

Faculté des Sciences et Techniques
Settat

THÈSE DE DOCTORAT

Pour l'obtention de grade de Docteur en Chimie Appliquée et Environnement

Formation Doctorale : Chimie Appliquée et Environnement

Spécialité : Chimie, Physique et Environnement

Sous le thème

 Impact du traitement et de la valorisation
des boues de l'acide phosphorique sur la
performance des industries de phosphate

Présentée par :

Rim JOURAIPHY

Soutenue le : 18/06/2021

A la Faculté des Sciences et Techniques de Settat devant le jury composé de :

Pr. El Madani SAAD	PES	Institut Supérieur des Sciences de Santé	Président
Pr. Nouredine BARKA	PES	Faculté Polydisciplinaire de Khouribga	Rapporteur
Pr. Badia MOUNIR	PES	Ecole Supérieure de technologie de Safi	Rapporteur
Pr. MANOUN Bouchaib	PES	Faculté des sciences et techniques de Settat	Rapporteur
Pr. Mohamed ESSAHLI	PES	Faculté des sciences et techniques de Settat	Examineur
Pr. Amina IBNLFASSI	PES	Faculté des sciences et techniques de Settat	Directeur de thèse

Année Universitaire: 2020/2021

Résumé

L'acide phosphorique est le principal produit de la transformation des phosphates. Il constitue une matière première de divers produits, notamment : les engrais, les détergents, l'agroalimentaire et les huiles lubrifiantes. Néanmoins, les différentes étapes de sa production, selon le procédé humide, génèrent des boues. Ces rejets sont l'une des problématiques majeures des industries du phosphate. En effet, les boues de l'acide phosphorique sont générées en grande quantité, dépassant les centaines de mille mètres cubes par jour contenant plus de 60% de l'acide phosphorique à 54% P₂O₅. Ces boues sont formées dans un environnement extrêmement défavorables ; (ex : viscosité élevée, granulométrie fine, haute pression ...) et par conséquent présentent des caractéristiques qui rendent leur traitement très difficile. L'objectif de ce travail est d'identifier la technique de gestion adéquate pour une régulation optimale des boues, particulièrement celles issues de l'unité de concentration de l'acide phosphorique. Nous avons expérimenté différentes pistes pour attaquer la problématique des boues de l'acide phosphorique notamment la modification des paramètres du procédé, le traitement des boues après leur production et la valorisation de la phase solide. Différentes techniques ont été utilisées, entre autres, l'amélioration de la cristallisation, la réinjection des boues, la floculation de la bouillie et la filtration sous pression. Les résultats obtenus ont été significatifs pour l'ensemble des techniques sauf pour la technique de réinjection. La floculation de la bouillie et la filtration des boues sous pression sont les plus adaptées aux boues de l'acide phosphorique avec respectivement 65.83 % de réduction des quantités des boues et 88,9 % de récupération de l'acide. Ce sont des techniques caractérisées par les meilleurs rendements et des coûts d'investissement moyens. Concernant la valorisation, la technique de lixiviation a permis une récupération dépassant les 70% des terres rares contenues dans les boues. Ainsi, l'exploitation de ces résultats peut avoir une incidence directe et positive sur la performance de la production et l'impact sur l'environnement. Elle peut également favoriser le rendement de récupération de P₂O₅ qui est l'indicateur de performance le plus significatif des industries de transformation des phosphates.

ملخص

يعتبر الحمض الفوسفوري بمثابة المشتق الرئيسي في كيمياء الفسفور. وتتجلى أهميته في كونه يدخل ضمن مجموعة من المعالجات: المخصبات، مواد التنظيف، الأعلاف، مبيدات الحشرات، الزيوت المزلقة، اللدائن. إلا أن المراحل الأخيرة من تركيب الحمض الفوسفوري بواسطة المعالجة المبللة تؤدي إلى تراكم الأوحال. وتعتبر هذه الأخيرة من الإشكاليات التي تعرفها صناعة الفوسفات. تتعدى كمية الأوحال الناتجة عن تركيب الحمض الفوسفوري مئات الأمتار المكعبة والتي تشكل أساساً من أكثر من 60 % من الحمض الفوسفوري 54 %

وتتشكل هذه الأوحال في ظروف غير ملائمة (مكونات ذات قد صغير، وسط عالي اللزوجة ضغط عالي في المرسب الثابت...) الشيء الذي يمنحها خصوصيات تجعل معالجتها غاية في التعقيد.

يتجلى الهدف من هذا البحث أساساً في تحديد التقنية الملائمة لمعالجة الأوحال وخصوصاً منها تلك الآتية من وحدة تركيز الحمض الفوسفوري. ولتحقيق هذا الهدف سلطنا طرقاً متعددة بهدف التصدي لهذه الأوحال: تغيير الإعدادات معالجة الأوحال بعد تشكيلها وتثمين الجزء الصلب منها. وقد استعملت لهذه الغاية مجموعة من التقنيات من قبيل: تغيير التبلور، تخثر العصيدة وترشيح الضغط. وقد أسفرت النتائج عن مؤشرات هامة في مختلف التقنيات ما عدا تقنية إعادة الإدماج. كما تبين أن تقنيتي تخثر العصيدة ومصفى الضغط هما التقنيتان الأكثر ملائمة لمعالجة أوحال الحمض الفوسفوري وذلك على التوالي بنسبة 65,83 فيما يخص تراجع كمية الأوحال و88,9% فيما يخص استرجاع كمية الحمض. وتتميز التقنيتان بمردود أفضل وتكلفة استثمار مثلى. أما فيما يخص التثمين، فقد أسفرت نتائج تقنية الترشيح عن استرجاع 70 % من العناصر الأرضية النادرة المتواجدة في الأوحال. وهكذا ينتظر أن يسفر استغلال هذه النتائج عن تأثير مباشر وإيجابي على أداء الإنتاج والتأثير على البيئة كما يمكنه أن يزيد من استرجاع الحمض الفوسفوري والذي يشكل مؤشر الأداء الأكثر ملائمة في صناعة وتحويل الفوسفات.



Université Hassan 1^{er}
Centre d'Études Doctorales



Faculté des Sciences et Techniques
Settat

THÈSE DE DOCTORAT

Pour l'obtention de grade de Docteur en Chimie Appliquée et Environnement

Formation Doctorale : Chimie Appliquée et Environnement

Spécialité : Chimie, Physique et Environnement

UNIVERSITÉ HASSAN 1^{ER}

Sous le thème

**Impact du traitement et de la valorisation
des boues de l'acide phosphorique sur la
performance des industries de phosphate**

Présentée par :

Rim JOURAIPHY

Soutenue le : 18/06/2021

A la Faculté des Sciences et Techniques de Settat devant le jury composé de :

Pr. El Madani SAAD	PES	Institut Supérieur des Sciences de Santé	Président
Pr. Nouredine BARKA	PES	Faculté Polydisciplinaire de Khouribga	Rapporteur
Pr. Badia MOUNIR	PES	Ecole Supérieure de technologie de Safi	Rapporteur
Pr. MANOUN Bouchaïb	PES	Faculté des sciences et techniques de Settat	Rapporteur
Pr. Mohamed ESSAHLI	PES	Faculté des sciences et techniques de Settat	Examineur
Pr. Amina IBNLFASSI	PES	Faculté des sciences et techniques de Settat	Directeur de thèse

Année Universitaire: 2020/2021

Dédicace

A la mémoire de Tonton Benhadda

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le dévouement que j'ai toujours eu pour toi. Que ton âme repose en paix.

A mon très cher Mao

Mon ange gardien et mon fidèle compagnon dans les moments les plus délicats. Tes sacrifices, ton soutien moral, ta gentillesse sans égale, ton profond attachement m'ont permis de réussir. Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein.

A ma très chère mère Malika

Affable, honorable, aimable : tu es la source de la tendresse, le symbole de la bonté par excellence et l'exemple du sacrifice qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A mon très cher père Abdelmajid

Mon idole, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous tes sacrifices depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

A mes très chères Youssra et Youness

Toujours présents dans tous mes moments par votre soutien moral et votre joie de vivre. Je vous souhaite un avenir plein de bonheur, de réussite et de sérénité.

A toi Petit Samy

Ton arrivée a illuminé notre vie, ton sourire d'ange a su nous combler. J'espère qu'un jour tu seras fière de ta Tata.

A Tatie Malika, Mim, Ayoub

Je vous remercie tout particulièrement pour votre soutien et affection. Vous avez toujours trouvé les bons mots pour m'encourager.

A Tata et Tonton Majid

Vous avez toujours été présents pour les bons conseils. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand appui.

A tous les membres de ma famille petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon estime

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe OCP Jorf Lasfar. Plusieurs personnes ont contribué à le rendre possible, lesquels je tiens à remercier.

Je remercie en premier Mr Rachid BOULIF, directeur de l'entité recherche et développement pour son accueil et son aide qui ont permis de faciliter le travail.

Je remercie aussi Mr Hamid MAZOUZ qui m'a, sereinement, orientée, interpellée, recadrée, conseillée et corrigée durant ce projet. Sa rigueur sur la qualité de mes résultats a été capitale dans l'atteinte des objectifs de ce travail. Son implication m'a servi à plus d'un titre, sa totale disponibilité et son suivi permanent et ses critiques fondées et objectives m'ont permis d'avancer correctement. Merci pour tout.

Je remercie Mr Badr-eddine KORTOBI pour sa probité et son dynamisme au travail. Merci d'être le premier à croire en ce travail.

J'adresse un merci particulier à Mme Asmaa LAROUI, Mme Souad MAKHFI et Mr Omar JIRANI pour leur soutien technique, leur assistance permanente et leur sympathie.

Je tiens à remercier vivement Mme Islaam ANOUAR pour tous ses efforts, sa bienveillance, son assistance et sa clémence. Elle fut d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.

Je remercie Mr Bouchaib BAMANSOR pour sa présence permanente ainsi que pour l'intérêt et la contribution qu'il a porté à ce travail. Permettez-moi de vous exprimer mon admiration pour vos qualités humaines et professionnelles.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr Mohammed Marouane LALAMI pour la générosité et le professionnalisme dont il a fait preuve.

Un merci distingué à mon maître de thèse Mme Amina IBNLFASSI, professeur à la FSTS, avec qui j'ai eu le privilège de travailler, pour tout l'aide et le soutien qu'elle m'a apportée, pour son encadrement très formateur et de qualité, ainsi que pour ses conseils et astuces congrus. Ce travail est une occasion pour témoigner ma profonde gratitude.

Un merci distinct aux membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Une petite pensée à tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Avant-propos

Nom et prénom de l'auteur : JOURAIPHY Rim

Intitulé du travail : Impact du traitement et de la valorisation des boues de l'acide phosphorique sur la performance des industries de phosphate

Directeur des travaux de recherche : Mme. IBNLFASSI Amina

Encadrant industriel : M. MAZOUZ Hamid

Laboratoires où les travaux ont été réalisés : Laboratoire de séparation acides et procédés de séparation, Unité recherche et développement, OCP site Jorf Lasfar.

Les travaux réalisés dans ce cadre ont fait l'objet des publications et des communications suivantes :

Publications:

JOURAIPHY, R., ANOUAR, I., MAZOUZ, H., EL KORTOBI, B., BOULIF, R., MAHROU, A., IBNLFASSI, A., (2020) - Solid liquid separation technics for efficient recovery of P₂O₅ from phosphoric sludge. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. DOI: 10.2298/CICEQ191225016J.

JOURAIPHY, R., ANOUAR, I., MAZOUZ, H., MENDIL, J., IBNLFASSI, A., (2020) - Separation of phosphoric acid sludge: effect of flocculation on settling and P₂O₅ recovery rates. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 56(5), 759-771. DOI: 10.37190/ppmp/125209.

MAHROU, A., JOURAIPHY, R., MAZOUZ, H., BOUKHAIR, A., FAHAD, M., (2020) - Magnesium removal from phosphoric acid by precipitation: Optimization by experimental design. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. <https://doi.org/10.2298/CICEQ200101030M>.

ANOUAR, I., JOURAIPHY, R., ESSALLAKI, H., MAZOUZ, H., MAHFOUD, T., YOUSFI, S., BOUAMRANI, L. M., (2020) - Enhancement of phosphogypsum waste for use as an additive in the manufacture of cement and ceramics by different treatment. International Journal of Science and Research (IJSR).

Communications :

- Solid-liquid separation of P_2O_5 from the phosphoric acid sludge. **INP Toulouse.**
- Etudes des différentes techniques de gestion des boues issues de la production de l'acide phosphorique. **EMI Rabat, Maroc**
- Utilisation des ressources naturelles dans l'amélioration de rendement chimique de l'acide phosphorique. **Faculté des Sciences AGADIR.**
- Valorization of phosphogypsum in the manufacture of cement and ceramics. **Université Mohammed V de Rabat.**
- Aids for the solid-liquid separation of P_2O_5 from the phosphoric acid sludge. **Faculté des Sciences et Techniques SETTAT.**
- Valorization of new silica source on the production unit of a wet phosphoric acid. **Université Mohammed V de Rabat.**
- Etudes du recyclage des boues d'acide phosphorique dans le circuit de production d'acide. **Université Mohammed V de Rabat**
- P_2O_5 recovery from phosphoric acid sludge: performance evaluation of solid-liquid technics separation. **Université Mohammed 6 Polytechnique BENGURIR.**
- Magnesium removal from phosphoric acid by precipitation: optimization by experimental design. **Université Chouaib Doukkali.**

Résumé

L'acide phosphorique est le principal produit de la transformation des phosphates. Il constitue une matière première de divers produits, notamment : les engrais, les détergents, l'agroalimentaire et les huiles lubrifiantes. Néanmoins, les différentes étapes de sa production, selon le procédé humide, génèrent des boues. Ces rejets sont l'une des problématiques majeures des industries du phosphate. En effet, les boues de l'acide phosphorique sont générées en grande quantité, dépassant les centaines de mètres cubes par jour contenant plus de 60% de l'acide phosphorique à 54% P_2O_5 . Ces boues sont formées dans un environnement extrêmement défavorable ; (ex : viscosité élevée, granulométrie fine, haute pression ...) et par conséquent présentent des caractéristiques qui rendent leur traitement très difficile. L'objectif de ce travail est d'identifier la technique de gestion adéquate pour une régie optimale des boues, particulièrement celles issues de l'unité de concentration de l'acide phosphorique. Nous avons expérimenté différentes pistes pour attaquer la problématique des boues de l'acide phosphorique notamment la modification des paramètres du procédé, le traitement des boues après leur production et la valorisation de la phase solide. Différentes techniques ont été utilisées, entre autres, l'amélioration de la cristallisation, la réinjection des boues, la floculation de la bouillie et la filtration sous pression. Les résultats obtenus ont été significatifs pour l'ensemble des techniques sauf pour la technique de réinjection. La floculation de la bouillie et la filtration des boues sous pression sont les plus adaptées aux boues de l'acide phosphorique avec respectivement 65.83 % de réduction des quantités des boues et 88,9 % de récupération de l'acide. Ce sont des techniques caractérisées par les meilleurs rendements et des coûts d'investissement moyens. Concernant la valorisation, la technique de lixiviation a permis une récupération dépassant les 70% des terres rares contenues dans les boues. Ainsi, l'exploitation de ces résultats peut avoir une incidence directe et positive sur la performance de la production et l'impact sur l'environnement. Elle peut également favoriser le rendement de récupération de P_2O_5 qui est l'indicateur de performance le plus significatif des industries de transformation des phosphates.

Mots clés : Acide phosphorique ; Boues de l'acide phosphorique ; P_2O_5 ; Gestion ; Traitement ; Valorisation

Abstract

Phosphoric acid is the main derivative of the chemistry of phosphorus. It emanates its importance from its use in several processes, including fertilizers, detergents, animal feed, insecticides, lubricating oils, plasticizers. Nevertheless, the different stages of its production, according to the wet process, generate sludge. This solid waste is one of the major problems of the phosphate industries. Indeed, the phosphoric acid sludge is generated in large quantities, exceeding hundreds of m³ per day, which contains more than 60% of 54% P₂O₅ phosphoric acid. This sludge is formed under extremely unfavorable conditions; (ex: small particle size, very viscous medium, high pressure in static decanter....) and consequently has characteristics that make their separation from phosphoric acid very difficult. Therefore, the aim of this work is to identify the appropriate management technique for optimal sludge management, particularly those from the phosphoric acid concentration unit. We have experimented with several approaches to study the problem of phosphoric acid sludge: Modification of parameters, treatment of sludge after its production, and recycling of the solid phase. Different techniques have been used as the modification of the crystallization, the flocculation of the slurry, and the filter press. The results obtained were significant for all the techniques except for the reinjection technique. The slurry flocculation and the physical separation of the sludge by filter press are the most suitable for phosphoric acid sludge, with respectively 65.83% reduction in sludge quantities and 88.9% acid recovery. These are the techniques characterized by the best returns and an average investment cost. Regarding recycling, the leaching technique has allowed the recovery of more than 70% of the rare earth elements contained in the sludge. Thus, exploiting these results can have a direct and positive impact on production performance and environmental impact. It can also promote the recovery efficiency of P₂O₅, which is the most significant performance indicator of the phosphate processing industries.

Key words: Phosphoric acid, Phosphoric acid sludge, P₂O₅, Management; Treatment; Recycling

ملخص

يعتبر الحمض الفوسفوري بمثابة المشتق الرئيسي في كيمياء الفسفور. وتتجلى اهميته في كونه يدخل ضمن مجموعة من المعالجات: المخصبات، مواد التنظيف، الأعلاف، مبيدات الحشرات، الزيوت المزلقة، اللدائن. إلا ان المراحل الاخيرة من تركيب الحمض الفوسفوري بواسطة المعالجة المبللة تؤدي الى تراكم الاوحال. وتعتبر هذه الاخيرة من الاشكاليات التي تعرفها صناعة الفوسفات. تتعدى كمية الاوحال الناتجة عن تركيب الحمض الفسفوري مئات الامتار المكعبة والتي تتشكل اساسا من أكثر من 60 % من الحمض الفسفوري 54 % وتتشكل هذه الاوحال في ظروف غير ملائمة (مكونات ذات قد صغير، وسط عالي اللزوجة ضغط عالي في المرسلب الثابت...) الشيء الذي يمنحها خصوصيات تجعل معالجتها غاية في التعقيد. يتجلى الهدف من هذا البحث اساسا في تحديد التقنية الملائمة لمعالجة الاوحال وخصوصا منها تلك الاتية من وحدة تركيز الحمض الفوسفوري. ولتحقيق هذا الهدف سلطنا طرقا متعددة بهدف التصدي لهذه الاوحال: تغيير الإعدادات معالجة الاوحال بعد تشكيلها وتثمين الجزء الصلب منها. وقد استعملت لهذه الغاية مجموعة من التقنيات من قبيل: تغيير التبلور، تخثر العصيدة وترشيح الضغط. وقد اسفرت النتائج عن مؤشرات هامة في مختلف التقنيات ما عدا تقنية اعادة الادماج. كما تبين ان تقنيتي تخثر العصيدة ومصفى الضغط هما التقنيتان الأكثر ملائمة لمعالجة اوحال الحمض الفوسفوري وذلك على التوالي بنسبة 65,83 فيما يخص تراجع كمية الاوحال و88,9% فيما يخص استرجاع كمية الحمض. وتتميز التقنيتان بمردود أفضل وتكلفة استثمار مثلى. اما فيما يخص التثمين، فقد اسفرت نتائج تقنية الترشيح عن استرجاع 70 % من العناصر الأرضية النادرة المتواجدة في الاوحال. وهكذا ينتظر ان يسفر استغلال هذه النتائج عن تأثير مباشر وايجابي على اداء الانتاج والتأثير على البيئة كما يمكنه ان يزيد من استرجاع الحمض الفوسفوري والذي يشكل مؤشر الاداء الاكثر ملائمة في صناعة وتحويل الفوسفات.

الكلمات المفتاحية: حمض فوسفوري، اوحال الحمض الفوسفوري، تدبير معالجة، تثمين

Sommaire

Dédicace	0
Remerciements	2
Avant-propos	3
Résumé	5
Abstract	6
Liste des tableaux	15
Liste des figures	16
Liste des abréviations	18
Introduction	19
Chapitre 1 : Etude bibliographique	22
I Généralités sur l'acide phosphorique	23
1. Acide phosphorique.....	23
2. Propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique	23
3. Procédés de fabrication industrielle de l'acide phosphorique	25
3.1 Production de l'acide phosphorique par voie thermique	25
3.2 Production de l'acide phosphorique par voie humide.....	25
3.2.1 Attaque chlorhydrique du phosphate	26
3.2.2 Attaque nitrique du phosphate	26
3.2.3 Attaque sulfurique du phosphate	26
II Production de l'acide phosphorique au Maroc.....	27
1. Industrie des phosphates au Maroc : Groupe OCP	27
1.1 Production de l'acide sulfurique	28
1.2 Production de l'acide phosphorique.....	28
1.3 Production des engrais	28
2. Minerai phosphaté au Maroc	29
2.1 Généralités sur le phosphate	29
2.2 Nature du minerai phosphaté	29
2.3 Caractérisation chimique du minerai phosphaté	30

3.	Acide phosphorique au Maroc	30
3.1	Procédé de production de l'acide phosphorique	30
3.1.1	Epaississement.....	30
3.1.2	Attaque chimique.....	31
3.1.3	Filtration	32
3.1.4	Stockage de l'acide 29% en P ₂ O ₅	33
3.1.5	Concentration de l'acide phosphorique	34
3.1.6	Stockage de l'acide phosphorique 54% en P ₂ O ₅	34
3.2	Caractérisation chimique de l'acide phosphorique	34
III	Production des boues de l'acide phosphorique	34
1.	Problématique des boues de l'acide phosphorique	34
2.	Origine des boues de l'acide phosphorique.....	35
2.1	Suivi et effet des impuretés dans l'acide phosphorique.....	36
2.2	Répartition des impuretés au cours de la fabrication de l'acide phosphorique.....	37
2.1.1	Silice et fluor	37
2.1.2	Chlore	37
2.1.3	Sodium et Potassium	38
2.1.4	Aluminium.....	38
2.1.5	Fer et Magnésium	38
2.1.6	Cadmium, mercure et arsenic	38
2.1.7	Vanadium, zinc, cuivre et plomb.....	38
2.3	Effet des impuretés sur la production des boues de l'acide phosphorique	39
3.	Localisation des boues	39
3.1	Unité de stockage de l'acide phosphorique 29 %	40
3.2	Unité de stockage de l'acide phosphorique 54 %	40
4.	Nature des boues de l'acide phosphorique.....	40
4.1	Nature des boues 29% en P ₂ O ₅	40
4.2	Nature des boues 54% en P ₂ O ₅	40
5.	Extraction des boues de l'acide phosphorique	41
6.	Bilan de la quantité des boues produites	41

6.1	Estimation par quantité de solide	42
6.2	Estimation par analyse chimique	43
6.3	Estimation par mesure des débits	44
7.	Gestion des boues de l'acide phosphorique	45
Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales		49
I.	Méthodes d'analyse.....	50
1.	La granulométrie laser.....	50
1.1	Principe	50
1.2	Appareillage	51
1.3	Applications	51
2.	La spectroscopie UV-Visible	52
2.1	Principe	52
2.2	Appareillage	52
2.3	Applications	53
3.	La diffraction des rayons X.....	53
3.1	Principe	54
3.2	Appareillage	54
3.3	Applications	55
4.	La microscopie électronique à balayage	55
4.1	Principe	55
4.2	Appareillage	55
4.3	Applications	55
5.	La Zêta mètre	56
5.1	Principe	56
5.2	Appareillage	56
5.3	Applications	57
II.	Techniques de séparation	57
1.	Généralités.....	57
2.	Principe de la séparation	57
3.	Agent de séparation	58

4.	Facteur de séparation.....	58
III.	Séparation solide-liquide.....	59
1.	Généralités.....	59
1.1	Etat du mélange.....	59
1.2	Nature du fluide	59
1.3	Nature de la suspension	59
1.4	Taille et répartition des particules.....	60
2.	Types de la séparation solide-liquide	60
3.	Etapas de la séparation solide-liquide	61
4.	Prétraitement	61
4.1	Floculation	62
4.2	Types de la floculation.....	62
4.3	Nature des flocculants.....	63
5.	Techniques de la séparation solide-liquide	63
5.1	Filtration.....	63
5.1.1	Principe de la filtration	63
5.1.2	Méthode de la filtration	64
5.1.3	Théorie de la filtration	64
5.1.4	Filtration industrielle	65
5.2	Décantation	65
5.2.1	Principe de la décantation.....	65
5.2.2	Types de la décantation	65
5.2.3	Théorie de la décantation.....	66
5.2.4	Décantation industrielle.....	66
5.3	Centrifugation	67
5.3.1	Principe de la centrifugation.....	67
5.3.2	Méthodes de la centrifugation	67
5.3.3	Théorie de la centrifugation.....	67
5.3.4	Centrifugation industrielle.....	68
IV.	Sélection des technologies de séparation solide-liquide	68

1.	Caractérisation des particules solides	68
1.1	Distribution et forme de la taille des particules	68
1.2	Densité des particules	69
1.3	Propriétés de surface des particules	69
2.	Evaluation des technologies de séparation solide-liquide.....	69
V.	Valorisation par lixiviation.....	70
1.	Définition	70
2.	Procédés de la lixiviation	70
3.	Méthodes de la lixiviation	71
4.	Paramètres de la lixiviation	71
5.	Evaluation de la lixiviation	72
	Chapitre 3 : Traitement des boues de l'acide phosphorique	73
I.	Caractérisation des boues	74
1.	Caractérisation physico-chimique	74
1.1	Résultats et discussion	74
1.1.1	Caractérisation physico-chimique	74
1.1.1.1	Composition cristalline.....	75
1.1.1.2	Composition élémentaire	76
1.1.1.3	Composition granulométrique	77
1.1.1.4	Propriétés de surface des particules.....	78
1.1.2	Caractérisation rhéologique	78
1.1.2.1	Mesure de la viscosité.....	78
1.1.2.2	Mesure rhéologique	79
1.1.3	Conclusion	81
II.	Traitement des boues de l'acide phosphorique	81
1.	Techniques de traitement pour réduction de la quantité des boues produites	82
1.1	Effet de la modification de la cristallisation du phosphogypse sur la formation des boues de l'acide phosphorique	82
1.1.1	Résultats et discussion	83
1.1.2	Conclusion	85

1.2	Effet de la floculation de la bouillie sur la formation des boues de l'acide phosphorique	86
1.2.1	Résultats et discussion	86
1.2.2	Conclusion	91
1.3	Effet de la concentration intermédiaire sur la production des boues de l'acide phosphorique	91
1.3.1	Résultats et discussion	91
1.3.2	Conclusion	93
1.4	Comparaison des techniques de réduction	93
2.	Techniques de traitement pour la récupération de l'acide phosphorique	93
2.1	Effet de la floculation des boues sur la récupération de l'acide phosphorique	93
2.1.1	Résultats et discussions	94
2.1.1.1	L'effet de la dissolution du flocculant sur la performance de la floculation	94
2.1.1.2	L'effet de la dose du flocculant, du poids moléculaire et du type de flocculant sur la performance de la floculation	95
2.1.1.3	Taux de décantation des boues de l'acide phosphorique.....	97
2.1.1.4	Taux de récupération des boues de l'acide phosphorique	99
2.1.2	Conclusion	100
2.2	Effet de la séparation physique sur la récupération de l'acide phosphorique	100
2.2.1	Résultats et discussion	101
2.2.1.1	Filtration sous vide	101
2.2.1.2	Centrifugation	103
2.2.1.3	Filtration sous pression	104
2.2.2	Conclusion	104
2.3	Effet de la double décantation sur la récupération de l'acide phosphorique	105
2.3.1	Résultats et discussion	106
2.3.2	Conclusion	108
2.4	Effet de la réinjection des boues sur la récupération de l'acide phosphorique	108
2.4.1	Résultats et discussion	109
2.4.2	Conclusion	110
2.5	Comparaison des techniques de récupération	111

Chapitre 4 : Valorisation des boues de l'acide phosphorique et étude technico-commerciale	112
I. Valorisation des boues de l'acide phosphorique	113
1. Développement de produits de valeurs à partir des boues de l'acide phosphorique : récupération des éléments terres rares.....	113
1.1 Résultats et discussion	114
1.2 Conclusion	120
II. Etude comparative technico-commerciale des techniques de gestion des boues.....	120
1. Etude technique	120
2. Etude économique	121
3. Grille d'évaluation.....	121
4. Conclusion.....	123
Conclusions et perspectives	124
Références	126
Annexes.....	140

Liste des tableaux

- Tableau 1.** Propriétés de l'acide phosphorique.
- Tableau 2.** Différentes qualités du phosphate marocain.
- Tableau 3.** Composition minéralogique du phosphate de la région de Khouribga.
- Tableau 4.** Caractérisation chimique de l'acide phosphorique.
- Tableau 5.** Pourcentages et effets des impuretés dans l'acide phosphorique.
- Tableau 6.** Mesure de la quantité des boues de l'acide phosphorique.
- Tableau 7.** Caractérisation physico-chimiques des boues de l'acide phosphorique.
- Tableau 8.** pH, conductivité et turbidité des boues et de l'acide surnageant.
- Tableau 9.** Résultats des essais de la modification de cristallisation par ajout d'additifs.
- Tableau 10.** Images microscopique des cristaux du gypse
- Tableau 11.** Masse des boues 29 % et 54 % produites.
- Tableau 12.** Volume des flocculants à ajouter dans la bouillie.
- Tableau 13.** Résultats des essais de floculation de la bouillie.
- Tableau 14.** Résultats de la concentration de l'acide après floculation de la bouillie.
- Tableau 15.** Masse des boues 29% et 54% produites après floculation.
- Tableau 16.** Résultat de la concentration intermédiaire.
- Tableau 17.** Caractéristiques de dissolution des flocculant.
- Tableau 18.** Résultats de la filtration sous vide.
- Tableau 19.** Les conditions du test de la double décantation.
- Tableau 20.** Résultats de la turbidité de l'acide récupéré.
- Tableau 21.** Pourcentage de récupération de l'acide phosphorique 54%.
- Tableau 22.** Résultats de la séparation par réinjection des boues.
- Tableau 23.** Résultats de l'acide récupéré après séparation par réinjection.
- Tableau 24.** Conditions des essais de lixiviation.
- Tableau 25.** Masse des boues sèches initiale et finale.
- Tableau 26.** Récapitulatif des résultats de la gestion des boues.
- Tableau 27.** Grilles d'évaluation des techniques de gestion des boues de l'acide phosphorique.

Liste des figures

- Figure 1.** Formule développée de l'acide phosphorique.
- Figure 2.** Différents procédés de production et utilisations de l'acide phosphorique.
- Figure 3.** Station tête de traitement des phosphates de Khouribga.
- Figure 4.** Etapes de transport de la pulpe de phosphate.
- Figure 5.** Filtre rotatif de l'acide phosphorique.
- Figure 6.** Schéma de l'estimation par analyse des débits.
- Figure 7.** Technique de la double décantation.
- Figure 8.** Technique du nettoyage intermédiaire.
- Figure 9.** Granulomètre laser.
- Figure 10.** Principe de la granulométrie laser.
- Figure 11.** Schéma simplifié d'un granulomètre laser.
- Figure 12.** Spectromètre UV-Visible.
- Figure 13.** Composante de l'appareil.
- Figure 14.** Diffractomètre Rayons X.
- Figure 15.** Interférences des ondes diffractées – phénomène de diffraction.
- Figure 16.** Appareillage du DRX.
- Figure 17.** Microscope électrique à balayage.
- Figure 18.** Principe de la mesure Zêta.
- Figure 19.** Schéma du Zeta mètre.
- Figure 20.** Procédé de séparation général.
- Figure 21.** Classification des procédés de séparation solide-liquide.
- Figure 22.** Techniques de séparation utilisées dans chaque étape.
- Figure 23.** Guide de sélection de la technologie de séparation solide-liquide selon la taille des particules.
- Figure 24.** Analyse DRX des boues de l'acide phosphorique.
- Figure 25.** Analyse MEB-EDX des boues de l'acide phosphorique.
- Figure 26.** Granulométrie des boues de l'acide phosphorique.
- Figure 27.** Potentiel Zeta des boues.
- Figure 28.** Viscosité des boues 54% en fonction du taux de solide.
- Figure 29.** Viscosité des boues 54% en fonction de la température.
- Figure 30.** Taux de cisaillement des boues de l'acide phosphorique 29% en P_2O_5 et 54% en P_2O_5 .

- Figure 31.** Régression de la mesure rhéologique des boues au modèle de Bingham.
- Figure 32.** Les techniques de traitement des boues expérimentées.
- Figure 33.** Analyse MEB-EDX du solide récupéré (A : 54% solide après nettoyage intermédiaire. B : 54% solide sans nettoyage intermédiaire).
- Figure 34.** Turbidité de l'acide récupéré après floculation.
- Figure 35.** Taux de décantation des boues après floculation.
- Figure 36.** Image microscope des floccs formés.
- Figure 37.** Taux de récupération des boues.
- Figure 38.** Hauteur des boues déposées.
- Figure 39.** Résultats de la filtration sous vide.
- Figure 40.** Résultats de la centrifugation.
- Figure 41.** Résultats de la centrifugation (conditions optimales).
- Figure 42.** Résultats de la filtration presse.
- Figure 43.** Comparaison des taux de récupération et de séparation.
- Figure 44.** Schématisation de la filtration sous vide et sous pression.
- Figure 45.** Taux de décantation des mélanges de boues.
- Figure 46.** Viscosité des différentes concentrations du P_2O_5 dans différentes températures.
- Figure 47.** Image au microscope des cristaux de gypse.
- Figure 48.** Rendement de la dissolution et de lixiviation des boues de l'acide phosphorique.
- Figure 49.** Comparaison de la tendance des courbes de taux de solide, concentration et Rendement.
- Figure 50.** Ratio des différents éléments terres rares récupérées.

Liste des abréviations

ASP : ammonium- sulfo-phosphate

DAP : ammoniac-phosphate

DRX : diffraction des rayons X

ETR : élément terres rares

NPK : nitrogène, phosphore, potassium

MAP : mono-ammonium phosphate

MEB-EDX : microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X

Rs-L : rapport solide liquide

TS : taux de solide

TSP : triple super phosphate

UV Visible : ultraviolet visible.

Introduction

Annuellement plus de 80% du phosphate brut produit dans le monde est transformé en acide phosphorique. Ce dernier est utilisé dans différents domaines notamment l'agriculture et l'agroalimentaire. L'acide phosphorique est en fait le produit de la transformation de la roche phosphatée par voie thermique ou voie humide. Cette dernière est utilisée dans la majorité des unités de production industrielles.

Le Maroc est le premier exportateur mondial de phosphate et de l'acide phosphorique avec, respectivement, 36,7 % et 51% de parts de marché mondial. A travers le groupe OCP, le Maroc a produit 5.3 millions de tonnes de l'acide 29% en P_2O_5 et 4.5 millions de tonnes de l'acide 54% en P_2O_5 en 2019 avec une ambition d'augmenter la production de plus de 60% à l'horizon de fin 2020.

Dans l'ensemble des sites du groupe OCP, différentes boues sont générées au cours des phases de production de l'acide. « Les boues de l'acide phosphorique » est le nom générique d'un coproduit qui se forme tout au long de la chaîne de production dans un environnement thermodynamiquement complexe et se présente sous forme de dépôts au niveau du stockage de l'acide phosphorique. Ces rejets sont l'une des problématiques majeures des industries du phosphate qui s'accroît avec la demande évolutive de l'acide phosphorique. La formation de ces boues a, en effet, un impact direct sur la performance de production de l'acide phosphorique. Elles constituent un gisement d'éléments de valeurs comme le P_2O_5 , les métaux lourds et les éléments terres rares.

Les industries de phosphate sont conscientes de l'importance économique, environnementale et scientifique du traitement et de la valorisation des boues de l'acide phosphorique. Néanmoins, Jusqu'à présent, aucune pratique standardisée concernant le traitement des boues n'a été validée par les communautés scientifiques et industrielles. Toutefois, différentes techniques de gestion de ces boues ont été mises en place, telles que la décantation, la filtration et la réinjection de ces boues dans le processus de production. Pour l'ensemble des techniques de gestion, l'ultime but est la récupération du P_2O_5 imprégné.

La gestion des boues formées au cours du processus de fabrication de l'acide phosphorique a une incidence directe sur la performance de la production et l'impact sur l'environnement. En effet, les boues de l'acide phosphorique produites par des phosphates marocains s'avèrent complexes du fait de la nature de la roche phosphatée et sa richesse en éléments de valeurs et en impuretés. Cette richesse rend l'adaptation des techniques utilisées à l'échelle internationale compliquée. En outre, les boues d'acide phosphorique sont générées en

grande quantité, dépassant des centaines de m³ par jour, et contenant plus de 60% d'acide phosphorique à 54% en P₂O₅.

Dans un contexte industriel évolutif qui se traduit par des processus de changement consistant en la construction de nouveaux repères des entreprises et en s'articulant autour d'une stratégie ambitieuse, le Groupe OCP a mené une transformation profonde qui vise à garder sa place de leader à l'échelle nationale et internationale. Ce processus de changement, visant un progrès continu de toutes les activités du groupe, se pilonne autour de l'amélioration du rendement chimique, l'accroissement de la capacité de production, la réduction des coûts et des pertes, la flexibilité et l'économie circulaire.

Dans cette optique, cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un management industriel et innovant visant à résoudre la problématique des boues au niveau industriel en proposant d'une part un procédé complémentaire approprié pour la réduction de la quantité des boues produites et la récupération du P₂O₅ imprégné et d'une autre part une recherche innovante pour la récupération des éléments de valeur. Ce travail contribuera à l'amélioration des performances de la chaîne de production, et cela par la caractérisation des causes influençant les pertes en P₂O₅, la détermination de la récupération maximale que l'industrie peut atteindre ainsi que par l'étude de la possibilité de réduction et de valorisation de ces boues.

Le premier chapitre de ce manuscrit propose ainsi, une analyse bibliographique fournissant des informations générales sur le phosphate et l'acide phosphorique. Après les généralités sur l'acide phosphorique au niveau mondial, nous nous sommes penchés sur la production de l'acide phosphorique au Maroc, en introduisant le groupe OCP et les différents procédés de production qu'il utilise. Nous avons exposé en dernier, la problématique des boues de l'acide phosphorique et les différents paramètres et connaissances nécessaires à sa compréhension. Ce chapitre vise à déterminer le cadre de ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré en premier lieu à la méthodologie et les différentes techniques utilisées dans la caractérisation des boues de l'acide phosphorique, puis aux techniques de séparation et de valorisation mises en œuvre pour l'étude de la gestion des boues. Le troisième chapitre regroupe les résultats des essais de traitements des boues de l'acide phosphorique. Il comporte les différentes techniques élaborées à l'échelle laboratoire dont la réduction et la récupération. Ce chapitre expose aussi bien les protocoles que les résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre est consacré à la valorisation des boues. Il expose le protocole et les résultats de la lixiviation de la phase solide récupéré après traitement. Ce chapitre comporte

aussi une étude comparative technico-commerciale des différentes techniques de traitements évaluées.

La présentation des dispositifs, des protocoles expérimentaux et les conditions opératoires est détaillée en annexes.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique

L'étude de la problématique des boues de l'acide phosphorique ne peut se faire que par la maîtrise de la matrice génératrice de ces boues. Une connaissance des propriétés, des procédés de production et de la caractérisation de l'acide phosphorique permettra de concevoir les différents paramètres régissant cette problématique.

I Généralités sur l'acide phosphorique

1. Acide phosphorique

L'acide phosphorique pur ou l'acide ortho-phosphorique, ou phosphate d'hydrogène est un oxacide à base de phosphore de formule H_3PO_4 (figure 1) [1]. Il est usuellement, à température ambiante, sous forme de solide cristallin soluble dans l'eau, mais ordinairement stocké et commercialisé sous forme de solution [2, 3].

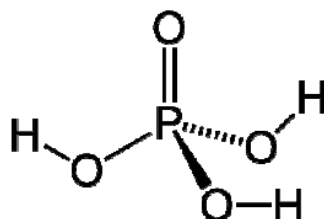


Figure 1. Formule développée de l'acide phosphorique [4]

L'acide phosphorique est fondamentalement obtenu à partir de la roche de phosphate par attaque de l'acide sulfurique. Il est l'acide le plus produit au monde après l'acide sulfurique [2]. L'acide phosphorique constitue un intermédiaire important dans la synthèse des engrais et l'élaboration de produits purs destinés à l'industrie alimentaire et au traitement de surface [5].

2. Propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique

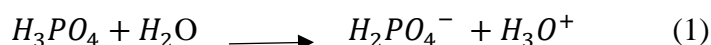
L'acide phosphorique est un liquide limpide, inodore, incolore, non volatil, plutôt visqueux et sirupeux [2, 4, 6]. A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore et hygroscopique [6]. Il n'est pas combustible à haute température, mais il peut se décomposer et former des oxydes de phosphore toxiques. Certaines de ces décompositions peuvent libérer des gaz dangereux. Cet acide est ininflammable et non explosif [7]. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène. Ce dernier est très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif [8]. L'acide phosphorique peut également donner des mélanges inflammables ou explosibles, avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium, et corrosifs vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc et de l'aluminium [7]. L'acide phosphorique pur n'attaque pas les aciers

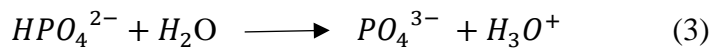
inoxydables, le cuivre, le bronze, le laiton. Néanmoins, ces derniers sont attaqués par l'acide phosphorique industriel. Ainsi, les industries de phosphates optent pour le graphite, le plomb, le carbone, l'ébonite et certains élastomères [9]. L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Il peut conduire à la cécité ou des cicatrices permanentes [3]. Les différentes propriétés de l'acide phosphorique (solution commerciale) sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. Propriétés de l'acide phosphorique [7,10]

Acide Phosphorique (Solide)	
Masse molaire	98 g/mol
Point d'ébullition	260°C
Point de fusion	42,35°C
Densité de vapeur	3,4
Densité	1,864 à 25°C
Pression/Tension de vapeur	4 Pa à 20 °C ; 19 Pa à 40°C 177 Pa à 80°C ; 487 Pa à 100°C
Acide phosphorique à 75 %	
Point d'ébullition	133 °C
Point de fusion	-17,5 °C
Densité relatif	1,57 à 25 °C
Densité de vapeur	3,4
Solubilité eau de mer	100%
pH	<1
pka	2,15 ; 7,19 ; 12,31
Pression/Tension de vapeur	267 Pa à 20 °C
Viscosité dynamique	24 cp à 20 °C

L'acide phosphorique est produit industriellement en solutions aqueuses de concentrations variantes entre 28% et 85% en masse de P₂O₅. Il est chargé en impuretés selon l'origine des matières premières (phosphate, acide sulfurique,..) et du procédé de fabrication utilisé [2]. C'est un triacide dont seule la première acidité est forte [7]. Il est capable de céder trois protons H⁺ pour former des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate selon les réactions de dissociation suivantes [5] :



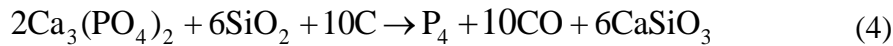


3. Procédés de fabrication industrielle de l'acide phosphorique

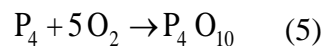
Principalement, la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate minéral se fait selon l'une des deux voies : voie thermique ou voie humide.

3.1 Production de l'acide phosphorique par voie thermique

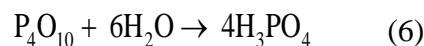
Le procédé thermique utilisé pour convertir la roche du phosphate en acide phosphorique est le procédé de transformation au four électrique. La thermo-réduction du phosphate naturel à haute température (2000°C) en présence de coke, permet d'obtenir le phosphore selon la réaction chimique [11] :



A cette température de réaction, les silicates de calcium, les sels et les oxydes du minerai fondent formant un laitier. Cependant, l'oxyde de carbone et le phosphore sont évaporés. Le phosphore gazeux est condensé puis le liquide obtenue est pompé vers un four de combustion où il s'oxyde, en présence de l'oxygène atmosphérique, en P₂O₅ volatil suivant la réaction (5) [11] :



Les gaz obtenus sont ensuite acheminés vers une colonne d'absorption à l'eau où l'acide phosphorique est récupéré en solution dans l'eau [11].



