes associés, et des dissipations liés aux phénomènes de transfert de chaleur et de masse, de filtration de phases, de diffusion des constituants gazeux, du changement de phase et des avancements des réactions chimiques **[62]**. Malgré cela, la littérature scientifique est extrêmement pauvre en termes d'analyse, de manipulation et de modélisation. C'est pourquoi nous nous sommes limités ici à quelques généralités et concepts simples pour prévoir le comportement des mélanges granulaires à haute température.

4. 3 - Mélange des milieux granulaires

Le mélange des milieux granulaires est une opération clé pour de nombreux domaines industriels. La dualité mélange - ségrégation impose à penser à une certaine qualité de mélange qui peut être atteinte en jouant sur les aspects dynamiques et/ou thermiques. Ces derniers sont liés aux mécanismes de mélange qui précédent la mise en mouvement des particules et aux modes de transfert thermique qui se déroulent durant la mise en mouvement des particules. Ces mécanismes et modes dépendent des propriétés d'écoulement des produits et des possibilités technologiques des appareils de mélange. De ce point de vue, les mélangeurs utilisés dans l'industrie sont de trois principaux types, selon que l'agitation est produite par un mobile interne (mélangeurs convectifs), par la mise en rotation de la cuve (mélangeurs à tambour), ou bien encore par le propre écoulement du matériau (mélangeurs statiques).

Pour éviter de compliquer cette étude an faisant appel à la théorie d'homogénéisation des mélanges et la distribution des particules, nous considérons que la condition d'homogénéité est vérifiée.

4. 3. 1 - Conditions de miscibilité de mélange granulaires

i) Loi des masses : en cas de miscibilité, un certain nombre de propriétés extensives suivent une loi dite «des masses»: si la propriété P du solide s_i vaut P_i, et que l'on mélange des masses m_i des solides «i» entre eux, alors la propriété P du mélange vaut:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_i P_i}{\sum_{i=1}^{i=n} m_i} \qquad \textbf{(1. 2)}$$

La valeur de P est la moyenne des valeurs pour chaque solide pondérée par les masses.

Cependant, cette loi ne s'applique pas à toutes les propriétés extensives pour tous les systèmes. En effet, il peut se produire des réactions chimiques ou physiques modifiant les propriétés. Ainsi, cette loi des masses est en général respectée pour des propriétés telles que le volume ou la capacité calorifique, mais pas toujours. Les propriétés intensives (la température, la pression...), quant à elles, ne suivent pas une loi des masses.

ii) Température de mélanges granulaires : dans le cas d'un mélange dit «idéal» des solides, les températures T_i et l'énergie calorifique apportée par chacun des solides est mise en commun. Le bilan des échanges thermiques se traduit par:

$$\sum_{i=1}^{i=n} m_{\mathrm{i}} \times C_{\mathrm{pi}} \times T = \sum_{i=1}^{i=n} m_{\mathrm{i}} \times C_{pi} \times T_{\mathrm{i}} \qquad \textbf{(1. 3)}$$

Où C_{pi} est la chaleur spécifique du solide «i». La température finale T peut donc se calculer par:

$$T = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_{\mathrm{i}} \times C_{pi} \times T_{\mathrm{i}}}{\sum_{i=1}^{i=n} m_{\mathrm{i}} \times C_{\mathrm{pi}}} \qquad \textbf{(1. 4)}$$

Dans certains cas, les interactions entre les deux solides «absorbent» ou au contraire «génèrent» de la chaleur. Particulièrement, dans notre cas, le phosphate chaud fournit de la chaleur au froid. De ce fait, la vitesse de la température du refroidissement du mélange diminue en fonction du temps de mélange.

4. 3. 2 - Mécanismes de mélange et de ségrégation granulaires

i) Mécanismes de mélange granulaires

Les différents mécanismes de mélange sont décrits, selon Lacey **[65]**, de la façon suivante:

✓ Mélange par convection: les particules subissent un mouvement en bloc lors de leur mise en mouvement;

✓ Mélange par diffusion: lorsque les particules se déplacent, elles subissent des chocs responsables du caractère «aléatoire» de leur déplacement. Au contraire de la diffusion moléculaire, une énergie extérieure doit être dans ce cas apportée aux particules;

✓ Mélange par cisaillement: si un milieu granulaire subit une action mécanique, un brassage des particules se produit au niveau des plans de glissements entre couches adjacentes.

Il est souvent difficile de dissocier ces trois mécanismes. La prépondérance de l'un ou l'autre de ces mécanismes est imposée par le type de mélangeur utilisé mais aussi par la nature des particules. Le mélangeur privilégie un mécanisme selon son action mécanique. Seules des notions qualitatives peuvent être émises pour évaluer l'action des caractéristiques des poudres sur le type de mécanisme.

ii) Mécanismes de ségrégation

La ségrégation, aussi appelée dé-mélange, est le processus inverse du mélange. Les phénomènes de ségrégation apparaissent dans un mélangeur quand des différences de propriétés entre les particules (différence de taille des particules, de forme et de densité) imposent un mouvement préférentiel de certaines d'entre elles dans une certaine partie du mélangeur.

Le mélange des poudres est fortement dépendant des propriétés d'écoulement des constituants, elles-mêmes liées directement aux caractéristiques des poudres, telles que la cohésion, la distribution granulométrique, la densité vraie et apparente, la forme et propriétés de surface des particules et la friabilité.

Les paramètres ambiants comme l'humidité et la température jouent aussi un rôle important car ils peuvent modifier les caractéristiques des grains au cours du mélange. Ces différents paramètres influent sur les liaisons inter-particulaires et interviennent sur l'équilibre des forces appliquées aux particules.

D'après ce qui précédent, il apparaît donc intéressant de relier les caractéristiques des produits, les mécanismes de mélanges et le système d'agitation afin de favoriser plus d'échange entre les milieux mélangés.

5 - Conclusion

Ce premier chapitre bibliographique, nous a permis de rappeler les principes de base des mécanismes de traitement thermique des phosphates qui est une étape indispensable pour une meilleure valorisation des phosphates. Il en résulte que les problématiques et les enjeux sont multiples, lors de cette opération de traitement thermique. Ceci provient essentiellement des impuretés qui ont des effets néfastes sur la qualité des phosphates et de ses dérivées et sur les opérations de valorisation. Ces problématiques sont couplées entre eux. Elles nécessitent une optimisation ou une innovation d'un nouveau procédé de traitement thermique conforme aux exigences imposées par les utilisateurs.

L'opération de calcination apparaît la plus appropriée pour l'enrichissement des phosphates. Cependant, son coût énergétique élevé et ses pertes calorifiques pendant la phase du refroidissement imposent à penser à un traitement thermique optimal. Dans ce sens, notre protocole « Mélange à chaud » proposé dans le cadre de cette thèse vise une amélioration du traitement. En effet, comme nous allons le prouver par la suite, il est possible d'aboutir à un produit fini avec des caractéristiques acceptables en mélangeant judicieusement le phosphate brut et le phosphate calciné à 800°C.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DU PHOSPHATE BRUT DE BOUCHANE

1 - Introduction

Les phosphates sédimentaires se présentent avec des propriétés physico-chimiques et cristallographiques très variées. Le comportement de ces matériaux granulaires sont en rapport direct avec toutes les opérations unitaires du traitement telles que : le broyage, la séparation, le mélange, les transferts …, ils dépendent aussi des phénomènes d'échange et de la réactivité. La compréhension de ce matériau apparaît tellement intrinsèque à maîtriser les propriétés individuelles où d'ensemble.

Les phosphates marocains dont la majorité est sédimentaire, ils sont les plus importants aussi bien en quantité qu'en qualité. Cependant, ils recèlent des quantités relativement importantes des impuretés. Ces dernières sont des parasites, aussi bien majeures qu'à l'état de traces, induisent des effets néfastes dans les différentes étapes de valorisation des phosphates. Elles affectent la qualité des phosphates et de ses dérivées, ainsi que les procédés de valorisation et l'écosystème. Les propriétés générales des phosphates marocains ont été décrites dans plusieurs travaux antérieurs **[16 , 25 , 66 -68].**

Les exigences actuellement imposées deviennent des facteurs de plus en plus décisifs dans la réalisation de tout investissement. Tester un phosphate avant toute valorisation est devenu un point important de l'étude de la faisabilité d'un projet. Il est donc nécessaire, dans une première étape, de caractériser et de déterminer les propriétés physico-chimiques du phosphate de la zone d'étude.

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

- L'analyse chimique élémentaire qui fournit des données sur leur composition, les éléments principaux de contrôle dans les procédés de traitement thermique et les impuretés (matière organique, carbonates, métaux lourds...);
- L'analyse minéralogique qui permet de distinguer les phases cristallines (DRX et ATD-ATG);
- L'analyse physique qui permet d'appréhender les paramètres comme la distribution granulométrique, la surface spécifique et la densité (masse volumique);
- Mesure du pH et de l'humidité.

La combinaison de ces informations permet une meilleure interprétation et compréhension des phénomènes associés au traitement thermique qui représente notre contribution dans ce manuscrit.

2 - Caractérisation du phosphate de Bouchane

2. 1 - Les principaux gisements de phosphate au Maroc

Les gisements de phosphates du Maroc se localisent dans un certain nombre de bassins situés dans quatre domaines géographiques différents. On distingue du Nord au Sud **[69]** (Figure 2. 1).

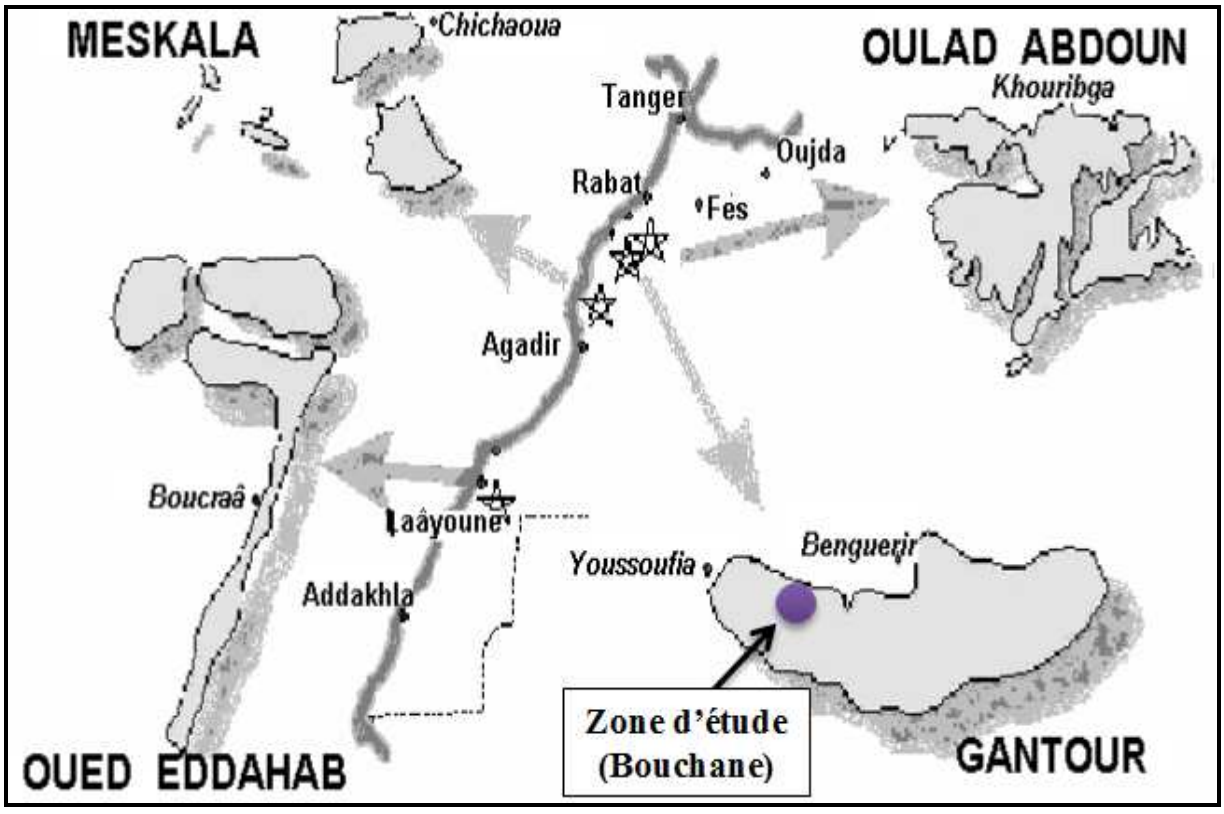

Figure 2. 1 : *Carte des bassins des phosphates du Maroc* ***[70].***

i) Le domaine de la Méséta : c'est le domaine où se rencontrent les gisements les plus importants tant par leur intérêt économique. On distingue deux bassins principaux indiqué ci-avant:

a- Bassin des Ouled Abdoun : il se situe à environ 100 km au Sud-Est de Casablanca et constitue l'élément principal du «plateau des phosphates». Il s'étend sur une centaine de kilomètres d'Ouest en Est et sur environ 80 km du Nord au Sud. Ses limites sont constituées par le massif hercynien du Maroc central au Nord, par l'Oued Oum Er-Rabia au Sud, par le massif primaire des Rehamna à l'Ouest et à l'Est par la plaine du Tadla où il est prolongé par quelques petits affleurements prés de Kasbat Tadla au voisinage de la bordure sud-ouest du Moyen Atlas. Khouribga en est la principale ville.

b- Bassin des Ganntour (parfois écrit Gantour) : situé à une centaine de kilomètres à l'Est de Safi, le plateau des Ganntour peut être assimilé à un rectangle allongé sur environ 120 km d'Ouest en Est et large d'environ 15 km du Nord au Sud entre les Massifs paléozoïques des Rehamna au Nord et des Jebilat au sud. Les collines jurassiques des Mouissat le limitent vers l'Ouest alors que l'Oued Tassaout constitue sa limite orientale. L'exploitation industrielle des phosphates se localise actuellement à Youssoufia et à Ben Guerir (parfois écrit Benguerir ou Bengiérir). Ce gisement est constitué de deux types de minerais :

- Un phosphate dit "clair", contenant peu de matières organiques, dont l'exploitation a commencé en 1932.

- Un phosphate dit "noir", riche en matières organiques, dont la mise en valeur a été décidée par l'OCP à la fin de 1960. Il est situé à une profondeur moyenne de plus de 150 m et pouvant atteindre 180 m. La couche de phosphate est située en dessous de la nappe aquifère, ce qui se traduit par des problèmes d'exploitation minière particulièrement délicats qu'il a fallu maîtriser et par un coût élevé. Pour cela, l'exploitation de ce gisement est actuellement arrêtée.

ii) Le domaine atlasique : Le bassin des Meskala constitue le gisement le plus important de ce domaine. Affecté par la tectonique alpine (atlasique) et par l'érosion, ce bassin est morcelé en un certain nombre d'affleurements à l'Est d'Essaouira entre les Jebilet et la bordure nord-ouest du Haut Atlas occidental; il comprend les gisements de Chichaoua, de Bou Sbaa et d'Imin Tanout.

iii) Le domaine sud-atlasique : Les dépôts phosphatés y sont de faible importance et se rencontrent de part et d'autre de Jbel Siroua dans le bassin de Souss (Oued Erguita), à l'Ouest, et dans la région de Kelaa d'Ourzazate à l'Est.

iv) Le domaine Saharien : Il comprend le bassin d'Oued Eddahab. Celui-ci se situe à environ 40 km au Sud-Est de la ville de Laäyoun et limité à l'Est par le massif précambrien

des Reguibat, au Nord par Skiat el hamra, au Sud par le bassin de Boujdour et à l'Ouest par le bassin de Laayoun.

Enfin, il faut noter que des niveaux phosphatés exceptionnels de faible importance et affectés par la tectonique, sont mentionnés au Nord du Maroc dans le domaine rifain et prérifain.

2. 2 - Données géologiques du gisement phosphaté de Bouchane

Le phosphate étudié provient de la région de Bouchane, gisement, situé à 40 Km au Est de la ville de Youssoufia qui constitue la partie occidentale du gisement de bassin des Gantour (Figure 2. 1). Ce gisement dispose de réserves importantes en phosphates. Il fait l'objet d'une attention particulière en raison des propriétés granulométriques et chimiques (granulo-chimiques) intéressantes comme la présence, en faible quantité, de la matière organique et des carbonates et l'abondance des grains de phosphates à distribution granulométriques inférieures et supérieures. De plus, le coût d'exploitation est réduit par le fait qu'elle s'effectue en ciel ouvert. Le minerai actuellement subit à un enrichissement par lavage, pour éliminer les argiles, puis il est transféré aux unités de traitement thermique.

2. 3 - Matériel et étude

Avant toute manipulation, le phosphate a été caractérisé suivant les normes AFNOR **[71]** appliquées aux sols. Ce choix a été motivé par les similitudes de la composition chimique et des caractéristiques physico-chimiques des sols avec les phosphates.

2. 3. 1 - Préparation des échantillons

Une série d'échantillons de phosphate de ce gisement a été prélevée. La masse globale se concentre dans la tranche de 125 à 800µm. Au laboratoire, les échantillons ont subi un traitement mécanique et mis en contact avec l'air libre dans des sacs en plastique avant d'être soumis à des analyses (qualitatives et quantitatives), mesures et traitements thermique. Une des difficultés des phosphates est leur hétérogénéité, l'échantillonnage constitue donc une étape primordiale. Pour avoir une bonne représentativité statistique, un pré-traitement d'homogénéisation a été effectué suivant la norme NF X31-101.

2. 3. 2 - Analyses chimiques quantitatives

Le phosphate de Bouchane se compose principalement par la fluorapatite carbonaté résultant de la sédimentation dans un milieu, biologiques, riches en phosphore. Il contient également plusieurs autres éléments mineurs tels que: Si, K, Al, S, Mg, Cd, Cr et Fe **[72]**. Les PN peuvent servir de matière première pour le traitement industriel dans la fabrication des dérivées phosphatés et pour l'utilisation directe en agriculture. Cependant, les critères de qualité pour ces deux usages sont différents; les utilisateurs des dérivées du phosphate exigent des normes de qualité plus strictes. Ainsi, à l'importance au grade en P_2O_5 du PN s'ajoute le critère du seuil des impuretés toléré. Pour cela des analyses chimiques ont un ordre prioritaire.

i) L'analyse chimique par volumétrie : Pour faciliter l'étude, nous nous intéressons uniquement aux constituants principaux de contrôle (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO).

❖ ***Détermination des teneurs en composés organiques :*** Cette mesure permet, de connaître le taux des carbonates (CO_3^{2-}) (taux de CO_2 dégagé) et en carbone organique des sédiments.

a- La méthode de mesure de CO_2 consiste à l'acidification de l'échantillon par l'acide chlorhydrique en récipient fermé et mesure du volume gazeux dégagé.

b- L'oxydation du carbone organique s'effectue par une solution titrée de bichromate de potassium à chaud en milieu acide sulfurique. Le titrage du bichromate en excès se fait par addition du sel ferreux.

Le dosage en retour de l'excès du 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 ($C_{14}H_{24}N_2O_{10}$) en excès. Le titrage de l'excès de cette solution est effectué par une solution de calcium de titre connu (indicateur HHSNN). Le dosage est fait en milieu alcalin (environ 0.3 N de soude) en présence du magnésium (visibilité du virage de l'indicateur) du tri-éthanol amine (qui complexe le fer) et de tartrate de sodium (qui complexe l'aluminium).

❖ ***Détermination de l'anhydride phosphorique par gravimétrie :*** En présence d'acétone, l'anhydride phosphorique se précipite sous forme de phosphomolybdate de quinoléine. Cette étape est suivie du séchage et puis de la pesée du précipité.

La composition chimique de notre échantillon du phosphate brut est indiquée dans le tableau ci-dessous (Tableau 2. 1).

Tableau 2. 1 : *Composition chimique moyenne du phosphate brut.*

Eléments	% massique
P_2O_5	30.39 ± 0.15
CaO	48.20 ± 0.25
CO_2	6.60 ± 0.08
C_{org}	1.40 ± 0.03
H_2O	5.60 ± 0.01
Autres	7.81 ± 0.52

ii) L'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 distillée et analysée à l'ICP-AES pour doser les concentrations des éléments métalliques.

L'analyse, par ICP-AES, de quelques éléments contrôlables le long des processus de valorisation des phosphates et de ses dérivés montre que notre échantillon s'apparente à un phosphate carbonaté assez pauvre en magnésium, en silice et en oxydes des métaux alors que la pyrite est absente (Tableau 2. 2).

Tableau 2. 2 : *Compositions chimiques du phosphate brut de Bouchane déterminées par ICP – AES.*

Compositions chimiques	Phosphate clair (%)
P_2O_5	31.10
CaO	49.10
F^-	3.50
CO_2	6.50
SiO_2	1.38
H_2O	5.15
Al_2O_3	0.42
K_2O	0.07
MgO	0.65
Na_2O	0.60
SO_3	1.52
Cd	16.21 ppm

Plusieurs auteurs ont relié la teneur en polluants métalliques avec la matière organique. Ils préconisent l'affinité entre les métaux lourds et le carbone organique **[24 , 37 , 38 73]**. Le résultat d'analyse par ICP - AES montre que le phosphate brut de Bouchane contient peu de ces métaux. De ce fait, nous n'intéressons pas à l'étude du comportement thermique et la stabilité de ces métaux dans ce manuscrit.

iii) Mesure du pH du phosphate brut : Le pH est un donné essentiel dans les études des phosphates. En effet, la réactivité, la mobilité, la spéciation et la toxicité des éléments chimiques sont autant de paramètres liés au pH du milieu.

La mesure du pH, de la solution en présence du phosphate étudié, donne une indication sur la nature acido-basique des espèces présentes à la surface des solides. La mesure du pH se fait le plus fréquemment dans une suspension aqueuse, le rapport de la masse du phosphate au volume d'eau varie suivant les méthodes ou suivant la texture du milieu. Le ratio le plus souvent rencontré est 1/2.5 **[50]** et 1/5 **[74]**.

La mesure du pH est décrite par la norme NF X 3 1-103. Le principe de la méthode est la mise en équilibre ionique d'une certaine masse de solide avec un volume donné d'eau déssilicée. Le ratio de la masse du phosphate brut au volume d'eau étant fixé à 1/2.5. La norme consiste à peser 10 g du phosphate et d'ajouter 25 ml d'eau déssilicée dans un bécher. Ensuite, la solution est agitée pendant 60 min par un agitateur magnétique. Cela permet de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et d'obtenir ainsi un équilibre entre la phase solide et la phase liquide. La suspension est ensuite laissée au repos 2 heures à l'abri de l'air puis on mesure le pH de la suspension.

La mesure du pH du phosphate étudié a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de type CONSORT C 861 de précision 0.1 %. Le tableau 2. 3 illustre les valeurs de pH à la température ambiante du phosphate brut de la zone d'étude.

Tableau 2. 3 : *pH du phosphate brut de Bouchane.*

Phosphate brut	pH	ΔpH
à (25 ± 2)°C	8.80	0.02
Après séchage (103 ± 2)°C	8.60	0.02

Comme le montre le tableau 2. 3, le pH du phosphate brut est basique. Cette basicité confirme donc la présence des espèces basiques en particulier les ions carbonates et hydroxyles à la surface du phosphate. Notons qu'une légère différence de pH, après séchage, a été remarquée. Cette variation peut être toutefois, expliquée par l'élimination de quelques

éléments à caractère basiques pendant le séchage. Ainsi, on note que le taux de solubilité du phosphate et meilleur dans le phosphate sec que dans le brut.

2. 3. 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.

En général, la réactivité du phosphate, augmente lorsque sa densité décroît et que sa surface spécifique s'accroît en finesse des particules **[75].** Cela voudrait, pratiquement, dire que plus un phosphate est broyé plus le phosphore est disponible. Cependant, les fines ont l'effet d'augmentation de la température lors de l'attaque du phosphate. Par ailleurs, la porosité est un des paramètres les plus importants, elle est fonction de la taille de grains et intervient dans toutes les propriétés thermiques, hydriques, chimiques et mécaniques. De ce fait, la détermination de la distribution granulométrique paraît donc, indispensable. Car, elle est en rapport direct avec toutes les opérations unitaires de broyage, de séparation, de mélange et des transferts. Elle est aussi en relation avec les phénomènes d'échange et de réactivité, qu'ils soient physiques, chimiques ou enzymatiques.

i) Classements dimensionnels

Les principales techniques utilisées sont le tamisage, à sec ou en milieu liquide, la diffraction de la lumière laser et l'imagerie. Ces deux dernières sont rapides, non destructives et peuvent être montées en ligne.

La répartition granulométrique, de notre phosphate, a été réalisée par tamisage manuel à voie sèche avec une série de tamis de toile en Nylon de maille à trous ronds en progression géométrique. Les résultats obtenus sur la figure 2. 2 ont montré que la plus grande partie se concentre dans la tranche de 125 à 800µm (prés de 87 %) **[72]**. Notons que, la distribution granulométrique la plus riche en phosphore comprise entre 160 et 350 µm **[76].**

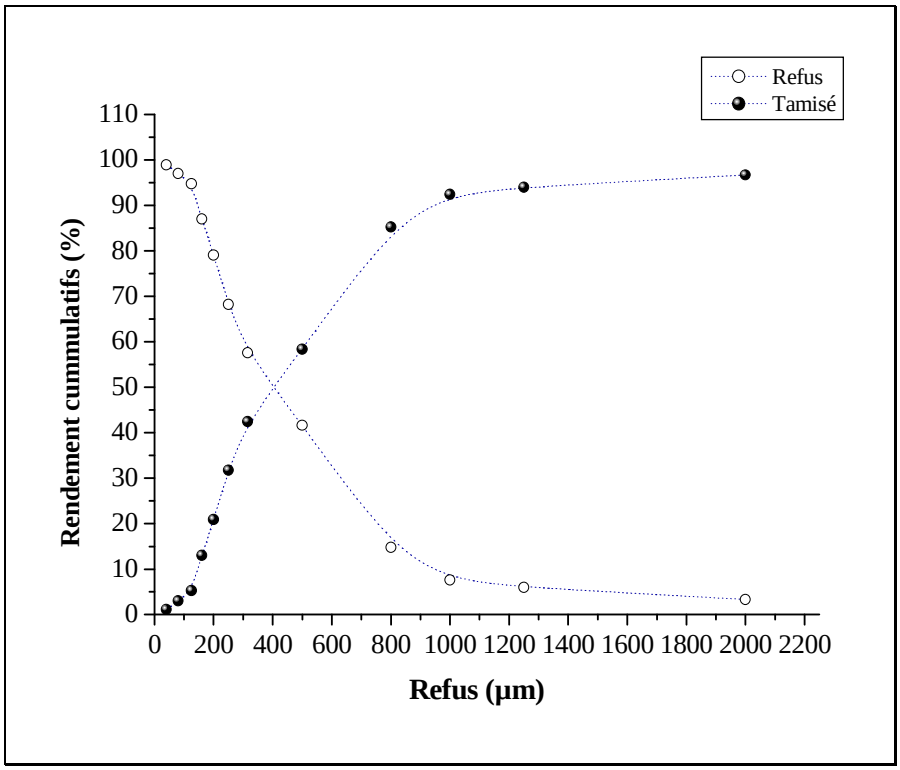

Figure 2. 2 : *Classements dimensionnels par tamisage avant la classification du phosphate.*

La texture des PN peut, également, être considérée comme un paramètre important. Les cohérents doivent être broyés afin de libérer les particules du phosphate. Habituellement, les PN doivent être broyés jusqu'à environ la moitié du diamètre de la particule minérale afin de permettre leur libération à l'enrichissement et la valorisation. Notons que, la cinétique du grillage de la matiére organique et des carbonates augmente d'autant plus que la taille des grains diminuent **[77]**.

Au laboratoire, les échantillons du phosphate ont été soumis à un traitement mécanique (broyage, homogénéisation et quartage) au moyen d'un broyeur à marteau. Nous avons procédé à 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 **[77 , 78]**. Cette distribution granulométrique est compatible avec celle utilisé à l'échelle industrielle, en particulier dans les procédés de transformation des phosphates en ces dérivés, pour avoir une meilleure réactivité. Les résultats de la classification sont présentés dans la figure 2. 3 **[72]**.

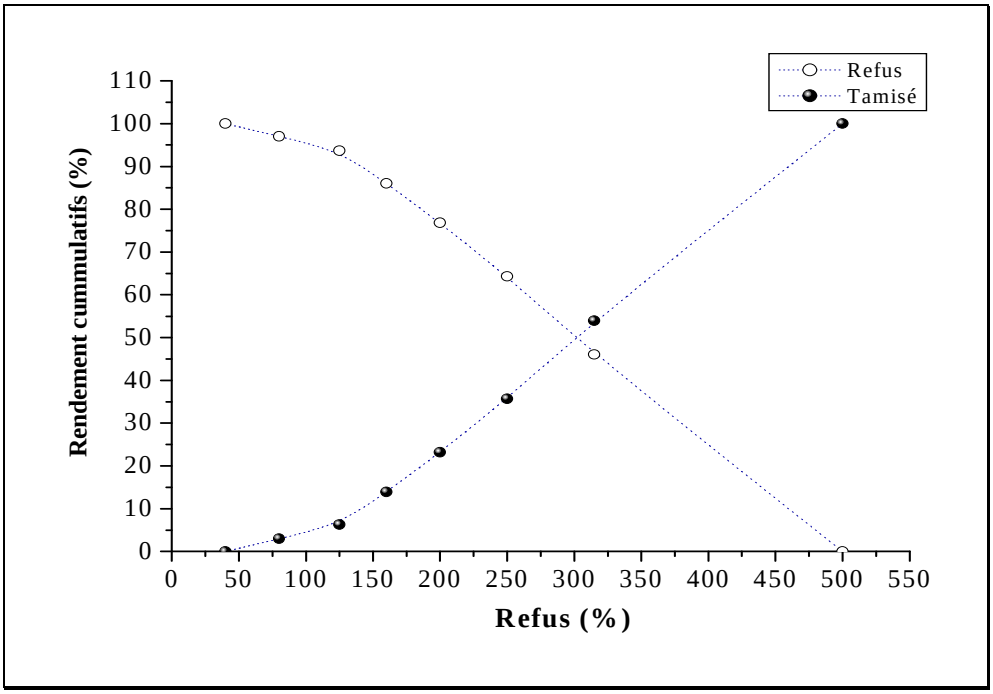

Figure 2. 3 : *Classements dimensionnels par tamisage après la classification du phosphate.*

ii) L'analyse minéralogique du phosphate de Bouchane

La composition minéralogique de ces phosphates est assez complexe mais elle correspond généralement à la fluorapatite phosphocalcique. Cette dernière se trouve associée et/ou substituée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la stérile, appelée généralement la gangue.

Les techniques de caractérisation minéralogiques utilisées sont en particulier les analyses thermiques (ATG/ATD) et la diffraction des RX (DRX).

A- 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.… **[79]**. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse dilatométrique (DSC).

i) Analyse thermique différentielle (ATD) : La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence, inerte, tous deux soumis à une même loi d'échauffement. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. On enregistre ainsi ΔT en fonction de la température. Ceci permet de déceler des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

ii) Analyse thermogravimétrique (ATG) : Le principe consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans un creuset en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

iii) Analyse dilatométrique (DSC) : L'analyse dilatométrique des phosphates fournit des indications précieuses sur leur comportement thermique. Elle permet notamment de mettre en évidence les variations volumiques (dilatation-retrait) en fonction de la température **[79]**.

Les méthodes d'analyses thermiques des solides (ATD, DSC, ATG) sont complémentaires de la thermo diffraction X dans la caractérisation et l'étude du comportement en fonction de la température de tout matériau solide subissant des modifications de composition (déshydratation, décomposition, oxydation, réduction) ou/et de structure (transition, changement de phase).

Du fait de leur hétérogénéité et de leurs teneurs 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 la matière organique et des carbonates peut être déterminée, par la différence entre la perte de masse déterminée par l'analyse thermogravimétrique, en mesurant la quantité de masse et la masse initiale du sédiment. On note comme l'a fait Auteur X. Shu **[80]**, que les carbonates se dégradent différemment pendant le traitement thermique (Tableau 2. 4).

Tableau 2. 4 : *Températures de décomposition des carbonates* ***[80].***

Les carbonates	Température de décomposition (°C)	Pourcentage de décomposition
Calcite ($CaCO_3$)	695	90% se décomposent en 4h
Aragonite (($CaCO_3$)	645	
Dolomite ($CaMg(CO_2)_2$)	450	Seulement 20% se dégradent en 16h
Magnésite ($MgCO_3$)	425	80% se décomposent en 4h
Sidérite ($FeCO_3$)	425	93% se dégradent en Seulement 15min

Dans cette étude, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique. Cette technique permet de suivre l'évolution de la matière dégradable 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. Plusieurs auteurs, suivant leur nombreuses études, ont préconisé que la perte de masse enregistrée, lors de l'analyse thermique du sédiment par calcination jusqu'à 800°C, était aux environs de 8 à 10 %; la décomposition de la matière organique et des carbonates du sédiment étant normalement achevée à ce niveau thermique **[37 , 72]**.

