



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physiques Appliquées

THÈSE

Présentée par

BOUKHSIB Aziz

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : chimie et génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Effet de magnésium sur la production et le comportement rhéologique de l'acide phosphorique industriel et développement de procédés de son élimination

Soutenue le Vendredi 07 janvier 2022 à 10h devant la commission d'examen :

Pr. Abdelmoumen TABYAOUI	Université Hassan Premier, E.N.S.A Berrechid, Maroc.	Président
Pr. Mostafa KHOUILI	Université Sultan Moulay Slimane, F.S.T Béni-Mellal, Maroc.	Rapporteur
Pr. Driss ZAKARIA	Université Chouaib Doukkali, Faculté des sciences El Jadida, Maroc.	Rapporteur
Pr. Abdelaziz LAGHZIZIL	Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat, Maroc.	Rapporteur
Pr. Said LAASRI	Université Chouaib Doukkali, E.N.S.A El Jadida, Maroc.	Examineur
Pr. Salah TOUIL	Université Sultan Moulay Slimane, E.N.S.A Khouribga, Maroc	Examineur
Pr. My Saddik KADIRI	Université Sultan Moulay Slimane, E.N.S.A Khouribga, Maroc	Directeur de Thèse
Pr. Lhachmi KHAMAR	Université Sultan Moulay Slimane, E.N.S.A Khouribga, Maroc	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je ne saurais exprimer suffisamment toute ma gratitude à mes encadrants, le Professeur KADIRI My Saddik et le Professeur KHAMAR Lhachmi. J'ai pu tout au long de ce travail de recherche bénéficier de leurs grandes compétences, mais également de leurs encouragements et de leurs précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je tiens aussi à remercier le directeur de la direction Recherche et Développement du groupe OCP Monsieur BOULIF Rachid et Monsieur OMARI Lhoussaine responsable dans l'unité Innovation du groupe OCP qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail et qui m'en ont encouragé d'initier cette belle aventure.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et plus particulièrement l'équipe de la direction de Recherche et Développement, et ma famille qui m'a soutenu durant la préparation de cette thèse dans des circonstances plus particulières.

Liste des figures

Figure 1: Diagramme de phase de sulfate de calcium dans l'acide phosphorique [4]	16
Figure 2 : Diagramme blocs des étapes de production de l'ACP	18
Figure 3 : Schéma simplifié d'un procédé aux dihydrates de fabrication de l'ACP29%P ₂ O ₅ et de l'ACP 54%P ₂ O ₅	19
Figure 4 : Courbes de saturation et de sursaturation de sulfate de calcium dihydrates [7]	24
Figure 5 : Principe de mouvement des couches d'un fluide entre deux plaques	34
Figure 6 : Différents comportements rhéologiques [32].	35
Figure 7 : Comportements rhéologiques dépendant du temps [37].....	36
Figure 8 : Lois des comportements rhéologiques usuels [39]	38
Figure 9 : Présentation d'une couette cylindrique	41
Figure 10 : Présentation de la géométrie cône-plan	41
Figure 11 : Présentation de la géométrie plan-plan.....	42
Figure 12 : Un électrodialyseur	47
Figure 13 : Un électro-électrodialyseur.....	47
Figure 14 : Schéma de principe d'un extracteur liquide-liquide	49
Figure 15 : Pilote semi-continu de fabrication d'acide phosphorique.....	59
Figure 16 : Evolution de (a); Rendement d'attaque et la Filtrabilité; (b): MgO contenu dans l'ACP produit, en fonction de MgO contenu dans le phosphate.	61
Figure 17 : Diffractogrammes DRX des échantillons de phosphogypse produits à partir des profils phosphates ayant différentes teneurs en MgO.....	62
Figure 18 : Images des cristaux de gypse produits à partir des profils de phosphate avec différentes teneur en MgO : (a) Sans ajout; (b) Ajustée à 1% MgO; (c) Ajustée à 1,5% MgO (Agrandissement : X100).....	63
Figure 19 : Evolution de la turbidité des acides phosphoriques 29%P ₂ O ₅	64
Figure 20 : Montage expérimentale de concentration de l'acide phosphorique.....	65
Figure 21: Evolution de la teneur en magnésium dans l'ACP 54%P ₂ O ₅ en fonction de sa teneur dans l'ACP 29%P ₂ O ₅	66
Figure 22: Evolution de décantation de l'ACP54%P ₂ O ₅	67
Figure 23: Suivi de la décantation de différents profils de l'ACP54% : (a) Début de décantation ; (b) Après 20 H.	67
Figure 24 : Rhéomètre MCR 72 d'Anton Paar.....	71
Figure 25 : Rhéogrammes de l'ACP 18%P ₂ O ₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C	72
Figure 26 : Variation de la viscosité de l'ACP 18% en fonction de la Température et de la teneur en MgO	74
Figure 27 : Evolution de la viscosité de l'acide phosphorique industriel de Florida en fonction de sa teneur en P ₂ O ₅ et de la température [7].	75
Figure 28 : Biplot des variables de l'ACP 18%P ₂ O ₅	77
Figure 29 : Surface de réponse pour la viscosité de l'ACP 18%P ₂ O ₅	78
Figure 30 : Rhéogrammes de l'ACP 29%P ₂ O ₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C.	79
Figure 31 : Variation de la viscosité de l'ACP 29%P ₂ O ₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO.....	81
Figure 32 : Biplot des variables de l'ACP 29%P ₂ O ₅	82
Figure 33 : Surface de réponse pour la viscosité apparente de l'ACP 29%P ₂ O ₅	83
Figure 34 : Rhéogrammes de l'ACP 42%P ₂ O ₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C	84
Figure 35 : Variation de la viscosité de l'ACP 42%P ₂ O ₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO.....	86
Figure 36 : Biplot des variables de l'ACP 42%P ₂ O ₅	87
Figure 37 : Surface de réponse pour la viscosité de l'ACP 42%P ₂ O ₅	88

Figure 38 : Rhéogrammes de l'ACP 54%P ₂ O ₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C.	89
Figure 39 : Variation de la viscosité de l'ACP 54%P ₂ O ₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO.....	91
Figure 40 : Biplot des variables de l'ACP 54%P ₂ O ₅	92
Figure 41 : Surface de réponse pour la viscosité de l'ACP 54%P ₂ O ₅	93
Figure 42 : Impact de la concentration sur l'augmentation de la viscosité en présence de magnésium	94
Figure 43 : Montage de précipitation par ajout F, Al et NH ₄	99
Figure 44 : (a) La première centrifugation ;(b) La deuxième centrifugation	99
Figure 45 : Diagrammes d'impact des rapports molaires F/Mg, Al/Mg et NH ₄ /Mg sur le rendement de récupération P ₂ O ₅	101
Figure 46 : Diagrammes d'impact des rapports molaires F/Mg, Al/Mg et NH ₄ /Mg sur le rendement d'élimination MgO.....	101
Figure 47 : Diagrammes d'impact des rapports molaires F/Mg, Al/Mg et NH ₄ /Mg sur la vitesse de chute.	101
Figure 48 : Diagramme de performance de précipitation par ajout donneurs F, Al et NH ₄	102
Figure 49 : Diffractogramme DRX des précipités de magnésium formés par ajout F, Al et NH ₄	103
Figure 50 : Précipitation de magnésium par ajout Acétone et H ₂ SiF ₆	106
Figure 51 : Effet des quantités de H ₂ SiF ₆ et Acétone sur (a) le rendement de récupération P ₂ O ₅ ;(b) le rendement d'élimination de MgO.	107
Figure 52 : Performances de précipitation par ajout de H ₂ SiF ₆ et Acétone	108
Figure 53 : Diffractogramme du précipité solide obtenu par ajout de l'acide fluosilicique et de l'acétone.	108

Liste des tableaux

Tableau 1 : Variation de la composition chimique moyenne du phosphate selon plusieurs régions du monde en pourcentage massique [5]	30
Tableau 2 : Elimination du Mg par le solvant DNNSA [24].....	50
Tableau 3 : Quelques systèmes de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide utilisés à l'échelle industrielle [56].	50
Tableau 4 : Les conditions d'attaque des phosphates.....	60
Tableau 5 : Bilan de performance	61
Tableau 6 : La répartition du magnésium entre ACP29% et ACP54%.....	66
Tableau 7 : Teneurs en magnésium dans des différents échantillons de l'ACP préparés.	70
Tableau 8 : Paramètres du modèle rhéologique de l'ACP 18%P ₂ O ₅	73
Tableau 9 : Viscosité de l'ACP 18%P ₂ O ₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO.....	74
Tableau 10 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 18%P ₂ O ₅	76
Tableau 11 : Analyse en composantes principales de l'ACP 18%P ₂ O ₅	76
Tableau 12 : Paramètres des modèles rhéologiques de l'ACP 29%P ₂ O ₅	80
Tableau 13 : Viscosité de l'ACP 29%P ₂ O ₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO.....	80
Tableau 14 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 29%P ₂ O ₅	81
Tableau 15 : Analyse en composantes principales de l'ACP 29%P ₂ O ₅	81
Tableau 16 : Paramètres des modèles rhéologiques de l'ACP 42%P ₂ O ₅	85
Tableau 17 : Viscosité de l'ACP 42%P ₂ O ₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO.....	85
Tableau 18 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 42%P ₂ O ₅	86
Tableau 19 : Analyse en composantes principales de l'ACP 42%P ₂ O ₅	87
Tableau 20 : Paramètres des modèles rhéologiques de l'ACP 54%P ₂ O ₅	90
Tableau 21 : Viscosité de l'ACP 54%P ₂ O ₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO.....	90
Tableau 22 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 54%P ₂ O ₅	91
Tableau 23 : Analyse en composantes principales de l'ACP 54%P ₂ O ₅	92
Tableau 24 : Calcul des Différences en viscosité entre ACP 29% et ACP 54%.....	94
Tableau 25 : Domaine expérimentale d'ajout F, Al et NH ₄	97
Tableau 26 : Plan d'expérimentation d'ajout F, Al et NH ₄	98
Tableau 27 : Résultats expérimentaux de la précipitation du magnésium par ajout des additifs donneurs du Fluor, de l'Alumine et de NH ₄	100
Tableau 28 : Caractérisation DRX des précipités formés par ajout F, Al et NH ₄	103
Tableau 29 : Domaine expérimentale de précipitation par ajout H ₂ SiF ₆ et Acétone.....	104
Tableau 30 : Plan d'expérimentation des essais de précipitation par ajout Acétone et H ₂ SiF ₆	105
Tableau 31 : Résultats expérimentaux de traitement de l'ACP par ajout H ₂ SiF ₆ et d'Acétone.....	106

RESUME

La fabrication industrielle de l'acide phosphorique (ACP) se fait essentiellement à partir des roches phosphatées sédimentaires. Ce procédé s'opère majoritairement par voie humide. Si l'avantage essentiel de ce type de procédés est d'être moins énergétique, il présente aussi l'inconvénient majeur de produire des profils d'acide phosphorique contenant une grande variété d'impuretés dissoutes tel que le magnésium (MgO). Cette dernière est l'une des impuretés indésirables pour les industries de transformation des phosphates minéraux par voie humide. Le présent travail a en effet, une double vocation. D'une part, il est dédié à une étude expérimentale et de modélisation dans laquelle nous avons étudié, à l'échelle de laboratoire, les effets de la teneur de magnésium, initialement contenu dans la roche phosphatée, sur les performances du procédé de fabrication de l'ACP par la voie humide et sur le comportement rhéologique de ce dernier. D'autre part, il a pour objectif principal, le développement et la mise au point d'une méthode et/ou d'un procédé innovant permettant d'éliminer ou de réduire la teneur du magnésium dans l'acide phosphorique à des niveaux permettant d'éviter les effets indésirables de cette impureté sur les opérations unitaires en aval de ce type de procédés.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus montre que l'augmentation de la teneur en MgO dans la roche phosphatée conduit non seulement à la dégradation du rendement chimique et à la diminution de la filtrabilité de la bouillie phosphorique dans la section réaction-filtration des procédés, mais aussi à une chute remarquable de la cinétique de clarification de l'ACP, par décantation, à cause de l'augmentation de la viscosité de l'acide produit.

Dans l'objectif de réduire ces effets indésirables, deux procédés concurrents de précipitation de magnésium, sous forme de phases minérales, ont été mis au point et évalués. Le premier procédé est basé sur l'ajout des réactifs donneurs de fluor, aluminium et ammonium. Le deuxième se base sur un processus de précipitation par ajout de l'acide fluosilicique et de l'acétone. Les deux procédés ont permis d'atteindre des rendements d'élimination de MgO qui dépassent 85%. Cependant, il est à signaler que le deuxième procédé présente l'avantage principal d'utiliser un acide fluosilicique qui est un sous-produit des opérations de concentration de l'acide phosphorique.

Mots clés : Acide phosphorique, impuretés, Magnésium, voie humide, opérations unitaires, précipitation, comportement rhéologique, modélisation.

ABSTRACT

The industrial manufacture of phosphoric acid (PA) is essentially based on sedimentary phosphate rock. This process is mainly carried out by wet processing. If the main advantage of this type of process is to be less energetic, it also has the major disadvantage of producing phosphoric acid profiles containing a large variety of dissolved impurities such as magnesium (MgO). The latter is one of the undesirable impurities for the wet processing of mineral phosphates. The present work has a double vocation. On the one hand, it is dedicated to an experimental and modeling study in which we studied, at laboratory scale, the effects of the magnesium content, initially contained in the phosphate rock, on the performance of the PA manufacturing process by the wet process and on the rheological behavior of the latter. On the other hand, the main objective of this work is to develop and perfect an innovative method and/or process allowing to eliminate or reduce the content of magnesium in phosphoric acid to levels allowing to avoid the undesirable effects of this impurity on the unitary operations downstream of this type of process.

All the experimental results obtained show that the increase of MgO content in the phosphate rock leads not only to the degradation of the chemical yield and the decrease of the filterability of the phosphoric slurry in the reaction-filtration section of the processes, but also to a remarkable drop in the clarification kinetics of the PA, by decantation, due to the increase of the viscosity of the acid produced.

In order to reduce these negative effects of magnesium, two competing magnesium precipitation processes have been developed and evaluated. The first process is based on the addition of fluorine, aluminum and ammonium donor reagents. The second one is based on a precipitation process by addition of fluosilicic acid and acetone. Both processes achieved MgO removal efficiencies exceeding 85%. However, it should be noted that the second process has the main advantage of using a fluosilicic acid which is a by-product of the phosphoric acid concentration operation units.

Keywords: Phosphoric acid, impurities, Magnesium, wet process, unit operations, precipitation, rheological behavior, modeling.

Table des matières

REMERCIEMENTS	1
Liste des figures	2
Liste des tableaux	4
RESUME.....	5
ABSTRACT	6
Introduction générale.....	10
Partie 1 : Synthèse bibliographique.....	12
I. Généralités sur la fabrication d'acide phosphorique	13
1. Introduction.....	13
2. Procédés de fabrication de l'acide phosphorique.....	13
2.1. Voie thermique.....	14
2.2. Procédés par voie humide.....	14
2.3. Procédés aux dihydrates	16
3. Etapes de fabrication de l'ACP par les procédés aux dihydrates	17
4. Critères de performance d'un procédé de fabrication de l'ACP	20
4.1. Paramètres de marche	20
4.2. Cristallisation de gypse.....	22
4.3. Indicateurs de performance d'un procédé de fabrication de l'ACP.....	24
5. Conclusion	26
II. Impact du magnésium sur la fabrication d'Acide phosphorique	27
1. Introduction.....	27
2. Effet des impuretés présentes dans le phosphate sur les performances de fabrication de l'ACP	27
3. Effet de l'oxyde de magnésium sur la production.....	29
4. Conclusion	32
III. Généralités sur la rhéologie	33
1. Introduction.....	33
2. Notions rhéologiques	33
2.1. Mouvement de cisaillement.....	33
2.2. Comportements rhéologiques des fluides	34
2.3. Modèles rhéologiques.....	36
2.4. Paramètres influant sur la viscosité	38
2.5. Méthodes de la mesure rhéologique	39
3. Conclusion	43
IV. Synthèse bibliographique sur les procédés d'élimination du magnésium présent dans l'acide phosphorique	44
1. Introduction.....	44
2. Procédé d'adsorption	44

3. Flottation	45
4. Résine échangeuse d'ions	45
5. Electrodialyse et Electro-électrodialyse	46
5.1. Electrodialyse	46
5.2. Electro-électrodialyse	47
6. Procédé d'électrode-ionisation (EDI)	48
7. Extraction liquide-liquide (ELL).....	48
7.1. Élimination de magnésium par ELL	49
7.2. Extraction de P ₂ O ₅	50
8. Précipitation du magnésium	52
9. Conclusion	55
Partie 2 : Etude expérimentale des effets de magnésium sur la fabrication et le comportement	
rhéologique d'acide phosphorique	57
I. Etude et évaluation des effets de magnésium sur la fabrication d'acide phosphorique à l'échelle	
laboratoire.....	58
1. Introduction.....	58
2. Effets de magnésium sur les performances de fabrication de l'acide phosphorique 29%P ₂ O ₅	58
2.1. Protocole opératoire de fabrication de l'ACP	58
2.2. Conditions opératoires de fabrication de l'ACP 29%P ₂ O ₅	60
2.3. Résultats et discussion	60
3. Impact du magnésium sur la cinétique de clarification de l'acide phosphorique 29%P ₂ O ₅	63
3.1. Protocole expérimental.....	63
3.2. Résultats et discussions.....	63
4. Effets et impacts du magnésium sur les opérations de concentration et de clarification de l'acide phosphorique 54%P ₂ O ₅	64
4.1. Protocole expérimental.....	65
4.2. Résultats et discussion	66
5. Conclusion	67
II. Modélisation et étude des effets de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique industriel.	
1. Introduction.....	69
2. Protocole expérimental.....	70
3. Etude des effets du magnésium sur le comportement rhéologique de l'ACP 18%P ₂ O ₅	71
3.1. Comportement rhéologique de l'ACP 18%P ₂ O ₅	71
3.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 18%P ₂ O ₅	73
3.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 18%P ₂ O ₅	75
4. Etude d'impact de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique 29%P ₂ O ₅	78
4.1. Détermination du comportement rhéologique de l'ACP 29%P ₂ O ₅	78
4.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 29%P ₂ O ₅	80

4.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 29%P ₂ O ₅	81
5. Etude d'impact de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique 42%P ₂ O ₅	83
5.1. Détermination du comportement rhéologique de l'ACP 42%P ₂ O ₅	83
5.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 42%P ₂ O ₅	85
5.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 42%P ₂ O ₅	86
6. Etude d'impact de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique 54%P ₂ O ₅	88
6.1. Détermination du comportement rhéologique de l'ACP 54%P ₂ O ₅	88
6.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 54%P ₂ O ₅	90
6.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 54%P ₂ O ₅	91
7. Evaluation d'impact de magnésium sur la viscosité de l'ACP lors de sa concentration.....	93
8. Conclusion	94
Partie III : Etude Expérimentale de la réduction de la teneur en magnésium de l'acide phosphorique industriel par précipitation chimique.....	96
I. Introduction.....	97
II. Précipitation du magnésium par ajout des réactifs donneurs fluor, aluminium et ammonium ..	97
1. Principe.....	97
2. Matériels et réactifs	98
3. Protocole expérimental.....	99
4. Résultats et discussions.....	100
III. Précipitation de magnésium de l'ACP par Ajout d'acide Fluosilicique en présence d'acétone .	104
1. Principe.....	104
2. Matériels et réactifs	105
3. Protocole expérimental.....	105
4. Résultats et discussions.....	106
IV. Conclusion	108
Conclusion générale	110
ANNEXES	112
ANNEXE A.....	113
ANNEXE B : Déroulement de l'ANOVA	117
ANNEXE C : Concepts généraux de l'ACP	119
Références bibliographiques	121

Introduction générale

La roche phosphatée est un minerai naturel qui contient des teneurs très variables d'impuretés sous forme de phases minérales qui coexistent avec l'apatite. Lors de sa lixiviation pour la fabrication de l'acide phosphorique (ACP) par voie humide, la majorité de ces impuretés se solubilisent et passent par la suite en phase aqueuse et agissent ainsi directement sur les performances et les paramètres de marche de ces procédés. Ces profils de l'ACP, ainsi fabriqués, contiennent par conséquent, la majorité des impuretés initialement contenues dans les profils de phosphate valorisés, notamment le magnésium qui a une grande affinité de passer vers l'ACP produit. C'est une impureté indésirable qui pénalise ces procédés non seulement en termes de productivité, mais aussi en termes de stabilité de marche de ces procédés et sur toutes les opérations unitaires en aval. En effet, sa présence avec des teneurs relativement élevées dans le phosphate qui dépassent 0,6% MgO, conduit à l'augmentation de la viscosité de l'ACP produit, à la chute des performances de production et donne lieu à la formation et à la précipitation des phases minérales telles que $MgAlF_5 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4$ et $MgSiF_6$ dans des endroits indésirables dans les installations industrielles et à des pertes non négligeables en phosphore. Les effets néfastes de magnésium ne se limitent pas aux étapes de fabrication de l'ACP de faibles teneurs en P_2O_5 , mais elles se poursuivent dans les différentes opérations ultérieures, notamment celles de fabrication des engrais phosphatés et de l'acide super-phosphorique destiné aux domaines agroalimentaires et pharmaceutiques.

Le présent travail s'inscrit dans le contexte global actuel caractérisé par l'augmentation remarquable de la population mondiale et donc des demandes de plus en plus élevées en surfaces cultivables et en engrais phosphatés qui amène actuellement les industriels et les entreprises opérants dans le domaine des fertilisants à valoriser et exploiter les gisements de phosphates à forte teneur en magnésium. Dans ce cadre et pour contribuer à valoriser ce type des roches phosphatées, ce travail de recherche a en effet trois principaux objectifs. Il vise tout d'abord, à déterminer expérimentalement, à l'échelle du laboratoire, les effets de magnésium sur les principales performances de fabrication de l'ACP et sur les cinétiques de clarification de l'ACP 29% P_2O_5 et de l'ACP 54% P_2O_5 . Les profils de l'ACP 29% P_2O_5 sont fabriqués à partir d'un profil commercial de phosphate pour lequel nous avons varié la teneur en magnésium par des ajouts directs d'oxyde de magnésium (MgO) de pureté 98%. Cependant, les profils de l'ACP 54% P_2O_5 sont obtenus par la concentration des ACP 29% P_2O_5 par une évaporation sous vide contrôlée. D'autre part, il vise à étudier expérimentalement et à modéliser l'effet de la teneur en magnésium sur le comportement rhéologique de l'ACP dans des conditions de température allant du 22°C à 80°C. L'établissement expérimental des différents rhéogrammes a été effectué à l'aide d'un rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux d'Antan Paar.