L'acide ainsi produit est de grande pureté. Cependant, l'énorme consommation d'énergie électrique rend ce procédé très coûteux et inaccessible à l'échelle industrielle.

3.2 Production de l'acide phosphorique par voie humide

Ce procédé implique l'attaque du phosphate par un acide minéral. Les trois grands acides utilisés sont : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. L'acide phosphorique produit par ce procédé est moins cher que celui fabriqué par voie thermique mais présente l'inconvénient de contenir une très grande variété d'impuretés, au point qu'il est impossible de dépasser une concentration de 54% en P₂O₅ sans épuration supplémentaire [11].

3.2.1 Attaque chlorhydrique du phosphate

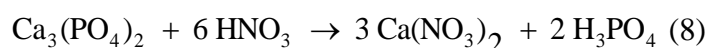
En attaquant le phosphate naturel par l'acide chlorhydrique, nous obtenons une liqueur de l'acide phosphorique et de chlorure de calcium contenant évidemment des insolubles (silices - argile - produits organiques) qu'on peut séparer par centrifugation, décantation ou filtration. L'attaque se fait selon la réaction (7) [11] :



Le chlorure de calcium, produit secondaire presque sans valeur soluble dans la liqueur, est difficile à extraire. En outre la quantité de l'acide chlorhydrique utilisée est relativement importante. Ainsi ce procédé n'est utilisé que pour la fabrication du phosphate bi-calcique et dans les pays où l'énergie et l'acide chlorhydrique sont disponibles à bas prix.

3.2.2 Attaque nitrique du phosphate

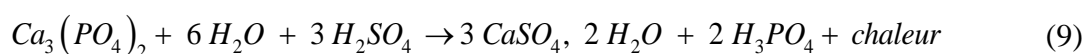
La réaction de l'attaque du nitrique HNO_3 du phosphate se fait selon la réaction (8).



Ce procédé est rarement utilisé du fait de ses inconvénients nombreux. En effet, le phosphate de départ doit être calciné ou utilisé des anti-mousses, car l'attaque nitrique est très moussante. En outre le nitrate de chaux se sépare difficilement de l'acide phosphorique (il faut refroidir vigoureusement la solution pour l'extraire sous forme de cristaux) [12].

3.2.3 Attaque sulfurique du phosphate

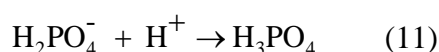
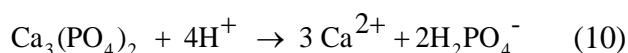
Le réactif essentiel de digestion du phosphate est l'acide sulfurique H_2SO_4 . La réaction principale de cet acide avec le phosphate, donnant le sulfate de calcium comme sous-produit, est représentée sous la forme suivante :



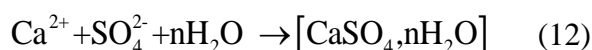
Suivant la concentration en P_2O_5 et les conditions de température, le sulfate de calcium se dépose sous forme de dihydrate, semi-hydrate ou anhydre.

La réaction 9 principale peut se décomposer en deux phases :

Phase de dissolution du phosphate :



Phase de cristallisation du sulfate de calcium :



La concentration de l'acide phosphorique est couramment exprimée autant que pourcentage de P_2O_5 plutôt qu'en pourcentage de H_3PO_4 .

La figure 2 représente les différents procédés et secteurs d'utilisation de l'acide phosphorique [1].

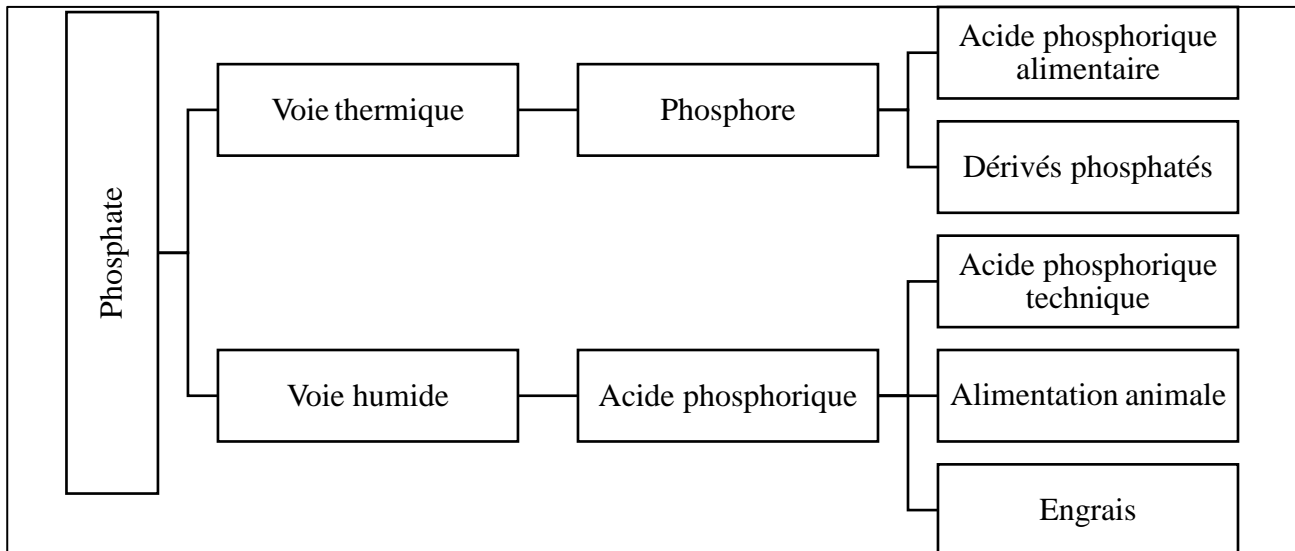


Figure 2. Différents procédés de production et secteurs d'utilisation de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est utilisé, selon le procédé de production, dans la production d'une large gamme de produits finis.

II Production de l'acide phosphorique au Maroc

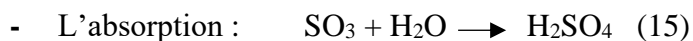
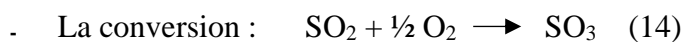
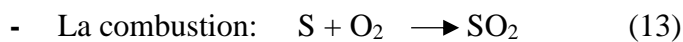
1. Industrie des phosphates au Maroc : Groupe OCP

Le Groupe OCP est un groupe semi publique, à caractère industriel et commercial, qui se charge des procédés industriels de traitement et de valorisation des phosphates sédimentaires marocains [13]. Il détient le monopole de l'exploitation, de la production, de la transformation et de la commercialisation des phosphates, de l'acide phosphorique ainsi que des engrais. Il est aussi connu pour l'intérêt qu'il a toujours porté à la recherche scientifique et l'innovation [13,14]. L'OCP extrait les phosphates, les enrichis puis les transformes en acide phosphorique selon le procédé humide. L'acide phosphorique produit est soit commercialisé ou transformé en engrais phosphatés, ou plusieurs autres formes développées selon la demande des clients [13]. Le groupe compte près de 20.000 collaborateurs qui sont implantés principalement au Maroc sur cinq zones géographiques du pays dont trois sites d'exploitation minière : Khouribga, Gantour (Ben guérir et Youssoufia), Boucraa (Laayoune) ; et deux sites de valorisation et de transformation chimiques des phosphates : Safi et Jorf Lasfar. Ces deux derniers complexes visent la production des engrais et de l'acide phosphoriques. En outre, le groupe dispose de

quatre ports d'embarquement : Casablanca, Jorf Lasfar, Safi et Laayoune. La valorisation chimique des phosphates au niveau de l'OCP Jorf Lasfar passe par la synthèse de différents produits.

1.1 Production de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est utilisé comme agent d'attaque des phosphates minéraux au cours de la fabrication de l'acide phosphorique. Le reste, en moindre quantité, sert à la fabrication des engrais azotés. Il est obtenu par mise en présence de trioxyde de soufre et de l'eau. C'est un liquide lourd, huileux, corrosif et soluble dans l'eau. Sa production au niveau du complexe industriel OCP Jorf Lasfar se fait selon le mécanisme réactionnel suivant [15] :



Ces différentes réactions sont de type exothermique. Une grande partie de cette énergie est récupérée sous forme de vapeur à haute pression et utilisée pour la production d'électricité [14].

1.2 Production de l'acide phosphorique

La production de l'acide phosphorique est le cœur de l'activité chimique au niveau du site Jorf Lasfar. Ce produit est fabriqué en attaquant le minerai de phosphate par l'acide sulfurique. Les procédés de production de l'acide phosphorique seront détaillés dans les paragraphes suivants.

1.3 Production des engrais

Les engrais sont des produits utilisés dans le domaine agricole comme produit de base pour enrichir le sol et donner aux plantes leurs besoins en azote, potassium, phosphate et autres éléments nécessaires pour leur croissance [16]. Ils occupent une très grande partie dans l'industrie mondiale et une valeur importante dans le développement agricole. Le pôle chimique du groupe OCP produit les types d'engrais suivants :

- *Triple super phosphate (TSP)* : Engrais simple à un seul élément fertilisant (phosphate) ;
- *Ammonium-sulfo-phosphate (ASP)*, *mono-ammonium phosphate (MAP)* et *di-ammoniac-phosphate (DAP)* : Engrais binaires à deux éléments fertilisants (phosphore et azote) ;
- *NPK* : Engrais complexe qui renferme les trois éléments fertilisants nutritifs primaires. Il est directement désigné par son pourcentage en azote, en phosphate sous forme de P_2O_5 et potassium sous forme de K_2O .

Le site Jorf Lasfar, où se déroule cette étude, transforme annuellement 7,7 millions de tonnes de phosphates en 2 millions de tonnes de P_2O_5 sous forme de l'acide phosphorique [14]. Une

partie de la production est transformée localement en engrais, ainsi qu'en acide phosphorique purifié. L'autre partie est exportée sous forme de l'acide phosphorique marchand via les installations portuaires locales [14].

2. Minerai phosphaté au Maroc

2.1 Généralités sur le phosphate

Les phosphates des gisements marocains sont sous forme calcique avec des qualités qui diffèrent selon la composition en éléments chimiques majoritaires tels que le phosphore, le calcium et le carbone. Ces gisements sont sous forme sédimentaire d'origines marines constitués de couches généralement peu inclinées sur l'horizontales et dont l'épaisseur est de quelques mètres [17]. Au Maroc, la production des phosphates au cours de l'année 2019 s'est élevée à peu près à 28 millions de tonnes (Mt) de phosphate marchand dont près de la moitié de la production est destinée à la transformation chimique locale pour la fabrication de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés [14].

L'élément phosphore, originaire des phosphates, contribue à la formation des substances les plus indispensables des organismes vivants [18]. Il se trouve en particulier dans les acides désoxyribonucléiques (ADN) constituants des noyaux cellulaires et dans la plupart des parties constituantes du règne animal et végétal [19, 20]. Le phosphore est aussi abondant sous différentes formes dans la croûte terrestre [11]. Il est classé en 11^{ème} place dans la liste des éléments classés par abondance décroissante, précédant ainsi des éléments tels que le carbone (13^{ème}), le soufre (16^{ème}) ou l'azote (32^{ème}) [21].

2.2 Nature du minerai phosphaté

Le phosphate est une roche sédimentaire marine de la famille des apatites. Ces dernières constituent une famille de composées désignant, entre autres, des phosphates de composition variable $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ notamment la fluorapatite-hydroxylée $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ et/ou la fluorapatite carbonatée $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3(\text{OH}, \text{F})$ [22]. Le minerai de phosphate est composé de deux principaux types d'éléments :

- Les éléments majeurs : P_2O_5 , CaO , CO_2 , F et SiO_2 .
- Les éléments de traces : Na_2O , K_2O , Cd , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 et SO_4 .

La qualité du minerai de phosphate se mesure en teneur de P_2O_5 . Après extraction, la roche est traitée pour accroître la teneur en phosphore avant d'être convertie en acide phosphorique. Une tonne de phosphate contient, en moyenne 0,32 tonne de P_2O_5 [23, 24]. La concentration de l'acide phosphorique [H_3PO_4] est mesurée en multipliant le pourcentage en P_2O_5 par 1,38.

2.3 Caractérisation chimique du minerai phosphaté

Selon le gisement, les phosphates marocains englobent différentes qualités qui varient selon leurs compositions chimiques. Cette différence est principalement basée sur la teneur en P_2O_5 . Le tableau 2 représente les différentes qualités des phosphates marocains en fonction de la teneur en P_2O_5 .

Tableau 2. Différentes qualités du phosphate marocain [14]

Qualité	K 01	K 02	K 09	K 10	K 12	K 20	K 40	K 41
% en P_2O_5	28	30,2	31,1	32,3	32,5	32,9	33,4	33,8

La qualité des phosphates peut aussi différer selon les différentes propriétés physiques et caractéristiques chimiques et cristallographiques [25]. Les différentes qualités présentent de différentes compositions dépendant du pourcentage des différents éléments majeurs et les éléments de traces. Le tableau 3 représente la composition de la qualité K09.

Tableau 3. Composition minéralogique du phosphate de la région de Khouribga [14]

Élément	CaO	P_2O_5	F	CO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
% masse	51,07	31,16	3,53	6,92	0,63	0,42	0,064	0,41	0,27	3,035

3. Acide phosphorique au Maroc

3.1 Procédé de production de l'acide phosphorique

La production de l'acide phosphorique au Maroc se fait, au sein de l'OCP, par voie humide dihydrate. L'acide est obtenu par attaque directe du phosphate minéral par l'acide sulfurique. Ce procédé est largement utilisé dans le monde car il présente l'avantage de produire un acide ayant un faible prix de revient. Les principaux procédés par voie humide ont pour nom : Rhône-Poulenc, Prayon, Nissan, Mitsubishi [26].

La production de l'acide phosphorique, au sein de l'OCP Jorf Lasfar, utilise comme procédé de base le procédé Prayon comme outil de production. Ce procédé est composé principalement des sections suivantes :

3.1.1 Epaissement

Dès 2006, l'épaissement a remplacé le broyage. Cette nouvelle technique consiste en la mise en solution des phosphates afin de faciliter leur transport. La pulpe de phosphate est transportée, à l'aide d'une conduite, du site minier « la station tête » située à Khouribga (figure 3) vers « la station terminale » de Jorf Lasfar via une conduite nommée « *slurry pipeline* ».



Figure 3. Station tête de traitement du phosphate à Khouribga

La pulpe est distribuée vers les différentes lignes au niveau de toute la plateforme de Jorf Lasfar (Figure 4).



Figure 4. Etapes de transport de la pulpe de phosphate par pipeline

Le phosphate, au niveau du site minier, subit une série de traitement visant son enrichissement. Une fois le phosphate est transporté par le Pipeline vers le site de production chimique, il subit l'étape épaissement. Cette dernière a pour rôle d'augmenter le taux de solide de la pulpe de phosphate de 20 à 65% par gravitation avec un appoint de flocculant. Il s'effectue dans un bac contenant trois zones avec des solutions de différente densité. La première zone contient la solution clarifiée à la surface, la deuxième à mi-hauteur contient une solution de la concentration intermédiaire et la troisième est la pulpe épaissie extraite vers l'étape de l'attaque par un racleur au fond de l'épaississeur.

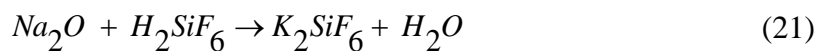
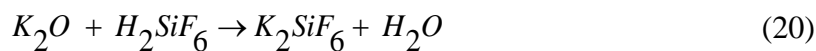
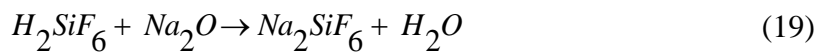
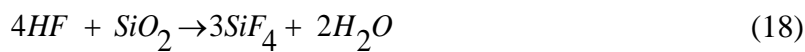
3.1.2 Attaque chimique

L'installation de l'attaque chimique est constituée d'une cuve agitée dans laquelle s'effectue l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique en présence de l'acide de retour (acide

phosphorique dilué). L'homogénéisation de la cuve est assurée par un agitateur central, des dispersers de l'acide sulfurique et des refroidisseurs. Ces derniers circulent l'air afin d'évacuer les gaz produits lors de la réaction vers le circuit d'assainissement des effluents gazeux. La cuve déborde dans une cuve de passage, assurant la maintenance du niveau de la cuve de l'attaque constant, avant que le mélange, dit bouillie, soit acheminée vers le filtre. L'attaque du phosphate se fait selon la réaction (16) :



Des réactions secondaires ont lieu, parallèlement à la réaction principale. Ces réactions sont dues à la présence des impuretés dans le phosphate.



3.1.3 Filtration

La bouillie formée lors de la réaction de l'attaque est séparée pour récupérer l'acide phosphorique. La filtration se fait sur une toile filtrante au niveau d'un filtre rotatif horizontal à cellules basculantes et sous vide (figure 5). Le filtre est divisé en cinq secteurs à différentes fonctions :



Figure 5. Filtre rotatif de l'acide phosphorique au site Jorf Lasfar

✓ Pré-secteur :

La bouillie de l'attaque est acheminée vers l'auge de distribution du filtre. Cette zone a pour but la formation d'une pré-couche de filtration par le billet du vide. Ainsi, le filtrat du pré-secteur est envoyé vers la cuve de l'attaque comme étant un acide recyclé.

✓ Secteur fort :

La récupération de l'acide phosphorique se fait sur la pré-couche formé au niveau du pré-secteur. L'acide récupéré, nommé acide fort, a une teneur de 29 % en P_2O_5 . Il est acheminé directement vers les bacs de stockage.

✓ Secteur moyen :

A ce stade, le gâteau formé après la filtration subit un lavage pour récupérer l'acide qui y est imprégné. Le lavage se fait, sous vide, moyennant un acide faible d'une concentration de 6 à 8 % en P_2O_5 récupéré dans le secteur faible. Le filtrat récupéré, nommé acide moyen, contient une teneur de 18 à 20% en P_2O_5 . Il est envoyé vers la cuve de l'attaque autant qu'acide recyclé.

✓ Secteur faible

Le gâteau subit un deuxième lavage par l'eau gypseuse. Le filtrat récupéré, dit acide faible, est utilisé dans le premier lavage.

✓ Extraction du gypse :

Le gâteau nommé phosphogypse est évacué en continu par une vis sans fin vers un entonnoir où il est entraîné vers la zone de stockage.

✓ Lavage des toiles :

La toile filtrante est nettoyée des particules et de la partie non évacuée du phosphogypse. Le filtrat récupéré, dit eau gypseuse, est utilisé dans le deuxième lavage.

✓ Séchage des toiles filtrantes :

Après lavage la toile subit un séchage à l'aide des ventilateurs.

3.1.4 Stockage de l'acide 29% en P_2O_5

L'acide récupéré après filtration passe par deux étapes primordiales : dé-sursaturation et décantation avant d'être stocké. En effet la dé-sursaturation permet de refroidir l'acide pour cristalliser les impuretés dissoutes et la décantation permet de récupérer ces cristaux formés ainsi que les particules solides qui ont pu échapper à travers les mailles du filtre. Ces solides sont récupérés avant la concentration à cause de leur aspect abrasif sur les installations de l'unité

de concentration. Ils sont soutirés du décanteur sous forme de boues dites boues de l'acide phosphorique 29%. En revanche, l'acide débordant du décanteur est acheminé vers les bacs de stockage de l'acide phosphorique 29 % en P₂O₅ puis vers la concentration.

3.1.5 Concentration de l'acide phosphorique

L'unité de concentration est destinée à la production de l'acide phosphorique à 54% en P₂O₅ à partir de l'acide à 29% en P₂O₅. Le principe de la concentration se base sur l'évaporation sous vide de l'eau contenue dans l'acide. La concentration se fait au niveau d'un échelon de concentration par un échangeur à blocs de graphite qui réchauffe l'acide jusqu'à 80°C sous une pression de 60 mm Hg (assurée par une pompe). Le condensat produit lors de la concentration subit un lavage à l'eau de mer avant d'être évacués vers l'atmosphère (annexe 1).

3.1.6 Stockage de l'acide phosphorique 54% en P₂O₅

Tout comme l'acide phosphorique 29% en P₂O₅, l'acide phosphorique 54% en P₂O₅ subit une dé-sursaturation et une décantation avant son stockage. Les boues récupérées sont les boues de l'acide phosphorique 54% en P₂O₅. Elles subissent différents modes de traitement selon l'unité. Ces modes de traitement seront détaillés dans les paragraphes suivants. L'acide concentré est acheminé vers les bacs de stockage ou vers les unités de production des engrais.

3.2 Caractérisation chimique de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique présente, selon la nature des phosphates et leur qualité, des caractéristiques et des compositions très variables. Le tableau 4 présente un exemple de composition chimique.

Tableau 4. Caractérisation chimique de l'acide phosphorique [14]

Elément	TS (%)	SO ₄ ²⁻ (g/l)	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	F (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Valeur	0,23	30,87	25,39	0,17	0,99	0,11

III Production des boues de l'acide phosphorique

1. Problématique des boues de l'acide phosphorique

Dans l'industrie de phosphate, les différentes étapes de production de l'acide génèrent des boues suivant le processus mis en place. « Les boues de l'acide phosphorique » est le nom générique d'un nombre de composés qui se présentent sous forme de dépôts lorsque l'acide phosphorique obtenu par voie humide est stocké [27]. La demande progressive en acide a engendré une augmentation de la production des boues de l'acide phosphorique. Ces précipités sont en

évolution tout au long de la chaîne de production, suite à leur formation dans un environnement thermodynamiquement complexe. Ces rejets solides générés sont l'une des problématiques majeures de l'industrie du phosphate. Ces boues constituent une nuisance pour l'industrie. Elles sont générées en grandes quantités, dépassant des centaines de m³ par jour, contenant plus de 60% de l'acide phosphorique à 54% en P₂O₅. D'une part, du fait de leur quantité importante, le stockage n'est pas la solution appropriée. D'une autre part, ces boues renferment une grande quantité de P₂O₅ qui constitue une perte pour l'industrie. En outre, elles ont une influence défavorable sur la qualité de l'acide puisqu'elles perturbent son passage à travers les conduites par leur encombrement. De plus, leur stockage fait que le volume utile du bac de stockage diminue et ces bacs nécessitent des nettoyages périodiques pour évacuer ces dépôts. Ces boues ont donc une influence aussi bien sur la performance de la production que sur l'environnement.

2. Origine des boues de l'acide phosphorique

Les boues d'acide phosphorique prennent origine à différentes étapes du processus. En effet, l'acide phosphorique récupéré après l'étape de la filtration de la bouillie en tant qu'acide faible (29% en P₂O₅) contient des solides en suspension. L'origine de ces solides est le passage inévitable des particules à travers les mailles des toiles du filtre rotatif. Ce dernier laisse passer des particules fines de diamètre inférieur à ses mailles [28]. Ces matières en suspension, généralement de l'ordre de quelques micromètres, représentent jusqu'à 1% en poids de l'acide. En plus de cette quantité de solides, et avec le système dihydraté, l'acide se situe à sa concentration de saturation principalement en sulfate de calcium et en silicofluorures. En effet, après la filtration, le refroidissement se produit dans le réservoir de dé-sursaturation par agitation et donne lieu à la précipitation des impuretés dissoutes dans l'acide. La quantité de précipitation supplémentaire est donc liée à la vitesse de refroidissement du réservoir et au temps passé dans le réservoir. En outre, lors de concentration, les solides en suspension dans l'acide faible font l'origine d'une nouvelle forme de boues. L'évaporation de l'eau, dans l'acide phosphorique dilué, à une température de l'ordre 80°C et une pression de 60 mm Hg conduit à la sursaturation et à la formation de solides qui cristallisent sous de nouvelles formes, après refroidissement. En plus, lors de la concentration, la teneur en P₂O₅ de l'acide augmente, cela a pour conséquence la diminution des constantes de solubilité d'une série de composés. Ainsi, ces composés recristallisent généralement sous des formes non désirées. Ainsi, l'acide concentré (54% en P₂O₅), comme à l'instar de l'acide faible, génère après dé-sursaturation et précipitation des boues dites boues de l'acide phosphorique 54%.

Pour cerner la problématique des boues de l'acide phosphorique, une compréhension de leur

origine s'avère obligatoire. Pour ce faire, plusieurs travaux de caractérisation minéralurgique et chimique ont été réalisés sur la roche phosphatée pour comprendre l'effet de sa composition sur la production de l'acide phosphorique et la formation des différents sous-produits et rejets. En effet, en plus des éléments de base rencontrés dans les différentes formes minéralogiques, la roche phosphatée contient des impuretés qu'on retrouve dans l'acide phosphorique et les différents rejets. D'où l'intérêt de faire le suivi et la répartition de ces impuretés dans les différents produits pour comprendre l'origine et la nature des boues de l'acide phosphorique.

2.1 Suivi et effet des impuretés dans l'acide phosphorique

Le minerai de phosphate constitue la principale source d'impuretés dans l'acide phosphorique. Elles peuvent également provenir de l'acide sulfurique et des matériaux constituant les équipements de l'atelier de production de l'acide phosphorique sous effet d'abrasion et corrosion. Le tableau 5 résume les effets des impuretés majeures et donne la fourchette de pourcentage de ces impuretés dans le phosphate et dans l'acide phosphorique.

Tableau 5. Pourcentages et effets des impuretés majeures dans l'acide phosphorique [29]

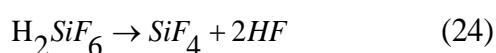
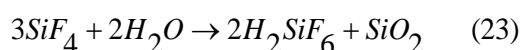
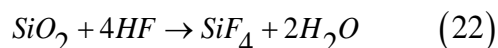
Impureté	Dans le phosphate (%)	Propriétés indésirables	Passage dans l'acide (%)
Fluor	2-4	-Forme HF, SiF ₄ , H ₂ SiF ₆ -Modifie la structure des cristaux du gypse.	25-75
Chlore	0-0,05	-Très corrosif.	100
Aluminium (Al₂O₃)	0,2-0,3	-Forme des complexes avec les ions phosphate. -Augmente la viscosité de l'acide. -Compromet la filtration.	70-90
Fer (Fe₂O₃)	0,1-2	-Forme des complexes insolubles contenant du K, PO ₄ . - Augmente la viscosité de l'acide.	60-90
Magnésium (MgO)	0,2-0,6	-Forme des complexes phosphate et fluosilicate. -Agit sur la filtration en augmentant la viscosité.	90-100
Cadmium	0,8-255 ppm	-Toxique.	70
Silice (SiO₂)	1-10	- Cause la corrosion.	5-40

2.2 Répartition des impuretés au cours de la fabrication de l'acide phosphorique

La répartition des impuretés, dans les différents produits de la réaction, est régie par plusieurs paramètres à savoir l'origine de la roche, le procédé de fabrication et les paramètres de marche. Plusieurs travaux ont tenté de mettre en évidence l'effet de ces paramètres sur la répartition des impuretés [27]. Les travaux de Frazier traitent en détail la redistribution des impuretés entre la phase solide (phosphogypse) et la phase liquide (acide) pour l'ensemble des étapes du processus de fabrication. Frazier rapporte que la redistribution des impuretés entre le solide et l'acide est affectée surtout par la concentration en P_2O_5 [30, 31,32]. Nous détaillons dans ce qui suit la répartition des éléments majeurs.

2.1.1 Silice et fluor

Les phosphates naturels contiennent généralement du silicium sous forme de silicates ou de quartz. L'acide fluorhydrique produit par la décomposition de la fluoapatite, réagit avec la silice réactive à une cinétique dépendante du type de silice présente. Les silicates, par exemple réagissent rapidement contrairement au quartz [33]. Dans les conditions de production de l'acide phosphorique, les réactions habituelles qui se présentent à la suite de la réaction entre la silice et l'acide fluorhydrique sont :



Lors de la production de l'acide phosphorique, la principale réaction du fluor qui se développe dans le système réactionnel est la formation de l'acide fluosilicique H_2SiF_6 et très peu de SiF_4 [33]. La silice réagit avec des ions fluorure, ou bien est éliminée avec le phosphogypse précipité lors de la fabrication de l'acide phosphorique. En Outre, l'aluminium et le silicium réagissent avec les fluorures pour former les complexes $(AlF_6)^{3-}$ et $(SiF_6)^{2-}$. En présence du sodium ou du potassium $(AlF_6)^{3-}$ précipite sous forme $(Na, K)AlF_6$. L'existence du magnésium à une concentration plus importante que celle des métaux alcalins et de l'aluminium conduit à la précipitation des fluorures sous forme $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [34]. Ainsi, la silice passe en majorité dans le phosphogypse et le fluor se trouve en abondance dans l'acide.

2.1.2 Chlore

Certains auteurs indiquent que les ions chlorure passent à 100 % dans l'acide phosphorique sous forme de chlorure de calcium [35].

2.1.3 Sodium et Potassium

La majorité des ions sodium passe dans le phosphogypse. En effet, les ions sodium participent en présence d'autres éléments métalliques à la formation de précipités mixtes qui s'éliminent avec le phosphogypse. En revanche, les ions potassium affichent une nette préférence pour l'acide phosphorique. Ces ions passent à plus de 65% en moyenne dans l'acide [36].

2.1.4 Aluminium

L'aluminium passe préférentiellement dans l'acide (à plus de 70 %). Ce pourcentage est plus important quand la teneur d'Al dans le phosphate est grande. L'aluminium forme des complexes $(AlF_6)^{3-}$ ce qui diminue la corrosion par les fluorures. L'aluminium précipite également sous forme $AlMgNaF_6 \cdot 6H_2O$, en présence de l'acide 30-40 % en P_2O_5 et sous forme $Al_3 KH_{14} (PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ en présence de l'acide 54 en % P_2O_5 [27].

2.1.5 Fer et Magnésium

Le fer passe dans sa quasi-totalité dans l'acide phosphorique, où il est essentiellement trivalent [37]. Le magnésium a un comportement similaire à celui du fer. Il forme des complexes phosphate et fluosilicate stables, et suit par conséquent le P_2O_5 . Et donc peu de magnésium passe dans le phosphogypse. Le pourcentage du magnésium passant dans l'acide phosphorique s'approche des 100 %, et le peu de magnésium qui peut se retrouver dans le phosphogypse est sous forme $MgAlF_6Na_6 \cdot 6H_2O$.

2.1.6 Cadmium, mercure et arsenic

Le cadmium est un élément toxique qui se répartit entre l'acide et le phosphogypse. L'étude électrochimique de la solvatisation dans les milieux acides phosphorique concentrés montre que la dé-solvatation des cations est d'autant plus importante que ceux-ci ne donnent pas de complexes phosphatés en solution acide diluée, c'est le cas du cadmium, et il semble alors qu'il soit sous forme de Cd^{2+} dans l'acide à 29 % en P_2O_5 [38]. Plus de 65% du cadmium part dans l'acide phosphorique. Deux autres impuretés toxiques peuvent également se trouver dans le minerai du phosphate, il s'agit du mercure et l'arsenic. Becker rapporte que le mercure passe dans le phosphogypse sous forme de HgS_2 [27]. Par contre l'arsenic passe dans l'acide sous forme d'ion As^{3+} et As^{5+} .

2.1.7 Vanadium, zinc, cuivre et plomb

Le vanadium, le zinc et le cuivre se répartissent entre l'acide et le phosphogypse, alors que la quasi-totalité du plomb passe dans le phosphogypse car en présence de l'acide sulfurique

cet élément métallique forme un précipité de sulfate de plomb $PbSO_4$ très stable. Les comportements du zinc et du vanadium sont similaires : plus des 2/3 de ces métaux passent dans l'acide, alors que le phosphogypse en recueille moins de 1/3. Le cuivre n'a pas un comportement régulier et aucune conclusion définitive ne peut être tirée sur sa répartition entre l'acide et le phosphogypse. Dans le cas des phosphates marocains c'est l'acide qui en contient la majorité (plus de 84%) [27].

2.3 Effet des impuretés sur la production des boues de l'acide phosphorique

Les impuretés présentes dans l'acide phosphorique, après sa production, sont sous deux formes : impuretés solubles et impuretés en suspension. En effet, les impuretés solubles, dissoutes dans l'acide, cristallisent lors de la dé-sursaturation formant une partie des boues de l'acide phosphorique. En revanche, l'autre partie est formée par les impuretés en suspension, originaires des particules du phosphogypse qui n'ont pas été retenues par le filtre. Ainsi, la formation des boues de l'acide phosphorique est directement liée aux impuretés provenant aussi bien de l'acide que du phosphogypse. Ces impuretés forment des complexes variés selon la concentration d'acide et les paramètres de marche. Lehr et Frazier ont pu identifier les complexes formés à chaque étape du procédé de fabrication de l'acide phosphorique. Ils rapportent que : les précipités formés dans l'acide sortie filtration (29% en P_2O_5) sont généralement constitués de sulfates de calcium et de fluosilicate de sodium. Dans la qualité marchande (54% en P_2O_5), il se forme un solide composé de $(Fe, Al)_3 KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ avec une faible quantité de phosphate d'aluminium et de fer. [39, 40]. De ce fait, nous pouvons prédire l'effet des impuretés sur la formation de l'acide phosphorique. Les sulfates, le calcium, le sodium et le magnésium sont originaire des particules qui traverse le filtre tandis que le potassium, l'aluminium et le fer sont originaire de la dé-sursaturation de l'acide.

En outre, les impuretés comme le MgO , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , K_2O , Fe_2O_3 , SO_4^{2-} et SiF_6^{2-} ont une influence directe sur la gestion des boues de l'acide phosphorique. En effet, tant que ces impuretés affectent la densité et la viscosité de l'acide produit. En effet, leur présence dans les boues les rend denses et visqueuses. Ainsi, leur transfert et leur pompage devient plus difficile, limitant la récupération d'un titre élevé en P_2O_5 . Par ailleurs, les éléments tels que : $CaSO_4$, Na_2SiF_6 , et $Ca_3Al_3 (ETR) SO_4F_{13}$ conduit à l'apparition de phénomènes d'encrassement d'équipement suite à la formation des dépôts [27].

3. Localisation des boues

Dans une industrie de production de l'acide phosphorique, les boues peuvent avoir différentes compositions selon l'étape du procédé. Ces dernières sont principalement l'unité de stockage

de l'acide 29% en P_2O_5 et l'unité de stockage de l'acide 54% en P_2O_5 .

3.1 Unité de stockage de l'acide phosphorique 29 %

L'unité de stockage de l'acide phosphorique 29% en P_2O_5 comporte un dé-sursaturateur, un décanteur et un bac intermédiaire. Le principe de cette unité, en plus du stockage intermédiaire, est le refroidissement de l'acide afin de favoriser la cristallisation des éléments solubles en éléments solides et de les décanter (annexe 1).

3.2 Unité de stockage de l'acide phosphorique 54 %

Comme pour l'acide 29% en P_2O_5 , l'unité de stockage de l'acide phosphorique 54 % est composée un dé-sursaturateur, un décanteur et un bac intermédiaire.

4. Nature des boues de l'acide phosphorique

La nature des boues de l'acide phosphorique dépend de la distribution des impuretés et de leur transfert entre l'acide et le phosphogypse. En outre les boues produites après concentration s'avèrent de nature complexe.

4.1 Nature des boues 29% en P_2O_5

Les boues de l'acide phosphorique contiennent les éléments divers. Les impuretés principalement rencontrés dans l'acide sont :

- Le gypse ($CaSO_4, 2H_2O$) : cet élément est présent dans l'acide 29% sous formes solide ou dissoute.
- Les sulfates d'aluminium et de fer ($Al_2(SO_4)_3$) ; ($FeSO_4$) : la formation de ces éléments dépend des concentrations initiales de l'acide sulfurique, l'aluminium et le fer.
- Le fluor (F) : le fluor peut être présent dans l'acide selon différentes forme notamment HF, SiF_6 .
- L'acide sulfurique (H_2SO_4) : la présence de cet élément dans l'acide dépend du titre en SO_4^{2-} maintenu dans la cuve pour la réaction).

4.2 Nature des boues 54% en P_2O_5

Les matières solides, constituants les boues 54% en P_2O_5 , sont plus complexes comparant à celles du 29% en P_2O_5 [41]. Elles sont considérées en partie, apportées par l'acide 29% en P_2O_5 concentré et en partie produites lors de la concentration. En effet, lors de la concentration de l'acide, une partie de l'eau contenue dans l'acide est éliminée, concentrant par la même occasion les impuretés. La liste suivante énumère les composés les plus courants présents dans les boues phosphoriques 54% en P_2O_5 [27] :

- Le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) : cet élément, généralement dissout dans l'acide 29%, précipite pendant et après refroidissement lors du stockage.
- Le fluorosilicate de sodium et de potassium (Na_2SiF_6) ; (K_2SiF_6) : la précipitation de ces deux éléments démarre dans le réacteur, en fonction de la concentration du potassium et calcium dans la roche phosphatée, et s'accroît lors de la concentration. Ils peuvent précipiter au cours de la dé-sursaturation après la concentration.
- (NaKSiF_6) : ce composé est peu abondant et dépend de la concentration en sodium et potassium. Il prend origine lors de la concentration de l'acide.
- La chukrovite $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})_{12}$: elle précipite lors de la concentration de l'acide.
- La ralstonite ($\text{MgAlF}_6\text{Na}_6\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8,4\text{H}_2\text{O}$) : elle précipite au cours de la concentration de l'acide.
- Le Composé X ($\text{Al}_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8,4\text{H}_2\text{O}$) : ce composé précipite lorsque des phosphates riches en Fe et en Al sont utilisés. Les précipitations ne sont pas immédiates et peuvent être retardées et se produire uniquement pendant la décantation
- Le phosphate de fer ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2,2\text{H}_2\text{O}$) : Ce composé précipite lorsque des phosphates riches en fer sont utilisés.

Les composés inventoriés ci-dessus ne représentent que les constituants les plus courants. De nombreux autres composés peuvent être rencontrés en plus petites quantités.

5. Extraction des boues de l'acide phosphorique

Les boues de l'acide phosphorique présentent plusieurs difficultés d'extraction à cause de leurs viscosités et densités élevées ainsi que leur solidification rapide pendant le refroidissement. Leur extraction du décanteur est assurée par une pompe centrifuge à vitesse variable. Cette dernière pompe les fluides en les forçant au travers un impulseur. Par l'effet de la rotation de ce dernier, les boues pompées sont aspirées axialement dans la pompe, puis accélérées radialement, et enfin refoulées tangentiuellement. Une pompe centrifuge est efficace dans le cas des boues car elle accélère le fluide qui la traverse en lui communiquant un mouvement de rotation, donc une certaine puissance hydraulique [42]. Le débit journalier des boues de l'acide phosphorique varie selon les matières premières utilisées et de leurs qualités, mais aussi d'autres facteurs indirectes liés aux paramètres de marche de l'atelier. Les boues extraites sont généralement expédiées vers le bac de stockage des boues.

6. Bilan de la quantité des boues produites

L'une des problématiques que posent les boues de l'acide phosphorique au sein des industries est la quantité générée. Cette dernière dépend de la composition de la roche en termes

d'impuretés et de la qualité du produit fini à produire (acide, engrais...). En effet, le sodium, le fluor et la silice sont présents dans toutes les roches phosphatées. En revanche, certains constituants, tels que le sulfate de calcium, prennent naissance au cours de la réaction, et dépendent de la concentration en P_2O_5 , de l'excès de l'acide sulfurique et de la température de la bouillie au cours de la filtration [28]. La quantité des boues de l'acide phosphorique dépend du passage de particules à travers le filtre de l'acide 29% en P_2O_5 . Cette quantité s'ajoute à la quantité d'impuretés solubilisée dans l'acide. Le bilan de la quantité des boues produites, au niveau du site de production, peut être mesuré par les débits des pompes alimentant le bac à boues, et ceci au début et à la fin de l'extraction. La quantité de boues extraites par jour est donnée par :

$$Q_{boues} = P * D_m * T_m * N_b$$

Où P étant le nombre de mesures par jours, D_m étant le débit moyen de la pompe, T_m étant la durée moyenne de marche de la pompe par poste et N_b étant la nombre de ligne en service.

Le tableau 6 donne un exemple de mesure de la quantité de boues 29 % et 54%.

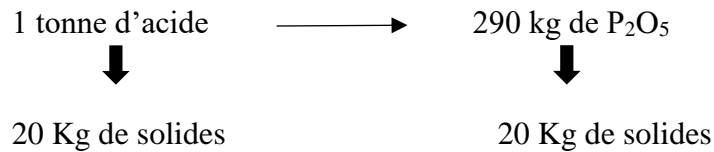
Tableau 6. Mesure de la quantité des boues de l'acide phosphorique

Section	D_m (m ³ /h)	T_m (h)	Nb	Q_{boues} (m ³ /jour)
Stockage 29%	7,5	1,5	3	101
Stockage 54%	6,5	3,5	3	204

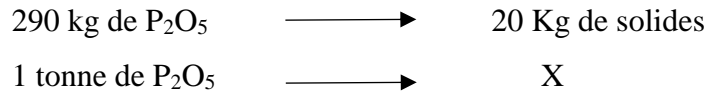
Cette technique permet d'avoir la quantité journalière et ne nécessite pas d'analyse périodique. La quantité des boues générées peut aussi être estimée à partir de la composition chimique de l'acide ou la composition chimique des boues. L'estimation du bilan des boues peut se faire selon différentes façons dont l'estimation par quantité de solide, l'estimation par composition chimique et l'estimation par analyse des débits.

6.1 Estimation par quantité de solide

Becker a proposé une façon d'estimer la quantité de boues à travers la quantité de solide contenu dans l'acide [27]. Il suppose que l'acide 29% à la sortie du filtre contient environ 1 à 2% de solides en suspension. En supposant que ce soit 2% et que la concentration de l'acide est de 29% en P_2O_5 . La quantité de solides en suspension est de 20 Kg de solides par tonne d'acide 29%. En procédant par tonne de P_2O_5 :



Pour une tonne de P₂O₅



La quantité de boues générées lors de la production d'une tonne de P₂O₅ peut atteindre :

$$X = (20 \times 1000) / 290 = 68,96 \text{ kg/ tonne de P}_2\text{O}_5.$$

La quantité des boues 54% peut être calculée de la même façon en mesurant de taux de solide de l'acide pour une concentration de P₂O₅ de 54%.

6.2 Estimation par analyse chimique

Becker a proposé une deuxième technique d'estimation qui repose sur l'analyse chimique de l'acide à la sortie du filtre et à l'entrée de la concentration. En supposant que les boues proviennent principalement des précipitations après filtration, l'acide à 29 % du filtre contiendra des ions SO₄²⁻ et Ca²⁺ à des concentrations légèrement sursaturées. Le CaO atteindra en moyenne environ 0,4% dans l'acide 29% en P₂O₅ après la filtration. En revanche, après la concentration, la valeur de saturation pour Ca²⁺ sera beaucoup plus basse, par exemple 0,05% CaO. Cela signifie que la plus grande partie des ions Ca²⁺ aura précipité, principalement sous forme de sulfates de calcium. La quantité totale de CaSO₄ à précipiter par tonne de P₂O₅ sera de :

$$\left(\frac{4}{290} - \frac{0.5}{540} \right) \frac{136}{56} * 1000 = 32.29 \text{ Kg en CaSO}_4 \quad (25)$$

Où 136 et 56 sont les poids moléculaires de CaSO₄ et CaO, respectivement.

La solubilité de Na₂SiF₆, passe généralement de 0.7% F dans l'acide 29% à 0,2% F à l'acide 54%.

$$\left(\frac{7}{290} - \frac{2}{540} \right) \frac{188}{114} * 1000 = 39.52 \text{ Kg Na}_2\text{SiF}_6. \quad (26)$$

Où 188 et 114 sont les poids moléculaires de Na₂SiF₆ et 6F, respectivement.

L'estimation de la quantité des boues se fait par la somme des quantités des éléments. La théorie d'estimation de Becker permet de calculer la quantité de boues en prenant en compte la quantité de chaque composé dans les boues. Le calcul ci-dessus correspond aux boues 29%, mais il peut être utilisé pour tout type de boues. Cette estimation exige des prélèvements d'échantillons de l'acides, à plusieurs reprises et à différentes étapes de production afin de faire le suivi des

quantités de chaque élément constituant les boues. Ces quantités calculées périodiquement permettent d'estimer la quantité des boues journalière.