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 par rapport à 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 classifiée.

Le comportement thermique a été étudié afin de prévoir la température et les conditions de calcination nécessaire à l'obtention d'un rendement maximum. On peut suivre la déshydratation et la perte au feu du matériau et quelques changements de phases qui peuvent être résultent. Trois pertes de masses successives ont été mises en évidence en relation avec trois domaines de températures attribuées respectivement, à l'humidité, à l'eau de constitution, à la matière organique et à la décomposition des carbonates **[72]** et ce, pour un échantillon de

propriétés granulo-chimiques indiqué ci-dessus (Tableau 2. 2 et Figure 2. 3). La courbe ATD-ATG du phosphate brut étudié est représentée dans la figure 2. 4.

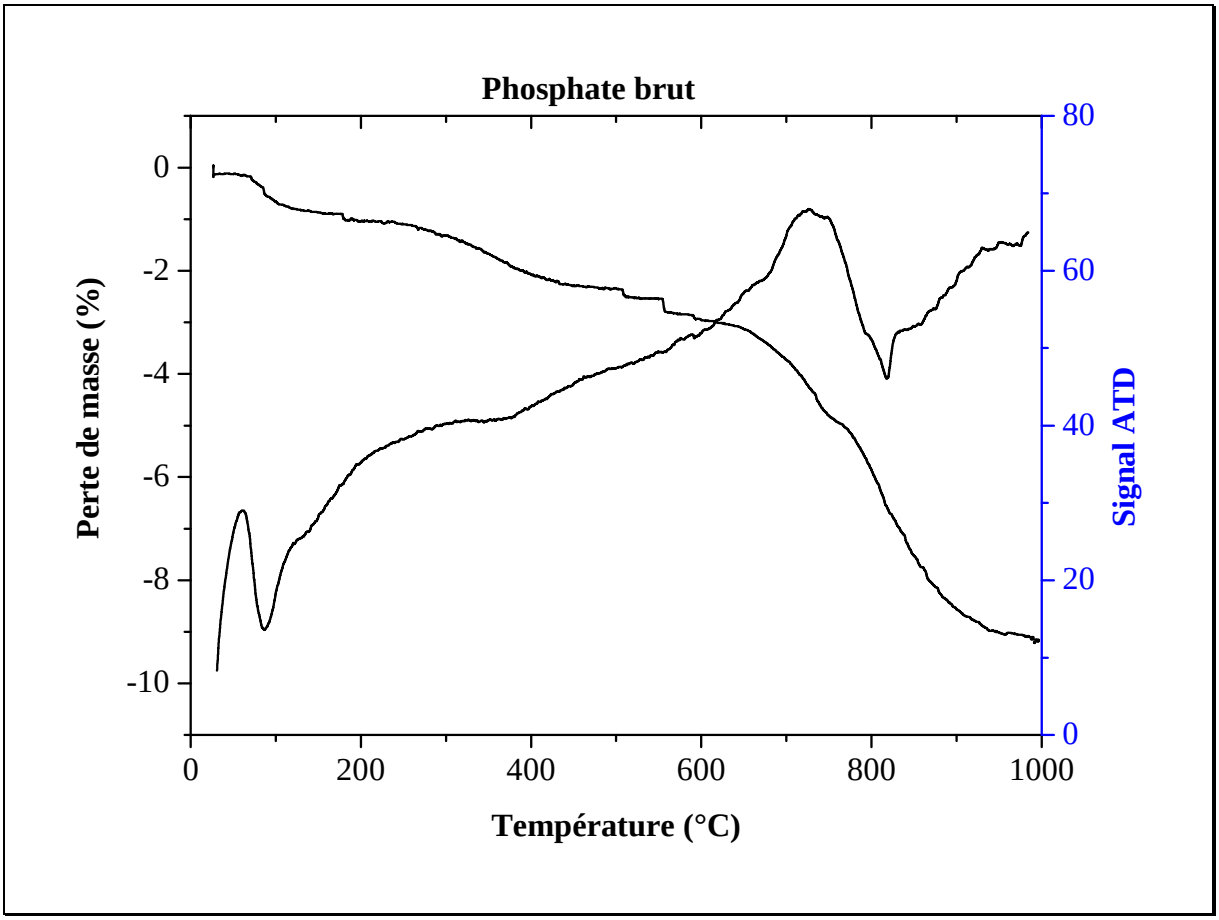

Figure 2. 4 : *Courbe ATD-ATG d'un échantillon de phosphate brut de Bouchane* ***[72].***

L'analyse thermique d'ATD - ATG montre trois principales pertes de masses:

❖ La déshydratation représentée par pic endothermique de faible amplitude attribué au départ à l'eau d'adsorption (humidité) et observé à la température ambiante jusqu'à 100°C (sommet situé vers 80°C). Cette étape ne modifie pas la structure cristalline de l'apatite. Elle correspond au départ de l'eau physisorbée qui dépend de la valeur de l'aire spécifique du phosphate brut, de la pression partielle de la vapeur d'eau et des conditions de manipulation. Le taux d'humidité de l'échantillon utilisé est de l'ordre de 1%.

❖ La deuxième perte de masse faible (2 à 3%) débute autour de 200°C et qui s'étale jusqu'à 550°C. Il en résulte, certainement et simultanément, de la superposition d'une réaction endothermique (départ de l'eau structurale) et à une réaction exothermique (combustion des matières organiques). On note ici que la température de décomposition dépend du phosphate brut, des conditions expérimentales et de la pression partielle des volatils.

❖ 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 certainement pour origine la combustion de la matière organique résiduelle et à un domaine de forte endothermicité traduisant la décomposition des carbonates (calcite ($CaCO_3$) et dolomite ($CaMg(CO_3)_2$)) avec libération du CO_2. Ainsi, on constate une forte augmentation de la vitesse de perte de masse entre 700 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 due à des phénomènes de recristallisation et du frittage **[79]**. Notons qu'à 1000°C, la perte de masse globale est de l'ordre de 9.2%. Cette valeur se diffère entre les minerais marocains selon le taux des impuretés **[81]**.

La courbe ATG du phosphate étudié à la même allure en comparaison avec des francolites récemment publiées **[16 , 21 , 37 , 79 , 82]**. Hu et ses collègues ont constaté une perte de masse importante attribuée à la dégradation des matières organiques jusqu'à 700°C, suivie de sa stabilisation. Il est, cependant, difficile de différencier la décomposition de la matière organique de celle des carbonates grâce aux interférences des phénomènes endothermique et exothermique. On remarque que les pertes de masses sont en accord avec l'évolution de la matière organique et des carbonates mesurés, et par conséquent, l'évolution du taux du carbone total. Les résultats obtenus nous permettent d'affirmer que la décomposition quasi-totale de la matière organique des phosphates est effective qu'à partir de 700°C, où l'on observe une forte diminution du taux du carbone **[72].**

B- L'analyse minéralogique par diffraction des Rayons X (DRX) : La technique de diffraction des rayons X a pour but la détermination des phases, de l'état de cristallisation des matériaux et de leur état d'amorphisation **[83]**. Les paramètres de la diffraction des rayons X sont : la forme, la position et les intensités des pics de diffraction, ainsi que ces variations.

Les analyses minéralogiques ont été effectuée à l'aide d'un diffractomètre XPRT MPD Panalytical – Philips, à anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 15.405 nm) à la température ambiante.

La figure 2. 5 illustre le diffractogramme de RX d'un échantillon du phosphate brut de la zone d'étude.

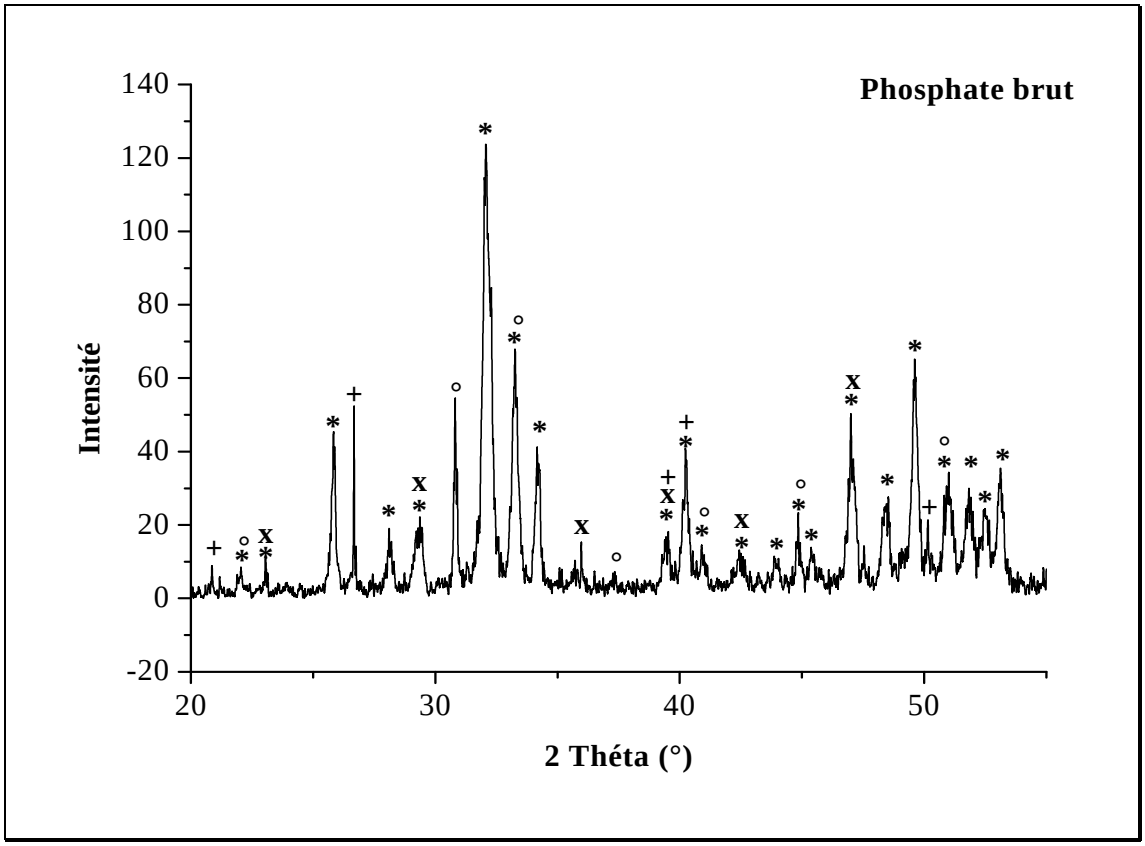

Figure 2. 5 : *Diffractogramme de RX d'un échantillon du phosphate brut (*****: Fluorapatite, **+**: Quartz,* **x***: Calcite, °: Dolomite)* ***[72].***

Le diffractogramme révèle la présence des phases suivantes: la fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (2θ : 32.2°; 49.8°; 25.8 ; 34.33 ; 53 ; 51.8 ; 48.4; 49.6 ; 28.2 ; 52.2°), le quartz SiO_2 (2θ: 26.587 ; 50.1 ; 20.885°) et les carbonates qui sont sous forme de la dolomite $CaMg(CO_3)_2$ (2θ : 30.9 ; 37.1°) et de la calcite $CaCO_3$ (2θ : 36.041°) (Figure 2. 5). Il apparaît que, les phases enregistrées de la dolomite, de la calcite et du quartz sont dues à leur nature exogangue, alors que les interférences de ces phases avec la fluorapatite sont dues à leur nature endogangue. Elles constituent le francolite. Ces chevauchements peuvent être enlevés, à un certain pourcentage, pendant le traitement thermique par calcination **[72]**. Nous notons aussi une bonne résolution des pics de diffraction des RX, ce qui traduit un certain niveau de la cristallinité du phosphate naturel. Ainsi, des diffractogrammes similaires des RX ont été

identifiés pour d'autres phosphates naturels marocains notamment ceux des gisements de Khouribga **[84]** et de Youssoufia **[85 , 86]**.

En dépit de ses résultats, cette technique des rayons X n'est toutefois, pas assez performante puisqu'elle ne détecte que, seulement, les phases majoritaires du phosphate étudié. Alors que ce diffractogramme ne permette pas de mettre en évidence la présence des phases et éléments minoritaires, déterminés par les analyses chimiques, contrôlables le long des processus de valorisation des phosphates et de ses dérivés. Ces éléments n'apparaissent pas en raison de leurs concentrations en dessous du seuil de détection de cet appareil.

iii) La surface spécifique : 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. Elle se base sur le procédé d'adsorption en multicouches du gaz azote à basse température suivant la théorie de BRUNAUER, EMETT et TELLER (B.E.T.) développée en 1938 **[87]**. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche mono-moléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de gaz ainsi fixé permet alors de déterminer la surface recouverte, et donc l'aire spécifique du matériau.

Le modèle de B.E.T est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique. Il est basé sur trois hypothèses principales:

- ❖ l'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche, est égale à l'enthalpie de liquéfaction;
- ❖ il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées;
- ❖ le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante.

L'application de B.E.T pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard. Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. L'ensemble de la cellule de mesure est plongé dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante. Les quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule. La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée.

Avant la mesure, un dégazage des échantillons est effectué par chauffage à 105°C pendant une heure. La surface spécifique du phosphate brut de Bouchane, est de 13.30 ± 0.01 m2/g. Cette mesure de la surface spécifique a été réalisée avec un appareil ″MICROMETRICS ASAP 2010″ et une balance analytique de précision de 0.1 mg.

***iv) La masse volumique*:** On présente ici la mesure rapide utilisée par les utilisateurs des phosphates pour définir la densité:

a- on pèse le pycnomètre (m_t);

b- on remplit le pycnomètre par l'acétone ou par le toluène, on pèse (m_1);

c- en vidant, séchant et remplissant le pycnomètre par le phosphate sec à environ 1/3 de sa hauteur, et on le pèse (m_2);

d- 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 (m_3);

e- calculs;

- masse volumique de l'acétone ou de toluène (ρ_a): $\rho_a = \frac{m_1 - m_t}{\Omega_0}$ Où Ω_0: volume de pycnomètre

- masse de phosphate sec (m_p): $m_p = m_2 - m_t$;

- masse de toluène ou acétone remplit avec le phosphate (m_a): $m_a = m_3 - m_t - m_p$;

- volume (Ω_a) correspond à la masse m_a: $\Omega_a = \frac{m_a}{\rho_a}$;

- volume de phosphate (Ω_p): $\Omega_p = \Omega_0 - \Omega_a$;

- la masse volumique réelle du phosphate (ρ_p): $\rho_p = \frac{m_p}{\Omega_p}$;

La masse volumique obtenue est de 3.140 ± 0.004 g/cm^3.

D'après ce résultat, les valeurs, de la surface spécifique et la masse volumique, sont très proches aux valeurs publiées dans la littérature pour d'autres phosphates naturels **[7 , 16 , 17 , 68]**.

v) L'humidité totale : le taux de l'humidité est déterminé par l'analyseur d'humidité de type KERN MRS 120-3 à une précision de 0.01%. Nous avons constaté, au cours de nos essais, que ce taux dépend de l'humidité de l'air qui varie selon les atmosphères.

L'humidité totale est la somme de l'humidité aux alentours de 40°C (H_{40}) et l'humidité résiduelle (Hr).

- La première, H_{40}, est obtenue à partir du séchage du phosphate brut à partir de la relation:

$$H_{40} = (\frac{m_0 - m_{40}}{m_0}) \times 100$$

- L'humidité résiduelle, Hr, est déterminée à la température 105°C sachant que le séchage s'arrête automatiquement lorsque la masse devienne constante. Elle est calculée à partir de la relation :

$$Hr = (\frac{m_0 - m_{105}}{m_0}) \times 100$$

Avec m_0 : masse de l'échantillon avant séchage (masse d'un échantillon de phosphate brut);

m_{40} et m_{105} : masses après séchage à 40°C et 105 °C respectivement ;

Les différentes mesures sont résumées dans le tableau 2. 5.

Tableau 2. 5 : *Humidité du phosphate brut de Bouchane.*

Humidité à 40°C (%)	$9.0 \leq 12.0 \leq 15.0$
Humidité résiduelle (%)	$4.0 \leq 4.5 \leq 5.0$
Humidité totale (%)	$13 \leq 16.5 \leq 20$

La perte de masse observée lors du séchage à 105°C correspond presque uniquement à la perte d'eau; l'échappement des matières organiques volatiles à partir de 60°C étant négligeable. La variation de l'humidité totale s'explique par la variation des atmosphères et par le caractère hygroscopique du phosphate.

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

3 - Récapitulatif des données physico-chimiques

Les propriétés étudiées, dans ce chapitre, sont récapitulées dans le tableau 2. 6 ci-dessus.

Tableau 2. 6 : *Récapitulatif des données physico-chimiques du phosphate brut de Bouchane.*

<table>
<tr><th colspan="3">Analyses chimiques</th></tr>
<tr><td>Compositions chimiques (%)</td><td colspan="2">P_2O_5 31.10 Al_2O_3 0.42
CaO 49.10 K_2O 0.07
F 3.5 MgO 0.65
CO_2 6.50 Na_2O 0.60
SiO_2 1.38 SO_3 1.52
H_2O 5.15 Cd 16.21 ppm</td></tr>
<tr><td rowspan="2">pH</td><td>25°C</td><td>8.80 ± 0.02</td></tr>
<tr><td>(103 ± 2)°C</td><td>8.60 ± 0.02</td></tr>
<tr><td>DRX</td><td colspan="2">- fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
- quartz SiO_2
- dolomite $CaMg(CO_3)_2$
- calcite $CaCO_3$</td></tr>
<tr><th colspan="3">Analyses physiques</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Humidité (%)</td><td>Humidité à 40°C</td><td>$9.0 \leq 12.0 \leq 15.0$</td></tr>
<tr><td>Humidité résiduelle</td><td>$4.0 \leq 4.5 \leq 5.0$</td></tr>
<tr><td>Humidité totale</td><td>$13 \leq 16.5 \leq 20$</td></tr>
<tr><td>Distribution granulométrique: G (%)</td><td colspan="2">315 µm < G <500 µm: 15.94
250 µm < : 10.66
200 µm < : 10.83
160 µm < : 7.88
125 µm < : 7.75
80 µm < : 270
40 µm < : 1.90
<40 µm: 1.12</td></tr>
<tr><td>Masse volumique (g/cm^3)</td><td colspan="2">3.14 ± 0.004</td></tr>
<tr><td>Surface spécifique (m^2/g)</td><td colspan="2">13.30 ± 0.01</td></tr>
</table>

4 - Conclusion

Les différentes caractéristiques physico-chimiques révèlent que le phosphate de la zone de Bouchane est un francolite, sa répartition granulométrique se concentre dans la tranche de 125 à 800 µm à environ de 87 % de la masse totale. Ce phosphate constitue de plusieurs éléments mineurs. Parmi ces éléments on trouve le Si, Na, K, Al, S, Mg, Cd, Cr et le Fe. Le diffractogramme de XRD montre la présence des phases majoritaires suivantes: la fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, le quartz SiO_2 et les carbonates qui sont sous forme de la dolomite $CaMg(CO_3)_2$ et de la calcite $CaCO_3$, ces phases sont dues à la nature exogangue. Il enregistre aussi des interférences, de ces phases avec la fluorapatite, dues à leur nature endogangue.

Les mesures thermiques ATD-ATG ont été mises en évidence en relation avec trois pertes de masses attribuées respectivement à: (i) la déshydratation, (ii) au départ de l'eau structurale et combustion des matières organiques volatiles, (iii) la troisième traduisant la décomposition des carbonates [calcite ($CaCO_3$) et dolomite ($CaMg(CO_3)_2$)] avec libération du CO_2. Toutefois, on constate une forte augmentation de la vitesse de perte de masse entre 500 et 900°C qui est due à l'augmentation de la cinétique de la calcination de la calcite. L'analyse thermique permet d'affirmer que la décomposition quasi-totale de la matière organique des phosphates est effective qu'à partir de 700°C, où l'on observe une forte diminution du taux du carbone total. Notons qu'à 1000°C, la perte globale est de l'ordre de 9.2 %.

En outre, la masse volumique obtenue, par pycnomètre, est de 3.14 ± 0.004 g/cm^3 et la surface spécifique est de 13.3 ± 0.01 m^2/g. Alors que le taux de l'humidité résiduelle, déterminé par l'analyseur d'humidité MRS 120-3, est de l'ordre de 5 %.

Ces données permettent d'avoir une meilleure interprétation des résultats expérimentaux, de comprendre les phénomènes associés aux processus de transformation du phosphate étudié et de mettre au point d'un organigramme de traitement thermique pour l'obtention d'un concentré de phosphate de meilleure qualité.

CHAPITRE III

ETUDE DU TRAITEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES PAR CALCINATION

1 - Introduction

Les impuretés ne présentent aucun intérêt économique et sont, tout au contraire, une moins value pour le produit commercial. D'où la nécessité de procéder à la calcination des minerais en vue essentiellement de s'affranchir d'au moins un large part de ces inconvénients. On note que, la cinétique de la calcination des phosphates dépend de la teneur de ses impuretés notamment l'humidité, la matière organique et les carbonates.

La calcination des phosphates correspond à une évolution de la composition chimique initiale. Plus le phosphate est initialement carbonaté, plus sa décomposition thermique débute à basse température. Nous signalons que les études menées sur la stabilité thermique des apatites carbonatées convergent toutes vers un même schéma de décomposition du produit avec la température: (i) déshydratation du matériau (humidité et tout ou une partie de l'eau de constitution), (ii) brûlure de la matière organique et (iii) décomposition des espèces carbonatées **[81]**. Le départ de ces éléments entraîne une diminution du volume de maille, ce qui engendre une restructuration du réseau apatitique. En conséquence, le bénéfice d'une telle opération se traduit par : (i) une diminution importante des coûts de transport du minerai liée à la perte de masse inerte et (ii) une élévation du rapport P_2O_5/CaO définissant la valeur marchande du produit brut.

Les travaux sur le traitement thermique des phosphates actuellement valorisable concernent : le grillage de la matière organique et décomposition des carbonates, le comportement de la matière organique et de la matrice minérale et la stabilité des métaux lourds et leurs distribution dans le solide et dans les gaz récupérés pendant la calcination **[13 - 17]**. Les résultats de ces études ont été démontrés par des tests aussi bien à l'échelle de laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Tenant compte de ces résultats, la deuxième partie de notre travail est consacrée à l'étude expérimentale de la combustion de la matière organique et la décomposition des carbonates. L'évolution des propriétés physiques et des constituants principaux (C_{org}, CO_2, P_2O_5, CaO) de contrôle de la calcination en fonction du temps de séjour et de la température est également abordée. L'objectif de cette étude est de déterminer le temps et la température nécessaires à la calcination. Le traitement a été effectué au laboratoire dans un lit fixe en tenant compte les approches à l'échelle du pilote et à l'échelle

industrielle **[13 , 14].** Nous présentons, ci-après, les résultats et leur interprétation à la lumière des travaux effectués.

2 - Comportement des constituants principaux de contrôle

L'étude du comportement des constituants principaux de contrôle (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO) pendant la calcination a été effectuée en suivant l'évolution de leurs pourcentages massiques en fonction du temps et en fonction de la température. Dans le but de déterminer les conditions optimales de la calcination sans agir sur l'enrichissement **[72 , 88]**.

2. 1 - Procédures expérimentales

Les essais ont été effectués sur des échantillons du phosphate classifié de granulométrie comprise entre 40 et 500 µm. Chaqu'un de ces échantillons, de masse de 200 grammes, a été placé dans une enceinte cylindrique verticale en Inox (lit fixe à un volume d'environ 0.3 litre construit dans un atelier mécanique), puis dans un four électrique réglable. La procédure expérimentale est comme suit:

- ***Protocole "1" :*** Etude de la température de calcination par introduction dans le four, à 600 °C, des échantillons. Prélèvement, à des différentes températures (T_1 = 650 °C; T_2 = 700 °C; T_3 = 750 °C; T_4 = 800 °C; T_5 = 850 °C et T_6 = 900 °C), d'un échantillon pour le soumettre aux analyses chimiques.

- ***Protocole "2" :*** Les essais ont été effectués sur la même source du phosphate. Nous avons étudié le temps de séjour de calcination en procédant de deux manières :

i) Première procédure (la calcination dans des creusets): Introduction de huit échantillons dans des creusets dans le four à une température fixe. Prélèvement, toutes les cinq minutes, d'un échantillon pour analyser les constituants principaux de contrôle (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO). L'intervalle de température est de 600 à 900 °C pendant 40 minutes.

ii) Deuxième procédure (la calcination s'effectue dans le lit fixe): Avant d'introduire le lit fixe, y compris l'échantillon, dans le four électrique réglable en température, on fixe cette dernière chaque fois à une valeur fixe (T_1 = 600 °C; T_2 = 650 °C; T_3 = 700 °C; T_4 = 750 °C; T_5 = 800 °C ; T_6 = 850 °C et T_7 = 900 °C). Prélèvement, en fonction du temps, d'un

échantillon pour analyser les constituants principaux de contrôle (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO). L'intervalle du temps exploré est de 0 à 40 minutes.

Avant toutes les analyses, le produit calciné est refroidi dans les conditions de la température ambiante et la pression atmosphérique, puis soumis 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 **[76 , 78]**.

2. 2 - Résultats et interprétations

i) Etude de la température de calcination : Le protocole expérimental "1", décrit précédemment, nous a permis d'étudier la variation de la composition du phosphate en C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO en fonction de la température. Les résultats des analyses chimiques sont représentés sur les figures 3. 1a, b, c et d.

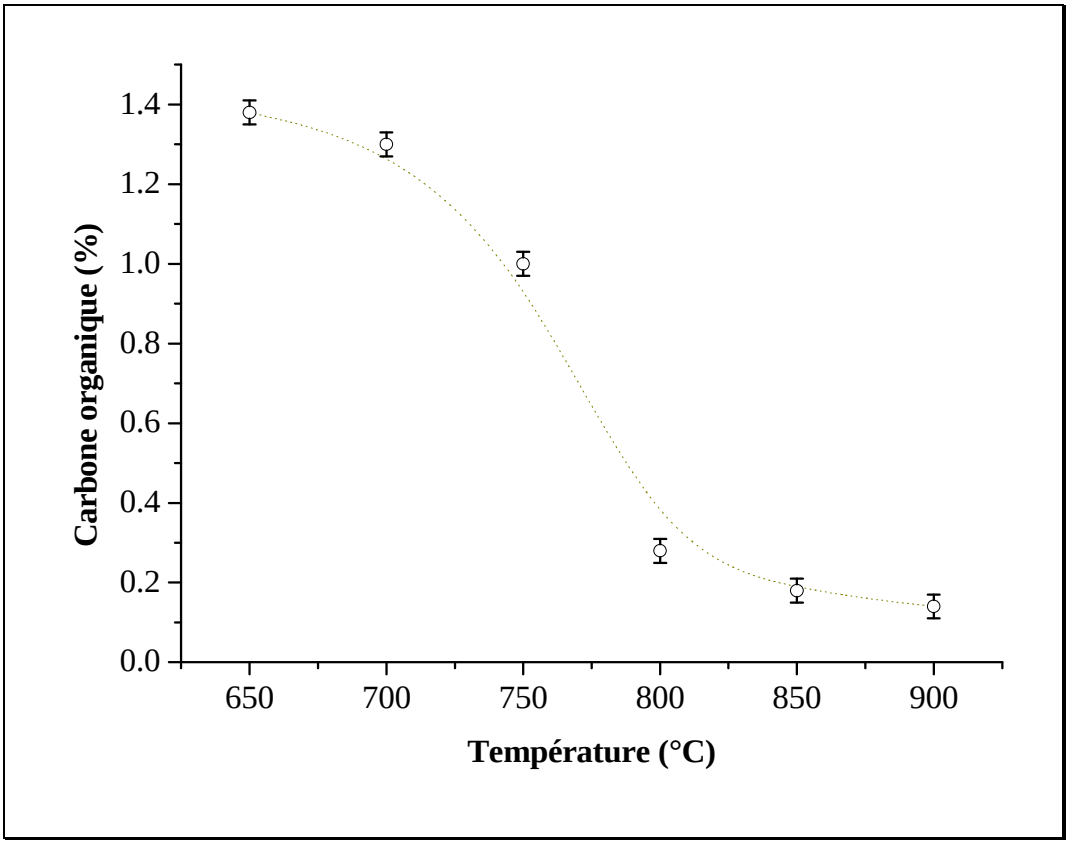

Figure 3. 1a : *Variation de C_{org} en fonction de la température.*

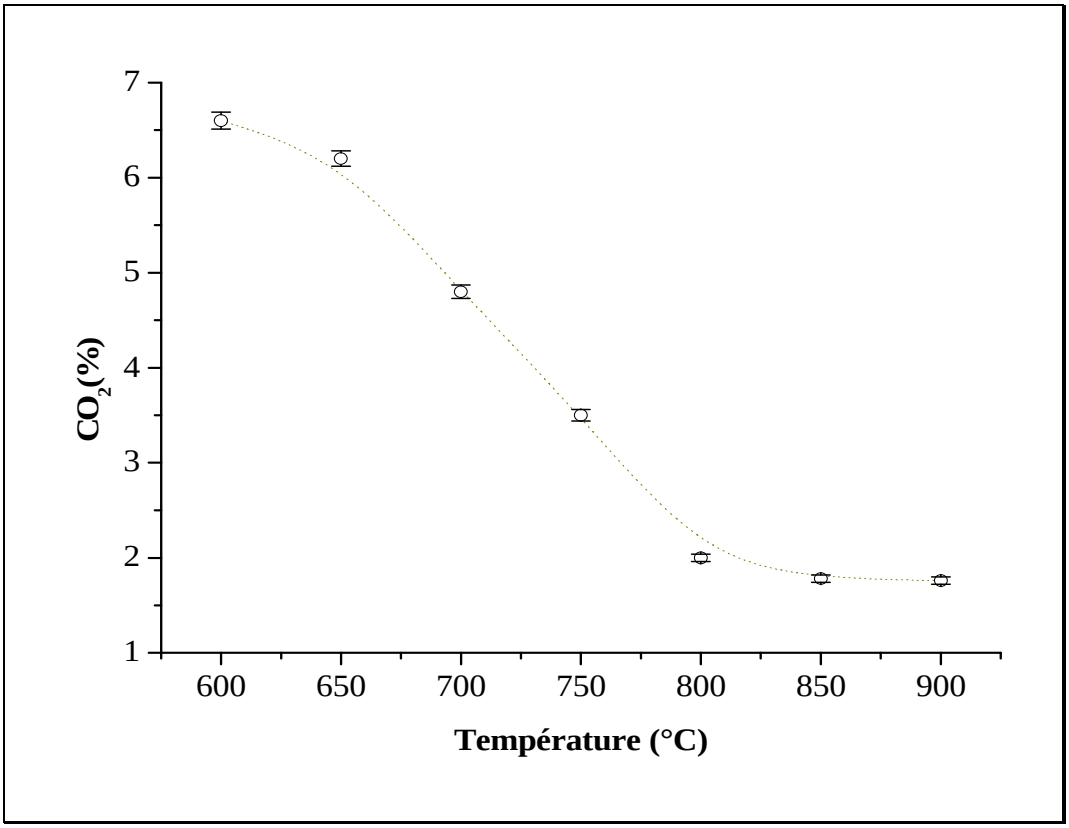

Figure 3. 1b : *Variation de CO_2 en fonction de la température.*

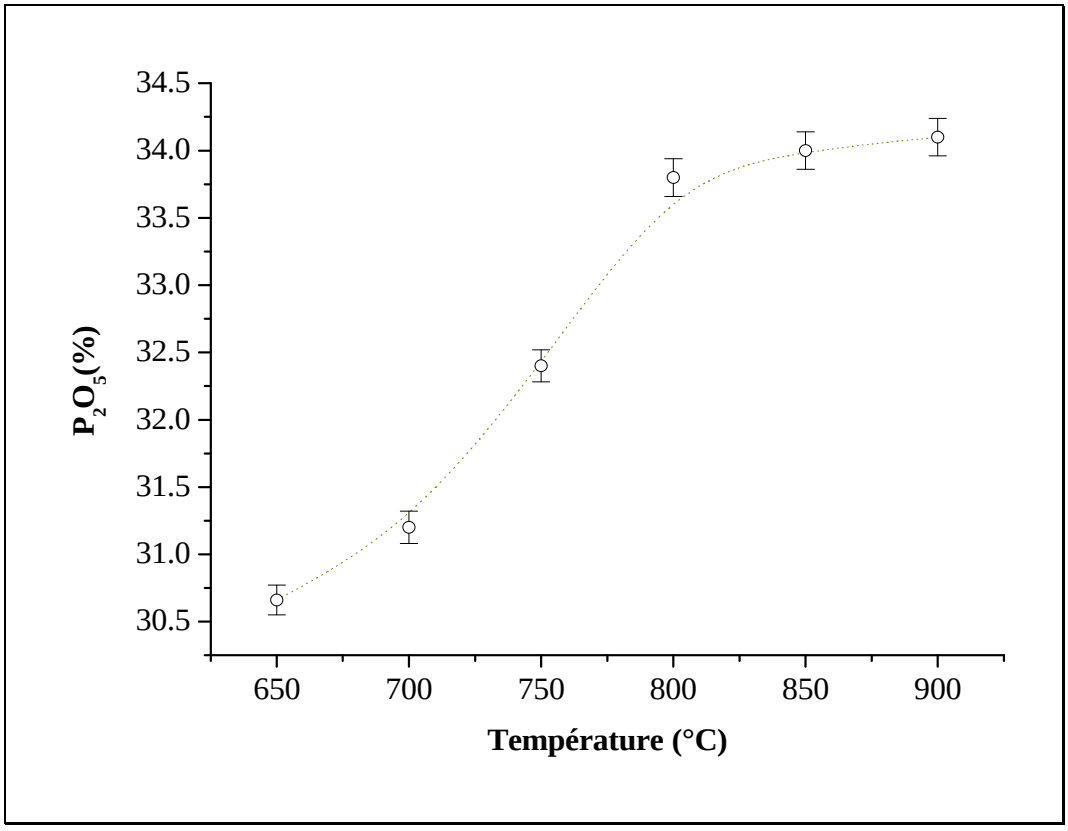

Figure 3. 1c : *Variation de P_2O_5 en fonction de la température.*

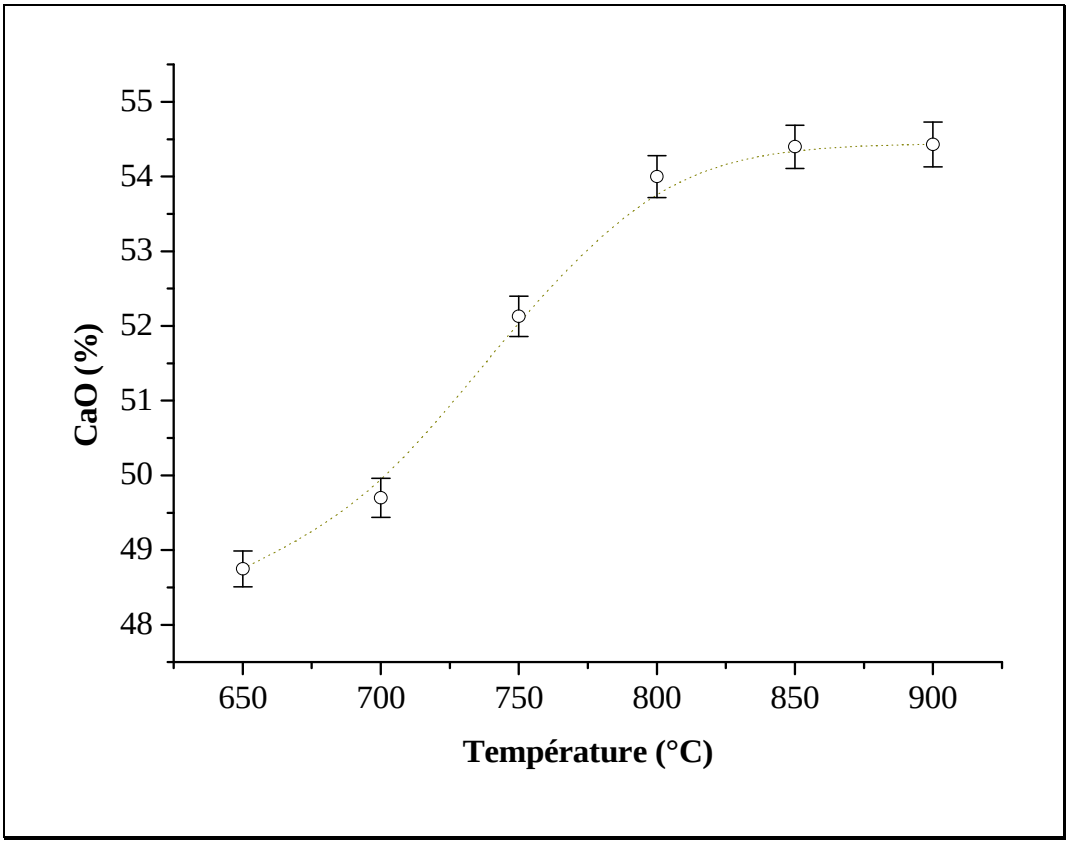

Figure 3. 1d : *Variation de CaO en fonction de la température.*

Comme le montre la figure 3. 1a, la teneur en carbone organique varie légèrement de sa concentration initiale (1.4%) à des températures comprises entre 600 et 700°C. A partir de 700°C, la combustion de la matière organique augmente et semble s'achever vers 800°C. Au-delà de 800°C le pourcentage massique de C_{org} reste, sensiblement, quasi-constant et avec une valeur minimale de l'ordre de 0.15 %.