Enfin, dans l'objectif de mettre au point un procédé industriel innovant permettant d'éliminer ou de réduire la teneur en magnésium présent dans l'ACP à des niveaux tolérables et acceptables par les industries de valorisation des phosphates, deux procédés de séparation par précipitation ont été étudiés et évalués à l'échelle laboratoire. Le premier procédé consiste à ajouter des réactifs donneurs de fluor, aluminium et ammonium permettant de complexer et précipiter le magnésium contenu dans l'ACP produit. Le deuxième consiste à ajouter de l'acide fluosilicique et de l'acétone pour précipiter le magnésium sous forme le fluosilicate de magnésium solide. Les résultats des essais expérimentaux montrent que les deux approches permettent d'atteindre des taux de réduction importants de MgO initialement contenu dans

l'ACP. Cependant, le procédé à l'acide fluosilicique présente l'avantage d'utiliser l'acide fluosilicique qui peut être un sous-produit de l'opération de concentration d'acide phosphorique et d'utiliser l'acétone recyclé dans le procédé après sa distillation dans un évaporateur dédié à cet effet. En plus, les sous-produits formés par ce procédé sont facilement séparables par la filtration sous vide. Il s'agit d'un fluosilicate de magnésium hydraté qui peut être purifié et valorisé pour des éventuelles utilisations comme matière première dans d'autres secteurs de l'industrie chimique.

La succession des chapitres de ce manuscrit reflète les étapes chronologiques de notre travail. En effet, la première partie est une étude bibliographique qui présente :

- Les généralités sur la fabrication d'acide phosphorique, en mettant l'accent sur les différents paramètres de marche et de performance du procédé dihydrate.
- Une revue bibliographique sur les effets de magnésium présent dans le phosphate naturel sur la fabrication d'acide phosphorique industriel et sur toutes les chaînes de production en aval.
- Les différentes notions rhéologiques à retenir avant de passer à la modélisation de la rhéologie d'ACP.
- Une revue bibliographique exhaustive sur les différents procédés d'élimination ou de réduction de la teneur de magnésium présent dans l'acide phosphorique industriel.

La deuxième partie est une étude expérimentale des effets de magnésium sur la production et le comportement rhéologique de l'ACP. Cette partie vise à :

- Déterminer expérimentalement, à l'échelle du laboratoire, les effets de magnésium sur les principales performances de fabrication d'ACP et sur les cinétiques de clarification de l'ACP 29%P₂O₅ et de l'ACP 54%P₂O₅.
- Modéliser l'effet de la teneur en magnésium sur le comportement rhéologique de l'ACP dans des conditions de température allant du 22°C à 80°C. en proposant un modèle mathématique reliant la viscosité de l'ACP à la teneur en magnésium et à la température.

La troisième partie est consacré au développement d'un procédé industriel innovant permettant d'éliminer ou de réduire la teneur en magnésium présent dans l'ACP par précipitation chimique à des niveaux tolérables et acceptables par les industries de valorisation des phosphates. Deux procédés sont évalués à l'échelle laboratoire :

- Procédé d'élimination de magnésium par ajout des réactifs donneurs de fluor, aluminium et ammonium
- Procédé d'élimination de magnésium par précipitation de fluosilicate de magnésium par ajout d'acide fluosilicique et l'acétone

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration.

Partie 1 : Synthèse bibliographique

I. Généralités sur la fabrication d'acide phosphorique

1. Introduction

L'acide phosphorique (ACP), ou plus précisément l'acide orthophosphorique (H_3PO_4), est un acide minéral obtenu essentiellement à partir de la lixiviation des roches phosphatées par un acide minéral. C'est un composé cristallin incolore très soluble dans l'eau. Il vient après l'acide sulfurique en termes de volume de production industrielle.

L'ACP est essentiellement utilisé dans la fabrication des sels phosphatés. En effet, 80% des volumes produits sont exploités pour la production d'engrais et 8% pour la fabrication de compléments alimentaires pour animaux. L'acide phosphorique pur est utilisé pour la production de phosphates industriels. En particulier, les sels de sodium, potassium, calcium et ammoniacal. Il est utilisé également dans le traitement des surfaces métalliques. Cependant, les qualités extra-pures sont utilisées pour l'acidulation des boissons et les sels alimentaires [1]. Les os étaient la principale source naturelle de phosphore, mais l'acide phosphorique est aujourd'hui produit à partir de minerais phosphatés naturels extraits dans diverses régions du monde. Pour les roches phosphatées, on distingue deux origines géologiques majeures. L'igné comme trouvé à Kola, Afrique du Sud, Brésil, et le sédimentaire qui caractérise les gisements miniers au Maroc, en Algérie, en Jordanie et aux États-Unis. Ces deux types de minerai appartiennent au groupe des apatites, dont les plus variantes couramment rencontrées sont la Fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$ qui prédomine dans les roches phosphatées ignées et la Francolite $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F,OH)_{2+x}$ qui prédomine avec la fluorapatite dans les roches phosphatées sédimentaires [2].

Les gisements de phosphate les plus faciles à exploiter se trouvent dans les grands bassins sédimentaires. Ces phosphates sont interposés avec des strates sédimentaires des déchets interpénétrés par des minéraux de gangue et donc les minerais de phosphate sédimentaires ont des compositions différentes au sein de la même source. La gangue et les impuretés associés sont retirées du minerai de phosphate à l'aide de plusieurs processus de traitement et d'enrichissement, en essayant de récupérer le plus de phosphate possible. La diversité dans la technologie de traitement et d'enrichissement donne lieu à plusieurs qualités des phosphates marchands à partir de la même qualité source du minerai. Par conséquent, la technologie de fabrication d'acide phosphorique doit se réadapter en permanence pour valoriser des matières premières de qualités très variées [2,3].

2. Procédés de fabrication de l'acide phosphorique

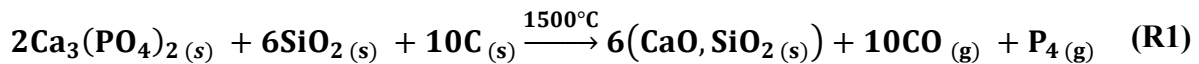
L'acide phosphorique peut être fabriqué selon deux voies ou méthodes de base à partir des phosphates naturels. La première méthode est la voie thermique basée sur des réactions de réduction, à hautes températures, des roches phosphatées. La deuxième est la voie humide qui consiste à attaquer les phosphates par un acide fort minéral.

2.1. Voie thermique

Cette méthode consiste à réduire le phosphate naturel dans un four électrique à 1500°C, en présence du coke et de la silice pour produire le phosphore élémentaire. Ce dernier est oxydé en anhydride phosphorique puis hydraté en acide phosphorique H₃PO₄ [4].

On distingue trois réactions principales traduisant cette transformation chimique des phosphates minéraux :

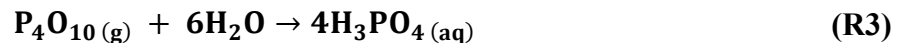
- La réaction de réduction de phosphate (R1) permettant d'obtenir le phosphore gazeux P₄ :



- La réaction d'oxydation du phosphore en anhydride phosphorique (R2) :



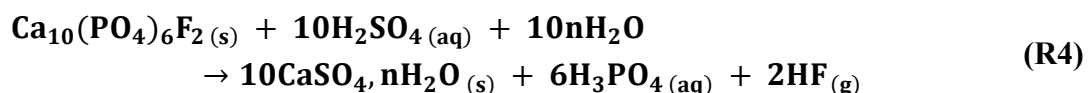
- La réaction d'hydratation de l'anhydride phosphorique en acide phosphorique (R3) :



Bien que la fabrication de l'ACP par voie thermique ait l'avantage de produire un acide phosphorique avec un grand degré de pureté, elle présente l'inconvénient d'être non seulement très énergivore mais aussi d'être très limitée en termes de productivité.

2.2. Procédés par voie humide

La voie humide est la voie la plus ancienne dans l'industrie phosphorique et la plus utilisée au niveau industriel, vue sa faisabilité économique et les grandes capacités des procédés utilisant cette voie. Elle consiste à attaquer les phosphates naturels par l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou bien encore l'acide sulfurique. Sauf que l'attaque par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique conduit à la formation de sels solubles pouvant rendre leurs séparations de l'acide phosphorique produit très difficile ou économiquement non rentable [5]. En revanche, l'attaque par l'acide sulfurique est la plus utilisée et présente plusieurs avantages, notamment son faible coût de revient relativement aux autres procédés, et la facilité de séparation de l'acide phosphorique du sous-produit de la réaction. Ce procédé consiste à faire réagir le phosphate avec de l'acide sulfurique dans des conditions de température et des niveaux des sulfates libres en milieux aqueux très précises pour produire l'acide phosphorique (phase aqueuse) et les sulfates de calcium hydratés (phase solide), selon la réaction principale (R4) ci-dessous :



Selon le degré d'hydratation (n) du sulfate de calcium, on distingue plusieurs types de procédés de fabrication de l'ACP qui utilisent l'acide sulfurique comme acide minérale de lixiviation de la roche phosphatées [5] :

➤ **Les procédés à simple cristallisation :**

Un procédé à simple cristallisation est un procédé qui ne met en œuvre qu'une seule forme cristalline du sulfate de calcium produit. On distingue trois types de procédés à simple cristallisation :

- Procédé Dihydrate : le sulfate de calcium se cristallise sous la forme ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) ;
- Procédé Hémihydrate : le sulfate de calcium sous forme ($\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) ;
- Procédé Anhydre : le gypse prend la forme (CaSO_4).

➤ **Les procédés avec recristallisation :**

Un procédé à recristallisation permet de dissocier les opérations et les conditions d'attaque de la roche phosphatée de celles de cristallisation des sulfates de calcium. Il se caractérise par la mise en œuvre de deux formes cristallines de sulfate de calcium en vue d'atteindre des rendements chimiques élevés tout en réduisant les pertes chimiques en P_2O_5 . Cependant, ce type des procédés est le moins utilisé au niveau industriel à cause de sa complexité et la multiplicité des équipements mis en jeu. Actuellement, on peut distinguer deux types des procédés utilisant ce mécanisme, à savoir :

- Les procédés Dihémihydrate (DH/HH) dont lesquel, l'attaque se fait en dihydrate suivie d'une recristallisation dans les conditions de formation de l'hémihydrate.
- Les procédés Hémidihydrate (HDH) dont l'attaque se fait en hémihydrate suivie par la suite par une recristallisation dans les conditions de formation du dihydrate.

L'opération la plus importante dans l'unité de production d'acide phosphorique par attaque sulfurique est celle dans laquelle elle conduit à la cristallisation et à la croissance cristalline du sulfate de calcium. En effet, une bonne cristallisation conduit à récupérer au maximum le P_2O_5 initialement contenu dans le phosphate par formation de cristaux de faibles surfaces spécifiques constituant un gâteau possédant une porosité suffisante pour permettre une bonne filtration d'acide phosphorique. Les différentes régions de stabilités du sulfate de calcium sont déterminées à partir de plusieurs études thermodynamiques des systèmes poly-électrolytiques riches de l'acide phosphorique et sulfurique. L'essentiel de ces études est résumé sur la figure1 [4]. On y constate, que suivant la teneur en P_2O_5 dans la phase aqueuse et les conditions de température, les sulfates de calcium peuvent se cristallier soit sous forme dihydrate $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ (DH), ou semi-hydrate $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$ (HH) ou encore sous forme d'anhydre CaSO_4 (AH). Sur la figure 1, les lignes pleines représentent des courbes de quasi-équilibre délimitant les régions de précipitation des différentes phases de sulfate de calcium et la ligne en pointillée délimite les régions où DH ou AH est stable sachant que la phase HH n'existe qu'en tant que phase métastable [4,6]. Par conséquent, la teneur en eau de cristallisation du

CaSO₄ diminue quand la température augmente jusqu'à l'obtention, pour un maximum de température, d'un anhydre (AH) et vice-versa.

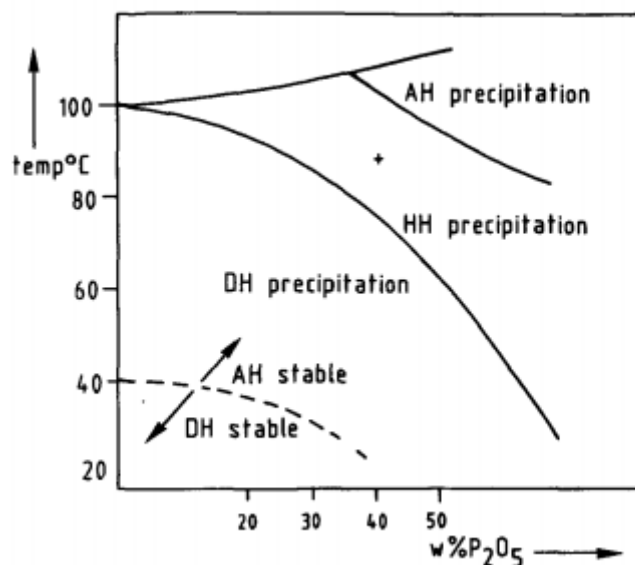
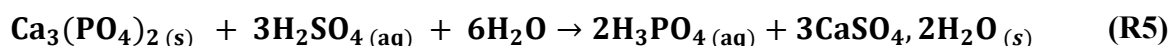


Figure 1: Diagramme de phase de sulfate de calcium dans l'acide phosphorique [4]

2.3. Procédés aux dihydrates

Les procédés aux dihydrates, à seul ou à plusieurs réacteurs, produisent des profils de l'ACP dont la teneur en phosphore varie entre 28% P₂O₅ et 30% P₂O₅. Ces procédés présentent l'avantage de produire l'acide phosphorique avec de grandes capacités et des coûts de maintenance très raisonnables. Ce sont des processus ayant des designs très simples. Ils sont en plus très flexibles et largement utilisés à l'échelle industrielle [7].

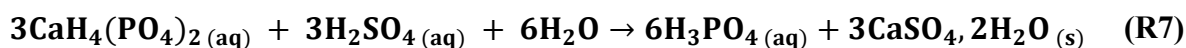
La réaction principale (R5) d'attaque des phosphates tricalciques, ayant lieu au sein de ce type de procédés, est la suivante :



Ce mécanisme réactionnel demande un rapport molaire (H₃PO₄/H₂SO₄) assez élevé qui se déroule en deux étapes successives. Dans un premier temps, la roche phosphatée est solubilisée par l'acide phosphorique recyclé depuis la section de filtration pour former le phosphate monocalcique soluble selon la réaction stœchiométrique (R6) suivante :



Ensuite, le phosphate monocalcique réagit avec l'acide sulfurique pour précipiter les sulfates sous forme du gypse (CaSO₄,2H₂O) et produire l'acide phosphorique selon la réaction (R7) :

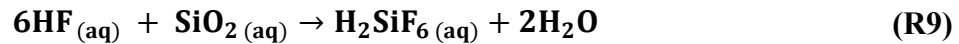


Vue que la roche phosphatée contient d'autres phases minérales autre que l'apatite, d'autres réactions secondaires ont lieu dans le mélange réactionnel en parallèle avec les deux réactions principales précédentes. On cite à titre d'exemple :

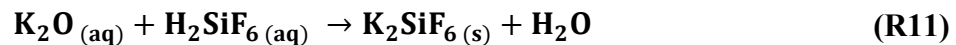
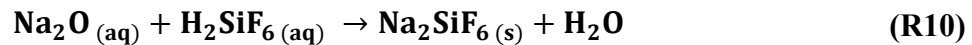
- La réaction d'attaque de la fluorine (R8) qui donne lieu à la formation de HF gaz :



- La réaction (R9) enchainée de la silice SiO₂ avec le HF :



- Les réactions de précipitation (R10 et R11) des phases minérales fluosilicates :



Les deux phases minérales **Na₂SiF₆** et **K₂SiF₆** précipitent et conduisent par la suite, à des problèmes d'encrassement et de formation des dépôts solides dans des endroits très sensibles des installations industrielles.

- Réaction (R12) de formation de HF gaz et du tétrafluorure de silicium à partir de H₂SiF₆ en excès dans la phase liquide :



3. Etapes de fabrication de l'ACP par les procédés aux dihydrates

La production de l'acide phosphorique selon les procédés aux dihydrates consiste à attaquer la roche phosphatée par l'acide sulfurique à une température de 80°C. Le mélange réactionnel obtenu (bouillie phosphorique) subit par la suite une filtration sous vide et un lavage à contre-courant du gâteau pour séparer le gypse du produit fini et obtenir un acide phosphorique ayant un titre en phosphore de 29%P₂O₅. Dans le but d'obtenir un produit commercial, cet acide subit une opération de concentration flash sous vide pour augmenter sa teneur en phosphore du 29%P₂O₅ à 54%P₂O₅ [8]. L'essentiel des opérations unitaires des principales étapes incluses dans ce type de procédés est résumé sur la figure 2.

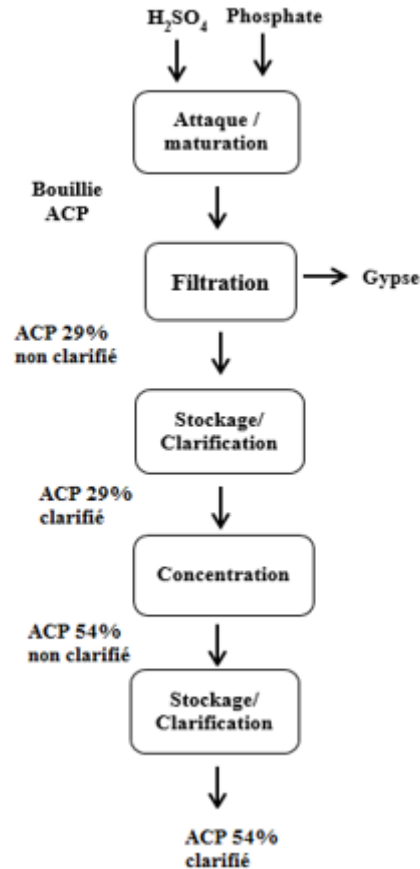


Figure 2 : Diagramme blocs des étapes de production de l'ACP

- **Attaque de la roche phosphatée**

Le phosphate est attaqué par un mélange d'acide sulfurique 98,5% et un acide phosphorique provenant de la section de séparation liquide-solide par filtration (Figure 3). Vu que cette réaction est exothermique et dans le but de garder la température du milieu réactionnel constante (80°C), la section d'attaque est équipée en plus d'un système d'évacuation et de lavage des gaz, d'une opération de séparation flash (Flash Cooler) qui permet d'évacuer la chaleur en excès [8, 9].

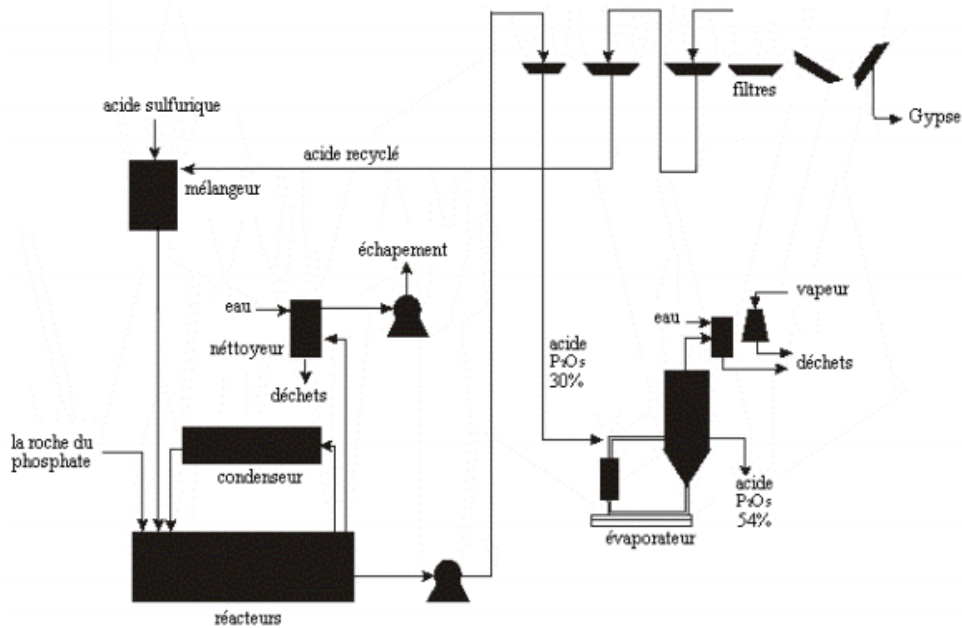


Figure 3 : Schéma simplifié d'un procédé aux dihydrates de fabrication de l'ACP 29%P₂O₅ et de l'ACP 54%P₂O₅

- **Filtration de la bouillie phosphorique**

La filtration est une opération de séparation solide-liquide au cours de laquelle, on sépare l'acide phosphorique produit du phosphogypse (Figure 3). C'est une filtration en mode continu sous vide. Lors de cette opération, le gâteau de gypse subit trois lavages successifs à contre-courant pour y extraire, le maximum possible de l'ACP produit dans la section d'attaque. Après la fin de chaque cycle de filtration, les toiles filtrantes subissent en continue une opération de lavage par l'eau chaude et suivi d'un éventuel soufflage par l'air pour les préparer à un nouveau cycle de filtration [8].

- **Lavage des gaz de réaction**

Les effluents gazeux issus des filtres et des réacteurs d'attaques sont dirigés vers une unité de lavage et d'assainissement des gaz pour minimiser leurs teneurs en fluor avant leur rejet vers l'atmosphère. Un pré-condenseur reçoit en effet ces gaz pour être lavés par la suite par l'eau dans une tour à contact direct. Ces gaz reçoivent en fin un deuxième lavage et une condensation par l'eau de mer avant d'être rejeté dans l'atmosphère. L'eau de mer usée est dirigée vers les trémies des filtres pour évacuer le gypse vers la mer [8].

- **Unité de stockage et de clarification de l'ACP 29%P₂O₅**

L'ACP 29%P₂O₅ contient des impuretés qui gênent le processus de concentration et les processus en aval. Pour remédier à ce problème, l'acide subit une désursaturation suivie par une décantation. Lors de la désursaturation, l'ACP est ramené à un état de déséquilibre thermodynamique par refroidissement par convection naturelle, ce qui conduit à la précipitation des impuretés y solubles sous formes de phases minérales solides. Pour les pouvoir séparer de

la phase liquide, une décantation par sédimentation gravitaire est utilisée. Ainsi, on récupère dans sous-verse le solide sous forme de boues et en surverse l'ACP 29%P₂O₅ clair. Selon leurs qualités et leurs teneurs en P₂O₅ les boues ainsi obtenues seront soit recyclées vers la section d'attaque soit vers une section de filtration pour les épuiser des teneurs en phosphore [8].

- **Unité de concentration de l'acide phosphorique**

L'unité de concentration est destinée à augmenter la teneur en phosphore dans l'ACP produit au niveau de la section d'attaque et obtenir un acide grade commercial ayant un titre de 54%P₂O₅. Il s'agit d'une opération de séparation flash sous vide (voir Figure 3). Cette unité est constituée d'un échangeur de chaleur (à blocs de graphite ou multitubulaire à courants croisés), d'un bouilleur où s'effectue la séparation acide / vapeur et d'un condenseur où s'effectue la condensation des vapeurs d'eau et le lavage des gaz issues du bouilleur par l'eau de mer. L'ACP 54%P₂O₅ produit subit en fin une opération de clarification dans un décanteur pour diminuer son taux de solide [8].