6.3 Estimation par mesure des débits

L'estimation de la quantité des boues produites peut se faire par analyse des débits d'acide. Pour déterminer la quantité des boues générées par analyse de débits, un bilan matière acide entrant et acide soutiré est établie.

Le schéma de principe est le suivant (figure 6) :

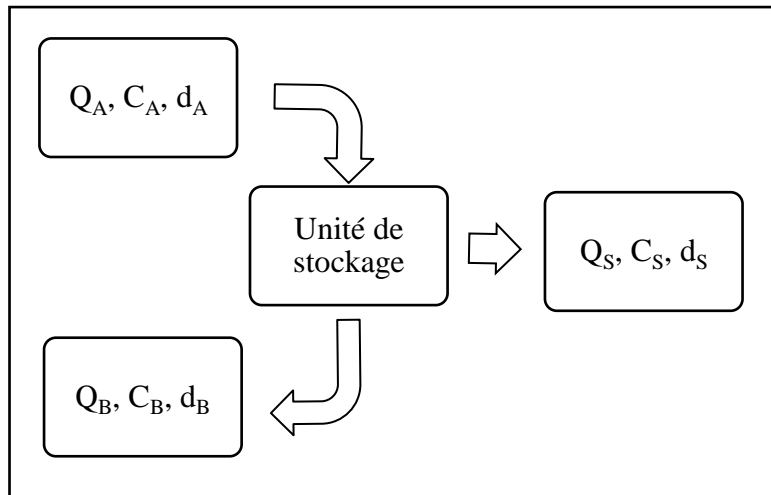


Figure 6. Schéma de l'estimation par analyse des débits

Q_i : débit volumique pour le courant i

C_i : taux de solide massique du courant i

d_i : densité du courant i

Avec $i = A, B, S$ ou A : est l'alimentation en acide phosphorique

B : est la quantité des boues produites

S : est le soutirage de l'acide décanté.

En appliquant la loi de conservation de la masse :

$$Q_A, C_A, d_A = Q_S, C_S, d_S + Q_B, C_B, d_B$$

$$Q_B = \frac{Q_A \cdot d_A \cdot C_A - Q_S \cdot d_S \cdot C_S}{d_B \cdot C_B} \quad (27)$$

Pour l'estimation des quantités des boues générées, des prélèvements d'échantillons de l'acides et de boues sont effectuées, à plusieurs reprises et à différents étages de production, au niveau des bacs de stockage, afin de déterminer la marge de variation du taux de solide et de la densité à l'alimentation, au soutirage et dans les boues produites. Nous prenons un exemple

d'estimation de la quantité des boues dans le cas des boues 54% :

Après les prélèvements et les analyses, la moyenne des débits, du taux de solide et des densités des différentes matrices sont :

$$Q_A = 90 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_S = 80 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$C_{A=3} \%$$

$$C_S = 0.5 \%$$

$$C_B = 25 \%$$

$$d_A = 1650$$

$$d_S = 1645$$

$$d_B = 1800$$

Après le calcul, la quantité des boues estimée est de $Q_B = 8.42 \text{ m}^3/\text{h}$. Ces quantités calculées périodiquement permettent d'estimer la quantité des boues journalière.

7. Gestion des boues de l'acide phosphorique

La gestion des boues de l'acide phosphorique a une incidence directe sur la performance de la production et sur l'environnement. C'est un gisement ayant un effet direct sur le rendement de récupération de P_2O_5 qui est un des indicateurs de performance des industries de transformation des phosphates. Cette gestion reste compliquée du fait de différentes causes notamment, la complexité de la matrice, la quantité produite, la non-adaptation du traitement à la nature des boues et le manque de valorisation. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux boues de l'acide phosphorique 54%. En effet nous nous sommes focalisés sur cette matrice par le fait de sa complexité et sa richesse en éléments de valeur.

La gestion des boues de l'acide phosphorique 54% a amplement attiré l'attention des ingénieurs de production et des chercheurs des industries du phosphate. Jusqu'à présent, il n'y a pas de vision claire et actualisée concernant les différentes techniques de gestion mises en place. Becker a énuméré plusieurs techniques qui ont émergé dans diverses industries de traitement du phosphate [27]. Il a remarqué qu'en tant que technique de gestion, les industriels utilisent la technique appelée « l'inclusion dans le produit final ». Cette dernière consiste à acheminer l'acide phosphorique vers la production des engrais comme le triple superphosphate (TSP) ou phosphate mono-ammoniaque. Ce type d'engrais ne nécessite pas de séparation des boues de l'acide [27]. De plus, certaines industries choisissent de réintégrer ces boues dans le procédé en réinjectant des boues 54% dans le clarificateur de l'acide 29% en P_2O_5 (figure 7). Cette technique est appelée double décantation. Les avantages de cette technique sont la présence de 54% de particules de boue dans le clarificateur à 29% augmente la taille des cristaux de boues 29% et favorise la décantation [27].

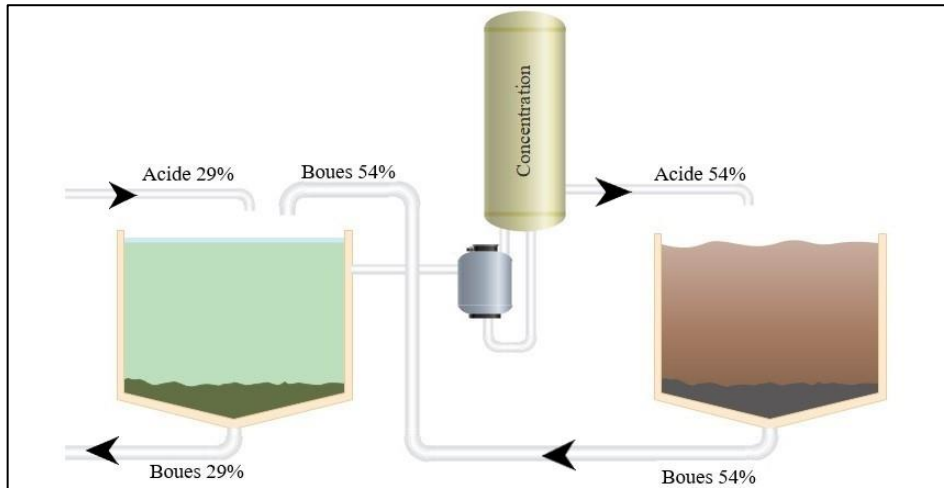


Figure 7. Schéma de la technique de la double décantation

Becker a également remarqué que la décantation suivie d'une filtration est une autre pratique, choisie par les producteurs tunisiens de l'acide phosphorique à *Gabès* pour séparer les boues [27]. Néanmoins, l'acide phosphorique tunisien a une viscosité qui rend cette pratique admissible. Selon l'auteur, une pratique plus récente comprend une décantation à une concentration intermédiaire (environ 40% en P_2O_5) plutôt qu'au 54% en P_2O_5 final (figure 8). Cette pratique donne un résultat satisfaisant car la viscosité et la concentration en P_2O_5 de 40% de l'acide sont plus faibles, la solubilité de la plupart des impuretés est déjà faible et les phosphates complexes tels que $Fe_3KH_{14}(PO_4)_4H_2O$ ne précipitent pas [27].

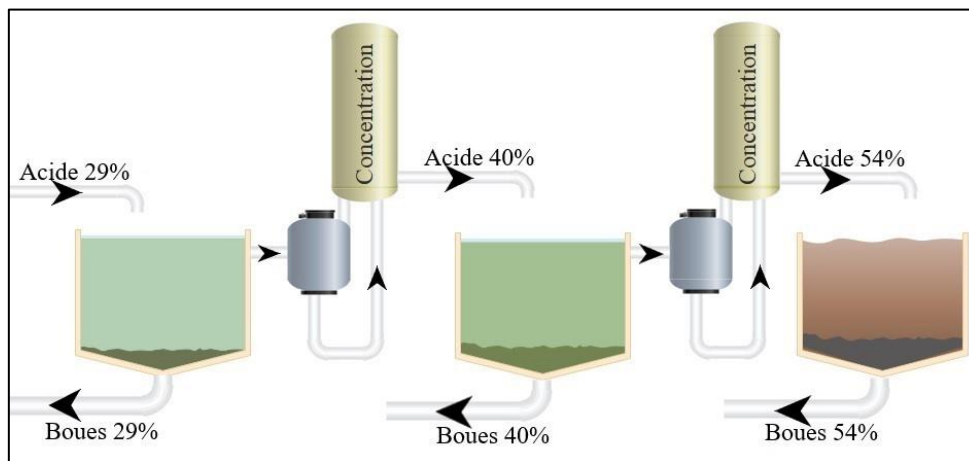


Figure 8. Schéma de la technique de la concentration intermédiaire

Certaines industries américaines, selon Allen et Berry, renvoient les boues vers le filtre de l'unité de l'attaque filtration. Étant donné que les boues contiennent plus de 60% de l'acide phosphorique fort, cette technique permet de filtrer ces solides et de récupérer les pertes de P_2O_5 [43].

Récemment, un nouveau type de gestion développé par Arrow Operations & Technologies Ltd,

spécialisé dans le traitement et le recyclage des eaux usées industrielles et des boues, a vu le jour. L'intérêt de cette technique est d'adapter le traitement aux conditions climatiques du pays. Arrow a mis en place une installation pilote pour le traitement et le recyclage des boues de l'acide phosphorique. Le pilote comparant un bassin de décantation. Cette lagune de boues, en plus de la séparation des boues de l'acide par décantation, permettent de concentrer l'acide dû aux radiations solaires.

Allen et Berry, dans leur étude sur la purification de l'acide phosphorique, ont noté que les boues de l'acide phosphorique sont envoyées vers un filtre spécialement conçu pour la récupération de l'acide phosphorique (filtre Nutsche, filtre presse) [43]. De plus, les boues ont été centrifugées ou traitées par décantation pour séparer les particules de l'acide dans l'étude de Sanders et Kealy sur l'utilisation des boues de l'acide phosphorique, et la recherche d'Allaedini et Zhang sur le traitement des boues de l'acide phosphorique pour la récupération des éléments de terres rares [44,45]. Cependant, Becker a proposé différents équipements de séparation comme les réservoirs lamellaire et le filtre centrifuge, et a donné les raisons pour lesquelles la décantation traditionnelle n'est plus la réponse universelle au problème des boues [27]. En plus de ces solutions, des techniques de post-traitement ont été utilisées. Sanders a développé une technique pour convertir les boues en un précieux réactif à base de phosphate adapté à la production d'aliments à base de plantes [44]. Jusqu'à présent, les recherches dans ce domaine se sont concentrées sur la description des performances des techniques mises en œuvre dans les usines de production de l'acide phosphorique. Aucun travail dans la littérature ne s'est concentré sur une étude comparative entre différentes techniques de séparation, pour la récupération du P_2O_5 à partir des boues de l'acide phosphorique. Il est donc clair que la gestion des boues de l'acide phosphorique représente un grand défi pour les industries du phosphate, en particulier avec l'augmentation de la demande d'engrais nécessitant des acides clairs entraînant une augmentation de la quantité des boues.

Depuis les années 60, l'OCP, hôte de cette étude, fait face à la problématique des boues de l'acide phosphorique. Néanmoins, le souci ne s'est senti que par l'extension des sites et la croissance de la production suite à la demande internationale progressive de l'acide phosphorique. De nos jours, une ligne de production peut générer plus de $400 \text{ m}^3/\text{jour}$ de boues. Les ingénieurs de l'OCP Jorf Lasfar ont étudié en interne différentes solutions essentiellement, le recyclage vers le filtre de la bouillie [28], ou réacteur de dé-saturation [44]. Ces alternatives ont présenté des inconvénients lors de l'implantation à l'échelle industrielle. Dans le cas de recyclage dans le filtre, il affecte l'opération de filtration de l'acide phosphorique en colmatant les pores du filtre. Pour le deuxième cas, le recyclage vers le réacteur de dé-

sursaturation conduit à un dépôt solide qui colmate l'agitateur lors de l'étape de décantation. De plus, plusieurs modes de gestion ont été mis en place : un filtre à bandes, un filtre presse et un recyclage des boues vers la cuve de l'attaque. La gestion des boues de l'acide phosphorique au niveau de l'OCP se fait, actuellement, par une décantation des boues permettant de récupérer l'acide et stocker le solide restant. Cependant, l'inefficacité de cette technique se traduit par la présence de fines particules dans l'acide récupéré, ce qui provoque des problèmes de sédimentation lors de la séparation et du transport de l'acide phosphorique. De plus, les boues décantées ont toujours une forte teneur en acide qui représente une perte de plus de 1% dans la production de l'acide phosphorique.

Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales

Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales

Ce chapitre sera consacré en premier lieu à la méthodologie et aux différentes techniques utilisées dans la caractérisation des boues de l'acide phosphoriques. Nous présenterons le principe, l'appareillage et l'utilisation de chaque technique d'analyse utilisée. Nous détaillerons par la suite les techniques de séparation solide-liquide et de valorisation mises en œuvre pour l'étude de la gestion des boues.

I. Méthodes d'analyse

1. La granulométrie laser

La granulométrie par diffusion laser est une technique de mesure couramment utilisée (figure 9). Elle a pour objet la détermination de la taille et la fréquence statistique des différentes tailles dans l'échantillon étudié [46].



Figure 9. Le granulomètre laser

1.1 Principe

Cette technique utilise le principe de diffraction d'un faisceau laser frappant une particule [46]. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre l'ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. En effet, les particules passent à travers un rayon laser fixe, diffractant la lumière selon un angle qui est fonction de leurs tailles (figure 10). La lumière diffractée est recueillie par un détecteur multiéléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique selon une procédure mathématique appropriée (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume [47].

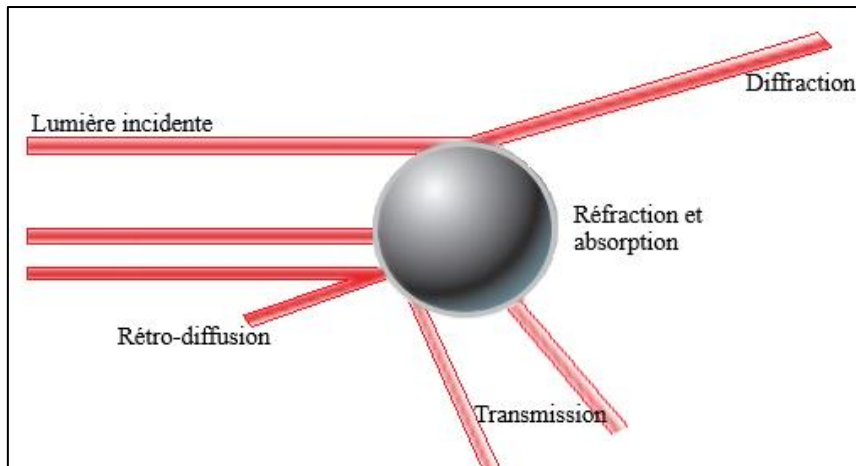


Figure 10. Principe de la granulométrie laser [48]

Deux théories sont utilisées selon la taille des grains : pour les grosses particules la théorie de Fraunhofer (diffraction par les contours de la particule) et pour des particules plus petites la théorie de Mie (les phénomènes de diffusion, d'adsorption et de diffraction) [48].

1.2 Appareillage

Le granulomètre laser est constitué d'un banc optique contenant une source laser néon-hélium qui émet une onde monochromatique d'une longueur d'onde de 632,8 nm et d'une cellule de mesure transparente à faces parallèles. Il contient également une unité de dispersion d'échantillon contenant des vibreurs ultrasonores pour l'éparpillement des particules [47]. Après la mesure, les données et les images de diffraction produites sont analysées par le logiciel qui calcule la distribution de tailles des particules [46]. La figure 11 donne le schéma simplifié d'un granulomètre laser :

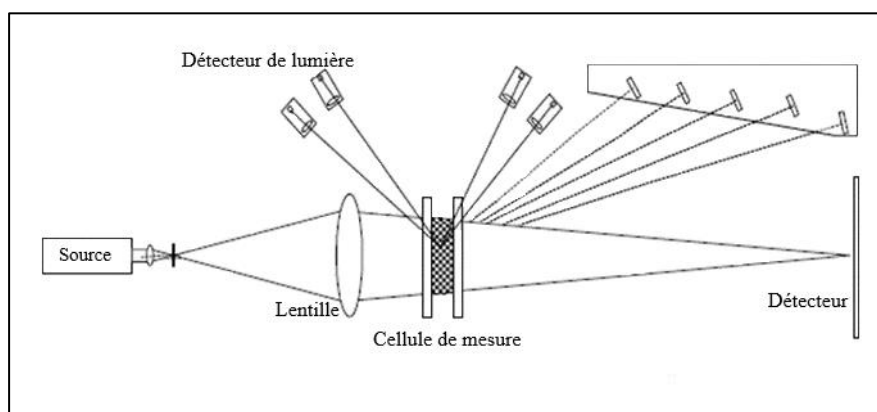


Figure 11. Schéma simplifié du granulomètre laser [47]

1.3 Applications

Dans le cas des analyses qualitatives, la granulométrie laser ne fournit pas d'informations sur la structure ou la composition de l'échantillon. Elle est plutôt utilisée pour les analyses

quantitatives. Elle est employée dans la caractérisation physique des échantillons. Elle a de différentes applications comme l'industrie sucrière, les chaînes de productions de poudres, l'industrie agroalimentaire et l'étude des sols.

2. La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie consiste en l'étude de l'interaction entre la matière et le rayonnement par la mesure de l'absorbance d'un échantillon. Lorsque la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée.

2.1 Principe

La spectroscopie d'absorption dans l'UV visible (ultraviolet visible) est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée (figure 12).



Figure 12. Le spectromètre UV-Visible

La cuve, contenant la solution, placée dans un spectroscopie, reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0) [49]. La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de largeur L est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \log(I_0/I) = \epsilon_\lambda L C. \quad (28)$$

Où A_λ étant l'absorbance autrefois appelée densité optique (D.O.), ϵ_λ étant le coefficient d'absorption spécifique à une longueur d'onde λ , C étant la concentration de la substance et L étant la largeur (épaisseur) de cuve en cm est la concentration de la solution.

2.2 Appareillage

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué d'une source de lumière monochromatique UV contenant une lampe à arc, à deutérium, à xénon, ou à mercure, d'un monochromateur qui

constitue de système dispersif, d'une cuve où se place l'échantillon et d'un photo-détecteur qui permet de mesurer l'intensité de radiation I_0 , et I [49]. La figure 13 représente le cheminement de l'analyse selon les différents compartiments de l'appareil.

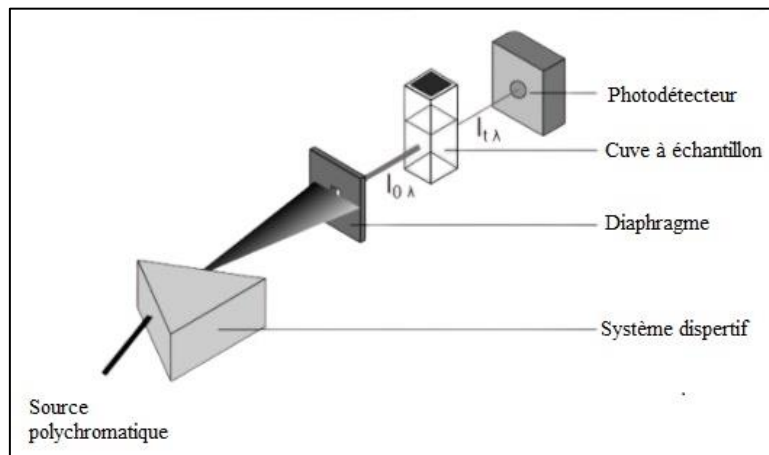


Figure 13. Schéma des composants du spectromètre UV-Visible [49]

2.3 Applications

Le spectrophotomètre UV-visible est utilisé pour les analyses quantitatives et qualitatives dans différents domaines. Néanmoins les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés. L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est souvent employée dans le dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament et le dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique.

3. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse permettant de retrouver les phases cristallines et leurs proportions présentes dans un échantillon (figure 14). L'analyse se fait par des rayonnements ionisants répandu grâce à un tube à rayons X.

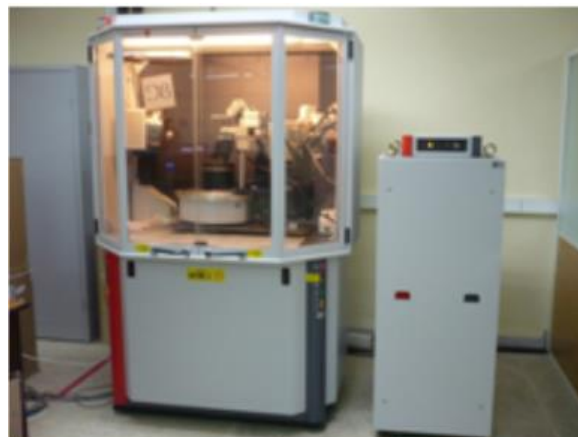


Figure 14. Le diffractomètre Rayons X

3.1 Principe

La technique DRX consiste à diffracter des faisceaux monochromatiques sur les échantillons cristallins. Une fois les rayons X sont en contact avec l'échantillon, différents phénomènes se produisent notamment l'absorption, la transmission, la fluorescence ou la diffusion. En effet, une fois les rayons X accèdent au réseau cristallin de l'échantillon, ils peuvent soit rencontrer les nuages électroniques des particules, soit continuer (en absence d'obstacle) vers le plan du réseau suivant (figure 15). Ce sont donc la distance parcourue et la direction du photon qui renseigne sur les phases cristallines et les proportions contenues donc chaque échantillon [50].

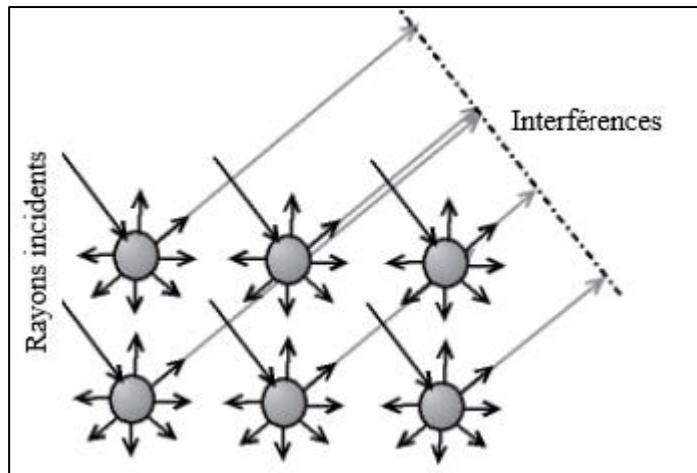


Figure 15. Interférences des ondes diffractées – phénomène de diffraction [50]

3.2 Appareillage

Un diffractomètre de rayons X est composé de 4 constituants : une source des rayons X, un porte-échantillon, un détecteur des rayons X et un goniomètre permettant de détecter les angles émis (figure 16).

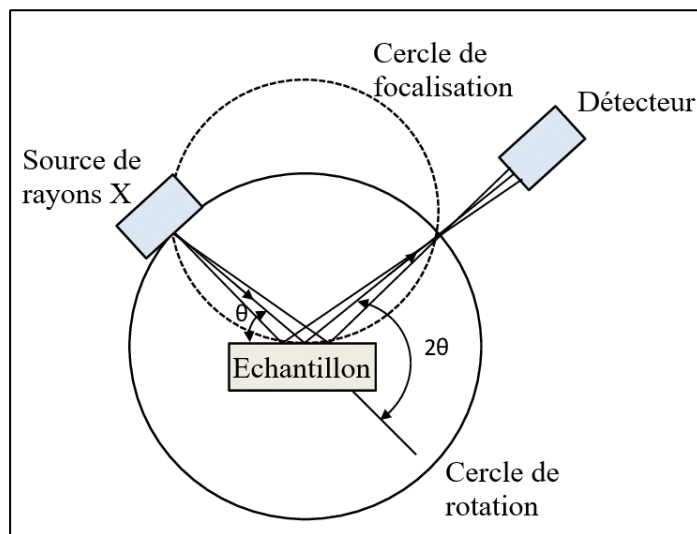


Figure 16. Schéma de l'appareillage du DRX [50]

3.3 Applications

La DRX est une technique utilisée pour les analyses quantitatives. La surface des pics de diffraction dans le diagramme donne une information sur la quantité de la phase présente. Elle est utilisée dans différents domaines dont l'industrie pharmaceutique et céramique.

4. La microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un instrument qui fonctionne selon le principe de l'interaction électron-matière (figure 17). Il est reconnu comme étant le plus performant des appareils d'observation.



Figure 17. Le microscope électrique à balayage

4.1 Principe

Une fois le faisceau d'électrons entre en contact avec la matière, cette dernière émet une réponse. La réponse peut être analysée par différents détecteurs qui la traduisent en image apparaissant en relief sur l'écran phosphorescent.

4.2 Appareillage

Le microscope électronique à balayage est constitué d'une source d'électrons, d'une colonne électronique produisant une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'un porte-échantillon mobile et de détecteurs.

4.3 Applications

Les microscopes électroniques à balayage sont essentiellement utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs. Il est aussi utilisé dans les analyses qualitatives et quantitatives dans différents domaines comme pétrographie, la géologie, la biologie et la métallographie.

5. La Zêta mètre

Le zêta mètre (Zêta sizer) mesure la mobilité électrophorétique des particules. Il utilise la technologie de micro-électrophorèse/électrophorèse laser.

5.1 Principe

La mobilité des particules est identifiée à partir du champ électrique appliqué et de la vitesse des particules mesurée (figure 18) [51]. L'appareil soumet l'échantillon à un champ électrique puis mesure la mobilité électrophorétique des particules [52]. Le potentiel Zeta est mesuré selon la vitesse de déplacement des particules.

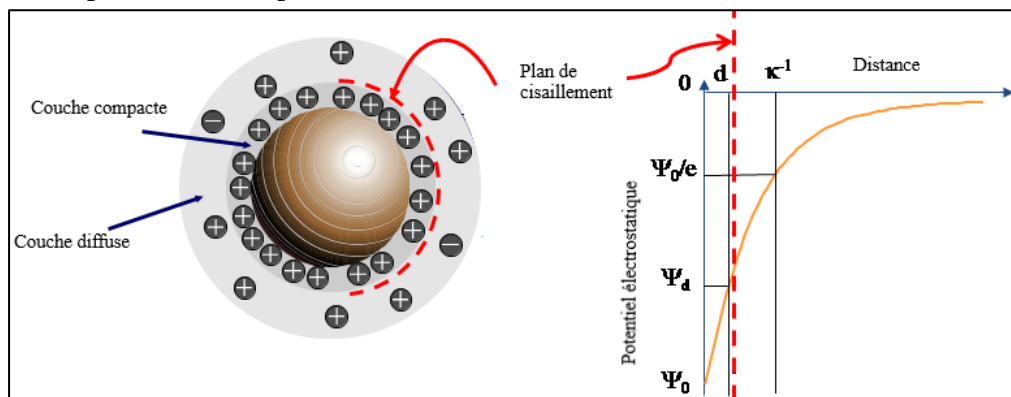


Figure 18. Schéma du principe de la mesure Zêta [52]

5.2 Appareillage

L'appareil est constitué d'un laser néon-hélium comme source lumineuse, d'un atténuateur qui adapte l'intensité de la source lumineuse aux caractéristiques de l'échantillon (indice de réfraction) et au type de particules (coefficient d'adsorption), d'une cuve porte échantillon la cuve, d'un détecteur qui récupère les intensités de la lumière diffusée par la suspension. L'appareil est connecté à un corrélateur qui permet l'analyse des variations des intensités diffusées. La figure 19 illustre les composantes d'un Zeta mètre [53].

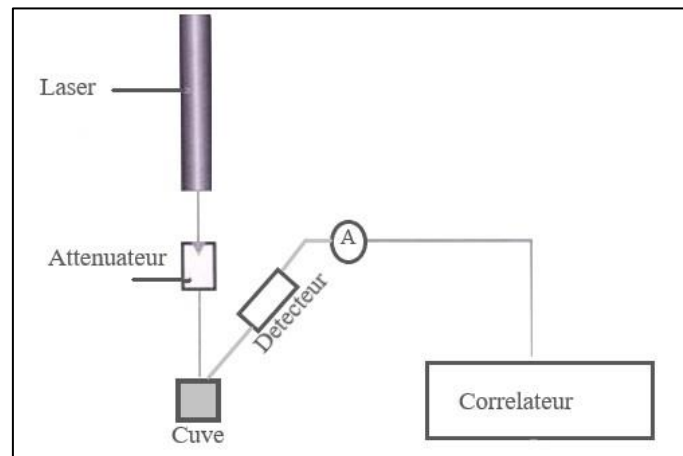


Figure 19. Schéma du Zeta mètre [53]

5.3 Applications

La mesure du potentiel Zêta est utilisée pour des analyses qualitatives et quantitatives pour différentes industries comme l'industrie pharmaceutique, industrie agroalimentaire, industrie céramique, traitement des eaux, industrie des nanotechnologies.

II. Techniques de séparation

1. Généralités

En chimie, la séparation est une technique ou une technologie permettant de réformer un mélange de substances en deux ou plusieurs composants distincts. Le procédé de séparation peut avoir différents buts [54] :

- Purification : extraction des impuretés du composé d'intérêt ;
- Concentration : augmentation de la proportion d'une phase ;
- Fractionnement : transformation d'un mélange en différents mélanges.

Un procédé de séparation est obtenu par différentes techniques [55] :

- Addition d'un agent solvant pour séparer, purifier ou concentrer un ou plusieurs éléments dans un mélange homogène : *techniques de séparation chimique* : coagulation, floculation, etc....
- Gestion de l'échange d'énergie avec le système à séparer : *techniques de séparation thermodynamique* : chauffage, réfrigération, compression, détente, etc....
- Séparation gouvernée par la cinétique : *techniques de séparation physique* : décantation/sédimentation, flottation, filtration, centrifugation, etc....

2. Principe de la séparation

Le principe d'un procédé de séparation est d'imposer une différence de propriétés entre les différentes composantes du mélange. Ceci est assuré par la création d'un milieu multiphasique séparant le composé choisi et le reste du mélange [55]. La séparation est plus significative lorsque la différence de propriété est importante. Il est donc primordial de maîtriser et connaître les propriétés des différents composés du mélange avant de choisir le procédé de séparation adéquat [54]. Le choix d'une technique de séparation dépend du type de mélange. Pour chaque type de mélange, différentes techniques peuvent être utilisées :

- Des mélanges hétérogènes :
 - Solide - Solide : tri à la main, tri à la pince, tri magnétique, flottation, flottaison.
 - Solide - Liquide : décantation, filtration, tamisage, centrifugation, évaporation, distillation.

- Liquides non miscibles : décantation, flottation ;
- Liquide-gaz : filtration (aérosols) ;
- Solide-gaz : filtration (gaz propulseur).
- Des mélanges homogènes : Distillation, cristallisation.

3. Agent de séparation

La séparation d'un mélange peut se faire par l'ajout d'un agent de séparation, qui prend la forme soit de matière (toiles filtrantes, les coagulants) ou d'énergie (pression). Un schéma simple d'un procédé de séparation en utilisant un agent de séparation est représenté dans la figure 20.

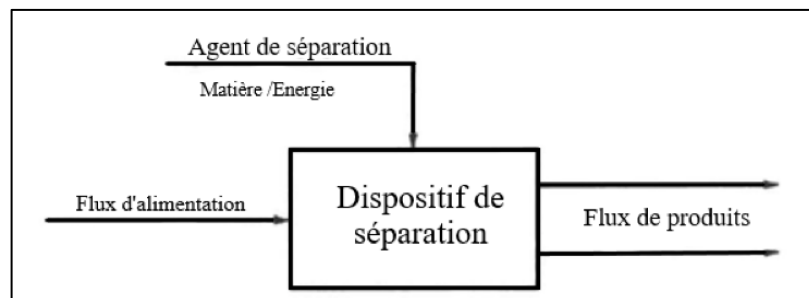


Figure 20. Schéma du procédé de séparation par agent de séparation

Habituellement, l'apport d'énergie requis pour la séparation est fourni par l'agent de séparation, qui, généralement, entraînera la formation d'une seconde phase de la matière. Dans le processus de filtration par exemple, l'agent de séparation est le support filtrant. Il permet de former une phase solide au-dessus du support filtrant. Certains procédés de séparation utilisent plus d'un agent de séparation, par exemple à la fois un séparateur d'énergie et agent de séparation de masse.

4. Facteur de séparation

Le degré de séparation qui peut être obtenu avec un procédé de séparation particulier est désigné par un quotient dit facteur de séparation. Il est calculé par la formule suivante :

$$\alpha_{ij}^s = \frac{x_{i1} / x_{j1}}{x_{i2} / x_{j2}} \quad (29)$$

Le facteur de séparation α_{ij}^s entre les composants i et j est le rapport des fractions molaires de ces deux composants dans le produit 1 et le produit 2. Une séparation efficace est réalisée dans la mesure où le facteur de séparation est significativement différent de l'unité. Si $\alpha_{ij}^s = 1$, aucune séparation des composants i et j n'a été accomplie. Si $\alpha_{ij}^s > 1$, le composant i tend à se concentrer

dans le produit 1 plus que le composant j, et le composant j tend à se concentrer dans le produit 2 plus que le composant j. D'un autre côté, si $\alpha_{ij}^s < 1$, le composant j tend à se concentrer préférentiellement dans le produit 1 et le composant i tend à se concentrer préférentiellement dans le produit 2.

III. Séparation solide-liquide

1. Généralités

Il est difficile d'identifier un processus industriel à grande échelle qui n'implique aucune forme de séparation solide-liquide [56]. Dans son intégralité, cette activité implique une vaste gamme de techniques et d'installations [57]. La séparation liquide-solide implique la séparation de deux phases, solide et liquide, d'une suspension [58]. Elle est utilisée dans de nombreux procédés pour récupérer les composants solides de valeur, le liquide de valeur ou à la fois le liquide et le solide [58]. La performance d'un dispositif de séparation solide-liquide dépend essentiellement des propriétés du fluide porteur et des particules solides tels que l'état du mélange, la nature de la solution d'alimentation et, en particulier, aux propriétés conférées à la suspension par son procédé de fabrication notamment la taille et la répartition de la taille des particules [59].

1.1 Etat du mélange

La description de l'état du mélange, décrivant les différentes caractéristiques physico-chimiques, permet de contrôler les propriétés macroscopiques. Elle peut se faire par la mesure de différentes caractéristiques notamment la perméabilité ou la résistance spécifique, la vitesse de sédimentation des particules.

1.2 Nature du fluide

La nature de la phase liquide du mélange solide-liquide peut avoir un effet sur l'interface fluide-particule [58]. Les caractéristiques physiques du fluide, comme la densité et la viscosité, régissent l'efficacité de la séparation. La densité n'est généralement significative que lorsque la séparation dépend d'une différence de densité entre le fluide et les particules [60, 61]. En revanche, la viscosité a un effet plus étendu et s'avère plus facile à contrôler car elle est généralement sensible aux changements de température.

1.3 Nature de la suspension

Dans une suspension solide, les particules ont une interaction les unes avec les autres. Elles peuvent interagir avec les autres particules qui sont très proches, mais sans affecter celles plus loin [58]. Le liquide dans le mélange, en tant que fluide, permet la transmission de ces forces.

1.4 Taille et répartition des particules

La nature des interactions entre particules peut varier énormément selon la distribution de taille et de forme. Les particules en suspension portent des charges électriques de surface, et celles-ci résultent en forces répulsives et attractives entre les particules. Ces forces deviennent de plus en plus importantes, par rapport aux forces d'inertie, quand la taille des particules est petite. La taille et la forme des particules peuvent varier d'une matière très fine ou colloïdale à des solides granulaires grossiers.

2. Types de la séparation solide-liquide

Les techniques de séparation solide-liquide peuvent être classifiées selon différents critères. La figure 21 donne la classification générale des types de techniques de séparation solide-liquide selon Svarovsky [62].

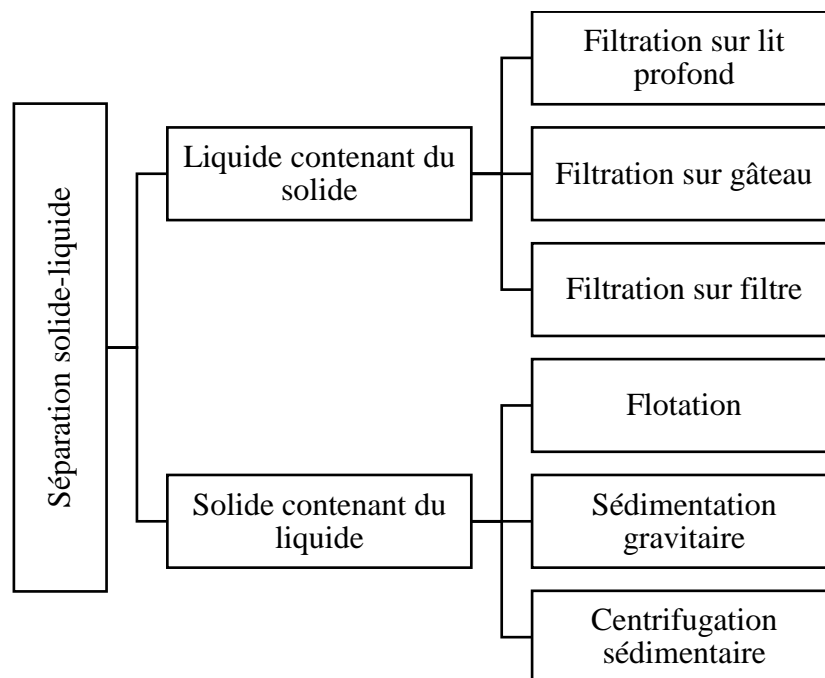


Figure 21. Classification des procédés de séparation solide-liquide

La séparation solide-liquide peut être classifiée selon deux principaux groupes d'équipements distincts. Ils diffèrent par la façon dont les particules sont collectées. Dans le premier groupe de sédimentation, centrifugation et flottation, le liquide est retenu dans un récipient fixe ou rotatif et les particules se déplacent librement dans le liquide. La séparation est due à des forces de masse agissant sur les particules en raison d'un champ d'accélération externe ou interne qui peut être le champ de gravité, le champ centrifuge ou le champ magnétique. Le second groupe, plus ou moins appelé filtration, contraint les particules par un milieu et laisse le liquide s'écouler librement à travers ce dernier. La différence de densité n'est pas nécessaire dans ce groupe.

3. Etapes de la séparation solide-liquide

Un processus de séparation solide-liquide peut être décomposé en quatre étapes principales : prétraitement, concentration des solides, séparation des solides et post-traitement. La figure 22 représente les différentes techniques de séparation utilisées dans chaque étape.

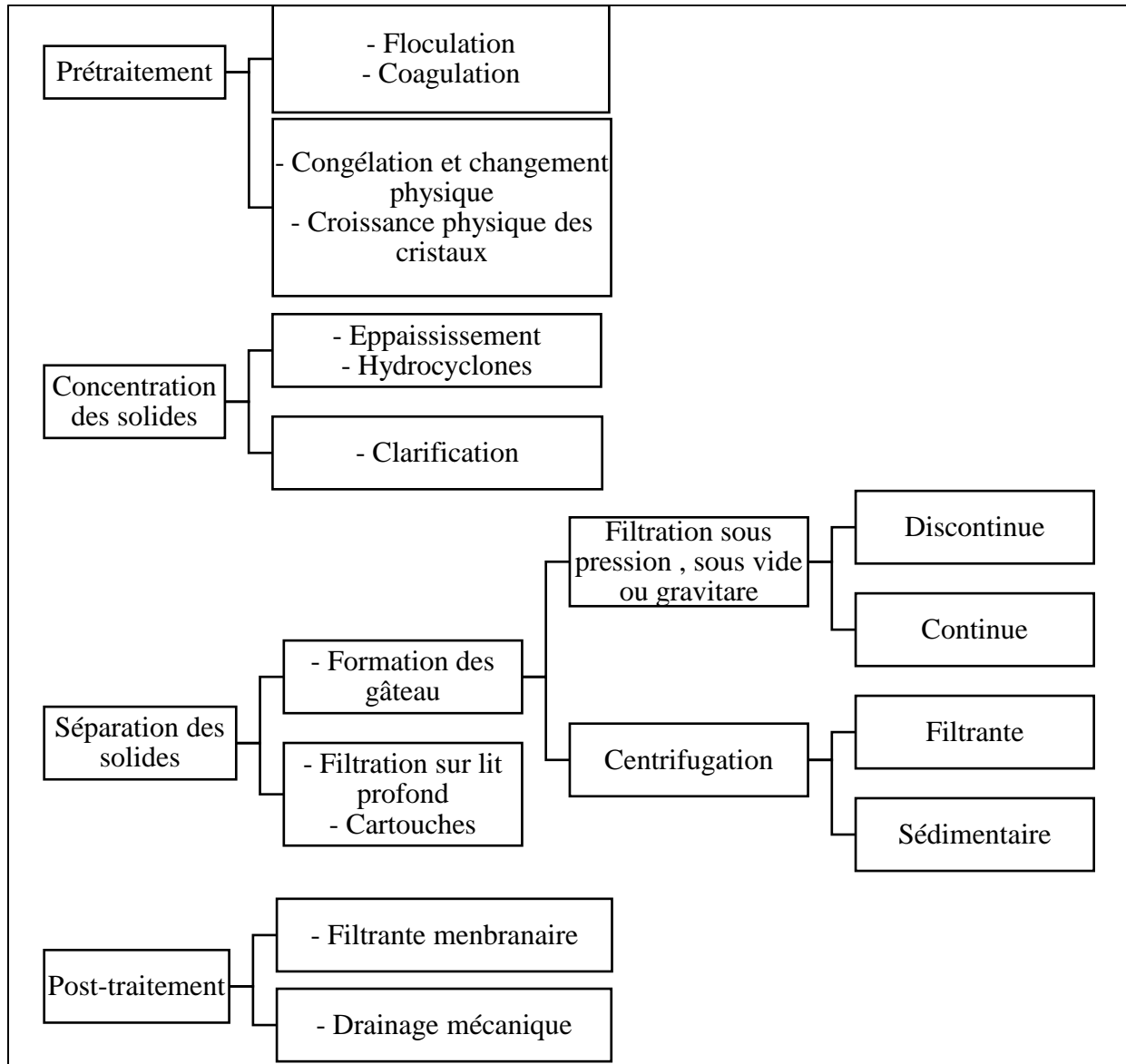


Figure 22. Techniques de séparation utilisées dans chaque étape de séparation [57]

4. Prétraitement

La technologie pour réaliser le processus de séparation solide-liquide est souvent appelée « séparation mécanique » parce que la séparation est effectuée par des moyens purement physiques. Cela n'empêche pas un prétraitement chimique ou thermique qui est de plus en plus utilisé pour améliorer la séparation. Bien que certaines suspensions se séparent parfaitement bien sans conditionnement chimique ou physique, la plupart des suspensions de natures très

variables peuvent nécessiter un prétraitement. Un effet de conditionnement peut être obtenu en utilisant plusieurs processus tels que la coagulation et la floculation ou la congélation par cristallisation [57].

4.1 Floculation

La floculation est un processus physico-chimique visant à agglomérer les particules pour former des agrégats et des floccs de taille plus importante. Elle vise en premier à sédimenter plus rapidement en diminuant la turbidité [59, 63]. Ce processus peut se faire naturellement ou par ajout de polymère. Deux mécanismes régissent la floculation : le pontage et la neutralisation. Ces mécanismes interviennent en synergie ou de façon concurrentielle [59, 63]. Le pontage se fait par un processus d'adsorption par des liaisons hydrogènes entre un polymère et les particules formant des ponts moléculaires. Il prend place par l'utilisation de polymères de fortes masses moléculaires, non ioniques ou faiblement chargés [64, 65, 66]. Il est tout de même nécessaire que le polymère ne soit pas en excès pour éviter toute déstabilisation du système [67]. En effet, le surdosage peut donner naissance à de gros floccs mais leur rupture est irréversible [63]. En revanche, la neutralisation est un processus qui vise à neutraliser la charge des particules [59]. Le principe est d'inhiber la répulsion des particules pour les pousser à décanter rapidement. Ce processus peut se faire par des polymères de poids moléculaire moyen. La floculation se fait lentement pour permettre le contact entre les particules et le polymère. Elle nécessite, après le mélange, un temps de séjour pour que la stabilisation des floccs soit efficace [68].