En outre, le dioxyde de carbone commence à se dégager à partir de 600°C pour atteindre une valeur minimale de l'ordre de 2 % à 800°C (Figure 3. 1b). Cette valeur reste relativement dans le même ordre au-delà de cette température.

En conséquence, les pourcentages massiques respectifs en P_2O_5 et CaO varient de la même manière avec la température (Figures 3. 1c et 3. 1d). Ils croient entre 600 et 800°C. Au-delà de 800°C, ces valeurs restent quasi-invariantes.

On conclut donc qu'à partir de 800°C, les valeurs des constituants principaux de contrôle deviennent presque invariables.

ii) Etude du temps de séjour : L'étude du temps de séjour (temps de résidence) est d'une importance capitale dans toute optimisation de l'énergie destinée à la calcination. A l'échelle industrielle, le temps de séjour dépend du milieu réactionnel, des caractéristiques des équipements et des paramètres de marche de procédé.

Dans notre cas du traitement thermique de la calcination, nous avons essayé dans le protocole 2 d'étudier la variation des constituants principaux de contrôle (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO) en fonction du temps à différentes températures comprises entre 600 et 900°C **[72 , 88]**. Les figures 3. 2a, b, c et d regroupent les résultats des essais effectués.

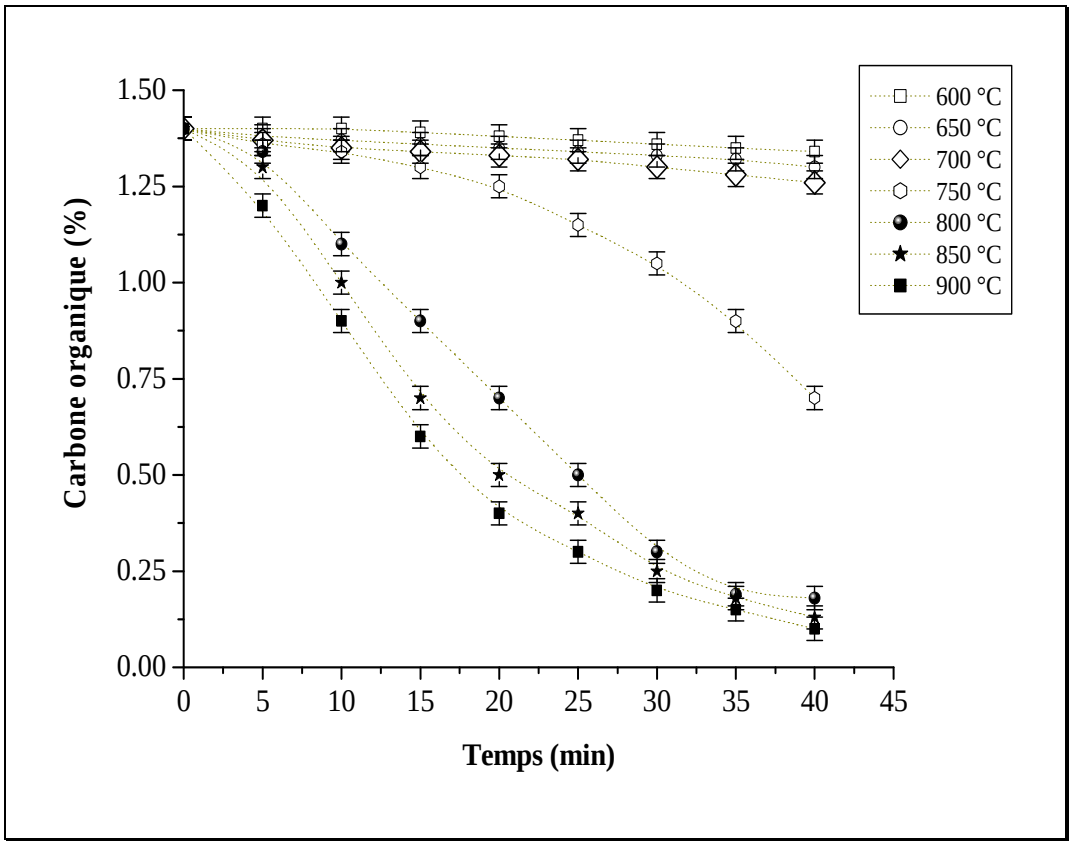

Figure 3. 2a : *Variation de C_{org} en fonction du temps à différentes températures.*

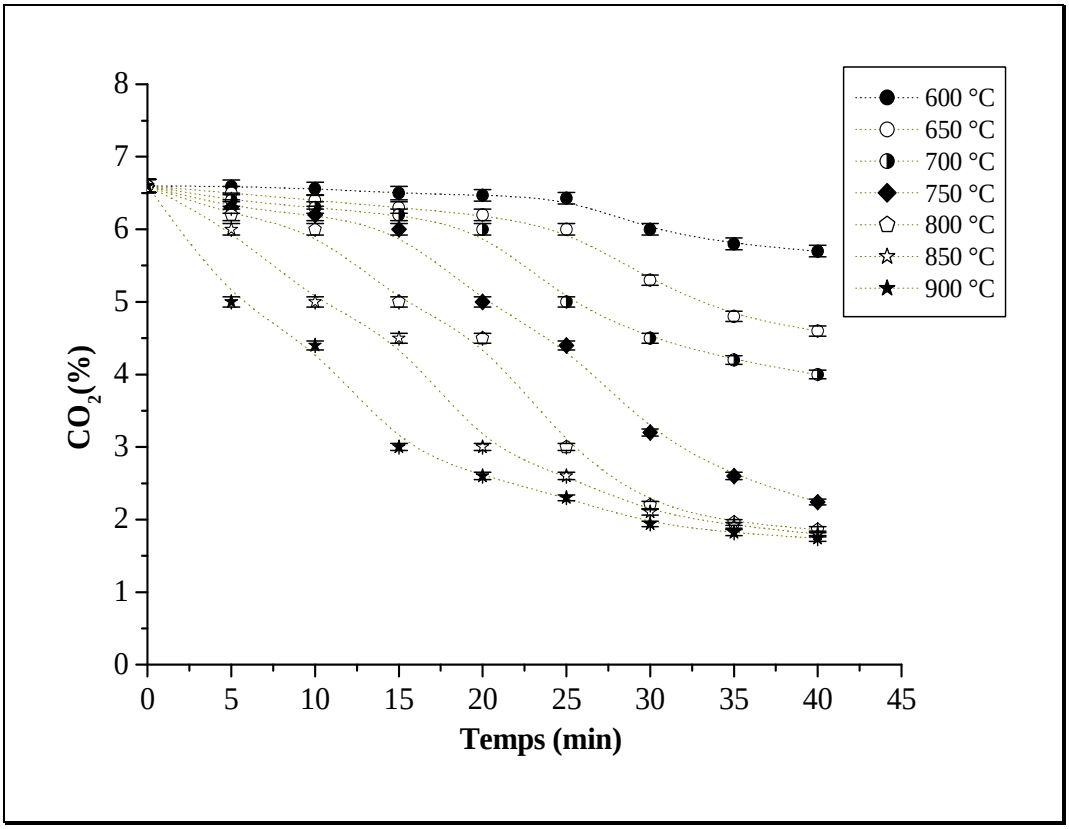

Figure 3. 2b : *Variation de CO_2 en fonction du temps à différentes températures.*

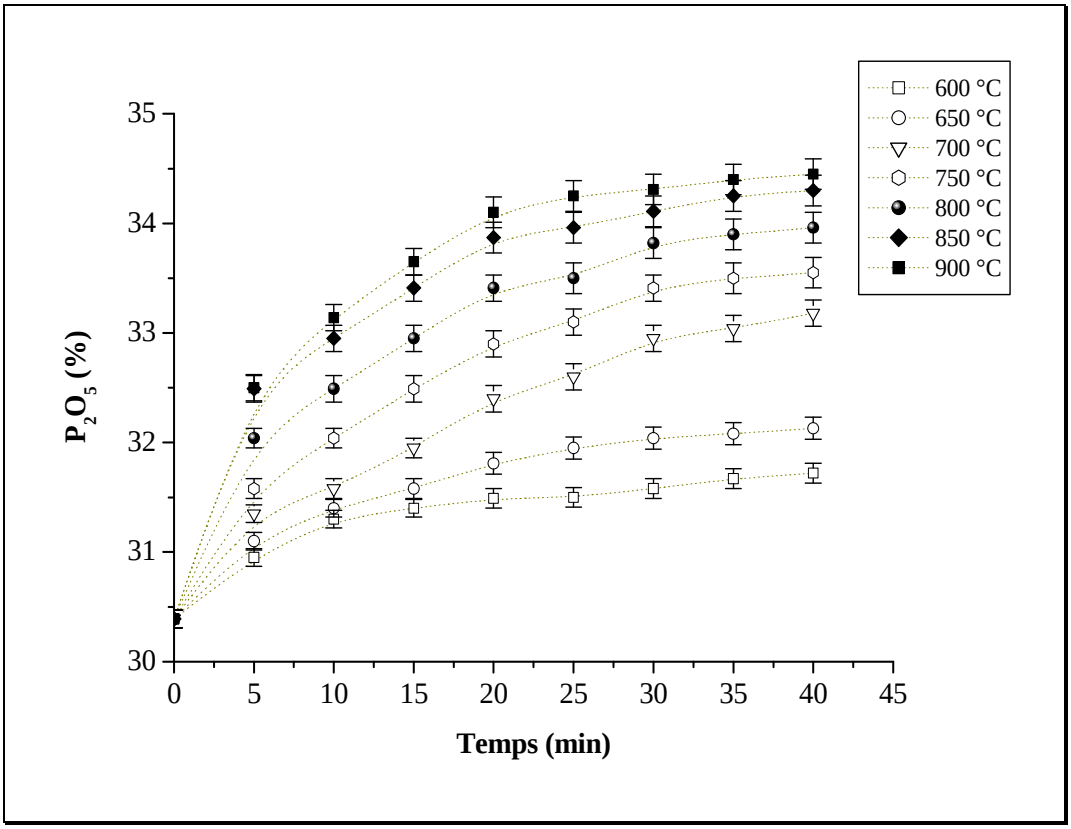

Figure 3. 2c : *Variation de P_2O_5 en fonction du temps à différentes températures.*

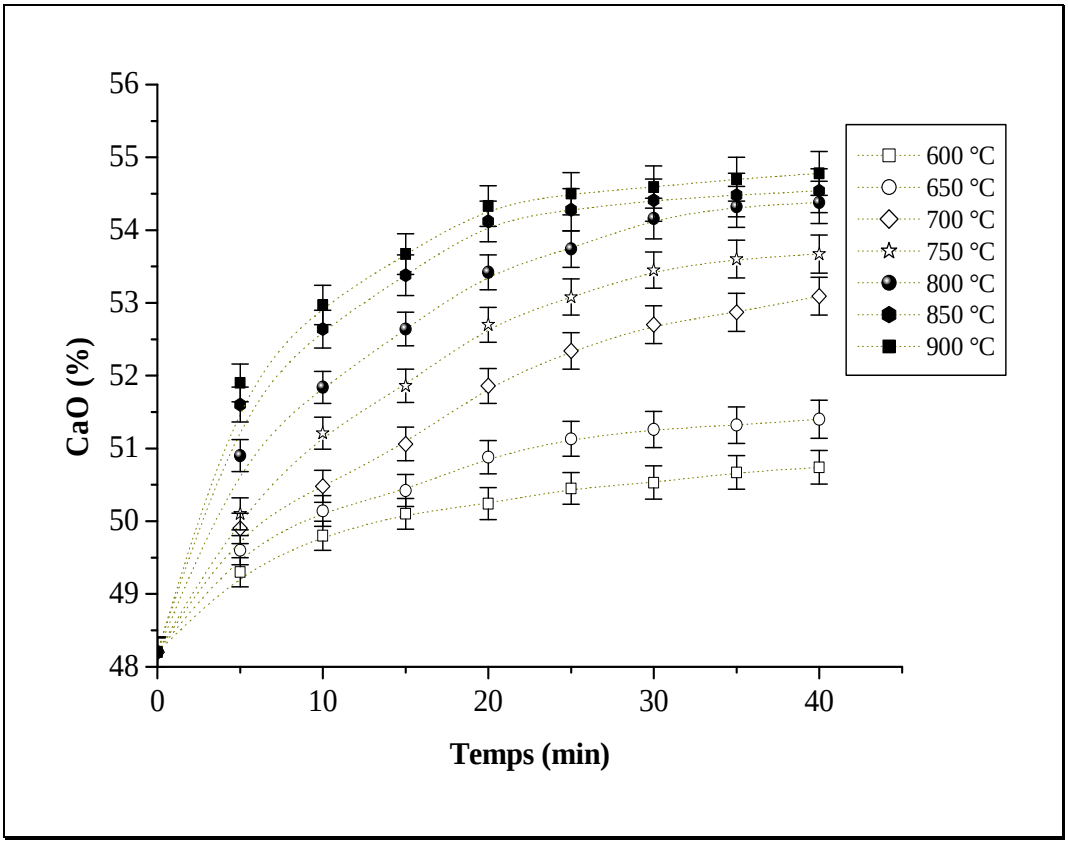

Figure 3. 2d : *Variation de CaO en fonction du temps à différentes températures.*

Comme nous l'avons vu précédemment, pour une température comprise entre 600 et 700°C la teneur en carbone organique varie légèrement en fonction du temps. C'est à partir de 700°C que la combustion de la matière organique devient mesurable et s'accélère avec l'élévation de la température. La teneur en carbone organique C_{org} qui atteint une limite quasi-stationnaire après 30 minutes de grillage pour des températures supérieures à 800°C, est d'environ 0.15 % (Figure 3. 2a).

La figure 3. 2b montre que le dégagement du dioxyde de carbone s'initie à partir de 600°C avec une vitesse assez remarquable jusqu'à 800 °C. Au-delà de 800°C et à partir d'un temps de maintien de 30 min, les courbes de variation sont très voisines de 2 %.

Les pourcentages massiques de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et de la chaux (CaO) varient de la même manière en fonction de la température et du temps (Figures 3. 2c et 3. 2d). Ils croient entre 600 et 800°C, suite au grillage de la matière organique et à la décomposition des carbonates. Au-delà de 800°C, ces valeurs restent quasi-invariantes et atteintes respectivement 33.82 et 54.16 %.

2. 3 - La vitesse de chauffage du four

Le four électrique y compris un échantillon d'environ de 200 grammes est maintenue, dans les intervalles des températures et du temps étudiés, à une variation de la vitesse de chauffage où la montée de température est non linéaire (Figure 3. 3).

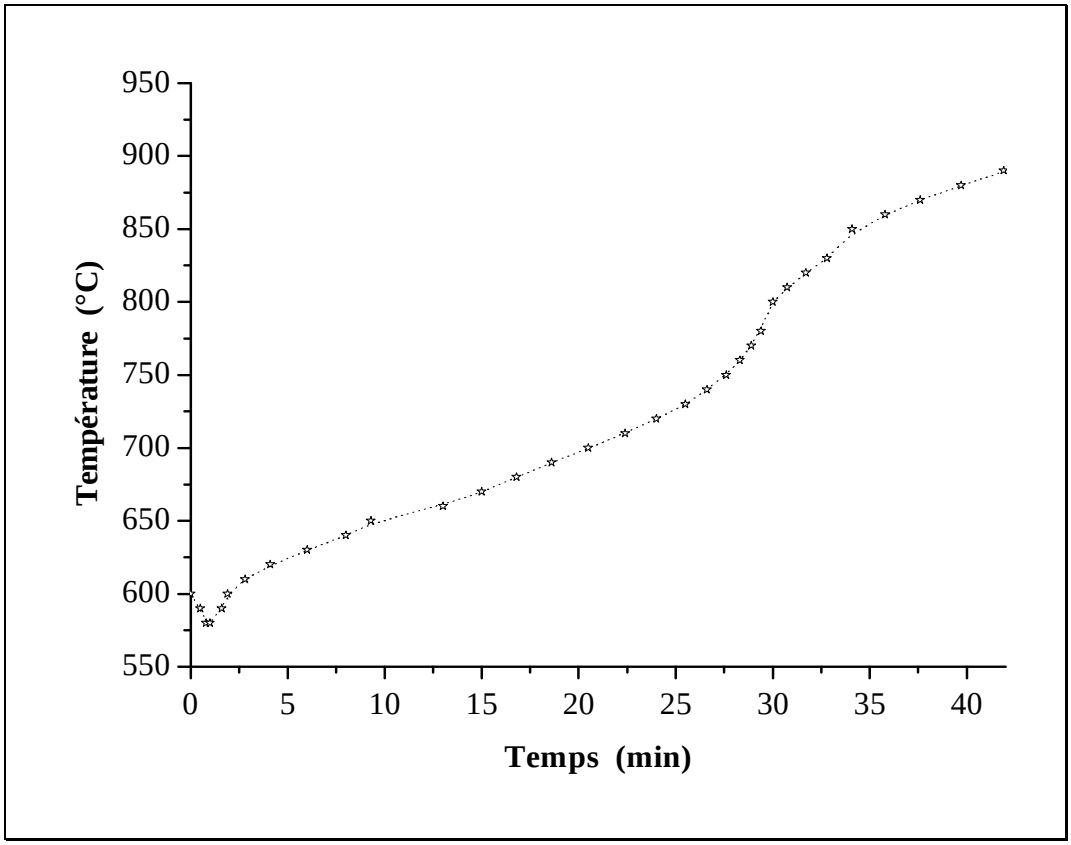

Figure 3. 3 : *Vitesse de chauffage du four.*

La vitesse du chauffage du four comporte trois parties : (i) La première correspond au chauffage du lit fixe et de l'échantillon. Elle demande un temps d'environ 2.5 minutes. (ii) La vitesse devient linéaire jusqu'à une température de 800°C pendant 30 minutes. (iii) Au delà de ces conditions la vitesse du chauffage augmente. Cela nous informe que la cinétique de décomposition thermique de notre échantillon diminue car les teneurs en matière organique et en carbonates deviennent faibles. Ces remarques concordent relativement avec des résultats cités au paragraphe précédent.

Il en résulte, d'après ce qui précède, que la cinétique chimique des C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO augmente en fonction du temps et de la température qui monte jusqu'à 800°C pendant 30

minutes. Au-delà, elle suit un profil quasi-identique. Grace à cela, nous avons pu augmenter le poids en P_2O_5 de 30.39 à 33.82 % et diminuer les teneurs de carbone organique et de dioxyde de carbone respectivement de 1.4 à 0.15% et de 6.6 à 2%. Nous signalons que les utilisateurs des phosphates exigent une qualité de phosphate où le $C_{org} < 0.50\%$ et le $CO_2 < 3\%$.

2. 4 - Les états de la matière (brut, sec, calciné)

La proportion d'un élément chimique d'un matériau quelconque varie en fonction de l'état physique ou du traitement thermique subi par le matériau pendant le processus de calcination. Ces variations sont spécifiques à chaque matériau. Elles sont dues au départ de l'humidité après le séchage et au départ des pertes au feu du produit après calcination.

Avec l'humidité, il sera possible de calculer par une simple règle de trois, à partir des caractéristiques du minerai brut, la quantité et la composition de la matière sèche contenues dans ce minerai.

Le pourcentage massique (P_i) d'une composition chimique sur la matière sèche où le taux d'humidité est nul, en tenant en compte l'absence des volatils lors du séchage, sera obtenu avec la formule suivante:

$$P_{sec} = P_{brut} \times \frac{100}{100 - TH} \qquad \textbf{(3. 1)}$$

Avec P_{sec} : Pourcentage massique du constituant ″i″ dans la matière sèche ;

P_{brut} : Pourcentage massique du constituant ″i″ dans le brut ;

TH : Taux d'humidité (%).

Avec les pertes au feu, on distingue entre la matière dégradable avec l'autre non dégradable. Dans les deux cas, il sera possible de calculer par une simple règle de trois, à partir des caractéristiques de la matière sèche, le pourcentage massique des compositions chimiques dans le produit calciné. Ce pourcentage massique sera obtenu avec la formule suivante:

$$P_{CND} = \frac{P_{sec}}{100 - pf} \times 100 \qquad \textbf{(3. 2a)}$$

$$P_{CD} = P_{sec} \times \frac{pf}{100} \qquad \textbf{(3. 2b)}$$

Avec

P_{CND} : Pourcentage massique du constituant ″i″ non dégradable dans la matière calcinée;

P_{CD} : Pourcentage massique du constituant ″i″ dégradable dans la matière calcinée;

Pf : pertes au feu en %.

D'après les formules **(3. 1)** et **(3. 2)** on peut relier le pourcentage massique d'un constituant ″i″ calciné avec celui du brut par les formules suivantes :

$$P_{CND} = P_{brut} \times \frac{10^4}{(100 - pf)(100 - TH)} \qquad \textbf{(3. 3a)}$$

$$P_{CD} = P_{brut} \times \frac{pf}{100 - TH} \qquad \textbf{(3. 3b)}$$

Le taux d'avancement (X) des constituants chimiques d'un produit calciné sera obtenu avec les formules suivantes :

$$X_{CND}(\%) = \frac{P_{CND} - P_{brut}}{P_{brut}} \times 100 \qquad \textbf{(3. 4a)}$$

$$X_{CD}(\%) = \frac{P_{CD} - P_{brut}}{P_{brut}} \times 100 \qquad \textbf{(3. 4b)}$$

Avec

X_{CD} : Taux d'avancement d'un constituant ″i″ dégradable dans la matière calcinée;

X_{CND} : Taux d'avancement d'un constituant ″i″ non dégradable dans la matière calcinée.

En utilisant les formules **(3. 3)** et **(3. 4)**, le taux d'avancement des constituants chimiques peut s'exprimer par les formules suivantes :

$$X_{CND}(\%)=[\frac{10^4}{(100-pf)(100-TH)}-1]\times 100 \qquad \textbf{(3. 5a)}$$

$$X_{CD}(\%)=(\frac{pf}{100-TH}-1)\times 100 \qquad \textbf{(3. 5b)}$$

Il est évident que, dans notre cas de la calcination du phosphate, la quantité des éléments chimiques volatils diminue. Par contre, la quantité des minéraux reste quasi-constante même si la quantité relative exprimée en pourcentage massique augmente considérablement.

Nous notons que, dans nos conditions de traitement thermique, les compositions dégradables ne disparaissent pas intégralement, avec en plus la présence d'une quantité d'eau d'adsorption dans le phosphate calciné due à l'équilibre hygroscopique. Pour cela, il faut tenir en compte du taux de déshydratation, de l'humidité adsorbée et du taux de conversion des matières volatiles.

3 - Comportement des métaux lourds pendant la calcination

Généralement, la répartition des métaux lourds dans le solide et dans les gaz dépend de leur tension de vapeur pendant la calcination. Des travaux récents prouvent que les métaux sont beaucoup plus concentrés dans le solide que dans les gaz, avec un abaissement faible de la concentration de quelques métaux, par rapport à la concentration initiale, en fonction de la température de calcination. On affirme que ces métaux ne se vaporisent pas ou très peu **[37]**.

Dans notre cas, les métaux lourds détectés par les analyses élémentaires sont le cadmium (Cd) et le magnésium (Mg). Pour prévoir le comportement de ces deux éléments, nous avons effectué des analyses élémentaires par ICP-AES.

Le tableau 3. 1 regroupe la composition chimique du phosphate calciné à une température de 800°C pendant 30 minutes.

Tableau 3. 1 : *Compositions chimiques de phosphate calciné et du brut.*

Compositions chimiques des phosphates	Phosphate calciné à 800°C (%)	Phosphate brut (%)
P_2O_5	33.90	31.10
CaO	54.30	49.10
F^-	3.30	3.50
CO_2	2.70	6.50
SiO_2	1.30	1.38
H_2O	1.60	5.15
Al_2O_3	0.31	0.42
K_2O	0.08	0.07
MgO	0.70	0.65
Na_2O	0.50	0.60
SO_3	1.30	1.52
Cd	16.60 ppm	16.21 ppm

D'après les tableaux 3. 1 et 2. 2 (Voir chapitre II p. 38), on constate que les concentrations de Cd et MgO dans le phosphate calciné et le phosphate brut sont similaires. Cela veut dire que la cinétique de vaporisation de ces métaux reste très faible dans nos conditions de calcination. Ces remarques confirment les tendances observées par J. Ramaroson **[37]** qui assure que la majorité des métaux se concentrent dans le solide, et que la vaporisation des métaux lourds reste très faible. Les valeurs des pourcentages massiques de ces métaux du phosphate étudié restent faibles et dans les normes de l'utilisation. On note que la teneur de MgO peut diminuer par une bonne extinction.

D'une manière générale, deux comportements peuvent être mis en évidence en fonction de la température. En dessous de 700°C, on note la vaporisation des métaux lourds pour les sédiments reste très faible. Au-dessus de 700°C, les métaux commencent à se vaporiser de manière significative. Cependant, la vaporisation des métaux dépend de la tension de vapeur et de ces combinaisons avec les autres impuretés **[37]**.

4 - Variation du pH du phosphate en fonction de la température

Dans les sédiments, le pH est controlé par les activités biologiques et dépend de la capacité tampon du système : carbonates, les ions échangeables, les argiles et les hydroxydes de métaux. L'oxydation des sulfures en sulfates entraine une réduction du pH, qui est proportionnelle au pouvoir tampon. La dénitrification (réduction des nitrates en azote) entraine également une diminution du pH. Les métaux et les métalloïdes sous forme d'oxyanions voient leurs concentration augmenter dans les phases aqueuses quand le pH augmente. A l'inverse, la solubilité des métaux lourds cationiques dans les solides augmente avec la diminution du pH. Cependant, il a été démontré que la présence de substances humiques (substance complexante) pouvait changer significativement cette derniére tendance, les métaux cationiques se comportent alors comme des anions **[89 , 90]**.

La mesure du pH se fait de la même manière qu'au paragraphe 2. 3. 2 du chapitre II (Page 39) ; à température ambiante**.** La figure 3. 4 illustre les différentes valeurs mesurées du pH du phosphate brut et calciné à différentes températures (T = 600 ; 650 ; 700 ; 750 ; 800 ; 850 et 900°C). Le temps de séjour de la calcination est de 30 minutes.

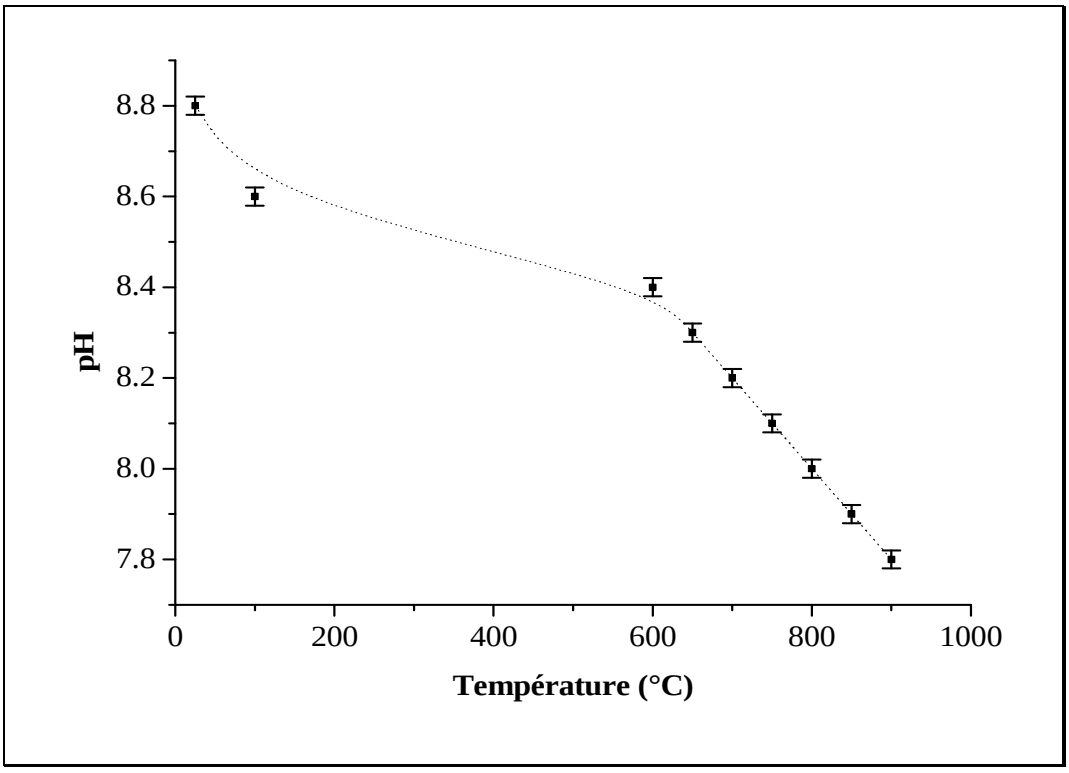

Figure 3. 4 : *pH du phosphate calciné à différentes températures.*

Comme on peut le constater, la basicité du phosphate diminue en fonction de la température de calcination. Ce résultat confirme donc que les espèces basiques surtout les ions carbonates et hydroxyles diminuent dans la surface du phosphate en fonction de la température. Par conséquent, la libération de ces substances basiques à la solution aqueuse phosphatée devient de plus en plus faible avec l'augmentation de la température de calcination. Ceci provoque une diminution du pH du phosphate. Cette diminution a un effet positif sur la consommation des réactifs lors de la transformation du phosphate en acide phosphorique.