4. Critères de performance d'un procédé de fabrication de l'ACP

4.1. Paramètres de marche

Les performances de l'unité attaque-filtration d'un procédé de fabrication de l'ACP dépendent directement de la qualité de la roche phosphatée à valoriser. Cependant, une bonne conduite de procédé et un choix optimal des paramètres de marche peuvent garder le procédé à des niveaux très compétitifs et économiquement rentable [7,10,11].

- **Qualité du phosphate**

C'est le vecteur clé ayant le plus grand impact non seulement sur la marche du procédé, mais aussi sur la rentabilité. Lorsque on parle de la qualité de phosphate, deux principaux paramètres sont à prendre en compte pour un industriel ou un bailleur de procédé. La distribution granulométrique de la roche à valoriser (tailles des particules de phosphate) et ses teneurs en impuretés. En effet, la réaction d'attaque des phosphates est une réaction hétérogène qui se déroule aux surfaces des particules donc elle dépend de manière directe de la surface spécifique. Par conséquent, la valorisation d'un phosphate très fin conduit à une cinétique d'attaque très poussée et à la libération des ions Ca²⁺ en excès dans le milieu réactionnel. Cela, favorise non seulement la formation et la cristallisation rapide du gypse et l'apparition de phénomène d'enrobage responsable de l'augmentation des pertes inattaquées, mais aussi à une augmentation des pertes en P₂O₅ sous forme syncristallisé dans le réseau cristallin du gypse. En revanche, un phosphate mal ou très peu broyé dont les grosses particules n'auront pas assez de temps pour être complètement attaquées et auront tendances à être recouvertes d'une couche protectrice de gypse engendre l'augmentation des pertes en phosphates inattaquées. Par ailleurs, il faut noter que la nature et les teneurs en impuretés dans le phosphate affectent la cristallisation

du gypse. En effet, ces dernières peuvent être adsorbées sur la surface des cristaux de gypse et conduisent soit à la détérioration ou bien à l'amélioration de la cinétique de croissance cristalline.

- **Température du milieu réactionnel**

C'est un paramètre qui a une influence directe sur les propriétés physiques de la bouillie (viscosité, densité, ...), la solubilité des espèces présentes dans la bouillie et les cinétiques des réactions de solubilisation et de cristallisation ayant lieu. Pour les procédés aux dihydrates, la température optimale de la réaction d'attaque est de 80°C. Pour des températures qui dépassent cette valeur, des cristaux des sulfates de l'hémihydrate commencent à se former ce qui entraîne la diminution de la capacité de filtration du procédé et par suite à des pertes en phosphore sous forme soluble. En effet, la formation de cette phase cristalline conduit à la fois à la réduction de la porosité du gâteau gypseux et au colmatage des pores de la toile filtrante.

- **Agitation mécanique**

L'agitation mécanique permet d'assurer un bon transfert de matière et de l'énergie au sein du réacteur. Elle est essentielle pour l'homogénéisation du mélange réactionnel, la dispersion optimale des réactifs, ce qui empêche l'apparition d'éventuels points de sursaturation dans la cuve d'attaque et par suite la réduction du mécanisme de la germination au profit de la croissance normale des cristaux de gypse. Le réacteur d'attaque des phosphates parfaitement agité permet de conduire la réaction dans des conditions de température homogène dans tout le milieu réactionnel.

- **Niveau de sulfates libres**

Le niveau des sulfates libres est l'un des paramètres clés qui conditionne la formation et la croissance cristalline du gypse ainsi que le niveau des pertes chimiques en phosphore dans la section d'attaque des phosphates. Becker P. [7] a montré que la conduite de la réaction avec un niveau élevé en sulfates entraîne une diminution très sensible de la solubilité du gypse ce qui conduit thermodynamiquement à un état de sursaturation qui donne lieu au processus de germination et par suite la formation de petits cristaux qui donne lieu à un gâteau gypseux qui filtre mal. En revanche, une teneur faible en acide sulfurique dans le milieu réactionnel limite l'attaque des phosphates et engendre des pertes en P_2O_5 sous forme de pertes en syncristallisé ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) [7].

- **Taux de solide suspension**

La teneur en solides dans le milieu réactionnel est un facteur à double effet sur les qualités de filtration de la bouillie d'acide phosphorique. Un taux de solide de 25% en volume semble être un optimum, il permet une bonne croissance des cristaux du gypse et une réduction du taux de recyclage de l'acide produit, donc moins des pertes en P_2O_5 au cours de la filtration. Or, un taux

de solide élevé augmente la viscosité de la bouillie, et un taux de solide faible diminue la vitesse de croissance des cristaux de gypse [7].

- **Titre en phosphore dans l'ACP produit (%P₂O₅)**

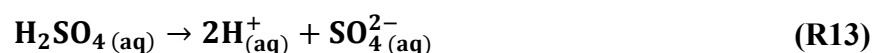
La concentration en acide phosphorique utilisée dans le processus au dihydrate est généralement maintenue à 28-30 %P₂O₅ pour la plupart des roches phosphatées commercialisées. Mais dans certains cas, les concentrations de P₂O₅ bas de 25-26% peuvent être rencontrées, avec des roches à faible teneur en phosphore qui conduit à des qualités de cristallisation médiocres [7]. Or des concentrations élevées en P₂O₅ au-delà de 30% engendrent une cristallisation du sulfate de calcium sous forme hémihydrate et une augmentation de la viscosité de la bouillie phosphorique. Ce qui provoque une mauvaise filtration et par conséquent une augmentation des pertes en P₂O₅ soluble eau.

4.2. Cristallisation de gypse

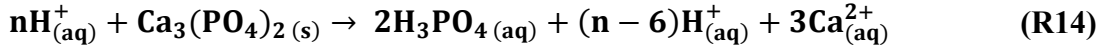
La cristallisation est une opération qui conduit à l'apparition de la phase solide en suspension dans le milieu réactionnel. Ce mécanisme se déroule en trois étapes successives. La première étape est la nucléation ou germination. C'est un processus thermodynamique dans lequel apparaissent de très petits cristaux de gypse à partir d'une solution aqueuse sursaturée en ion Ca²⁺ et SO₄²⁻. Elle se produit lorsque la solubilité de gypse atteint sa valeur maximale (saturation). La deuxième étape est celle dite de croissance cristalline. C'est un phénomène de grossissement d'un cristal de l'espèce cristallisante par apport de soluté dissous depuis le solvant. Tant que la solution est sursaturée, les cristaux croissent, en consommant le soluté en excès. Ce processus s'arrête lorsque la concentration de l'espèce qui cristallise atteint les conditions de la saturation. La troisième étape est l'agglomération des cristaux. En effet, Les microcristaux s'accrochent en rapprochant leur couche de diffusion entre eux ou avec des cristaux en cours de croissance par des forces d'interaction ou d'attraction. C'est l'agglomération primaire. L'agglomération secondaire est provoquée par les forces de cisaillement dues aux conditions d'agitation ce qui cause la formation des particules de petites tailles qui se collent entre elles [12].

Dans les procédés aux dihydrates de fabrication d'acide phosphorique, le mécanisme de cristallisation de sulfate de calcium dihydrate peut être subdivisé en trois sous-mécanismes qui se déroulent d'une façon simultanée [13,14] :

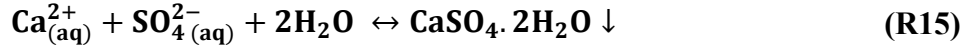
- La dispersion de l'acide sulfurique dans le milieu aqueux réactionnel qui donne lieu à la dissociation instantanée de l'acide sulfurique (R13) :



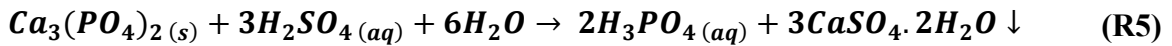
- L'attaque des particules de phosphate naturel par les protons H⁺ (R14). Lors de cette étape, les ions hydrogènes du milieu acide attaquent le phosphate tricalcique pour libérer les ions phosphates dans le milieu aqueux :



- Au fur et à mesure de l'introduction des réactifs, les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} augmentent en solution. Arrivant au point de saturation, ces deux derniers commencent à précipiter sous forme de cristallites de gypse (R15) :

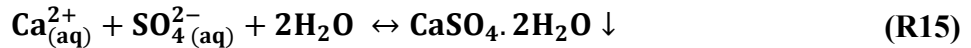


D'une manière générale, ce mécanisme peut être représenté par la réaction globale (R5) simplifiée et qui est conduite de plusieurs façons dans tous les procédés aux dihydrates :



L'essentiel des études thermodynamiques des systèmes $\text{PO}_4\text{-SO}_4\text{-CaO-H}_2\text{O}$, dans les conditions opérationnelles des procédés aux dihydrates, est résumé sur un diagramme d'équilibre dit diagramme CaO/SO_4 (Figure 4) [7]. Sur ce diagramme, on distingue trois régions délimitées par deux courbes :

- La courbe de saturation (SL). Cette courbe représente l'état d'équilibre entre les cristaux et la solution lorsqu'il n'y a pas de réaction :



- Le produit de solubilité du Ca^{2+} et du SO_4^{2-} peut s'écrire à 75°C (Eq1), dans l'acide phosphorique technique de 30% en P_2O_5 lorsque les cristaux de sulfate de calcium sont en suspension agitée mais qu'aucun réactif n'est ajouté :

$$K_s = \% \text{CaO} \times \% \text{SO}_4 \approx 0,83 \quad [7] \quad (\text{Eq1})$$

Les concentrations en CaO et SO_4 sont exprimées en pourcentage massique.

- La courbe de sursaturation (LSS). Lorsque les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont introduits dans le réacteur, leurs concentrations augmentent et les coordonnées du produit de solubilité augmentent également. La solution est alors en état de sursaturation. Plus les ions apparaissent, plus la sursaturation sera élevée, jusqu'à un niveau où la nucléation spontanée aura lieu. Cette limite est indiquée par la courbe de sursaturation (Eq2) où :

$$K_{ss} = \% \text{CaO} \times \% \text{SO}_4 \approx 1,30 \quad [7] \quad (\text{Eq2})$$

Pour illustrer le phénomène de cristallisation, considérant le diagramme CaO/SO_4 sur la figure4. L'axe « y » représente la concentration de CaO , l'axe « x » est la concentration de SO_4 . Considérant le point **A** comme point de départ où les ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} sont à l'équilibre. Après ajout de l'acide sulfurique, La teneur en SO_4^{2-} augmente jusqu'au point **B**. Puis elle diminue rapidement en passant de point **B** à point **C**, en formant des petits germes (nucléation), parce

que la sursaturation est importante. Lors du passage de **C** à **D** les teneurs en ions continuent à diminuer mais il n'y a plus de formation des germes. Par contre, il y a croissance des cristaux existants. Le point **D** représente le nouvel équilibre.

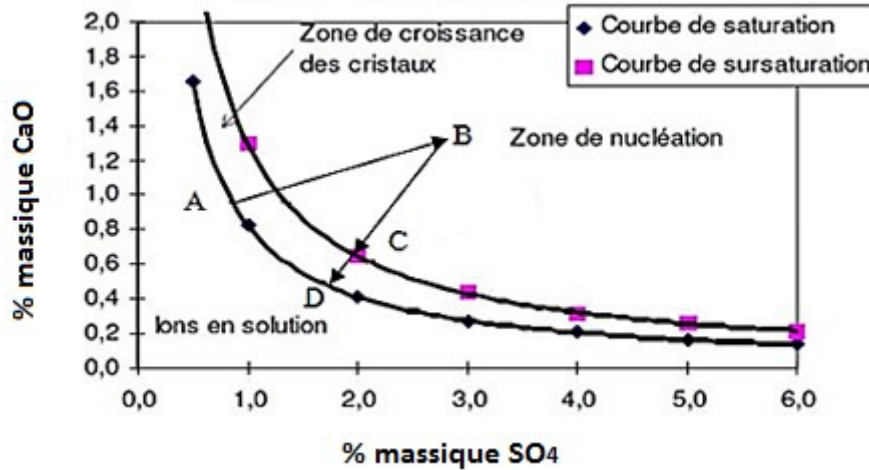


Figure 4 : Courbes de saturation et de sursaturation de sulfate de calcium dihydrates [7]

4.3. Indicateurs de performance d'un procédé de fabrication de l'ACP

Au niveau industriel, les principaux critères des performances d'une section attaque filtration d'une ligne de production de l'ACP sont le rendement chimique, la qualité d'acide produit, la productivité et les consommations spécifiques en matières premières et en utilités (Eau, énergie).

a- Rendement chimique

C'est un paramètre qui représente le taux de récupération de phosphore (En termes de pourcentage massique de P_2O_5) initialement contenu dans les roches phosphatées valorisée. C'est le rapport de la masse de P_2O_5 dans l'acide phosphorique produit et la masse de P_2O_5 dans le phosphate valorisé. Il est déterminé moyennant la formule (Eq3) ci-dessous :

$$Rc = 1 - \frac{\%P_2O_5_{gypse} \times m_{gypse}}{\%P_2O_5_{phos} \times m_{phos}} \quad (Eq3)$$

Avec :

- Rc : Rendement chimique
- m_{gypse} : Masse gypse produit
- m_{phos} : Masse de phosphate attaqué
- $\%P_2O_5_{gypse}$: Pertes en P_2O_5 dans le gypse
- $\%P_2O_5_{phos}$: Concentration en P_2O_5 dans le phosphate

Par conséquent, on peut constater que le rendement chimique est directement lié aux teneurs en P_2O_5 dans le gypse qu'on rejette comme déchet du procédé [7]. Ces quantités de phosphore évacuées avec le gypse sont classées comme pertes dont on distingue trois catégories :

- **Pertes en phosphate inattaqué**

Les pertes en phosphate inattaqué correspondent à la quantité du phosphate qui n'a pas réagi et qui est rejetée avec le phosphogypse vers la mer ou vers les bassins de son épandage ou/et son stockage. Ces pertes en P_2O_5 ont généralement comme origine le phénomène d'enrobage des grains de phosphate. Ce phénomène est caractérisé par la formation d'un manteau ou d'une couche de sulfate de calcium sur des particules de phosphates et qui les isolent du milieu réactionnel. Les principaux facteurs derrière ce type de pertes sont essentiellement : La granulométrie du phosphate, le temps de séjour dans la cuve d'attaque, le taux de solide en suspension et le niveau des sulfates aux points d'introduction du phosphate.

- **Pertes par syncristallisé**

Ces pertes ont comme origine les ions HPO_4^{2-} qui s'insèrent dans le réseau cristallin du gypse lors de l'étape de solubilisation des phosphates. Un certain nombre d'ions HPO_4^{2-} sont précipités avec des ions SO_4^{2-} pour donner du phosphate bicalcique insoluble syncristallisé sous forme de $(CaHPO_4, CaSO_4, 4H_2O)$. Ce type de pertes peut avoir lieu si on opère avec des niveaux bas des sulfates libres bas dans le réacteur ou avec un phosphate très broyé et possédant une granulométrie très fine.

- **Pertes par soluble eau**

Il s'agit de la quantité du phosphore contenu dans le liquide d'imprégnation du gâteau gypseux issu du filtre. Ces pertes sont directement liées aux tailles et aux formes de cristaux de gypse, au nombre d'opérations du lavage du gâteau et au technologie de filtre utilisé.

b- Qualité de l'acide produit

La qualité d'acide produit est déterminée à partir de sa teneur en P_2O_5 , des impuretés solubles et de sa viscosité. Ce sont les indicateurs de performance qui qualifient la section d'attaque-filtration d'une ligne industrielle de production de l'acide phosphorique.

c- Productivité

La productivité représente la capacité de production d'une ligne industrielle de fabrication de l'ACP. Elle est estimée en tonnes de P_2O_5 produits par jour. C'est le critère le plus important qu'on doit optimiser pour maximiser les bénéfices. Il dépend essentiellement de la disponibilité des équipements, du rendement chimique réalisé et de la qualité de filtration.

d- Filtrabilité (tonne P_2O_5 /j.m²)

La filtrabilité mesure la capacité de filtration d'une ligne de production de l'ACP. Elle dépend essentiellement, du type et de taille des cristaux de gypse produit, de niveau de vide et de la

technologie du filtre utilisée. Ce paramètre est en plus un indicateur qui qualifie l'opération de cristallisation du phosphogypse [15].

5. Conclusion

Les procédés aux dihydrates produisent des profils de l'ACP dont la teneur en phosphore varie entre 28% et 30% P_2O_5 . Ces procédés présentent l'avantage de produire l'acide phosphorique avec des grandes capacités et des coûts de maintenance très raisonnables. Ce sont des processus ayant des conceptions très simples. Ils sont en plus très flexibles et largement utilisés à l'échelle industrielle. Ils consistent à attaquer la roche phosphatée par l'acide sulfurique à une température de 80°C. Le mélange réactionnel obtenu (bouillie phosphorique) subit par la suite une filtration sous vide et un lavage à contre-courant du gâteau pour séparer le gypse de l'acide phosphorique produit. Dans le but d'obtenir un produit commercial, cet acide subit une opération de concentration flash sous vide pour augmenter sa teneur en phosphore du 29% P_2O_5 à 54% P_2O_5 . Des opérations de clarification des ACP produits 29% P_2O_5 et 54% P_2O_5 par décantation après une étape déssursaturation sont nécessaires pour diminuer leurs teneurs en solide.

Au niveau industriel, les principaux critères des performances d'une section attaque-filtration d'une ligne de production de l'ACP sont le rendement chimique, la qualité d'acide produit, la productivité et les consommations spécifiques en matières premières et en utilités (Eau, énergie).

II. Impact du magnésium sur la fabrication d'Acide phosphorique

1. Introduction

Selon la nature et le type de gisement exploité, les roches phosphatées naturelles varient considérablement en termes de composition chimique et minéralogique. En effet, toutes les roches phosphatées contiennent de nombreuses impuretés, oligo-éléments et matières organiques. L'existence de différentes variétés de phosphate a des effets directs sur les procédés de fabrication de l'acide phosphorique et sur leurs performances, notamment au niveau des opérations unitaires de séparation de l'acide phosphorique produit du phosphogypse [16]. Chaque impureté a ses effets particuliers, cependant le présent chapitre sera dédié à une synthèse bibliographique très exhaustive qui porte sur les effets des impuretés et plus précisément le magnésium sur la chaîne de fabrication d'acide phosphorique et sur les produits finaux.

2. Effet des impuretés présentes dans le phosphate sur les performances de fabrication de l'ACP

Une roche phosphatée est considérée de "qualité supérieure" lorsque sa teneur en phosphore en terme de P_2O_5 est comprise entre 33% P_2O_5 et 38% P_2O_5 . Cependant en pratique, la concentration la plus commune est comprise entre 30% et 33% P_2O_5 . Pour les roches phosphatées ayant des titres en P_2O_5 compris entre 26% à 30% en P_2O_5 sont considérées de piètre qualité [5].

Les impuretés, initialement contenues dans la roche phosphatée, constituent les facteurs majoritairement responsables de la diversité de comportement de chaque roche phosphatée lors de fabrication de l'acide phosphorique [17]. Après leurs solubilisations, ces impuretés s'adsorbent sur la surface de certains cristaux, ce qui agit directement sur leurs cinétiques de croissance qui peut être soit inhibée ou accélérée, ce qui explique, non seulement, la diversité de dimensions et de formes des cristaux gypseux formés mais aussi les effets de ces impuretés sur l'opération de séparation de l'acide phosphorique du gypse, par filtration sous vide.

Ces impuretés peuvent pénaliser aussi toutes les opérations en aval de la chaîne de fabrication, à savoir la clarification, la concentration et la fabrication des engrais.

Parmi les impuretés majeures à prendre en considération lors de la fabrication de l'ACP industriel sont :

- **Chaux (CaO)** : Cette impureté fait augmenter beaucoup la consommation spécifique de l'acide sulfurique. C'est pourquoi la valorisation des roches phosphatées à hautes teneurs en CaO n'a qu'une répercussion économique. Cependant, un ACP relativement pur peut être produit à partir d'un minerai contenant de très grandes quantités de calcite $CaCO_3$ [5].

- **Fluor (F)** : Dans les roches phosphatées, le fluor est toujours présent avec des teneurs très variées entre 2% jusqu'à 5% [18]. Le fluor provoque des problèmes de corrosion, de formations des boues et de la pollution atmosphérique. De plus, il peut diminuer la filtrabilité du gypse en raison de la formation des sels complexes. Avec une quantité élevée de sodium (1% ou plus), la majorité du fluor est précipitée lors de la réaction d'attaque. Environ la moitié de la partie du fluor restante dans l'acide s'échappe pendant la concentration de l'ACP par évaporation sous vide [16].
- **Sulfates (SO₃)** : Ces dernières ne constituent uniquement que des "poids morts". Avec des teneurs élevées en sulfates dans les phosphates, une réduction substantielle de la consommation spécifique de l'acide sulfurique est envisageable lors de la lixiviation de la roche phosphatée [5].
- **Chlore (Cl)** : Le chlore fait partie des impuretés jugées indésirables en raison des risques de corrosion qu'il peut engendrer. Il représente un facteur de danger pour des concentrations supérieures à 0,1%. Son action corrosive peut être d'autant plus élevée dans le cas d'interactions avec d'autres impuretés telles que l'acide fluorhydrique HF et l'acide sulfurique H₂SO₄ [5].
- **Silice (SiO₂)** : Présente sous forme de quartz comme matière inerte, et sous une forme active pour prévenir tout risque de corrosion lors de l'attaque acide d'une roche phosphatée. La silice active (issue d'argiles notamment) est requise pour réagir avec les fluorures. Une concentration en silice active élevée de la roche phosphatée peut néanmoins diminuer les taux de filtration [5].
- **Alumine (Al₂O₃) et Fer (Fe₂O₃)** : Ils ne posent pas de réels problèmes lors de la production de l'acide phosphorique, mais plutôt lors de son utilisation. Avec ces deux oxydes, il peut y avoir formation, dans l'engrais phosphaté, de composés insolubles dans l'eau. Les limites des teneurs à considérer sont généralement données par l'encadrement [5] :

$$0,02 \leq \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{P_2O_5} \leq 0,08$$

La teneur en Al₂O₃ dans les roches phosphatées peut varier avec des proportions très larges. Elle est généralement comprise entre 0,2 et 2% Al₂O₃ [18]. Lors du traitement d'acidification sulfurique de la roche phosphatée, la majeure partie (de 70 à 90%) de l'aluminium, initialement présent dans la roche phosphatée, se retrouve dans la solution d'acide phosphorique produite. Le reste est rejeté avec le gypse soit sous une forme aqueuse (dissolution partielle lors du lavage du gâteau de gypse), soit sous forme de phases minérales. Sa présence sous forme aqueuse dans la solution d'acide phosphorique contribue généralement dans la croissance des cristaux de gypse et améliore ainsi la capacité de filtration des lignes de production de l'ACP. Il possède en effet, la particularité de favoriser une croissance régulière des cristaux dans toutes les directions (cristaux plus épais) et d'augmenter ainsi la porosité du gâteau gypseux [5].