4.2 Types de la floculation

La floculation ne peut se faire qu'à travers deux méthodes : la floculation physique et la floculation chimique [69].

La floculation physique consiste à augmenter, par la création d'une différence de vitesse entre les particules colloïdales déstabilisées, la probabilité des contacts entre les particules afin de les agglomérer en floccs denses puis les décanter [69]. Dans ce cas, deux mécanismes peuvent assurer la mobilité des particules : le mouvement brownien (floculation péricinétique) et le brassage mécanique (floculation orthocinétique) [70].

La floculation chimique est provoquée par agitation mécanique après ajout d'une substance chimique. Cette dernière aide à l'agrégation des particules par augmentation des collisions. Elle consiste généralement en une agglomération par pontage des particules [71].

4.3 Nature des flocculants

Les flocculants, ou adjuvants de floculation sont, dans leur grande majorité, des polymères de poids moléculaire généralement très élevé [68]. Ils sont ajoutés pour augmenter davantage la taille et la cohésion des floccs [72]. Les flocculants peuvent être de trois natures distinctes [69] :

Les flocculants minéraux sont des produits chimiques qui agissent par adsorption ou par neutralisation sur un mélange peu chargé. Les flocculants minéraux généralement utilisés sont la silice activée, quelques types d'argiles notamment la bentonite ou le charbon actif et certains hydroxydes à structure polymère comme l'alumine ou l'hydroxyde ferrique et la sable fin [69].

Les flocculants organiques sont des substances hydrosolubles à différentes charges soit anioniques, cationiques ou neutres. Les flocculants organiques les plus utilisés sont l'amidon, les alginates ou les polysaccharides.

Les flocculants de synthèse sont des substances à base de monomères à très haute masse moléculaire. Ils sont connus par leur rendement supérieur. Ils sont de différentes classes, anioniques, neutres, cationiques [69, 73].

5. Techniques de la séparation solide-liquide

5.1 Filtration

5.1.1 Principe de la filtration

La filtration est une technique ayant pour but la séparation des constituants d'un mélange solide-liquide par passage à travers un milieu filtrant. Nous distinguons, selon la proportion de solides en suspension, deux types de filtration :

- Une clarification du liquide, quand ce dernier contient une très faible quantité d'impuretés solides.
- Une rétention ou extraction du solide lorsque la proportion de solides en suspension atteint une valeur importante.

Chacune des deux phases, solide ou liquide, pouvant être récupérée pour subir un traitement ultérieur ou être éliminée. Au cours de la filtration, le mélange est disposé au-dessus d'un milieu filtrant (toile, membrane, media...). Après la filtration, le solide se dépose sur le milieu filtrant sous forme de « gâteau ». L'application de la filtration peut être rencontrée dans différentes industries, notamment pharmaceutique, papier, boisson et eaux usées [74].

Le processus de filtration peut être simple, comme par l'utilisation de tension gravitationnelle, ou il peut s'agir d'une séparation complexe régie par les propriétés physiques des composants de suspension et les conditions des processus utilisées. Afin d'obtenir un flux fluide à travers le

gâteau et le milieu filtrant, un différentiel de pression est nécessaire. La force motrice appliquée est généralement effectuée au moyen d'une mise sous vide, d'une application de pression ou d'une force centrifuge [75].

5.1.2 Méthode de la filtration

Les différentes méthodes de filtration dépendent de la nature de la pression exercée. Les forces utilisées sont les forces gravitationnelle, sous vide, sous pression ou centrifuge.

Filtration gravitationnelle : la filtration gravitationnelle utilise la force de gravité pour refouler le liquide à travers le milieu filtrant. Cette technique est efficace lorsqu'elle est appliquée aux fluides non visqueux contenant une faible charge en particules [59].

Filtration sous vide : la filtration sous vide utilise une pression négative pour soutirer le liquide au travers du filtre. Cette technique est très utilisée dans l'industrie, autant en continue qu'en discontinue [59]. La faiblesse de cette technique provient de la limitation de dépression conduisant, dans quelques cas, à de faibles taux de filtration et à une grande humidité résiduelle dans le solide séparé [59].

Filtration sous pression : c'est une technique utilisant une pression positive pour séparer un mélange [59]. Cette technique de filtration peut être pratiquée en discontinue ou en continue. Elle permet un taux de filtration élevé et une faible humidité résiduelle du gâteau.

Filtration centrifuge : la filtration centrifuge soumet le mélange à la force centrifuge pour pousser le liquide au travers du milieu filtrant [59]. Cette technique se fait dans une enceinte circulaire filtrante en rotation à de très hautes vitesses [59]. L'accélération augmente le poids apparent des particules et permet au liquide de passer à travers le filtre [59].

5.1.3 Théorie de la filtration

Bien que la recherche ait développé des théories de filtration importantes et détaillées, il est encore si difficile de définir un système solide-liquide donné qui est à la fois plus rapide et plus précis pour déterminer les exigences de filtration en effectuant des tests à petite échelle. La théorie de la filtration montre cependant comment les données de test peuvent être le mieux corrélées et extrapolées si nécessaire, pour une utilisation dans les calculs de mise à l'échelle. La théorie simplifiée pour la filtration discontinue et continue est basée sur l'équation de Hagen-Poiseuille [77, 78] :

$$\frac{dV}{Ad\theta} = \frac{K' \Delta P}{\mu L} \quad (30)$$

Où V étant le volume de filtrat collecté, θ A étant la surface du filtre, étant le temps de filtration,

K' étant la section du filtre, P étant la pression totale à travers le système, μ étant la viscosité du filtrat et L étant l'épaisseur du gâteau [78].

Au fur et à mesure de la filtration, la valeur de L augmente. Elle peut être calculée si le volume total de liquide filtré est connu, et la concentration de solides filtrables peut être déterminée [78] :

$$L = VC / \rho_c A \quad (31)$$

Où C étant la concentration de solide, g/ml et ρ_c étant la densité du gâteau, g/cm³.

En combinant ces deux équations, nous obtenons l'équation d'écoulement différentiel pour le cas d'un gâteau incompressible [78] :

$$V dV = K' A^2 \rho_c (\Delta P d\theta / \mu C) \quad (32)$$

5.1.4 Filtration industrielle

Quand la technique de filtration est utilisée au niveau industriel, plusieurs facteurs doivent être pris en considération lors de la sélection de l'équipement de filtration notamment la nature de la boue et du gâteau formé, la concentration des solides dans le mélange et la nature et les propriétés physiques du liquide. Le facteur dominant est celui des caractéristiques du mélange ou de la boue, qu'il s'agisse d'une filtration rapide ou d'une filtration lente. Les caractéristiques de la filtration peuvent être déterminées par des essais en laboratoire ou en usine pilote [79, 80]. Selon ces caractéristiques, plusieurs dispositifs de filtration sont utilisés au niveau industriel comme le filtre presse le filtre à bande ou le filtre Nutsche.

5.2 Décantation

5.2.1 Principe de la décantation

La décantation est le processus de la variation de déplacement des particules se réunissant sous forme d'une couche. Les particules sous l'action de la pesanteur et de la poussée d'Archimède tendent à décanter. Cette technique est utilisée pour la séparation où la concentration de matières en suspension d'un liquide.

5.2.2 Types de la décantation

Différentes techniques de décantation dépendent des caractéristiques du mélange et aussi de l'affinité de la séparation :

Décantation par gravité – épaisseur/ clarificateur : le but principal des décanteurs est d'augmenter la concentration de solides en suspension dans un mélange. Ces mécanismes sont conçus pour les exigences plus lourdes imposées par une grande quantité de solides

relativement concentrés [81]. Un épaisseur/ clarificateur se compose essentiellement d'un grand réservoir circulaire avec un râteau rotatif [79]. Dans les épaisseurs, la suspension est introduite en haut au centre. Le liquide clair déborde du bord supérieur, tandis que les solides sont déposés et acheminés progressivement avec des râteaux tournant lentement vers l'orifice de décharge en bas au centre.

Décantation centrifuge : la décantation centrifuge permet de séparer les composés selon leur différence de propriétés sous une force centrifuge. Contrairement à la séparation sous un champ gravitationnel constant, la vitesse de décantation sous champ centrifuge augmente linéairement avec le rayon. Plus le rayon auquel la séparation a lieu dans une centrifugeuse donnée à une vitesse de rotation élevée, meilleure est la séparation.

Décantation magnétique : le principe de la décantation magnétique est de séparer les composés d'un mélange selon leur comportement vis-à-vis d'un champ magnétique et donc la tendance des particules à se magnétiser [82]. Cette séparation se fait par compétition entre les forces tractives et les forces interactives particulières [83, 84].

5.2.3 Théorie de la décantation

La théorie proposée par Kynch modélise la décantation. Il rapporte que la vitesse de décantation des particules ne dépend pas que de la concentration du solide. Dans la décantation, les particules individuelles ne se touchent pas pendant la décantation, et la vitesse de décantation pour les particules peut être représentée par l'équation suivante [78] :

$$V_m = \frac{KD^2(\rho_s - \rho_l)}{\mu} \quad (33)$$

Où V_m étant une vitesse finale, D étant un diamètre de la particule, ρ_s étant la densité du solide, ρ_l étant la densité du liquide, μ étant la viscosité du liquide et K étant une constante d'une valeur de 0.002.

5.2.4 Décantation industrielle

Au niveau industriel, les systèmes de décantation consistent en une collection de composants, qui varient en fonction de la finalité du produit. Les composants de base sont les mêmes, que le système soit pour épaisser ou clarifier notamment un réservoir, une structure de support d'entraînement, une unité d'entraînement et une structure de râteau, un dispositif de trop-plein, instrumentation [81]. Les réservoirs ou bassins sont construits en matériaux tels que l'acier, béton, bois, terre compactée, bâches en plastique et ciment de sol.

5.3 Centrifugation

5.3.1 Principe de la centrifugation

La séparation centrifuge utilise une force de champ accrue par rapport à celle fournie par gravité pour provoquer un mouvement de particules ou de liquide. Dans la centrifugeuse, la force G fournit la pression pour séparer le liquide et le solide [85]. Les centrifugeuses ne sont pas efficaces quand la teneur en solides est faible.

5.3.2 Méthodes de la centrifugation

Centrifugeuses : les centrifugeuses se composent d'un cylindre horizontal ou vertical qui est continuellement tourné à grande vitesse. Les forces centrifuges séparent le liquide et les solides sur la paroi intérieure du cylindre en deux couches. Les centrifugeuses sont très efficaces pour la séparation des boues et peuvent atteindre des niveaux d'humidité relativement bas. Le coût initial et les besoins en énergie sont assez élevés par rapport à d'autres systèmes [86].

Hydrocyclone : les hydrocyclones sont des séparateurs en forme de cône qui n'ont pas de pièces mobiles où le mouvement de vortex nécessaire est effectué par le liquide lui-même. Elles sont configurées de telle sorte que lorsque le mélange est pompé à un angle dans le cylindre, il tourbillonne à grande vitesse. Le mouvement tourbillonnant fort accélère la décantation par gravité des particules solides au fond du cône pendant que le liquide est évacué par un tube cylindrique fixé au centre du haut [86].

5.3.3 Théorie de la centrifugation

Une particule lors de la centrifugation est soumise à deux forces : la force centrifuge et la résistance du milieu. L'équation de la centrifugation peut s'écrire en prenant en compte la force centrifuge. Cette dernière s'écrit selon la relation suivante :

$$F_c = (m_p - m_l)\omega^2 r = \frac{\pi}{6d^3 \Delta\rho \omega^2 r} \quad (34)$$

Où F_c étant la force centrifuge, m_p étant la masse des particules, m_l étant la masse du liquide, ω étant la vitesse de rotation de la centrifugeuse, r étant la distance entre la particule et la paroi de la centrifugeuse, d étant le diamètre de la particule, et $\Delta\rho$ étant la masse volumique.

Et la résistance de milieu s'écrit selon la relation 35.

$$R_v = 3\pi\eta dV_c \quad (35)$$

Où R_v est la résistance du milieu et η étant la viscosité du liquide.

Quand la particule est en équilibre, les deux forces sont égales :

$$F_c = R_v \quad \text{et donc } V_c = \frac{dr}{dt} = \frac{d^2}{18\eta} \Delta\rho \omega^2 r \quad (36)$$

Débit maximal :

$$Q_{\max} = \frac{d^2 \Delta\rho}{18\eta} r^2 \omega^2 V_c t \quad (37)$$

5.3.4 Centrifugation industrielle

Au niveau industriel, les centrifugeuses filtrantes sont les plus utilisées. Elles peuvent être divisées en deux grandes catégories : centrifugeuse à lit fixe et centrifugeuse à lit mobile. Les centrifugeuses à lit fixe fonctionnent par le principe de la filtration sur gâteau, contrairement à la centrifugeuse à lit mobile où le solide est essoré puis évacué en continu à l'aide d'une vis sans fin. Les filtres à lit mobile fonctionnent en continu. Les deux types diffèrent par les moyens prévus pour éliminer les solides traités.

IV. Sélection des technologies de séparation solide-liquide

Le choix de la technique de séparation solide-liquide à adopter dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques des particules solides et du fluide porteur. Nous nous pencherons sur les caractéristiques de la phase solide habituellement utilisés lors de la sélection des séparations solide-liquide.

1. Caractérisation des particules solides

La connaissance des propriétés primaires des particules est l'une des étapes les plus importantes dans la sélection d'une technologie de séparation. Ces propriétés ne sont autres que : la distribution de la taille des particules, leur forme, leur densité et leurs propriétés de surface [59].

1.1 Distribution et forme de la taille des particules

De manière générale, la taille des particules a un effet significatif sur le comportement de la suspension en séparation solide-liquide. L'identification de la taille et la forme des particules a plusieurs raisons notamment la mesure et spécification des caractéristiques d'un mélange, spécification des performances d'un média filtrant en terme de capacité à retenir des particules de tailles différentes, le contrôle de la qualité du produit filtré et le choix initial entre les différentes méthodes de séparation [60, 87]. Svarovsky a fourni un diagramme qui permet de sélectionner la technologie de séparation solide-liquide à adopter selon la taille des particules (figure 23) [62].

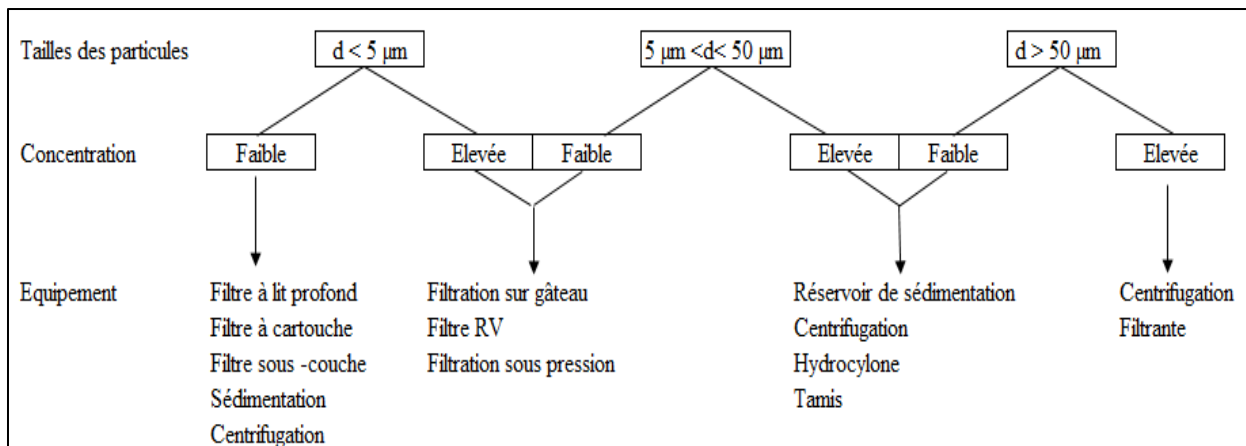


Figure 23. Guide de sélection de la technologie selon la taille des particules [62]

En général, la distribution de la taille des particules solides peut se faire par nombre, par surface, par masse ou par volume de particules. Pour les techniques de séparation solide-liquide, comme la décantation et la filtration, la distribution par masse est la plus appropriée [88]. Elle permet de connaître le nombre de particules au voisinage d'une dimension donnée.

1.2 Densité des particules

Contrairement à la densité en vrac, qui inclut le vide présent entre les particules, la densité intrinsèque fait référence seulement à la densité réelle des particules [59].

1.3 Propriétés de surface des particules

Les propriétés de surface des particules influencent la séparation solide-liquide en fonction des interactions qu'elles ont les unes avec les autres et de leur affinité avec le liquide environnant. Les particules chargées électriquement s'attirent et forment des particules plus grandes [60].

2. Evaluation des technologies de séparation solide-liquide

Le choix de l'équipement de séparation solide-liquide dépend d'un nombre de facteurs différents. Il dépend de nombreux paramètres, qu'il est clairement impossible de donner une formule qui permet de choisir le bon équipement sans aucun facteur d'erreur [89]. En revanche, au niveau industriel, des équations sont élaborées pour évaluer ou comparer les différentes techniques de séparation. Ces critères sont :

Le taux de solide de l'acide récupéré (SC) : le pourcentage de particules en suspension dans la phase liquide après la séparation. Ce critère informe sur l'affinité de la technique de séparation. Il est calculé selon la relation suivante :

$$T_{solide} = \frac{m_{solide} * 100}{m_{mélange}} \quad (38)$$

Le taux de séparation du liquide : la masse du liquide récupéré ($m_{liq}(R)$) par rapport à la masse initiale du mélange ($m_{mél}(S)$). Ce critère informe sur la capacité de la technique à extraire le maximum de liquide à partir du mélange. Ce critère est déterminé selon la relation suivante :

$$TS_{mélange} = \frac{m_{liquide}(R)}{m_{mélange}(S)} \quad (39)$$

Le taux de récupération d'un élément : Il décrit la capacité de la technique à extraire le maximum d'un élément contenu dans la phase liquide à partir du mélange. Il est calculé en multipliant la concentration du composé à récupérer par la masse récupérée et par le taux de solide. L'équation peut s'écrire :

$$TR_{élément} = \frac{m_{élément}(R)}{m_{élément}(S)} = \frac{X_{élément}(R) \times m_{liquide}(R) \times (1 - T_{solide}(R))}{X_{élément}(S) \times m_{mélange}(S) \times (1 - T_{solide}(S))} \quad (40)$$

V. Valorisation par lixiviation

1. Définition

La lixiviation, aussi appelé lessivage ou dissolution sélective, est une technique visant la dissolution chimique d'un ou de plusieurs constituants d'un matériau solide, par un solvant afin de l'extraire sous forme soluble. Elle peut aussi être définie comme étant l'attaque d'un minerai par une solution minérale réactive [91].

2. Procédés de la lixiviation

Les procédés de lixiviation peuvent être regroupés selon différents critères. Dans ce qui suit, les procédés seront classés selon la nature de l'agent de lixiviation. Nous en distinguons quatre procédés :

Lixiviation biologique : la lixiviation peut se faire par voie dite biologique dans laquelle des bactéries sont utilisées. Ce procédé est plutôt adapté aux minerais pauvres ou complexes. Les microorganismes qui font office d'agents lixivians jouent le rôle de catalyseurs [90]. Durant ce processus, les micro-organismes captent les électrons dans les minéraux et les utilisent comme source d'énergie afin d'attaquer les solides. La lixiviation biologique peut s'appliquer dans différents domaines tels que l'hydrométallurgie du cuivre, du nickel et de l'uranium. L'utilisation de cette technique s'avère peu coûteuse, du fait de la faible consommation en réactif, mais les réactions restent lentes et doivent se dérouler dans le domaine d'activité des bactéries.

Lixiviation complexante : des additifs complexants peuvent faire l'objet de milieux lixiviant.

Ces additifs servent à solubiliser des espèces contenues dans un solide. Nous citons, parmi ces milieux : le milieu ammoniacal, le milieu carbonate et le milieu cyanure.

Lixiviation acide : la lixiviation acide consiste en l'attaque par un agent acide. Cette technique est généralement utilisée pour le traitement de minerais pauvres. Nous sommes donc amené à traiter de très grandes quantités de matière pour en retirer quelques pourcentages de produits valorisables, d'où la nécessité de choisir le meilleur réactif.

Lixiviation basique : effectuée en milieu alcalin, elle permet de lixivier les métaux tels que l'aluminium, le zinc, le plomb, le thorium et certains métaux de transition sous un état d'oxydation élevé (molybdène, vanadium, tungstène, chrome). Elle offre l'avantage d'être moins corrosive et plus sélective.

3. Méthodes de la lixiviation

La lixiviation peut s'opérer selon différentes méthodes qui sont :

Lixiviation in situ : elle s'opère directement sur l'emplacement du solide. Les opérations d'extraction ou de transport ne sont donc pas effectuées. Pour cela, il est essentiel que le minerai soit fragmenté pour garantir une surface de contact importante et qu'il soit isolé de toute contamination [91].

Lixiviation en tas : comme dans le cas de la lixiviation in situ, le solide est disposé dans un lieu de stockage, sauf que dans ce cas, le solide est traité auparavant (extraction, broyage...). Cette technique est utilisée pour les minerais considérés riches en produit de valeurs.

Lixiviation en réacteur agité : cette technique est la plus utilisée dans le cadre du traitement des déchets et des minerais à valeur. Le solide est mis en solution dans le liquide de lixiviation. L'opération peut être en batch ou en continue, à contre ou co-courant, et à un seul ou plusieurs étages. Les rendements d'extraction de cette technique dépendent du solide traité, du type et de la concentration de la solution employée ainsi que de la vitesse et du temps d'agitation.

Lixiviation en autoclave : cette technique permet d'opérer dans des températures supérieures à celles obtenues par pression ambiante à l'aide d'autoclaves. L'utilisation de ces dernières permet d'améliorer la cinétique de la réaction et les phénomènes de transfert et donc le rendement d'extraction.

4. Paramètres de la lixiviation

Les réactions de lixiviation peuvent être influencées par différents critères. Le contrôle de ces critères expérimentaux permet d'avoir un meilleur rendement [92]. Les paramètres de suivi de la lixiviation sont :

Température de la réaction : l'élévation de la température permet généralement

l'amélioration du rendement de la réaction. Elle augmente la diffusivité du soluté et donc la cinétique, la solubilité et diminue la viscosité. La température doit être fixée en se référant à la littérature ou à l'expérience. Il est nécessaire de prendre en compte les installations pour éviter leur corrosion ou destruction.

Concentration de l'agent de lixiviation : tout comme dans le cas de la température, la concentration de l'agent lixiviant favorise le rendement de la dissolution. Néanmoins, elle ne doit pas détruire la structure du solide ou les installations. Pour cela le choix de la concentration est primordial.

Rapport solide-liquide : pour avoir le maximum de solubilisation, la quantité de l'agent lixiviant doit être assez suffisante pour réagir avec la quantité du solide mis en réaction. Ce rapport informe sur la quantité de solide mise en solution par rapport à la quantité de l'agent lixiviant.

Granulométrie du solide : la taille des particules solides joue un rôle primordial dans la lixiviation. Au cours de la réaction, plus les particules sont fines plus le rendement est élevé. Le solide nécessite généralement un broyage avant d'être soumis à une lixiviation.

Degré d'agitation : l'agitation mécanique, lors de la lixiviation en réacteurs, permet de maintenir le mélange homogène et surtout favoriser le contact du solide avec le liquide. Ce paramètre est exprimé sous forme de vitesse : nombre de rotation par unité de temps.

Temps de lixiviation : la lixiviation doit se faire dans un temps nécessaire pour permettre le contact de toutes les particules solides avec l'agent lixiviant. Ce temps est défini suivant les réactifs utilisés.

5. Evaluation de la lixiviation

L'évaluation de la lixiviation est la dernière étape du processus. Elle décide de la réussite de la technique et des différents paramètres mis en jeu. L'évaluation peut se faire selon 3 critères :

Concentration du lixiviant : la concentration de l'agent de lixiviation traduit le degré de solubilisation du solide dans la solution lixiviante. Elle se mesure par analyse de la concentration, du pH et de la quantité de l'acide initiale et finale.

Rendement de solubilisation : ce paramètre renseigne aussi sur le degré de lixiviation du solide dans la solution. Il est calculé par le rapport entre la quantité du solide mis en solution et la quantité du solide final.

Rendement de lixiviation : le rendement de lixiviation est le rapport entre la concentration de l'élément solubilisé à récupérer et la concentration de cet élément dans la matrice initiale. Il est exprimé en pourcentage.

Chapitre 3 : Traitement des boues de l'acide phosphorique

Chapitre 3 : Traitement des boues de l'acide phosphorique

Les essais de traitement des boues de l'acide phosphorique sont focalisés sur les boues de l'acide 54%. Cette matrice, contrairement à celle de l'acide 29%, nécessite plus d'attention de par sa complexité et sa richesse en élément de valeur. Toutefois, quelques techniques évaluées, surtout celle agissons en amont de la chaîne de production, peuvent remédier à la problématique des boues de l'acide phosphorique 29%. Les essais ont été réalisés à l'unité Recherche et Développement du site OCP Jorf Lasfar entre Janvier 2018 et Décembre 2019 selon les conditions présentées dans l'annexe 2.

I. Caractérisation des boues

La caractérisation des boues de l'acide phosphorique est essentielle pour une sélection adéquate des méthodes de traitement et de valorisation. Ainsi une caractérisation physico-chimique et rhéologique a été effectuée sur des échantillons prélevés du décanteur de l'acide phosphorique 54% suivant le mode opératoire de l'échantillonnage indiqué en annexe 3.

1. Caractérisation physico-chimique

Cette caractérisation a concerné les propriétés physico-chimiques telles que : la température, la teneur en P_2O_5 , la densité, la viscosité, le taux de solide, la composition minéralogique et la morphologie des particules, la granulométrie, les propriétés de surface, ainsi que le pH, la conductivité et la turbidité. Ces trois dernières caractérisations ont aussi concerné l'acide imprégné dans les boues dans le cadre de l'étude de la floculation. Les modes opératoires de la caractérisation sont détaillés en annexe 4.

1.1 Résultats et discussion

1.1.1 Caractérisation physico-chimique

La caractérisation physico-chimique des boues est présentée dans le tableau 7.

Tableau 7. Caractérisation physico-chimique des boues de l'acide phosphorique

Température (°C)	Teneur en P_2O_5 (%)	Densité	Viscosité (cP)	Taux de solide (%)
40 ± 2	56 ± 3	1,9 ± 0,2	37 ± 1,7	28 ± 2

Les boues extraites du décanteur sont à une température de 40°C. Cette même température a été maintenue au cours de la caractérisation et des essais laboratoire pour reproduire les mêmes conditions industrielles. La teneur en P_2O_5 de 56% est originaire du mélange des teneurs de l'acide fort (54%) et des formes inattaquées et syncristallisées du P_2O_5 demeurante dans la

phase solide des boues [27]. La densité et la viscosité des boues dépendent de la combinaison de deux caractéristiques : la température et le taux de solide. Selon ces conditions, la densité des boues de l'acide phosphorique varie entre 1,7 et 2 et la viscosité varie entre 34 et 40 cP. En se basant sur ces caractéristiques, les boues de l'acide phosphorique 54% restent une matrice assez complexe comparant aux boues 29%. En effet, des recherches menées sur ses dernières montrent que leur taux de solide ne dépasse pas les 15 % induisant à une densité ne dépassant pas les 1,3 et une viscosité ne dépassant pas les 10 cP [93]. Le taux de solide des boues de l'acide phosphorique 54% est élevé. Ce critère rend la manipulation et le traitement plus compliqué.

Une caractérisation supplémentaire a été effectuée dans le cadre de l'étude de la floculation des boues. Le tableau 8 présente les caractéristiques des boues et de l'acide surnageant mesurées après décantation.

Tableau 8. pH, conductivité et turbidité des boues et de l'acide récupéré

pH		Conductivité (mS/cm)		Turbidité (NTU)	
Boues	Acide surnageant	Boues	Acide surnageant	Boues	Acide surnageant
-0,32	-0,29	66	81,3	-	92,66
±0,01	±0,01	± 3,1	± 3,9		± 4,4

La valeur négative du pH des boues et de l'acide constituant la matrice des boues est caractéristique des solutions acides de fortes concentrations [94]. Ainsi seuls les additifs actifs dans un milieu acide à très acide peuvent être utilisés lors du traitement des boues de l'acide phosphorique. La conductivité des boues est inférieure à celle de l'acide car ce critère est directement proportionnel à la quantité de solides, spécifiquement les sels minéraux dissous [95]. Une conductivité de plus de 66 mS/cm permet une croissance importante des floccs. La turbidité des boues n'est pas mesurée car, pour un taux de solide de 28%, la turbidité a dépassé les valeurs limites des mesures du turbidimètre. Après décantation, la turbidité de l'acide a significativement diminué mais une valeur de 92,66 indique l'existence des particules fines dans l'acide.

1.1.1.1 Composition cristalline

La composition cristalline des boues de l'acide phosphorique est présentée dans la figure 24 :

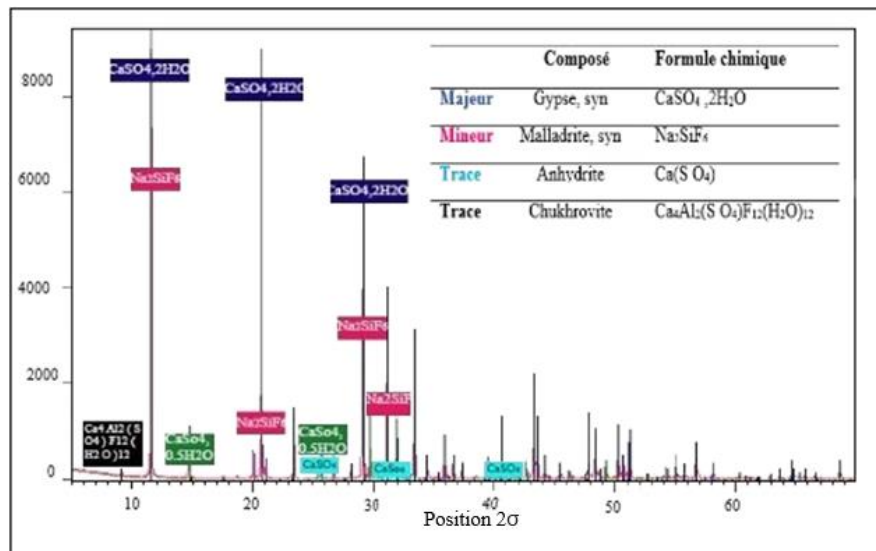


Figure 24. Analyse DRX des boues de l'acide phosphorique σ

Selon le diffractogramme du DRX, les particules des boues de l'acide phosphorique sont principalement composées de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de fluoro-silicate de sodium Na_2SiF_6 comme élément mineur, de l'anhydrite CaSO_4 qui précipite lors de la concentration de l'acide et de la chukhrovite $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}$. Ces deux derniers éléments sont absents dans les boues d'acides phosphorique 29 % car ils précipitent dans les conditions de haute température et basse pression (lors de la concentration) [27, 93]. Ces éléments rendent la gestion des boues 54 % plus complexe [27]. Dans la littérature, peu de chercheurs se sont penchés sur la composition cristalline des boues d'acide phosphorique 54%. Salah Al-Thayabat et al étudiant l'extraction des terres rares de l'acide phosphorique, des boues et du phosphogypse des phosphates de Florida ont plutôt donné l'analyse chimique des boues [96]. Ces dernières sont principalement composées de CaO et SO_3 qui donne naissance aux cristaux des CaSO_4 . Les éléments comme le fer, l'aluminium, le sodium et l'azote sont présents à de très petites quantités. Ceci peut constituer un avantage car ces éléments sont l'origine de la formation de la chukrovite qui est la cause de la complexité des boues 54%. Les mêmes résultats ont été données par Becker dans le cas des boues de l'acide phosphorique de Tapira [27]. Dans le cas des boues de Chicago, en plus des CaO et SO_4 , des éléments comme Al_2O_3 , F et Fe_2O_3 sont présents en importantes quantités [3]. Contrairement aux boues marocaines, les boues de Chicago ne contiennent pas de Sodium.

1.1.1.2 Composition élémentaire

L'observation des particules solides par microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB -EXD) renseigne sur l'homogénéité, la forme des particules et la composition élémentaire des boues. La figure 25 représente les

résultats.

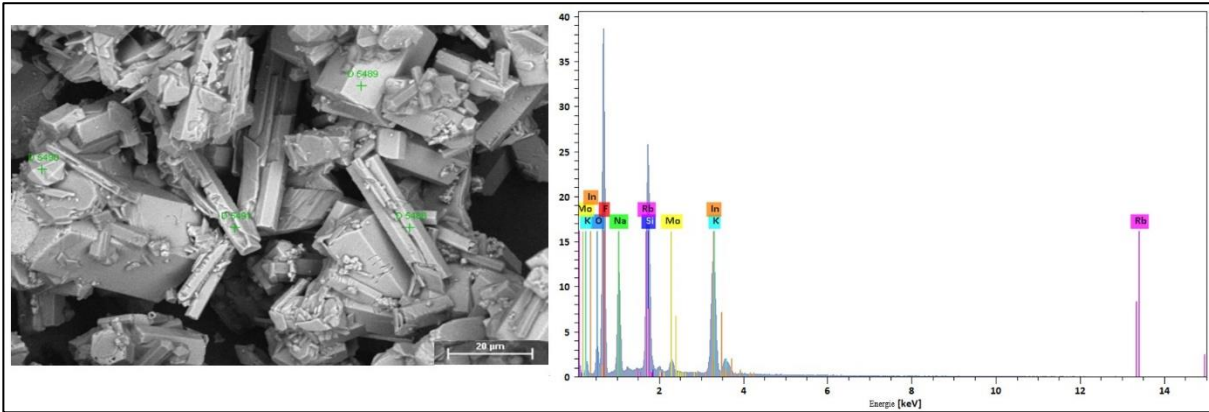


Figure 25. Analyse MEB-EDX des boues de l'acide phosphorique

Les images du MEB-EDX montrent une distribution de formes hétérogène des boues. Les cristaux sont de différentes formes (aiguille, pastilles minces, losange...). Ces résultats renseignent sur la complexité des conditions de formation des boues ainsi que la difficulté du choix des techniques de traitement. Pour la composition, les boues sont principalement composées de calcium, soufre, fluor, sodium. Ces éléments sont similaires à ceux retrouvés dans les résultats DRX. Une étude faite sur les boues d'acide phosphorique brésiliennes montre qu'elles ne contiennent ni le soufre ni le fluor ni le sodium, mais une grande quantité de magnésium [11]. Ce dernier peut aussi être à l'origine de différents éléments complexes comme le magnésium hexafluoro-silicate [27].

1.1.1.3 Composition granulométrique

Selon l'analyse granulométrique, la taille des particules est inférieure à 400 μm dont 50% est inférieure à 35,01 μm comme le montre la figure 26. La moyenne des tailles des particules est de 51,612 μm . Il a été mesuré que les D10, D20, D50 et D90 des particules solides sont, respectivement, 7,37 μm , 11,89 μm , 35,01 μm et 113,12 μm .

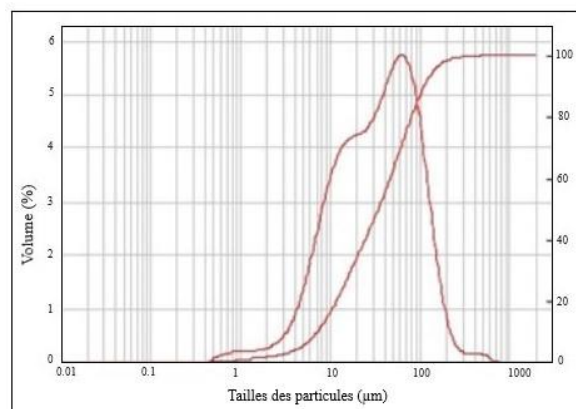


Figure 26. Granulométrie des boues de l'acide phosphorique

En se référant à l'étude de caractérisation des boues de l'acide phosphorique 29%, les boues de l'acide phosphorique 54% présentent une granulométrie très fine [93].

1.1.1.4 Propriétés de surface des particules

Pour un pH de -0.32, la valeur du potentiel Zeta est de +12,8 mV (figure 27). Nous en déduisons que la stabilité des particules dans l'acide est faible et que la charge des particules est positive.

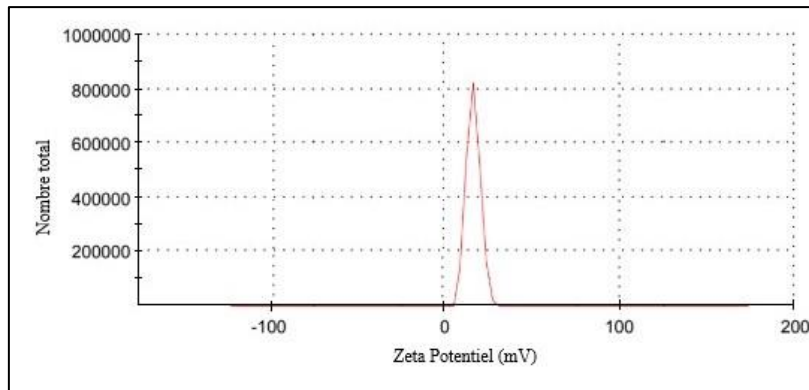


Figure 27. Potentiel Zeta des boues

1.1.2 Caractérisation rhéologique

L'étude du comportement rhéologique des boues de l'acide phosphorique a été effectuée suivant leur viscosité et leur réponse au cisaillement. En premier lieu la viscosité a été mesurée en variant le taux de solide et la température. En deuxième lieu, le comportement rhéologique a été mesuré en utilisant le test de cisaillement moyennant un rhéomètre. Les modes opératoires sont détaillés en annexe 4.

1.1.2.1 Mesure de la viscosité

Les résultats des essais de mesure de la viscosité des boues en variant le taux de solide et la température sont présentés dans les figures 28 et 29.

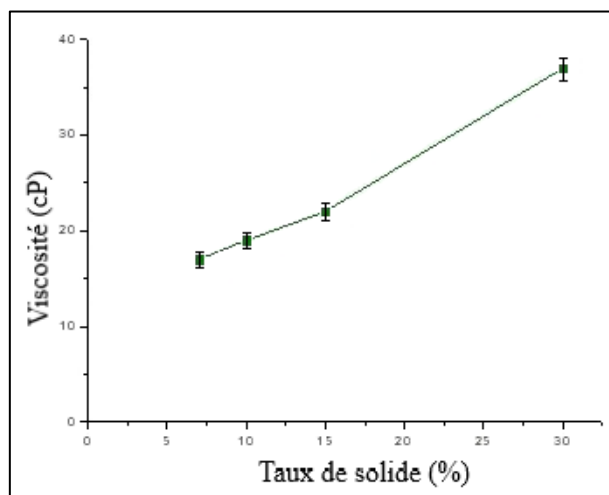


Figure 28. Viscosité des boues 54% en fonction du taux de solide

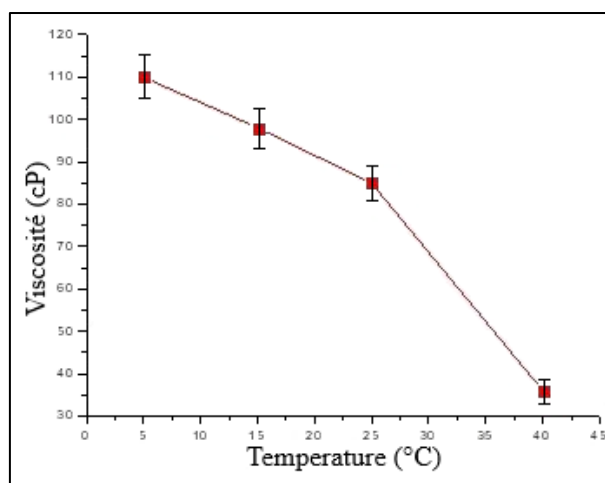


Figure 29. Viscosité des boues 54% en fonction de la température

L'étude de l'effet de la modification des paramètres sur la viscosité informe sur la possibilité de modifier les caractéristiques des boues lors du traitement et de la valorisation. Concernant la modification de la température, la viscosité des boues diminue avec son augmentation pour passer d'une valeur de 108 cP à 38 cP. En effet, lorsque la température augmente, les molécules accumulent de l'énergie sous forme cinétique ce qui induit à une dilatation du volume du liquide [97]. Cette dernière est due à l'augmentation de l'importance du mouvement brownien. La dilatation peut être expliquée par un coefficient de dilatation calculé selon la relation 41 :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V} \frac{1}{T} \quad (41)$$

Où ΔV étant la variation de volume et T étant la température.

A partir de la relation, le coefficient s'exprime comme l'inverse d'une température. En conséquence, avec la dilatation, la particule trouve des sites libres à son voisinage ce qui augmente le phénomène de migration et la mobilité de la particule [98]. Cette modification induit à la diminution de la viscosité. Cette théorie explique aussi les essais de taux de solide. La viscosité augmente de 17 cP à 36 cP avec l'augmentation du taux de solide. En effet, cette augmentation est due à l'interaction entre les particules voisines. Ces résultats dévoilent que la difficulté de manipulation de la matrice des boues de l'acide phosphorique est due à son taux de solide qui peut dépasser les 28%. Ce critère peut être modifié par l'ajout de l'acide phosphorique clarifié, ce qui rend cette modification difficile à opérer à échelle industriel. Contrairement à la température qui peut bien être augmentée au cours du traitement des boues.

1.1.2.2 Mesure rhéologique

Les résultats des essais de l'effet de contraintes cisaillement sur les boues sont représentés dans la figure 30 :

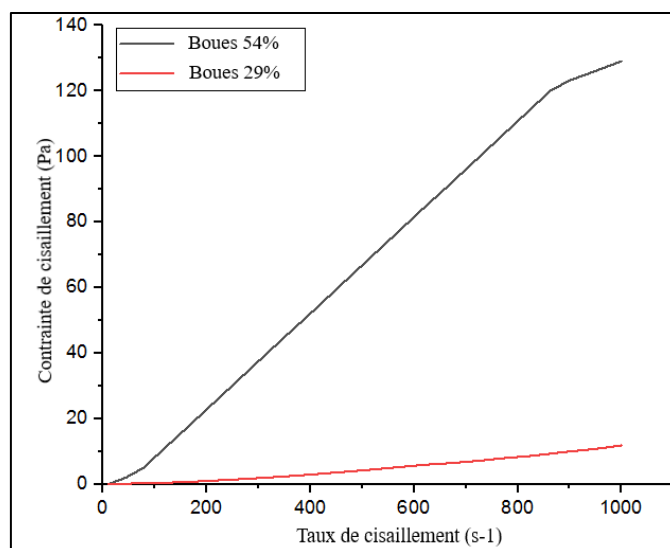


Figure 30. Taux de cisaillement des boues de l'acide phosphorique 29% en P_2O_5 et 54% en P_2O_5

Afin de mieux comprendre le comportement rhéologique des boues, les mesures ont été effectuées aussi pour les boues de l'acide phosphorique 29%. La figure 30 montre que les boues 54% en P_2O_5 sont plus visqueuses que les boues 29%. Nous remarquons que le comportement rhéologique des boues 54% est newtonien (linéaire avec seuil d'écoulement). Elles sont des mélanges rhéo-épaississants ou dilatants. Leur viscosité augmente si la vitesse ou la contrainte de cisaillement augmente. L'évolution du comportement montre que la manipulation des boues est difficile.