5 - Comportement de la matière organique et des carbonates du phosphate calciné

Nous avons conclu que la calcination du phosphate demande une température de 800°C et un temps de séjour de 30 minutes. Toutefois, l'enrichissement n'est jamais complet comme il sera confirmé par l'étude du comportement de la matière organique et des carbonates du phosphate calciné par l'analyse thermique différentielle couplée avec l'analyse thermogravimétrique et l'analyse de diffraction de rayon X.

i) Analyse thermique : Avec la même méthodologie des mesures thermiques par l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique du paragraphe II. 2. 3. 3 du chapitre II, nous avons effectué le comportement thermique du phosphate calciné. L'analyse par ATG à mis en évidence trois pertes de masses successives en relation avec les domaines de températures attribuées respectivement, (i) à l'adsorption de l'humidité résultant de l'équilibre hygroscopique, (ii) à la déshydratation de l'eau structurale et au grillage de la matière organique restante après la calcination et (iii) à la décomposition des carbonates non dissouts pendant la calcination (Figure 3. 5) **[72]**. Les pertes de masses sont liées en générale à des réactions de natures endothermiques ou exothermiques qui peuvent suivis par l'ATD. Il en découle que, les pics endothermique sont dus aux phénomènes de déshydratation et de décomposition des carbonates. Alors que, les pics exothermiques sont dus aux phénomènes de grillage de la matière organique et la recristallisation de l'apatite du phosphate.

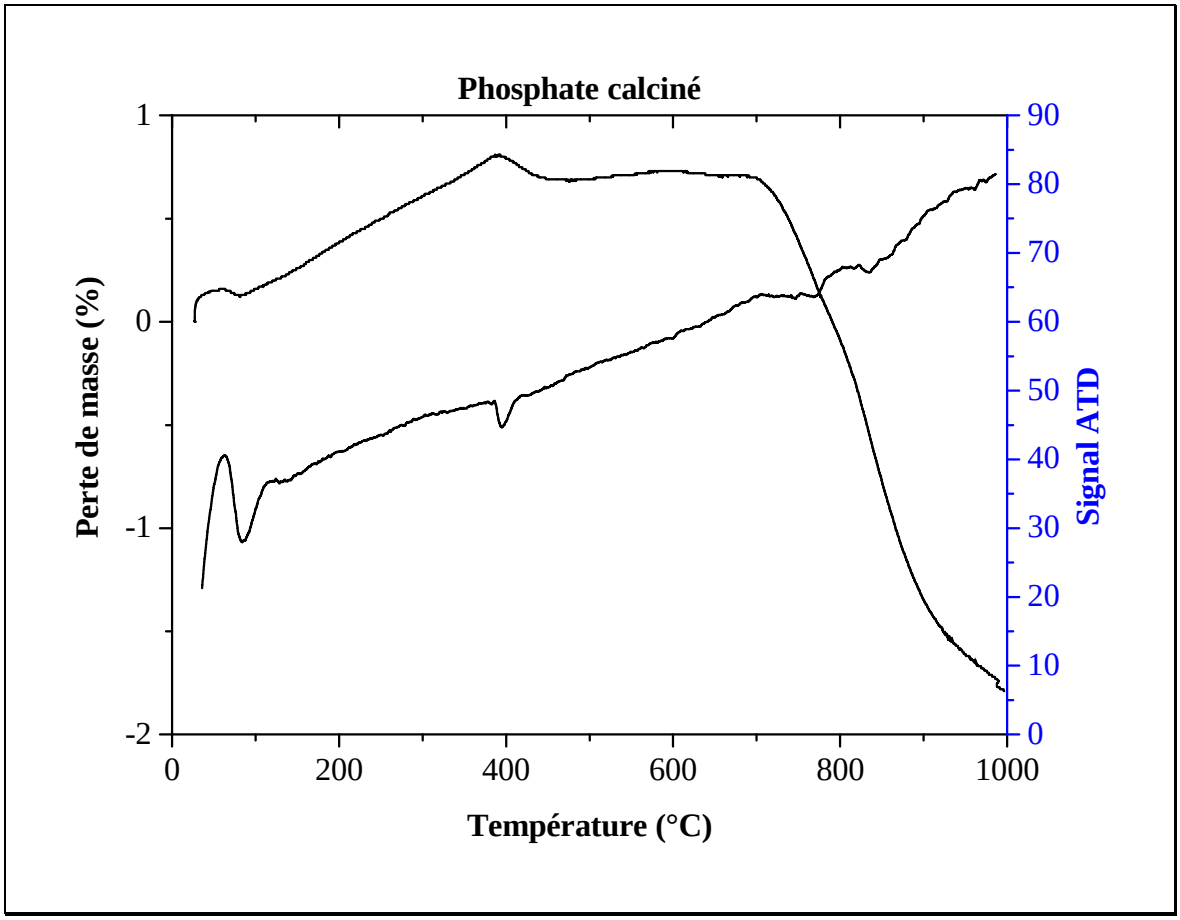

Figure 3. 5 : *Courbe ATD -ATG d'un échantillon de phosphate calciné de Bouchane.*

Les pics mis en évidence correspondent à:

❖ La déshydratation: il s'agit d'un pic endothermique de faible amplitude attribué au départ de l'humidité liée au phénomène d'adsorption. Elle est observée de la température ambiante jusqu'à 100°C avec un sommet vers 80°C.

❖ La deuxième perte de masse : il s'agit d'un pic endothermique qui débute autour de 400°C dû au départ de la quantité de l'eau structurale restante. La réaction exothermique, liée à la combustion de la matière organique qui devient faible dans le phosphate calciné se compense totalement par l'endothermicité.

❖ La troisième perte de masse: elle se déclenche à partir de 750°C. Elle est due à la décomposition des carbonates (calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$)) restantes dans le phosphate calciné avec la libération de CO_2.

Les résultats d'analyse thermique sur le comportement des composés organiques et des carbonates permettent d'affirmer que la décomposition quasi-totale n'est effective qu'à partir de 700°C. On note que les pertes de masse, du phosphate calciné dans les conditions de 800°C et 30 minutes, est de l'ordre de 1.8%. Cette valeur est incomparable par rapport à celle du phosphate brut (9.2 %). Elle n'affecte pas sérieusement la qualité du phosphate calciné.

ii) Analyse par diffraction des RX : le diffractogramme du phosphate calciné révèle la présence des phases suivantes: la fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ et la calcite $CaCO_3$ (Figure 3. 6), ce dernier existe soit de forme endogangue où exogangue. Notons que, les interférences présentées entre la dolomite, la calcite et le quartz avec la fluorapatite dans le phosphate brut sont enlevées pendant la calcination. Cette disparition des phases due à la décomposition des carbonates et à la transformation du quartz en silicate de calcium amorphe **[91]**.

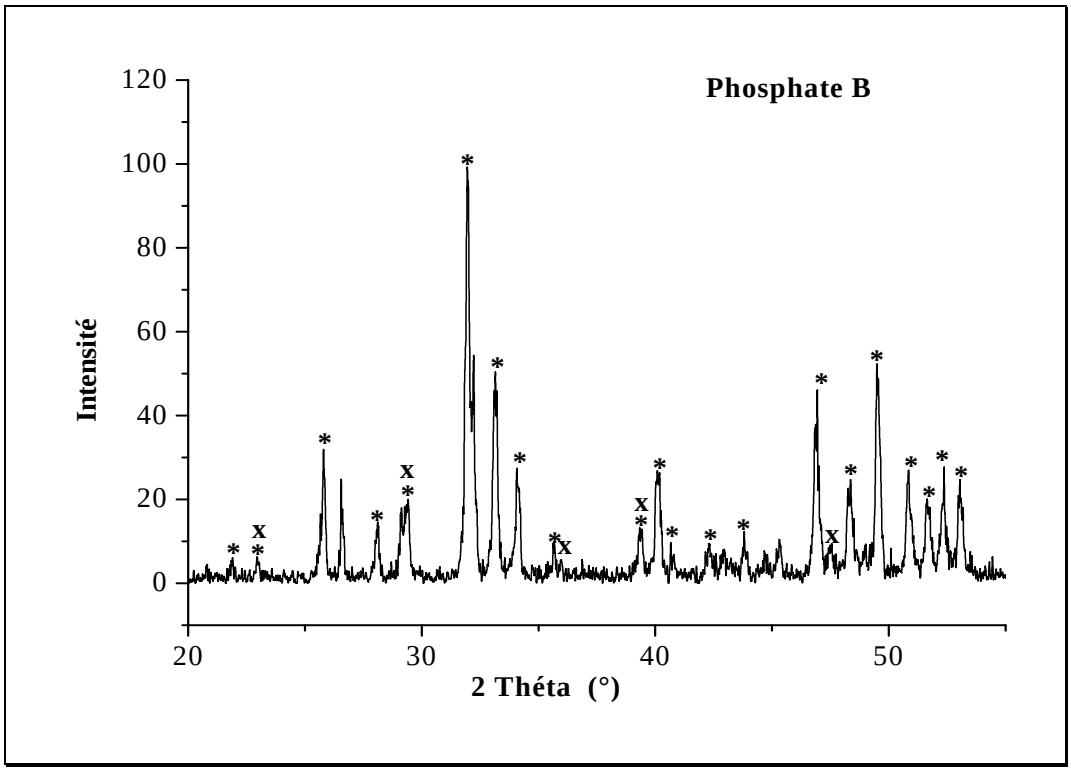

Figure 3. 6 : *Diffractogramme de RX d'un échantillon de phosphate calciné de Bouchane (*: Fluoroapatite et* **x***: Calcite).*

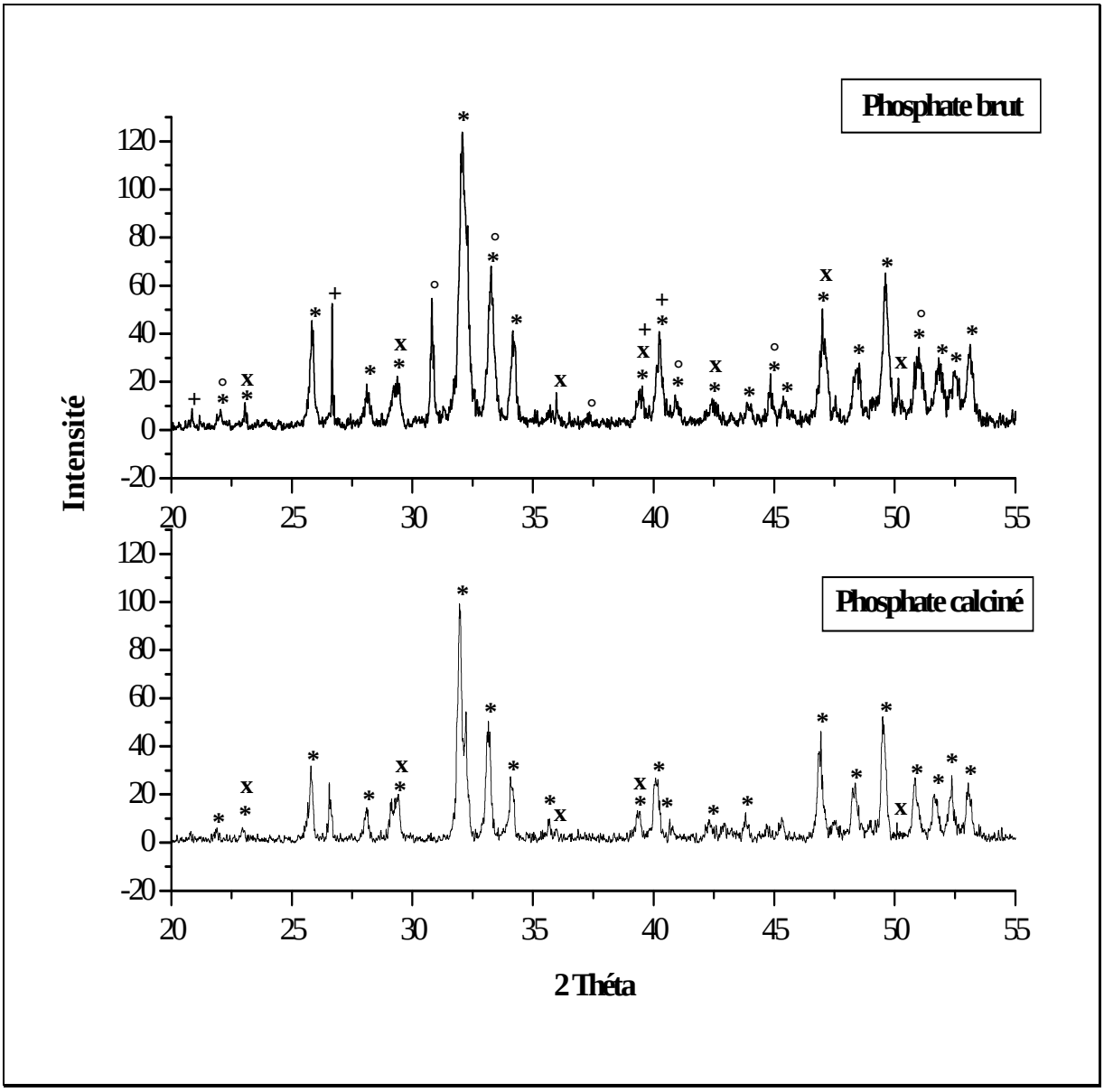

Figure 3. 7 : *Diffractogrammes de RX d'un échantillon des phosphate brut et calciné de Bouchane (*: Fluoroapatite, +: Quartz,* **x** *: Calcite et ○: Dolomite).*

Les diffractogrammes, présentés dans la figure 3. 7, montrent que les phosphates brut et calciné sont composés de phases ayant des intensités complètement différentes. Par conséquent, dans les conditions de calcination, de température 800°C et un temps de séjour de 30 minutes, les raies des diffractions des RX s'affinent et deviennent résolues et moins intenses. La largeur à mi-hauteur et le bruit du fond sont moindres dans le phosphate calciné provoquant ainsi une bonne cristallinité. Ces constatations se traduisent par la décomposition thermique des carbonates qui peut être associée à quelques transformations structurales de

l'apatite. Toutefois, l'amélioration de la qualité cristalline du phosphate calciné dépend des pourcentages massiques des impuretés restantes, notamment le fluor, la calcite et les carbonates. Notons que, des études sur autres types des phosphates montrent que la cristallinité n'est bonne qu'à des températures de calcination supérieures à 700°C **[42]**.

6 - Comportement de la matrice minérale pendant la calcination

Après avoir étudié la dégradation de la matière organique et des carbonates pendant la calcination, nous aborderons l'influence de cette dernière sur le comportement de la matrice minérale qui ne se dégrade pas sous des températures inférieures à 800°C.

A des hautes températures, plusieurs transformations physico-chimiques sont observées; le plus connue étant le frittage thermique **[37]**. Les principales caractéristiques physiques utilisées pour caractériser la matrice minérale sont la compacité, la porosité, la granulométrie et la surface spécifique. Ces paramètres dépendent entre eux. On note que, le broyage résulte une augmentation de la surface spécifique améliore les propriétés physiques d'un produit donné en réduisant la granulométrie. Par conséquent, la réactivité du phosphate s'accroît alors que la densité réelle décroît; ce qui améliore la solubilité **[26]**. En outre, nous signalons que la surface spécifique, la masse volumique et le diamètre moyen équivalent des particules élémentaires du phosphate sont corrélés entre eux **[43].** Cette corrélation dépend, pour un même échantillon, de l'humidité et des matières éliminées par calcination (pertes en feu).

Dans le paragraphe suivant, nous étudierons les évolutions des propriétés physiques telles que la surface spécifique, la densité (masse volumique) et la taille des grains, en fonction du temps de séjour et/ou de la température de calcination. La connaissance et la compréhension de l'évolution de ces propriétés permettra à prédire les phénomènes physiques mis en œuvre pendant la calcination du phosphate.

6. 1 - Paramètres accessibles aux mesures

i) Surface spécifique : Dans le premier essai de l'étude du temps de séjour de la calcination du paragraphe précédent (Protocole "2") les échantillons ont été utilisés aussi pour déterminer la surface spécifique par la méthode de BET, avec, avant l'analyse, un dégazage par chauffage à 100°C sous une pression faible (50 – 100 mbar).

ii) Masse volumique : De même que l'étude de la surface spécifique, le premier essai de l'optimisation du temps de séjour et la température de calcination (Protocole "2") les échantillons ont été utilisés pour déterminer la densité vraie par un pycnomètre à acétone.

iii) Analyses granulométriques : L'évolution de la granulométrie en fonction de la température de la calcination pour une durée de 30 minutes, du phosphate étudiée est représentée. La méthodologie de classement dimensionnelle se base sur le tamisage à sec, comme nous avons indiquée au paragraphe 2. 3. 3 du chapitre II.

6. 2 - Résultats et discussions

6. 2. 1 - Evolution de la surface spécifique et de la masse volumique en fonction du temps à différentes températures

Durant la calcination des phosphates, la combustion de la matière organique et la décomposition des carbonates provoquent une déformation volumique. Ceci entraîne une variation des propriétés physiques telles que les dimensions de la maille élémentaire, la taille des cristaux, la surface spécifique, la masse volumique, la porosité et la réactivité chimique qui sont interdépendantes **[23 , 31]**. Donc, il suffit d'étudier deux ou trois paramètres pour prévoir le comportement des autres propriétés physiques.

Les figures 3. 8 et 3. 9 illustrent, successivement, l'évolution de la surface spécifique et de la masse volumique, en fonction du temps à différentes températures (T = 600°C, T = 700°C, T = 800°C et T = 900°C).

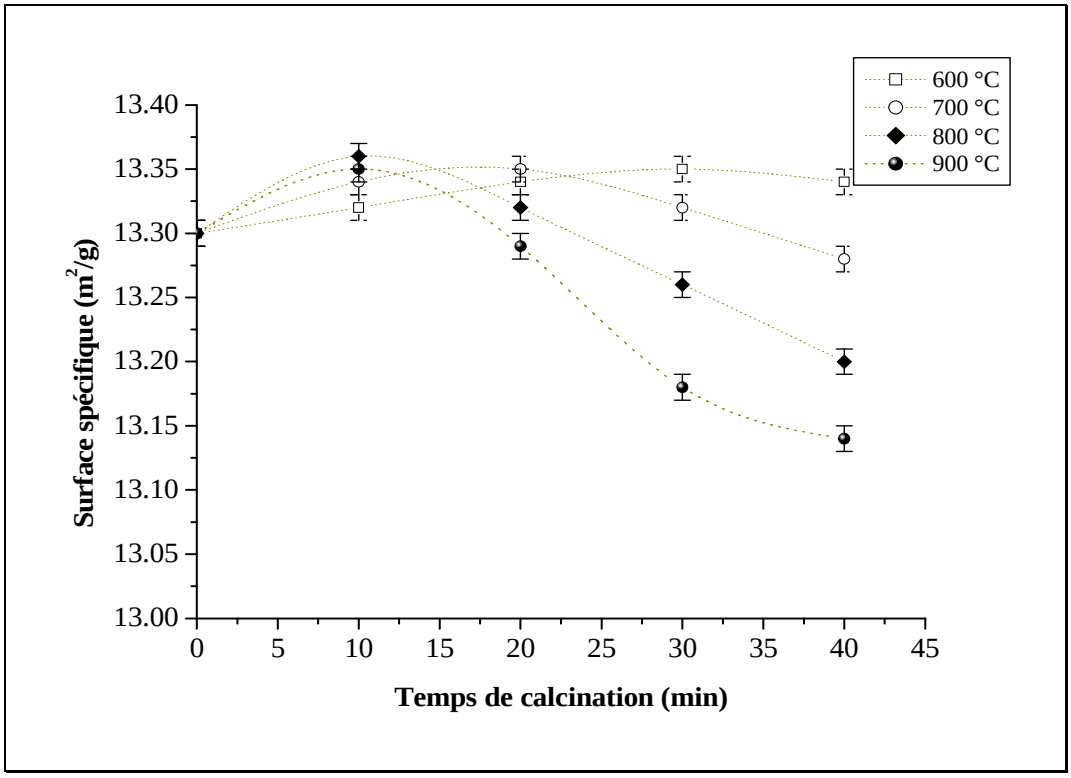

Figure 3. 8 : *Evolutions de la surface spécifique du phosphate en fonction du temps à différentes températures.*

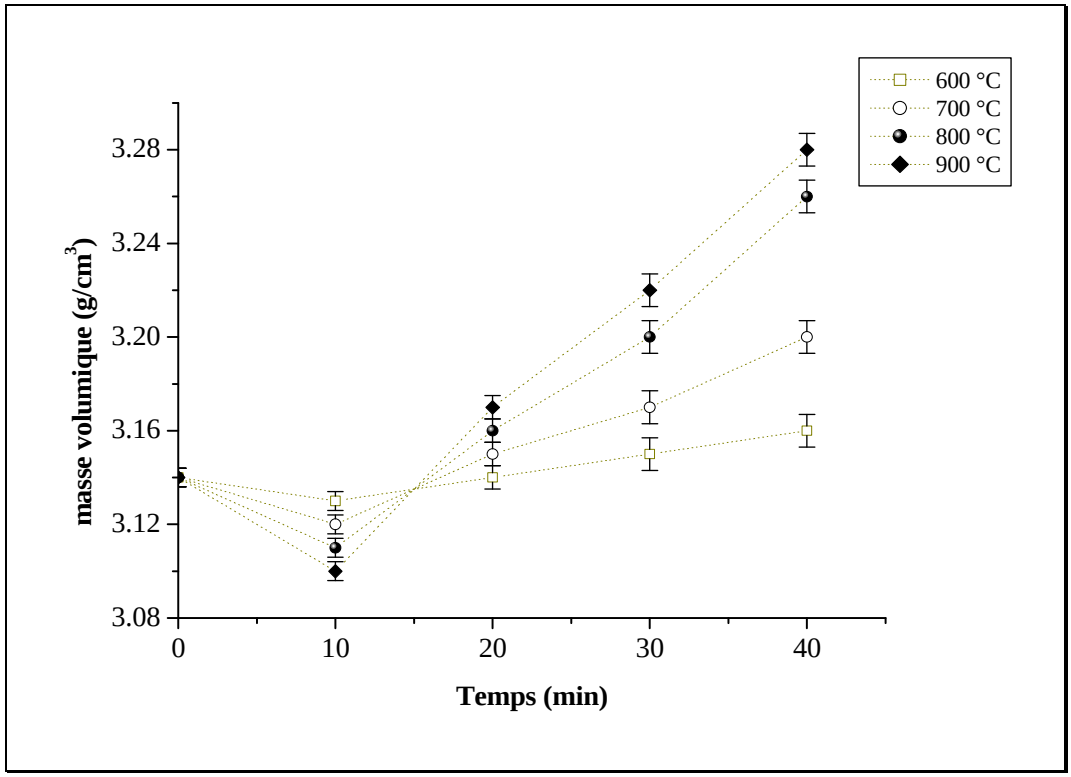

Figure 3. 9 : *Evolutions de la masse volumique du phosphate en fonction du temps à différentes températures.*

On constate que la surface spécifique et la masse volumique du phosphate subissent l'effet de deux phénomènes distincts:

Pendant les dix premières minutes, on observe une augmentation de la surface spécifique et une diminution de la masse volumique en fonction de la température de calcination. Ces variations sont dues à la dégradation des matières indésirables, surtout la combustion de la matière organique et la décomposition des carbonates, qui favorisent une destruction des pores, suite à la ventilation des gaz volatils, et par conséquent l'augmentation de la porosité.

Au-delà des dix premières minutes et de 700°C, on note une diminution de la surface spécifique et augmentation de la masse volumique. Ainsi, le phosphate calciné devient de plus en plus minéral et donc plus dense. Ces évolutions deviennent très significatives avec la température en raison de l'étendue du phénomène de frittage **[80 , 87]**.

Il en résulte que dans les premières minutes de la calcination et pour une température environ de 700°C, la masse volumique et la surface spécifique varient dans le sens d'augmentation de la réactivité chimique du phosphate. Car la solubilité et la réactivité chimique augmentent avec l'abaissement de la masse volumique et l'accroissement de la surface spécifique **[16 , 21]**. Par conséquent, la matière organique et les carbonates peuvent causer des variations sur la mesure des propriétés physiques après la calcination.

6. 2. 2 - Evolution de la distribution granulométrique en fonction de la température

Toutes les propriétés physiques dépendent directement de la distribution granulométrique et de la taille des grains. Ces dernières affectent les propriétés thermiques, hydriques, chimiques et mécaniques d'un milieu granulaire. La distribution granulométrique des tailles du phosphate, comprise entre 40 et 500 μm, a une potentialité importante dans les ateliers phosphoriques. En effet, elle favorise la réactivité, et par conséquent le rendement global. Il apparaît donc intéressant de suivre l'évolution de la distribution granulométrique et de la taille des grains lors de la calcination. Nous signalons que, les particules n'ont pas nécessairement des formes sphériques. Elles peuvent avoir plusieurs dimensions et formes. Pour cela, on utilise couramment le diamètre moyen (d_m) qui est défini comme étant le diamètre de la sphère ayant le volume des particules. Ce paramètre se calcule par la formule suivante:

$$d_m = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \qquad \textbf{(3. 6)}$$

Où x_i est la fraction en poids des particules ayant un diamètre moyen d_{pi}.

Globalement, il semble que le temps de séjour (30 min) et la température de calcination (800°C) sont nécessaires pour minimiser la teneur de la matière organique et des carbonates du phosphate brut. Ces conditions dépendent de la granulométrie du phosphate, de la nature et de la quantité des impuretés et de la manipulation elle même.

L'évolution de la distribution granulométrique en fonction de la température de calcination, pour un temps de séjour de 30 minutes, est indiquée dans le tableau 3. 2.

Tableau 3. 2 : *Pourcentage de la distribution granulométrique du phosphate (%) en fonction de la température.*

Refus (µm) / T(°C)	500 >	315 >	250 >	200 >	160 >	80 >	40 >	40 <	d_m (µm)
T_{amb} (1)	0	37.66	24.75	15.85	9.98	9.88	1.88	0	188.44
600	0	36.96	24.25	15.45	10.20	9.94	2.16	1.04	170.77
700	0	36.60	23.85	15.30	10.65	10.30	2.40	0.9	167.11
800	0	32.27	26.21	20.20	11.30	8.56	1.43	0.03	191.15
900	1.40	32.40	26.38	20.30	11.34	7.56	0.60	0.02	202.41

On constate une diminution de la granulométrie à partir de 600 jusqu'à 700°C, surtout les refus supérieurs à 160 µm (diminution du diamètre moyen). Ce changement de la taille des grains est attribué au grillage de la matière organique et à la décomposition des carbonates et à l'agrégation de grains fins avec les gros grains et la destruction de la structure des pores des minerais dans les gros grains **[21]**. Au-delà de 700°C, on note un léger grossissement des grains qui est traduit par le déclenchement du phénomène de frittage qui s'intensifie à partir de 800°C (augmentation du diamètre moyen), à ce stade la densification augmente et les pores commencent à disparaître. Cela est associé à une modification de la microstructure du phosphate **[37]**. La granulométrie a donc, une valeur ajoutée à l'enrichissement du phosphate par traitement thermique.

(1) T_{amb} : Température ambiante

Ce résultat confirme une corrélation entre le diamètre moyen des grains, la surface spécifique et la masse volumique. Cela peut s'expliquer par le fait que le diamètre moyen d_m et le terme $1/(S\ \rho)$ ont la même dimension d'une longueur.

Il en résulte que l'évolution de ces propriétés est améliorée dans le sens d'augmentation de la réactivité du phosphate lors de son attaque, pour une température inférieure à 800°C. Ceci nous a poussés à penser à diminuer le temps de séjour de la calcination par diminution de la durée du cycle de refroidissement et par ajustement de la vitesse de refroidissement sans affecter le produit final.

7 - Analyses et discussions

La maîtrise de la consommation énergétique fait partie des défis majeurs du siècle dans le contexte du développement durable. Dans le cas de la calcination du phosphate qui est consommatrice de l'énergie, son optimisation est nécessaire pour minimiser la consommation énergétique et limiter l'impact de cette dernière sur l'environnement. Ainsi, c'est dans le but d'optimiser l'énergie destinée à la calcination sans agir sur l'enrichissement, nous avons étudié dans ce chapitre, le comportement thermique de la matière organique, des carbonates, des éléments métalliques et de la matrice minérale du phosphate de Bouchane. Cette étude a permis de mettre en évidence une étroite relation entre l'évolution des phases minéralogiques, la répartition granulométrique, la surface spécifique, la masse volumique et les constituants principaux de contrôle en fonction du temps et de la température.

En effet, la cinétique chimique des C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO augmente en fonction du temps et de la température qui monte jusqu'à 800°C pendant 30 minutes. Au-delà de 800°C, elle suit un profil quasi-identique. En fait, le poids en P_2O_5 augmente de 30.39 à 33.82 % et les teneurs de carbone organique (C_{org}) et de dioxyde de carbone (CO_2) diminuent respectivement de 1.4 à 0.15% et de 6.6 à 1.8%. Au-delà de 800°C et avec un temps de séjour de 30 minutes, la variation des composés C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO est assez faible; leurs profils sont quasi-identiques avec une faible pente et une vitesse d'enrichissement assez faibles. Cela indique que les teneurs en matière organique et en carbonates deviennent mineures, quand les constituants organiques et les carbonates s'échappent, la matrice minérale restante ne présente

plus de transformations chimiques notables. En outre, la variation de la cinétique chimique est associée à une variation des propriétés physiques telles que les dimensions de la maille élémentaire, la taille des cristaux, la surface spécifique, la masse volumique, la porosité et la réactivité chimique qui sont dépendantes entre elles **[23 , 31].** Ces propriétés sont améliorées dans le sens d'augmentation de la réactivité et de la solubilité du phosphate pour une température inférieure à 800°C. Au-delà de 800°C et avec un temps de séjour de 30 minutes, le phénomène le plus observé est le frittage thermique **[38]**. Cela veut dire que, les transformations physiques l'emportent sur les transformations chimiques et le phosphate devient de plus en plus dense. En contrepartie, les concentrations des métaux lourds dans le phosphate calciné et le phosphate brut sont similaires. On affirme donc que ces métaux ne se vaporisent pas ou très peu **[37]**.

D'après la comparaison des courbes d'ATD-ATG, nous avons noté la très faible ampleur des phénomènes exothermiques d'oxydation de la matière organique et l'atténuation du phénomène endothermique de la décomposition des carbonates sur la figure 3. 5, avec une perte de masse de l'ordre de 1.8%. Cette valeur est très inférieure du phosphate brut qui est de l'ordre de 9.2% (Figure 2. 4 p. 45). Ainsi, on constate que les interférences présentées dans le diffractogramme (Figure 2. 4 p. 47) entre la dolomite, la calcite, le quartz et/ou la fluorapatite, dans le phosphate brut, disparaissent pendant la calcination ; sauf quelques une engendrés par la fluorapatite et la calcite. Les raies des diffractions des RX s'affinent et deviennent résolues et moins intenses, ainsi la largeur à mi-hauteur et le bruit de fond sont moindre dans le phosphate calciné. Ce qui traduit une bonne cristallinité de ce dernier, l'amélioration de la qualité cristalline du phosphate calciné dépend des pourcentages massiques des impuretés restantes, notamment le fluor et la calcite.

8 - *Conclusion*

Dans cette étude, nous avons illustré l'effet de la cinétique de la combustion de la matière organique et des carbonates sur les propriétés du phosphate produit. Il apparaît que, les mécanismes relatifs à la calcination sont multiples et couplés entre eux, et sont fortement influencés par la nature de la matrice initiale et les paramètres du traitement. Ce couplage est bien constaté entre l'évolution des phases minéralogiques, la répartition granulométrique, la surface spécifique, la masse volumique et les constituants principaux de contrôle en fonction du temps et de la température.

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 du carbone organique à 89.29 % et du dioxyde de carbone à 72.72 % avec l'augmentation du poids de BPL de 12.63% sans affecter le ratio CaO/P_2O_5 qui est égale à 1.6. Cependant, le traitement thermique provoque une déformation volumique, et par conséquent, une évolution texturale résultant une variation des propriétés physiques qui peut affecter la réactivité du phosphate produit. Cette variation dépend des paramètres de marche et du cycle de refroidissement de la calcination. Ceci nous poussé de penser à diminuer le temps de la phase du refroidissement du produit calciné.