Le fer est présent dans de nombreuses roches phosphatées avec des teneurs très variables, comprises entre 0,2% et plus de 2,4% Fe_2O_3 [18]. Plusieurs caractérisations chimiques de plusieurs types des roches phosphatées naturelles montrent que sa teneur est toujours inférieure à la teneur d'aluminium. Après traitement d'acidification, la plupart du fer initialement présent dans la roche phosphatée (de 60 à 90%) se retrouve dans la solution d'acide phosphorique produit ce qui favorise et contribue à l'augmentation de sa viscosité et conduit par la suite à la diminution de la filtrabilité.

- **Magnésium (MgO)** : La plupart des roches phosphatées contiennent de 0,2% à 0,6% de magnésium, exprimé sous forme d'oxyde MgO. Lors du traitement d'acidification sulfurique de la roche phosphatée par le procédé dihydrate, la quasi-totalité se retrouve dans la solution d'acide phosphorique. La présence de Mg^{2+} a un effet sur la forme et la taille des cristaux, ce qui rend la filtration du processus par voie humide moins efficace par l'augmentation de la viscosité de la solution d'acide phosphorique. Il peut y avoir formation de $MgNH_4PO_4$ lorsque l'acide est soumis à un traitement ammoniacal [5].
- **Sodium (Na₂O) et Potassium (K₂O)** : Ils réagissent avec du fluor et de la silice pour former des fluosilicates (Na_2SiF_6 et K_2SiF_6), qui peuvent produire des boues dans les équipements et dont l'élimination peut soulever des problèmes importants [16].
- **Matières organiques** : Elles augmentent la formation de mousse lors de l'attaque et augmente ainsi l'utilisation d'anti-mousse. Elles provoquent la formation d'un trouble et d'une suspension solide dans l'acide produit. On distingue deux types de matières organiques : soluble et insoluble. L'effet de la matière organique soluble apparaît essentiellement sur l'acide phosphorique produit 26-28% P_2O_5 , qui donne par concentration un acide phosphorique marchand 54% P_2O_5 de couleur noire indésirable. Son utilisation nécessite une clarification préalable notamment pour la fabrication d'un acide technique. Or l'effet de la matière organique insoluble est néfaste à la filtration, elle inhibe la croissance cristalline du phosphogypse en changeant la morphologie des cristaux de gypse, ce qui affecte la porosité et la perméabilité du gâteau de gypse sur le filtre [16].

3. Effet de l'oxyde de magnésium sur la production

L'oxyde de magnésium (MgO) fait partie des impuretés majeures dans les roches phosphatées sédimentaires. C'est l'une des impuretés les plus indésirables qui pénalise non seulement la rentabilité et la compétitivité des procédés de fabrication de l'acide phosphorique, mais aussi la stabilité de leurs marches et la qualité des produits finis. Les valeurs pondérales des teneurs en MgO dans le minerai brut varient très sensiblement d'un gisement à l'autre. Selon les données illustrées sur le tableau 1, la teneur en magnésium peut varier entre 0,1% et 2%. Cependant, elle sort de cet intervalle de 4 % comme dans le cas des gisements exploités en Floride et 14,5% dans les mines de Kovdor au Brésil [5].

Vue l'augmentation de la population mondiale et de la demande de plus en plus accrue en fertilisants, les industries d'enrichissement et de valorisations des phosphates se trouvent

obligées d'une part d'entreprendre des études de recherche pour quantifier l'impact du magnésium sur leurs activités industrielles pour adapter leurs procédés à la valorisation des profils de phosphates à hautes teneurs en magnésium.

Tableau 1 : Variation de la composition chimique moyenne du phosphate selon plusieurs régions du monde en pourcentage massique [5]

Pays	%P ₂ O ₅	%F	%CO ₂	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%MgO	%Na ₂ O
Australie	31,3	3,2	1,5	13,5	44	1,4	1,5	0,3	1,5
Brésil	35,3	1,3	7,3	0,8	53,6	0,2	0,3	1,4	-
	35,7	2,6	1,1	0,6	48	0,6	2,6	0,1	0,1
	40,3	2,6	0,2	0,8	52,9	0,2	0,8	0,1	0,3
Chine	33,5	3,4	1	12	46	0,8	1	0,1	0,2
Egypte	30	3,1	2,8	2,1	45	1,5	1,5	1	-
Finlande	36,8	2,6	4,3	2,7	51,6	0,3	0,6	1,1	0,3
Iraq	31,4	3,8	2,8	2	54,2	0,4	0,3	0,6	-
Jordanie	30,8	3,5	6,6	6,4	50,4	0,3	0,2	0	0,5
Maroc (Khouribga)	32	3,9	5,6	2,3	51,8	0,4	0,2	0,5	0,9
Pérou	30,5	2,9	4,6	2,5	46,7	0,7	0,8	0,6	1,7
Afrique du sud	36,5	2,5	4,5	1	52	0,2	0,7	2	0,3
Sénégal	36,7	3,7	1,8	5	50	1,1	0,9	0	0,3
Tunisie	29,6	-	6,8	2,8	50,4	0,4	0,4	0,7	-
Russie	39,1	2,9	2	2	50,5	0,9	0,5	0,1	0,6
Etats-Unis	31,2	3,7	3,8	9	46,7	1,1	1,5	0,5	0,5

Diverses méthodes d'enrichissement et de traitements hydro-métallurgiques (lavage, flottation, enrichissement) sont entrepris sur le phosphate en amont de la chaîne de mise en valeur afin de diminuer au maximum la teneur de cette impureté à des niveaux qui permettent d'obtenir des profils de phosphates commerciaux de qualité marchande et économiquement rentable.

Vu que la majorité du magnésium, initialement contenu dans la roche phosphatée, passe en phase aqueuse lors de l'attaque acide, cet élément fait partie des impuretés qui ne peuvent pas être éliminées par des simples opérations de filtration. C'est la raison pour laquelle, sa présence dans le phosphate entraîne des baisses des performances sur toute la chaîne de production d'acide phosphorique depuis l'attaque passant par la filtration, la clarification et arrivant à la concentration. Ses effets ne s'arrêtent pas à ce niveau, ils continuent à se propager pour affecter tous les procédés de fabrication d'engrais en aval.

a- Effets de magnésium sur les procédés de fabrication de l'ACP 29%P₂O₅

Pour la plupart des procédés industriels, notamment les procédés aux dihydrates, la forme et la distribution des tailles des cristaux gypse, sont des facteurs clés pour déterminer l'efficacité de la filtration. Par conséquent, l'étape de cristallisation et de croissance cristalline constitue l'opération cruciale dans tous les procédés industriels de fabrication de l'acide phosphorique par la voie humide. Tous les industriels cherchent à avoir des gros cristaux pour augmenter la

porosité du gâteau gypseux au niveau de la section de filtration pour augmenter la filtrabilité de leurs installations et améliorer leurs productivités.

En 1995 à Floride (Etats-Unis) et dans le but de quantifier les effets de la teneur en magnésium, initialement contenue dans la roche phosphatée, sur les performances de fabrication de l'acide phosphorique, une campagne d'essais sur une usine pilote d'acide phosphorique a été réalisée par les ingénieurs et les chercheurs de l'entreprise « Jacobs Engineering » [19]. En faisant varier cette teneur entre 0,65% à 1,8%MgO, ils ont constaté que :

- Les pertes totales en P_2O_5 , sous forme de soluble eau, ont augmenté de 40% ;
- Le taux de filtration a diminué de 13,4% ;
- L'augmentation de la consommation de l'acide sulfurique d'environ 8,4% ;
- L'augmentation du prix de revient de l'acide phosphorique de 7,35%.

Également, M. Rashad et al. [20] ont présenté une étude sur la cristallisation du gypse dans des conditions simulant expérimentalement la production d'acide phosphorique selon le procédé aux dihydrates, avec et sans ajout de MgO. Les résultats obtenus ont montré que la présence de MgO augmente le temps d'induction et diminue par conséquent, la croissance cristalline en faveur de la nucléation, ce qui a conduit à la formation de petits cristaux (germes), responsables de l'obturation des ouvertures des toiles filtrantes et de la diminution, par la suite, de la capacité de filtration de la ligne de production de l'ACP [21]. En effet, lors de la phase de cristallisation, des espèces aqueuses à base du magnésium ont une tendance d'être adsorbées sur la surface des cristaux de sulfate de calcium. Or, dans ces travaux de M. Peng. Y et al. [22] ont montré que la présence des ions Mg^{2+} dans le milieu réactionnel conduit au blocage de la croissance cristalline de gypse. Ils ont aussi montré que ces ions (Mg^{2+}) ont une tendance d'augmenter le rapport Longueur/ largeur du cristal ce qui favorise la formation des cristaux allongés très fins sous forme d'aiguille [23]. Par conséquent, un gâteau gypseux de très faible porosité qui filtre mal surtout s'il est conjugué avec le phénomène d'augmentation de la viscosité, phénomène dû aux formations des complexes gélatineux à base de Magnésium de Fluor et d'Aluminium tels que le $MgAl(F, OH)_5$ [24, 25].

b- Effets de magnésium pendant de la désursaturation de l'ACP

Après l'attaque des phosphates, la plupart des impuretés y initialement contenues, passent directement dans l'acide phosphorique produit. C'est pour cette raison que presque tous les procédés aux dihydrates intègrent une opération de désursaturation. Il s'agit, d'une opération de refroidissement soit de la bouillie phosphorique avant qu'elle soit filtrée, soit de l'acide phosphorique produit dans d'autre unités en aval de la section d'attaque-filtration. Lors de cette opération, on ramène soit l'acide phosphorique soit la bouillie phosphorique à un déséquilibre thermodynamique pour précipiter une bonne partie de leurs impuretés solubles sous forme de phases minérales solides [26]. Ces phases minérales sont ensuite séparées de l'acide sous forme de boues par sédimentation qui donne lieu à des pertes non négligeables en phosphore et à des coûts supplémentaires d'entretien des installations. Elles sont généralement constituées des sulfates de calcium ($CaSO_4$), de silicofluorures alcalins (Na_2SiF_6 , $MgSiF_6$, ...), de Ralsonite ($MgAlF_6Na_6H_2O$) et aussi de Chukrovite $Ca_4AlSiSO_4F_{13}.12H_2O$ [7].

En plus, lors de cette opération, une partie du magnésium aqueux se complexe avec l'aluminium et le fluor pour former le $MgAl(F, OH)_5$, responsable des problèmes d'augmentation de la viscosité, d'encrassement et de formations des dépôts solides dans des endroits très sensibles des installations.

c- Effets de magnésium pendant la concentration de l'acide phosphorique

Lors de cette opération, l'acide 29% P_2O_5 , issu des unités de désursaturation, est concentré par une opération de séparation Flash pour produire un acide phosphorique grade commercial ayant un titre en phosphore d'environ 54% P_2O_5 . Cette opération s'accompagne par des pertes en produit fini sous forme pyrophosphate de Magnésium $Mg_2P_2O_7$ [27].

d- Effets de magnésium sur les procédés de fabrication d'engrais

Le magnésium a des impacts négatifs non seulement sur la qualité des engrais phosphatés tel que le phosphate diammonique (DAP), mais également sur les processus de leur fabrication industrielle. La présence de cette impureté, dans les matières premières (et/ou intermédiaires) conduit à la formation de la phase minérale $MgNH_4PO_4$ qui pénalise la qualité des fertilisants et la diminution de rendements des procédés [5]. Dans le cas des engrais liquides, préparés à partir d'acide superphosphorique à haute teneur en magnésium, J. Fernandes [28] et A. Bendada [27] ont constaté que les opérations de séchage deviennent instables avec l'apparition de problèmes d'encrassement des équipements.

M. Nilson Jose Fernandes [28] a constaté que l'augmentation du magnésium, du fer et de l'aluminium, dans la fabrication de l'acide phosphorique augmente non seulement la viscosité et la densité de l'ACP mais contribue également à l'augmentation de la résistivité du gâteau de gypse lors de la filtration de la suspension phosphorique. Ces impuretés conduisent également à la réduction de la conversion du triple superphosphate (TSP) et favorisent des caractéristiques particulières et indésirables des produits finis, connaissant la thixotropie, l'hygroscopicité et la corrosivité. Les fabricants attribuent la mauvaise granulation des engrais phosphatés comme le diammonium phosphate (DAP) ou le triple superphosphate (TSP) à la présence d'une grande quantité de magnésium dans l'acide phosphorique par voie humide [29].

4. Conclusion

Le magnésium est une impureté particulièrement ennuyeuse qui pénalise toute la chaîne de valorisation de la roche phosphate, depuis la fabrication de l'ACP, passant par les opérations de désursaturation et de concentration et arrivant aux procédés de fabrication des engrais solides ou liquides. Son impact est non négligeable non seulement sur les qualités des produits finis (viscosité, phase minérales indésirables), mais aussi sur les rentabilités (pertes en P_2O_5) et la conduite optimale de ses procédés (Disponibilité, encrassement, dépôts solides, etc.).

III. Généralités sur la rhéologie

1. Introduction

La création du mot rhéologie est attribuée à Bingham en 1922 [30], qui a défini la rhéologie comme la science des déformations et des écoulements de la matière. A l'origine, la rhéologie se définit donc comme une science pratiquement identique à la Mécanique des Milieux Continus dont l'objet est d'observer, décrire et modéliser les déformations de la matière sous l'action de différentes forces. De nos jours la Rhéologie se distingue de la Mécanique des Milieux Continus par son caractère essentiellement pluridisciplinaire, par le fait qu'elle s'intéresse plus particulièrement aux comportements non linéaires des matériaux à l'état solide, à l'état fluide et lors des transitions entre ces deux états et qu'elle s'efforce de relier les propriétés macroscopiques des matériaux étudiés à leurs propriétés à l'échelle microscopique, voire nanoscopique (composition, interactions entre constituants, structuration, ...). Les matériaux étudiés par les rhéologues sont extrêmement divers : Suspensions (peintures, boues de forage, bétons et plâtres à l'état frais, magmas et laves, sang, minerais, ...), émulsions (sauces alimentaires, cosmétiques, médicaments, ...), fluides complexes (polymères, adhésifs, fluides biologiques, adjuvants, ...), mousses, matériaux granulaires, poudres, etc. On trouve donc la rhéologie dans pratiquement tous les domaines d'activité humaine et ses applications vont de la mise en forme des matériaux aux comportements de la matière vivante, en passant par la tenue des pneumatiques, la qualité des produits cosmétiques, le génie pétrolier, l'industrie alimentaire, l'industrie papetière, l'industrie textile, le traitement des eaux ou l'industrie des matériaux de construction. Son impact économique est donc considérable. La rhéologie n'est cependant pas uniquement une science aux visées applicatives puisque de nombreuses équipes de recherche développent des travaux de nature plus fondamentale sur le comportement des fluides complexes [30].

Cette partie de ce travail est dédiée à une synthèse bibliographique sur la notion de viscosité de cisaillement, définit comme étant la friction interne d'un fluide causée par les interactions moléculaires, et les lois et modèles qui permettent de décrire le comportement rhéologique des fluides, notamment l'acide phosphorique industriel.

2. Notions rhéologiques

2.1. Mouvement de cisaillement

Un exemple particulièrement simple de cisaillement concerne le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une au repos, l'autre est animée avec un déplacement parallèle à la surface fixe (Figure 5). Ce mouvement peut être celui d'une peinture brossée sur un mur, d'une crème cosmétique étendue sur la peau, du beurre étalé sur une tranche de pain. Sous l'effet de ce cisaillement, le matériau s'écoule en couches planes, parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment entre 0m/s, pour la couche au contact de la surface fixe, et V pour la couche en contact avec la surface mobile.

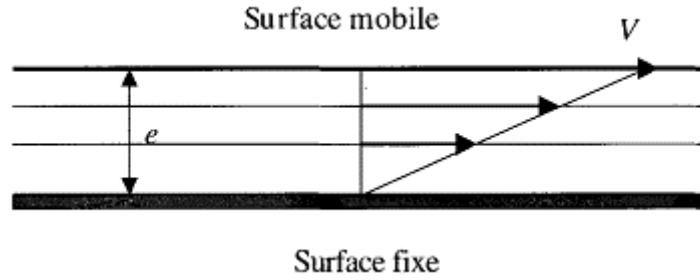


Figure 5 : Principe de mouvement des couches d'un fluide entre deux plaques

Deux grandeurs vont permettre de caractériser quantitativement le cisaillement. L'une est la vitesse de cisaillement, souvent appelée "gradient de vitesse", qu'on notera « γ ». Elle caractérise la variation de la vitesse entre les couches limites et elle est égale au quotient de la vitesse « V » et de l'épaisseur « e » de l'échantillon (Figure 5), et elle est exprimée en (s^{-1}) par (Eq4) :

$$\gamma = \frac{V}{e} \quad (\text{Eq4})$$

La valeur de la vitesse de cisaillement dépend par conséquent, non seulement de la vitesse de déplacement de la couche mobile mais aussi, et de façon critique, de l'épaisseur e cisailée. Si cette dernière est faible, on peut atteindre des vitesses de cisaillement très élevées, même avec des vitesses de déplacement relativement faibles, et vice-versa.

L'autre grandeur est la contrainte de cisaillement. Sous l'effet du déplacement relatif des différentes couches, il apparaît en effet des forces de frottement entre les couches, forces qui s'exercent tangentiellement à la surface de ces dernières. On a l'habitude de rapporter ces forces à l'unité de surface et de définir ainsi ce qu'on appelle la contrainte de cisaillement qu'on notera « τ » et qui s'exprime en pascal (Pa). Il est bien évident que les mouvements de cisaillement réels ne possèdent pas toujours une symétrie plane de translation. C'est ainsi que la plupart des viscosimètres et rhéomètres sont rotatifs et présentent des symétries cylindriques coaxiale, ou cône-plateau, ou plateau-plateau. De même, ces mouvements de cisaillement ne sont pas toujours engendrés par le déplacement d'une paroi solide. Dans de nombreuses applications, le cisaillement est provoqué par une différence de pression appliquée aux extrémités de l'échantillon, ou encore par le seul effet de la pesanteur : c'est le cas des écoulements dans les tubes cylindriques, qu'il s'agisse de canalisations industrielles, de vaisseaux sanguins, de tubes capillaires [31].

2.2. Comportements rhéologiques des fluides

Intuitivement, il est clair que la valeur de la contrainte de cisaillement va en général croître avec la vitesse de cisaillement, mais que le rapport entre ces deux grandeurs va dépendre des propriétés du liquide considéré. Ce rapport de la contrainte à la vitesse de cisaillement est appelé coefficient de viscosité. Noté « η », il s'exprime en pascal seconde (Pa.s).

On pourrait croire que ce coefficient suffit à caractériser les propriétés d'écoulement des échantillons, à une température donnée. C'est vrai dans le cas des liquides newtoniens pour lesquels il y a proportionnalité entre contrainte et vitesse de cisaillement, si bien que la viscosité est indépendante du cisaillement. Cependant, ce n'est plus vrai dans le cas des liquides non newtoniens, pour lesquels la relation de proportionnalité n'est plus vérifiée, et qui présentent

un comportement d'écoulement beaucoup plus complexe. Les graphiques donnant l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement sont dénommés "Rhéogrammes". Ils résument l'ensemble des propriétés d'écoulement d'un fluide donné (Figure 6).

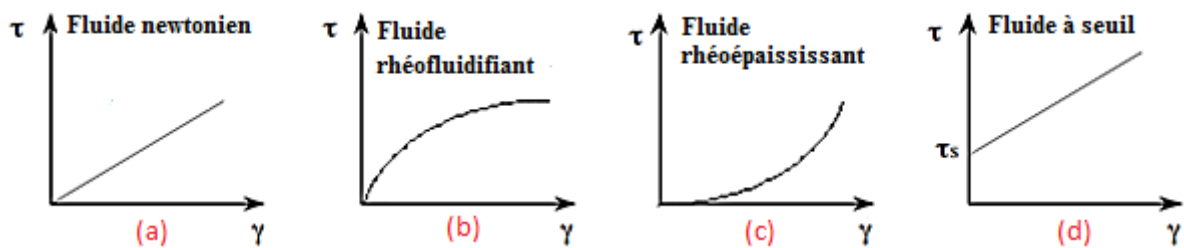


Figure 6 : Différents comportements rhéologiques [32].

On distingue principalement :

a- Fluides newtoniens

Les fluides newtoniens sont caractérisés par l'existence d'une proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement qui s'exprime sous la forme :

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad [33] \quad (\text{Eq5})$$

Il s'agit du comportement rhéologique le plus simple dans lequel, la viscosité dynamique est indépendante de la vitesse de cisaillement. L'eau, les solvants organiques, les huiles minérales et le lait sont des exemples de liquides newtoniens.

b- Fluides rhéofluidifiants (Pseudo-plastiques)

Ces fluides sont caractérisés par des rhéogrammes dont les concavités sont dirigées vers le bas. Dans de tels cas, les viscosité apparentes décroissent avec l'augmentation de taux de cisaillement et les fluides deviennent moins en moins visqueux [34].

c- Fluides rhéoépaississants (Dilatants)

Ils sont définis par des rhéogrammes dont les concavités de courbes sont tournées vers le haut. Ces fluides deviennent plus visqueux et donc plus « épais » lorsque le taux du cisaillement augmente [34].

d- Fluides à contrainte seuil (Plastiques)

Ils sont caractérisés par des rhéogrammes présentant une contrainte critique appelée seuil d'écoulement. En effet, le matériau ne s'écoule qu'au-delà de cette contrainte critique. Un exemple courant de liquide avec contrainte critique est la pâte à dentifrice. Elle ne peut sortir du tube sous l'effet de son propre poids. Il faut lui appliquer une contrainte nettement supérieure à sa contrainte seuil pour qu'elle s'écoule [35, 36].

e- Fluides thixotropes et anti-thixotropes

Il existe des fluides dont les comportements en écoulement dépendent du temps. Ce comportement peut se manifester, à titre d'exemple, par une hystérésis dans la rhéogramme telle que les courbes correspondant à une montée et à une descente en taux de cisaillement ne se superposent pas (Figure 7).

Les fluides thixotropes ont une viscosité effective qui diminue avec le temps quand une contrainte constante est appliquée (par exemple, le ketchup, le yoghourt, certaines peintures). Cela s'explique par des changements de structures intervenant dans le fluide avec des temps caractéristiques comparables aux temps d'observation. Comme la réponse du fluide dépend de son histoire, cela complique les mesures rhéologiques car il existe des effets d'hystérésis (effets de mémoire). Il existe aussi, mais plus rarement, des fluides anti-thixotropes qui se comportent inversement aux fluides thixotropes [37].

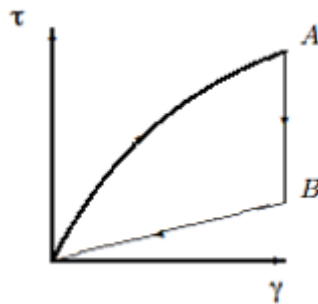


Figure 7 : Comportements rhéologiques dépendant du temps [37].