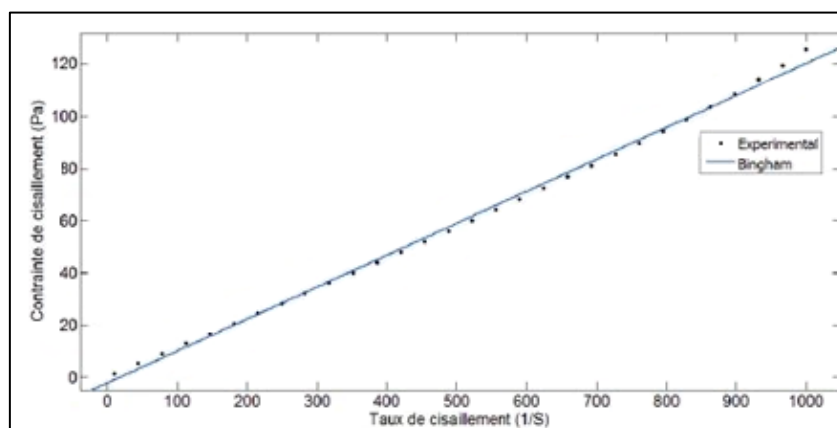


Figure 31. Régression de la mesure rhéologique des boues au modèle de Bingham

Le comportement rhéologique des boues d'acide phosphorique 54% est représenté selon le modèle de Bingham. Ce dernier est un modèle représentant les fluides à seuils (figure 31), qui se comportent comme un solide en dépassant un seuil de contraintes donné mais au-delà de ce seuil, le comportement du fluide sera identique à un fluide Newtonien. A partir de l'équation et de la représentation de ce modèle, la viscosité dynamique des boues 54% à 40°C est de 40 cP

équivalence à la valeur mesurée par viscosimètre. Cette mesure confirme la complexité de manipulation des boues de l'acide phosphorique.

1.1.3 Conclusion

Il est ressorti de la caractérisation des boues de l'acide phosphorique que c'est un déchet à fort potentiel du fait de son taux de P_2O_5 important (56%). En revanche, leurs caractéristiques physiques étant boues visqueuses, denses avec un taux de solide élevé et une granulométrie fine, en font une matrice complexe. De ce fait, un traitement physique par simple décantation peut s'avérer non efficace. D'une autre part, contrairement aux boues des différentes localisations (Brésil, Chicago, Florida.), les boues marocaines sont riches en impuretés. Une richesse à double tranchant qui rend le traitement et la valorisation compliqués.

II. Traitement des boues de l'acide phosphorique

En se basant sur la caractérisation des boues, nous nous sommes orientés vers différentes techniques de traitement, dont quelques-unes sont déjà expérimenté à l'échelle international. En effet, le traitement des boues de l'acide phosphorique a été effectué selon deux pistes. La première vise à agir en amont pour réduire les importantes quantités de boues produites (Up Stream) et la deuxième vise à agir en aval afin de récupérer les pertes en acide phosphorique exprimées en P_2O_5 (Down Stream). Ces techniques sont basées et adaptées aux différentes caractéristiques physico-chimiques des boues (taux de solide, viscosité et densité, taux de P_2O_5). L'ensemble de ces caractéristiques et techniques évaluées sont schématisées dans la figure 32.

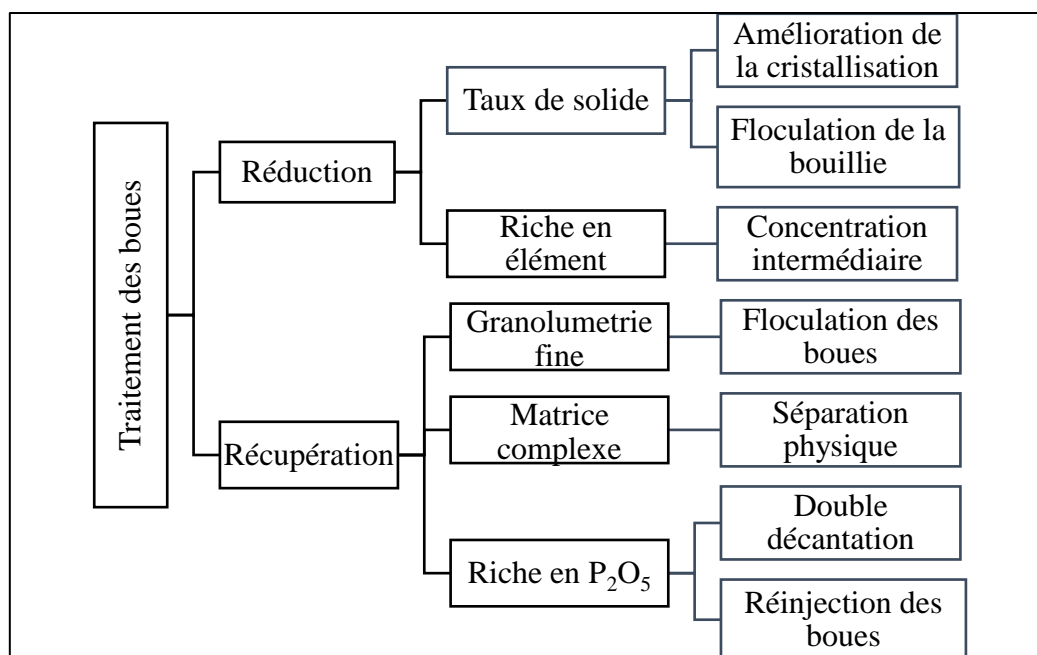


Figure 32. Les techniques de traitement des boues expérimentées

1. Techniques de traitement pour réduction de la quantité des boues produites

1.1 Effet de la modification de la cristallisation du phosphogypse sur la formation des boues de l'acide phosphorique

La réflexion d'opérer une modification de la cristallisation du phosphogypse émane du taux de solide élevé de l'acide phosphorique après filtration. L'idée étant d'agir au niveau de l'étape attaque-filtration afin d'éviter le passage des solides lors de la filtration et donc réduire la quantité des boues produites. Ceci sera effectué par l'ajout d'additifs compensant les carences en silice réactive. Cette dernière est l'un des éléments qui régissent la qualité de la filtration par amélioration de la cristallisation. En effet, la silice dans le phosphate se lie au fluor empêchant sa liaison au calcium sous forme de CaF_2 ce qui nuit à la formation de cristaux du CaSO_4 et induit à une mauvaise filtration. Les essais de la modification consistent à réaliser l'attaque filtration à l'échelle laboratoire en utilisant un dispositif simulant les conditions à l'échelle industrielle. La pulpe de phosphate a été dopée 17.625 g des quatre types d'additifs (argiles) : Arg1, Arg2, Arg3 et Arg4 (Calcul en annexe 5). Ces argiles contiennent 40% de la silice réactive. Le mode opératoire est détaillé en annexe 5. Le suivi de l'efficacité et la fiabilité de cette technique, à réduire la quantité des boues de l'acide phosphorique, a été fait selon les six critères suivants :

Taux de sulfate : la teneur en acide sulfurique libre dans l'acide récupéré après filtration informe sur l'excès de l'acide sulfurique mis en réaction. Cet excès induit à une diminution de la pureté du produit final. La mesure de taux de sulfate a été faite par précipitation selon la méthode volumétrique. Le mode opératoire est détaillé en annexe 5.

Taux de solide de l'acide : ce critère est le plus important dans cette étude. Il permet d'évaluer la performance et l'effet des additifs sur la production des boues de l'acide phosphorique. Le taux de solide de la bouillie est calculé de la même façon que celui des boues (annexe 4) selon la relation (42).

$$TS = \frac{m_{\text{solide}} * 100}{m_{\text{mélange}}} \quad (42)$$

Densité : comme dans le cas des boues, la densité de l'acide est mesurée à l'aide du densimètre de laboratoire Mettler Toledo TM 51324450.

Filtrabilité : elle est un critère primordial pour le suivi des performances d'une unité de fabrication de l'acide phosphorique. Ce paramètre renseigne sur la facilité de séparation et donc la quantité des cristaux de gypse et celle de l'acide récupéré. La filtrabilité est mesurée selon la relation suivante :

$$Ft = 0.122 * \frac{TS_B * 800}{\sqrt{\Sigma t}} \quad (43)$$

Avec : Ft : filtrabilité ; TS_B : taux de solide de la bouillie ; Σt : temps.

Rendement chimique : ce critère renseigne sur le degré de l'achèvement de la réaction. Le rendement chimique détermine le taux d'extraction de P₂O₅ à partir du phosphate. Le calcul de ce critère nécessite une analyse préalable du pourcentage de P₂O₅ et du CaO dans le phosphate et le phosphogypse, selon la relation :

$$Rc = 1 - \frac{(\% P_2O_5)_{\text{phosphogypse}} * (\% CaO)_{\text{Phosphate}}}{(\% P_2O_5)_{\text{Phosphate}} * (\% CaO)_{\text{phosphogypse}}} \quad (44)$$

Forme des cristaux : ce critère informe sur la morphologie et la taille des cristaux. La modification de ces dernières indique l'impact des additifs sur la cristallisation. La forme des cristaux est analysée par le microscope optique Microscope Ceti 1202 MAX II Trinoculaire couplé à une caméra Leica DMC2900.

Quantité des boues : la quantité des boues produites affirme l'intérêt de l'amélioration de la cristallisation. Elle est estimée à partir du taux de solide généré pour une tonne de phosphate.

1.1.1 Résultats et discussion

Les résultats, des tests de l'ajout des additifs, réalisés à l'échelle laboratoire sont illustrés dans le tableau 9.

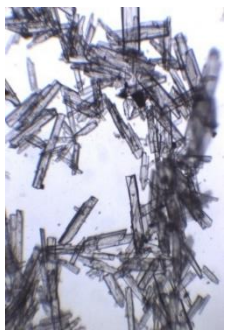




Tableau 9. Résultats des essais de la modification de cristallisation par ajout d'additifs

	Taux de sulfate (SO ₄ ²⁻ g/L)	T (°C)	Densité d'ACP	Temps filtration (s)	Filtrabilité (g/s)	Rendement (%)	Taux de solide de l'acide (%)
Sans dopage	26,9 ±1,1	80	1,248 ±0,05	24,1 ± 0,94	5,99 ± 0,4	93 ± 0,7	3 ± 0,15
Arg1	23,27 ±1,2		1,276 ±0,05	16,9 ± 0,86	6,92 ± 0,54	95 ± 0,85	2,3 ± 0,4
Arg2	25,83 ±1,26		1,239 ±0,04	7,14 ±0,24	11,21 ± 0,62	96 ± 0,91	1,9 ± 0,12
Arg3	27,09 ± 1,3		1,255 ± 0,06	15,1 ± 0,63	8,11 ± 0,48	96 ± 0,74	2,7 ± 0,5
Arg 4	11,71 ±0,61		1,366 ±0,06	57,84 ±3,4	4,87 ± 0,43	92 ± 0,6	3,4 ± 0,61

Les résultats montrent que la filtrabilité a été améliorée pour les mélanges issus de la pulpe dopée par l'Arg2. Cette amélioration est due à la composition de cette argile. En effet, la pulpe de phosphate utilisée contient des quantités variables de silice et de fluor. Un déficit de la silice génère un excès de fluor qui entre en compétition avec le sulfate et réagit avec le calcium pour former le fluorure de calcium CaF_2 [19]. La formation de ce dernier endommage l'empilement des cristaux de sulfate de calcium en influençant leur forme ce qui conduit à une mauvaise filtration.

Par rapport à l'échantillon sans dopage, le taux de sulfate et de solide, informant sur l'accomplissement de la réaction de l'attaque, ont été améliorés par l'ajout des additifs sauf dans le cas de l'Arg 4. Ceci peut être expliqué par la réaction de cet additif avec les sulfates de l'acide inhibant leur réaction avec le phosphate. En outre le rendement chimique s'accroît successivement pour les trois argiles Arg1, Arg2 et Arg3, en raison de la diminution des pertes en P_2O_5 [27]. Le taux de solide est fortement lié à la filtrabilité. Une filtration de qualité ne permet pas le passage des particules. En effet, les particules de tailles plus grandes permettent de former une pré-couche sur le filtre empêchant les particules de petites tailles de passer à travers le filtre et diminue par conséquent le taux de solide dans l'acide récupéré. Ainsi, l'ajout des additifs, notamment l'Arg2, a permis d'améliorer la filtrabilité et donc le captage du maximum de solide. Ce qui peut être confirmé par la morphologie des cristaux qui renseigne aussi sur la modification de la cristallisation. Le tableau 10 représente les observations au microscope optique des cristaux du phosphogypse formés.

Tableau 10. Images microscopiques des cristaux formés

Profil	Sans ajout	Arg1	Arg2	Arg3	Arg4
Forme des cristaux					

Selon les images du microscope, la filtrabilité est directement liée à la forme et la taille des cristaux du phosphogypse. Becker lie la bonne filtrabilité de la bouillie à des cristaux de taille uniforme qui tendent vers le sphérique [27]. En effet, le phosphogypse contient des cristaux de différentes tailles avec différentes formes induisant à la non formation des espaces interstitiels et donc au captage des acide entre les particules.

L'effet des additifs Arg1, Arg2, Arg3, et Arg4, est donc assez remarquable notamment concernant le taux de solide dans l'acide et permet de prévenir l'effet de la modification de la cristallisation sur la quantité des boues produites. En effet, pour compléter ces résultats, une estimation de la quantité des boues générées pour chaque essai est calculée à partir du taux de solide de l'acide (tableau 11). La méthode de calcul utilisée au niveau laboratoire est une technique plus simplifiée par rapport à celle décrite dans le chapitre I. Elle dépend de l'estimation de la quantité générée pour une tonne de phosphate en le rapportant à la quantité utilisée au niveau du laboratoire. Dans ce sens, 0,03 m³ des boues 29% est généré à partir d'une tonne de P₂O₅ et donc 3,33t de phosphate. A partir de ces données, une tonne de phosphate génère en moyenne 36kg de boues 29% et 18 kg de boues 54%. Le tableau 11 représente les résultats de calcul des masses des boues produites.

Tableau 11. Masse des boues 29 % et 54 % produites

	Taux de solide de l'acide (%)	Masse de boues 29% (g)	Masse de boues 29 %par tonne de phosphate (kg)	Masse de boues 54% (g)	Masse de boues 54 %par tonne de phosphate (kg)
Sans dopage	3 ± 0,12	9 ± 0,43	36 ± 1,7	1,2 ± 0,07	18 ± 0,91
Arg1	2,3 ±0,11	6,9 ± 0,37	27,6 ± 1,38	1 ± 0,06	15 ± 0,77
Arg2	1,9 ±0,97	5,7 ± 0,29	22,8 ± 1,14	0,8 ± 0,04	12 ± 0,78
Arg3	2,7 ± 0,14	8,1 ± 0,35	32,4 ± 1,67	1,1 ± 0,07	16,5 ± 0,89
Arg4	3,4 ± 0,18	10,2 ± 0,57	40,8 ± 2,11	1,5 ± 0,08	22,5 ± 1,11

1.1.2 Conclusion

A partir de ces résultats, nous pouvons confirmer que l'ajout d'additifs améliore la qualité de la cristallisation et diminue par conséquent la production des boues, sauf pour le cas de l'Arg4 ce qui était tout à fait prévisible par rapport au taux de solide produit dans l'acide. L'ajout de l'Arg2 dans le processus de production de l'acide phosphorique diminue la production des boues 29% de 36.66% et celle des boues 54% de 33%. Nous pouvons estimer le gain en acide de cette technique à plus de 23%.

1.2 Effet de la floculation de la bouillie sur la formation des boues de l'acide phosphorique

Tout comme le cas de la modification de la cristallisation, l'idée de la floculation de la bouillie dérive du taux de solide élevé des boues de l'acide phosphorique. L'objectif de la floculation de la bouillie est d'améliorer la performance de la filtration pour clarifier d'avantage l'acide produit et réduire, par conséquent, la quantité des boues produites. Les essais consistent en l'ajout des trois floculants anioniques, (utilisés dans l'industrie de phosphate), du type polyacrylate, à la bouillie, prélevée de l'unité de l'attaque. Les floculants sont ajoutés à deux différentes consommations utilisées au niveau industriel : 100 g/ tonne de P_2O_5 et 150 g/ tonne de P_2O_5 . Ils sont mis en solution, à quatre concentration 0,5 g/l, 1g/l, 2g/l et 5g/l, pour faciliter leur dispersion et aussi leur prélèvement. Le mélange, bouillie – floculant, est agité puis filtré. L'acide récupéré est décanté puis concentré par évaporation jusqu'à 54% en P_2O_5 (mode opératoire en annexe 6). Les critères de suivi de la performance de la floculation de la bouillie sont : le temps de filtration, le taux de solide de l'acide faible 29% en P_2O_5 , le temps de concentration, le taux de solide de l'acide fort 54% en P_2O_5 et la quantité des boues produites.

1.2.1 Résultats et discussion

La quantité de floculant à ajouter dépend du type de floculant, de la concentration et aussi de la consommation. Les volumes des floculants à ajouter à la bouillie sont donnés dans le tableau 12 (calcul en annexe 6) :

Tableau 12. Volumes des floculants à ajouter dans la bouillie

	0,5 g/l	1g/l	2g/l	5g/l
100 g/ tonne de P_2O_5	100 ml	50 ml	25 ml	10 ml
150 g/ tonne de P_2O_5	150 ml	75 ml	37.5 ml	15 ml

Les résultats des essais de filtration de la bouillie après ajout de floculant selon les différentes concentrations et consommations sont données dans le tableau 13.

Tableau 13. Résultats des essais de floculation de la bouillie

Floculant	Concentration (g/l)	Consommation (g/tonne P₂O₅)	Temps de filtration (s)	Taux de solide (%)	Consommation (g/tonne P₂O₅)	Temps de filtration (s)	Taux de solide (%)
Sans ajout	-	-	24,5 ± 1,12	2,9 ± 0,12	-	24,5 ± 1,12	2,9 ± 0,12
Superfloc	0,5	100	25 ±1,17	3,21 ± 0,19	150	27 ± 1,21	2,34 ± 0,09
	1		23 ±1,14	2,93 ± 0,12		25,7 ± 1,11	2,42 ± 0,11
	2		22,4 ± 1,11	2,43 ± 0,11		23 ± 1,15	3,56 ± 0,18
	5		21 ±1,07	2,17 ± 0,09		27,3 ± 1,1	3,34 ± 0,15
PHOS 34	0,5		21,7 ±1,07	2,22 ± 0,03		24,2 ± 1,22	2,89 ± 0,11
	1		20,7 ±1,09	1,55 ± 0,04		22 ± 1,32	2,71 ±0,07
	2		23,1 ±1,11	2,31 ± 0,04		27,8 ± 1,39	3,07 ±0,12
	5		25,1 ±1,25	2,51 ± 0,07		29 ± 1,46	3,35 ± 0,13
Ultrafloc M404	0,5		25,7 ± 1,28	2,68 ± 0,06		27,9 ± 1,38	2,96 ± 0,08
	1		30,4 ± 1,53	3,01 ± 0,09		26,45 ± 1,43	2,73 ± 0,07
	2		30,2 ± 1,57	3,14 ± 0,15		25,1 ± 1,29	2,61 ± 0,07
	5		35 ± 1,75	3,27 ± 0,17		25,1 ± 1,26	1,79 ± 0,06

Nous constatons que pour la plupart des flocculants, le temps de filtration et le taux de solide ont diminué. Ce constat est expliqué par le fait que l'ajout d'un flocculant permet d'augmenter le contact entre les particules et forme des agrégats ou des flocs de diamètres plus importants [99, 100, 101]. L'augmentation de la taille des particules de la bouillie améliore la qualité de la filtration. Comme dans le cas de la modification de la cristallisation, la pré-couche a permis de capter les particules fines et par conséquent la diminution du taux de solide. D'une autre part, la présence de particules de grande taille dans le gâteau permet d'augmenter l'espace interstitiel entre les particules, conduisant au passage rapide et facile du liquide et diminuant le temps de filtration [102]. C'est le cas du PHOS 34 qui, à une concentration de 1g/l et une consommation de 100 g/ tonne de P_2O_5 , a permis de réduire le taux de solide de plus de 55 %. D'autres conditions ont permis, en revanche, une augmentation du temps de filtration et du taux de solide. En effet, la présence d'une concentration de flocculant non appropriée peut réduire la qualité de la filtration par l'augmentation de la viscosité de la bouillie ou d'induire à une mauvaise distribution du flocculant dans la bouillie inhibant la formation des flocs [101, 103].

L'efficacité de la floculation se traduit aussi par la diminution du taux de solide de l'acide phosphorique récupéré après filtration et donc la quantité des boues générées après la concentration. Nous avons mesuré la quantité des boues à partir du taux de solide de l'acide après concentration. Les résultats sont représentés dans le tableau 14.

Tableau 14. Résultats de la concentration de l'acide après floculation de la bouillie

Floculant	Concentration	Consommation	Temps de Concentration (min)	Taux de solide (%)	Consommation	Temps de Concentration (min)	Taux de solide (%)
Sans ajout	-	-	81 ± 4,09	1,1 ± 0,05	-	81 ± 4,07	1,1 ± 0,05
Superfloc	0,5	100	78 ± 3,91	1,16 ± 0,06	150	68 ± 3,3	0,64 ± 0,01
	1		76 ± 3,72	0,80 ± 0,04		69 ± 3,2	0,71 ± 0,01
	2		71 ± 3,65	0,78 ± 0,04		87 ± 4,02	1,39 ± 0,04
	5		73 ± 3,32	0,53 ± 0,02		87 ± 4,23	1,23 ± 0,07
PHOS 34	0,5		70 ± 3,51	0,62 ± 0,02		76 ± 3,54	0,83 ± 0,02
	1		61 ± 3,01	0,37 ± 0,01		72 ± 3,81	0,66 ± 0,02
	2		71 ± 3,45	0,67 ± 0,03		76 ± 3,21	0,90 ± 0,03
	5		73 ± 3,64	0,79 ± 0,02		83 ± 4,2	1,35 ± 0,07
Ultrafloc M404	0,5		70 ± 3,51	0,61 ± 0,05		79 ± 3,98	0,91 ± 0,02
	1		80 ± 4,02	1,12 ± 0,08		70 ± 3,7	0,78 ± 0,03
	2		83 ± 4,08	1,23 ± 0,07		71 ± 3,99	0,63 ± 0,01
	5		87 ± 4,01	1,36 ± 0,06		69 ± 3,27	0,52 ± 0,03

Les résultats des essais montrent que le temps de concentration et le taux de solide dans l'acide concentré ont diminué en utilisant la floculation. Ceci est dû à la diminution des impuretés dissoutes dans l'acide 29% en P₂O₅ par la diminution des solides qui ont pu s'échapper par le

filtre. Pour mieux interpréter l'effet de la floculation de la bouillie sur la production des boues de l'acide phosphorique, la quantité des boues produites, par l'essai laboratoire, a été mesuré. Les résultats sont donnés dans le tableau 15.

Tableau 15. Masse des boues 29% et 54% produites après floculation

Floculant	Taux de solide (29%)	Masse des boues par tonne de phosphate (kg)	Taux de solide (54%)	Masse des boues par tonne de phosphate (kg)
Sans ajout	2,9 ± 0,12	36,00 ± 1,7	1,33 ± 0,08	18,00 ± 0,95
Superfloc	3,21 ± 0,19	39,85 ± 1,82	1,16 ± 0,06	18,98 ± 1,11
	2,93 ± 0,12	36,37 ± 1,77	0,80 ± 0,06	13,09 ± 0,87
	2,43 ± 0,11	30,17 ± 1,64	0,78 ± 0,04	12,76 ± 0,81
	2,17 ± 0,09	26,94 ± 1,59	0,53 ± 0,02	8,67 ± 0,79
	2,34 ± 0,09	29,05 ± 1,53	0,64 ± 0,03	10,47 ± 0,88
	2,42 ± 0,11	30,04 ± 1,67	0,71 ± 0,03	11,62 ± 0,89
	3,56 ± 0,18	44,19 ± 1,91	1,39 ± 0,09	22,75 ± 1,22
	3,34 ± 0,15	41,46 ± 1,89	1,23 ± 0,07	20,13 ± 1,05
Phos 34	2,22 ± 0,03	27,56 ± 1,61	0,62 ± 0,04	10,15 ± 0,81
	1,55 ± 0,04	19,24 ± 1,42	0,37 ± 0,02	6,17 ± 0,78
	2,31 ± 0,04	28,68 ± 1,54	0,67 ± 0,08	10,96 ± 0,91
	2,51 ± 0,07	31,16 ± 1,67	0,79 ± 0,04	12,93 ± 0,82
	2,89 ± 0,11	35,88 ± 1,71	0,66 ± 0,03	13,58 ± 0,85
	2,71 ± 0,07	33,64 ± 1,57	0,83 ± 0,06	10,80 ± 0,81
	3,07 ± 0,12	38,11 ± 1,84	0,90 ± 0,05	14,73 ± 0,94
	3,35 ± 0,13	41,59 ± 1,89	1,35 ± 0,08	22,09 ± 1,21
Ultrafloc M404	2,68 ± 0,06	33,27 ± 1,64	0,61 ± 0,05	9,98 ± 0,78
	3,01 ± 0,09	37,37 ± 1,79	1,12 ± 0,06	18,33 ± 0,97
	3,14 ± 0,15	38,98 ± 1,81	1,23 ± 0,08	20,13 ± 1,10
	3,27 ± 0,17	40,59 ± 1,97	1,36 ± 0,07	22,25 ± 1,21
	2,96 ± 0,08	36,74 ± 1,76	0,91 ± 0,06	14,89 ± 0,91
	2,73 ± 0,07	33,89 ± 1,68	0,78 ± 0,04	12,76 ± 0,88
	2,61 ± 0,07	32,40 ± 1,68	0,63 ± 0,04	10,31 ± 0,74
	1,79 ± 0,06	22,22 ± 1,51	0,52 ± 0,02	8,51 ± 0,62

Selon les résultats, la floculation de la bouillie a significativement réduit la quantité des boues de l'acide phosphorique.

1.2.2 Conclusion

Nous constatons que l'utilisation de la technique de floculation de la bouillie diminue nettement la quantité de production des boues de l'acide phosphorique. En effet dans le cas de PHOS 34 la production des boues est passée de 18 à 6,15 Kg soit une diminution de 65.83%. Nous pouvons estimer le gain en acide de cette technique à plus de 46%.

1.3 Effet de la concentration intermédiaire sur la production des boues de l'acide phosphorique

La composition cristalline et élémentaire complexe des boues 54%, comparée à celle des boues 29%, nous a poussés à passer par un nettoyage de l'acide au cours de la concentration pour éviter la formation de cristaux complexes. Le principe est de récupérer les solides formés à des concentrations intermédiaires puis achever la concentration jusqu'à 54%. En se référant à la littérature, une concentration intermédiaire de 40 % est usuellement utilisée, pour la production de certains types d'engrais, dans le cas des industries de production de l'acide phosphorique [27]. Les essais consistent à concentrer des échantillons de l'acide 29% jusqu'à 40%, clarifier puis concentrer pour atteindre les 54% en P₂O₅ (mode opératoire en Annexe 9). L'effet de cette technique sur la réduction des boues de l'acide phosphorique sera évalué par la quantité et la composition des boues produites. Les caractéristiques de comparaison sont le temps de chauffage, la masse solide et les caractéristiques du solide.

1.3.1 Résultats et discussion

Les tests de la concentration intermédiaire donnent les résultats des masses des phases solides et liquides récupérées après la concentration, illustrés dans le tableau 16.

Tableau 16. Résultat de la concentration intermédiaire

	Masse de l'acide dans les boues (g)			Masse du solide dans les boues (g)			Chauffage (min)	
	Concentration directe	54%	399 ± 19,18	353 ± 18,41	385 ± 18,73	105 ± 5,87	126 ± 6,43	112 ± 7,21
Concentration intermédiaire	40%	137 ± 7,13	113 ± 7,01	123 ± 7,11	72 ± 4,01	54 ± 2,7	62 ± 2,99	80 ± 3,89
	54%	49 ± 1,98	61 ± 2,47	57 ± 2,12	14 ± 1,1	21 ± 1,07	17 ± 0,9	21 ± 1,8

Comme résumé dans le tableau 16, l'utilisation de la concentration intermédiaire à 40% P_2O_5 a réduit le temps de chauffage et la quantité de boues 54% (mesurée par la somme des masses de solide récupérés à 40% et 54%). La récupération du solide décanté à 40% a permis la récupération de la majorité du solide. En effet, la viscosité à 80° C des boues à 40% est de 2,7 cP et de 9 cP pour 54% des boues. Ainsi, à 40% en P_2O_5 , l'acide n'a toujours pas atteint une viscosité importante et convient toujours à la sédimentation des particules. De plus, lorsque la concentration est exprimée en proportion de P_2O_5 , les zones privilégiées pour la formation de nouveaux cristaux sont comprises entre 50% et 57% en P_2O_5 , spécifiquement entre 51% et 55% en P_2O_5 [27]. Ainsi, la récupération des solides avant ces concentrations diminue la formation de cristaux, en particulier de composés complexés comme la ralsomite et la chukrovite [104]. Pour examiner l'efficacité de la concentration intermédiaire, le solide récupéré a été analysé. La composition permet d'étudier l'effet de la récupération du solide sur la formation des nouveaux cristaux.

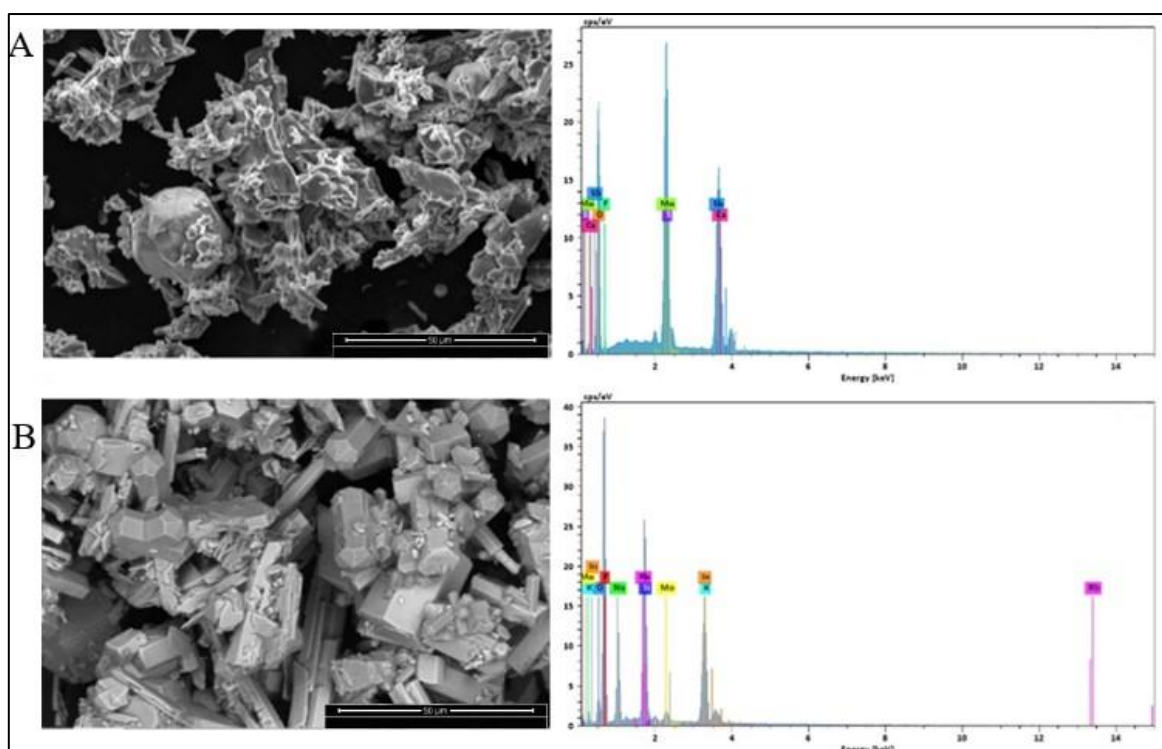


Figure 33. Analyse MEB-EDX du solide récupéré (A : 54% solide après la concentration intermédiaire. B : 54% solide sans la concentration intermédiaire)

L'analyse MEB-EDX montre que les tailles et la composition des boues sont différentes. Les particules après la concentration intermédiaire sont plus petites, homogènes et contiennent moins de composants. Elle confirme que la plupart des particules se forment avant 40% [105].

La concentration intermédiaire a diminué la masse de fluor, potassium, sodium qui forment différents complexes notamment la chukrovite. L'absence de potassium s'explique par la non-formation de $(Al, Fe) 3KH_{14} (PO_4) 4H_2O$ (également appelé composé X). Selon Becker, le composé X ne précipite jamais à moins de 40%. Il a été confirmé que l'élimination de K^+ pourrait diminuer sa formation de 25% [106].

1.3.2 Conclusion

En plus d'une performance de réduction des boues dépassant les 29,4%, la technique de la concentration intermédiaire a permis de diminuer le temps de chauffage. D'autant plus que le solide récupéré contient des composants moins complexes ce qui améliore la performance de l'unité de concentration. Nous pouvons estimer le gain en acide de cette technique à plus de 21%.

1.4 Comparaison des techniques de réduction

En comparant les trois techniques de traitement des boues pour diminuer leur quantité de production, nous constatons que la floculation de la bouillie offre le meilleur rendement de 65.83%, suivie par l'amélioration de la cristallisation avec 33% puis la concentration intermédiaire avec 29.4%. En effet les techniques de cristallisation et de concentration dépendent principalement de la réaction entre les impuretés. Ainsi, la performance de ces deux techniques peut être plus significative pour des phosphates moins riches en impuretés.

2. Techniques de traitement pour la récupération de l'acide phosphorique

2.1 Effet de la floculation des boues sur la récupération de l'acide phosphorique

Les essais de floculation des boues visent à étudier l'effet de la technique de floculation des boues de l'acide phosphorique sur la récupération de l'acide (exprimé en P_2O_5) imprégné dans les boues. Le choix de cette technique repose sur la granulométrie fine des boues de l'acide phosphorique. Les essais ont été menés en utilisant cinq polymères différents avec la même densité de charge, différents poids moléculaire et différents dosages. Ce sont des flocculants anioniques, dérivés du polyacrylamide à haut poids moléculaire opérant dans les milieux acides. Les performances de cette technique ont été évaluées par la mesure des taux de décantation et de récupération du P_2O_5 . En plus de ces critères et pour mieux cerner la technique, nous avons étudié l'effet de la dissolution, du dosage, du poids moléculaire et du type du flocculant. Les modes opératoires sont détaillés en annexe 7.

Dissolution des flocculants : le choix des flocculants a été basé sur trois critères : la composition et le poids moléculaire du flocculant ainsi que le pH des boues. Les flocculants sont mis en

solution pour faciliter leur dispersion et aussi leur prélèvement. La turbidité, l'indice de réfraction, la densité et le temps de miscibilité ont été mesurés pour chaque solution de floculant.

Dosage des floculants : la floculation peut être affectée par les conditions de dosage et de mélange. Des tests ont été effectués pour évaluer la dose requise pour une capture optimale des particules. Le comportement de floculation des boues a été déterminé par Jar-test. Après 4 heures de décantation, la turbidité de l'acide récupéré a été mesurée afin de choisir le dosage optimal variant entre 3 et 7 ppm par tonne de boues.

Taux de décantation : en suivant les mêmes conditions du test de dosage, la floculation a été réalisée par Jar-test en ajoutant le dosage optimal à la même vitesse d'agitation. La dose optimale utilisée pour F2, F3, F5 et F1 était de 5 ppm et de 3 ppm pour F4. Les échantillons ont été déposés. La vitesse de sédimentation a été mesurée en surveillant la hauteur du solide décanté au fil du temps au cours de la décantation. Pour interpréter la corrélation entre le taux de décantation et la taille du floc, cette dernière a été mesurée en utilisant le Microscope MAX II Trinoculaire Ceti 1202.5000M couplé à la caméra Leica DMC2900.

Taux de récupération : le critère du taux de récupération ($TR_{P_2O_5}$) décrit la quantité de P_2O_5 récupérée à partir de la quantité initiale de P_2O_5 dans les boues et donc le taux de pertes récupérables. Il est calculé en multipliant la concentration de P_2O_5 par la masse du liquide ou du solide récupéré et la teneur en solide du liquide ou du solide récupéré. L'équation s'écrit :

$$TR_{P_2O_5} = \frac{m_{P_2O_5}(R)}{m_{P_2O_5}(S)} = \frac{X_{P_2O_5}(R) \times m_{acide}(R) \times (1 - T_{solide}(R))}{X_{P_2O_5}(S) \times m_{boues}(S) \times (1 - T_{solide}(S))} \quad (46)$$

2.1.1 Résultats et discussions

Les essais de floculation sont évalués principalement par dissolution et dosage des floculants. En revanche nous avons aussi étudié l'influence d'autres critères comme le poids moléculaire et le type du floculant.

2.1.1.1 L'effet de la dissolution du floculant sur la performance de la floculation

La dissolution des particules des floculants est d'une grande importance dans le processus de floculation. Elle permet d'une part l'activation de l'agent chimique du polymère et d'une autre part la favorisation de sa mobilité et sa capacité à atteindre des particules solides [109]. Plusieurs propriétés régissent la miscibilité des particules des floculants telles que : le degré de polymérisation, le rayon de giration et le facteur de structure [110]. A ce niveau de recherche,

l'étude de la dissolution des flocculants selon ces paramètres nécessite des études et des calculs complémentaires. C'est pourquoi, la dissolution a été étudiée en comparant différentes caractéristiques des solutions de flocculant notamment la turbidité, l'indice de réfraction, la densité et le temps de miscibilité. Ces paramètres fournissent suffisamment d'informations sur la dissolution. Lors de la dissolution, la turbidité, l'indice de réfraction, la densité et le temps de miscibilité des solutions (1g/l) ont été suivis. Les caractéristiques de chaque flocculant sont données dans le tableau 17.

Tableau 17. Caractéristiques de dissolution des flocculants

Flocculant	Type de flocculant	Poids moléculaire	Turbidité	Indice de réfraction	Densité	Temps de dissolution (min)
F1	Sulfonique	13 M	2,21 ± 0,11	1,3341 ± 0,0667	0,997 ±0,032	254 ± 12,8
F2	Carboxylique	10 M	1,89 ±0,08	1,3339 ± 0,0666	0,994 ± 0,041	160 ± 8,21
F3	Carboxylique	11M	2,08 ±,012	1,3340 ±0,0663	0,996 ± 0,047	185 ± 9,97
F4	Carboxylique	15 M	2,35 ±0,12	1,3338 ±0,0670	0,995 ± 0,041	212 ± 11,2
F5	Carboxylique	12M	1,76 ±0,06	1,3324 ±0,0676	0,992 ±0,040	84 ± 5,1

Selon les résultats du tableau 17, les trois caractéristiques : turbidité, indice de réfraction et densité montrent que les valeurs des cinq flocculants sont proches. Cela est dû à la corrélation existante entre l'indice de réfraction et d'autres paramètres, tels que la densité [107]. Ainsi, ces critères n'impactent pas directement la dissolution des flocculants. Cependant, le temps de miscibilité du flocculant varie entre 84 min et 254 min. Le flocculant présentant les meilleures conditions de dissolution est le F5, car ses particules se dissolvent en 72 secondes une fois au contact de l'eau. La miscibilité étant associée au type de flocculant, les flocculants contenant des chaînes sulfoniques sont connus pour avoir une solubilité plus faible en milieu aqueux [108].

2.1.1.2 L'effet de la dose du flocculant, du poids moléculaire et du type de flocculant sur la performance de la floculation

Afin d'étudier l'influence des différents critères du flocculant, les tests d'analyse de turbidité ont été réalisés à différentes doses de polymère. Après la décantation, la turbidité de l'acide récupéré

a été mesurée pour évaluer l'effet clarificateur du floculant. La figure 34 montre l'effet du type, du poids moléculaire et du dosage du floculant sur la turbidité pour les mêmes caractéristiques physiques des boues.

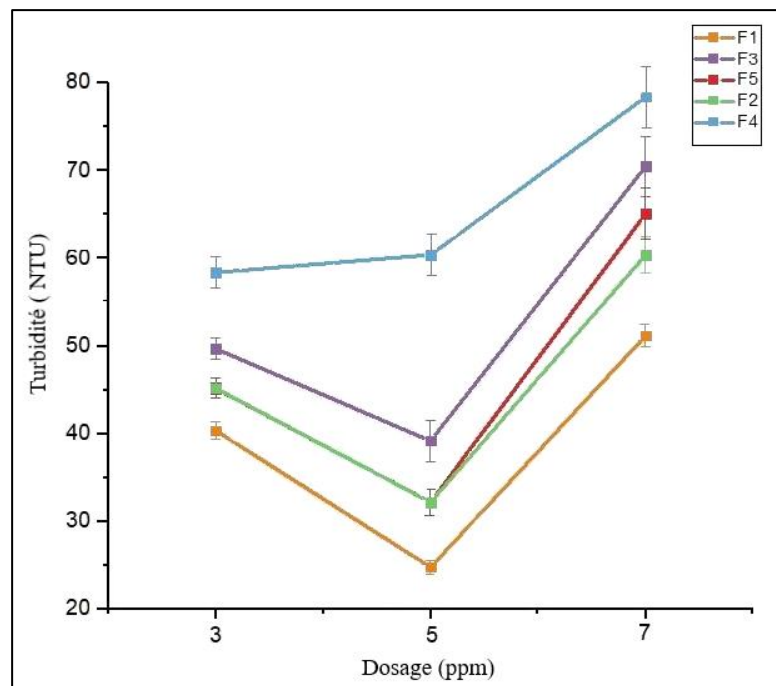


Figure 34. Turbidité de l'acide récupéré après floculation

La dose du floculant a une influence directe sur la turbidité de l'acide récupéré. En effet, cette dernière, après floculation, a atteint sa valeur minimale de 24,8 NTU avec une dose de 5 ppm. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats de Guibai et Gregory qui ont remarqué que pour une teneur élevée en solides, la floculation peut survenir rapidement avec des doses de polymère relativement faibles [111]. Dans le cas du dosage de 7 ppm, la relation entre les dosages incorrects et la turbidité s'explique par le blocage du mécanisme de pontage à la surface des particules par l'excès en dosage du polymère. Cela est dû soit à la couverture complète de la surface des particules par une couche de polymère, ou à l'adsorption excessive des molécules de polymère entre elles [112].

Pour le poids moléculaire, les meilleurs résultats de turbidité ont été atteints par F1 ayant un poids moléculaire de 13M. En principe, un poids moléculaire plus élevé entraîne une meilleure activité pour le même type de molécule [113]. Bien que l'augmentation du poids moléculaire, dans certains cas, entraîne une perte d'activité, ce qui est le cas pour le F4, ayant un poids moléculaire de 15 M mais induisant à des turbidités élevées. Cela est dû à la viscosité élevée des floculants à haut poids moléculaire, qui conduit à la complexité de leur distribution à travers les boues. De plus, le floculant à haut poids moléculaire contient un polymère à longue chaîne par unité de poids, sous forme de structures linéaires à deux dimensions. Un prélèvement de la

solution pourrait ne pas contenir suffisamment de molécules de polymère pour flocculer tous les solides dans les suspensions à haute teneur en solides [112].

Par ailleurs, l'utilisation d'un flocculant de faible poids moléculaire conduit à une consommation élevée comme pour le cas de l'étude Allaedini et Zhang utilisant pour la flocculation des boues une solution de flocculant anionique à une concentration de 0,07% [45]. Nous avons pu optimiser la concentration du flocculant par l'utilisation d'un flocculant F1 (13 M) au lieu du Percol 156 (8-10M).

En comparant les résultats en termes de type de flocculant, F1 en tant que polymère sulfonique a montré les meilleurs résultats, suivi par F2, F5 et F3 contenant un pourcentage important de groupes carboxyliques. Les polymères contenant des groupes acides sulfoniques sont connus pour être intrinsèquement plus forts que les carboxyliques. Ils conservent leur charge anionique dans des milieux à faible pH [112]. Ce type de flocculant est souvent utilisé à la filtration dans la production de l'acide phosphorique [114, 115, 116, 117,118]. De plus, les polymères structurés contenant des chaînes carbonées ont besoin de doses optimales plus élevées pour améliorer la flocculation [108]. Dans le cas de F4, la turbidité élevée peut s'expliquer par l'absence de sodium car il forme des complexes avec du sulfate et du fluor dans les très petits cristaux acides qui affectent le comportement à la turbidité. Comme le montre Mottot, des quantités croissantes d'ions sodium diminuent la turbidité du liquide récupéré [119].

2.1.1.3 Taux de décantation des boues de l'acide phosphorique

La figure 35 illustre le suivi de la décantation des boues en fonction du temps pour les cinq flocculants.