En outre, la phase du refroidissement est une source de perte de l'énergie. Pour cela, nous avons essayé à réutiliser cette énergie pour traiter une autre quantité du phosphate dans le but d'optimiser le coût énergétique et d'augmenter la réactivité tout en restant en conformité avec les normes d'utilisations.

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DU TRAITEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES PAR MELANGE A CHAUD

1 - Introduction

Dans la plupart des travaux **[7 – 9 , 13 – 17]**, on procède par l'élimination de la matière organique et des carbonates et la stabilisation des métaux lourds par les procédés de calcination des phosphates à base du lit fluidisé. Ce type des procédés présente de nombreux avantages en particulier, il encourage les réactions chimiques et assure un transport efficace de la chaleur **[8 , 16 , 17].** Cependant, le problème de la consommation d'énergie reste un problème préoccupant dans tous les procédés de calcination qui se fait généralement à une température élevée suivie d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Pour cela, elle n'est pas une opération souhaitable dans tous les minerais de phosphate sédimentaire en raison de l'apport et des pertes énergétiques importants et du coût, très élevé, de l'énergie **[8 , 16 , 17]**, 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, notamment, la solubilité et la réactivité du minerai **[16 , 17]**. On est donc confronté au problème d'optimisation ou d'innovation d'un procédé thermique, convenable et assez flexible, 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 **[92 , 93]**. L'objectif de cette section est de mettre en évidence l'importance d'un protocole de mélange à chaud (mélange du phosphate calciné avec le brut à la température de 800°C).

Le mélange est l'action de prendre deux composants distincts, deux phases ou un milieu à températures différentes et de les mélanger dans un récipient. Le mélange de ces composants peut avoir pour but d'amorcer une réaction chimique (mise en présence des réactifs), d'avoir un système ayant les propriétés des deux composants pris individuellement ou d'interchanger de la chaleur entre deux milieux de températures différents.

Le mélange des phosphates comme un milieu granulaire est une opération clé dans notre protocole. Il dépend de la température du milieu, du temps de refroidissement et des propriétés physico-chimiques. La qualité de mélange peut être atteinte en jouant sur les aspects dynamiques et/ou thermiques, lesquels sont liés aux modes de transfert thermique qui se déroulent durant la mise en mouvement des particules. Les conditions optimales du mélange, à la température de calcination, peuvent aboutir à une amélioration par le biais des phénomènes associés à ces aspects. Cependant, ce mélange doit être presque parfaitement homogène pour favoriser un traitement thermique quasi-total. Il apparaît donc intéressant de

relier les caractéristiques, les mécanismes et les conditions du mélange au mode d'agitation afin de favoriser plus d'échange entre le phosphate brut et le phosphate calciné.

Il convient, à propos de mélange à chaud, de signaler que la vitesse de montée en température rapide favorisera la création des pores et facilitera le dégagement de CO_2 du phosphate brut ajouté. Le dioxyde de carbone peut substituer le PO_4. Cette hypothèse a été vérifiée par la diminution du paramètre de la maille de fluorapatite et l'augmentation de la réactivité du phosphate **[30 , 93]**. Dans notre cas, nous commençons cette étude par la description de notre protocole expérimental de mélange.

2 - La procédure expérimentale de protocole de mélange

L'optimisation du temps de séjour et de la température de calcination a été effectuée selon les protocoles "1" et "2" du chapitre III (Pages 54 et 55), publiés dans des travaux antérieurs **[94 , 95]**, en suivant la variation des teneurs en éléments principaux (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO) dans les échantillons calcinés. Un troisième protocole, basé sur la méthodologie du mélange à chaud et à froid des phosphates en ajustant sur les sollicitations mécaniques et thermiques, a été élaboré et sera décrit ci-après **[94 - 96].**

Protocole "3" : 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 500 µm. 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 de phosphate ont été effectuées comme suit:

- Mélange à froid (MF) : on calcine un échantillon de phosphate de 200 grammes à la température de calcination de 800°C en un temps de séjour de 30 minutes. On les refroidit ensuite, sous l'air atmosphérique avant de les mélanger avec une masse (m_a) du phosphate brut de même source. Ce traitement a été répéter pour des ajouts de différents masses (m_a = m×10%, m×20%, m×30%, … , m×100%). 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) : des échantillons de 200 grammes sont calcinés à la température de 800°C pendant 30 minutes. On mélange, ensuite, sous la température de 800°C, le phosphate calciné avec une quantité de phosphate brut de même propriétés granulo-chimiques. Cette procédure est effectuée en ajoutant une quantité de masse de m_a. Ce

traitement a été répéter pour des ajouts de différents masses (m_a = m×10%, m×20%, m×30%,…, m×100%). Le principe de ce protocole, de mélange à chaud qui a l'intérêt de combiner les sollicitations mécaniques et thermiques, consiste à mélanger les deux phosphates à la température de la calcination jusqu'à une température inférieure à 200°C.

La surface spécifique des phosphates, mélangés à chaud et à froid, est mesurée par la méthode de B.E.T à 105°C et durant 60 minutes (temps de dégazage). La densité est mesurée par pycnomètre à acétone dans les conditions de la température ambiante et pression atmosphérique.

Les expériences des mélanges de phosphate de même source, malaxés de la même manière afin de pouvoir les comparer, ont été effectuées sous l'air atmosphérique.

Avant l'analyse chimique des compositions (C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO), les produits obtenus par les deux types de mélange récupérés dans les conditions de la température ambiante et la pression atmosphérique, puis on procèdera 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 **[76 , 78]**.

3 - Etude comparative entre les phosphates mélangé à froid et à chaud

Dans cette étude expérimentale, nous proposons d'étudier la variation des éléments C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO et du ratio CaO / P_2O_5 en fonction du phosphate ajouté, ainsi, nous allons effectuer une étude comparative entre la vitesse de refroidissement du phosphate calciné et celle de mélange à chaud qui correspond un ajout d'une quantité de 33% du phosphate brut **[94 , 95]**.

3. 1 - Etude de la variation des éléments C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO en fonction du phosphate ajouté

Pour mettre en valeur l'efficacité du mélange à chaud pour la récupération d'énergie tous en restant dans les normes d'utilisations, nous avons effectué une étude comparative entre les constituants principaux de contrôles des phosphates mélangés à chaud et à froid. L'évolution des pourcentages massiques des constituants C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO en fonction du phosphate ajouté au phosphate calciné est représentée dans les figures 4. 1a, b, c et d.

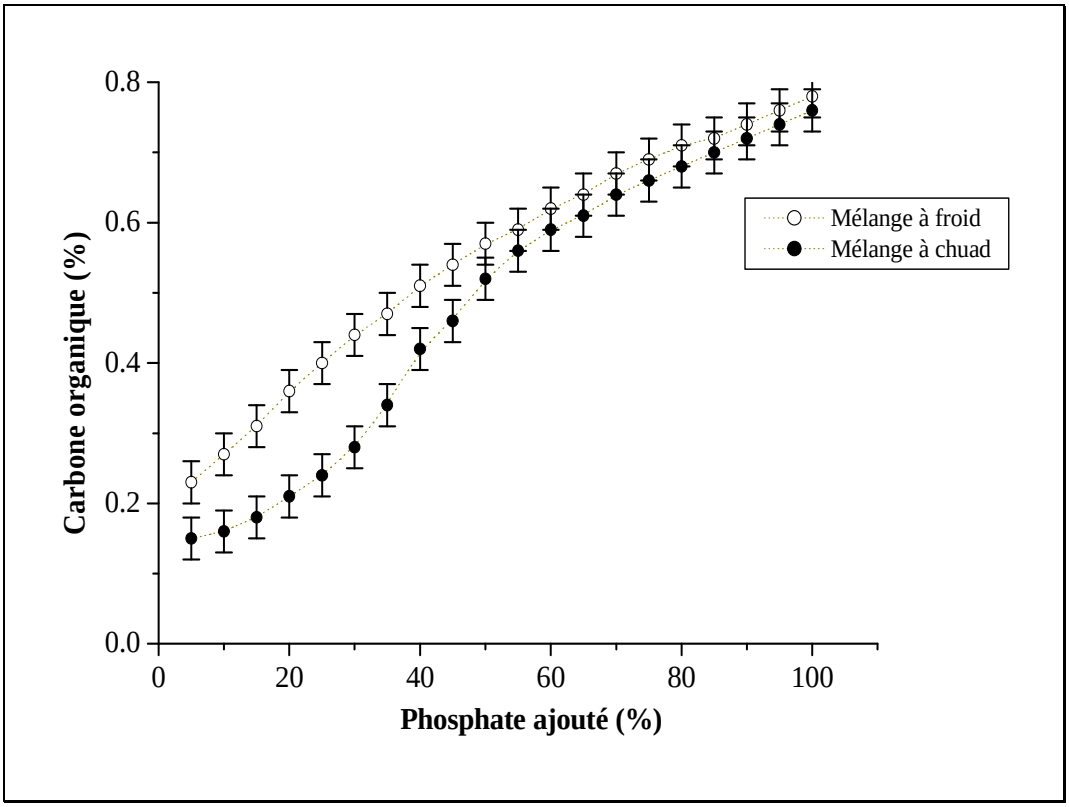

Figure 4. 1a : *Variation de C_{org} en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.*

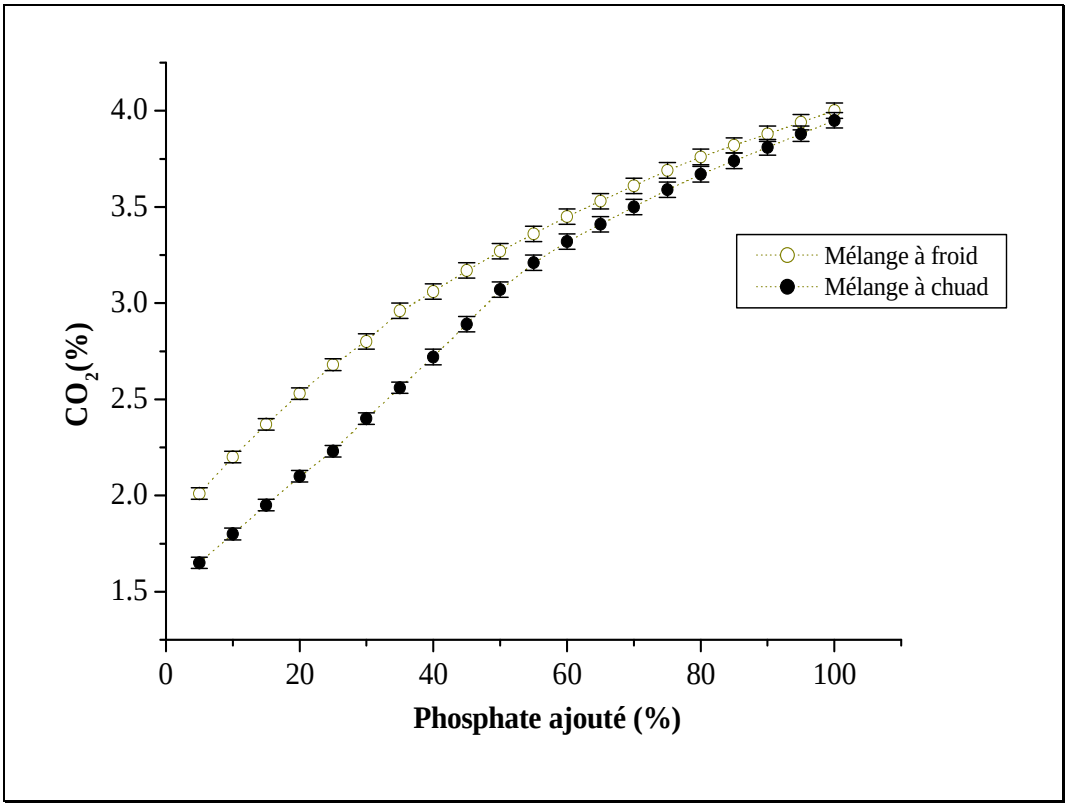

Figure 4. 1b : *Variation de CO_2 en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.*

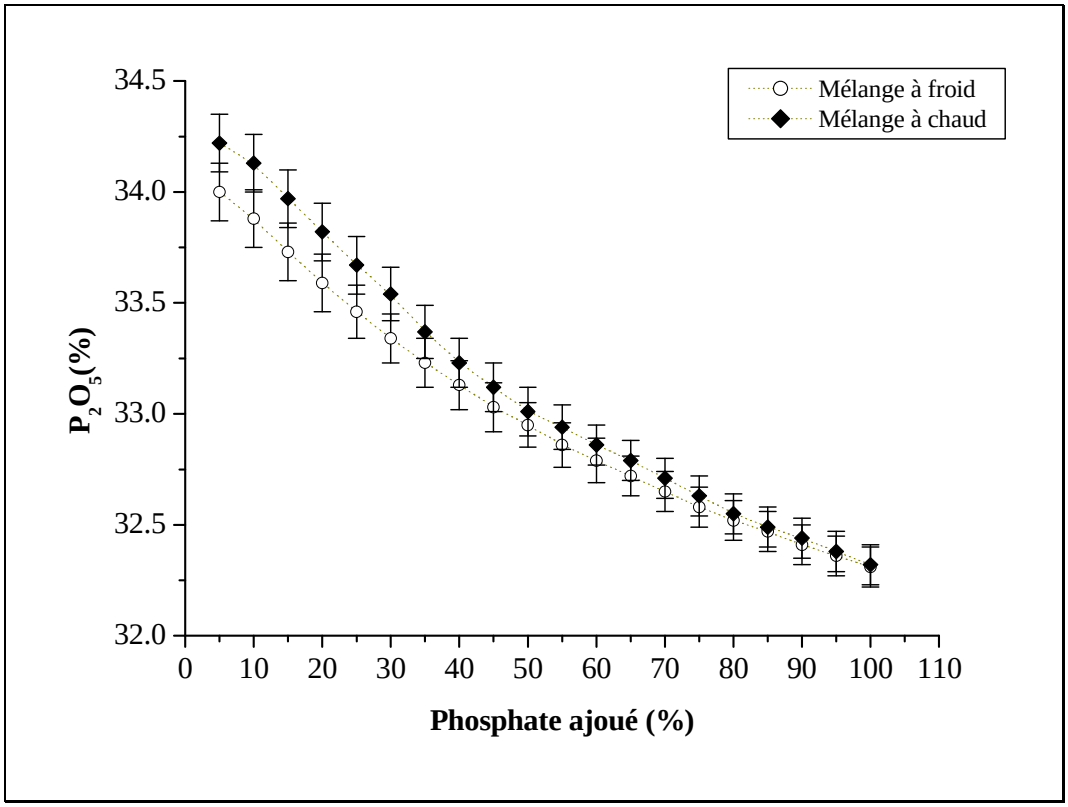

Figure 4. 1c : *Variation de P_2O_5 en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.*

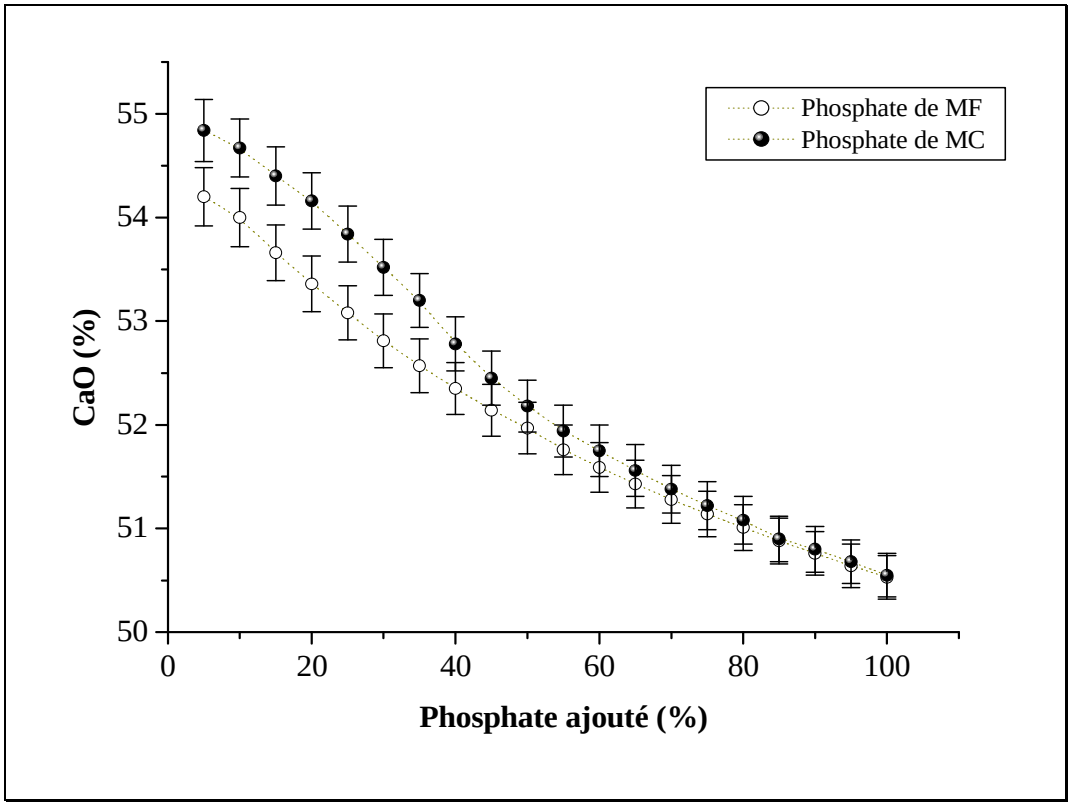

Figure 4. 1d : *Variation de CaO en fonction de la masse de phosphate ajouté dans les mélanges à chaud et à froid.*

Il ressort des résultats du notre protocole expérimental du mélange du phosphate pour l'ajout d'une quantité de 33%:

- dans le mélange à froid, les pourcentages massiques en carbone organique (C_{org}) et en dioxyde de carbone (CO_2) diminuent, respectivement, de 1.4 à 0.15 % et de 6.6 à 12 % 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 2 à 3 %. Cela s'associe à une augmentation des pourcentages massiques lors de la phase de calcination, respectivement, de 30.39 % en P_2O_5 et 48.20 % en CaO à des pourcentages voisins de 33.82 % en P_2O_5 et 54.16 % en CaO. Ainsi, on note une diminution de 33.82 à 33.18 % en P_2O_5 et de 54.16 % à 52.7% en CaO pendant la phase du refroidissement **[95]**.

- dans le mélange à chaud, les pourcentages massiques en carbone organique (C_{org}) et en dioxyde de carbone (CO_2) décroissent, respectivement, de 1.4 à 0.15 % et de 6.6 à 2 %, lors de la phase de calcination. Alors que pendant la phase du refroidissement, ils croient, respectivement, de 0.15 à 0.3 % et de 2 à 2.4 %. Cela s'associe à une augmentation, lors de la phase de calcination, des pourcentages massiques de P_2O_5 et de CaO, respectivement, de 30.39 % et 48.20 % à des pourcentages voisins de 33.82 % et 54.16 %. Pendant la phase du refroidissement, on note une diminution de 33.82 à 33.45 % en P_2O_5 et de 54.16 % à 53.36% en CaO **[95]**.

Les incertitudes absolues ont confirmé la fiabilité des valeurs expérimentales de l'évolution des pourcentages massiques des constituants C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO des deux mélanges à chaud et à froid et ceci pour un ajout d'environ 33%. Au-delà de cette valeur, la fiabilité des valeurs expérimentales diminue.

L'étude de la variation des écarts des teneurs des C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO, entre le mélange à chaud (MC) et à froid (MF) en fonction du phosphate ajouté, nous permet d'exploiter mieux la différence entre eux (figure 4. 2).

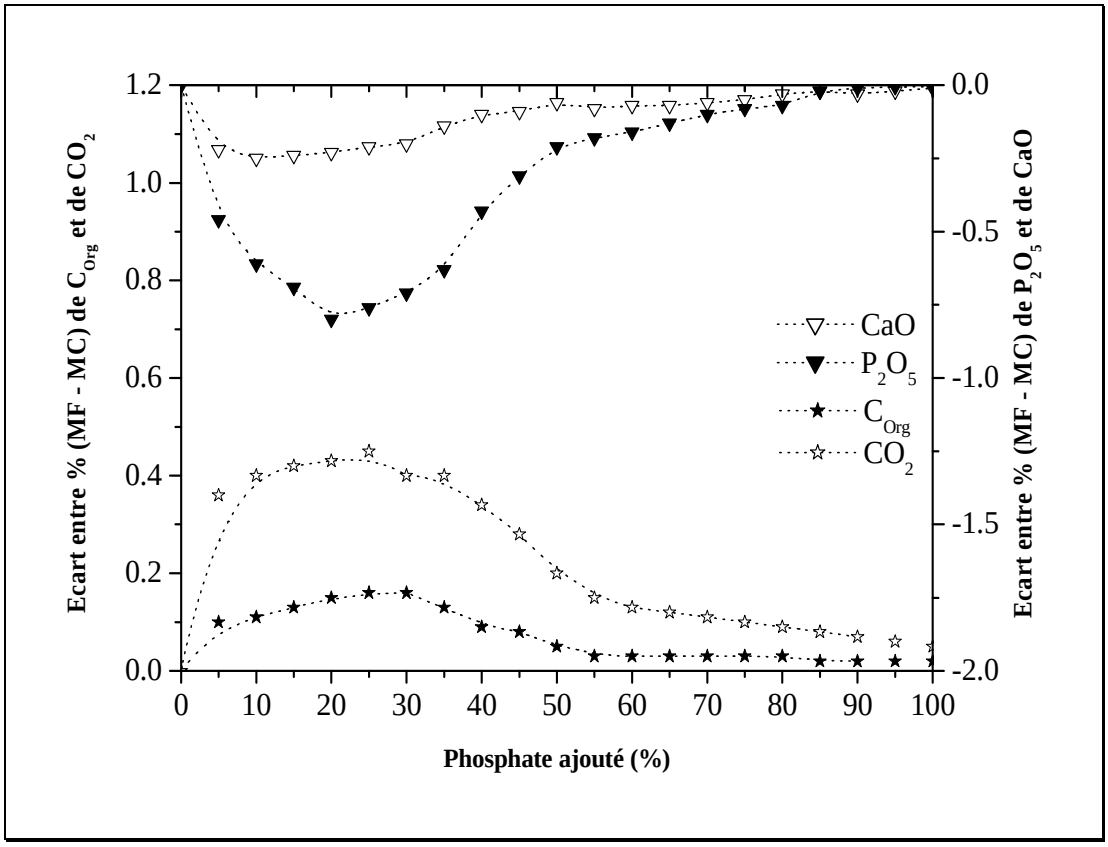

Figure 4. 2 : *Variation des écarts des teneurs des C_{org}, CO_2, P_2O_5, et CaO entre les mélanges à chaud (MC) et à froid (MF) en fonction du phosphate ajouté.*

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. Ce pourcentage optimal correspond un ajout à partir de laquelle les teneurs en C_{org} et CO_2 obtenues deviennent supérieures aux valeurs utiles **[7]**.

Il apparaît, évidemment, que le mélange à chaud permet de traiter une quantité du phosphate brut, ajouté pendant la phase du refroidissement, sans affecter notablement la qualité du produit fini.

L'efficacité de traitement par mélange à chaud peut être confirmée par l'étude de la variation du ratio CaO / P_2O_5 qui représente l'objectif du paragraphe qui suit.

3. 2 - Etude de la variation du ratio CaO / P_2O_5 en fonction du phosphate ajouté

Le ratio CaO / P_2O_5 est un paramètre principal qui permet aux gens des ateliers phosphoriques de calculer le ratio entre le phosphate et l'acide sulfurique. Ce rapport dépend

des impuretés du phosphate, en particulier des carbonates qui sont très réactifs dans les acides. L'évolution du ratio CaO / P_2O_5 en fonction de la quantité du phosphate brut ajouté à celle du phosphate calciné est représentée dans la figure 4. 3.

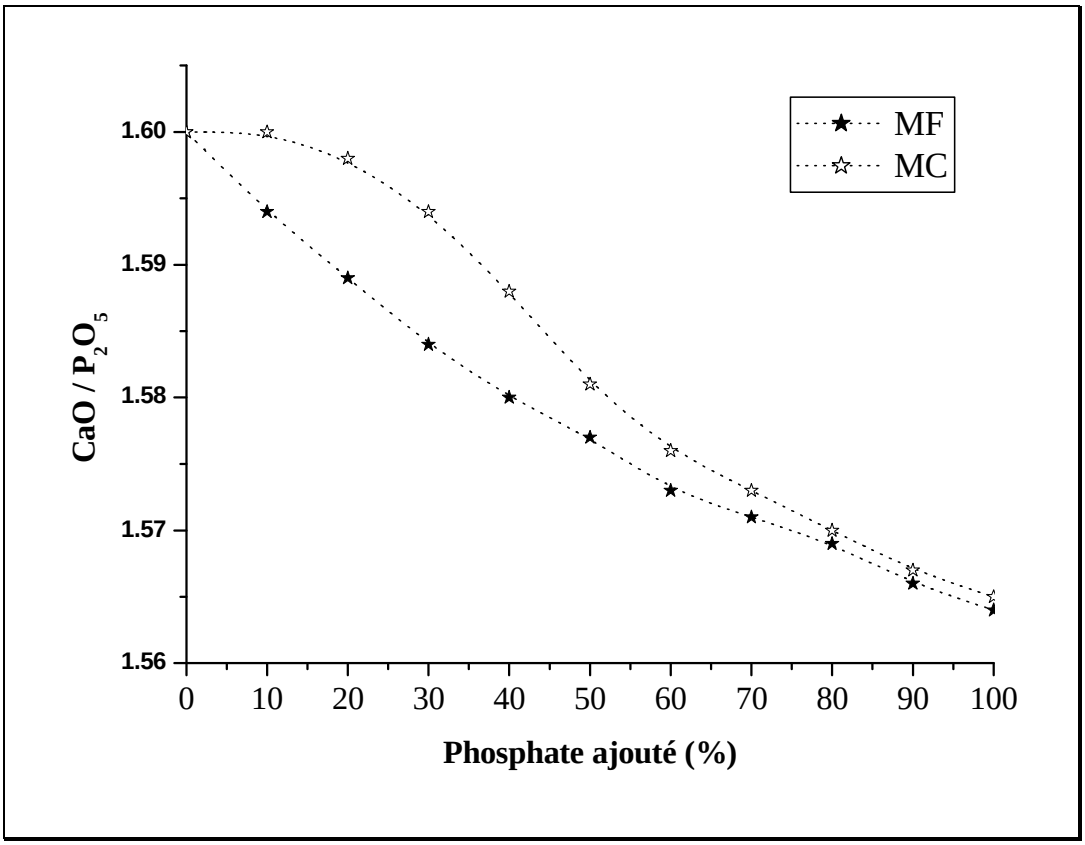

Figure 4. 3 : *Variation du ratio CaO / P_2O_5, des phosphates mélangé à chaud et à froid, en fonction de la masse de phosphate ajouté.*

On constate, par comparaison entre les ratios des mélanges à chaud et à froid, que la valeur du mélange à chaud reste très proche de 1.6. Cela veut dire que le taux des carbonates décomposés par mélange à chaud est très significatif. Sachant que, plus le ratio CaO / P_2O_5 est grand que 1.6 plus que la consommation de l'acide sulfurique lors de l'attaque du phosphate sera moindre.

3. 3 - Etude du refroidissement des phosphates

Le temps de refroidissement ou de transfert de chaleur entre les phosphates calciné et brut est aussi important pour étudier l'efficacité et la cinétique de l'enrichissement du phosphate par mélange à chaud. Elle entraîne aussi la mise en forme d'un mélangeur de

dimensions convenables à l'échelle industrielle. Pour cela, nous avons effectué une étude comparative de la vitesse de refroidissement entre le phosphate calciné et le phosphate du mélange à chaud. L'évolution de la température en fonction du temps est effectuée par un thermocouple sous la pression atmosphérique. Nous signalons que, dans le cas du mélange à chaud, le suivi de la variation de la température est effectué simultanément avec le malaxage du milieu (Figure 4. 4).

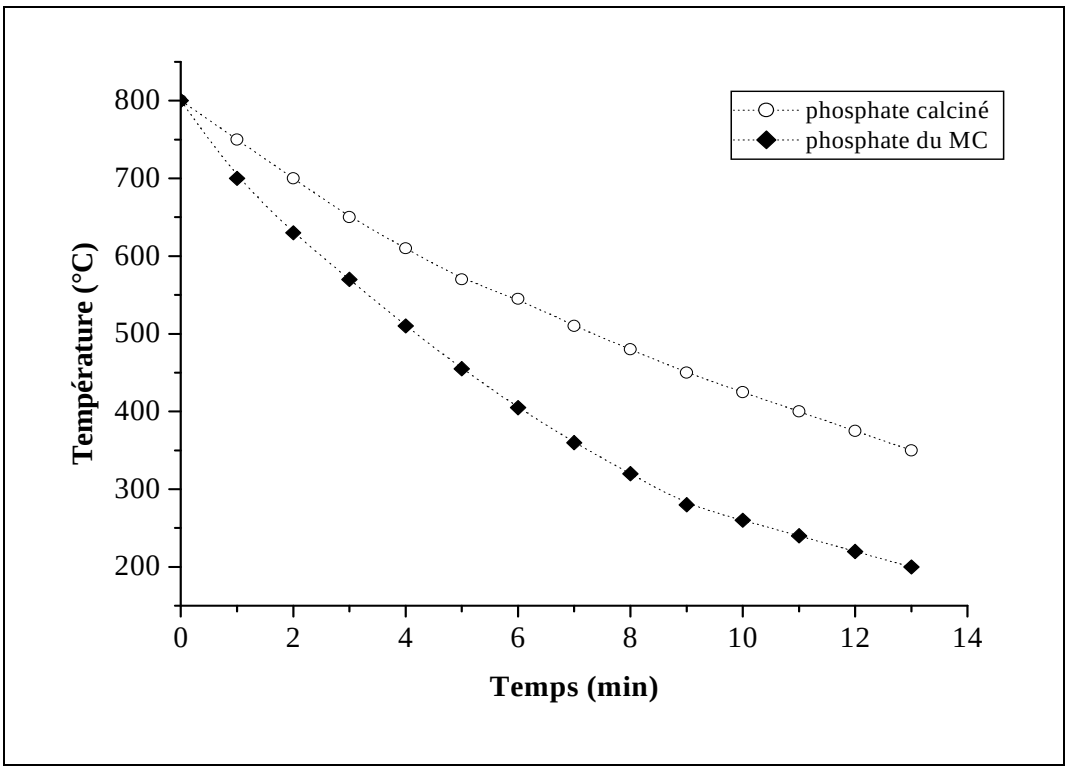

Figure 4. 4 : *Vitesse du refroidissement des phosphates calciné et mélangé à chaud.*

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 récupération énergétique et diminution de la vitesse de la phase du refroidissement. Il apparaît qu'une durée de 6 minutes de mélange est suffisante pour aboutir, dans le phosphate du mélange à chaud, aux pourcentages massiques du carbone organique et de dioxyde de carbone d'environ de 0.3 % et 2.4 % respectivement. Nous notons que, cette durée correspond à la température du mélange à 400°C à partir de laquelle les phénomènes de grillage de la matière organique et la décomposition des carbonates seront très limités.

En conséquence, l'opération du traitement thermique par mélange à chaud est une décarbonatation thermique mixte (flash et lente). Dans ce sens, nous notons que la décarbonatation flash a des effets positifs sur la réactivité du phosphate produit **[14].**

Nous signalons que le malaxage du milieu conditionne directement l'efficacité des transferts de chaleur, ce qui influence instantanément la décarbonatation du phosphate. Cette opération est vérifiable à l'échelle industrielle qu'à l'échelle de laboratoire car leur stabilisation optimale est contrôlée uniformément.

4 - Comportement de la matière organique, des carbonates et des métaux lourds pendant le traitement par mélange à chaud

Ce paragraphe porte sur l'étude du comportement de la matière organique, des carbonates et des éléments métalliques dans le phosphate, pendant le traitement thermique par mélange à chaud, par des analyses chimiques et minéralogiques.

4. 1 - Comportement de la matière organique et des carbonates du phosphate mélangé à chaud

Comme nous avons fait dans le chapitre III, l'enrichissement du phosphate par mélange à chaud sera confirmé par l'étude du comportement de la matière organique et des carbonates du phosphate obtenu par mélange à chaud par l'analyse thermique différentielle couplée avec l'analyse thermogravimétrique et l'analyse de DR X.

***i) Analyse thermique* :** La méthode d'analyse thermique ATD-ATG, nous a permis de suivre l'évolution de la perte de masse due à la décomposition de la matière organique et des carbonates du phosphate mélangé à chaud. Elle a mis en évidence trois types de perte de masse successifs en relation avec trois domaines de température attribués respectivement, (i) à l'humidité de l'équilibre hygroscopique du phosphate mélangé à chaud, (ii) à l'eau de constitution non déshydraté et à la matière organique non grillé et (iii) aux carbonates non décomposées pendant la calcination (Figure 4. 5).