2.3. Modèles rhéologiques

De nombreux modèles, reliant la contrainte de cisaillement « τ » au gradient de cisaillement « γ », ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques. Les plus couramment rencontrés et connus dans la littérature sont :

a- Modèle rhéologique newtonien

C'est le cas le plus simple. Il s'agit d'une droite présentant la contrainte de cisaillement qui varie linéairement avec la vitesse de cisaillement. La pente de cette droite représente la viscosité dynamique du fluide :

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (\text{Eq5})$$

b- Modèles sans contrainte seuil d'Oswald-de-Waele (1925)

C'est une loi de puissance. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (\text{Eq6})$$

Où le paramètre "k" représente la consistance du fluide et le paramètre "n" l'indice de fluidification. Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, notamment ceux qui peuvent présenter des comportements rhéofluidifiants ou rhéoépaississant. Lorsque $n < 1$, le fluide est rhéofluidifiant, dans ce cas, η décroît lorsque γ croît. En revanche,

lorsque le paramètre $n > 1$, le fluide représente un comportement rhéologique rhéoépaississant, et la viscosité η croît avec γ . Pour $n=1$, on se retrouve avec un fluide Newtonien [38, 39].

c- Modèle de Cross (1965)

Ce modèle, est semblable à celui de Carreau-Yassuda [38]. Il tient compte des limites du comportement rhéologique. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelé viscosité à cisaillement nul et désignée par « η_0 » . Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelée viscosité à cisaillement infini désignée par « η_∞ ».

Le modèle de Cross s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \cdot \gamma)^n} \quad (\text{Eq7})$$

Où λ et n sont des constantes. Le paramètre λ caractérise souvent un temps caractéristique de relaxation et les paramètres η_0 et η_∞ sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et la viscosité à cisaillement infini [39].

d- Modèles rhéologiques avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil (τ_0). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler [35, 39]. On distingue les deux importants modèles :

- Modèle de Herschel-Bulkley (1926) [38] : il est décrit par la loi :

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^n \quad (\text{Eq8})$$

Où k est la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Si $n < 1$, le fluide est rhéofluidifiant et dans le cas où $n > 1$, le fluide est rhéoépaississant.

- Modèle de Bingham (1922) [38] : La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le modèle de Bingham (Eq9) :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \gamma \quad (\text{Eq9})$$

Le paramètre η_p représente la viscosité plastique.

Les rhéogrammes de différents comportements usuels décrits ci-dessus sont résumés sur la figure 8.

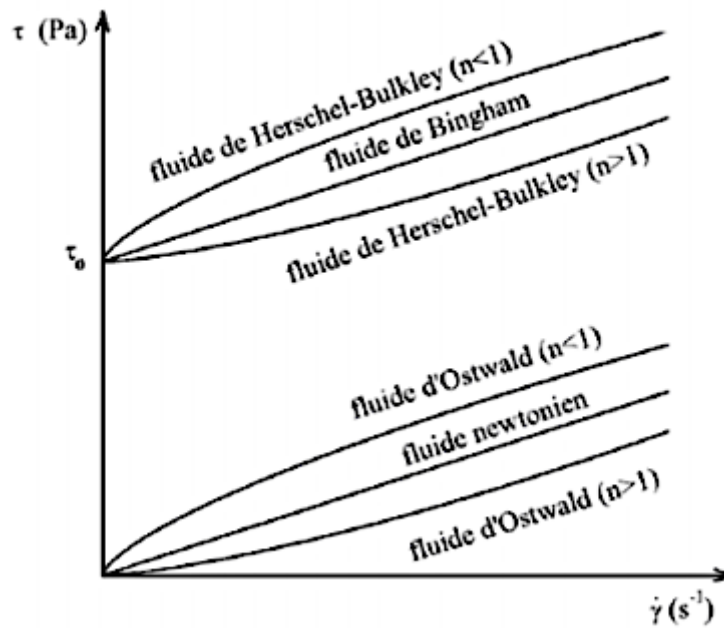


Figure 8 : Lois des comportements rhéologiques usuels [39]

2.4. Paramètres influant sur la viscosité

La viscosité est une propriété physique d'un liquide qui décrit son comportement à résister à un écoulement induit par cisaillement. Elle dépend de six (6) grandeurs à savoir, l'entropie, la température, la pression, la vitesse de cisaillement, des éventuels champs électriques et du temps [33].

a- Entropie

C'est une grandeur thermodynamique qui mesure le niveau de désordre d'un système ou d'une substance. Elle indique que la nature physico-chimique de la substance influence sur la viscosité. Selon l'état de désordre moléculaire d'un liquide qui peut-être par exemple de l'eau, du miel, d'huile ou un polymère fondu, sa viscosité peut être manifestée différemment [40].

b- Température

Un des facteurs les plus évidents qui peuvent avoir un effet sur le comportement rhéologique d'un matériau est sa température. Certains matériaux sont relativement sensibles à la température, dont une variation assez faible peut provoquer un changement significatif de viscosité. D'autres, par contre, sont relativement insensibles. La prise en compte de l'effet de la température sur la viscosité est essentielle dans l'évaluation d'un matériau qui sera soumis à des variations de température lors de son utilisation ou de sa fabrication. Lors d'une baisse de température, le liquide est refroidi, le mouvement de ses particules se ralentit et celles-ci se rapprochent les unes des autres. Le liquide se comprime, son volume baisse et son écoulement se ralentit. Par conséquent, la viscosité augmente quand la température diminue et vice-versa [41].

La variation de la viscosité en fonction de la température peut être modélisée par la loi exponentielle d'Arrhenius, donnée par la relation de Gouzman [42] :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (\text{Eq10})$$

Où A (Pa.s) et B (K) sont des constantes à déterminer expérimentalement.

c- Effet de la pression

La pression comprime les fluides et augmente ainsi la résistance intermoléculaire. Les liquides sont compressibles sous l'influence de très hautes pressions similaires aux gaz mais dans une moindre mesure. Les augmentations de pression ont tendance à augmenter la viscosité. A titre d'exemple : l'augmentation de la pression de la boue de forage de l'ambiante à 1000 bar augmente sa viscosité d'environ 30% [33, 43].

d- Vitesse de cisaillement

C'est un facteur décisif influençant la viscosité de très nombreux liquides. L'augmentation du taux de cisaillement peut diminuer ou augmenter la viscosité.

e- Paramètre du temps

Il désigne le phénomène selon lequel la viscosité de certaines substances, généralement des dispersions, dépend de l'historique de cisaillement précédent, c'est-à-dire de la durée pendant laquelle la substance a été soumise à un cisaillement continu ou a été laissée au repos avant d'être testée [37].

f- Champ électrique

Ce paramètre est lié à une famille de suspensions caractérisées par le phénomène selon lequel leur comportement à l'écoulement est fortement influencé par l'ampleur des champs électriques agissant sur eux [33].

2.5. Méthodes de la mesure rhéologique

Le choix de la méthode de mesure dépend d'abord des grandeurs que l'utilisateur veut déterminer [44] :

- La viscosité de cisaillement ;
- La viscosité élongationnelle ;
- L'élasticité, accessible soit par la viscosité élongationnelle, soit par la mesure de la première différence de contraintes normales, soit encore par une étude en régime oscillatoire ; ces deux dernières mesures sont en général combinées, sur un même appareil, avec celle de la viscosité de cisaillement.

Dans la suite, nous serons amenés à déterminer la viscosité de cisaillement dans un domaine de gradient de vitesse dans lequel la mesure doit être effectuée. Généralement, les mesures aux très faibles contraintes ne peuvent être effectuées qu'avec des appareils rotatifs (viscosimètre ou rhéomètre). Ces appareils mesurent le couple nécessaire pour faire tourner une tige en immersion dans un liquide, la tige est entraînée en rotation par un moteur en passant par un ressort calibré et la résistance à l'écoulement va augmenter en fonction de la grosseur de la tige et/ou la vitesse de rotation. Certains sont à mesure bidirectionnelle avec un contrôle de vitesse variable. Les rhéomètres rotatifs sont équipés de plusieurs géométries qui peuvent servir dans l'étude du comportement rhéologique, les plus utilisés sont :

a- Géométrie cylindrique coaxiale (Couette cylindrique)

Le nom de COUETTE a été adopté en France puis dans le monde entier par la communauté scientifique pour désigner les écoulements de cisaillement, usuellement créés entre deux parois qui se déplacent parallèlement l'une par rapport à l'autre. Dans cette configuration, le fluide est cisailé dans un entrefer composé de deux cylindres (Figure 9). Un cylindre mobile et un cylindre fixe formant un système de géométrie cylindrique coaxiale dite la géométrie Couette. Dans ce système, les hypothèses ci-dessous sont prises en compte pour étudier et analyser les grandeurs rhéologiques des fluides objet de telle étude :

- L'écoulement est en régime stationnaire, laminaire et isotherme (avec un entrefer large, un gradient de température peut apparaître),
- Les effets inertiels sont négligeables,
- La surface libre reste horizontale (une hypothèse essentielle dont il convient de vérifier la validité expérimentalement). Les effets perturbateurs liés aux contraintes normales sont donc négligeables. Ceci implique a priori que la composante longitudinale de la vitesse du fluide est nulle.

En prenant en compte ces hypothèses, les relations (Eq11 et Eq12) donnant les grandeurs rhéologiques γ et τ sont :

$$\gamma = 2 \cdot \Omega \cdot \frac{R_i R_e}{R_e^2 - R_i^2} \quad (\text{Eq11})$$

$$\tau(R_i) = \frac{C}{2 \cdot \pi \cdot H \cdot R_i^2} \quad (\text{Eq12})$$

Avec :

- Ω : vitesse de rotation du cylindre mobile (rad. s⁻¹)
- R_i : rayon interne du cylindre mobile
- R_e : rayon externe du cylindre fixe
- H : hauteur du cylindre mobile
- C : couple transmis au fluide par le cylindre mobile (N.m)

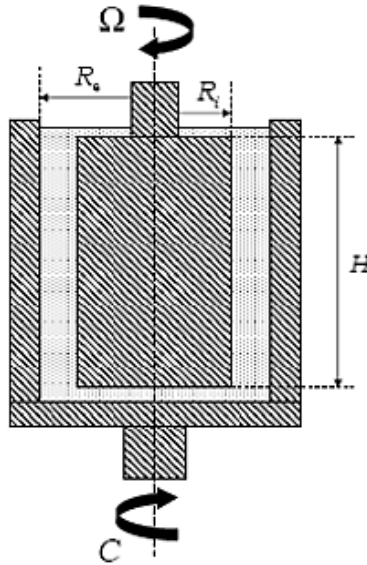


Figure 9 : Présentation d'une couette cylindrique

Cette géométrie est particulièrement bien adaptée aux fluides peu visqueux. De plus, les risques d'éjection du produit sont limités grâce à l'étendue des surfaces en regard. Par contre, les inconvénients principaux sont représentés par un gradient de cisaillement non homogène dans les larges entrefers et un remplissage de la cellule de mesure délicat surtout pour les fluides visqueux. De même, l'inclusion d'air est difficile à éviter et provoque une instabilité sur la mesure du couple. En plus, dans toutes les géométries rotatives, l'arbre du mobile d'agitation ne s'aligne pas parfaitement par rapport à l'axe de rotation, ce qui engendre une instabilité sur la mesure du couple. Enfin, un dernier facteur d'erreurs à ne pas négliger dans les conditions de vitesse de rotation élevée, il s'agit de la dissipation visqueuse qui peut provoquer un échauffement de l'échantillon et par la suite, à une éventuelle diminution de la viscosité si le fluide objet de l'étude est un liquide [35, 45].

b- Géométrie cône-plan

Dans les rhéomètres ayant ce type de géométrie, le fluide est cisailé entre un cône mobile, de rayon r et d'angle α , et un plan fixe (Figure 10).

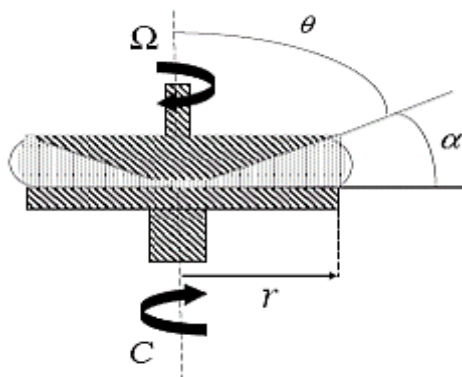


Figure 10 : Présentation de la géométrie cône-plan

Pour un cisaillement dans cette géométrie, l'hypothèse d'une surface libre sphérique est faite. Les analyses mathématiques se font en coordonnées sphériques et les grandeurs rhéologiques sont données par les expressions (Eq13 et Eq14) suivantes :

$$\gamma = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (\text{Eq13})$$

$$\tau = \frac{3.C}{2.\pi.r^3} \quad (\text{Eq14})$$

On constate que le gradient de cisaillement est indépendant du rayon r , ce qui donne lieu à un cisaillement uniforme et constant dans tout l'entrefer entre le cône et le plan et par suite, à une déformation homogène du liquide. Par contre, dans le cas des vitesses élevées, des éventuelles déformations au niveau de la surface libre peuvent avoir lieu ce qui peut constituer un inconvénient notable. En effet, à haut cisaillement, un phénomène d'éjection de la matière apparaît, le volume mesuré diminue ce qui entraîne une chute du couple transmis [35, 45].

c- Géométrie plan-plan

Dans cette géométrie, le cisaillement du fluide s'effectue entre deux plans parallèles (deux disques de rayon r , l'un à la vitesse de rotation exprimée en rad. s^{-1} , et l'autre est fixe). Les deux sont séparés d'une hauteur h (Figure 11).

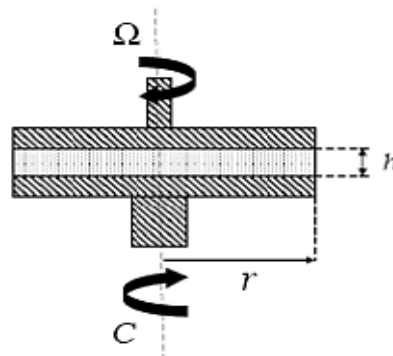


Figure 11 : Présentation de la géométrie plan-plan

L'analyse mathématique, pour accéder aux grandeurs rhéologiques, se fait dans le repère cylindrique avec l'hypothèse que la surface libre est cylindrique. Dans ces conditions, la vitesse et la contrainte de cisaillement sont de la forme :

$$\gamma(r) = \frac{\Omega.r}{h} \quad (\text{Eq 15})$$

$$\tau = \frac{C}{2.\pi.r^3} \left(3 + \frac{d \ln C}{d \ln \gamma} \right) \quad (\text{Eq16})$$

Où C représente le couple transmis par le cylindre mobile au fluide (N.m).

L'avantage de la géométrie plan-plan est son entrefer variable. La hauteur (h) peut donc être adaptée en fonction de la quantité de fluide à disposition. Son inconvénient majeur est l'inhomogénéité du cisaillement. Cet effet peut affecter la caractérisation du fluide, en particulier si l'on s'éloigne de son domaine newtonien [35, 45].

3. Conclusion

La caractérisation des propriétés d'écoulement des échantillons à savoir la viscosité et la détermination des comportements rhéologiques des échantillons, à une température donnée est réalisée généralement par des rhéomètres rotatifs, qui permettent de tracer l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement sous forme des rhéogrammes. Ainsi, de nombreux modèles, reliant la contrainte de cisaillement « τ » au gradient de cisaillement « γ », ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques et déterminer la viscosité. Les plus couramment rencontrés et connus dans la littérature sont : Le modèle rhéologique Newtonien, le modèle d'Ostwald et le modèle d'Herschel Bulkley. Selon l'allure des graphiques tracés dans les rhéogrammes et suite aux résultats de modélisation effectuées, on distingue plusieurs types des fluides : newtoniens, rhéofluidifiants, rhéoépaississants, fluides à contrainte seuil et fluides thixotropes et anti-thixotropes. Le chapitre suivant est une synthèse bibliographique sur les procédés d'élimination de magnésium présent dans l'ACP.

IV. Synthèse bibliographique sur les procédés d'élimination du magnésium présent dans l'acide phosphorique

1. Introduction

Dans le contexte actuel marqué par l'épuisement des mines de très bonne qualité et l'augmentation de la population mondiale, les industries de phosphate sont amenées à utiliser de plus en plus des phosphates de qualité pauvre ayant des teneurs en MgO de plus en plus élevées. Il est donc primordial de mettre au point et de développer des procédés innovants capables d'éliminer ou de réduire le magnésium à des niveaux acceptables et tolérables par les industriels.

Les procédés exploités actuellement au niveau des industries des phosphates visent généralement à réduire le taux des impuretés dans le but d'obtenir soit des profils d'acide phosphorique utilisable au niveau des industries de fertilisant, soit un acide phosphorique pur qui pourrait être utilisé dans d'autres secteurs industriels, tels les industries agro-alimentaires et les industries pharmaceutiques.

Ce chapitre est une synthèse bibliographique qui porte sur les différentes techniques de séparation fréquemment utilisées à petite et à grande échelle. Vu leur simplicité de mise en œuvre, un intérêt particulier est donné aux procédés utilisant la précipitation chimique. Qui est considérée le mieux adaptée pour l'élimination ou la réduction du magnésium contenu dans les profils d'acide phosphorique industriel.

2. Procédé d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dont lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats), provenant d'une phase gazeuse, liquide ou une solution solide, se fixent sur une surface solide souvent dite adsorbant. Ce processus est basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, sous l'effet de divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

L'étude de l'efficacité de l'adsorption est basée sur la mesure de la corrélation entre la concentration d'adsorbat dans la phase fluide et la quantité d'adsorbat piégé par la surface à une température donnée. Il s'agit de la mesure et la détermination des isothermes d'adsorption.

En général, l'adsorption peut être examinée pour différents supports tels que les charbons actifs en procédant par des tests discontinus (Batch) qui permettent d'estimer les concentrations résiduelles du polluant pouvant être atteintes. De façon générale, les composés ayant un caractère ionique sont plus difficiles à être adsorbés, comparativement aux molécules non dissociées. Comme exemple d'adsorbants on peut citer les charbons actifs qui sont assez fréquemment utilisés. Ils sont fabriqués à partir de divers matériaux tels que le bois, charbons bitumeux, lignite et certains résidus du pétrole. Pour chaque application spécifique, il faut

sélectionner le type de charbon actif le plus approprié car ces derniers ont des propriétés qui dépendent du mode d'activation et de la nature de la matière utilisée [46, 47].

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'étude de l'efficacité de l'adsorption pour éliminer la matière organique et les métaux lourds présents dans l'acide phosphorique [48]. Cette technique a été particulièrement utilisée pour l'élimination de la matière organique contenue dans ce dernier. La matière organique peut se trouver à la fois sous forme de suspension colloïdale et sous forme soluble. Avec le vieillissement de H_3PO_4 , les matières organiques colloïdales coagulent avec le gypse précipitant, tandis que les matières organiques solubles restent en solution [49]. M. Béchir Khoualdia et al. [50] ont étudié l'adsorption du magnésium et de cadmium à partir de l'acide phosphorique sur quatre échantillons d'argiles de bentonite. Pour les conditions de $pH= 1,78$, température= $20^{\circ}C$, temps de contact : 15min et à une quantité de bentonite égale à 12g pour 100 ml d'ACP 28% P_2O_5 . Ils ont constaté que le taux de réduction maximale est de 50% pour le magnésium et de 55% pour le cadmium. En plus, ils ont montré que la température avait un effet inverse sur l'adsorption du magnésium.

3. Flottation

La flottation fait appel à la différence de la masse volumique de solides ou de globules liquides et celle du liquide dans lequel ils sont en suspension. Ce procédé de séparation solide-liquide ou liquide-liquide ne s'applique qu'à des particules dont la masse volumique réelle (flottation naturelle) ou apparente (flottation provoquée) est inférieure à celle du liquide dont elles sont en suspension. La "flottation provoquée" exploite l'aptitude qu'ont certaines particules solides ou liquides à adhérer à la surface des bulles de gaz (l'air le plus souvent) pour former des ensembles particules-gaz moins denses que le liquide dont elles constituent la phase dispersée. La résultante des forces (pesanteur, poussée d'Archimède, force de résistance) conduit à un déplacement ascendant des ensembles particule-gaz qui se concentrent à la surface libre du liquide d'où ils sont éliminés, la flottation consiste à ajouter à la solution à traiter un agent tensioactif collecteur de l'élément à éliminer. Cependant, son application à un acide phosphorique industriel se révèle médiocre car le rendement d'élimination est souvent faible (inférieur à 10% de la teneur initiale) [51, 52].

4. Résine échangeuse d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique et sans altération ou solubilisation, des ions positifs ou négatifs, fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide qui est en contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans ce liquide au début de l'échange. Les échangeurs d'ions ont d'abord été des terres naturelles, puis des composés synthétiques, minéraux (silice, alginates), et organiques.

Lorsque le liquide à traiter est mis en contact statique avec l'échangeur d'ions, la réaction de l'échange d'ions s'arrête lorsque l'équilibre est atteint entre le liquide et la résine. Pour obtenir

une permutation suffisamment poussée, il faut donc travailler par équilibres successifs à travers des couches superposées d'échangeur et fonctionner par percolation, mais il subsiste pratiquement toujours une fuite ionique plus ou moins importante de l'ion que l'on souhaite fixer.

Pour éliminer le magnésium contenu dans l'acide phosphorique sous sa forme cationique Mg^{2+} , on utilise principalement des résines échangeuses de cations. Le grand défi de l'utilisation des résines est leur résistance au milieu acide et leur capacité de fixation avant saturation. Cette fixation n'est possible que si les ions Mg^{2+} ont une activité plus importante que les ions qu'ils sont censés remplacer sur la résine, généralement des protons H^+ . Pour cela, on utilise des résines macroporeuses de polystyrène et qui sont souvent constituées de chaînes de polystyrène réticulées par le divinyl de benzène. Ensuite, on procède par l'étape de régénération. Elle consiste en un remplacement des ions Mg^{2+} fixés par des protons ayant une activité plus importante encore telles que les protons des acides forts [27]. En pratique, le procédé se déroule en deux étapes. La première consiste à la fixation du Magnésium, la saturation et la régénération de la résine par l'acide sulfurique. La deuxième consiste à un traitement et une régénération de l'acide sulfurique afin de le recycler.

Ce procédé néanmoins a beaucoup de limites, puisqu'il ne permet pas d'obtenir des performances de purification élevées. On l'associe donc parfois à une autre forme d'électrolyse [53].