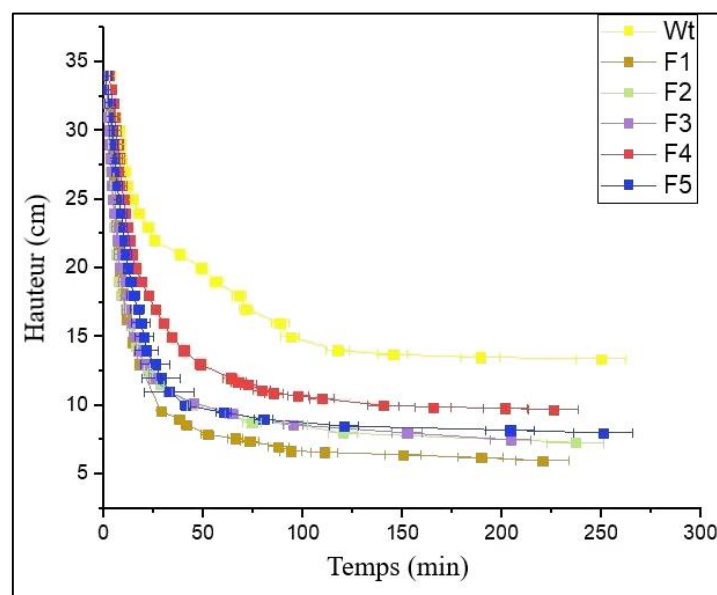


Figure 35. Taux de décantation des boues après flocculation

En comparant les différents profils, nous confirmons que la floculation a significativement amélioré la décantation des boues. Selon le graphique, la vitesse moyenne de décantation des boues sans floculation (wt) est de 3,3 cm/min. F1 a montré des performances supérieures avec une moyenne de 11,2 cm/min. F2, F3 et F5 ont montré une bonne performance avec presque le même rythme moyen de 7,4 cm/min. Cependant, F4 était le flocculant le moins efficace avec une vitesse moyenne de 5 cm/min.

Pour mieux interpréter les résultats de la décantation, le critère du suivi choisi pour la compréhension des mécanismes d'agrégation est le suivi de la taille des floccs par microscopie optique. Les résultats sont présentés dans la figure 36.

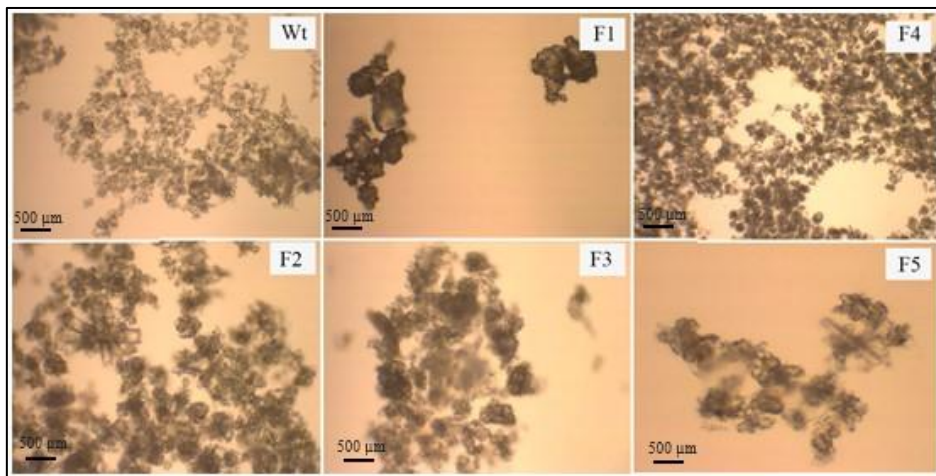


Figure 36. Images microscopes des floccs formés

Selon l'image du microscope (grossissement x40) et les observations visuelles, les floccs formés par divers flocculants ont montré différentes caractéristiques, qui sont à l'origine de la l'amélioration du gradient de vitesse [120]. F1 a montré les plus grosses particules suivies respectivement de F2, F3 et F5. En revanche, F4 a donné lieu à différentes tailles de particules. Comme montré par Gill, l'utilisation des polymères avec différents poids moléculaires et la même densité de charge augmente la taille des floccs et par conséquent la vitesse de décantation [121]. En effet, les polymères à haut poids moléculaire sont préférables car ils sont liés au mécanisme de pontage. Ils sont plus efficaces pour améliorer la capacité de formation de ponts de liaison, ce qui entraîne un développement plus rapide de la taille des floccs [120, 122, 123]. Pendant la clarification de l'acide phosphorique (pour la production d'un acide pur), l'agent flocculant est généralement ajouté pour produire une décantation rapide dans une période raisonnable. Par la présente étude, nous avons pu optimiser la dose du flocculant anionique à haut poids moléculaire (5 ppm) par rapport à la dose utilisée par Allen et Berry dans le cas du Nalco 7873 (10 ppm) [43].

2.1.1.4 Taux de récupération des boues de l'acide phosphorique

Comme les profils de décantation ne peuvent pas donner une idée définitive du flocculant le plus approprié, des tests de séparation des phases solides et liquides ont été effectués pour évaluer le taux de récupération des boues pour chaque flocculant. Les résultats sont donnés dans la figure 37.

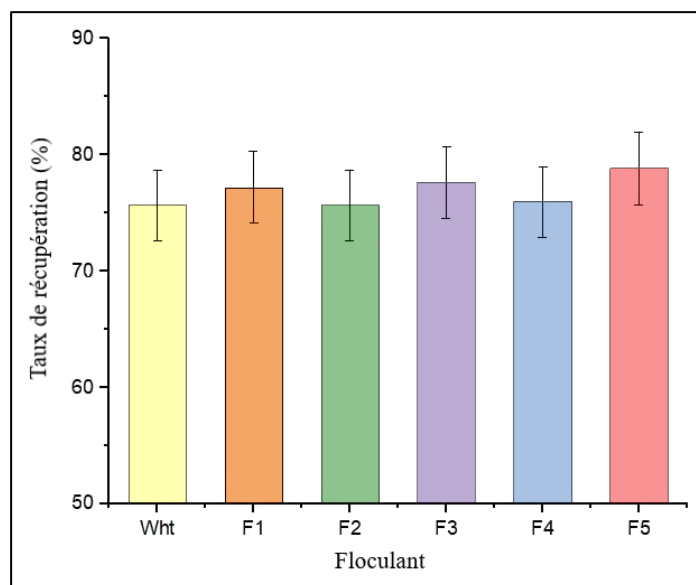


Figure 37. Taux de récupération des boues

Contrairement à ce qui est attendu, les flocculants qui ont permis le meilleur taux de décantation ne sont pas ceux qui ont permis le meilleur taux de récupération de P_2O_5 . Les meilleures performances sont atteintes par F1 dans le cas de la vitesse de décantation, et par F5 dans le cas du taux de récupération. Cette différence est due, dans le cas de F1, au fait que le polymère produit une boue hautement agglomérée, en revanche les floccs peuvent produire un gâteau humide qui peut difficilement être manipulé [124]. En principe, les floccs formés avec un mécanisme de pontage fort sont plus denses et serrés [111].

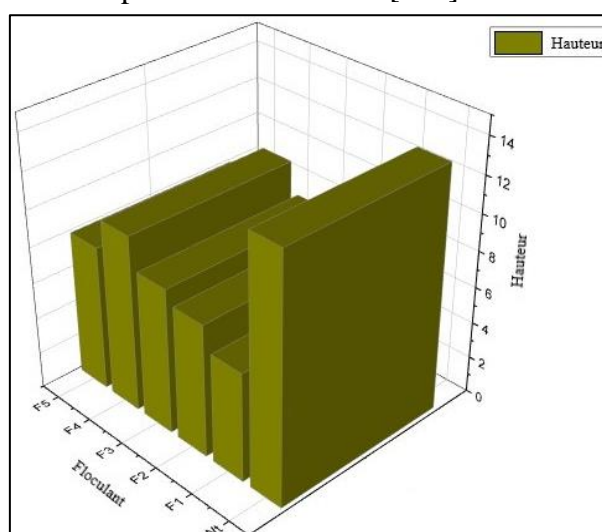


Figure 38. Hauteur des boues déposées

La raison en est que les floccs formés avec des produits à haut poids moléculaire peuvent être relativement gros, piégeant l'acide dans la structure et augmentant l'humidité du solide finale. Cela peut expliquer la différence entre les hauteurs du solide récupéré comme le montre la figure 38.

2.1.2 Conclusion

La technique de floculation des boues a permis une récupération de 78,8%. Cependant, cette technique nécessite des tests préalables pour fixer les conditions opératoires afin d'éviter la production d'une phase solide complexe à manipuler.

2.2 Effet de la séparation physique sur la récupération de l'acide phosphorique

La caractérisation des boues a révélé leur caractère complexe. Elles sont visqueuses, denses, et turbides. Dans de telles conditions, une récupération de l'acide efficace doit s'effectuer en moyennant un agent de séparation. D'où l'idée d'évaluer une séparation physique. Le principe des essais est de tester trois techniques de séparation physique: filtration sous vide, centrifugation et filtration sous pression. Ce sont des techniques abandonnées dans l'industrie des phosphates de par leur adaptation à cette matrice. L'évaluation des performances pour chaque technique était basée sur les paramètres ci-dessous:

La teneur en solides de l'acide récupéré (TS) : le pourcentage de particules en suspension restant dans l'acide après la séparation. Il a été calculé de la même façon que le taux de solide des boues (annexe 4).

Le taux de séparation de l'acide (TS Acid) : c'est la masse de l'acide récupérée ($m_{Acide}(R)$) à partir de la masse initiale de boue ($m_{boue}(S)$). Ce critère est déterminé selon la relation suivante :

$$T_{solide} = \frac{m_{acide}(R)}{m_{boues}(S)} \quad (47)$$

Le taux de récupération du P_2O_5 ($TR_{P_2O_5}$) : c'est le critère le plus essentiel dans ce travail puisque le P_2O_5 est le critère de performance de l'industrie de transformation des phosphates. Il décrit la quantité de P_2O_5 récupérée ($m_{P_2O_5}(r)$) à partir de la quantité initiale de P_2O_5 dans les boues ($m_{P_2O_5}(s)$). Il est calculé en multipliant la concentration de P_2O_5 par la masse de l'acide et du solide récupérés. Le taux de récupération est calculé selon la relation :

$$TR_{P_2O_5} = \frac{m_{P_2O_5}(R)}{m_{P_2O_5}(S)} = \frac{X_{P_2O_5}(R) \times m_{acide}(R) \times (1 - T_{solide}(R))}{X_{P_2O_5}(S) \times m_{boues}(S) \times (1 - T_{solide}(S))} \quad (46)$$

Pour maximiser la récupération de l'acide, la masse de l'acide récupéré ($m(R)$) doit être élevée

et sa teneur en solides (SC) doit être faible.

Les essais expérimentaux de séparation physique ont été menés comme suit :

Filtration sous vide : pour la filtration sous vide, les tests ont été effectués sur trois milieux filtrants (media filtrant) avec trois porosités différentes sous la même différence de pression de 0.4 bar. Pendant la séparation, le temps de filtration est enregistré. La masse de chaque phase séparée et la teneur en solide de l'acide ont été mesurées après la séparation.

Centrifugation : en raison du grand nombre des paramètres de séparation, les tests ont d'abord été réalisés pour des échantillons de 75 g pour fixer les réglages optimaux, puis répétés avec une quantité de 400 g de boues, sous cinq réglages optimaux choisis. Après la séparation, la masse de chaque phase séparée et la teneur en solide de l'acide ont été mesurées.

Filtration sous pression : les tests ont été réalisés en utilisant deux types de membranes en polyester obtenues auprès des fabricants et exportateurs de tissus et maquettes KHOSLA, avec deux porosités de support 69.47 μ m et 52.42 μ m, et deux pressions 0.6 et 0.8 bar. La sélection de la porosité du milieu a été réalisée en fonction de la distribution granulométrique et des tailles disponibles. Après la séparation, la masse de chaque phase séparée et le taux de solide ont été mesurés.

2.2.1 Résultats et discussion

Pour définir les conditions dans lesquelles la séparation est opérée avec une efficacité maximale, des tests de laboratoire préliminaires ont été effectués en premier. Ces derniers ont servi pour la mesure des conditions optimales.

2.2.1.1 Filtration sous vide

Lors de la séparation par filtration sous vide, l'efficacité de la séparation solide-liquide a été évaluée pour différents milieux filtrants avec la même base (polypropylène) et le même tissage (sergé). Le test de filtration était basé sur quatre critères : le temps de filtration, la masse du gâteau, la masse liquide et la teneur en solide. Le tableau 18 présente les résultats.

Tableau 18. Résultats de la filtration sous vide

	Media1	Media 2	Media 3
Taille des pores (μm)	110,88	57,06	69,46
Temps de filtration(s)	57 \pm 2,3	72 \pm 3,9	64 \pm 2,37
Masse du gâteau (g)	138,92 \pm 6,92	146,87 \pm 7,32	144,72 \pm 7,94
Masse du liquide (g)	245,5 \pm 11,99	241,93 \pm 12,84	243,42 \pm 11,76
Taux de solide(%)	3,4 \pm 0,18	1,2 \pm 0,09	2,8 \pm 0,12

Une première comparaison des résultats de la séparation solide-liquide, utilisant la filtration sous vide, a montré que le Media 1 a permis une filtration en un minimum de temps avec une masse élevée de l'acide phosphorique 54% en P_2O_5 , mais un pourcentage élevé de contenu solide. Cela est probablement dû à la taille des pores, qui affecte directement la chute de pression et le passage des particules [125]. Ainsi, les particules dépassant $110\ \mu m$ ne constituant que 10% ($D_{90} = 113.12$), les pores du Media 1 ne sont pas assez étanches pour retenir la majorité des particules. Contrairement au media 2, qui a des pores suffisamment petits, permettant une clarté appropriée du filtrat avec un taux de solide de 1,2%. La faible teneur en solides de l'acide récupéré est également due à la formation d'une couche déposée sur le Media, constituée de particules de tailles variables qui captent les fines particules [126]. En effet, l'accumulation de solides dans le gâteau augmente la chute de pression pour un débit donné, augmentant le temps de filtration : 72 secondes contre 57 secondes pour le média 1.

Pour évaluer l'efficacité des paramètres sélectionnés, le taux de séparation et le taux de récupération de l'acide ont été calculés. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 39.

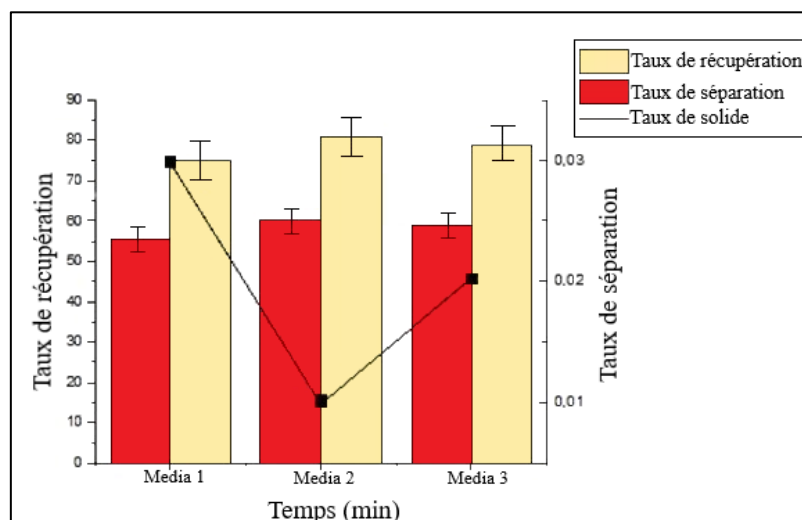


Figure 39. Résultats de la filtration sous vide

Le media 2, caractérisé par une taille de pore de $57,06\ \mu m$, a donné le meilleur résultat avec un pourcentage d'acide récupéré de 80,91%. Selon l'équation (39), le taux de solide de l'acide est un critère important. En effet, le media 2 a permis la récupération d'un acide avec 1,2% avec un taux solide inférieur à celui des milieux 1 et 3 dont les rendements étaient respectivement 3,4% et 2,8%.

La même séparation a été réalisée par El-Shall [104] en utilisant un media filtrant de $47\ \mu m$. Ce media a montré un rendement de récupération de l'acide phosphorique de 70%. Nous avons pu améliorer cette filtration pour atteindre un rendement de récupération de 80.91 % par un media de $57.06\ \mu m$. En effet l'utilisation d'un média non adapté peut provoquer l'obturation des pores

du média et diminuer le débit du filtrat [127].

2.2.1.2 Centrifugation

Les tests ont d'abord été effectués en utilisant des échantillons de 75 g pour sélectionner les cinq paramètres optimaux. Les résultats sont présentés dans la figure 40.

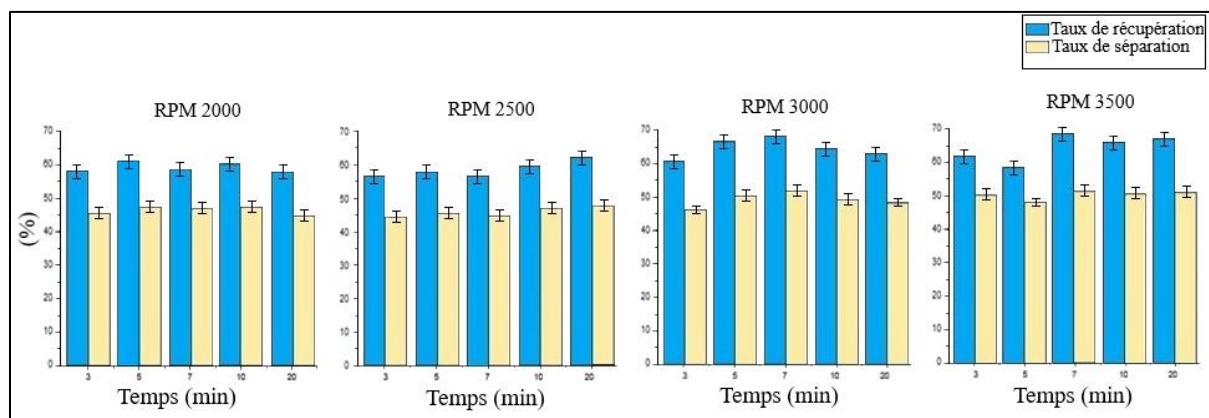


Figure 40. Résultats de la centrifugation

Les cinq réglages optimaux sélectionnés ont donné les résultats de la figure 41.

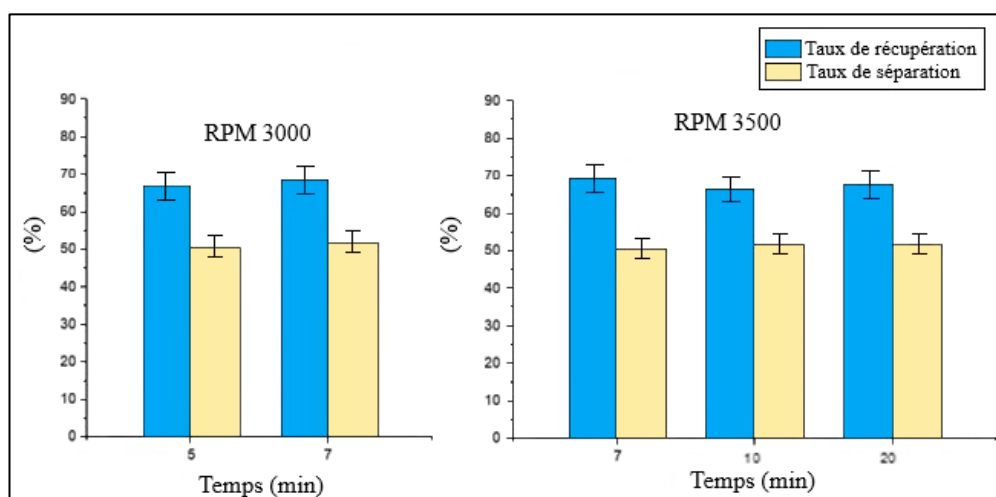


Figure 41. Résultats de la centrifugation (conditions optimales)

La vitesse de 3500 tr / min pendant 7 minutes (420 s) a donné les meilleures performances, avec 69,83% de P_2O_5 récupéré sous forme d'acide phosphorique à 54%. Selon Svarovsky pour les boues, contenant plus de 50% de particules de taille supérieure à 50 μm , la centrifugation n'est pas la technique la plus adéquate [62]. Ce qui n'est pas le cas pour les boues de l'acide phosphorique dont les particules supérieures à 50 μm ne représente que 60%.

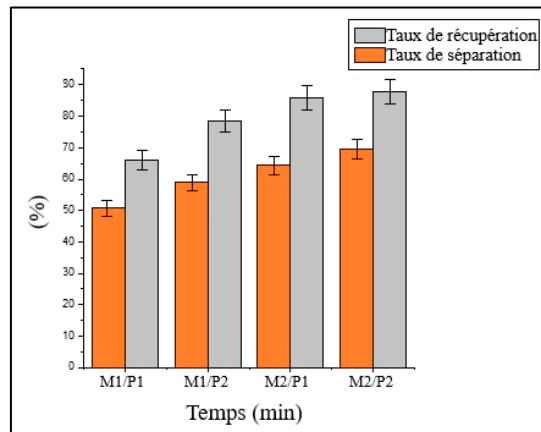
Cette technique a été utilisée par Salem et al pour étudier les boues de purification de l'acide phosphorique [128]. L'auteur a utilisé une séparation par centrifugation de 3000 tr / min pendant 20 minutes pour récupérer l'acide phosphorique purifié libre. Dans les mêmes

conditions, nous avons atteint un taux de récupération de P_2O_5 de 69,9% avec un gain de temps (7 min contre 20 min).

Les résultats de la présente étude pourraient être exploités par les industries de la production de l'acide phosphorique par l'attaque chlorhydrique. Elles peuvent donc diminuer le temps de séparation de 30 min, comme montré par Pereira [11], à 7 min utilisée dans notre étude.

2.2.1.3 Filtration sous pression

La figure 42 résume les résultats obtenus :



M1: Media 1(69.47 μ m) M2: Media 2(52.42 μ m) P1: Pressure 1 (0.6 bar) P2: Pressure2 (0.8 bar).

Figure 42. Résultats de la filtration sous pression

Les résultats ont montré que la séparation du filtre-presse est optimale sous une pression de 0,8 bar en utilisant le Media 2 (52,42 μ m). Elle a permis le rendement de récupération le plus élevé de P_2O_5 avec 88,90% sous forme de l'acide phosphorique 54% en P_2O_5 . Cela peut être dû à l'utilisation d'un support en polyester. Selon la Société T.K2, ce milieu se caractérise par sa résistance mécanique et sa grande capacité à opérer dans un milieu acide. La résistance et la taille des pores du media 2 ont permis la formation d'un gâteau poreux qui assure un écoulement continu de liquide avec une faible teneur en solides. Ainsi, les performances du filtre-presse dans la séparation des boues pourraient être améliorées en augmentant la différence de pression de plus de 1 bar (la limite théorique du filtre à vide) [62].

2.2.2 Conclusion

Les performances des trois techniques de séparation ont été comparées en utilisant le taux de séparation et de récupération. La figure 43 résume les résultats obtenus.

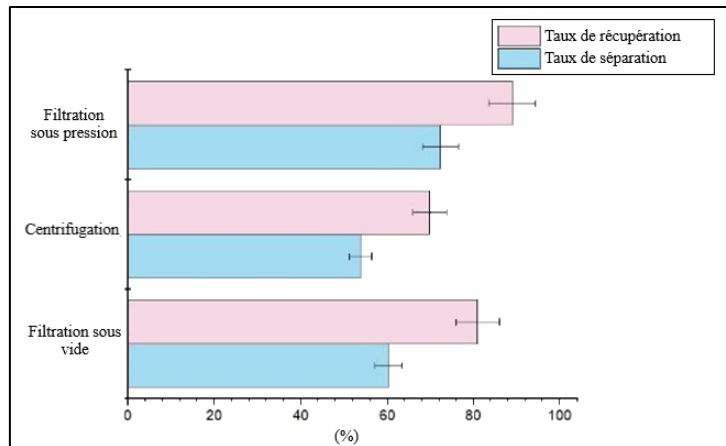


Figure 43. Comparaison des taux de récupération et de séparation

Dans le cas de la centrifugation, un rendement de 69,83% est très significatif mais reste dans le cas de la séparation des boues de l'acide phosphorique le moins expressif. Dans le cas de la filtration sous vide, lors de la séparation d'un mélange visqueux comme les boues de l'acide phosphorique, la qualité du filtrat fluctue au cours du cycle par le colmatage du média. Par conséquent, la chute de pression s'accroît par les pertes de charges [61]. Pour la filtration sous pression, la variation de pression n'est pas constatée. Même avec une viscosité élevée, la pression a expulsé le liquide dans les pores lorsqu'il est pressé par les parties supérieures (figure 44) [129], ce qui donne le taux de récupération le plus élevé de 88,90%.

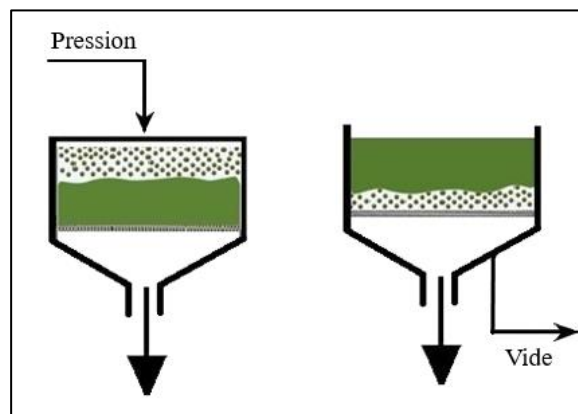


Figure 44. Schématisation de la filtration sous vide et sous pression

2.3 Effet de la double décantation sur la récupération de l'acide phosphorique

Comme nous l'avons bien illustré auparavant, les boues de l'acide phosphorique 54% contiennent plus de 60% de l'acide phosphorique 54%. Pour remédier à ces pertes, les réintégrer dans le processus de la production peut s'avérer très intéressant. D'une part l'acide imprégné dans ces boues va regagner le circuit de production. Et d'une autre part, l'intégration de ces boues vient augmenter la concentration de l'acide 29% et optimiser l'énergie utilisée pour la

concentration.

Le principe de la double décantation est de réintégrer les boues 54% dans le décanteur de l'acide 29%. Les essais consistent ainsi à réaliser une décantation de l'acide 29% par l'ajout de différentes proportions des boues 54% en P_2O_5 dans l'acide phosphorique 29% en P_2O_5 (tableau 19). Pour évaluer la performance de cette technique, la vitesse de décantation et la turbidité de l'acide récupéré ont été mesurées suivant le mode opératoire indiqué à l'annexe 9.

Tableau 19. Les conditions du test de la double décantation

Echantillon	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
Acide 29 %	100%	90%	70%	50%	0 %
Boues 54%	0%	10%	30%	50%	100%

2.3.1 Résultats et discussion

Le suivi de la décantation a été mesuré par le volume du solide déposé au cours du temps. Les profils de décantation sont donnés dans la figure 45.

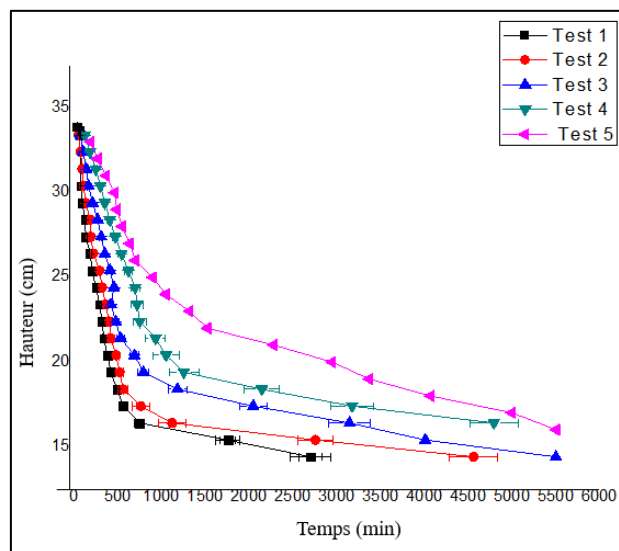


Figure 45. Taux de décantation des mélanges de boues

La figure 45 montre que le comportement de la décantation des boues est corrélé avec la taille des particules. Il ressort des différents profils de décantation que la vitesse de décantation des boues à 29% en P_2O_5 , dont la taille des particules varie entre 50 et 250 μm , est plus rapide par rapport à la boue à 54% en P_2O_5 ayant une taille de particules entre 1 et 100 μm . Par conséquent, plus grande la particule est, plus la vitesse de décantation est rapide [130]. D'après les profils de décantation, l'ajout des boues 54 % augmente la proportion des particules de petites tailles. Le diagramme montre que, avec l'augmentation de la quantité de boues de 54% en P_2O_5 , la vitesse de décantation est passée de 12 cm/s pour le test 2 à 7 cm/s pour le test 4. La diminution

de la vitesse de décantation, en ajoutant les boues à 54% en P_2O_5 peut s'expliquer par l'augmentation des particules de petites tailles lentement décantées mais aussi de la viscosité du mélange.

Afin de vérifier l'effet de la viscosité sur la vitesse de sédimentation, les essais ont été réalisés pour mesurer la viscosité de différentes concentrations de P_2O_5 à différentes températures. La figure 46 montre qu'à $40^\circ C$, la viscosité varie entre 3 Cp pour 29% P_2O_5 et 25Cp pour 54% P_2O_5 . Ainsi, à la même température, la viscosité augmente proportionnellement avec le pourcentage de P_2O_5 . Par conséquent, à mesure que la viscosité du liquide augmente, la vitesse de sédimentation diminue [130]. Ainsi, lorsqu'une particule se déplace à travers un fluide, la vitesse de sédimentation est inversement proportionnelle à la viscosité du liquide [131].

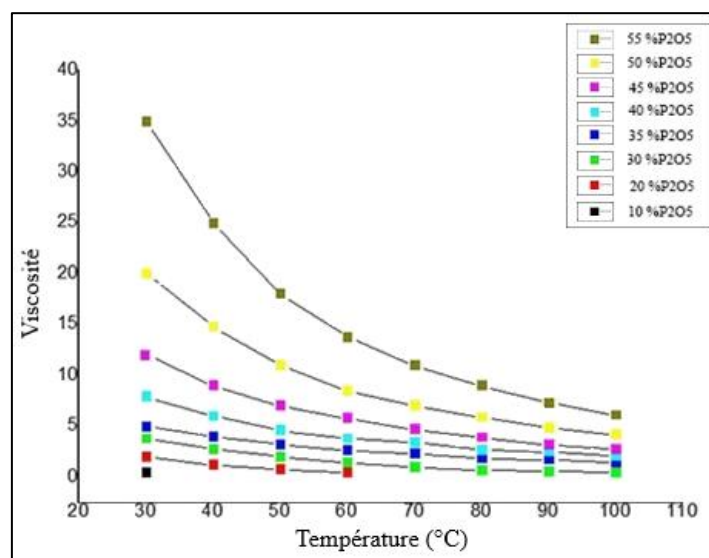


Figure 46. Viscosité des différentes concentrations du P_2O_5 à différentes températures

La turbidité peut également être utilisée pour mesurer les performances de décantation en tant que processus de traitement [132]. Après 12 h de décantation, la turbidité de l'acide récupéré est mesurée. Le tableau 20 illustre les résultats.

Tableau 20. Résultats de la turbidité de l'acide récupéré

Echantillon	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
Turbidité (NTU)	49,2 ± 2,71	161 ± 8,04	580 ± 29,07	785 ± 39,05	159 ± 8,71

Les résultats montrent que l'ajout des boues 54% dans l'acide 29% a entraîné une augmentation de la turbidité de l'acide récupéré. Cela peut s'expliquer par la formation de nouveaux cristaux provenant de la dissolution des particules des boues 54% en P_2O_5 dans l'acide de 29% [105]. Comme le montre Becker, l'acide 29 % en P_2O_5 est un solvant efficace pour les impuretés présentes dans l'acide. La raison de la dissolution est la grande quantité d'eau libre disponible pour l'ionisation de l'hydrogène acide, qui agit comme un solvant [27]. Selon le test, les

nouvelles particules sont plus importantes dans le test 4, où le pourcentage de 54% de boues est de 50%.

Pour étudier l'effet de la technique sur la récupération de l'acide phosphorique 54%, la viscosité et % P₂O₅ de l'acide récupéré ont été mesurés. Ces mesures ont permis de mesurer les pourcentages de l'acide 54 % récupéré dans chaque test.

Tableau 21. Pourcentage de récupération de l'acide phosphorique 54%

Echantillon	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
Masse liquide(g)	1645 ± 81,85	1598 ± 79,94	1501 ± 74,31	1432 ± 73,64	1224 ± 61,20
Viscosité (cP)	2,4 ± 0,13	2,9 ± 0,10	4,9 ± 0,21	7 ± 0,41	16 ± 0,93
% P₂O₅	29 ± 1,01	33 ± 1,65	40 ± 2,1	47 ± 2,61	54 ± 2,93
% Récupéré	0	6,7 ± 0,35	21,4 ± 1,14	37 ± 1,12	100

Selon le tableau, la masse du liquide récupérée diminue en ajoutant les boues de l'acide phosphorique conformément à l'augmentation de la viscosité. Néanmoins le pourcentage de l'acide 54 % récupéré reste important.

2.3.2 Conclusion

La technique de la double décantation a permis une récupération de l'acide phosphorique de 37 % pour un pourcentage d'ajout de 50%. Cependant, l'acide récupéré nécessite une clarification supplémentaire à cause de sa turbidité élevée.

2.4 Effet de la réinjection des boues sur la récupération de l'acide phosphorique

Dans le même principe de la réintégration des boues dans le circuit de production, la technique de réinjection des boues consiste en leur ajout directement dans la cuve d'attaque. Cette technique va permettre aux particules solides contenant le P₂O₅ sous forme syncristallisé et inattaquées de faire partie de la réaction. Trois dosages ont été utilisées à 10%, 20% et 30% de la masse totale de la bouillie (Mode opératoire détaillé en annexe 9). Les critères de comparaison sont l'efficacité de la réaction, la récupération de P₂O₅ et la filtrabilité :

Efficacité de la réaction : est définie comme le pourcentage de l'acide récupéré du phosphate dans la solution. L'efficacité de la réaction est calculée selon l'équation suivante [133] :

$$\text{Efficacité de la réaction} = 100 - 94 * (A - B) * C / (D * E) \quad (48)$$

Où A étant le P₂O₅ total dans le gâteau de gypse, B étant le P₂O₅ soluble dans l'eau dans le tourteau de gypse, C étant le CaO dans le phosphate utilisé, D étant le P₂O₅ dans le phosphate utilisé, E étant le CaO dans le gâteau de gypse.

Taux de récupération de P₂O₅ : est défini comme le pourcentage de P₂O₅ passant du concentré de phosphate à l'acide phosphorique produit. Il peut être calculé comme suit [133] :

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ récupéré} = 100 - (94 * A * C) / (D * E) \quad (46)$$

Filtrabilité : est calculé, comme pour les essais de la modification de la cristallisation, selon la relation 40.

2.4.1 Résultats et discussion

L'effet de la réinjection des boues sur le débit de filtration, l'efficacité de la réaction et la récupération de P₂O₅ sont résumés dans le tableau 22.

Tableau 22. Résultats de la séparation par réinjection des boues

% Boues	Efficacité de la réaction (%)	Acide Récupéré (%)	Filtrabilité (g/s)	Densité	Viscosité cP
Réaction de l'attaque	97 ± 1,1	95 ± 3,31	6,24 ± 0,31	1,1940 ± 0,06	1,3 ± 0,07
10 %	90 ± 0,92	89 ± 2,99	5,40 ± 0,29	1,2160 ± 0,07	2,4 ± 0,12
20%	88 ± 0,87	85 ± 3,28	5,29 ± 0,38	1,2540 ± 0,05	2,9 ± 0,18
30%	87 ± 0,8	82 ± 3,43	5,11 ± 0,29	1,2931 ± 0,08	3,8 ± 0,14

Les résultats obtenus ont révélé qu'en augmentant les doses des boues, tous les paramètres de performance diminuaient. La filtrabilité a diminué de 20%, avec l'ajout de 30% des boues. La diminution des efficacités de la réaction et la récupération de P₂O₅ ont également été significatives puisqu'elles se sont approchées de 10% et 14%, respectivement. Comme les paramètres de performance ont une corrélation directe avec la cristallisation du gypse, l'analyse de la forme des particules a été utilisée pour mesurer le degré de cristallisation. Une image au microscope électronique à balayage des cristaux de gypse est donnée sur la figure 47. Nous

observons donc une nette augmentation de la taille des cristaux du phosphogypse dans une seule direction pendant le recyclage des boues, ce qui donne la forme de bâton, diminuant la filtrabilité et efficacité de la réaction. La forme des cristaux, obtenus est de type bâton d'aspect moyen, est difficile à filtrer et à laver pendant la production de l'acide phosphorique [134].

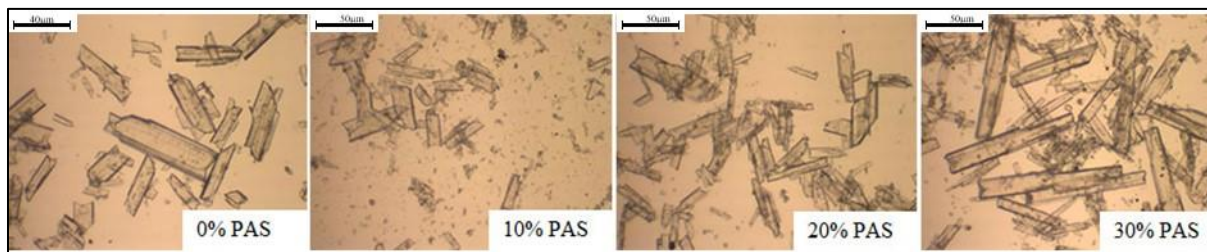


Figure 47. Images microscopiques des cristaux de formés

Les résultats montrent également une augmentation de la densité et de la viscosité. Cette dernière a été décrite par plusieurs auteurs, montrant que certaines impuretés, comme le magnésium et l'aluminium, ont tendance à augmenter la viscosité de l'acide 29% en P_2O_5 [27, 135,136]. Dans notre cas, l'augmentation de la viscosité est due au recyclage des boues. Ces boues contiennent des quantités notables de $MgAlF_3 \cdot 2H_2O$, qui peuvent re-dissoudre en partie, dans l'acide produit et conduire à l'augmentation de la viscosité. L'augmentation de la densité de l'acide, quant à elle, est due à l'ajout de boues 54% en P_2O_5 qui contiennent plus de 60% de l'acide phosphorique à 54% par l'augmentation du pourcentage de P_2O_5 de l'acide final. L'effet de la technique de réinjection sur la récupération est présenté dans le tableau 23.

Tableau 23. Résultats de l'acide récupéré après séparation par réinjection

% Boues	Acide Récupéré(%)	Filtrabilité (g/s)	Viscosité cP
Sans ajout	95 ± 1,29	6,24 ± 0,32	1,3 ± 0,06
10 %	89 ± 1,08	5,40 ± 0,16	2,4 ± 0,1
20%	85 ± 0,82	5,29 ± 0,29	2,9 ± 0,11
30%	82 ± 0,75	5,11 ± 0,25	3,8 ± 0,13

2.4.2 Conclusion

Contrairement aux autres techniques, la réinjection s'avère inefficace. Elle diminue le taux de récupération d'acide de plus de 14%. Ceci est dû au colmatage du filtre par les particules fines des boues 54% [93]. Néanmoins, elle présente certains avantages comme l'augmentation de la concentration de l'acide (mesuré par viscosité) à l'entrée des échelons de concentration. Ceci améliore la performance de l'unité de concentration.

2.5 Comparaison des techniques de récupération

Les quatre techniques de récupération de l'acide phosphorique présentent des rendements mitigés. La séparation physique, spécifiquement la filtration sous pression, a permis un pourcentage de récupération de plus de 88.9% suivie de la floculation des boues avec 78,8 % puis la double décantation avec 37 %. En revanche la technique de réinjection des boues ne semble pas être une technique de gestion appropriée car elle diminue tous les paramètres de performance de la production de l'acide phosphorique.

Chapitre 4 : Valorisation des boues de l'acide phosphorique et étude technico-commerciale

Chapitre 4 : Valorisation des boues de l'acide phosphorique et étude technico-commerciale

Dans ce chapitre nous avons étudié la valorisation des boues. Nous nous sommes focalisés sur la phase solide récupérée après le traitement. Une technique de lixiviation a été utilisée pour récupérer les produits de valeurs que comporte cette matrice. Nous avons achevé le chapitre par une étude technico-commerciale de l'ensemble des techniques utilisées. Cette étude sert de guide à l'industrie pour un choix primaire de techniques de traitement à utiliser.

I. Valorisation des boues de l'acide phosphorique

1. Développement de produits de valeurs à partir des boues de l'acide phosphorique : récupération des éléments terres rares

A des fins de valorisation de la phase solide des boues de l'acide phosphorique, récupérée après séparation, nous avons pensé à récupérer les impuretés à valeur contenues dans cette matrice. En effet, cette dernière contient un nombre important d'impuretés comme le magnésium, le fluor mais aussi des éléments de valeur comme les éléments terre rares. La demande croissante des ETR et le renforcement des restrictions environnementales requièrent leur récupération.

Les boues de l'acide phosphorique contiennent une grande concentration de terres rares, généralement supérieure à 2000 ppm, ce qui offre une opportunité indéniable d'extraction et de valorisation [137]. En effet, les ETR sont une série d'éléments aux propriétés physicochimiques similaires qui comprend 15 éléments de lanthanides et de scandium, l'yttrium. Au cours du siècle dernier, les applications industrielles de ces éléments ont été étendues à la métallurgie, aux aimants, à la céramique, à l'électronique, ainsi qu'aux technologies chimiques, optiques, médicales, agricoles et nucléaires, en raison de leurs propriétés de luminescence [137, 138].

Dans cette optique, des tests de lixiviation acide en réacteur agité ont été réalisés moyennant quatre acides à deux concentrations (10%, 20 %) et deux rapport solide-liquide (10%, 20%) : l'acide chloridrique (HCl), l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide fluoro-silicique (H₂SiF₆). Le choix des acides de lixiviation a été basé sur différentes études affirmant que divers acides minéraux sont utilisés dans le processus de décomposition de la roche phosphatée notamment : H₂SO₄, HNO₃, HCl, et H₃PO₄ [103]. Cependant, les conditions d'extraction optimales sont encore inconnues et nécessitent de nombreuses recherches supplémentaires. Les différentes concentrations des agents de lixiviation (acides) ont été préparées à partir des solutions mères commercialisées. Les modes opératoires sont détaillés en annexe 10. Les paramètres d'évaluation et de comparaison des différents agents de lixiviation sont :

Le rendement de dissolution : Ce critère renseigne sur la masse des boues dissoute à partir d'une masse des boues initiale. Il est exprimé en pourcentage. Ce rendement est calculé comme suit :

$$\frac{m_{iB} - m_{fB}}{m_{iB}} * 100 \quad (49)$$

Avec :

m_{iB} : Masse initiale des boues

m_{fB} : Masse finale des boues

Le rendement de lixiviation : Ce critère renseigne sur la masse récupérée d'un élément à partir d'une masse initiale de ce même élément. Il est exprimé en pourcentage. Il est calculé comme suit :

$$\frac{(TR_i * m_{iB}) - (TR_f * m_{fB})}{(TR_i * m_{iB})} * 100 \quad (50)$$

Où TR_i étant la concentration initiale des ETR, TR_f étant la concentration finale des ETR.

1.1 Résultats et discussion

La lixiviation est la méthode la plus courante pour la récupération des ETR à partir d'une solution de décomposition par un acide minéral [139,140]. Elle est principalement effectuée dans des systèmes de solution de sulfate, de nitrate et de chlorure pour la récupération des ETR à partir de roches sources comme la bastnasite et la monazite [140]. Les conditions opératoires des essais de lixiviation sont regroupées dans le tableau 24.