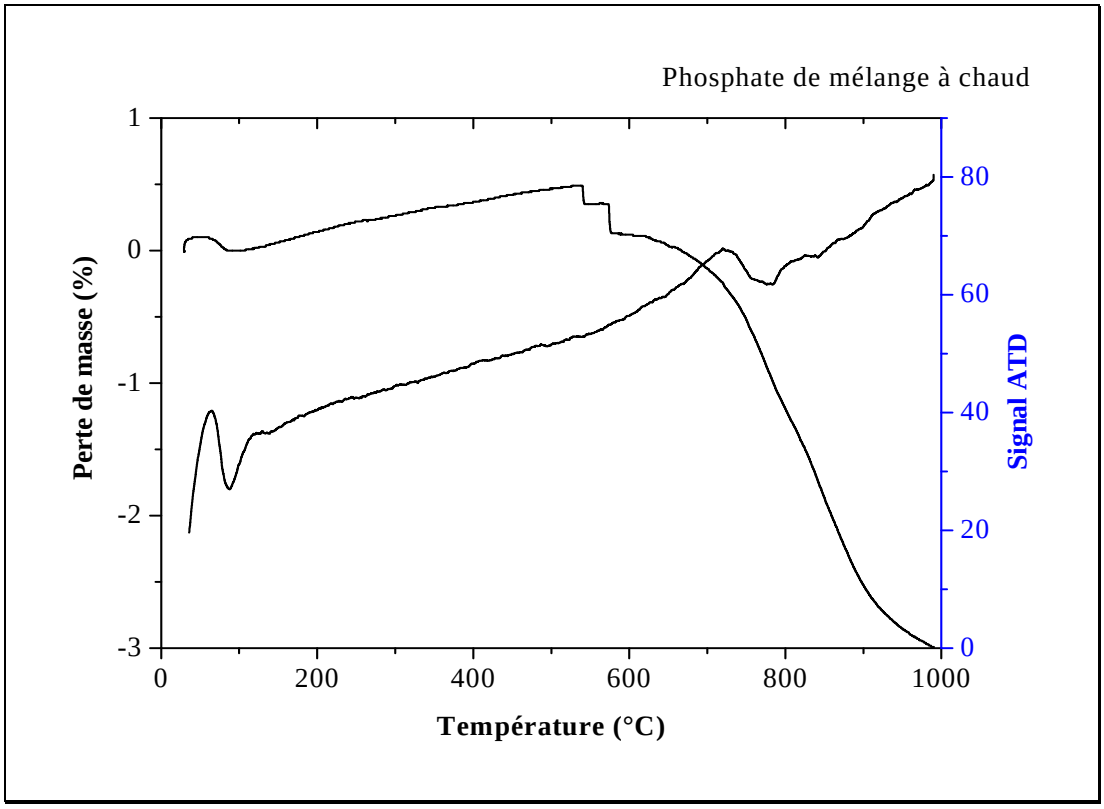

Figure 4. 5 : *Courbes ATD-ATG du phosphate de Bouchane de mélange à chaud.*

Le thermographe de l'analyse thermique résultant par ATD - ATG a montré que les pics mis en évidence correspondent à :

❖ La déshydratation : il s'agit d'un pic endothermique de faible amplitude attribué au départ de l'eau l'adsorption due à l'équilibre hygroscopique du phosphate mélangé à chaud, observé de la température ambiante jusqu'aux alentours de 120°C.

❖ La deuxième perte de masse : le pic correspondant n'apparaît pas suite à la superposition du pic endothermique attribué au départ de la quantité de l'eau structurale et du pic exothermique résultant du grillage de matière organique. Cette perte de masse débute à partir de 400°C.

❖ La troisième perte de masse : se déclenche à partir de 700°C. Elle est due à la décomposition des carbonates, notamment la calcite. Ce phénomène est associé à une libération de CO_2.

Le comportement des composés organiques et des carbonates, étudié par l'analyse thermique, nous a permis d'observer une diminution des matières organiques et une décomposition des carbonates. Les mécanismes liés au traitement thermique par mélange à chaud sont légèrement proches de ceux du phosphate calciné. Cette similitude est justifié au

faite que, les particules du phosphate brut ajouté subissent à une montée, très rapide, de la température qui conduit, rapidement, à une très haute tension de vapeur des volatils. Il en résulte un phénomène de perturbation structurale énorme à l'intérieur des particules, ce qui rend le dégagement des volatils très rapide. Ce phénomène favorise la cinétique de décarbonatation thermique du mélange à chaud.

ii) Analyse par RDX : L'analyse minéralogique par RDX, nous a permis de déterminer les phases constituant le phosphate de mélange à chaud, d'affirmer la perte de masse et de suivre la décomposition de la matière organique et des carbonates.

La majorité des raies de diffraction observées sont attribuées à la phase fluorapatite. D'autres phases secondaires sont aussi présentes. Elles sont attribuées à la calcite, à la dolomite et au quartz mais avec des faibles quantités (Figure 4. 6). Les phases secondaires se trouvant dans l'apatite sont de nature endogangue ou exogangue. Les phases exogangues restantes (SiO_2 (2θ : 20.885°), $CaCO_3$ ((2θ : 29.5 ; 36.041°) et $CaMg(CO_3)_2$ (2θ : 30.9°)) peuvent diminuer en quantité en ajustant mieux les aspects dynamique et thermique du mélange à chaud.

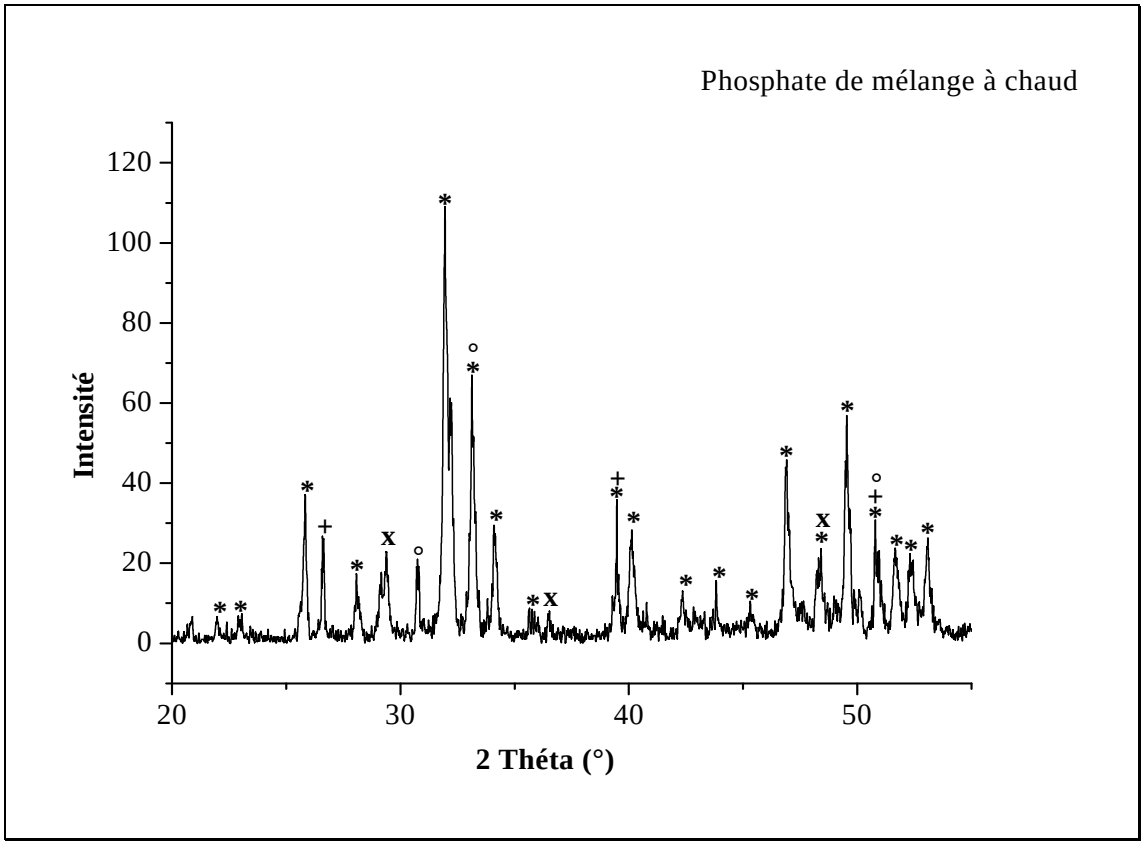

Figure 4. 6 : *Diffractogramme de RX d'un échantillon du phosphate mélangé à chaud (*: Fluoroapatite, +: Quartz, ■: Calcite et ●: Dolomite).*

D'après le diffractogramme de la figure 4. 6, on conclu que les interférences présentes entre la dolomite, la calcite et le quartz avec la fluorapatite sont presque supprimées totalement, pendant le traitement par mélange à chaud. La disparition des pics relatifs au quartz peut être expliquée par la transformation de ce dernier en silicate de calcium amorphe et par l'incorporation de SiO_2 dans le réseau apatitique pour donner une apatite phosphosilicatée **[95]**. Notons que, la substitution du SiO_2 dans l'apatite améliore la solubilité et la réactivité du phosphate lors de son attaque par un réactif.

***iii) Mesure du pH du phosphate mélangé à froid et à chaud*:** la valeur du pH est un vrai indicateur, essentiel et utile, pour tester l'efficacité du traitement thermique par mélange car la mobilité et la spéciation des éléments chimiques peuvent être dépendants du pH du milieu.

La mesure du pH a été effectuée de la même façon que celle indiquée dans le paragraphe 3. 3. 2 du chapitre II. Le tableau 4. 1 illustre les valeurs du pH des phosphates mélangé à froid et à chaud pour un ajout de 33%.

Tableau 4. 1 : *pH des phosphates mélangés à froid et à chaud.*

Echantillon	pH	ΔpH
Phosphate mélangé à froid	8.30	0.02
Phosphate mélangé à chaud	8.10	0.02

On constate que la valeur du pH du phosphate à froid est inférieure à celle du phosphate mélangé à chaud **(**Tableau 4. 1). Ce qui se traduit par une diminution des espèces basiques, en particulier les ions carbonates et hydroxyles à la surface du phosphate et ces impuretés libres, lors du traitement thermique par mélange à chaud. Cette diminution à un apport positive sur la consommation des réactifs lors de la transformation du phosphate en acide phosphorique.

4. 2 - Comportement des métaux lourds pendant le mélange à chaud

Des travaux récents preuve que les métaux sont beaucoup plus concentrés dans le solide que dans les gaz pendant la calcination. Ainsi, la concentration de quelques métaux s'abaisse avec la température de calcination et la cinétique de vaporisation reste très faible **[37]**.

Dans notre cas, nous avons constaté que les concentrations de Cd et Mg dans le phosphate calciné et le phosphate brut sont similaires. Ainsi, les valeurs des pourcentages massiques de ces métaux restent faibles et dans les normes d'utilisation des phosphates. Pour étudier le comportement des constituants chimiques du phosphate de mélange à chaud, nous avons effectué une analyse élémentaire par ICP-AES. Le tableau 4. 2 représente les compositions chimiques du phosphate mélangé à chaud pour un ajout d'une masse de 33% du phosphate brut.

Tableau 4. 2 : *Compositions chimiques du minerai du phosphate mélangé à chaud.*

Compositions chimiques principales des phosphates	Mélange à chaud (%)
P_2O_5	33.70
CaO	53.42
F^-	3.40
CO_2	2.96
SiO_2	1.34
H_2O	2.10
Al_2O_3	0.36
K_2O	0.08
MgO	0.68
Na_2O	0.56
SO_3	1.39
Cd	17.0 ppm

D'après le tableau 4. 2, nous avons constaté que la répartition du cadmium et du magnésium dans le phosphate du mélange à chaud est presque la même que dans le cas du phosphates brut et calciné. Cela veut dire que, la cinétique de vaporisation des métaux lourds pendant le traitement par mélange à chaud reste très faible.

Il en résulte, d'après ce qui précède que le comportement de la matière organique, des carbonates et des métaux lourds pendant le traitement par mélange à chaud est similaire à celui du phosphate calciné de référence. Par conséquent, notre protocole du traitement thermique par mélange à chaud peut aboutir un phosphate de qualité acceptable.

En outre, les conditions de mélange à chaud où la température est inférieure à 800°C peuvent améliorer la performance des propriétés physiques dans le sens d'augmentation de la solubilité et de la réactivité. Pour cela, nous allons aborder, dans la section suivante, l'influence de traitement thermique par mélange à chaud sur les comportements de la matrice minérale.

5- Comportement de la matrice minérale pendant le mélange du phosphate

La taille des particules, la masse volumique et la surface spécifique sont des paramètres essentiels qui entrent en jeu dans les opérations de décarbonatation thermique. Dans cette partie, nous allons étudier les évolutions des propriétés physiques telles que la surface spécifique, la masse volumique et la taille des grains, en fonction de la quantité du phosphate ajouté. La connaissance et la compréhension de l'évolution de ces propriétés nous amèneront à prédire les phénomènes physiques mis en œuvre dans la matrice apatitique pendant le traitement thermique par mélange à chaud, et à confirmer la quantité du phosphate ajouté au phosphate calciné. Ceci nous permettra de juger la réactivité chimique et la solubilité du produit.

5. 1 - Evolution de la surface spécifique et de la masse volumique en fonction de la masse du phosphate ajouté

La surface spécifique et masse volumique sont des paramètres essentiels du fait de sa dépendance avec d'autres propriétés physico-chimiques. Elles sont affectées par la distribution granulométrique, par les impuretés et par le taux de mélange granulaires et ces conditions.

Les figures 4. 7 et 4. 8 représentes les variations de la surface spécifique et de la masse volumique des phosphates résultant par mélange à chaud et par mélange à froid en fonction de la masse du phosphate brut ajouté.

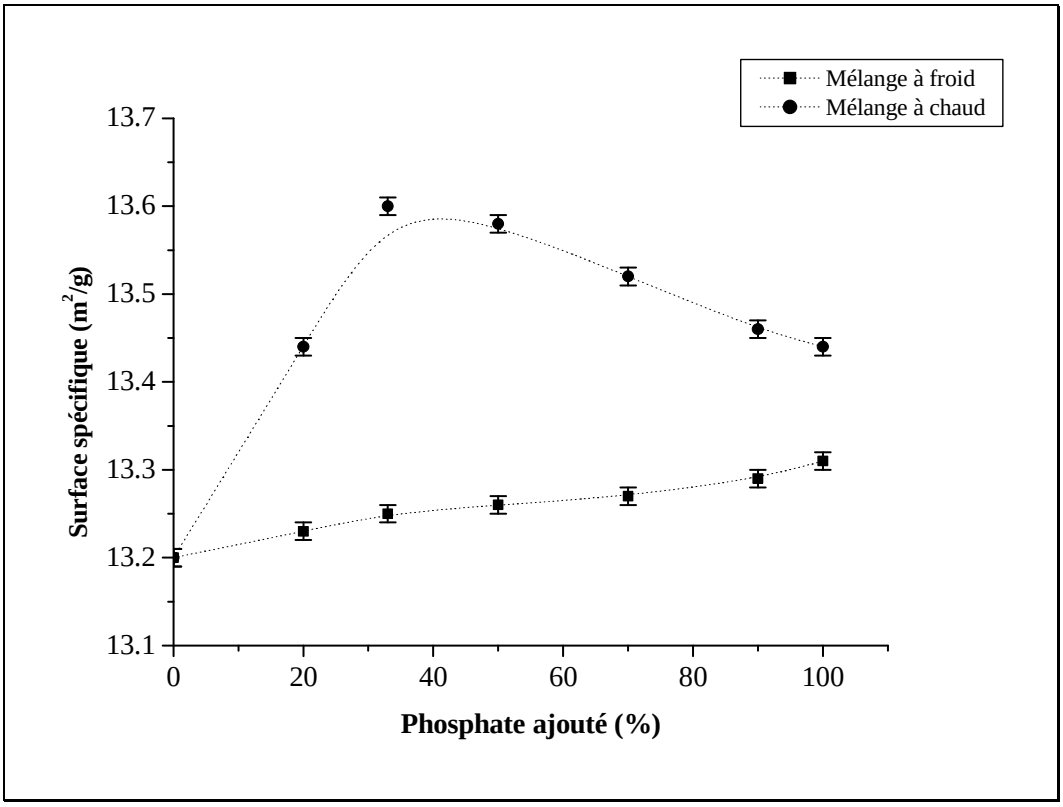

Figure 4. 7 : *Variation de la surface spécifique des phosphates mélangés à chaud et à froid en fonction de la masse du phosphate ajouté.*

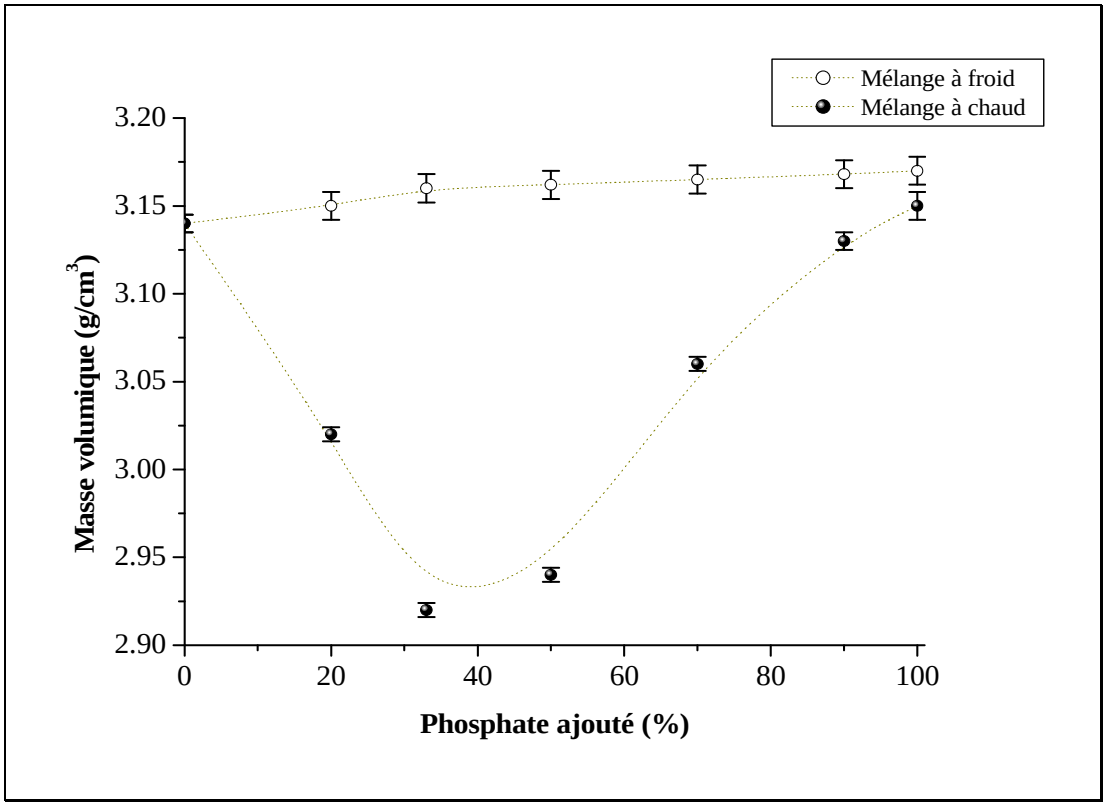

Figure 4. 8 : *Variation de la masse volumique des phosphates mélangés à chaud et à froid en fonction de la masse du phosphate brut ajouté.*

On constate que la surface spécifique et la masse volumique, de phosphate mélangé à chaud, varient selon deux comportements distincts. En effet, en dessous d'environ 33 % de la masse ajoutée, on observe une augmentation de la surface spécifique et une diminution de la masse volumique vraie. Les importantes variations observées sont probablement dues à la dégradation de la matière organique et des carbonates qui favorisent la création des pores. Elles rendent le produit fini, de plus en plus, réactif lors de son attaque **[20 , 97]**. Par contre, au-delà de 33 %, ces propriétés physiques varient dans le sens opposé suite à la mauvaise décarbonatation thermique du phosphate brut ajouté. Cela veut dire que la chaleur associée au phosphate calciné devient insuffisante pour la dégradation.

Au contraire, la surface spécifique et la masse volumique dans le cas du mélange à froid reste quasiment dans la marge d'erreur des valeurs du phosphate calciné. L'évolution de ces propriétés affecte, certainement, la taille des grains et la distribution granulométrique.

5. 2 - Evolution de la taille des grains

La granulométrie est l'un des paramètres de contrôle dans toutes les opérations unitaires des milieux granulaires. La distribution granulométrique du phosphate mélangé à chaud et celui à froid, pour un ajout d'une quantité de 33% du phosphate brut de même source, est représentée sur la figure 4. 9.

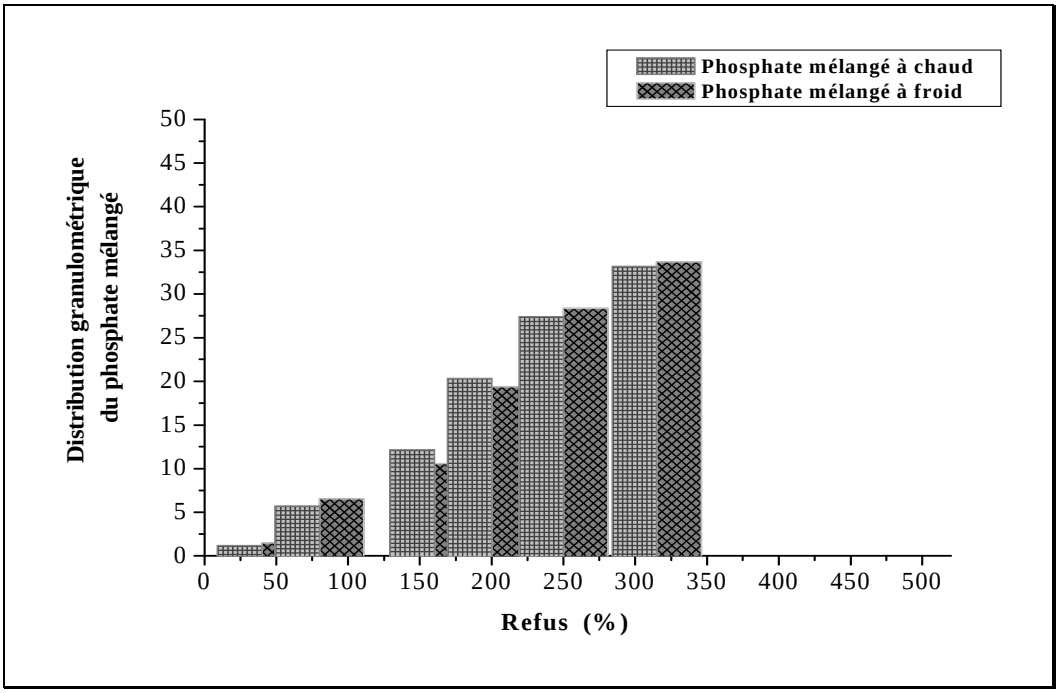

Figure 4. 9 : *La distribution granulométrique des phosphates mélangés à chaud et à froid.*

La montée très rapide de la température des particules du phosphate brut favorise une variation de la tension de vapeur des volatils. Cette variation provoque une perturbation structurale énorme à l'intérieur des particules et rend le dégagement des volatils très rapide. Il en résulte, une fissuration des gros grains. Tandis que les fines semblent subir un phénomène de collage sous l'effet thermique. Ceci provoque une diminution de la distribution granulométriques des grains de petit diamètre.

Pour un ajout d'une masse de 33% du phosphate brut dans le cas de mélange à chaud, on conclut que, les propriétés physiques (la surface spécifique, la masse volumique et granulométrie) sont améliorées dans le sens d'augmentation de la réactivité chimique et la solubilité du produit fini.

6 - Récapitulatif et comparaison des donnés physico-chimiques des phosphates brut et calciné avec celles des phosphates mélangés

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les caractéristiques physico-chimiques, étudiées et analysées précédemment, de quatre types de phosphates: brut (A), calciné (B), mélangé à froid (C) et mélangé à chaud (D).

i) Les conditions de préparation des échantillons des différents phosphates A, B, C et D : Elles sont indiquée dans le tableau 4. 3 ci-dessous.

Tableau 4. 3 : *Conditions de préparation des différents phosphates A, B, C et D.*

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

ii) Comparaison entre les constituants chimiques des phosphates 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 effectué une étude comparative entre les phosphates brut et calciné et ceux mélangés à froid et à chaud. Les résultats des analyses chimiques quantitatives (en % massique) sont présentés dans les tableaux 4. 4 et 4. 5.

Le tableau 4. 4 regroupe les compositions chimiques moyennes des différents phosphates A, B, C et D.

Tableau 4. 4 : *Compositions chimiques moyennes des différents phosphates A, B, C et D.*

Eléments	P_2O_5 (%)	CaO (%)	C_{org} (%)	CO_2 (%)	H_2O (%)	Autres (%)
A	30.39	48.20	1.40	6.60	5.60	7.81
B	34.23	54.77	0.15	1.80	2.10	6.95
C	33.00	砸2.88	0.46	3.00	3.5	7.16
D	33.45	53.45	0.30	2.40	3.10	7.30

Le tableau 4. 5 regroupe les compositions chimiques des différents phosphates A, B et D obtenus par des analyses ICP-AES.

Tableau 4. 5 : *Compositions chimiques des différents phosphates A, B et D.*

Eléments	A (%)	B (%)	D (%)
P_2O_5	31.10	33.90	33.70
CaO	49.10	54.30	53.42
F^-	3.50	3.30	3.40
CO_2	6.50	2.70	2.96
SiO_2	1.38	1.30	1.34
H_2O	5.15	1.60	2.10
Al_2O_3	0.42	0.31	0.36
K_2O	0.07	0.08	0.08
MgO	0.65	0.70	0.68
Na_2O	0.60	0.50	0.56
SO_3	1.52	1.30	1.39
Cd	16.21 ppm	16.60 ppm	17.0 ppm

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. Alors l'ajout d'une quantité de 33% du phosphate brut au phosphate calciné à 800°C n'affecte donc pas, significativement, le produit fini.

iii) Comparaison de la distribution granulométrique (Refus en %), de la masse volumique et de la surface spécifique des différents phosphates A, B, C et D : Les tableaux 4. 6, 7 et 8 illustrent, respectivement, la distribution granulométrique (Refus en %), la surface spécifique et la masse volumique des différents phosphates A, B, C et D, dans les conditions de préparation.

Tableau 4. 6 : *Distribution granulométrique [Refus (%)] des différents phosphates A, B, C et D.*

Maille (µm)	500>	315>	250>	200>	160>	80>	40>	< 40	d_m (µm)
A	0	37.66	24.75	15.85	9.98	9.88	1.88	0	188.44
B	0	32.27	26.21	20.20	11.30	8.56	1.43	0.03	191.15
C	0	33.66	28.34	19.38	10.58	6.52	1.47	0.05	190.5
D	0	33.15	27.41	20.32	12.16	5.71	1.18	0.07	188.26

Tableau 4. 7 : *Surface spécifique des différents phosphates A, B, C et D.*

Type de phosphate	A	B	C	D
Surface spécifique (m^2/g)	13.30	13.26	13.25	13.60

Tableau 4. 8 : *Masse volumique des différents phosphates A, B, C et D.*

Type de phosphate	A	B	C	D
Masse volumique (g/cm^3)	3.14	3.20	3.16	2.92

D'après cette comparaison, on constate que la majeure partie de la masse globale du phosphate calciné de référence et de celle du mélange à chaud se concentre dans la tranche 160 – 315 µm (près de 90 % pour B et 93% pour D). Le diamètre moyen des grains de mélange à chaud est inférieur, ce qui prouve une augmentation de la surface spécifique et diminution de la densité du phosphate de ce mélange. Les fines qui provoquent une augmentation de la température de la bouillie lors de son attaque, ont une quantité moindre dans le phosphate mélangé à chaud. Par conséquent, lors de la décarbonatation thermique par mélange à chaud, les fines peuvent s'agglutiner et se coller sur les gros grains, ce qui affecte la distribution des pores avec l'accroissement de la proportion des macro-pores et la diminution des micro-pores. Cela provoque une augmentation de la surface d'attaque et de la porosité.

iv) Comparaison du pH des différents phosphates A, B, C et D : La mesure du pH est aussi utilisée pour étudier et comparer l'enrichissement des différents phosphates car la fraction des phosphates est très sensible aux variations du pH. Le tableau 4. 9 illustre les

mesures du pH de quatre types de phosphate: brut (A), calciné (B), mélangé à froid (C) et mélangé à chaud (D).

***Tableau 4. 9 :** pH des différents phosphates A, B, C et D.*

Echantillon	Température	pH	ΔpH
Phosphate brut (A)	25°C	8.8	0.02
	105°C	8.6	0.02
Phosphate calciné (B)		8.0	0.02
Phosphate mélangé à froid (C)		8.3	0.02
Phosphate mélangé à chaud (D)		8.1	0.02

On constate que le pH du phosphate calciné (B) et celle du phosphate mélangé à chaud (D) a des valeurs très proches. Cela prouve que les pourcentages massiques en carbonates des phosphates (B) et (D) sont très similaires.

v) Cinétique d'hydratation des différents phosphates A, B, C et D : A la fin du traitement thermique, la teneur en eau d'un produit atteint une valeur qui correspond à l'équilibre avec l'air ambiant; 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 propriétés physicochimiques des surfaces. L'étude expérimentale et la modélisation des isothermes de sorption pour un phosphate naturel a été étudiée par L. Bilali et ces collaborateurs **[77]**. Evidemment, les réactions gaz-solide sont accompagnées par des changements structuraux 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 du processus de calcination, de frittage, de fissuration, de gonflement …etc **[98]**.

En outre, il est connu que les taux de diffusion et la capacité d'adsorption augmentent avec l'humidité initiale. De ce fait, on signale, à ce propos, que le temps requis pour atteindre l'équilibre hygroscopique dépend des processus d'adsorption dans lequel les interactions physiques sont prédominantes **[99]**.

Les courbes de la cinétique d'hydratation des différents types de phosphates étudiés A, B, C et D permettent de fournir de précieuses informations sur l'équilibre hygroscopique, d'avoir une idée claire sur le domaine de stabilité du produit après le traitement thermique et de connaître les différentes natures de l'eau existants dans le phosphate. La figure 4. 10 représente la variation de la cinétique d'hydratation en fonction du temps.

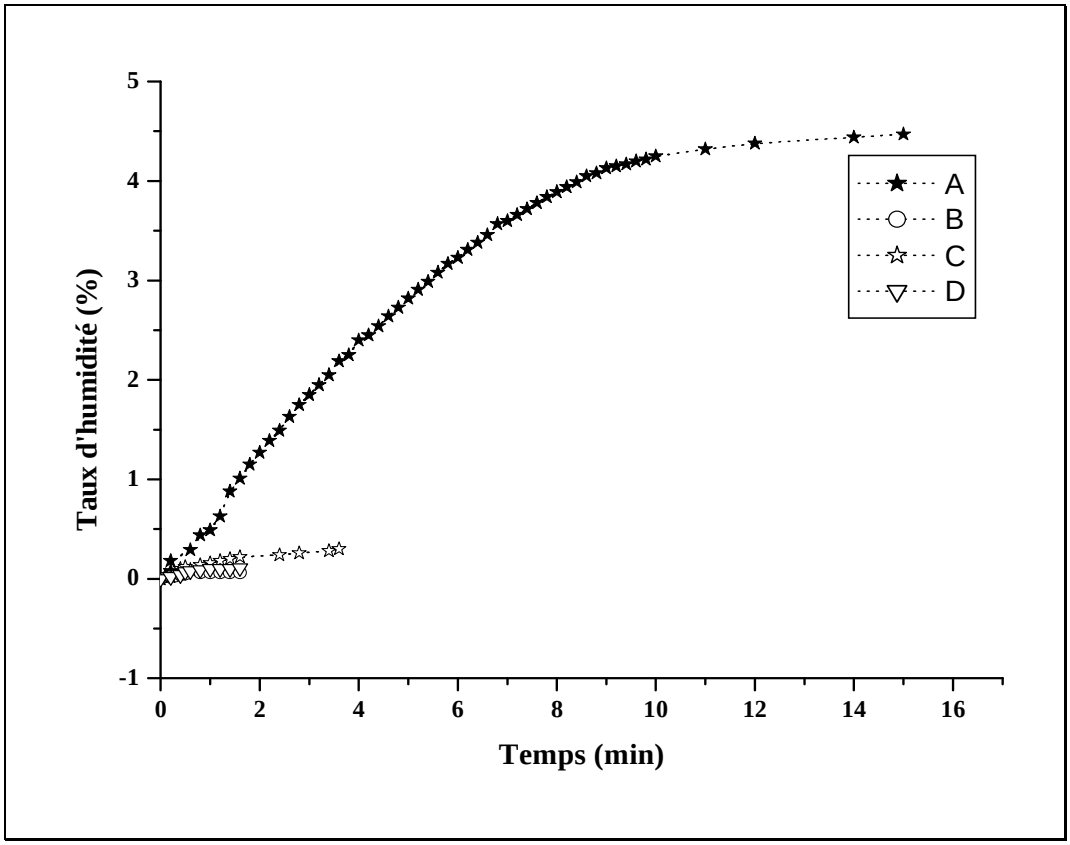

Figure 4. 10 : *Cinétique d'hydratation des différents phosphates A, B, C et D.*

Nous avons constaté que les courbes du phosphate calciné et de celui issu du mélange à chaud ont une faible valeur de l'humidité (attribuée au départ de l'eau d'adsorption) en comparaison avec les autres phosphates A et C. L'équilibre hygroscopique peut être atteint en quelques minutes après le traitement thermique. Ainsi, la légère différence entre B et D est due à l'augmentation de la surface spécifique, liée directement aux propriétés interraciales, dans le phosphate mélangé à chaud. Il en résulte que la vitesse de refroidissement et de décarbonatation a un effet positif sur la performance des propriétés physico-chimiques interfaciales. On fait, la diminution brutale de la température peut être attribuée aux changements structuraux qui surviennent dans la structure et la distribution des pores du phosphate lors du mélange à chaud.