5. Electrolyse et Electro-électrolyse

5.1. Electrolyse

L'électrolyse est un procédé électrochimique. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution tout en conservant des substances pas ou très peu ionisées [53]. Dans un électrolyseur (Figure 12), on distingue généralement deux compartiments qui sont séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Comme leur nom l'indique, sous l'action d'un champ électrique, les premières ne se laissent franchir que par des anions, les secondes par des cations. Les cations migrent dans le sens du courant électrique. Ils peuvent sortir du compartiment en traversant la membrane cationique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2), car ils trouvent sur leur chemin une membrane anionique. Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique. Ils peuvent eux aussi sortir du compartiment (1) en traversant la membrane anionique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2) car la membrane cationique les en empêche. Par conséquent, le compartiment (1) s'appauvrit en sel dissous. Raison pour laquelle il est appelé compartiment de dilution. Tandis que le compartiment (2) s'enrichit en sels dissous. Il est souvent connu sous le nom compartiment de concentration. Or la concentration des substances dissoutes non ionisées n'est pas modifiée par l'électrolyse.

En pratique, un électrolyseur est constitué d'un grand nombre de compartiments alimentés en série du point de vue électrique, et en série ou en parallèle du point de vue hydraulique. Un compartiment sur deux est en dilution, alors qu'un sur deux en concentration. Aux deux extrémités de cet l'appareil, ils se trouvent les électrodes, qui permettent le passage du courant

électrique. Les membranes délimitant les compartiments sont alternativement anioniques et cationiques.

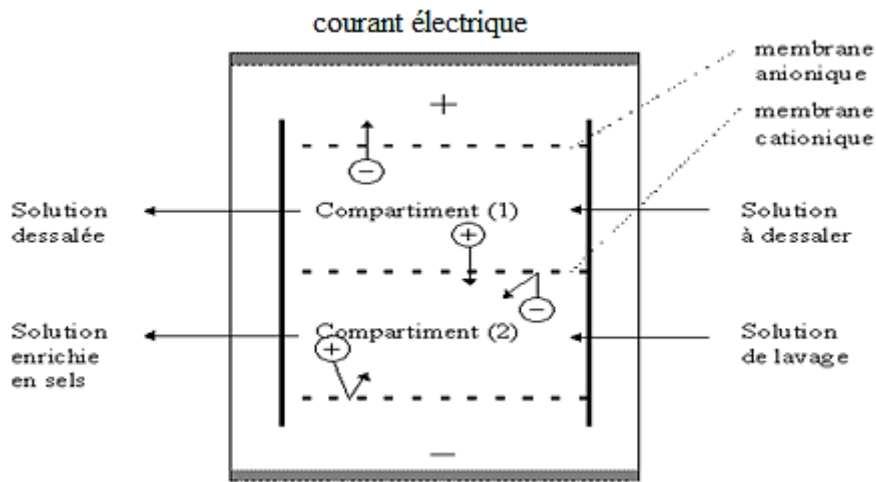


Figure 12 : Un électrodialyseur

5.2. Electro-électrodialyse

L'électro-électrodialyse ou électrolyse à membrane, couple une opération d'électrodialyse et une réaction d'électrolyse [53]. A la migration des ions à travers une membrane sélective (anionique ou cationique), sous l'effet d'un champ électrique, s'ajoutent des réactions d'oxydation et de réduction aux électrodes (Figure 13).

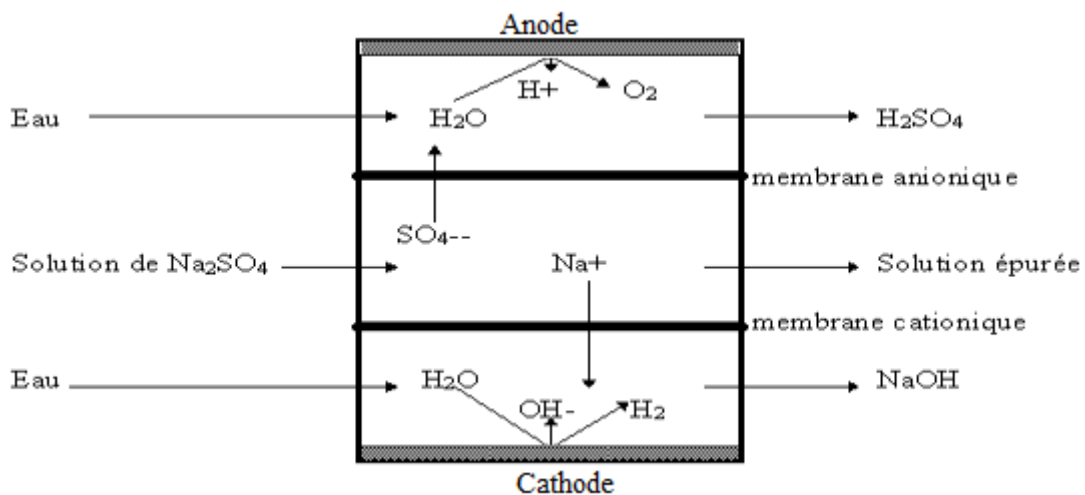


Figure 13 : Un électro-électrodialyseur

L'électro-électrodialyse peut permettre, grâce à l'action de l'électrolyse, l'élimination ou la génération de certains produits. En électro-électrodialyse, la cellule unitaire se compose de deux électrodes (une anode et une cathode) et d'une seule ou de deux membranes ioniques. Le choix de la membrane (anionique et/ou cationique) dépend de la nature de l'espèce à faire migrer. Dans le cas de purification d'acide phosphorique et l'élimination de magnésium, l'électro-électrodialyse est utilisée comme méthode alternative pour produire un acide phosphorique

purifié ou/et concentré. L'électro-électrodialyseur est divisé en deux compartiments au moyen d'une membrane d'échange d'anion (MEA). L'acide phosphorique humide à traiter, s'écoule dans le compartiment cathodique. Au passage du courant, les impuretés métalliques cationiques dont le Magnésium, seront bloquées dans le compartiment cathodique, alors que les anions d'acide phosphorique ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , ...) et autres complexes anioniques traversent la membrane échangeuse d'anions.

Ces anions de l'acide phosphorique se recombinent avec l'eau (Avec les ions H^+ issus de l'hydrolyse de l'eau) pour former l'acide phosphorique, augmentant ainsi la concentration d'acide dans le compartiment anodique et avec une rétention d'impuretés métalliques dans l'autre compartiment. Par conséquent, bien que ce procédé permette à la fois de concentrer l'acide et d'éliminer les impuretés, notamment le Magnésium, il n'est pas exploitable que pour des profils d'acides dilués dont les teneurs en phosphore ne dépassent pas les 18% P_2O_5 . Pour remédier à ce problème, Patrick MOATTI [54] avait développé un procédé d'empilement d'électrodialyse dans lequel il avait procédé à une multiplication de compartiments et de membranes. En revanche, la performance de ce procédé dépend essentiellement du nombre de transport de l'ion $H_2PO_4^-$ à travers les membranes, il nécessite un acide phosphorique très dilué et un temps de séjour important avec un bon choix de la membrane pour atteindre les performances désirées.

6. Procédé d'électrode-ionisation (EDI)

Les procédés d'électrodialyse et de résines échangeuses d'ions ont été améliorés par une technique de leur combinaison. C'est ainsi que le procédé électrode-ionisation (EDI) qui combine à la fois les deux procédés l'électrodialyse et l'échange d'ions. Il consiste à introduire les résines échangeuses d'ions dans le compartiment produit d'un pilote d'électrodialyse (ED). En y utilisant, Myriam Ben Chehida Elleuch et al. ont traité des profils d'acide phosphorique industriel dont les teneurs en phosphore sont comprises entre 11% et 54% P_2O_5 . Ces profils d'acide contiennent le magnésium, le fer, le chrome, le zinc et le cadmium. Ils ont constaté que la cinétique d'échange avec le textile d'échange d'ions (TEI) était très rapide et les taux de purification enregistrés après 5h de traitement sont proches de 30% pour tous les éléments (à l'exception du Fe) [55].

7. Extraction liquide-liquide (ELL)

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire de génie chimique. Elle permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Le plus souvent, on met en contact une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure 14) [51].

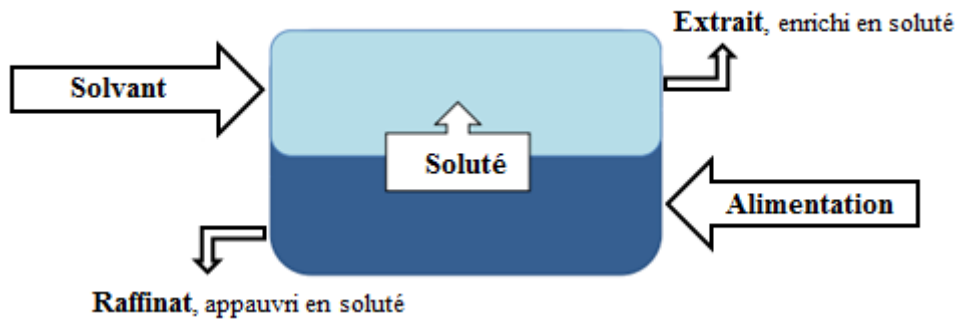


Figure 14 : Schéma de principe d'un extracteur liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide se déroule principalement en deux étapes. L'étape de la mise en contact du solvant et de la solution, suivie de la phase de séparation. Une troisième étape peut aussi avoir lieu, il s'agit d'une opération de récupération de solvant qui peut être conduite soit par une autre opération d'extraction, d'une cristallisation, d'une précipitation ou d'une éventuelle complexation chimique et qui permet de faire le cas échéant un recyclage.

L'application de l'extraction liquide-liquide pour l'élimination ou la réduction de taux de magnésium dans l'acide phosphorique, consiste à mélanger l'acide phosphorique avec un solvant organique, cette purification conduit à deux stratégies différentes :

- L'acide phosphorique étant miscible avec certains solvants organiques, il est donc possible d'extraire le phosphore sous forme P_2O_5 sélectivement par rapport aux autres impuretés, dont le Magnésium.
- D'un autre côté, une technique intéressante est d'utiliser un solvant non ou peu miscible avec l'acide phosphorique afin d'extraire plutôt le magnésium.

Les techniques d'extraction sont utilisées depuis longtemps et permettent d'obtenir des taux de purification très élevés, cependant la problématique réside dans le choix du solvant adéquat qui répond à des critères très spécifiques et ayant une grande capacité de séparation.

7.1. Élimination de magnésium par ELL

M. Jing Yu and Daijun Liu [24] ont étudié l'extraction des ions de magnésium de l'acide phosphorique en utilisant l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (DNNSA) comme solvant extractant. Plusieurs facteurs ont été examinés pour évaluer les performances de ce procédé, à savoir le temps d'extraction, la nature de diluant, la concentration d'acide phosphorique, la concentration de DNNSA et la température. Ils ont marqué que la concentration de H_3PO_4 avait un effet négatif sur l'extraction des ions magnésium, tandis que la concentration de DNNSA avait un effet positif significatif. Les résultats expérimentaux ont été analysés et les taux d'élimination de magnésium dans les conditions optimales pour les deux types d'acide phosphorique de concentration en P_2O_5 47% et 24% sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Elimination du Mg par le solvant DNNSA [24]

P ₂ O ₅	MgO initial	Extractant	Diluant	MgO final	Rendement P ₂ O ₅	Taux d'élimination MgO	Concentration DNNSA
47	0,03 M	DNNSA	Kérosène	0,013 M	85	56,67	0,5 M
24	0,03 M	DNNSA	Kérosène	0,007 M	86	76,67	0,5 M

7.2. Extraction de P₂O₅

De nombreux brevets concernant l'extraction liquide-liquide ont été déposés. Il s'agit d'une technologie mature qui permet de purifier l'acide phosphorique obtenu par voie humide à moindre coût, à condition que les solvants utilisés soient très sélectifs en faveur de l'acide vis-à-vis des impuretés.

Les procédés les plus connus sont ceux mis en œuvre par Albright & Wilson, Toyo-Soda, Budenheim, IMI, Rhône-Poulenc et Prayon. Ces procédés utilisant des solvants d'extraction différents à l'échelle industrielle pour extraire l'acide phosphorique contenu dans les jus de lixiviation des minerais de phosphate. Les solvants utilisés contiennent des molécules de type éthers, alcools, cétones, tri-alkylphosphates, employées séparément ou en mélanges synergiques. Le tableau 3 illustre quelques-uns de ces systèmes.

Tableau 3 : Quelques systèmes de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide utilisés à l'échelle industrielle [56].

Procédé	Brevet	Extractant	Solution d'alimentation	
			%P ₂ O ₅	Mol/L
PRAYON	US3970741 (1974)	DiPE+TBP	61	14,2
Rhône-Poulenc	US4769226	TBP	<40	7,6
	EP0030487 (1985)			
IMI	US3304157 (1967)	Ethers + Alcools	>35	6,4
	US3311450 (1967)			
	US3573005 (1971)			
Budenheim		Isopropanol	20 – 55	3,2 - 12
Toyo-Soda	US3920797 (1975)	Butanol or Isobutanol	Pas de restriction	
	US4154805 (1977)			
	US3529932 (1970)			
Albright	US3947499 (1976)	MIBK	Jusqu'à 62	14,2
	US3914382 (1975)			
	US3912803 (1975)			

On constate que l'acide obtenu par lixiviation des roches phosphatées doit atteindre une teneur de 30% massique en P₂O₅ avant de procéder à une purification par extraction liquide-liquide. A la fin de l'étape d'extraction liquide-liquide, la majorité de ces procédés produisent un acide dont les teneurs en P₂O₅ ne dépassent pas en moyenne la valeur de 45%. Raison pour laquelle, il est indispensable d'intégrer dans le procédé une nouvelle opération de concentration sous vide pour obtenir des profils d'acide commerciaux ayant des concentrations de 61,6% P₂O₅.

Actuellement, le procédé le plus utilisé est celui de Prayon. Il est exploité par 140 usines, réparties dans plus de 30 pays, et qui contribuent à plus de 50% de la production mondiale de l'acide phosphorique. Ce procédé est basé sur une ELL sélective de H_3PO_4 par un mélange constitué de 90% massique de di-isopropyl éther (DiPE) et de 10% massique de tri-n-butyl phosphate (TBP). Ce mélange de solvants est le plus utilisé à l'échelle industrielle avec des solutions d'alimentation contenant généralement jusqu'à 61,1% P_2O_5 [56]. Cependant, afin de garantir une purification optimale en termes de rendement et de qualité, cette technologie impose une étape de prétraitement avant de procéder à l'extraction liquide-liquide proprement dite. Cette opération de prétraitement est une chaîne des étapes opérationnelles qui consistent à réduire le taux de sulfates libres et le taux d'arsenic dans l'ACP, puis séparation des boues formés lors de désulfatation et de désarséniation par filtration. L'ACP filtré passe par une étape de concentration avec une récupération partielle du fluor. Ensuite, il est oxydé pour alimenter l'extracteur. La concentration et la désulfatation permettent d'augmenter le rendement de l'extraction et la pureté de l'acide produit. L'oxydation permet d'une part d'éviter la formation de particules solides aux interfaces dans les colonnes d'extraction et d'autre part d'améliorer la qualité de l'acide produit en améliorant le rendement d'extraction par élimination de la matière organique [57].

L'efficacité d'extraction de l'acide phosphorique par d'autres solvants a été étudiée par A. Marcilla et al. Une approche systématique des effets de la longueur de chaîne, du groupe fonctionnel, de la ramification et de la cyclation sur le pouvoir d'extraction des différents solvants rapportés dans la littérature montre que la compatibilité entre le solvant et l'acide phosphorique est plus élevée pour les alcools suivis des cétones, esters et éthers. La ramification et la cyclation conduisent à une solubilité plus élevée de l'acide dans la phase organique, tandis qu'une augmentation de la longueur de la chaîne se traduit par une zone hétérogène plus large (c'est-à-dire une solubilité décroissante) [58].

L'utilisation des alcools aliphatiques dans la purification de l'acide phosphorique contenant jusqu'à 8 atomes de carbone dans leurs chaînes à savoir : le butanol, l'octanol, le nonanol, l'isoamyl alcool, le 2-éthylhexanol, le décanol et le 1-méthyl-2-butanol. Or les chaînes courtes augmentent le rendement d'extraction de l'acide phosphorique (butanol > hexanol > octanol) [57].

L'utilisation des cétones et plus précisément méthyl isobutyl cétone (MiBK) a été identifiée comme un solvant adapté à la purification de l'acide phosphorique. Elle est employée dans le procédé industriel Albright & Wilson. L'extraction de l'acide phosphorique par ce solvant n'est efficace que pour les phases aqueuses dont la concentration en acide phosphorique est supérieure à 50% massique de H_3PO_4 , soit 6,6mol/L. Cette concentration est inférieure à celle observée lorsqu'un éther pur est utilisé. Par exemple, l'extraction de l'acide phosphorique par le DiPE pur débute quand la concentration en acide phosphorique atteint 10mol/L. La MiBK semble extraire plus efficacement l'acide phosphorique que le DiPE mais par contre moins efficacement que l'iso-amyl alcool [57].

8. Précipitation du magnésium

La précipitation chimique est la technologie la plus courante et la plus utilisée pour les métaux dissous (ioniques) des solutions. Les métaux ioniques sont convertis en une forme insoluble (particule) par des réactions chimiques qui se produisent entre les composés des métaux solubles et le réactif précipitant. Les particules solides formées par ces réactions sont séparées de la solution soit par filtration, soit par décantation libre ou par centrifugation.

L'efficacité d'un procédé de précipitation chimique dépend de plusieurs facteurs à savoir, le type de métaux ioniques et leurs concentrations, le précipitant employé, les conditions de la réaction (en particulier le pH de la solution) et la présence d'autres constituants pouvant inhiber la réaction de précipitation.

La précipitation apparaît comme la méthode naturelle pour éliminer le Magnésium de l'acide phosphorique. En effet, des conditions idéales pouvant être créées afin que le Magnésium se complexe et se précipite avec d'autres cations et anions présents dans le milieu. Dans l'acide phosphorique fabriqué par les procédés aux dihydrates, le Magnésium se retrouve sous forme d'ion Mg^{2+} qui se précipite soit sous forme de solides cristallins, soit sous forme solide gélatineux. De nombreux experts ont proposé des méthodes et procédés permettant de contrôler cette précipitation en précipitant le plus possible de Magnésium tout en réduisant les pertes en P_2O_5 dans l'acide phosphorique.

Les plus importants procédés qui permettent la précipitation du Magnésium font l'objet de plusieurs brevets :

a- Brevet N°US3642439A déposé par Moore et al [59]

Les procédés développés dans ce brevet consistent à hydrolyser les formes de fluor présent dans l'acide phosphorique. Ils ont comme objectif l'obtention d'un complexe Magnésium-Aluminium-Fluor. En effet, pour pouvoir se combiner avec les cations métalliques, le Fluor doit se présenter sous forme HF ou F^- , or il est présent initialement dans l'acide sous forme de SiF_4 ou de H_2SiF_6 , en combinaison avec des atomes de Silicium. Une méthode pour éliminer le silicium et rendre sa forme libre au Fluor est l'évaporation contrôlée d'une partie de l'acide, proposée par Moore et al [59]. Lorsque le taux de P_2O_5 avoisine les 47-51%, le taux de silicium dans l'acide devient faible et la quantité de HF présent est largement supérieure à celle des composés H_2SiF_6 et SiF_4 . En poussant la concentration plus loin, on assiste à une évaporation de l'acide fluorhydrique HF , ce qui entraîne des pertes en Fluor libre. Ce procédé consiste à :

- Evaporer l'acide phosphorique faible de 30% P_2O_5 à une température de 100°C sous une pression inférieure à la pression atmosphérique jusqu'à une concentration de 45%-53% en poids de P_2O_5 , réduisant ainsi la teneur en H_2SiF_6 de l'acide et augmentant la teneur en fluorure.
- Maintenir la teneur en fluorure d'hydrogène par ajout de l'acide fluorhydrique à l'acide phosphorique concentré à un rapport F/MgO compris entre 3 et 12.
- Par ajout d'un composé d'aluminium soluble dans le mélange réactionnel, jusqu'à un rapport Al_2O_3/MgO entre 3 et 12. On peut utiliser à titre d'exemple les nitrates d'aluminium ou de sulfates d'aluminium.

- Effectuer une concentration de l'acide phosphorique à une température de 50 à 100°C. Lors de cette opération un précipité, contenant un complexe de magnésium-aluminium-fluorure-phosphate, sera formé puis séparé de l'acide phosphorique concentré.

b- Brevet N° US3379501A inventé par Bunin Donald S et Leo Treitler Theodore [60]

C'est un procédé dont lequel des composés en fluor libre (*HF*) sont directement ajoutés aux profils d'acide phosphorique ayant des titres en P_2O_5 compris entre 10% à 30%. Cependant, un ajustement de niveau de calcium, dans le milieu réactionnel, entre 0,25 et 3%CaO au préalable par l'ajout des produits carbonatés comme les carbonates de calcium. Cette opération est suivie ensuite, par l'addition de l'acide fluorhydrique en quantités suffisantes de l'ordre d'environ 5% en poids à température ambiante. Le pH doit être maintenue inférieure à 2 et de préférence égale à 1,5 pour d'éviter des éventuelles pertes en P_2O_5 . Le précipité formé est le fluorure de calcium avec du magnésium. Ce brevet intègre aussi une option de régénération de l'acide fluorhydrique à partir de précipité formé.

c- Brevet N° US4136199 publié par Harold E. Mills [61]

Ce procédé consiste à traiter les ions d'aluminium et de magnésium contenus dans l'acide phosphorique de 38 à 54% en poids de P_2O_5 . Il consiste à ajouter à l'acide phosphorique un précipitant mouillé comprenant du calcium et du fluor dans un rapport molaire du fluor au calcium d'environ 2/1. Le précipitant est ajouté en quantité suffisante pour donner un rapport molaire des ions fluor aux ions magnésium dans le mélange d'acide phosphorique traité de 3,8 à 5. Ensuite l'acide phosphorique traité est maintenu dans un intervalle de température d'environ 115 à 140°F pendant une durée suffisante entre 2 à 6 jours, afin de former un précipité contenant du magnésium et de l'aluminium. L'acide sulfurique est ajouté à l'acide phosphorique en une quantité stœchiométrique par rapport au fluor pour augmenter la vitesse de formation dudit précipité et séparer finalement le précipité formé de l'acide phosphorique traité.

d- Brevet numéro US 4299804A publié par Kenneth L et al [62]

Les impuretés de magnésium et d'aluminium peuvent être éliminées de l'acide phosphorique par voie humide en ajoutant un composé donneur d'ions fluorure, tel que l'acide fluorhydrique. Il s'agit de fournir environ quatre ions fluorure pour chaque ion aluminium.

Pour favoriser la formation d'un produit cristallin de formule $MgAl_2F_8$, le rapport molaire (*Al/Mg*) doit être maintenu à une valeur de 2. Pour assurer cette condition, un composé donneur d'ions aluminium, tel que l'alun, est ajouté au fur et à mesure au milieu réactionnel.