Tableau 24. Conditions des essais de lixiviation

Acide	Rs-L=10%				Rs-L=20%			
	Masse entré acide (g)	Masse entré boues (g)	Humidité (%)	Températ ure (°C)	Masse entré acide (g)	Masse entré boues (g)	Humidité (%)	Tempéra ture (°C)
HCl 10%	450	50	21,08 ± 1,54	21 ± 1	400	100	26,84 ± 1,98	20 ± 1
HCl 20%	450	50	21,12 ± 1,61	19 ± 0,9	400	100	26,54 ± 1,94	20 ± 1,2
H₂SO₄ 10%	450	50	23,25 ± 2,56	20,6 ± 1,31	400	100	25,14 ± 1,74	22 ± 1,3
H₂SO₄ 20%	450	50	22,34 ± 2,31	20,6 ± 1,1	400	100	25,79 ± 1,21	21,5 ± 1,23
HNO₃10 %	450	50	24,39 ± 1,97	21,6 ± 1,3	400	100	20,81 ± 1,23	21,5 ± 1,22
HNO₃ 20%	450	50	24,47 ± 1,67	21,6 ± 0,27	400	100	20,37 ± 1,54	21 ± 1,87
H₂SiF₆ 20%	450	50	24,33 ± 1,82	19,1 ± 0,9	400	100	20,79 ± 1,71	19,8 ± 1,21

La lixiviation des boues se fait par mise en réaction de la phase solide récupérée après la séparation par filtration sous vide. Nous avons opté pour cette technique, au lieu du filtre presse, pour la simplicité de sa manipulation. Toutefois, nous savons pertinemment que le filtre presse offre une humidité plus réduite est donc des résultats plus représentatifs. Le tableau 25 représente les masses des boues sèches mises en solution (initiale) et récupéré après la lixiviation (finale).

Tableau 25. Masse des boues sèches initiale et finale

Lixiviants	Masse initiale des boues sèches	Masse finale des boues sèches
H ₂ SIF ₆ (20% Rsl = 10)	37,83 ± 1,92	23,99 ± 1,26
H ₂ SIF ₆ (20% Rsl = 20)	79,21 ± 3,99	48,27 ± 2,62
HCL (10 % Rsl =10)	39,46 ± 2,11	19,73 ± 0,99
HCL (20 % Rsl =10)	39,44 ± 2,14	24,26 ± 1,37
HCL (10 % Rsl =20)	73,16 ± 3,72	48,39 ± 2,59
HCL (20 % Rsl =20)	73,46 ± 3,66	49,29 ± 2,67
HNO ₃ (10 % Rsl =10)	37,80 ± 1,98	13,82 ± 0,77
HNO ₃ (20 % Rsl =10)	37,76 ± 1,87	15,18 ± 0,87
HNO ₃ (10 % Rsl =20)	79,19 ± 4,08	45,02 ± 2,33
HNO ₃ (20 % Rsl =20)	79,63 ± 4,13	41,667 ± 2,19
H ₂ SO ₄ (10 % Rsl=10)	38,37 ± 2,41	28,81 ± 1,59
H ₂ SO ₄ (20 % Rsl=10)	38,87 ± 2,55	28,96 ± 1,62
H ₂ SO ₄ (10 % Rsl=20)	74,86 ± 4,67	51,38 ± 2,73
H ₂ SO ₄ (20 % TS=20)	74,21 ± 3,67	49,29 ± 2,59

La masse des boues sèche informe sur la quantité de solide qui réagit avec le lixiviant. Après la réaction le solide récupéré est séparé puis pesé pour évaluer le degré de la lixiviation. Ce dernier est représenté par le rendement de dissolution.

Lors de l'étude de la récupération des ETR des boues de l'acide phosphorique, deux critères de comparaison ont été pris en considération : le rendement de dissolution et le rendement de lixiviation. La figure 48 présente les résultats des taux de dissolution et de lixiviation des boues. Les résultats montrent que les valeurs maximales des rendements ne sont forcément pas atteintes par le même solvant. Les résultats sont représentés dans la figure 48.

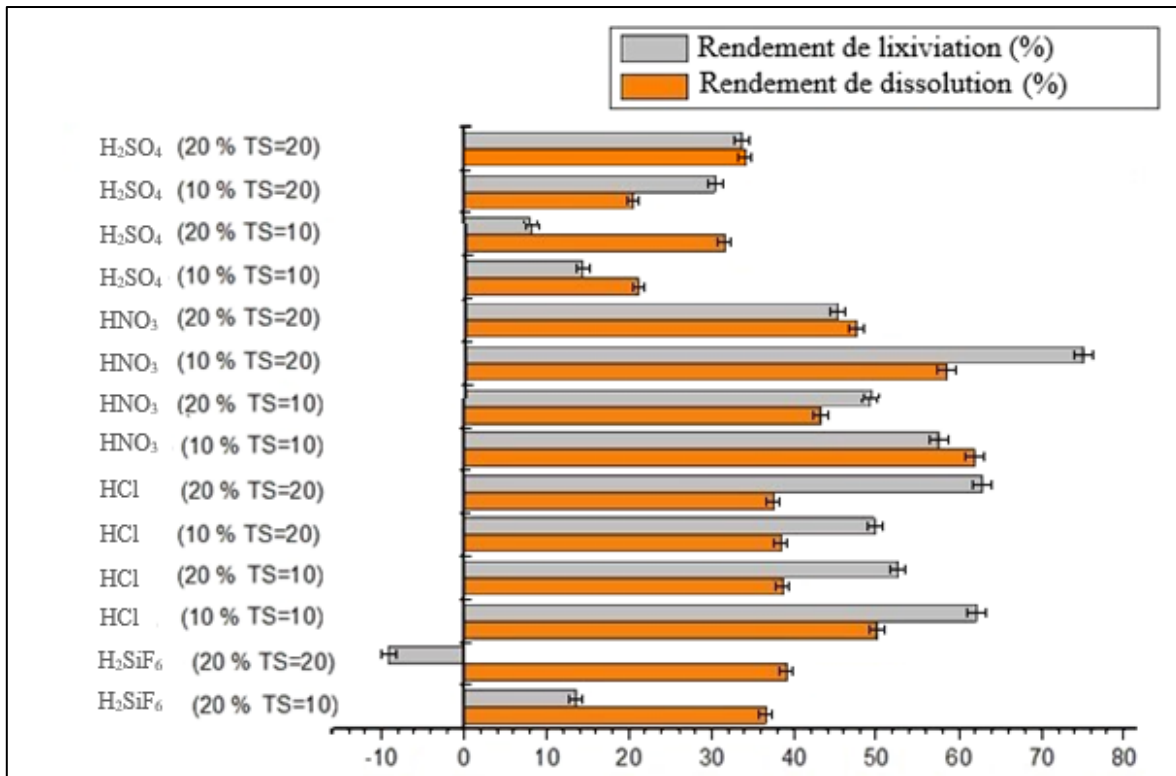


Figure 48. Rendements de la dissolution et de la lixiviation des boues de l'acide phosphorique

L'utilisation de solvant H₂SiF₆ à une seule concentration et deux rapport solide-liquide a permis une dissolution des boues dépassant les 36%. Néanmoins, les valeurs du rendement de lixiviation n'ont pas été satisfaisantes. En effet, dans les solutions de phosphate, les ions des ETR sont peu solubles et peuvent facilement former des complexes. Lors de l'augmentation de la concentration du fluor, la masse de précipitation augmente, principalement en augmentant la co-précipitation d'un certain nombre d'impuretés (sodium, magnésium, calcium, aluminium, etc.). Ce qui a entraîné la concentration de la teneur en ETR inopportunistement dans le précipité de la lixiviation [141]. Ce qui explique la valeur négative du rendement de lixiviation.

Pour le solvant HNO₃, les résultats de lixiviation des ETR ont atteint les valeurs maximales par rapport aux autres acides, surtout avec la concentration de 10% et le rapport S-L de 20%. Ces résultats sont significatifs au niveau industriel car elles permettent de valoriser un maximum de solide avec des concentrations faibles. Ceci dit, pour le rendement de dissolution et de lixiviation, HNO₃ a donné les meilleurs résultats mais avec des rapports solide-liquide différents. En effet, le Ca(NO₃)₂ réduit la concentration d'ions fluorure et l'empêche de se lier aux ETR pour former des précipités de fluorures de terres rares [103]. Une étude plus détaillée et approfondie sur l'extraction au solvant des ETR des boues de l'acide phosphorique 29% lixivié par l'acide nitrique a été menée par Preston et al. [128].

Le solvant H_2SO_4 a permis des résultats satisfaisants de dissolution. Néanmoins les résultats de lixiviation ont atteint des valeurs minimales. En effet, une partie des ETR n'est pas dissoute dans des solutions saturées en sulfate [142].

Concernant l'HCL, les taux de rendement de dissolution et de lixiviation sont expressifs sauf dans le cas de la concentration de 10 % et le rapport solide-liquide de 20 %. Ceci peut être expliqué par l'incapacité de l'acide, à une telle concentration, d'agir en la présence abondante du solide. Ceci est approuvé par le taux de lixiviation, lors de l'utilisation de la même concentration avec un rapport solide-liquide de 10 % qui a permis le meilleur rendement de lixiviation de 74%.

Afin d'étudier l'effet de la concentration et du rapport solide-liquide sur le rendement la lixiviation des boues, nous avons regroupés les résultats de ces paramètres dans la figure 49.

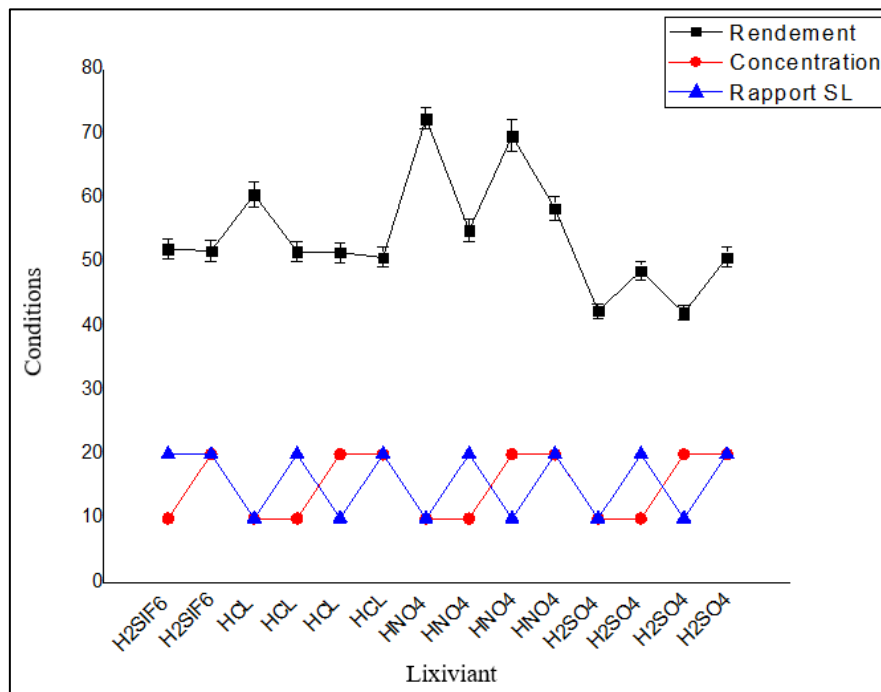


Figure 49. Comparaison de la tendance des courbes de taux de solide, concentration et rendement

Nous remarquons que la tendance des courbes des rendements ne suit pas celles de la concentration et du rapport S-L. Cela est dû au fait que dans tous les cas étudiés, la limite de solubilité du gypse est atteinte et donc l'augmentation de la concentration n'a plus d'effet. Étant donné que les ETR se trouvent dans la matrice solide, leur efficacité de lixiviation est contrainte par la quantité de $CaSO_4$ dissous et elle peut seulement être augmentée en accroissant sa dissolution et non pas la concentration. En outre, la concentration élevée en lixiviant augmente la viscosité de la phase organique, puis ralentit la vitesse de transfert de masse [143]. Ainsi, l'augmentation de la concentration ou la diminution du rapport solide-liquide n'ont pas les

seuls critères qui régissent le rendement la lixiviation.

Pour étudier en profondeur la récupération des ETR, des analyses relatives aux différents éléments terres rares ont été réalisées. Le graphe montre la concentration de chaque élément dans les différents acides récupérés après différentes lixiviations.

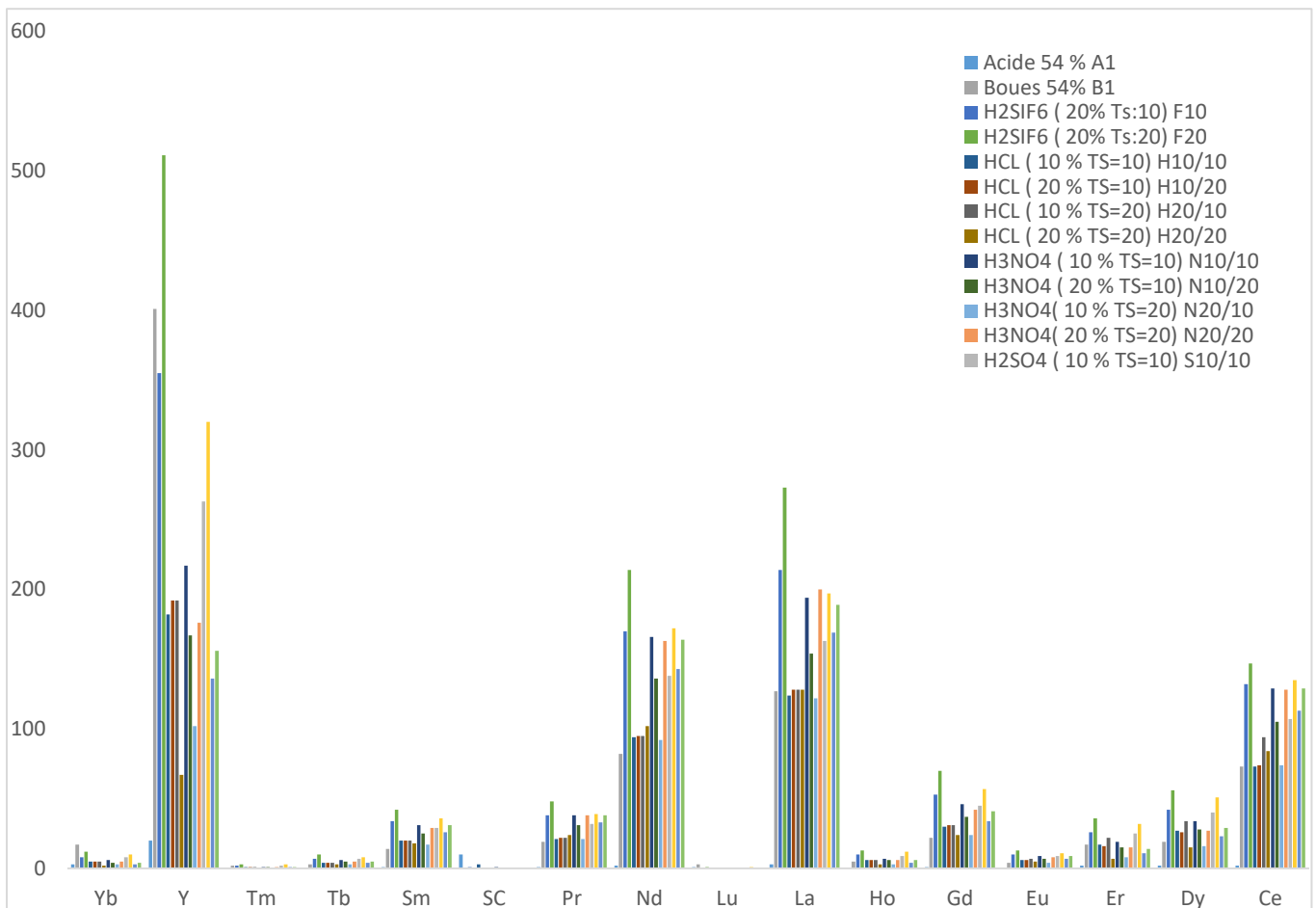


Figure 50. Concentration des différents éléments terres rares récupérées

Dans le processus dihydrate, les ETR sont distribués en deux parties. Environ 15 à 30% des ETR passent dans l'acide phosphorique et re-précipitent, éventuellement, dans les boues pendant la concentration [107]. Alors que 70 à 85% des ETR passent dans le PG sous forme de substitution isomorphe pour l'ion calcium (Ca^{2+}) dans le réseau cristallin de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [107, 144, 145]. Il est donc intéressant de voir l'origine de chaque élément des ETR dans les boues. En effet, la majorité de ces éléments passe dans le phosphogypse, à l'exception du Scandium, dont seule une petite quantité passe dans le phosphogypse [143]. Selon Koopman et al, le passage d'une grande quantité des ETR dans le phosphogypse est dû à leur rayon ionique comparable à celui de l'ion Calcium [146]. Conformément aux résultats, le Scandium se trouve dans les boues à des faibles quantités. Contrairement aux ETR dites légères (Nd, La, Ce et Y)

qui sont présent à d'importantes quantités. L'Yttrium est aussi le plus abondant dans le phosphogypse. Il est hydrolysé pour former du fluorure d'yttrium et de l'ortho-phosphate moyen d'yttrium. [143, 147]. Ces résultats montrent que la majorité des ETR présentes dans les boues est originaire du phosphogypse. Ceci veut dire que l'origine de ces éléments dans les boues est majoritairement le passage des particules de phosphogypse dans l'acide lors de la filtration.

1.2 Conclusion

La récupération des ETR à partir des boues est une technique à grand potentiel, palliant la valorisation des éléments de valeurs et la préservation de la zone du stockage. Cependant, une meilleure compréhension de l'origine des ETR présents dans les boues et du mécanisme de lixiviation des ETR des boues avec des acides minéraux est nécessaire pour maximiser la récupération. L'étude de la valorisation que nous avons menée vise à fixer les conditions d'extraction optimales de lixiviation. Il en résulte que l'utilisation de HNO_3 a permis un rendement de lixiviation dépassant les 70%. Ainsi la valorisation d'une tonne de la phase solide des boues (contenant 2 kg des ETR) a permis la récupération de 1,4 kg des ETR.

II. Etude comparative technico-commerciale des techniques de gestion des boues

Afin de guider l'industrie dans le choix adéquat de la technique de gestion des boues, nous avons effectué une étude comparative technico-commerciale. La comparaison inclue les sept techniques évaluées.

Techniques de traitement pour la réduction de la quantité des boues produites :

- Technique 1 : Amélioration de la cristallisation.
- Technique 2 : Flocculation de la bouillie.
- Technique 3 : Concentration intermédiaire.

Techniques de traitement pour la récupération de l'acide phosphorique :

- Technique 4 : Flocculation des boues.
- Technique 4 : Filtre presse.
- Technique 5 : Double décantation.
- Technique 6 : Réinjection des boues.

1. Etude technique

Dans notre étude sur le traitement des boues de l'acide phosphorique, nous nous sommes penchés sur deux approches : la réduction de la quantité des boues produites et la récupération de l'acide à partir des boues. Si l'on se reporte aux critères de performance des différentes techniques utilisées, il serait compliqué de comparer les différentes techniques. Dans le premier

cas, les essais avaient pour but la réduction des boues produites en agissant sur le processus de production de l'acide phosphorique. Dans le 2ème cas le but était de récupérer le maximum de l'acide phosphorique à partir des boues produites. De ce fait, nous avons choisi un critère d'évaluation, nommé efficacité, qui renseigne sur le taux de rendement et les avantages de chaque technique. Le tableau 26 présente l'ensemble de ces données.

Tableau 26. Récapitulatif des résultats de la gestion des boues

	Technique	Réduction de la quantité des boues	Récupération de l'acide	Avantages
Up Stream	Amélioration de la cristallisation	33%	23,76 %	Amélioration de la qualité de la filtration
	Floculation de la bouillie	65,83 %	47,39 %	Ne nécessite pas de nouvelles installations
	Concentration intermédiaire	29,4 %	21,16 %	Diminution de temps de la concentration
Down Stream	Floculation des boues	-	78 %	Ne nécessite pas de nouvelles installations
	Filtre presse	-	88,9 %	Bonne efficacité de la récupération
	Double décantation	-	37 %	Augmentation de la concentration
	Réinjection.	-	-14 %	Augmentation de la concentration

2. Etude économique

En plus de l'efficacité de la technique de gestion, il est primordial d'étudier son coût d'investissement. Au niveau industriel, l'évaluation économique en termes d'investissement liés à chaque technique nécessite des études approfondies. Nous allons donc évaluer le cout de chaque technique en se basant sur l'importance des installations à mettre en place.

3. Grille d'évaluation

Une technique de traitement ne peut être mise en place par l'industrie que si elle pallie efficacité, faisabilité et rentabilité. Une grille d'évaluation est élaborée, dans ce sens, afin d'évaluer les

performances des techniques de traitement selon ces trois critères utilisant 4 niveaux de performance.

Tableau 27. Grille d'évaluation des techniques de gestion des boues de l'acide phosphorique

<p>Efficacité : Le rapport entre le rendement et les avantages que présente l'implantation de la technique au niveau industriel.</p> <p>1 : Rendement faible + Peu d'avantages.</p> <p>2 : Rendement moyen + Peu d'avantages.</p> <p>3 : Rendement moyen + Nombreux avantages.</p> <p>4 : Rendement élevé + Nombreux avantages</p>	<p>Faisabilité : L'habilité d'une méthode à être techniquement adaptable et viable.</p> <p>1 : Nouvelles installations + Additifs</p> <p>2 : Nouvelles installations + pas d'additifs</p> <p>3 : Pas de nouvelles installations + Additifs</p> <p>4 : Pas de nouvelles installations + pas d'additifs</p>	<p>Coût : L'investissement mobilisé pour la mise en place d'une technique.</p> <p>1 : Cout d'investissement élevé</p> <p>2 : Moyen cout d'investissement</p> <p>3 : Bas cout d'investissement</p> <p>4 : Pas d'investissement</p>
---	--	--

	Technique	Critère d'évaluation			Score
		Efficacité	Faisabilité	Cout	
Up Stream	Amélioration de la cristallisation	3	2	3	18
	Floculation de la bouillie.	4	2	3	24
	Concentration intermédiaire	2	3	1	6
Down Stream	Floculation des boues	3	2	3	18
	Filtre presse	4	3	2	24
	Double décantation	2	1	4	6
	Réinjection des boues	1	1	4	3

4. Conclusion

En se basant sur la grille d'évaluation, les techniques de floculation de la bouillie et de séparation physique des boues par filtre presse sont les plus adaptées à la gestion des boues d'acide phosphorique. Ce sont les techniques caractérisées par les meilleurs rendements et un cout d'investissement moyen.

Conclusions et perspectives

Les quantités significatives des boues générées au cours de la production de l'acide phosphorique, ainsi que leur richesse en P_2O_5 et en éléments de valeur, ont motivé notre intérêt à les étudier afin d'apporter notre contribution à la résolution de cette problématique majeure pour les industries du phosphate.

Pour ce faire, nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la réduction de la quantité des boues produites en modifiant les différentes étapes de production de l'acide phosphorique notamment l'attaque, la filtration et le stockage. Par la suite, nous nous sommes penchés sur les éventuelles possibilités de traitement pour la récupération du P_2O_5 imprégné dans les boues formées. Ce traitement a été réalisé principalement par séparation solide-liquide et réinjection des boues dans le processus. Nous avons, en dernier lieu, étudié la possibilité de valorisation des boues par récupération des éléments de valeur notamment les éléments terre rares.

En prenons en compte les résultats de chacune des techniques utilisées, la technique de floculation de la bouillie a permis de réduire la quantité des boues produites de plus de 60 %. En plus d'être la plus efficace par rapport aux autres techniques, la floculation s'avère peu coûteuse. Pour le traitement pour la récupération du P_2O_5 , la filtration sous pression a permis de récupérer plus de 88.9%. Nous avons pu, moyennant la lixiviation, récupérer plus de 70% des terres rares contenues dans les boues de l'acide phosphorique.

En l'absence de référenciations en matière de gestion des boues de l'acide phosphorique, les résultats de notre travail peuvent constituer une contribution significative à l'amélioration de la performance industrielle et au développement durable pour la communauté des chercheurs et experts industriels du phosphate.

En termes de perspectives, et dans le but d'améliorer d'avantages les résultats obtenus, nous envisageons d'entamer l'étude de l'effet de la combinaison des techniques de réduction de la quantité des boues produites et celle de la récupération du P_2O_5 imprégné. En effet, la combinaison pourra résoudre considérablement la problématique des boues en amont et en aval de la chaîne de production. En outre nous envisageons d'expérimenter l'augmentation de la pression utilisée dans le filtre presse en utilisant des compresseurs à grande capacité. Nous prévoyons également, pour la technique de réinjection des boues, de tester l'augmentation de la quantité des boues 54% injectées. Nous comptons aussi approfondir les recherches, pour la

valorisation des boues, en étudiant l'attaque des boues par combinaison des acides lixivants. Nous envisageons aussi de modéliser la séparation physique des boues de l'acide phosphorique afin d'appréhender l'ensemble des mécanismes impliqués dans la séparation et d'améliorer la qualité de la récupération de l'acide.

Références

- [1] AVERBUCH-POUCHOT, M.T., DURIF, A., (1996) - Topics in Phosphate Chemistry. World Scientific Publishing Company, 420 p., Singapour.
- [2] ZERMANE, S., (2017) - Purification de l'acide phosphorique : cas des métaux lourds et des matières organiques. Thèse de doctorat, 306 p., Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [3] MCKETTA, J.J., CUNNINGHAM, W. A., (1990) - Encyclopedia of chemical processing and Design : Petroleum Fractions Properties to Phosphoric Acid Plants. Alloy Selection, Volume 35, Marcel Dekker ed, New York, USA.
- [4] MECIBAH, W., (2013) - Élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique par un processus de pontage. Thèse de doctorat, 125 p., Université de Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [5] ORENGA, M., (1985) - Acide Phosphorique 'Procédé par voie humide'. Technique de l'ingénieur. Procédés industriels et fiches produit, J4 (J6020-343), France.
- [6] BOULKROUNE, N., (2012) - Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique. Thèse de doctorat, 94 p., Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [7] BERTHELEME, S., (2008) - Acide phosphorique, guide pratique d'intervention chimique, information décision, intervention. 76 p., Saint Thonan, France.
- [8] MARGOSSIAN, N., (2011) - Aide-mémoire du risque chimique - 3ème édition Collection : Aide-mémoire, Dunod, 312 p., Malakoff, France.
- [9] BONNAR, N., JARGOT, D., NIKOLOVA, P.N., MIRAVAL, S., SCHNEIDER, O., (2011) - Base de données, Acide phosphorique: Fiche toxicologique n°37. 8 p., INRS, Paris, France.
- [10] GILMOUR, R.B., (2019) – Phosphoric acids and phosphates. Wiley Online Library, pp. 51, <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608151907011804.a01.pub3>.
- [11] PEREIRA, F., (2003) - Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares tant que sous-produit. Thèse de doctorat, 230 p., Université Jean Monnet, Saint-Etienne, France.

- [12] SANI, O.S., ADAMOU, Z., NATATOU, I., (2017) - Traitement des phosphates naturels de Tahoua (Niger) Par quelques acides conventionnels. *European Scientific Journal*, Vol.13, No.24, pp. 176-185.
- [13] BOUHAOUS, A., (2010) - Procédés industriels de traitement et de valorisation des phosphates sédimentaires marocains et de leurs dérivés. Université Montpellier II Séminaires et Conférences Chimie École Doctorale, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc
- [14] VEDIE, H.L., (2019) - OCP Group, Une entreprise aux multiples visages, 2 ème édition, pp.154
- [15] MARTY, S., (2014) – Production d’oxyde de calcium et de dioxyde de soufre à partir de la décomposition du phosphogypse. Mémoire de maitrise, Université de Montréal, 136 P., Montréal, Canada.
- [16] PETIT, J., JOBIN, P., (2005) - La fertilisation organique des cultures : les bases. La Fédération d’agriculture biologique du Québec, 50 p., Québec, Canada.
- [17] EL HADDI, H., (2014) - Les silicifications de la série phosphatée des Ouled Abdoun (Maastrichtien-Lutétien, Maroc) : Sédimentologie, Minéralogie, Géochimie et Contexte Génétique. Thèse de doctorat, Université Ben Msik, 135 p., Casablanca, Maroc.
- [18] Institut technique du porc, (2000) - Phosphore et environnement, situation du phosphore en France en l’an 2000, 34 p., Paris, France.
- [19] PLASSARD, C., ROBIN, A., LE CADRE, E., MARSDEN, C., TRAP, J., HERMANN, L., WAITHAISON, K., (2015) - Améliorer la biodisponibilité du phosphore : comment valoriser les compétences des plantes et les mécanismes biologiques du sol. *Innovations Agronomiques* 43, pp.115-138.
- [20] BERNER, A., (2013) - Les principes de la fertilité des sols, construire sa relation avec le sol, Institut de recherche de l’agriculture biologique FiBL, 1 ère ed, Suisse.
- [21] BARBALACE, K.L., (2020) - Abundance of chemical elements. *Environmental, chemistry and hazardous materials news, information & resources including: in depth articles*, Canada.
- [22] CUNEY, M., (2004) - Facteurs contrôlant la nature et la concentration des impuretés dans

les phosphates sédimentaires, COVAPHOS I (ed) Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds, pp. 11-14.

[23] AL CADI, A. (2013) - Evaluation du degré de transformation de la matière organique dans le phosphogypse et la mousse : indicateur de la pollution. Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger, Maroc.

[24] Nourrir la terre pour nourrir la planète, Brochure d'activités interne OCP, (2015) - Exclusif Maghreb Canada Express, Vol.Xiii, N°02, pp. 11-13.

[25] MICHAL, G. S., (2004) - Chemie der Erde geochemistry, 64, pp.329-357.

[26] SUMMERHAYS, R., GASPAR, A., (2016) – Thickening, Filtration and Clarification in the Phosphoric Acid industry. “SYMPHOS 2015”, 3rd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate. Procedia Engeneering 138, pp. 164-173.

[27] BECKER, P. (1989) - Phosphates et acide phosphorique : matière première, technologie et économique du procédés humide. Fertilizer Science Technology Ser., 2nd edition, vol.6, Marcel Dekker Inc., New York, 752 p.

[28] FAYAR, C., (1983) - Procédé de production d'acide phosphorique purifié, appareil et produit obtenu, European Patent Office, pp. 6-12.

[29] FERNANDES, N.J., GALVAO, M.A., ARAUJO, L.R., ATAIDE, C.H., BARROZO, M.A.S., (2012) - Effect of the Impurities on the Phosphoric Acid Process. Materials Science Forum (Volumes 727-728), pp. 386-391. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.386>.

[30] FRAZIER, A.W., DILLARD, E. F., (1984) - Production of purified strong wet-process phosphoric acid. US4435372, USA.

[31] FRAZIER, A.W., LEHR, J., DILLARD, R. (1977) - Chemical behavior of fluorine in production of wet process phosphoric acid. Environmental Science and technology, Vol 11, pp.1007-1014

[32] FAZIER, A.W., WAESTAD, K.R., KIM, Y.K., CRIM, B.G., (1993) - The phase system alumina-phosphorus pentoxide-fluorine-water at 25 degree C. Industrial & Engineering Chemistry Research 32(8), pp. 225-230.

- [33] NDIAYE,S., TOURE, A.O., SAMBE, F.M., PRAT L.B., CASSAYRE L., (2017) - Valorisation d'un effluent issu de la production d'acide phosphorique Récents progrès en génie des procédés, Numéro 110, Ed. SFGP, Paris, France.
- [34] NINEUIL, G., (1986) - Procédé de fabrication d'acide phosphorique. European Patent EP0130917A1.
- [35] CHAABOUNI, A., CHTARA C., NZIHOU, A., EL FEKI, H., (2015) - Study the Nature and the Effects of the Impurities of Phosphate Rock in the Plants of Production of Phosphoric Acid. Journal of Advances in Chemistry, Vol 7. DOI: 10.24297/jac.v7i2.5560.
- [36] KHMAR, L., EL GUENDOUI, M., AMALHAY, M., ABOUFARIS EL ALAOUI, RIFAI, A., FARIDIA, J., AZAROUALC, J., (2014) - Evolution of soluble impurities concentrations in industrial phosphoric acid during the operations of desupersaturation. "SYMPHOS 2013", 2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate. Procedia Engineering 83, pp.243- 249.
- [37] MAHROU, A., JOURAIPHY, R., MAZOUZ, H., BOUKHAIR, A., FAHAD, M., (2020) - Magnesium removal from phosphoric acid by precipitation: Optimization by experimental design, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly Online-First Issue 00, pp. 30.<https://doi.org/10.2298/CICEQ200101030M>.
- [38] ALMELA, A., ALIZALDE, M.P., GOMEZ, J.M., (1998) - Cadmium (II) extraction from phosphoric media by bis(2,4,4-trimethylpentyl) thiophosphinic acid (Cyanex 302). Fluid Phase Equilibria, Volume 145, Issue 2, pp. 301-310.
- [39] NIELSSON, F.T., (1986) - Manual of Fertilizer Processing, illustrated Published by CRC Press, pp. 223- 525.
- [40] NEZHAD, B.Z., (2002) - Effect of impurities in phosphoric acid on the Granulometry of the produced DAP in Petrochemical plants. Korean J. Chem. Eng., 19(6), pp. 928-93.
- [41] GUPTA, C., SINGH, H., (2003) - Uranium Resource Processing Secondary Resources, Springer; 2003rd edition, 543 p.
- [42] CRASSARD, J.J. (2001) - La pompe centrifuge dans tous ses états. Parisiennes ed, 239 p., Paris, France.

[43] ALLEN, H.L., BERRY W.W., (1982) – Purification of phosphoric acid. United States Patent Office, US4341638A, IMC FERTILIZER Inc,

[44] SANDERS, M.D., KEALY, J., (1969) – Utilization of phosphoric acid sludge. United States Patent Office, US 3457061A, Estech Inc JBS USA LLC.

[45] ALLAEDINI, G., ZHANG, P., (2019) - Treatment of phosphoric acid sludge for rare earths recovery II: effect of sonication and flocculant solution temperature on settling rate. Separation Science and Technology, pp. 1-11. DOI : 10.1080/01496395.2018.1536715.

[46] OUZAOUT, K., (2007) - Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var en co-tutelle avec l'Université Ibn Zohr d'Agadir Khalid, 185 p., Agadir, Maroc.

[47] MICHEL, F. and COURARD, L., (2006) – Apport de la granulométrie laser dans la caractérisation physique des fillers calcaires, Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, Toulouse, France.

[48] GUIMBERTEAU, F., AL CALDERON, F., (1999) – Granulométrie des émulsions de bitume, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, N° 222, RÉF. 4203, pp. 13-22.

[49] CHEN, W., WALKER, S., BERG J., (1992) - Le mécanisme de formation de flocons dans la précipitation des protéines par les polyélectrolytes. Chemical. Engineering, 47, pp.1039-1045.

[50] SERNA, F., LAGNEAU, J., CARPENTIER, J., (2014) - La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique N° 116, 12 p., Mons, Belgique.

[51] RUIZ, V. C., (2009) - Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale. Thèse de doctorat, 147 p., Université Bordeaux 1, France.

[52] HAMIEH, T., (1997) - Potentiel Zêta des Dispersions et Emulsions Colloïdales : application au domaine cosmétique. Société Française de cosmétologie, Paris, France.

[53] JOUAN-HUREAUX, V., (2011) - Les thérapies ciblées anti-EGFR ont-elles un réel effet anti-angiogénique ; Etude in vitro d'angiogenèse induite par des cellules cancéreuses des

VADS traitées ou non par le Cetuximab. Thèse de doctorat, Université de Nancy, 273 p., Nancy, France.

[54] KING, C. J., (1980) - Separation Processes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, coll. « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », 850 p., UC Berkeley, USA.

[55] MOVAN, D., (2009) - Les Opérations unitaires, procédés industriels, TECHNOSUP Ellipses, 288 p., Paris France.

[56] Ruthven, D.M. (1997) - Encyclopedia of separation technology, John Wiley & sons, New York, USA.

[57] RUSHTON, A., WARD, A.S. and HOLDICH, R.G., (1996) - Solid liquid Filtration and separation technology. 2 eme Ed Wiley, 538 p., Weinheim, Allemagne.

[58] WAKEMAN, R.J., (2011) - Liquid-solid separation, THERMOPEDIA™. DOI : 10.1615/AtoZ.l.liquid-solid_separation.

[59] GRAVEL, S., (2015) – Etude expérimentale de la filtration sous haute pression de résidus miniers en suspension. Mémoire de maitrise en ingénierie, Université du Québec à Chicoutimi, pp. 125, Québec, Canada.

[60] PURCHAS, D. B., (1986) - In Solid/Liquid Separation Equipment Scale-up. Uplands Press & Filtration Specialists, Royaume-Uni.

[61] TARLETON, S., WAKEMAN, R. J., (2005) - Solid/Liquid Separation: Scale-up of Industrial Equipment. Elsevier Ed, 451 p., Oxford, Royaume-Uni.

[62] SVAROVSKY, L., (2000) - Solid liquid separation. Fourth edition, Elsevier, 554 p., Oxford, Royaume-Uni.

[63] DIHANG, M.D., (2007) - Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux. Thèse de doctorat, Université Paul Basatier, 154 p., Toulouse, France.

[64] Hogg, R., (1999) - The role of polymer adsorption kinetics in flocculation. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 146, pp. 253-263.

[65] Hogg, R., (2000) - Flocculation and dewatering. International Journal of Mineral

Processing, 58, pp. 223-236.

[66] Besra, L., Sengupta, D. K., Roy, S. K., and Ay, P., (2002) - Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants. *International Journal of Mineral Processing*, 66, pp. 203-232.

[67] Everet, D. H., (1988) - *Basic principles of colloid science*. Piccadilly, London: The Royal Society of Chemistry, Burlington house.

[68] DE LEON H.R.H., (2006) - *Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 151 p., Toulouse, France.

[69] BOURSALI, I., BABA-HAMED, K., BOUANANI, A., (2019) - *Etude expérimentale de la coagulation-floculation par le sulfate ferrique et le chlorure ferrique des matières en suspension*. Éditions universitaires européennes, 180 p., Sarrebruck, Allemagne.

[70] DEGREMONT. S.A., (2005) - *Mémento technique de l'eau*. 10ème Ed., Ed. Lavoisier, 1718 p., Paris, France.

[71] KHEMIS, M. (2005) - *Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales*. Thèse de doctorat, Université de Nancy, 224 p., Nancy, France.

[72] COLIN, L., FORTIER, J., KHAROUNE, L., KHAROUNE, M., (2008) - *Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles*. Université du Québec, Ecole de technologie supérieure, 43 p., Quebec, Canada.

[73] CHERIF, L., (2012) - *L'influence de la coagulation-floculation et décantation sur le pré traitement des eaux saumâtres*. Thèse de doctorat, 135 p., Université AbouBekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie.

[74] TIEN, C., (2006) - *Introduction to Cake Filtration – Analyses, Experiments and Applications*. Elsevier, New York, USA

[75] HOLDICH, R.G., (2002) *Fundamentals of Particle Technology*. Shephed: Midlands Information Technology and Publishing, 182 p., Nottingham, Royaume-Uni.

- [76] WAKEMAN, R.J., TARLETON, E.S., (1999) - Filtration - Equipement selection modelling and process simulation. 1st ed. Great Britain: Elsevier Advanced Technology. 446p.
- [77] COULSON, J.M., HARKER, J.H., BACKHURST, J.R., (1999) - Coulson & Richardson's Chemical Engineering. Vol 2. Particle Technology & Separation Processes. Fifth ed., Butterworth-Heinemann.
- [78] SCHWEITZER, P.A., (1988) - Handbook of separation techniques for chemical engineers second edition, 1188 p., McGraw-Hill Inc., USA.
- [79] TOWLER, G., SINNOTT, R., (2012) - Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, 1320 p., Butterworth-Heinemann.
- [80] SORSAMÄKI, L., NAPPA, M., (2015) - Design and selection of separation processes. VTT Technical Research, 68 p., Finland.
- [81] PERRY, R., (1998) - Perry's chemical engineer's handbook. McGraw-Hill Professional, 2336 p., New York, USA.
- [82] BUCK, L. R.A., (2014) - Magnetic separation of algae genetically modified for increased intracellular iron uptake. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 380, pp. 201-204.
- [83] IFLAH, S., (2016) - Simulation d'un séparateur rotationnel à courant de Foucault. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie.
- [84] GILLET, G., (2003) - Séparation magnétique : Théorie et modélisation. Techniques de l'ingénieur, 11 p.
- [85] PAMBOU, Y-B., (2016) - Influence du conditionnement et de la déshydratation mécanique sur le séchage de boues d'épuration. Thèse de doctorat, Université de Liège, 218 p. Liège, Belgique.
- [86] FORD, M., FLEMING, R., (2002) - Mechanical Solid-Liquid Separation of Livestock Manure, Literature Review, Ridgetown College - University of Guelph, 49 p., Ontario, Canada.
- [87] BEL HADJ, I., (2013) – Caractérisation de la taille des particules et de leur vitesse de chute en décantation primaire. Mémoire de maîtrise, Université de Laval, 227 p., Québec, Canada.
- [88] DODDS, J., BALUAIS, G., (1993) - Caractérisation de la taille des particules. Journal

Sciences Géologiques, 46, 1-4, p. 79-104.

[89] PIERSON, H.G.W., (2000) - The Selection of Solid-Liquid Separation Equipment, Pierson & Company (Manchester) Ltd., Bozeat, Wellingborough, Royaume-Uni.

[90] KITOBO, W., (2009) – Dépollution et valorisation des rejets miniers sulfurés du Katanga « Cas des tailings de l’Ancien Concentrateur de Kipushi ». Thèse de doctorat, Université de Liège, 254 p., Liège, Belgique.

[91] BLAZY P., (1979) - La Métallurgie extractive des métaux non ferreux, Société de l'industrie minière, Saint Etienne, France.

[92] KABAYO, O.M., (2015) - Etudes de solubilisation des under-flow du décanteur 41 des usines à cuivre de Kolwezi. Gradué en sciences appliquées de l'ingénieur, Université de Kolwezi, République Démocratique du Congo.

[93] KOSSIR, A. (2007) - Recyclage des boues des acides phosphoriques ; Caractérisation et étude des boues en vue de gestion optimale. Rapport interne, Centre d'études et de recherches des phosphates minéraux, 49 pp. Maroc.

[94] NORDSTOM, D.K., ALPERS, C.N., PTACEK, C.J., BLOWES, D.W., (2000) - Negative pH and extremely acidic mine waters from iron Mountain. Environment Science and Technology, vol. 13, no 5, pp. 254-258.

[95] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2015) - Détermination de la conductivité : méthode électrométrique. Québec ed, Canada.

[96] AL-THYABAT, S., ZHANG, P., (2015) - REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum. Mineral Processing and Extractive Metallurgy journal, 123 (2), DOI : 10.1179/1743285515Y.0000000002.

[97] TRO, N., CLAIR, E., VEZINA, J., GAGNON, J.M., (2015) - Principes de Chimie, une approche moléculaire. Pearson ed., 867 p., France.

[98] WAJSFELNER, R., MADELAINE, G., BRICARD, J., (1970) - Charge électrique, mobilité, diamètre aérodynamique d'agglomérats de particules sphériques de polystyrène latex. Journal of Aerosol Science Volume 1, pp. 309-310.