***vi) Comparaison entre les courbes d'ATD et d'ATG des différents phosphates A, B et D*:** dans ce paragraphe, nous avons rassemblé les résultats d'analyse thermique dans le but de comparer les différentes pertes de masse observées en fonction de la température et les phénomènes mis en jeu.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermique différentielle des phosphates A, B et D sont regroupées, successivement, dans les figures 4. 11 et 4. 12.

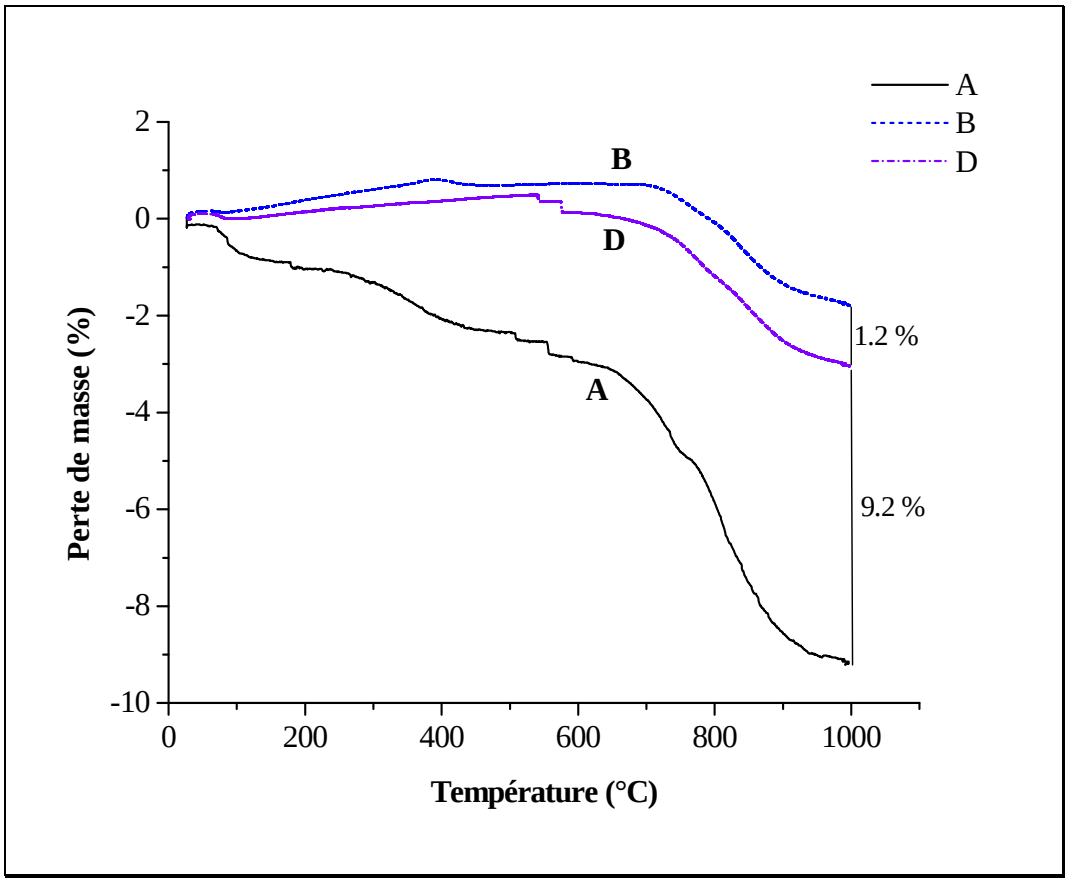

Figure 4. 11 : *Thermogrammes ATG des phosphates A, B et D.*

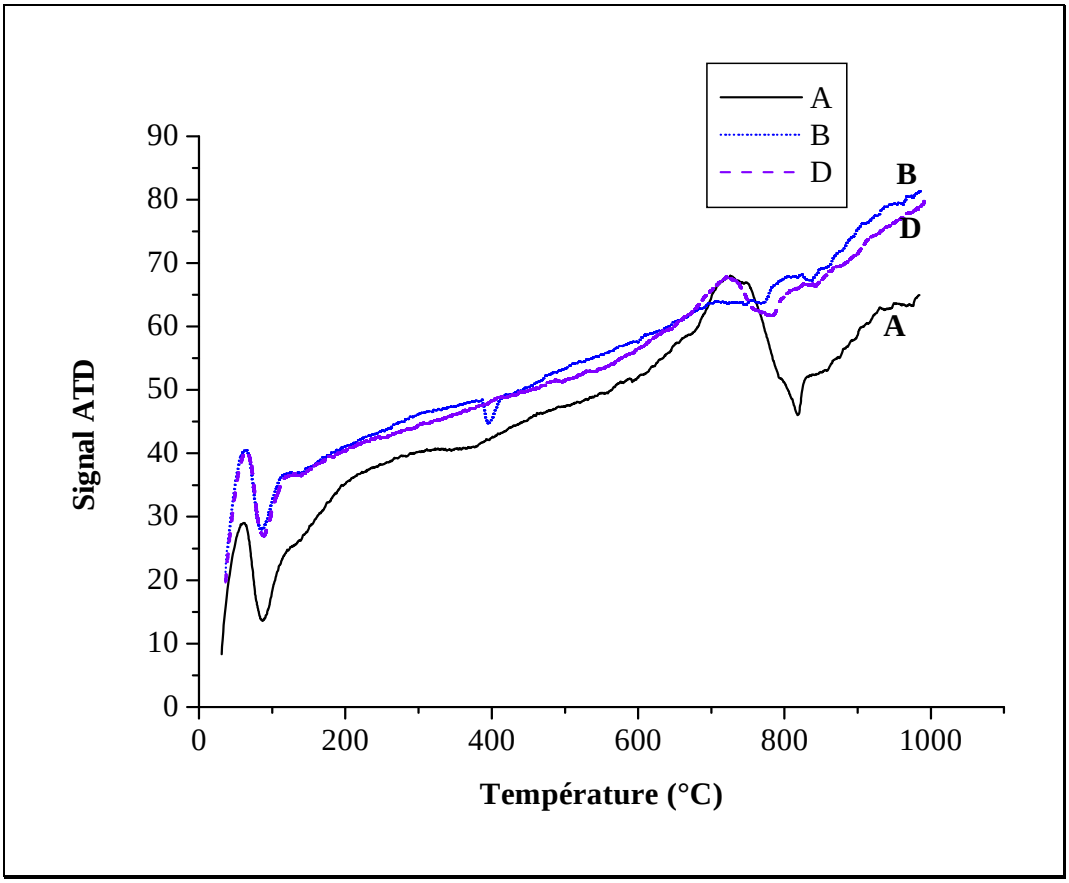

Figure 4. 12 : *Thermogrammes ATD des phosphates A, B et D.*

Une grande similitude est observée entre les courbes d'ATG et d'ATD des phosphates B et D. La différence de perte de masse entre les phosphates B et D est 1.2%, est due à une quantité des carbonates non décomposée pendant le mélange à chaud et à l'humidité adsorbée due à l'équilibre hygroscopique. Ainsi, les effets thermiques ont lieu dans les mêmes gammes de températures**.**

Il est important de noter qu'il est difficile, dans le cas du phosphate, de rapprocher simplement les résultats des thermogrammes à l'humidité, à la matière organique et aux carbonates. Car la complexité des phénomènes d'autant plus qu'il y a, dans les différents types de phosphates, un très large domaine de température pour les évolutions observées. Cela est peut être dû à la diversité des impuretés. Dans notre cas, la présence du pic endothermique vers 400°C dans le phosphate B est caractéristique est dû peut être à l'élimination de l'eau de constitution. Par contre, l'absence de ce pic dans le phosphate D est due à la superposition d'une réaction endothermique (départ de l'eau structurale) et à une réaction exothermique (combustion de la matière organique restante dans le mélange).

D'ailleurs, nous pouvons raisonnablement tenir en compte lors de l'analyse des courbes d'ATD-ATG que l'évolution thermique d'un solide comme le phosphate résulte des gaz (par

exemple le CO_2, le CO et H_2) lesquels peuvent conduire à des signaux forts mais induisent des pertes de masse relativement faibles en thermogravimétrie. Ce qui provoque un chevauchement des phénomènes mise en jeu.

vii) Comparaison entre les diffractogrammes des RX des différents phosphates A, B et D : La figure 4. 13 rassemblent les diffractogrammes des RX des échantillons des phosphates brut (A), calciné (B) et de mélange à chaud (D).

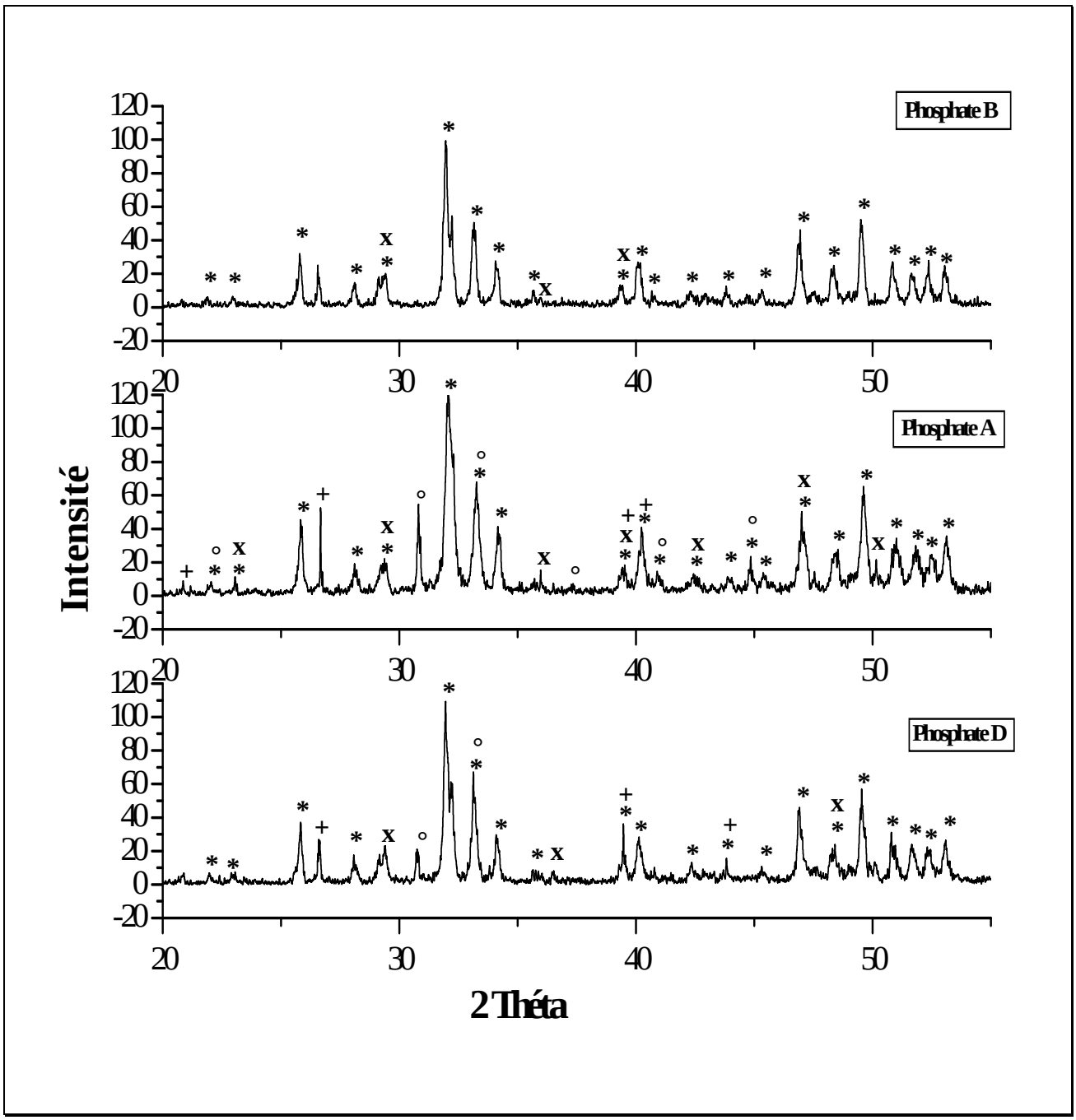

Figure 4. 13 : *Diffractogrammes des RX des phosphates A, B et D (*: Fluoroapatite, +: Quartz, x: Calcite et ○: Dolomite).*

Les diffractogrammes présentés dans la figure 4. 13, montrent que le phosphate calciné et du mélange à chaud, sont relativement composés de mêmes phases. Les interférences présentées entre la dolomite, la calcite et le quartz avec la fluorapatite sont presque enlevées totalement, pendant le traitement par mélange à chaud. Avec apparition de quelques interférences entre les pics de fluorapatite et quartz et calcite, ceci peut être expliquée par l'incorporation de SiO_2 ($2\theta = 39°$) et $CaCO_3$ ($2\theta = 47°$) dans le réseau apatitique. En outre, les raies des diffractions des RX ont quasiment mêmes affinement, résolution, intensités et largeurs à mi-hauteur.

Par conséquent, le traitement thermique du phosphate par mélange à chaud peut aboutir à un phosphate de qualité similaire à celle du calciné avec une réactivité relativement meilleure que ce dernier.

7 - Analyses et discussions

Nous avons constaté que la calcination est une source de perte d'énergie associée à la phase du refroidissement. Pour cela, nous avons essayé de procéder une méthodologie de traitement thermique par mélanges à chaud.

Les résultats obtenus au moyen des différents d'analyse chimique montrent que les pourcentages massiques en C_{org} et en CO_2 diminuent dans le mélange à chaud (D) qu'à ceux du mélange à froid (C) suite aux réactions de décarbonatation et d'oxydation des carbonates et de la matière organique pendant le cycle de refroidissement. Par conséquent, les pourcentages massiques en P_2O_5 et en CaO sont supérieurs dans D. L'écart de ces teneurs, relatif à ces deux mélanges, reste important jusqu'à l'ajout d'une quantité de 33% de phosphate brut de même source. Pour des ajouts supérieurs à 33%, cet écart diminue d'une façon remarquable et les teneurs en C_{org} et CO_2 obtenues deviennent supérieures aux valeurs utiles (Figure 4. 2) **[7]**.

En outre, la comparaison de l'écart de la vitesse du refroidissement du phosphate calciné (PC) avec du mélange à chaud (MC) indique l'intérêt potentiel du mélange à chaud du point de vue récupération énergétique et diminution de la vitesse de la phase du refroidissement, du fait qu'une durée de 6 minutes est suffisante pour aboutir les pourcentages massiques du C_{org} et CO_2 à environ de 0.3 % et 2.4 %, respectivement, dans le phosphate du mélange à chaud. Cette durée correspond à la température du mélange (400°C) à partir de laquelle le grillage de la matière organique et la décomposition des carbonates seront très limités.

Les variations observées au niveau des propriétés physiques du mélange à chaud (Figures 4. 7 et 4. 8 ; Tableau 4. 6) sont dues à la rupture des gros grains, par élévation rapide de la température, à l'intérieur des particules du phosphate ajouté au mélange à chaud. Ce comportement provient 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 CO_2. Ces derniers créent, localement, des surpressions qui entraînent la fissuration des grains. En outre, la quantité des particules fines s'amoindrit dans le phosphate mélangé à chaud. Cela peut s'expliquer par le collage des fines aussi bien entre elles qu'avec les gros grains **[38 , 100 , 101]**. Ce phénomène nous permet d'éviter les problèmes d'élimination des fines nuisibles à l'environnement, de perte du phosphore et d'augmentation de la température de la réaction d'attaque du phosphate. Cependant, nous notons qu'une amélioration de la qualité des propriétés physiques dans le sens d'augmentation de la réactivité chimique, entraine la croissance de la solubilité et la limitation du taux de sédimentation de la pulpe du phosphate et de la bouillée de la réaction lors de la production d'acide phosphorique. Cette amélioration est due à la vitesse de refroidissement et à la cinétique de décarbonatation thermique. Par ailleurs, le phénomène de substitution du quartz et du carbonate peut aussi confirmer l'accroissement de la réactivité et de la solubilité.

8 - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement thermique du phosphate de mélange à chaud par les méthodes d'analyses utiles. Celles-ci nous ont montré que la variation (montée ou 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 de la même source.

La comparaison des teneurs en C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO 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. Nous avons, également, constaté l'impact du refroidissement par le phosphate brut sur l'augmentation de la performance des propriétés physiques, notamment, sur l'augmentation de la réactivité, et par conséquent, de la solubilité et la limitation du taux de sédimentation de la pulpe du phosphate et de la bouillé

lors de la production d'acide phosphorique. Ce protocole présente donc, des retombées très positives sur l'économie de l'énergie et l'augmentation de la productivité, tout en préservant l'environnement par une diminution d'environ d'un tiers (1/3) de la quantité émise du CO_2 résultant du carburant correspond au traitement de 33% du phosphate ajouté.

CHAPITRE V

ETUDE COMPARATIVE RELATIVE A L'EFFICACITE ENERGETIQUE DE LA CALCINATION ET DU MELANGE A CHAUD DU PHOSPHATE

1 - Introduction

Au cours de leurs opérations de traitement thermique (séchage et calcination) qui représentent industriellement un poids énergétique considérable, le transfert d'eau du minerai et la décarbonatation se fait par l'action conjointe de deux mécanismes physiques fondamentaux, le transfert de chaleur et le transfert de masse.

Le thermographe d'un phosphate se diffère d'un type à l'autre selon la teneur de l'humidité, de la matière organique et des carbonates. Si la matière organique est dominante, la réaction sera exothermique, et la calcination consomme moins d'énergie **[14 , 16]**. Avec les carbonates, il en résulte des réactions endothermiques, et la calcination s'effectue avec plus d'énergie pour la décomposition **[16 , 17]**. Lors de la co-existence de l'humidité, de la matière organique et des carbonates, la quantité d'énergie thermique nécessaire pour la calcination dépendra de la teneur de ces constituants.

La consommation d'énergie étant la principale source responsable de l'effet de serre, la diminuer est le moyen le plus direct pour réduire les émissions de gaz polluants. Pour cela, il est intéressant d'évaluer et de juger l'efficacité énergétique du procédé de traitement thermique proposé. Le but de ce chapitre est d'examiner et de quantifier les énergies calorifiques nécessaires à l'exécution de chaque étape du procédé et dresser en conséquence un bilan énergétique. En effet, les essais à l'échelle du laboratoire et du pilote et le calcul énergétique sont indispensables avant de penser à l'extrapolation d'un nouveau procédé.

2 – Intégration du protocole de mélange à chaud dans le procédé de calcination

2. 1 - Description du procédé de calcination

La majorité des opérations de calcination du phosphate s'effectue selon le procédé ″DORR-OLIVER″ qui est fondé sur la fluidisation **[31]**. D'un point de vue énergétique, la calcination se déroule généralement en trois étapes :

i) Production et distribution de l'énergie : la combustion des matières organiques et du fuel au niveau du calcinateur sont les principales sources de cette énergie ;

ii) Récupération d'énergie : c'est l'opération de refroidissement du produit ;

iii) Réutilisation de l'énergie récupérée : il s'agit de l'opération du séchage et du préchauffage.

La figure 5. 1 représente le schéma descriptif du procédé de calcination et sa distribution énergétique.

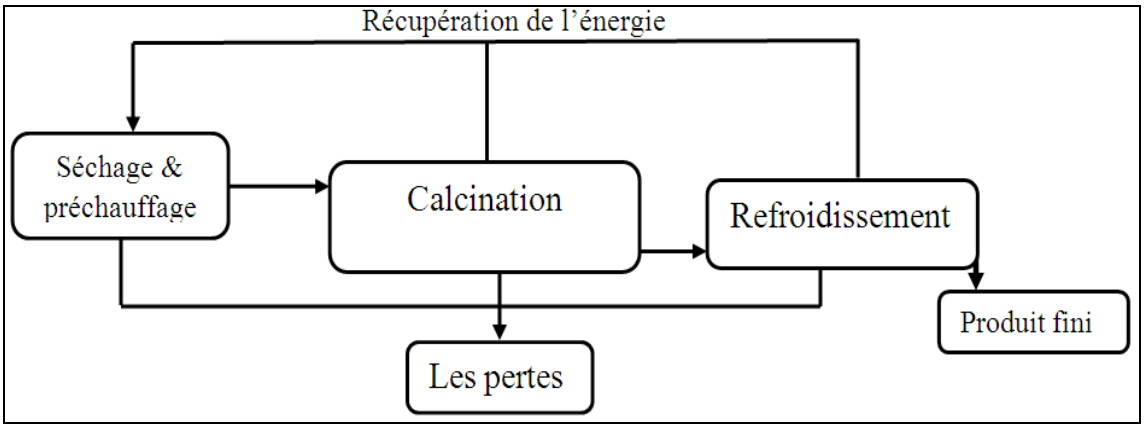

Figure 5. 1 : *Schématisation de la calcination.*

2. 2 - Description du protocole de mélange à chaud

L'opération de traitement thermique par mélange à chaud se déroule de la même manière que la calcination (Figure 5. 1) avec une appointe du phosphate ajouté entre les phases de la calcination et de refroidissement. Ainsi, les refroidisseurs qui sont des lits fluidisés dans le procédé ″DORR-OLIVER″, seront substitués par un mélangeur rotatif dans le traitement par mélange à chaud. La figure 5. 2 représente le schéma descriptif du protocole de mélange à chaud.

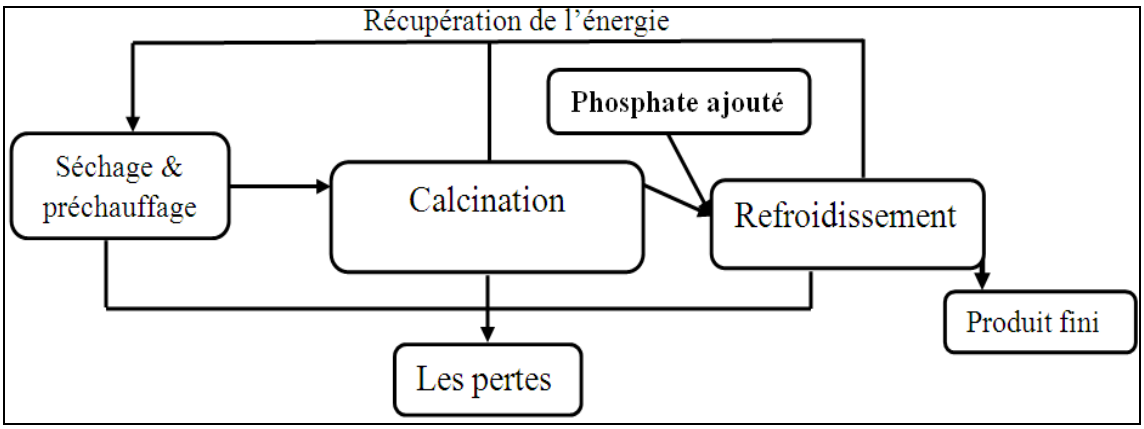

Figure 5. 2 : *Schématisation du traitement par mélange à chaud.*

3 – Calcul énergétique de traitement thermique du phosphate

La thermodynamique est un concept et outil de base pour les applications énergétiques et pour certaines applications environnementales. Dans notre cas du traitement thermique des phosphates, l'établissement du bilan énergétique se base sur la détermination des chaleurs mises en jeu le long de toutes les opérations unitaires du procédé. La détermination préalable des chaleurs spécifiques des différentes phases constituantes du phosphate est une étape primordiale dans ce calcul.

3. 1 - Estimation des phases constituantes du phosphate étudié

Le pourcentage massique de la composition minéralogique du phosphate sec est déterminé à partir des caractéristiques physico-chimiques (analyses volumétriques et élémentaires et ATG citées dans le chapitre I) et de la formule 3. 1 (§Chapitre III p. 62) qui détermine la composition du phosphate sec à partir d'un phosphate humide. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5. 1.

Tableau 5. 1 : *Caractéristiques minéralogiques du phosphate de Bouchane et des masses molaires de ces phases.*

Phase	Pourcentage massique (%)	Masse molaire (g/mol)
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	90.66	1008.6
$CaCO_3$	3.28	100.09
$CaMg(CO_3)_2$	3.13	184.40
C_{Org}	1.48	12
SiO_2	1.45	60.08

3. 2 - Chaleurs spécifiques des phases constituantes le phosphate étudié

La chaleur spécifique à pression constante (C_p) est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, car elle permet d'avoir accès aux variations d'enthalpies en fonction de la température pour un milieu étudié. A notre connaissance, les données de la chaleur spécifique des phosphates ne sont pas disponibles dans la littérature. Pour combler ces lacunes, nous proposons dans ce qui suit une estimation de cette grandeur par les méthodes quantiques. Ces dernières sont fondées sur des calculs théoriques qui tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et la résolution de l'équation de Schrödinger. L'implémentation de ces calculs est exploitée sous la forme de logiciels

informatiques. Dans cette étude, nous avons utilisé le Logiciel Gauss View 5.0.8. pour estimer les chaleurs spécifiques des différentes phases du phosphate. Les résultats de cette simulation sont représentés dans la figure 5. 3.

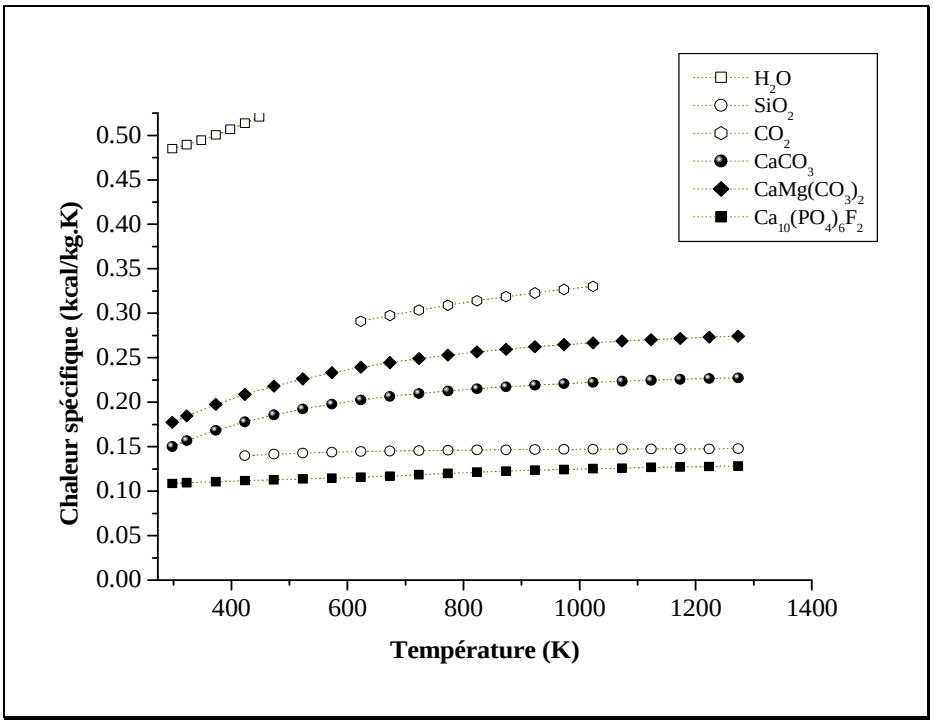

Figure 5. 3 : *Chaleurs spécifiques des différentes phases du phosphate de Bouchane.*

Les variations des chaleurs spécifiques des différentes phases du phosphate sont légèrement lentes entre 278.15 et 1073.15 K. Par conséquent, la chaleur spécifique du phosphate varie sensiblement de la même manière dans ce domaine de température que la fluorapatite. Cette dernière se déduit en utilisant la formule suivant :

$$C_p = \frac{\sum_{i=1}^{n} P_i C_{pi}}{100} \qquad \textbf{(5. 1)}$$

Avec

C_p : La chaleur massique du phosphate ;

C_{pi} : La chaleur massique de la phase ″i″ ;

P_i : Le pourcentage massique de la phase ″i″ ;

n : Le nombre de phases.

Tableau 5. 2 : *Expressions des chaleurs spécifiques de l'eau, de phosphate et de dioxyde de carbone dans différentes intervalles de température.*

	Chaleurs spécifiques (kcal/kg.K)	Intervalles de température (K)
eau	$Cp_e = 0.394 + 2.83\times10^{-4}T$	298.15 à 373.15
	$Cp_v = 0.394 + 2.83\times10^{-4}T$	373.15 à 403.15
phosphate	$Cp_p = 0.126 + 0.33\times10^{-4}\ T$	298.15 à 403.15
	$Cp_p = 0.095 + 0.259\times10^{-4}\ T$	403.15 à 673.15
	$Cp_p = 0.103 + 0.209\times10^{-4}\ T$	673.15 à 1073.15
Dioxyde de carbone	$Cp_{CO_2} = 0.23 + 9.752\times10^{-5}\ T$	673.15 à 1073.15

4 – Analyse énergétique de la calcination avec mélange à chaud

Dans ce paragraphe nous allons essayer de calculer les différentes énergies misent en évidence dans le calcul du bilan énergétique en négligeant les pertes calorifiques par rayonnement.

4. 1 - La chaleur nécessaire au séchage et au préchauffage du phosphate

L'opération de séchage et de préchauffage, consiste à préchauffer le phosphate brut à une température d'environ 400.15 K afin de vaporiser la teneur en eau (en général 97% de l'eau sera évaporée). Ceci est réalisé grâce aux calories apportées par les gaz provenant des pertes au feu pendant la phase de la calcination et par une part de l'énergie récupérée de la phase du refroidissement.

L'énergie nécessaire à la surchauffe du phosphate (q_H) est une somme des énergies suivantes.

i) L'énergie de surchauffe de l'humidité (q_H) contenue dans le phosphate brut, à l'entrée au préchauffeur, de la température ambiante jusqu'aux environs de 403.15 K: Cette chaleur sensible est donnée par la formule suivante :

$$q_H = m_H \times \int_{298.15}^{373.15} Cp_e dT + m_H \times L_v + m_H \int_{373.15}^{403.15} Cp_v dT \qquad \textbf{(5. 2)}$$

Avec le premier terme représente l'énergie de chauffage de l'humidité ;

le seconde terme représente la chaleur latente de vaporisation de l'eau ;

le troisième terme représente l'énergie de la surchauffe de la vapeur d'eau.

et L_v = 540 kcal/kg est la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à 373.15 K.

On peut écrire aussi q_H en fonction de la masse de l'humidité comme suit :

$$q_H = 15.12 \times m_H + 540 \times m_H + 36.67 \times m_H \qquad \textbf{(5. 3)}$$

Soit : $$q_H = 591.79 \times m_H \qquad \textbf{(5. 4)}$$

ii) L'énergie pour porter le minerai à la température de surchauffe (403.15 K) est donnée par la relation suivante :

$$q_p = m_p \int_{298.15}^{403.15} Cp_p \, dT \qquad \textbf{(5. 5)}$$

Avec m_p est la masse du phosphate sec. On obtient :

$$q_p = 14.43 \times m_p \qquad \textbf{(5. 6)}$$

Par conséquent, l'énergie (Q_1) nécessaire pour préchauffer le phosphate brut à une température de 403.15 K est la somme de l'énergie totale de la surchauffe de l'humidité et l'énergie pour porter le minerai à la température de préchauffage. Cette énergie peut s'écrire comme suit :

$$Q_1 = q_H + q_p \qquad \textbf{(5. 7)}$$

On trouve $$Q_1 = 591.79 \times m_H + 14.43 \times m_p \qquad \textbf{(5. 8)}$$

Il apparaît que l'énergie de préchauffage dépend du taux d'humidité contenue dans le phosphate. Donc, la minimisation de cette énergie demande une diminution du taux de d'humidité du phosphate entrant dans le préchauffeur. Ceci est possible par exemple en effectuant un pré-séchage du phosphate à l'air libre en exploitant le climat sec des zones de traitement thermique (Cas de Youssoufia et de Khouribga).