L'acide phosphorique filtré obtenu est ensuite traité dans un cristalliseur pour former de gros cristaux qui précipiteront facilement de manière que la phase liquide purifiée, pauvre en magnésium et en aluminium, puisse être séparée de la phase cristalline.

e- Brevet N° EP0195031A1 publié par Hassine Ayedi et al [63]

Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport aux brevets précédemment présentés. Il consiste à ajouter à l'acide phosphorique :

- Un composé d'ammonium $R(NH_4)$ soluble, pour maintenir le rapport molaire $\frac{NH_4}{Mg}$ entre 0,5 et 4 ;
- Un composé fluoré pour garder le rapport molaire $\frac{F}{Mg}$ entre 4 et 20 dans le cas où il est inférieur à 3 ;
- Un composé d'aluminium (nitrate d'aluminium) pour que la valeur du rapport atomique $\frac{Al}{Mg}$ soit entre 0,8 et 2.

Pour des conditions de température comprises entre 50°C et 70°C, le mécanisme réactionnel ayant lieu conduisent à la formation d'un complexe insoluble $(NH_4)_x(Mg)_y(Al)_z(F,OH)_6$. C'est un produit cristallin dont la taille des cristaux est relativement grande ce qui facilite sa séparation par filtration ou décantation. Le rendement d'élimination du magnésium selon ce brevet peut atteindre 98% avec des pertes en P_2O_5 qui ne dépasse pas 4%.

Cette invention vise à bénéficier des avantages du procédé de séparation par précipitation, tout en supprimant les défauts sus-évoqués du procédé connu de ce type qui consiste à précipiter le magnésium sous forme de $MgAl(F,OH)_5$ qui est un produit gélatineux difficilement séparable de l'acide phosphorique sans pertes importantes en P_2O_5 .

f- Brevet N° US4639359A inventé par Dennis H. Michalski et Viswanathan Srinivasan [64]

Cette invention concerne un procédé d'élimination de l'aluminium, du magnésium, du fer et d'autres impuretés de l'acide phosphorique par voie humide. Ce procédé intègre l'ammonisation partielle de l'acide et la réaction de l'acide avec un composé donneur d'ions fluorure pour précipiter la Ralstonite et le fluorosilicate d'ammonium contenant de l'aluminium et du magnésium facilement séparables de l'acide. Il conduit à la production d'un acide phosphorique partiellement ammonié par voie humide à teneur réduite en impuretés.

g- Brevet N°EP0768985A1 publié par Anders Weckman [65]

L'invention concerne un procédé de purification d'un acide phosphorique industriel fabriqué par la voie humide. L'acide à purifier est concentré à 58-68% P_2O_5 par chauffage. Les impuretés sont éliminées de l'acide par cristallisation, sous la forme d'un composé $M^{2+}(H_2PO_4)_2, nH_3PO_4$, où M^{2+} est une impureté d'ion métallique bivalent et n peut varier entre 2 et 5. Avant la concentration de l'acide, les ions sulfate sont éliminés de l'acide phosphorique par précipitation sous forme de gypse au moyen d'un sel de calcium, ensuite la concentration est effectuée à une température de 90°C à 150°C et sous une pression de 65 mmHg. Après En ajoutant des germes cristallins à l'acide pour favoriser la cristallisation des ions métalliques bivalents (Mg, Fe, Mn,

Zn, Cd et Cu) qui sont présents en tant qu'impuretés. Ce procédé exige que l'acide phosphorique à purifier soit concentré jusqu'à 65% en P_2O_5 .

h- Procédé par ajout d'un agent précipitant et un solvant organique miscible avec l'acide phosphorique pour favoriser la précipitation

La méthode de précipitation a été aussi exploitée par une technique de relargage à l'acétone qui est un solvant miscible à l'acide. En effet, certains métaux lourds peuvent être précipités par des ions hydroxydes, carbonates ou sulfures. Parmi ces précipités, le moins soluble est celui des sulfures. Cependant en milieu acide la solubilité de ces sulfures reste élevée où justement la technique de relargage à l'acétone favorise la précipitation de ces ions dans l'acide phosphorique. Il faut noter que le choix de l'acétone comme solvant n'est pas limitatif où d'autres solvants de groupe des alcools et des cétones peuvent aussi être utilisés [27].

Le brevet US3819810 a présenté un procédé de purification d'acide phosphorique, L'acide humide est débarrassé des impuretés de magnésium substantielles en mettant en contact l'acide avec un hexafluorosilicate soluble (SiF_6^{2-}) formant ainsi un précipité de hexafluorosilicate de magnésium hydraté ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$) qui est alors enlevé par filtration après lavage avec un acide fluosilicique pour éviter de solubiliser le hexafluorosilicate de magnésium [66].

Un autre brevet US3975178A inventé par John F et al présente un autre procédé de purification. L'acide brut est traité avec du méthanol et de l'ammoniac pour précipiter la plupart des impuretés métalliques et fluorées sous forme de phosphates métalliques d'ammonium solides et de composés fluorés qui filtrent et se déposent rapidement. Les solides sont séparés du mélange réactionnel et le méthanol est distillé de la solution clarifiée résultante pour former un acide concentré partiellement purifié [67].

Le brevet FR2629812A1 établi par Frida Kabbaj présente un procédé d'élimination des métaux lourds, notamment du cadmium, de l'acide phosphorique et, en particulier, de l'acide phosphorique de voie humide. L'acide phosphorique à traiter est soumis, au cours d'une première étape, à l'action d'un composé sulfuré soluble dans l'acide phosphorique, puis au cours d'une deuxième étape, à l'action d'un solvant organique miscible à l'acide phosphorique est choisi dans le groupe qui comprend notamment les alcools et les cétones. Le précipité formé au cours de la deuxième étape étant séparé, par filtration, de l'acide phosphorique traité. Cette invention a en conséquence pour but l'application de cette technique à l'élimination du Cadmium et des autres métaux lourds (As, Cu, Pb, Mg, Tl, Mn, Ni, Zn,..) de l'acide phosphorique de voie humide, cependant le rendement d'élimination de magnésium est tellement faible (7,7%) [68].

9. Conclusion

Il ressort de ces différentes études que les procédés de précipitation permettent effectivement d'obtenir un acide presque entièrement débarrassé des impuretés et plus spécialement en Magnésium. En revanche, les autres procédés de purification présentent plusieurs inconvénients, à savoir :

- L'adsorption est une technique utilisée surtout pour l'élimination de la matière organique présent dans l'acide phosphorique. Les composés ayant un caractère ionique

comme le magnésium sont plus difficiles à être adsorbés, le rendement d'adsorption est toujours faible.

- L'application de la flottation et la résine échangeuse d'ions à un acide phosphorique industriel se révèle médiocre car le rendement d'élimination est souvent faible.
- L'électrodialyse n'est applicable que pour les profils d'acide phosphorique très dilués et elle nécessite en plus, un temps de séjour important avec un bon choix de la membrane. Toutefois, les performances de ce procédé restent très médiocres.
- Les résines échangeuses d'ions montrent leurs limites, même en l'associant à un procédé d'électrodialyse, les performances de purification pour le Magnésium reste faible de l'ordre de 30%.
- L'extraction liquide-liquide exploitée pour élimination sélective de magnésium permet d'obtenir un acide contenant le moins possible de MgO. Néanmoins, elle implique des coûts très élevés d'investissement et d'exploitation et nécessite une manipulation plus rigoureuse en plus d'un choix de solvant approprié qui pose souvent de sérieux problèmes et défis. En revanche, cette technique est souvent utilisée pour l'extraction du phosphore en vue de produire un acide phosphorique de grade alimentaire à partir d'un acide préalablement concentré et prétraité.

Par conséquent, nous constatons que la précipitation chimique présente une meilleure technique sélective pour éliminer le magnésium initialement contenu dans les profils d'acide phosphorique industriel. Elle présente un rendement de récupération de P_2O_5 élevé et une grande capacité de réduction de la teneur en magnésium. Les deux voies les plus intéressantes de ce procédé sont la précipitation par ajout des réactifs donneurs fluor, aluminium et ammonium et la précipitation par ajout d'acide fluosilicique et l'acétone.

La précipitation par ajout des réactifs donneurs fluor, aluminium et ammonium est le procédé à privilégier dans le cadre du traitement d'acide destiné à la production d'engrais, puisque les nitrates sont des produits présents dans les fertilisants.

La précipitation par ajout d'acide fluosilicique et l'acétone qui a le même principe que ceux illustrés dans les brevets déjà cités [66], [67] et [68] consiste à précipiter le magnésium sous forme de fluosilicate de magnésium hydraté ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$). L'acétone est ajoutée pour favoriser la précipitation par diminution de la solubilité de fluosilicate de magnésium. Ce procédé présente l'avantage d'utiliser l'acide fluosilicique qui peut être un sous-produit de l'unité de concentration d'acide phosphorique. Lors de l'opération de concentration de l'acide phosphorique, on observe l'évaporation de tétrafluorure de silice (SiF_4) et d'acide fluorhydrique (HF), ces molécules, si elles sont rejetées dans l'atmosphère sans contrôle, peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement. La capture de ces produits se fait dans des tours d'absorption dans une solution d'acide fluosilicique. La solution d'acide fluosilicique produite peut être neutralisée où servir de matière première pour la production de produits fluorés [69], comme elle peut être utilisée dans la précipitation de magnésium dans notre cas.

Partie 2 : Etude expérimentale des effets de magnésium sur la fabrication et le comportement rhéologique d'acide phosphorique

I. Etude et évaluation des effets de magnésium sur la fabrication d'acide phosphorique à l'échelle laboratoire

1. Introduction

Dans cette étude purement expérimentale, le spectre d'évaluation des effets de magnésium sur la fabrication d'acide phosphorique (ACP) va s'étaler d'une part, sur l'étude de son impact sur les performances de fabrication d'acide phosphorique à partir du phosphate naturel selon le procédé dihydrate dans un pilote semi-continue à l'échelle laboratoire. Plusieurs tests ont été entrepris à partir des trois profils de phosphate avec et sans ajout d'oxyde de magnésium de pureté 98%. D'autre part, en plus de la détermination de son impact sur l'opération de clarification de l'ACP 29%, une autre étude similaire a été réalisée en vue de quantifier expérimentalement l'effet du magnésium sur la clarification de l'ACP 54%, produit par concentration sous vide à partir des trois profils de l'ACP 29%. Les différents échantillons d'acide phosphorique font l'objet des éventuels ajouts d'oxyde de magnésium pour y ajuster le niveau de magnésium.

2. Effets de magnésium sur les performances de fabrication de l'acide phosphorique 29%P₂O₅

2.1. Protocole opératoire de fabrication de l'ACP

Les tests laboratoire de fabrication d'acide phosphorique ont une double vocation. Tout d'abord, ils sont souvent entrepris pour simuler expérimentalement les processus de fabrication de l'acide phosphorique exploitant la voie humide et plus précisément le mode aux dihydrates. D'autre part, ils sont très utiles pour prédire d'une façon très précise les caractéristiques et le comportement réactionnel de la lixiviation des phosphates naturels et le processus de cristallisation de phosphogypse.

Plusieurs tests laboratoires ont été conduits dans un pilote semi-continu pour évaluer les performances de fabrication de l'acide phosphorique à partir des trois profils. Le premier profil est un phosphate commercial titrant 0,54%MgO, tandis que les deux autres profils sont obtenus par formulation en ajoutant l'oxyde magnésium (MgO) ayant une pureté de 98%, ils sont respectivement ajustés à 1% MgO et 1,5% MgO [70].

L'oxyde de magnésium utilisé est un produit grade analyse dont le taux de pureté dépasse 99% et les tests ont été effectués par répétition afin de maintenir les paramètres de fonctionnement dans les conditions habituelles de fabrication de l'acide phosphorique 29%P₂O₅. Ainsi, la température a été fixée à 80°C, le niveau de sulfate libre est ajusté à 25 g/l (\approx 2% SO₄ dans la phase liquide), la teneur en solides dans la suspension phosphorique est de 35% en poids et la densité de l'acide phosphorique produit est maintenue entre 1,28 et 1,30.

Le pilote semi-continu exploité est essentiellement constitué d'un réacteur agité à double enveloppe chauffé par un bain-marie d'une capacité de 2 litres, des pompes de transfert et de circulation de mélanges réactionnels entre différentes unités, une cuve tampon pour

récupération de la bouillie phosphorique qui déborde du réacteur principal à travers une goulotte.

Ce pilote est aussi équipé d'un système de filtration sous vide qui permet de séparer l'acide phosphorique produit du phosphogypse (Figure 15).

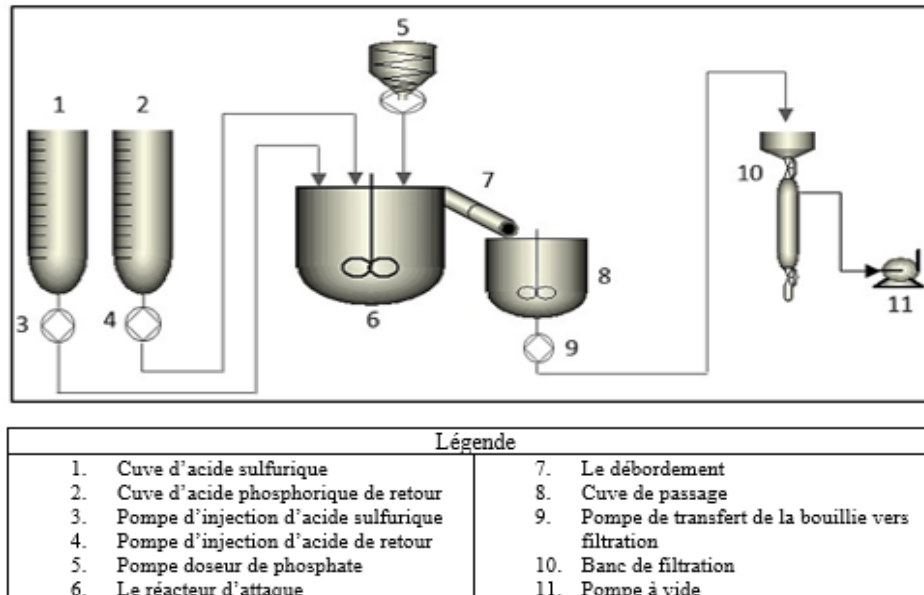


Figure 15 : Pilote semi-continu de fabrication d'acide phosphorique

Le protocole expérimental consiste dans un premier temps à chauffer 1kg de la bouillie phosphorique (mélange entre le gypse et l'ACP) dans le réacteur à une température de $78^{\circ}\text{C}\pm 2$, sous une vitesse d'agitation de 250tr/min. Ensuite, on procède par l'introduction en continu de la roche phosphatée, l'acide sulfurique concentré (95%) et de l'acide phosphorique faible (18% P_2O_5) de manière à ce que le niveau de solide et la teneur en acide phosphorique soient maintenus à des niveaux bien précis. Au fur et à mesure de l'évolution de la réaction, les paramètres opératoires (taux de sulfates libres, taux de solides et densité de l'acide produit) sont déterminés et analysés au moins une fois par heure, afin de les corriger en ajustant les débits des réactifs.

Cette étape de lixiviation de la roche phosphatée de cristallisation du gypse, s'étale sur une durée de quatre heures. Ensuite, on procède à la filtration sous vide du mélange obtenu (Bouillie) pour séparer l'acide phosphorique produit du gypse et aussi pour évaluer expérimentalement la filtrabilité. Cette dernière est un paramètre de très grand intérêt pour les industries de fabrication de l'acide phosphorique. Il exprime la quantité de P_2O_5 produite par jour par unité de surface de filtre ($t_{\text{P}_2\text{O}_5}/\text{jour.m}^2$).

Les tests de filtrabilité consistent dans un premier temps, à filtrer environ 800g de la bouillie phosphorique sur un Buchner sous un vide de 400mmHg, en chronométrant l'apparition de la surface sèche de la phase de gypse dans le Buchner. Le filtrat obtenu est l'acide fort (29% P_2O_5). Ensuite, on procède à un premier lavage du gâteau obtenu par l'acide phosphorique faible (10% P_2O_5) maintenu sous une température d'environ 60°C . Le filtrat obtenu est l'acide phosphorique de recyclage (18% P_2O_5). Le gâteau gypseux est assujetti à un deuxième lavage dans les mêmes conditions de température par une eau de lavage. Le filtrat ainsi obtenu est

l'acide faible (10%P₂O₅). A la fin de cette opération de filtration, on procède à l'égouttage du gâteau pendant 30 secondes sous vide. Les temps de filtration enregistrés sont ensuite utilisés pour calculer la filtrabilité.

Dans le but de déterminer avec précision les paramètres de fonctionnement et les performances de tous processus industriel de fabrication d'acide phosphorique humide, tels que le rendement de la réaction et la filtrabilité, ce protocole expérimental est entrepris environ 15 fois pour chaque profil de phosphate.

Le rendement de la réaction (*Rc*), fournit des informations sur la quantité du phosphore perdu dans le gypse. Il est exprimé en pourcentage de P₂O₅ produit par rapport au P₂O₅ contenu initialement dans la roche phosphatée. Il est déterminé expérimentalement par la formule ci-dessous (Eq17):

$$Rc (\%) = 100 - K.Pertes_{P_2O_5} \quad (Eq17)$$

Le paramètre *K* représente le facteur de gypse. Il s'agit de la production spécifique de gypse exprimée en tonnes de gypse produites par tonne de P₂O₅ initialement contenu dans la roche phosphatée. Cependant, le terme *Pertes_P₂O₅* exprime les pertes totales en phosphore en pourcentage massique. C'est en effet, la quantité de phosphore contenue dans le flux de gypse.

2.2. Conditions opératoires de fabrication de l'ACP 29%P₂O₅

Dans tous les tests expérimentaux, la même qualité de phosphate naturel est utilisée. Afin de quantifier les effets de la teneur en magnésium sur les performances du procédé, autres échantillons de phosphate naturel sont préparés en ajoutant au phosphate commercial initial de l'oxyde de magnésium (MgO) ayant une pureté de 98%.

Tous les tests ont été effectués dans les mêmes conditions d'attaque selon le processus DH industriel. Ces conditions sont résumées dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Les conditions d'attaque des phosphates

	Phosphate sans ajout	Phosphate dopé à 1% de MgO	Phosphate dopé à 1,5% de MgO
P ₂ O ₅ contenu dans le phosphate (%)	31,65	31,50	31,34
MgO contenu dans le phosphate (%)	0,54	1	1,5
Température d'attaque (°C)	78 ± 2	78 ± 2	78 ± 2
Taux de solide dans la bouillie (%)	35,2 ± 1,2	34,43 ± 1,5	35 ± 1,17
Les sulfates libres (g/l)	24,7 ± 2,3	25,14 ± 2,4	24,6 ± 1,7
Densité de l'ACP produit	1303,0 ± 1,5	1296,5 ± 1,5	1296,3 ± 1,5
P ₂ O ₅ contenu dans l'ACP produit (%)	25-26	25-26	25-26
CaO contenu dans l'ACP produit (%)	0,42	0,41	0,43

2.3. Résultats et discussion

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus montre que l'augmentation de la teneur en magnésium dans la roche phosphatée reste sans effets remarquables, ni sur le niveau des sulfates libres, ni sur la densité, ni sur la teneur en phosphore de l'acide produit (voir tableau 4). Par conséquent, on peut conclure que pour ces types de profils de phosphate, le niveau moyen optimal de sulfates libres est de 24,81g/l (1,91% en poids) pour produire de l'acide

phosphorique brut industriel par n'importe quel procédé aux dihydrates. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle adoptée par les constructeurs et en bon accord avec la valeur de 1,97% en poids, estimée par le modèle proposé par Becker [7] :

$$[SO_4] \cdot [CaO] = 0,83 \quad (\text{Eq1})$$

Avec :

- [CaO]: Concentration de CaO (% massique)
- [SO₄]: Concentration en sulfates (% massique)

Un bilan de performances de différents profils de phosphates valorisés est donné dans le tableau 5. On constate que l'ajout d'oxyde de magnésium à la roche phosphatée conduit à une diminution de la filtrabilité et par la suite, à l'augmentation des pertes de P₂O₅ et à une détérioration du rendement d'attaque-filtration (Figure 16.a). Pour le cas où la roche a été dopée avec du MgO pur pour obtenir un profil phosphate à une teneur de 1,5% MgO, nous avons constaté que la filtrabilité de la suspension phosphorique est diminuée de 1,07tP₂O₅/j.m². Cela signifie une baisse de 15,9% de sa valeur initiale, le rendement d'attaque-filtration a diminué de 0,6% en passant de 95,91% à 95,31%. Ainsi la teneur en MgO de l'acide phosphorique fabriqué augmente de 0,5% MgO à 1,22% MgO d'une manière quasi-linéaire avec l'augmentation de sa valeur dans le phosphate attaqué (Figure 16.b).

Tableau 5 : Bilan de performance

	Phosphate sans ajout	Phosphate dopé à 1% de MgO	Phosphate dopé à 1,5% de MgO
P ₂ O ₅ contenu dans le phosphate (%)	31,65	31,50	31,34
MgO contenu dans le phosphate (%)	0,54	1	1,5
Rendement d'attaque et filtration (%)	95,91 ± 0,36	95,66 ± 0,5	95,31 ± 0,27
Capacité de filtration (tP ₂ O ₅ /j.m ²)	6,72 ± 0,24	6,24 ± 0,32	5,65 ± 0,45
P ₂ O ₅ Contenu dans l'ACP produit (%)	25-26	25-26	25-26
MgO Contenu dans l'ACP produit (%)	0,5	0,88	1,22

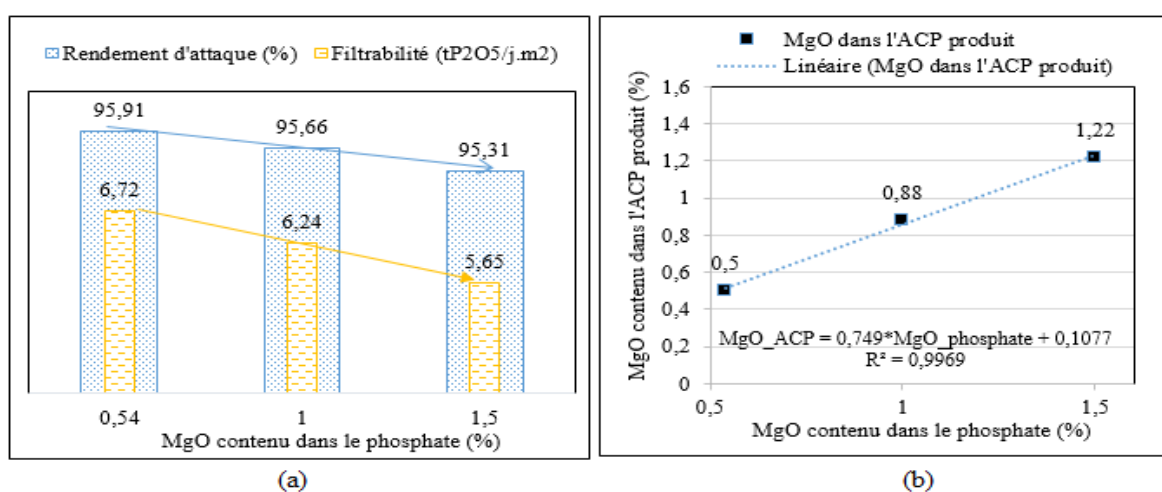


Figure 16 : Evolution de (a); Rendement d'attaque et la Filtrabilité; (b): MgO contenu dans l'ACP produit, en fonction de MgO contenu dans le phosphate.