- [99] WEBER, W.J., (1972) - *Physiochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley and Sons, 640 p., New York, USA.
- [100] LEE, K.E., MORAD, N., TENG, T.T., POH, B.T., (2012) - Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, pp. 370-386.
- [101] BASARAN, H.K., TASDEMIR, T., (2014) - Determination of flocculation characteristics of natural stone powder suspensions in the presence of different polymers, *Physicochemical Problems Mineral Processes*, 50(1), pp. 169–184. DOI: 10.5277/ppmp140115.
- [102] SPARKS, T., (2011) - *Solid-Liquid Filtration A users' guide to minimizing costs and environmental impact; maximizing quality and productivity*. Butterworth-Heinemann, 286 p., Oxford, Royaume-Uni.
- [103] SHENGXI, W., LIANGSHI, W., LONGSHEN, Z., ZHANG, P., ELSHALL, H., MOUDGIL, B. HUANG, X., ZHANG, L., (2017)- Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review. *Chemical Engineering Journal*, Vol 335, pp. 774- 800.
- [104] EL-SHALL, H., ABDEL-AAL, E., (2001) - Decreasing iron content in wet process phosphoric acid, FLORIDA Department of Materials Science and Engineering Engineering Research Center for Particle Science and Technology (ERC), 58 p., Gainesville, Floride, USA.
- [105] MYRICK, J. S., (1985) - *Phosphoric acid, sludges and solid's chemistry, particle size and how to deal with them*, ed. Myrick international LTD, 18p.
- [106] BECKER, P., (1994) - Procédé pour éliminer les métaux lourds de l'acide phosphorique, European Patent Office, EP 0480978B1, Office Togolais des Phosphates.
- [107] PRESTON, J., COLE, P., CRAIG, W., FEATHER, A., (1996) - The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 41, pp. 1–19.
- [108] TARLETON, S. and WAKEMAN, R. J., (2007) - Pretreatment of suspensions, *Solid/Liquid Separation Equipment Selection and Process Design*, Elsevier Ed, pp. 126-151,

Oxford, Royaume-Uni.

[109] GREVILLE, A.S., (1997) - How to Select a Chemical Coagulant and Flocculant, Easy Treat Environmental. Alberta Water & Wastewater Operators Association 22th Annual Seminar March, pp. 11- 14.

[110] LINDVIG, T., MICHLSEN, M.L., KONTOGEORGIS, G.M., (2002) - A Flory–Huggins model based on the Hansen solubility parameters, Elsevier Fluid Phase Equilibria 203, pp. 247–260.

[111] GUIBAI L., GREGORY, J., (1991) - Flocculation and Sedimentation of High-Turbidity Waters, Water Research, 25(9), pp. 1137-1143.

[112] TRIPATHY, T., RANJAN, B., (2006) - Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water, Journal of Physical Sciences, Vol. 10, pp. 93 – 127.

[113] PILLAI, J. (1997) - Flocculants and Coagulants: The Keys to Water and Waste Management in Aggregate Production. Nalco Company, Naperville, Illinois, USA.

[114] DAVIS, R.V., MOSS, W.L., STROMINGER, M.G., RENZELLO, R., FAIGL, T.A., HAY, D. N.T., (2015) - Phosphoric acid production gypsum filtration flocculant pre-dilution (make down) with post-filtration phosphoric acid. United States Patent, No: US 9, 187, 327,B2.

[115] WIATR, P., - The Use of Filter Aids in the Gypsum Filtration Process - a Review of the Benefits and the Concerns. Nalco Company, 11 p., Naperville, Illinois, USA.

[116] IRWIN, L., (2012) - Method for improving gypsum phosphoric acid slurry filtration using carboxymethyl cellulose. United States Patent No: US US 8, 182,698 B2.

[117] KEASLER, R.W., ROBINSON, D.G., MOSS, W.L., FAILON, B.K., (1989) - Filtration aids for removal of calcium solids from aqueous phosphoric acid. United States Patent, Patent No: 4, 800,071.

[118] REY, P. A., HUNTER, W.E., (1921) - Method of clarifying phosphoric acid using high charge sulfonic polymer. United States Patent, Patent No: 5173280A.

[119] MOTTOT, Y., (2000) - Coagulants et flocculants. Texte de la 279e conférence de l'Université de tous les savoirs, from E. Floyd, S. Jarrell Smith, Steve H. Scott, and Gary L.

Brown, Flocculation and Settling Velocity Estimates for Reservoir Sedimentation Analysis, ERDC/CHL CHETN-XIV-46.

[120] SHATAT, R., ARIFFIN, A., NORULAINI, N., RAHMAN, A., ABDUL KADIR, M.O., (2008) - The effect of molecular weight and charge density on floc size distribution of palm oil mill effluent flocculated with cationic polyelectrolytes. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 4, pp. 95-103.

[121] GILL, R., HERRINGTON, T., (1988) - Floc size studies on kaolin suspensions flocculated with cationic polyacrylamides. *Colloid and surfaces*, 32, pp. 331-344.

[122] GAO, B., HAHN, H., HOFFMANN, E., (2002) - Evaluation of aluminum-silicate polymer composite as a coagulant for water treatment. *Water Research*, 36, pp. 3573-3581.

[123] WICKRAMASIGHE, S., WU, Y., HAN, B., (2002) Enhanced microfiltration of yeast by flocculation. *Desalination*, 147, pp. 25-30.

[124] NOVAK, J. T., HAUGAN, B.E., (1980) –Mechanisms and methods for polymer conditioning of activated sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, 52 (10):2, pp. 571-2580.

[125] LIU, Y., CHENG, B., WANG, N., (2012) - Development and performance study of polypropylene/polyester bicomponent melt-blowns for filtration. *Journal of Applied Polymer Science* 124, pp. 296-301. DOI: 10.1002/app.34861.

[126] CHANG, J.S., VIGNESWARAN, S., KANDASAMY, J.K., TSAI, L.J., (2008) - Effect of pore size and particle size distribution on granular bed filtration and microfiltration. *Journal Separation Science and Technology*, pp. 1771-1784. DOI: 10.1080/01496390801974605.

[127] ZARE, S., KARGARI, A., (2018) - Membrane properties in membrane distillation. *Emerging Technologies for Sustainable Desalination*, pp.107-156.

[128] SALEM, M., (2019) - Phosphoric acid purification sludge: Potential in heavy metals and rare earth elements, *Volume 83*, pp. 46-56. Doi: 10.1016/j.wasman.2018.10.040.

[129] BARUA, A., (2014) - Experimental study of filter cake cracking during deliquoring. *Department of Chemical Engineering & Chemical Technology Imperial College of Science, Technology and Medicine*, p. 233, London, Royaume-Uni.

- [130] MCKEEN, L.W., (2016) - Pigments, Fillers, and Extenders, Fluorinated Coatings and Finishes Handbook Second Ed. The Definitive User's Guide, ed. Plastics Design Library, pp. 83-106.
- [131] NEIKOW, O.D., AYEYIMOW, N. A., (2019) - Powder Characterization and Testing, Handbook of Non-Ferrous Metal Powders Chapter 1 (Second Edition), ed. Technologies and Applications, pp. 3-62.
- [132] MOHAMMED, T. J., SHAKIR, E., (2018) - Effect of settling time, velocity gradient, and camp number on turbidity removal for oil field produced water. Egyptian Journal of Petroleum 27(1), pp. 31-36.
- [133] CLIFFORD, P.R., (1999) - Cost-Effective Reagents as Defoamers and Crystal Modifiers to Enhance the Filtration of Phosphogypsum, Serial No. 01-141-162,ed. Florida Institute of Phosphate Research (FIPR), pp. 63, Floride, USA.
- [134] RASHAD, M.M., BAILOUMY, H.M., ABDEL-AAL, E., (2003) - Structural and spectral studies on gypsum crystals under simulated conditions of phosphoric acid production with and without organic and inorganic additives. Crystal Research and Technology, 38, 6, pp. 433-43.
- [135] CATE, W.E., DEMING M.E., (1970) - Effect of impurities on density and viscosity of simulated wet process phosphoric acid. Journal of Chemical Engineering DATA 15(2), pp. 290-295.
- [136] DAHLGREN, S., (1968) Chemistry of wet process phosphoric acid manufacture in phosphoric acid. Vol.1 part II (A.V.SLACK ED), ed. Marcel Dekker, New York, USA.
- [137] ANSTOPOULOS, I., BHATNAGAR, A., LIMA, E.C., (2016) - Adsorption of rare earth metals: a review of recent literature, Journal of Molecular liquids, 221, pp. 954–962.
- [138] HAQUE, N., HUGHES, A., LIM, S., VERNON, C., (2014) - Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. Resources, 3 (4), pp. 614–635. DOI: 10.3390/resources3040614.
- [139] XIE, F., ZHANG, T.A., DREISINGER, D., DOYLE, F., (2014) - A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. Mineral Engineering. 56, pp. 10–28.
- [140] XU, G., (1995) - Rare Earth Bei Jing: Metallurgical Industry. Chapter 7, pp. 521-522.

[141] TAVARES, R.M., (2013) - Etude de la précipitation de la fluorine en milieu alcalin et application à un procédé en réacteur à lit fluidisé. Thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne, 239 p. France.

[142] BOUDOUARD, O., (1904) – Terres rares. Radium (Paris) 1, pp. 106-111. DOI : 10.1051/radium : 01904001010010600.

[143] ROLLAT, A., (2016) - Recovery of Rare Earths from Wet-Process Phosphoric Acid, the Solvay experience. Procedia Engineering 138, pp. 273 – 280.

[144] AL-THYABAT, S., ZHANG, P., (2015) - In-line extraction of REE from dihydrate (DH) and hemidihydrate (HDH) wet processes. Hydrometallurgy 153, pp. 30–37.

[145] DE VREUGD, C., WITKAMP, G., VAN ROSMALEN, G., (1994) Growth of gypsum III. Influence and incorporation of lanthanide and chromium ions, Journal of Crystal Growth 144, pp. 70–78.

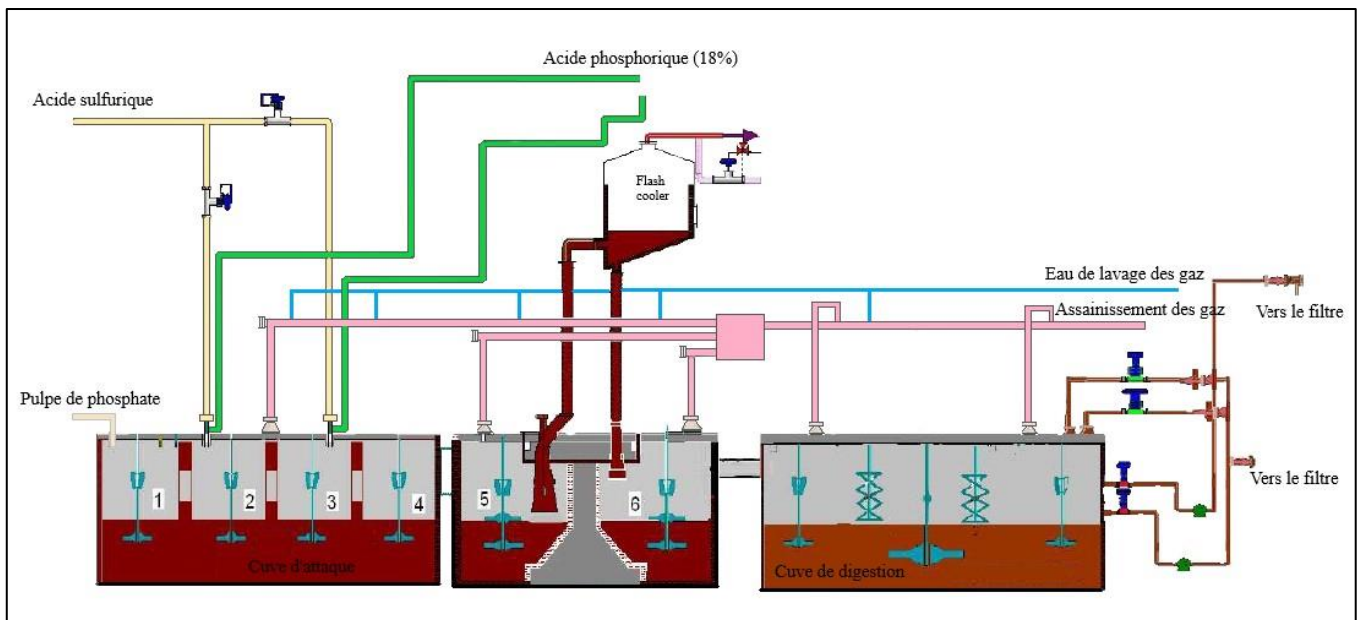
[146] KOOPMAN, C., (2000) - Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain purified gypsum and a valuable lanthanide by-product. Hydrometallurgy 58, pp. 51–60.

[147] AMINE, M., (2019) - Hydrochloric acid leaching study of rare earth elements from moroccan phosphate. Journal of Chemistry Volume 2019, Article ID 4675276, pp.10 <https://doi.org/10.1155/2019/4675276>.

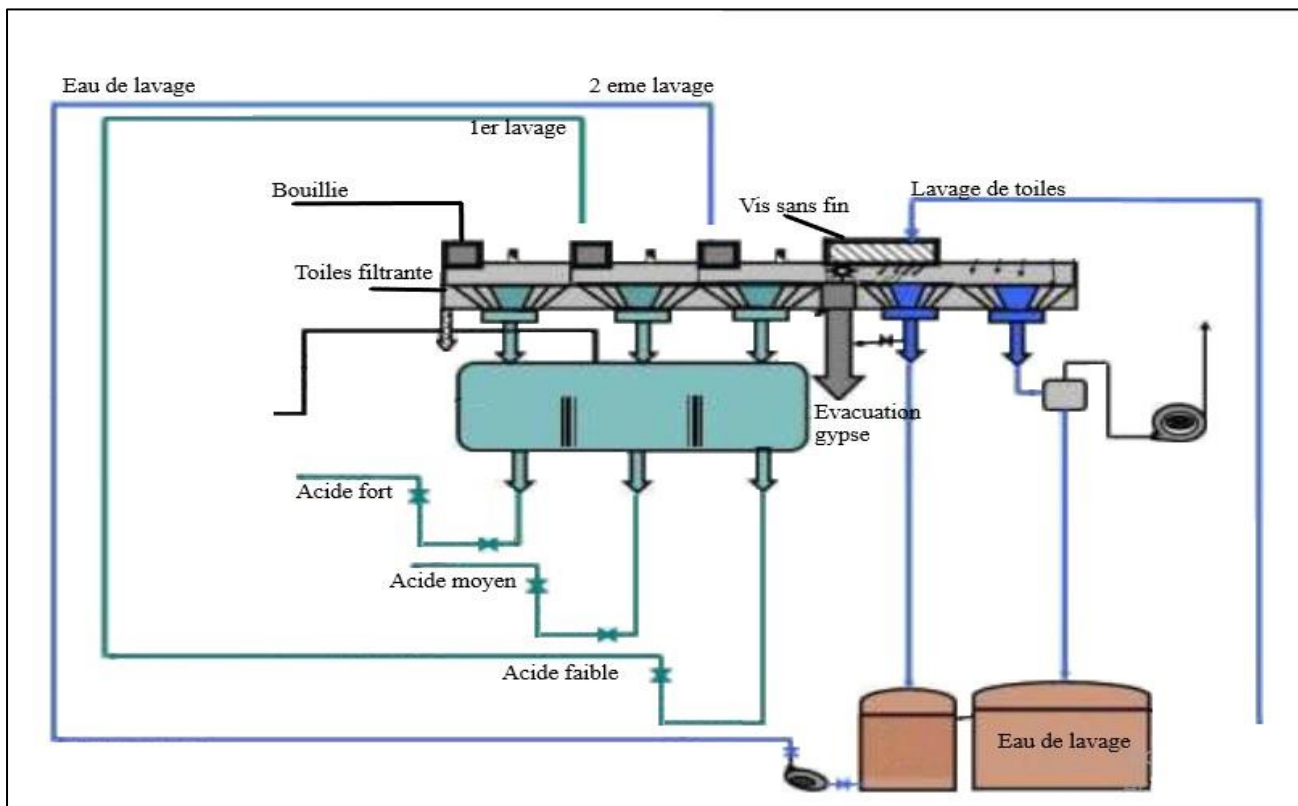
Annexes

Annexe 1

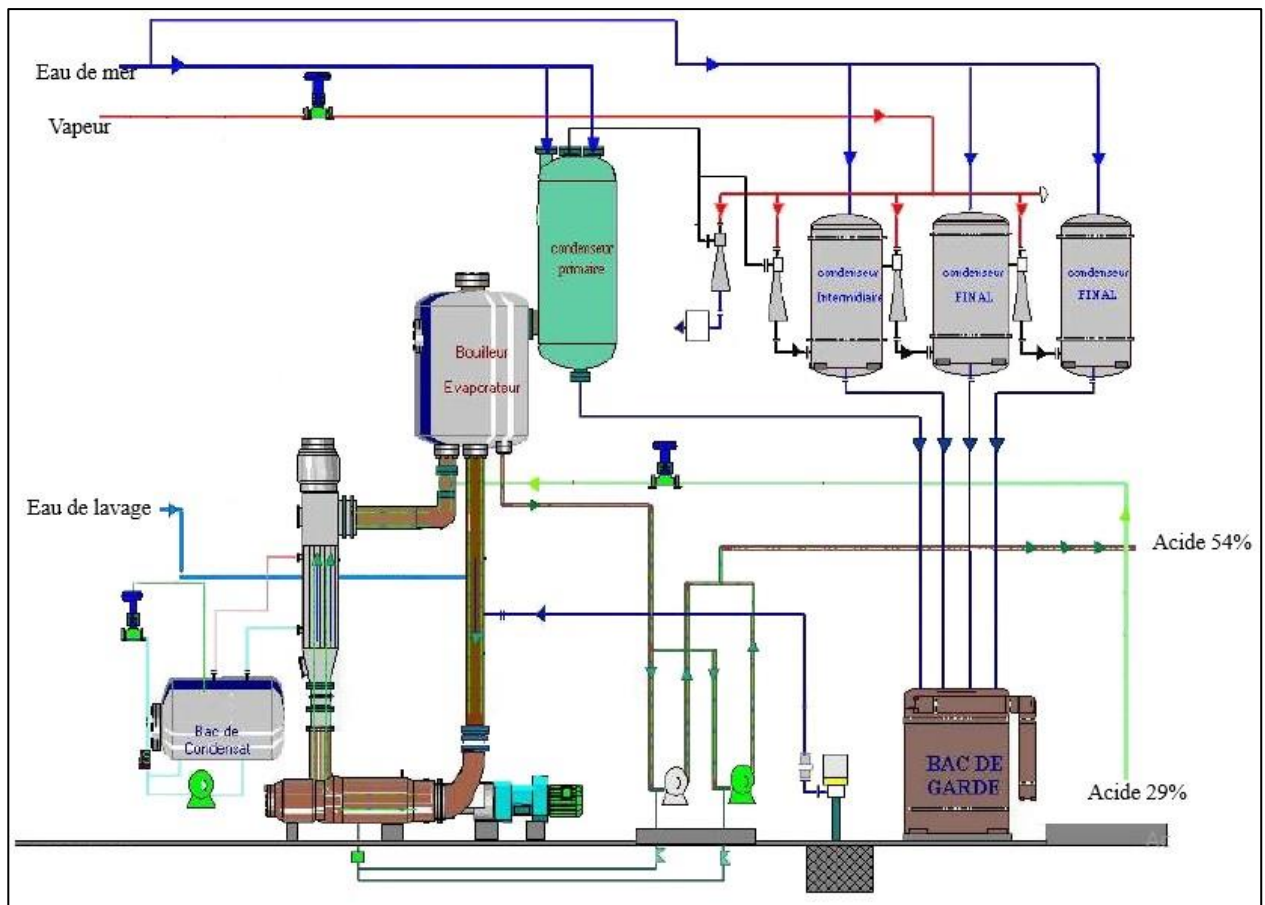
Les étapes de production de l'acide phosphorique



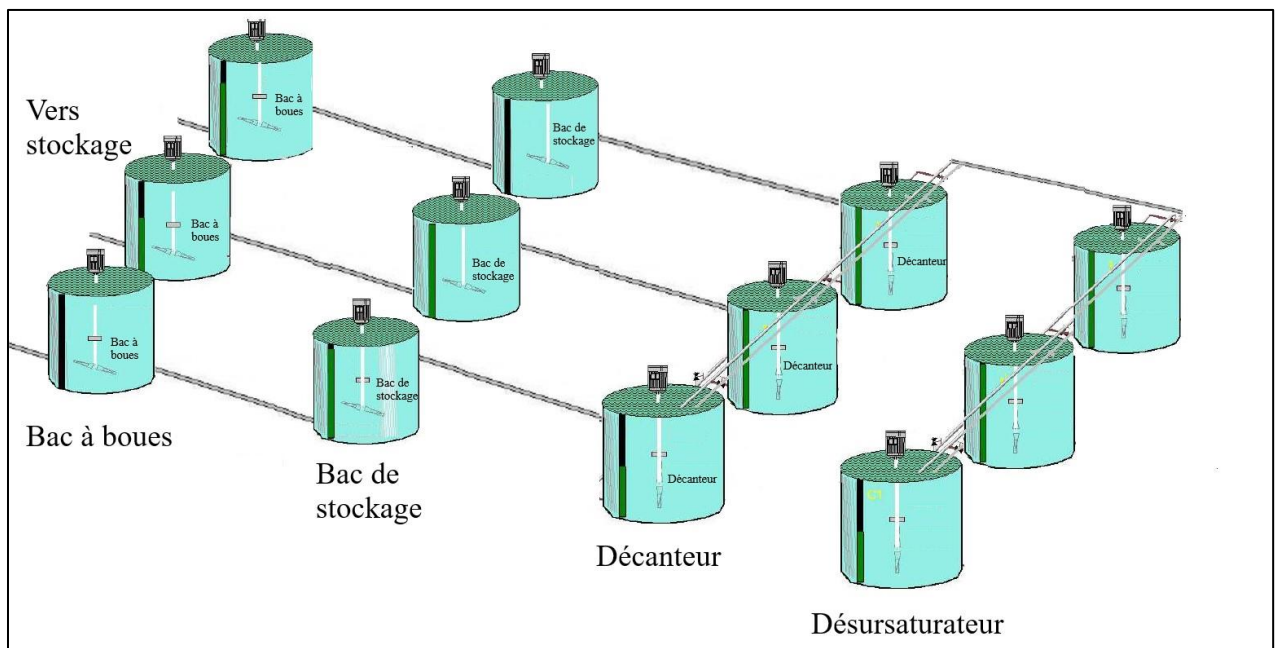
Unité de l'attaque chimique du phosphate



Unité de la filtration de l'acide phosphorique



Unité de la concentration de l'acide phosphorique



Unité de stockage de l'acide 54%

Annexe 2

Conditions des essais de traitement et de valorisation des boues

- **Répétabilité et incertitude de mesure :**

Les essais relatifs au traitement et valorisation des boues de l'acide phosphorique en été effectués dans le même laboratoire, par le même opérateur avec les mêmes conditions de fonctionnement, dans une courte période de temps. La répétabilité et l'incertitude de mesure ont été opérés selon les directives de la norme *ISO/IEC 17025 : Laboratoires d'étalonnages et d'essais*. L'ensemble des essais ont été répété 10 fois en raison de la difficulté de la manipulation de la matrice. Les incertitudes ont été gérées comme des incertitudes de types A.

- **Etalonnage des appareils**

Les dispositifs utilisés pour le traitement et la valorisation (pompe sous vide, compresseur, centrifugeuse, agitateur mécanique, etc...) suivent un programme d'étalonnage périodique (6 mois) par des entités spécialisées selon un protocole interne.

Annexe 3

Mode opératoire de l'échantillonnage des boues de l'acide phosphorique

Les boues utilisées dans cette étude proviennent du décanteur de l'acide phosphorique 54% en P_2O_5 dans l'unité de production de l'acide phosphorique, où l'acide est décanté après sa concentration de 29% en P_2O_5 à 54% en P_2O_5 . Les prélèvements des échantillons se sont faits directement du branchement de la pompe soutirant les boues du décanteur dans des fûts de 10 litres.



Figure. Décanteur des boues (gauche), Pompe centrifugeuse d'extraction des boues (droite)

En absence de Norme régissant l'échantillonnage dans les rejets acides, l'échantillonnage des boues de l'acide phosphorique s'est fait selon la norme *ISO 5667-13:201 : Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 13 : Lignes directrices pour l'échantillonnage de boues*. Pour les différents traitements, l'échantillonnage s'est fait selon l'affinité des essais, soit par des prélèvements instantanés ou par les échantillons moyens. Dans le premier cas, l'échantillon est prélevé de la pompe puis directement préparé pour le traitement, tandis que pour le deuxième cas, plusieurs échantillons sont prélevés avec des écarts de 6h, mélangés puis échantillonnés pour traitement.

Annexe 4

Mode opératoire de la caractérisation des boues de l'acide phosphorique

- **Densité :**

La densité des boues a été mesurée en utilisant le densimètre de laboratoire METTLER Toledo™ 51324450 selon les procédures de mesure internes. Il fonctionne par principe de tube oscillant. Dans un bécher de 500 ml, nous disposons les boues de l'acide phosphorique chauffées à 40 °C. Le tube du densimètre est plongé dans les boues puis l'aspiration est déclenchée. La mesure de la densité s'affiche directement après stabilisation.

- **Viscosité :**

La viscosité des boues a été mesurée en utilisant le viscosimètre rotatif de laboratoire VISCOSIMETRE LAMY RM100 selon les procédures de mesure internes. L'échantillon des boues chauffées à 40°C est prélevé dans un bécher. La tige du viscosimètre est placée au centre du bécher pour limiter l'effet des parois pouvant avoir une incidence sur la valeur de la viscosité. Après la mesure, la valeur s'affiche en cP.

- **Taux de solide :**

Le taux de solide a été mesuré selon la pratique standard *NF EN 872 : Dosage des matières en suspension : Méthode de filtration sur filtre en fibre de verre*. A l'aide d'un équipement de filtration sous vide, l'échantillon est filtré sur un filtre en fibre de verre N°3. Le gâteau déposé est ensuite lavé à l'eau distillée, séché à 60°C. La masse du résidu retenu sur le filtre est déterminée par pesée. Le taux de solide est calculé selon la relation suivante :

$$TS = \frac{m_{\text{solide}} * 100}{m_{\text{mélange}}}$$

- **pH et conductivité :**

Le pH a été mesuré selon la pratique standard *NF T 90-008 : Détermination du pH* tandis que la conductivité selon la pratique standard *NF EN 27888 : Détermination de la conductivité électrique*. Les deux paramètres ont été mesurés au laboratoire à l'aide du HANNA Instruments, HI221 PH/ORP Meter. L'échantillon des boues chauffées à 40°C est prélevé dans un bécher puis l'électrode est plongée. La valeur est retenue après stabilisation.

- **Teneur en P₂O₅ :**

La teneur en P₂O₅ a été mesurée selon la pratique standard *NF EN ISO 6878 : Dosage du*

phosphore. Elle a été mesurée par spectroscopie UV. Nous introduisons 0,5 g de l'échantillon dans une fiole jaugée à 500 ml puis nous complétons avec l'eau distillée. Dans une fiole jaugée de 100 ml, nous introduisons 5 ml de la solution précédente, nous ajoutons 25 ml de la solution de vanado-molybdique et nous complétons avec de l'eau distillée à 100 ml. Pour complexer les molécules de P_2O_5 , cette solution est laissée réagir pendant 30 min. La courbe densité optique en fonction de la concentration est tracée ($DO = f(C)$). Après 30 min, la densité optique de la solution est mesurée à une longueur d'onde de 430 nm.

- **Granulométrie laser :**

L'analyse a été faite, selon la norme *ISO 13320 Analyse granulométrique — Méthodes par diffraction laser* moyennant le Granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000. Les analyses ont été effectuées sur la phase solide obtenue après séparation solide-liquide par centrifugation à une vitesse de 3500 rpm pendant 15 min. Le solide récupéré a été lavé à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'acide puis analysé. Trois lavages sont réalisés par ajout d'eau jusqu'à déplacement du niveau du solide. La solution est mélangée puis séparée par centrifugation à une vitesse de 3500 rpm pendant 15 min. L'échantillon est séché à 60°C. Les échantillons sont remis en solution avant l'analyse.

- **Caractérisation par diffraction X :**

L'analyse de l'échantillon a été effectuée, selon la norme *NF EN 1392 Essais non destructifs - Diffraction des rayons X appliquée aux matériaux polycristallins et amorphes*, sur la phase solide (même mode opératoire pour préparation de l'échantillon pour granulométrie laser). L'échantillon est introduit sous forme sèche pour analyse.

- **Potentiel électrocinétique zêta :**

Les mesures du potentiel zêta des particules ont été réalisées, selon la norme *ISO 13099 Systèmes colloïdaux — Méthodes de détermination du potentiel zêta*, par le modèle Malvern Nano-Z. Les analyses ont été réalisées en utilisant une préparation d'une suspension de 0,1% de rapport solide. Les données fournies à l'appareil pour le calcul du potentiel Zeta sont l'indice de réfraction des boues qui est de 1,531 et l'adsorption qui est de 0,1.

- **Rhéologie des boues :**

Les essais rhéologiques ont été effectués en deux parties :

- Mesure de la viscosité en variant le taux de solide et la température
- Mesure rhéologique par variation de cisaillement

5. Mesure de la viscosité

i. Variation du taux de solide

Afin d'étudier le comportement rhéologique des boues de l'acide phosphorique selon la variation du taux de solide, la technique de centrifugation a été utilisée. Un échantillon de boues, de 1 kg, contenant 280 g de solide a été séparé. Des masses correspondant 5 %, 10 %, 20% et 30 % ont été prélevées du solide et ajoutées à, respectivement, 95%, 90%, 80% et 70 % du liquide récupéré. Les deux phases sont mélangées par agitation mécanique puis chauffées à 40° à l'aide d'un multiposte. La viscosité est mesurée selon le même mode opératoire des boues.



Figure. Séparation des boues pour modification du taux de solide.

ii. Variation de la température :

Le suivi du comportement rhéologique des boues de l'acide phosphorique à 28 % de taux de solide a été fait par chauffage à 5°, 10°, 20°, 30°, 40°C en utilisant le multiposte. La précision de la température est faite par le Thermomètre infrarouge à visée laser Kiray 50–KIMO. La viscosité est mesurée selon le même mode opératoire des boues.



Figure. Dispositif du chauffage des boues

6. Mesure rhéologique

i. Test de cisaillement

Le test de cisaillement informe sur le comportement des boues tout au long du processus de production. Il a été effectué selon la norme *ISO 11443 : Plastiques — Détermination de la fluidité au moyen de rhéomètres équipés d'une filière capillaire ou plate*. Les essais ont commencé par le réglage du rhéomètre. Le Gap est mis à zéro avec une plage de température variant entre 5 et 40°C. Les contraintes de cisaillement ont été fixées à des cisaillements en boucle « *up and down flow* » et de la procédure du pré-cisaillement « *down flow* ». Il est équipé de géométries cône-plan. Les échantillons, après agitation, sont intégrés dans le godet en acier, résistant aux milieux acides, à l'aide d'une seringue pour assurer l'homogénéité du mélange. Puis la mesure du rhéomètre est lancée.

Annexe 5

Mode opératoire des essais de la modification de la cristallisation du gypse sur la formation des boues

La transformation des phosphates à échelle laboratoire se fait, selon le procédé dihydrate, à l'aide d'un réacteur métallique de 2 litres sous agitation mécanique émergé dans un bain-marie pour maintenir la température du mélange à 80°C. L'attaque à l'échelle laboratoire se fait en utilisant les mêmes réactifs qu'à l'échelle industrielle à savoir l'acide sulfurique 65%, la pulpe de phosphate avec un taux de solide de 60% et l'acide phosphorique 18% P₂O₅ recyclé. Les conditions opératoires de la réaction sont : Température de la réaction : 80 °C ; Taux de solide de la bouillie : 30- 35% ; Taux de sulfate libre 25 - 30 g/L ; Densité de l'acide phosphorique recyclé : 1,240 - 1,260. Les réactifs ont été injectés graduellement dans la pulpe de phosphate mise sous agitation. Le temps de la réaction est de 2h 15. Les additifs, mis en solution, ont été ajoutés lors de la réinjection. Le mélange réactionnel, nommé bouillie, était laissé sous agitation pendant une heure réservée à la maturation. La bouillie, après maturation, a été filtrée par un dispositif laboratoire Buchner.



Figure. Banc d'essai de l'attaque, banc d'essai de filtration, Réactifs.

- **Calcul de la masse de l'argile :**

Les essais de l'attaque filtration par ajout d'additifs nécessitent le calcul de la masse de réactif à ajouter. La silice, l'élément réactif des additifs, réagit selon la réaction suivante :



Sachant que pour avoir une cristallisation parfaite, le rapport SiO₂/F doit être de l'ordre de 0.6 ;

Alors :

$$m(\text{SiO}_2) = 0.6 \times m(\text{HF})$$

Etant donné que le phosphate sec contient 0.6% de la silice et 3.35% du fluor :

$$m(\text{additif}) = 0.6 \times 3.35 - 0.6$$

$$m(\text{additif}) = 1.41 \text{ g}$$

Ainsi, pour 100g de phosphate sec, nous avons besoin de 1.41 de la silice à ajouter.

Chaque argile utilisée contient 40% silice.

$$40\text{g de silice} \rightarrow 100\text{g d'argile}$$

$$1,41\text{g de silice} \rightarrow 3,525\text{g d'argile}$$

La masse d'argile à ajouter pour 100g de phosphate sec est 3,525.

Pour la réaction de l'attaque filtration, nous avons intégré une quantité de phosphate de 520 g de phosphate mélangés à 17.625 g d'argile et 380g d'eau.

- **Taux de sulfate :**

Le taux de sulfate est analysé selon le standard *NF T90-009 : Dosage des ions sulfate gravimétrique*. L'analyse du taux de sulfate se fait par la précipitation de son excès par le chlorure de baryum en présence de l'un indicateur coloré Sulfunazo. La mesure du taux de sulfate commence par mettre 50 ml de l'eau distillée dans un bêcher de 250ml, ajouter l'équivalent de 5g de l'acide phosphorique à analyser, ajouter 10ml de l'acétone, ajouter trois gouttes de l'indicateur chimique coloré Sulfunazo III puis ajuster le zéro de la burette automatique contenant BaCl₂ à 0,2M. Nous versons quelques gouttes de BaCl₂ jusqu'au début de variation de la couleur (au virage la coloration passée du violet au bleu ciel). Le taux de sulfate est donc mesuré selon la relation suivante :

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Tb} \times 0,392$$

Tb : Volume de BaCl₂ ajouté

Annexe 6

Mode opératoire des essais de floculation de la bouillie

- **Mise en solution :**

Les solutions des flocculants, Superfloc, Phos 34 et Ultra floc M404, sont préparés à quatre différentes concentrations 0.5 g/l, 1g/l, 2g/l et 5g/l. La préparation se fait par ajout des particules du flocculant dans un bécher de 1000 ml d'eau sous agitation pendant trois heures. Les flocculants préparés nécessitent un temps de maturation d'une heure avant leur utilisation.

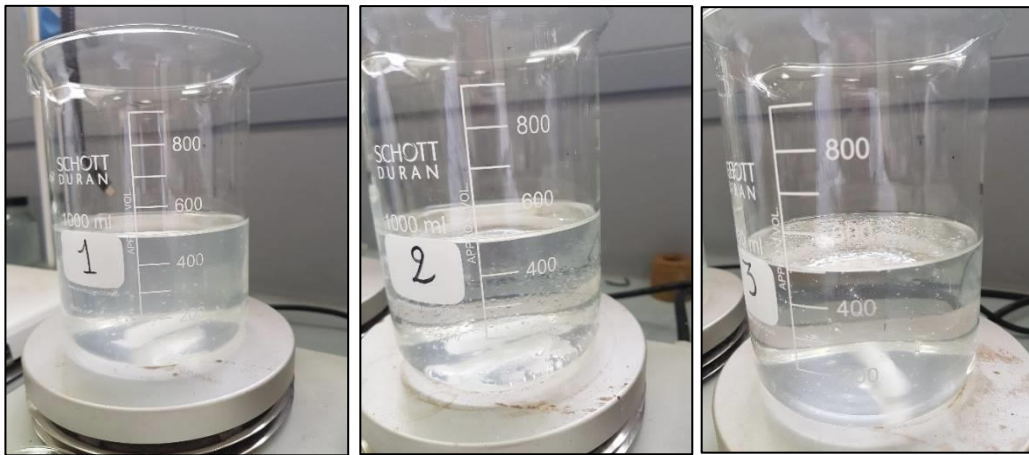


Figure. Préparation des flocculants liquides.

Le volume de flocculant à ajouter pour chaque essai est calculé en référence à la consommation. Si nous prenons l'exemple de la concentration 2g/l avec une consommation 100g/tonne de P_2O_5 pour une bouillie de 500 g :

$$100g \rightarrow 10^6 g$$

$$m \rightarrow 500g$$

Avec m : la masse du flocculant sec.

La masse du flocculant sec à ajouter à la bouillie est donc $5.10^{-2} g$. Il faudrait donc calculer le volume à prélever des solutions préparées.

$$2g \rightarrow 1000ml$$

$$5.10^{-2} g \rightarrow Vml$$

V : le volume du flocculant à ajouter

$$V = \frac{5 \cdot 10^{-2} * 1000}{2} = 25ml$$

Pour chaque concentration et consommation le volume à ajouter a été calculé.

- **Test de floculation :**

Le mélange, bouillie – flocculant, est agité mécaniquement pendant 3 min puis filtré au niveau d'un banc de filtration Büchner de laboratoire. L'acide faible, 29% en P₂O₅, récupéré est décanté pendant 4h. L'acide clair est par la suite concentré par évaporation à une température de 100 °C pendant environ une heure, jusqu'à 54% en P₂O₅ (acide fort). La concentration de l'acide a été contrôlée par le suivi de la densité.

- **Concentration de l'acide 29% :**

L'acide récupéré, après décantation, est concentré par évaporation. En effet, l'acide est disposé dans un bécher puis chauffé à 100°C. L'achèvement d'une concentration de 54% en P₂O₅ est contrôlé par la densité. Le temps de chauffage et le taux de solide sont mesurés à la fin de l'essai.

Annexe 7

Mode opératoire des essais de floculation des boues

- **Dissolution des flocculant :**

D'après la littérature, les flocculant ont été dilués à une concentration de 1 g / l dans l'eau par l'ajout 0,5 g de chaque flocculant dans 500 g d'eau déminéralisée puis agités pendant 3 heures.

- **Dosage des flocculant :**

Le dosage des flocculants a été déterminé par Jar-test conformément au standard ASTM D 2035 : coagulation-floculation de l'eau. Trois consommations : 3, 5 et 7 ppm par tonne de boues, ont été évaluées en fonction de la consommation habituelle de l'industrie des phosphates. Pour tous les tests effectués, 1000g de boues ont été réchauffées à 40 °C, afin de simuler les conditions de fonctionnement de l'unité de production. Avant l'ajout du flocculant, la boue a été agitée à 70 tr / min. Le flocculant a été rapidement ajouté dans le vortex à l'aide d'une seringue pour permettre une dispersion élevée puis agitée pendant 2 minutes. Les échantillons ont été déposés pendant 4 heures et l'acide surnageant a été récupéré. La turbidité de l'acide récupéré a été mesurée pour choisir le dosage optimal.



Figure. Jar-test de floculation des boues

- **Taux de décantation :**

En suivant les mêmes conditions du test de dosage, la floculation a été réalisée par Jar-test en ajoutant le dosage optimal (3, 5, ou 7ppm) à la même vitesse d'agitation. Les échantillons ont été décantés pendant 4 heures. La vitesse de sédimentation a été mesurée en surveillant la hauteur du solide décanté au fil du temps. La taille des floes a été mesurée en utilisant le Microscope MAX II Trinoculaire Ceti 1202.5000M couplé à la caméra Leica DMC2900.

Annexe 8

Mode opératoire des essais de la séparation physique des boues

- **Filtration sous vide :**

Pour la filtration sous vide, les boues ont été introduites dans le filtre Buchner selon les procédures internes. Le dispositif a été rempli par l'échantillon de boue, puis la pompe a été démarrée et ajustée à 0,4 bar. Le vide a été maintenu jusqu'à ce que la surface apparaisse sèche pour éviter les effets de canalisation et de fissuration. Les tests ont été effectués pour trois milieux filtrants avec trois porosités différentes : 69,46, 57,06 et 110,88 μm sous le même vide. Pendant la séparation, le temps de filtration est enregistré. La masse de chaque phase séparée et la teneur en solide de l'acide ont été mesurées après la séparation.



Figure. Dispositif de filtration sous vide

- **Centrifugation :**

La centrifugation a été effectuée par la centrifugeuse de laboratoire HERMLE Z446 K selon les procédures internes. La vitesse de séparation a varié entre 2000 et 3500 tr / min, et le temps de rotation entre 3 min et 20 min. Les tests ont d'abord été réalisés pour des échantillons de 75 g pour fixer les réglages optimaux, puis répétés avec une quantité de 400 g de boues, sous cinq réglages optimaux choisis. Après la séparation, la masse de chaque phase séparée et la teneur en solide de l'acide ont été mesurées.



Figure. Centrifugeuse à tubes

- **Filtration sous pression :**

Pour le filtre-presse, un dispositif de laboratoire de L. CHOQUENET a été utilisé selon les procédures internes. L'échantillon a été introduit dans le tube du filtre presse connecté à un condensateur. Les tests ont été effectués avec deux types de membranes en polyester avec deux porosités de support : 50 μm et 70 μm et deux pressions : 0,6 et 0,8 bar. La sélection de la porosité du milieu a été faite en fonction de la distribution granulométrique et des tailles disponibles. L'air pousse les boues vers le compartiment de la séparation. Les deux terminaux du compartiment de séparation permettent la récupération de l'acide. Après la séparation, la masse de chaque phase séparée a été mesurée.



Figure. Dispositif de filtration sou pression

Annexe 9

Mode opératoire des techniques de traitement des boues de l'acide phosphorique

- **Concentration intermédiaire :**

Deux échantillons de 1000 g de l'acide à 29% en P_2O_5 ont été concentrés à 100 °C à l'aide d'un multiposte; l'un directement à 54% en P_2O_5 et l'autre à 40% P_2O_5 , refroidis pour récupérer le solide par décantation puis chauffés pour atteindre les 54% en P_2O_5 . La concentration de l'acide était contrôlée par sa densité. La composition des boues de l'acide phosphorique après concentration est analysée par MEB-EDX.

- **Double décantation :**

L'acide phosphorique à 29% en P_2O_5 a été chauffé jusqu'à 60 °C dans une éprouvette, afin de simuler les conditions de fonctionnement de l'usine. Ensuite, les boues à 54%, chauffées à 40 °C, sont ajoutées à l'éprouvette selon les proportions indiquées dans le tableau 19. Le mélange est agité puis stabilisé pour suivre la décantation. L'éprouvette a été conservée dans le four lors du suivi de la décantation, pour maintenir la température de 60°C suivre l'avancement de la décantation. La turbidité a été mesurée par le HACH 2100Qis. Pour ces tests, un suivi du pourcentage de P_2O_5 , de viscosité et température a été effectué selon le mode opératoire de l'annexe 2.

- **Réinjection des boues dans la réaction :**

Pour tester l'efficacité de cette technique, un dispositif de test de l'attaque-filtration a été mis en place à l'échelle laboratoire. Le mode opératoire de cette technique est le même que celui de la modification de cristallisation (Annexe 5) à la différence de l'ajout des boues au lieu des additifs. Trois doses ont été utilisées à 10%, 20% et 30% de la masse de la bouillie.

Annexe 10

Mode opératoire des essais de développement de produits de valeurs à partir des boues de l'acide phosphorique

Les essais ont été effectués en moyennant quatre acides, avec deux rapports solide-liquide (10% et 20%) avec différentes concentrations :

- Acide Chloridrique HCL 10 % et 20 %,
- Acide Sulfurique H₂SO₄ 10 % et 20 %,
- Acide Nitrique HNO₃ 10 % et 20%,
- Acide fluorosilicique H₂SiF₆ à 20 % (Pourcentage de production).

Pour la lixiviation des boues de l'acide phosphorique, les différentes concentrations des agents de lixiviation (acides) ont été préparées à partir des solutions mères commercialisées. Une masse de 450 g de l'acide est disposé dans un réacteur cylindrique, à fond rond, muni de contre-pals agités par une hélice à pales inclinées, puis mise sous agitation à 350 rpm. Une fois l'acide est homogénéisé, nous ajoutons 50g ou 100g (selon le rapport solide-liquide) des boues par petites quantités. Le mélange est mis sous agitation pendant 2 heures. Le mélange est par la suite centrifugé pendant 20 minutes sous une vitesse de 350 rpm. Le résidu obtenu est lavé à l'eau distillée avant d'être séché à 60°C pendant 12 heures, broyé et analysé par ICP.