4. 2 – L'énergie pour la calcination du phosphate

Cette énergie (Q_2) comporte une part destinée à porter le minerai de 403.15 à 673.15 K, puis une seconde partie engendrée par les pertes au feu et finalement une énergie pour griller et décarbonater le minerai s'opérant dans l'intervalle de température de 673.15 à 1073.15 K. Ainsi, nous écrivons son expression comme suit :

$$Q_2 = m_p \int_{403.15}^{673.15} Cp_p \, dT + m_{pf} \int_{673.15}^{1073.15} Cp_{CO_2} dT + m_p \int_{673.15}^{1073.15} Cp_p dT \qquad \textbf{(5. 9)}$$

Soit $$Q_2 = 75.12 \times m_p + 126.06 \times m_{pf} \qquad \textbf{(5. 10)}$$

Nous avons considéré que les pertes au feu se déclenchent à partir de 673.15 K. Dans l'expression (5. 9) nous avons postulé par simplicité, que seul le dioxyde de carbone se dégage pendant la calcination et que sa masse (m_{pf}) est indépendante de la température (voir chapitre III, Figure 3. 5 p.68).

5 - L'énergie totale de la calcination

L'énergie (Q) pour calciner le phosphate brut est la somme de différentes énergies déterminées précédemment :

$$Q = Q_1 + Q_2 \qquad \textbf{(5. 11)}$$

Elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Q = 591.79 \times m_H + 89.55 \times m_p + 126.06 \times m_{pf} \qquad \textbf{(5. 12)}$$

Nous rappelons que l'énergie de séchage et de préchauffage est récupérée à partir de la calcination (l'intégralité des pertes au feu) et en partie du refroidissement. Par conséquent, seule l'énergie Q_2 est théoriquement nécessaire à la calcination et doit être fournie par la combustion du combustible fossile. Autrement dit, Q_2 doit alimenter le calcinateur à l'état de marche normale. Cette énergie dépend des masses respectives du phosphate sec et des pertes au feu. En ne tenant pas compte les énergies associent aux phénomènes endothermiques et exothermiques.

Les combustibles couramment utilisés sont le gasoil ou le fuel. Prenons par exemple le cas d'un procédé alimenté par le fuel. Ce combustible a un pouvoir calorifique inférieur (PCI) valant 9650 kcal/kg. En ne tenant pas compte du rendement de la combustion ni des pertes énergétiques, la masse minimale (m_f) du fuel qui sera utilisée est donnée par l'expression suivante :

$$m_f = \frac{Q_2}{PCI} = \frac{75.12 \times m_p + 126.06 \times m_{pf}}{PCI} \qquad \textbf{(5. 13)}$$

6 - L'énergie perdue dans la phase de refroidissement

Notre objectif est de récupérer les énergies engendrées par la phase de refroidissement afin de l'utiliser pour le traitement d'une autre quantité de phosphate. Théoriquement, après la

calcination l'énergie perdue (Q_{perte}) pendant la phase de refroidissement du phosphate est estimée par :

$$Q_{perte} = Q_2 - Q_1 \qquad \textbf{(5. 14)}$$

Elle peut s'écrire aussi en fonction des masses de phosphate, pertes au feu et le taux d'humidité comme suit :

$$Q_{perte} = 60.69 \times m_p + 126.06 \times m_{pf} - 591.79 \times m_H \qquad \textbf{(5. 15)}$$

On constate que l'énergie perdue dans la phase du refroidissement augmente avec l'augmentation des pertes au feu et la diminution du taux de l'humidité.

7 - Calcul de l'efficacité énergétique de la calcination

L'énergie consommée dans le procédé de calcination se calcule à partir des formules (5. 10) et (5. 14) comme suit :

$$Q_C = Q_1 \qquad \textbf{(5. 16)}$$

Soit $$Q_C = 14.43 \times m_p + 591.79 \times m_H \qquad \textbf{(5. 17)}$$

L'efficacité énergétique (η_c) de la calcination est définie comme le rapport de l'énergie nécessaire à la conduite du procédé et l'énergie fournie au calcinateur.

$$\eta_c = \frac{Q_C}{Q_2} \qquad \textbf{(5. 18)}$$

D'après les formules (5. 10) et (5. 16), l'efficacité énergétique peut s'exprimer en fonctions des masses respectives du phosphate sec, de l'humidité et des pertes au feu comme suit :

$$\eta_c = \frac{14.43 \times m_p + 591.79 \times m_H}{75.12 \times m_p + 126.06 \times m_{pf}} \qquad \textbf{(5. 19)}$$

On conclut que, l'efficacité énergétique des opérations de traitement thermique dépend du taux de l'humidité, des carbonates qui sont associés à des réactions endothermique et de la matière organique qui est associée à des réactions exothermiques.

8 - Calcul de l'efficacité énergétique du traitement par mélange à chaud

L'énergie nécessaire pour traiter le tiers du phosphate brut ajouté est calculée comme suit :

$$Q_{1/3} = \frac{Q}{3} \qquad \textbf{(5. 20)}$$

Elle peut s'écrire en fonction des masses respectives du phosphate sec, des pertes au feu et de l'humidité. Ainsi :

$$Q_{1/3} = 197.26 \times m_H + 29.85 \times m_p + 42.02 \times m_{pf} \qquad \textbf{(5. 21)}$$

L'énergie fournie au calcinateur reste la même que dans le cas de la calcination sans mélange à chaud (5. 17). Ainsi, l'énergie utilisée dans le protocole de mélange à chaud se déduit par la relation suivante :

$$Q_{mc} = Q_2 + \frac{1}{3}Q_2 - \frac{Q}{3} - Q_1 = Q_2 - \frac{4}{3}Q_1 \qquad \textbf{(5. 22)}$$

Elle peut s'exprimer également par la relation suivante :

$$Q_{mc} = 55.88 \times m_p + 126.06 \times m_{pf} - 789.05 \times m_H \qquad \textbf{(5. 23)}$$

L'énergie consommée dans le mélange à chaud se calcule à partir des formules (5. 10) et (5. 23). Ainsi :

$$Q_{cmc} = Q_2 - Q_{mc} = 19.24 \times m_p + 789.05 \times m_H \qquad \textbf{(5. 24)}$$

On déduit l'efficacité énergétique de traitement de mélange à chaud par la relation suivante :

$$\eta_{mc} = \frac{Q_{cmc}}{Q_2} = \frac{19.24 \times m_p + 789.05 \times m_H}{75.12 \times m_p + 126.06 \times m_{pf}} \qquad \textbf{(5. 25)}$$

L'efficacité énergétique dépend de la masse du phosphate, du taux d'humidité et du taux de conversion des matières dégradables. Pour un phosphate donné, seul le taux d'humidité peut varier. Pour examiner l'effet de ce paramètre sur les efficacités η_c et η_{mc}, nous avons considéré l'exemple d'une masse m_0 = 1000 kg de phosphate brut. Le tableau 5. 3 résume les résultats trouvés. Les masses du produit fini sont désignées par m_c et m_{mc} respectivement issues de la calcination classique et du mélange à chaud.

Tableau 5. 3 : *Comparaison des efficacités et des masses des produits finis de la calcination et de mélange à chaud.*

Hr (%)	m_p(kg)	m_H(kg)	m_{pf}(kg)	η_c (%)	η_{mc} (%)	m_c(kg)	m_{mc}(kg)
8	920	80	73.6	77.3	100	846.4	1128.5
7	930	70	74.4	69.2	93.3	855.6	1140.8
5	950	50	76.0	53.5	73.6	874.0	1165.3
2	980	20	78.4	31.1	44.2	901.6	1202.1

D'après le tableau, on constate que l'efficacité augmente avec l'augmentation du taux d'humidité et atteint une valeur intéressante pour H = 8 %. Dans le cas d'un phosphate ayant une humidité H < 8 %, la quantité du phosphate ajouté qu'il faut traiter est plus qu'un tiers. Alors, pour une humidité H > 8 % le traitement par mélange à chaud nous demande un ajout supplémentaire de carburant.

9 - Estimation de l'atténuation de CO_2

La calcination des phosphates génère d'importantes émissions de gaz carbonique dues non seulement à la consommation d'énergie mais également à la combustion de la matière organique et à la décarbonatation des carbonates. L'énergie de la calcination provient de la combustion du fuel où les réactions principales de sa combustion sont:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad (84\ \%)$$

$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O \qquad (12\ \%)$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \qquad (4\ \%)$$

Les différents émissions de CO_2, produites pendant le traitement du phosphate par calcination (phosphate B) et par mélange à chaud (phosphate D), sont calculées et représentés dans le tableau 5. 4.

Tableau 5. 4 : *Comparaison entre les émissions de la calcination et de mélange à chaud.*

			CO_{2f} (kg)		CO_{2p}(kg)		CO_2 total (kg)		$kgCO_2/kgpp$	
Hr(%)	m_p(kg)	m_f(kg)	B	D	B	D	B	D	B	D
8	920	8.1	6.8	6.8	73.6	98.1	80.4	104.9	0.095	0.093
7	930	8.2	6.9	6.9	74.4	99.2	81.3	106.1	0.095	0.093
5	950	8.4	7.1	7.1	76.0	101.3	83.1	108.4	0.095	0.093
2	980	8.7	7.3	7.3	78.4	104.5	85.7	111.8	0.095	0.093

On constate que, les émissions dans le protocole de traitement thermique par mélange à chaud sont moindres que dans le cas de la calcination. Ainsi, le facteur d'émissions ($kgCO_2/kgpp$) de CO_2 diminue par 2 kg de CO_2 par tonne de phosphate produit, avec en plus une diminution d'un tiers de fuel correspondant au traitement de la quantité du phosphate brut ajouté.

10 - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une estimation des efficacités énergétiques du procédé de calcination et du protocole de mélange à chaud du phosphate étudié. D'un point de vue énergétique, les résultats trouvés démontrent que le traitement par notre protocole est plus efficace que le traitement par calcination. En outre, le traitement proposé conduit également à une diminution de l'émission de CO_2 avec une augmentation de la quantité du phosphate traité tout en restant dans les normes d'utilisation du produit fini.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Les travaux décrits dans ce mémoire ont un double objectif visant à contribuer à la valorisation des phosphates. D'une part, nous avons testé une nouvelle approche expérimentale concernant la récupération d'énergie perdue lors de l'opération de la calcination et d'autre part, nous avons contribué à l'augmentation de la réactivité. Le protocole expérimental proposé consiste à mélanger le phosphate calciné à 800°C avec une quantité adéquate du brut. L'énergie nécessaire à calciner le brut ajouté provienne du cycle de refroidissement de la calcination. Lors de cette thèse, nous avons eu à répondre à la question suivante : quelle est la proportion optimale du mélange à chaud pour augmenter la réactivité ainsi calciné le phosphate ajouté tout en respectant les normes requises d'utilisation ? Notre démarche a consisté à effectuer des tests de calcination sur différents mélanges suivis à chaque fois d'une série d'analyses et de caractérisations utiles pour déterminer la validité de notre protocole. Ainsi, le calcul de l'efficacité énergétique est une autre voie pour confirmer la réponse de ce protocole aux exigences actuellement imposées en énergie, environnement et production.

Pour conduire bien cette recherche, nous avons considéré le phosphate provenant de la région de Bouchane. Ce gisement possède des réserves importantes et son exploitation est relativement récente. Son phosphate fait l'objet d'une attention particulière en raison de ses propriétés granulo-chimiques intéressantes (présence en faible quantité de la matière organique et des carbonates et abondance des grains de phosphates à distribution granulométriques inférieures et supérieures). De plus, son exploitation a un coût relativement réduit par le fait qu'elle s'effectue en ciel ouvert.

Le manque de données publiées dans la littérature sur le phosphate provenant de Bouchane nous a incité à effectuer une étude préalable de caractérisation. Les différentes analyses appliquées ont confirmé l'étroite relation entre les différentes propriétés physico-chimiques. Les données ainsi obtenues ont permis une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et une compréhension des phénomènes associés aux transformations du phosphate étudié.

L'étude de la calcination sans mélange à chaud a mis en évidence une étroite relation entre les évolutions des phases minéralogiques, la répartition granulométrique, la surface spécifique, la densité et l'évolution des constituants principaux de contrôle en fonction du temps et de la température. 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, nous avons obtenu une diminution de carbone organique à

89.29 % et de dioxyde de carbone à 72.72 % avec une augmentation de la masse de BPL de 12.63 % et un ratio CaO/P_2O_5 égal à 1.6. Néanmoins, la calcination a une source de perte calorifique associée à la phase du refroidissement, cette source diminué sensiblement la réactivité du produit fini. Ces tendances et valeurs ont constitué des références pour juger l'efficacité et la validité de notre protocole de mélange à chaud.

L'étude du traitement thermique a montré que la variation de la température et le type de mélange ont un effet sur les mécanismes de décarbonatation thermique. Ainsi que sur l'efficacité de la minimisation énergétique au cours du cycle de refroidissement du phosphate calciné. En effet, la comparaison des teneurs en C_{org}, CO_2, P_2O_5 et CaO des mélanges du phosphate à froid et à chaud avec celles du phosphate calciné de référence, a permis de mettre en évidence que l'ajout d'une quantité de 33 % du brut au début du cycle de refroidissement du phosphate calciné à 800°C fournit un concentré de phosphate de meilleure qualité avec augmentation de la réactivité chimique lors de l'attaque par acide sulfurique.

L'étude comparative relative à l'efficacité énergétique de la calcination et du mélange à chaud du phosphate de Bouchane a jugé et évalué l'importance socio-économique et environnementale de notre protocole de mélange à chaud. Elle nous confirme l'augmentation de l'efficacité énergétique à une valeur intéressante. Cette valeur est dépendante du taux d'humidité. Ainsi, nous avons noté une diminution de CO_2 par 2 kg par tonne de phosphate produit avec augmentation de la quantité du phosphate traité.

On conçoit alors que le mélange à chaud avec des proportions 75% du calciné et 25% du brut peut avoir des retombées sur la consommation d'énergie (jusqu'à 33%) et sur la diminution de l'émission des gaz à effet de serre, surtout le CO_2, plus qu'un tiers (1/3). De plus, nous avons constaté grâce aux analyses effectuées que la vitesse du refroidissement, du phosphate mélangé à chaud, provoquent une augmentation de la surface spécifique et diminution de la densité, et par conséquent augmentation de la réactivité. Ces variations structurales rendent le produit du mélange à chaud plus réactif lors de son attaque.

Ces conclusions, nous permet de tirer que toute proportion de phosphate brut ajoutée au phosphate calciné s'accompagne d'une augmentation de la productivité, d'une réduction de la facture énergétique et d'un impact positif sur l'environnement.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ouvrent des perspectives intéressantes sur le plan scientifique et industriel. La démarche scientifique que nous avons adoptée pour appliquer le protocole de mélange à chaud au phosphate de Bouchane peut être exploitable

pour étudier le traitement thermique d'autres types de phosphates. Bien entendu, la proportion optimale d'ajout mise en évidence dans ce travail encourage à approfondir l'étude de ce protocole, par des essais préliminaires nécessaires à l'échelle du pilote après l'extrapolation. Ceci nécessite la fabrication d'un pilote constitue par un lit fluidisé et un mélangeur sous forme d'un four rotatif. D'après nos prévisions, il apparaît que l'extrapolation à l'échelle industrielle de ce protocole est possible car il nécessite seulement un mélangeur pour effectuer l'opération, en mode de chauffage direct, dans un temps court par rapport au temps de la calcination. Ce procédé peut regrouper les deux opérations de séchage et de calcination existantes. Ainsi que la conduite du procédé sera plus stable et sa réalisation ne requière qu'une technologie plus simple et moins couteuse à mettre en œuvre, et peut s'adapter à n'importe quelle source du phosphate. En outre, les retombées sur le gain en énergie peuvent être chiffrées plus explicitement en effectuant un bilan énergétique du procédé. Ce bilan devrait à priori permettre de chiffrer les pertes de chaleur et dimensionner les échangeurs adéquats de notre procédé. Par ailleurs, nous pensons qu'il est possible d'augmenter cette proportion d'ajout du brut en utilisant un phosphate prélavé.

Finalement la structure granulaire du phosphate, peut ouvrir aussi des perspectives à la modélisation du comportement THCM. Pour mieux comprendre les mécanismes mise en jeux à l'échelle microscopiques qu'à l'échelle macroscopique. Ces études nous poussé de penser à établir un code de calcul simulant le traitement thermique par mélange à chaud.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Francis Meunier, *Domestiquer l'effet de serre: Energies & développement durable* (2005).

[2] Conseil Mondial de l'énergie, *Perspectives énergétiques mondiales*, Houston (1997) 2020 - 2050.

[3] B. Tissot, *Quel avenir pour les combustibles fossiles? Les avancées scientifiques et technologiques permettront-elles la poursuite d'un développement soutenable avec les énergies carbonées ?*, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIa 333 (2001) 787 - 796.

[4] M. Petit**,** *Effet de serre, impacts et solutions: quelle crédibilité?*, C. R. Geoscience 335 (2003) 497 – 501.

[5] H. B. Goyal, D. Seal, R. C. Saxena. *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources*. Renewable and sustainable energy reviews (2008) 504 - 517.

[6] C. M. PELLEN, *Contribution a l'optimisation technico-économique de systèmes énergétiques,* thèse de l'école centrale paris (2008).

[7] A. Arafan, M. Benchanaa, A. Chik, J. Maghnouj, E*tude du traitement thermique des minerais de phosphate: Influence des caractéristiques chimiques et minéralogiques*, COVAPHOS II, Marrakech, (2006) 10 - 13.

[8] A. K. Özer, M. Ş. Gülaboğlu, W. Weisweiler, *flue gasulfurization with phosphate rock in a fluidized bed*, Fuel 81 (2002) 41 - 49.

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

[10] H. M. Jaeger, S. R. Nagel, R. P. Behringer, *Granular solids, liquids, and gases,* Rev. Mod. Phys., 68 (4) (1996) 1259 – 1273.

[11] A. Dear, *dynamique des avalanches*, Thèse de l'Université de Paris 7 (2000) p 180.

[12] S. J. Kowalski, *To ward a thermodynamics and mechanics of drying processes*, Chemical Engineering Science 55 (2000) 1289 - 1304.

[13] Z. I. Zafar, M. M. Anwar, D.W. Pritchard, *Optimization of thermal beneficiation of a low grade dolomitic phosphate rock,* Int. J. Miner. Process. 43 (1995) 123 - 131.

[14] 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 (1997) 761 – 764.

[15] G. Baudet, *The processing of phosphates ores,* Chron. Rch. Miner., (1988) p. 67.

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

[17] A. M. Abouzeid, *Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview*, Int. J. Miner. Process, 85 (2008) 59 - 84.

[18] J. Vermeulen, T. Grotenhuis, J. Joziasse, W. Rulkens, *Ripening of dredged sediments during temporary upland disposal*, Journal of Soils and Sediments 3 (2003) 49 - 59.

[19] L. El Hammari, *synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffes par des molécules organiques*, thèse de l'université de rabat (2007).

[20] G. H. Mc Clellan, S. J. V. Kauwenbergh, *Mineralogical and chemical variation of francolites with geological time*, J. Geol. Soc., 148 (1991) 809 - 812.

[21] A.-Z.M. Abouzeid, I. S. El-Jallad, M. K. Orphy, Miner. Sci. Eng. (1980) 12 (2), 73 – 83.

[22] J. C. Elliott; Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, Amsterdam (1994).

[23] P. V. Straaten, *Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa*, (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya. (2002) 7 – 24.

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

[25] 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.

[26] M. Cuney, *Facteurs contrôlant la nature et la concentration des impuretés dans les phosphates sédimentaires*, COVAPHOS I, Marrakech (2004) 11 - 14.

[27] A. Bendada, *étude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre*, thèse d'Algérie (2005).

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

[29] S. Michael, *Wet Process Phosphoric Acid Production Problems and Solutions*, Industrial minerals, (355) (1997) 61 - 71.

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

[31] I. S. El-Jallad, *Investigations on the upgrading processes of the low grade phosphate*, Ph. D. Thesis, Cairo University (1977).

[32] A. Mellah, A. Silem, A. Boualia, R. Kada, *Adsorption of organic matter from wet phopshoric acid using activated carbon: equilibrium study*, Chemical Engineering and Processing, 31 (1992) 191 - 194.

[33] T. Zoumis, A. Schmidt, L. Grigorova, W. Calmano, *Contamination in sediments: remobilisation and demobilisation*. The science of the total Environnment, 266 (2001) 195-202.

[34] C. Caplat, H. Texier, D. Barillier, C. Lelievre, *Heavy metal mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-bassin*. Marine Pollution Bulletin, 50, (2005) 504.

[35] A. Battaglia, S. Ghidini, G. Campanini, R. Spaggiari, *Heavy metal contamination in little owl (Athena noctua) and common buzzard (buteo buteo) from northern Italy*. Ecotoxicol. Environ. Saf, 60 (2005) 61.

[36] R. W. Canavan, P. Van Cappellen, J. J. G. Zwolsman, G. A. Van Den berg, C.P. Slomp, *Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modelling*, Science of The Total Environment, 381, Issues 1- 3 (2007) 263.

[37] J. Ramaroson, *Calcination des sédiments de dragage contaminés : Etude des propriétés physico-chimiques*, Thèse de l'INSA de Lyon (2008).

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

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

[40] C. bush, *Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique*, thèse de l'INSA de Lyon(2005).

[41] J .M. Dalavalle, *Micromeritics: the technology of fine particles*, Pitman Publishing, New York, 1943.

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

[43] B. Royer, *Etude de l'influence de la composition de hydroxyapatite frittée sur ses propriétés mécaniques*, Thèse de l'INP de Grenoble (1990).

[44] 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.

[45] McClellan, G.H., Lehr, J.R., 1969. Am. Mineral. 54, 1374–1391.

[46] J. Masson, *Enrichment by calcination of phosphate carbonate ores*, Rev. Ind. Miner, (1959) 41, 651 – 661.

[47] J. R. Lehr, Proceedings, 17th Annual Meeting of Fertilizer Industry Round-table, Washington D.C., (1964) 61 – 67.

[48] P. Hegner, Z. Pacl, Research Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovakia, Internal Report (1974).

[49] M. El Ouardi, H. Chehouani, M. Anoua, I. Mrani, M. Elallami, *Survey of the Dependence between the Classic Sizes and the Property Thermophysics in a Shell and Tube Heat Exchanger,* Marrakech, ICMS (2005) 22 – 24 p 43.

[50] A. Guevara-Riba, A. Sahuquillo, R. Rubio, G. Rauret, *Assessment of mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain,* Science of the total environment, 321(2004) 241 - 255.

[51] M. Dubois, *Modélisation mathématique d'un four rotatif de calcination d'alumine,* mémoire présenté à l'université du québec à chicoutimi comme exigence partielle de la maîtrise en ingénierie (1996).

[52] J. Lehmberg, M. Hehl, K. Schugerl, *Transverse mixing and heat transfer in horizontal rotary drum reactors*, Power Technolpgy, 18 (1977) 149 - 179.

[53] N. Descooins, outils de simulation des fours tournant dédiés à la pyrolyse de déchets: modélisation dynamique du couplage transport de la charge-transfert de chaleur – réaction chimique. These de Doctorat de l'INP de Toulouse (2003).

[54] L. Montastruc, *Modélisation et optimisation d'un réacteur en lit fluidisé de déphosphatation d'effluents aqueux*, thèse INP de Toulouse (2003).

[55] L. A. Belkadi, *Modification des propriétés de surface de poudres en lit fluidisé assiste par une post décharge*, thèse de Toulouse III (2009).

[56] Rapport ADSMaroc, Etude d'atténuation des GES (2001)

[57] A. Bouguerra, *Contribution à l'étude d'un procédé de valorisation des déchets argileux: comportement hygrothermique des matériaux élaborés*, Thèse de Doctorat, INSA: Lyon (France) (1997) p 212.

[58] T. Rougelot, *Etude expérimentale multi-échelles des couplages hydriques, mécaniques et chimiques dans les matériaux cimentaires,* thèse de l'université des Sciences et Technologie de Lille (2008).

[59] H. M. Jaeger, S. R. Nagel, R. P. Behringer, *Granular solid, liquids and gases*, Rev. Mod. Phys 68 N° 4 (1996) 1259 - 1273.

[60] A. Mhimdi, S.B. Nasrallah, J. P. Fohr, *heat and mass transfert drying of granular products simulation with convective and conductive boundary conditions*, INT. J. Heat and Mass transfer, 43 (2000) 2779 - 2791.

[61] D. R. Flynn, *Response of high performance concrete to fire conditions: Review of thermal property data and measurement techniques*, Final report, NIST GCR 99- 767 (1999) p108.

[62] S. M. Hassanizadeh and W. G. Gray, *Mechanics and thermodynamics of multiphase flow in porous media including interphase boundaries*. Adv in Water Resources, 13(4) (1990) 169 - 186.

[63] F. Jamin, *Transport de matière et rhéologie dans les milieux poreux non saturés en conditions non isothermes. Application aux sols,* Thèse de l'Université Montpellier II (2003).

[64] B. Gatmiri, S. Hemmati, *Modélisation du comportement THM de la barrière ouvragée et de la barrière géologique par le Code-Aster*, Rapport pour CIH-EDF, Mars (2002).

[65] P. M. C. Lacey, *Developments in the theory of particule mixing*. J. of Appl. Chem.,(1954) 4 :527–268.

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

[67] L. Bilali, A. Aouad, K. El harfi, M. Ben Chanâa and A. Mokhlisse, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **65** (2002), p. 221.

[68] 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 42 (2001) 467 - 481.

[69] 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.

[70] S. Bakkali, *Application du filtrage spatial à l'analyse des contours des zones anomales de «dérangements» des séries phosphatées de Sidi Chennane : Maroc,* Afrique Science 02(1) (2006) 116 – 130.

[71] AFNOR, *Qualité des sols. Recueil des Normes Française,* (1999) p. 250.

[72] 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.

[73] 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.

[74] B. Vandecasteele, B. De Vos, F. M. G. Tack, *Heavy metal contents in surface soils along the Upper Scheldt river (Belgium) affected by historical upland disposal of dreged materials*, The Science of the Total Environment, 290 (2002) l - l4.

[75] S. J. V. Kauwenbergh, *Mineralogy and characterization of phosphate rock*, eds. Direct application of phosphate rock and appropriate technology fertilizers in Asia - what hinders acceptance and growth, (1995) 29 - 47.

[76] S. Elasri, *Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales,* thèse de rabat de l'université de Mohammed V – Rabat (2009)

[77] 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.

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

[79] L. Rebiai, *Etude thermodynamique de matériaux frittes a base du kaolin tamazert,* Thèse de l'Université Mentouri – Constantine (2006).

[80] 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.

[81] H. E. Feki, I. Khattech, *"Décomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées"* Thermochimica Acta **237**: (1994)99 - 110.

[82] I. S. EL-Jallad, *Beneficiation of the low grade hard phosphate deposits in Roseifa Area*, Jordan, M. Sc. Thesis, Cairo University (1968).

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

[84] M. Mouflih, A. Aklil, S. Sebti, Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, J. Hazard. Mater.B 119 (2005) 183–188.

[85] A. Aouad, M. Benchanâa, A. Mokhlisse, A. Ounas, Thermal analysis of Moroccan phosphates "Youssoufia" in an oxidative atmosphere by TG and DSC, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 75 (2004) 887 - 900.

[86] A. Aouad, M. Benchanâa, A. Mokhlisse, A. Arafan, Study of thermal behaviour of organic matter from natural phosphates (Youssoufia -Morocco), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.70 (2002) 593–603.

[87] D. Nicholson, *Variation of surface area during thermal decomposition of solids", Trans Faraday Soc.*, 61 (1965) 990 - 998.

[88] M. El Ouardi, H. Chehouani, M. Anoua, I. Mrani, *Thermic treatment of phosphate: drying – calcination*, Third international conference, Marrakech, 7-10 December 2005, p 231;

[89] C. Bonnet. *Développement de bio-essais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés*, Thèse de doctorat spécialité « Toxicologie de l'Environnement» Université de Metz, Metz (2000) p 326.

[90] F. M.Tack, S. P. Singh, M. G Verloo, Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Environmental Pollution*, 106 (1999). 107–114.

[91] F. Z. Boujrhal, Etude de l'émanation en radon-222 de phosphates sédimentaires et de phosphogypses correspondants. Effet de la température, thèse (1993) rabat.

[92] D. B Assollant, A. Abadou, E. C Hampion, M. Heughebaert, *Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite: Calcination and particle growth*, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2003) 229 - 241.

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

[94] M. El Ouardi, I. Mrani, M. Anoua, H. Chehouani, *Optimisation du traitement thermique d'un phosphate: Application au phosphate du bassin Gantour au Maroc*, Matériaux et techniques, 97(2) (2009) 133 - 142.

[95] M. El Ouardi, H. Chehouani, M. Anoua, I. Mrani, *Etude du mélange de phosphate calciné par un autre brut de même source du bassin du Gantour/ Maroc*, 8eme congrès de mécanique - Chouaib Doukkali- El Jadida, 17 - 20 avril 2007.

[96] M. El Ouardi, I. Mrani, M. Anoua, H. Chehouani, *Etude du grillage de la matière organique du phosphate clair du gisement Youssoufia (Maroc),* Phys. Chem. News 48 (2009) 55 - 61.

[97] G. H. McClellan, *Mineralogy of carbonate fluorapatite*, J. Geol. Soc., 6 (1980) 675-681.

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

[99] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açikylidiz, *Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite,* Journal of Hazardous Materials B128 (2006) 273 - 279.

[100] B. Gaucherand, *La magnésie dans la valorisation des phosphates,* SIM, Section Minéralurgie, 26 (1983) p. 427.

[101] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem, H. Arkoub, *Caractérisation physico-chimique du minéral de phosphate de Bled Elhadba-Tebessa*, Ann. Chim. Sci Mat., 26 (6) (2001) 5 - 23.

Année : 2013

Auteur : El Mokhtar EL OUARDI

Université Chouaib Doukkali, El Jadida

Résumé

Les mutations technologiques et économiques actuelles ont modifié les règles de la concurrence suite aux exigences en qualité, sécurité, environnement et efficacité énergétique. Les entreprises et les organismes doivent s'adapter et/ou tenir en compte de ses impératifs, quant aux objectifs du développement durable. Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de général de l'optimisation de l'efficacité énergétique et de la diminution des gaz à effet de serre dans les procédés de calcination des phosphates. L'objectif visé est de diminuer le coût énergétique de la calcination tout en préservant la qualité et en augmentant la réactivité chimique du produit fini lors de son attaque par acide sulfurique. En effet, la calcination des phosphates telle qu'elle est faite engendre une consommation excessive d'énergie et, par conséquent, émet de grandes quantités de CO_2.

Notre démarche scientifique a été effectuée selon deux voies : (i) Une étude expérimentale fondée sur la proposition d'un nouveau protocole que nous avons nommé Mélange à Chaud appliqué sur le phosphate de Bouchane. (ii) Une étude théorique fondée sur le calcul énergétique pour confirmer la réponse de ce protocole à notre objectif.

Nous avons commencé par une série de caractérisations physico-chimiques qui a montré que le phosphate de la zone de Bouchane est un francolite. Sa répartition granulométrique se concentre dans la tranche de 125 à 800 µm à environ de 87 % de la masse totale. Le diffractogramme de XRD a révélé la présence des phases majoritaires suivantes: la fluorapatite, le quartz et les carbonates qui sont sous forme de la dolomite et de la calcite. La spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) a montré l'existence des éléments mineurs. Finalement, l'analyse thermique a permis d'affirmer que la décomposition quasi-totale de la matière organique n'est effective qu'à partir de 700°C, où on a observé une forte diminution du taux du carbone total. Notons qu'à 1000°C, la perte globale a été de l'ordre de 9.2 %.

En outre, la calcination de ce minerai, sous les conditions d'une température environ de 800°C et un temps de 30 minutes, a abouti à un produit qui répond bien aux profils marchands et aux exigences d'utilisation. Toutefois, ces conditions affectent la réactivité chimique avec une perte calorifique associée à la phase du refroidissement. Le protocole expérimental de Mélange à Chaud proposé dans cette thèse permet de contourner ces problèmes en réutilisant l'énergie associée à la calcination pour le traitement d'une autre quantité de phosphate. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'ajout d'une quantité de 33 % du brut de la même source au début du cycle de refroidissement du phosphate calciné à 800°C fournit un concentré de phosphate de meilleure qualité avec en prime la croissance de la réactivité chimique et de la solubilité. Cet avantage conduira à limiter le taux de sédimentation de la pulpe du phosphate et de la bouillée de la réaction lors de la production d'acide phosphorique.

Théoriquement, l'étude comparative relative à l'efficacité énergétique de la calcination et du Mélange à Chaud a démontré l'importance économique et environnementale de protocole proposé. Elle nous a confirmé l'augmentation de l'efficacité énergétique à une valeur intéressante avec une diminution significative de CO_2 émis (2 kg par tonne de phosphate produit) et une augmentation de la quantité du phosphate traité.

On conçoit alors que le Mélange à Chaud avec des proportions de 75% du calciné et 25% du brut peut avoir des retombées très positives sur l'économie de l'énergie (jusqu'à 33%) et l'augmentation de la réactivité et de la productivité, tout en préservant l'environnement par une diminution de l'émission de CO_2 d'environ 33%.

Mots Clés : *Optimisation / Traitement thermique / Phosphate / Energie / Environnement / Mélange / Refroidissement.*