La diffraction des rayons X, comme technique puissante pour caractériser les phases constituant un solide cristallin a été utilisée pour caractériser les différentes phases solides produites à partir des essais expérimentaux entrepris dans ce travail de recherche [71].

Le dépouillement de différents diffractogrammes DRX montre seulement la présence des pics caractéristiques de la phase minérale de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'absence de toutes les phases minérales intégrant dans leurs structures chimiques le magnésium (Figure 17). Par conséquent, on peut conclure, que quel que soit la teneur en magnésium dans la roche phosphatée valorisée, ce dernier a tendance à passer majoritairement vers la phase liquide lors de la lixiviation des phosphates minéraux.

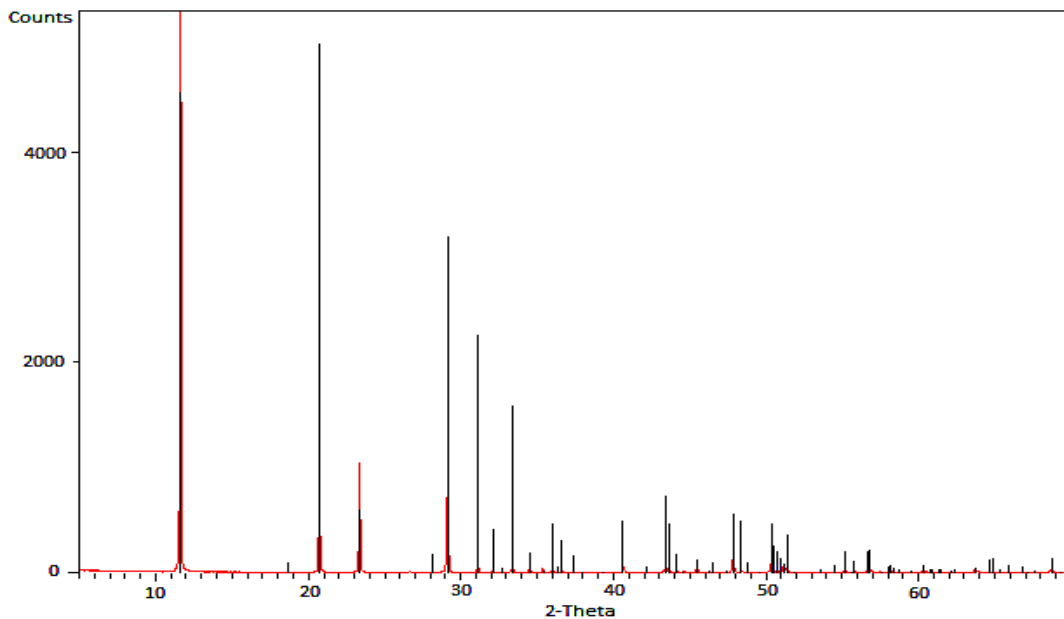


Figure 17 : Diffractogrammes DRX des échantillons de phosphogypse produits à partir des profils phosphates ayant différentes teneurs en MgO.

Pour illustrer l'effet de magnésium sur la forme et la tailles de cristaux de gypse, les phases solides obtenues ont été visualisées sous un microscope optique avec un grossissement de 100 fois. L'examen et l'analyse visuelle des images obtenues montre que les cristaux de gypse gardent la même forme avec l'augmentation de la teneur en magnésium dans le phosphate valorisé. En revanche, on peut constater que leurs tailles ont tendance à diminuer (Figure 18). Cette réduction de taille conduit effectivement, lors de l'opération de filtration de la bouillie phosphorique, à la formation d'un gâteau gypseux de très faible porosité. Raison pour laquelle nous avons enregistré des baisses considérables des valeurs du paramètre filtrabilité.

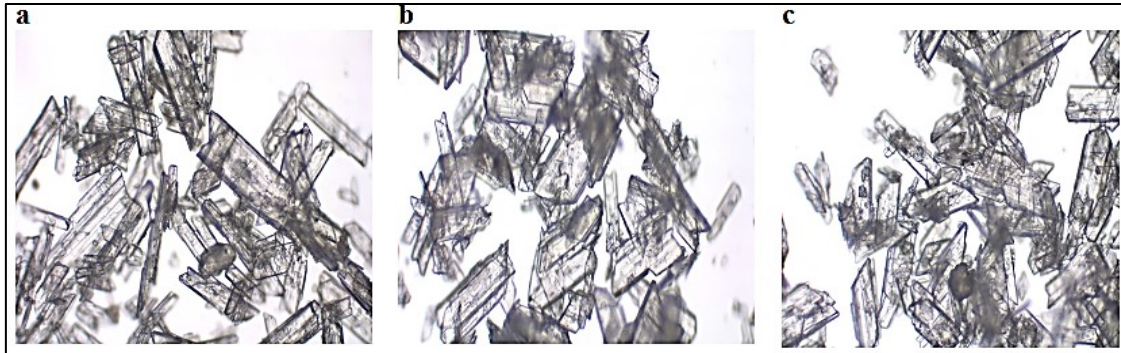


Figure 18 : Images des cristaux de gypse produits à partir des profils de phosphate avec différentes teneur en MgO : (a) Sans ajout; (b) Ajustée à 1% MgO; (c) Ajustée à 1,5% MgO (Agrandissement : X100).

3. Impact du magnésium sur la cinétique de clarification de l'acide phosphorique 29%P₂O₅.

3.1. Protocole expérimental

Trois types d'échantillons d'acide phosphorique font l'objet de cette étude de cinétique de séparation liquide solide par gravitation simple et naturelle. Le premier échantillon est un acide brut ayant une teneur de 0,67%MgO. Les deux autres profils sont des acides pour lesquels les titres en MgO ont été ajustés respectivement à 1,48%MgO et 2,4% MgO par solubilisation d'oxyde de magnésium pur.

Ces tests de sédimentation sont entrepris dans des tubes verticaux et transparents. Ils reposent sur un suivi de la zone claire par rapport à l'autre zone de décantation solide en fonction du temps, ce qui permet de déterminer la vitesse de décantation des particules selon la théorie de la sédimentation de Kynch [72, 73]. Cependant, dans le cas de ce profil de l'ACP, nous avons constaté, que l'inspection et le suivi visuel des différentes zones de décantation sont très difficiles voire impossibles [70]. Pour remédier à problème et surmonter cette difficulté, nous avons opté au choix d'une autre approche expérimentale permettant de caractériser et évaluer la cinétique de clarification. Il s'agit de la méthode turbidimétrique [74], dont laquelle les turbidités des échantillons des profils de l'ACP font l'objet d'un suivi en fonction du temps. On a donc procédé par mettre les échantillons dans des tubes transparents traversés par les rayons lumineux du turbidimètre. La mesure de la turbidité nous renseignera sur la cinétique de sédimentation des particules en suspension.

3.2. Résultats et discussions

L'essentiel des résultats de l'étude de la cinétique de clarification de l'ACP 29%P₂O₅, par approche turbidimétrie est illustré sur la figure 19. On constate que pour les trois profils de l'ACP, la turbidité suit une évolution quasi-linéaire avec le temps. La seule différence entre ces courbes cinétiques est leurs pentes qui caractérise la vitesse de sédimentation et de séparation liquide-solide dans chaque profil de l'ACP. Ainsi, dans le cas de l'ACP sans ajout d'oxyde de magnésium, la turbidité maximale est atteinte après 8min30s. Cependant, pour les deux

échantillons dopés avec 1,48% MgO et 2,4% MgO, les temps nécessaires pour que la turbidité atteigne sa valeur maximale sont respectivement de 9min40s et 10min30s.

Par conséquent, on peut constater que l'augmentation de la teneur en magnésium dans l'acide phosphorique contribue à la détérioration de la cinétique de séparation liquide-solide par simple décantation par gravité. Cette détérioration s'exprime par la dégradation de la valeur de pente de la courbe de sédimentation. La pente a été réduite de 48,34NTU/min à 40,15NTU/min en augmentant la teneur en magnésium à 1,48% MgO, puis à 38,95NTU / min en augmentant la teneur à 2,4% MgO.

La baisse brutale de la turbidité après qu'elle atteint sa valeur maximale est due à la zone dense de solide qui atteint l'endroit sous la direction des rayons lumineux du turbidimètre, qui traversent les tubes d'essais, et donc les rayons du turbidimètre ne peuvent pas détecter la zone de compression.

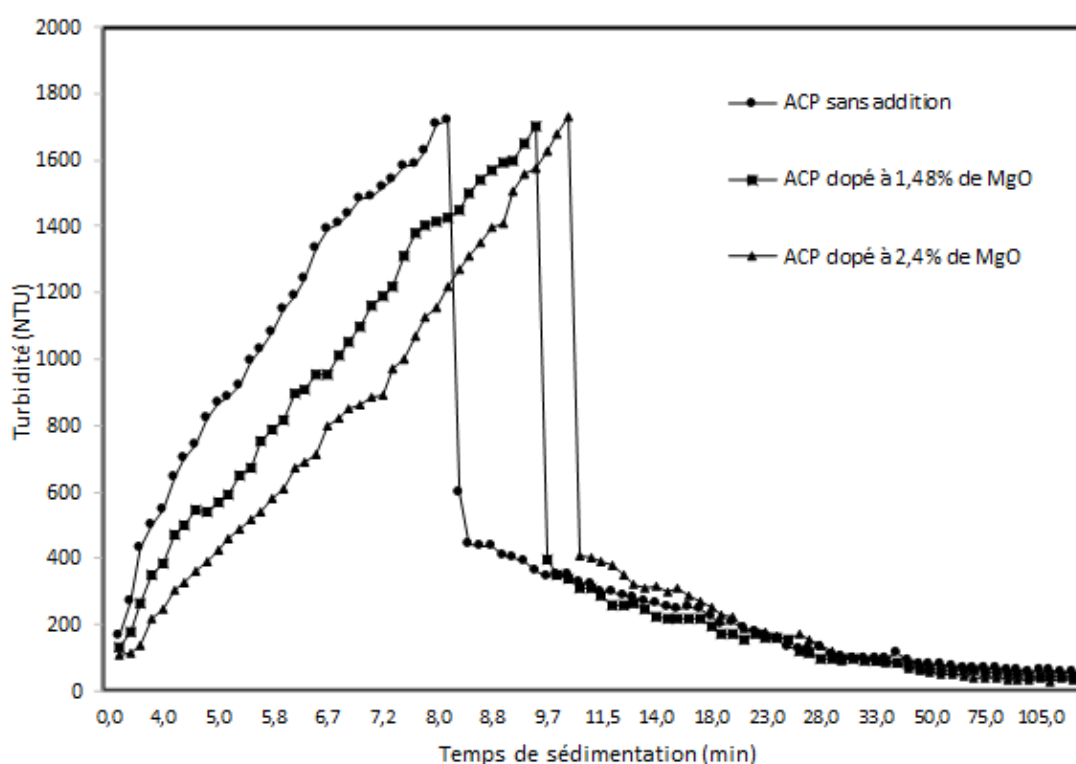


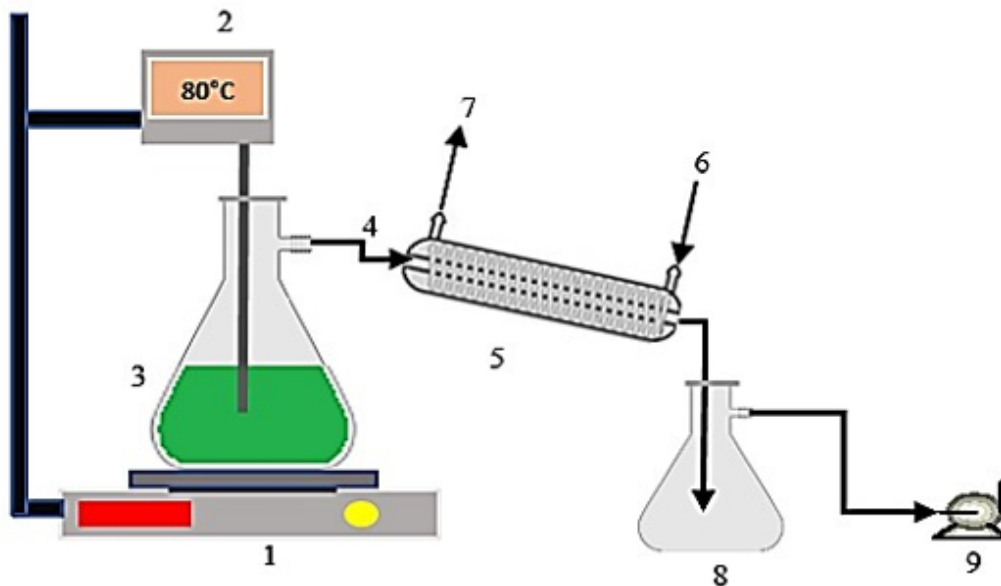
Figure 19 : Evolution de la turbidité des acides phosphoriques 29%P₂O₅

4. Effets et impacts du magnésium sur les opérations de concentration et de clarification de l'acide phosphorique 54%P₂O₅.

Les trois échantillons d'acide phosphorique utilisés pour étudier la clarification de l'ACP 29%P₂O₅, objet de l'étude de la cinétique de clarification de l'ACP 29%P₂O₅, ont été concentrés par une opération flash jusqu'à ce que leur titre en phosphore atteignent une valeur d'environ 54%P₂O₅.

4.1. Protocole expérimental

L'opération de concentration de l'acide phosphorique est réalisée à l'échelle du laboratoire par évaporation sous vide de l'ACP 29%P₂O₅. Elle consiste à placer l'échantillon de l'acide phosphorique 29%P₂O₅ dans une fiole à vide, maintenue sous agitation à une température de 70°C à 80°C et sous un vide de 60 torrs. Les vapeurs produites sont acheminées par une pompe à vide à travers un refroidisseur d'eau pour qu'elles soient condensées et puis récupérées dans une autre fiole à vide en aval (Figure 20). La masse de l'acide concentré nous permet de suivre l'évolution de la concentration.



Légende	
1. Plaque chauffante avec thermorégulateur	5. Réfrigérant pour condensation des vapeurs
2. Afficheur de température	6. Entrée eau froide
3. ACP dans la fiole à vide de concentration	7. Sortie eau chaude
4. Conduite des vapeurs produites par concentration	8. Fiole à vide des condensats
	9. Pompe à vide

Figure 20 : Montage expérimentale de concentration de l'acide phosphorique.

Après cette opération de concentration, les échantillons de l'ACP sont assujettis à une opération de désursaturation à température ambiante, puis à une clarification dans le tube à essai de 250ml dont l'objectif est la séparation de l'acide concentré de phases solides formées lors des deux premières opérations.

Dans l'objectif de caractériser et déterminer la cinétique de l'opération de séparation liquide-solide, on a procédé à un suivi visuel, dans un tube à essais, de l'évolution de l'interface entre la zone claire et zone de décantation solide en fonction du temps. Cette approche nous a permis de déterminer la vitesse de décantation des particules selon la théorie de la sédimentation de Kynch [71].

4.2. Résultats et discussion

Après décantation, nous avons déterminé par analyse chimique les teneurs en magnésium dans les trois échantillons clairs de l'acide phosphorique 54%P₂O₅ obtenus après les opérations de sédimentation (Tableau 6).

Tableau 6 : La répartition du magnésium entre ACP29% et ACP54%

% MgO dans ACP 29% P ₂ O ₅	%MgO dans ACP 54% P ₂ O ₅
0,67	1,24
1,48	2,61
2,4	4,23

L'analyse des résultats obtenus montre que la teneur en magnésium dans l'ACP 54%P₂O₅ évolue d'une manière quasi-linéaire avec sa teneur dans l'ACP 29%P₂O₅. L'établissement de la droite de régression montre que chaque augmentation de 1%MgO de la teneur en magnésium dans l'ACP avant concentration contribue à une augmentation de sa teneur dans l'ACP concentré d'environ 1,75%MgO (Figure 21).

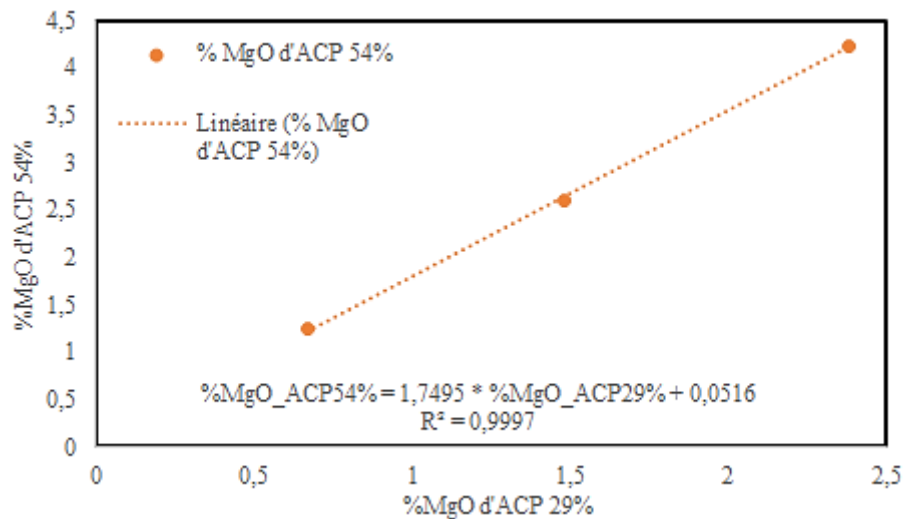


Figure 21: Evolution de la teneur en magnésium dans l'ACP 54%P₂O₅ en fonction de sa teneur dans l'ACP 29%P₂O₅.

Les principaux résultats, obtenus pour les trois profils d'acide phosphorique 54%P₂O₅, sont reportés sur les figures 22 et 23.

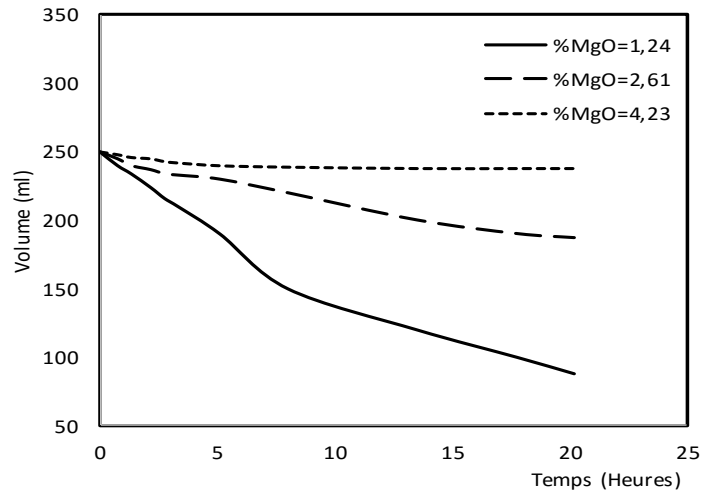


Figure 22: Evolution de décantation de l'ACP54%P₂O₅

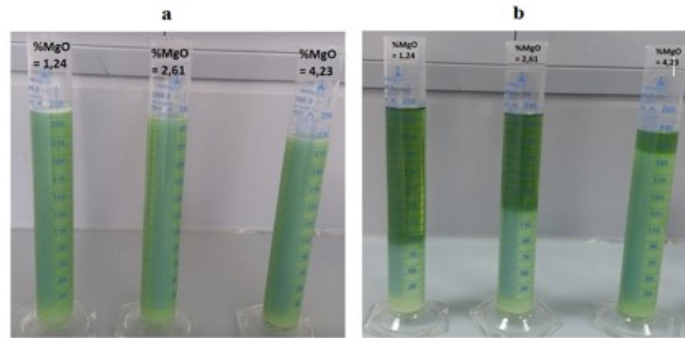


Figure 23: Suivi de la décantation de différents profils de l'ACP54% : (a) Début de décantation ; (b) Après 20 H.

On constate que la présence de magnésium avec des teneurs élevées dans l'acide phosphorique conduit à la détérioration de la cinétique de séparation liquide-solide et par la suite, au blocage de l'opération de clarification des profils de l'ACP 54%P₂O₅. En effet, lorsque la teneur en magnésium atteint 4,23% MgO, les niveaux des interfaces liquide-solide dans les tubes d'essais restent pratiquement immobiles. Il leur faut des durées très élevées pour qu'elles se déplacent de quelques millilitres.

5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié expérimentalement les effets qualitatifs et quantitatifs de l'augmentation de la teneur en magnésium, par ajout de l'oxyde de magnésium pur, sur les principales performances des procédés utilisant la voie humide pour la fabrication de l'acide phosphorique. En plus, ses effets sur les cinétiques de clarification des deux profils de l'ACP, 29%P₂O₅ et 54%P₂O₅, ont été examinés.

Nous avons constaté que l'augmentation de la teneur en magnésium dans la roche phosphatée de 0,54% MgO à 1,50% MgO a des effets très négatifs sur la qualité du mélange réactionnel, sur le rendement de la réaction chimique et sur la filtrabilité de la bouillie phosphorique obtenue après attaque de la roche phosphatée. Cette dernière a diminué de 15,9%. En termes de productivité d'une ligne industrielle de fabrication de l'ACP, cette baisse de filtrabilité

correspond à une diminution d'environ 1,07 tonne de P_2O_5 par jour et par mètre carré de la surface filtre.

L'analyse des diffractogrammes DRX, des phases solides obtenues (sous-produits), n'a révélé que la présence des pics caractéristiques de gypse ($CaSO_4, 2H_2O$). Résultat qui nous a permis de conclure que la quasi-totalité du magnésium initialement contenu dans la roche phosphatée passe dans la phase aqueuse avec l'acide phosphorique produit. Les différents tests expérimentaux, conduits lors de cette étude expérimentale, ont montré que ce passage préférentiel du magnésium en phase aqueuse a négativement impacté les cinétiques des opérations unitaires de séparation liquide-solide en aval des procédés de fabrication de l'acide phosphorique. Cet impact est dû essentiellement à l'augmentation de la viscosité d'acide phosphorique, comme on va le montrer dans les prochaines sections de ce manuscrit qui seront dédiées, entre autres, à l'étude des effets de magnésium sur la rhéologie des différents profils de l'ACP.

II. Modélisation et étude des effets de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique industriel.

1. Introduction

Plusieurs études de la littérature [16,17,19,20,22,23,24,25,28,29] ont montré que le magnésium est parmi les impuretés indésirables pour les procédés de fabrication de l'acide phosphorique industriel par voie humide. L'un des paramètres qui a directement influencé par la teneur en magnésium dans la roche phosphatée est la viscosité des acides phosphoriques produits. Pour quantifier ses effets, le présent chapitre sera consacré à une modélisation du comportement rhéologique, tout en développant des modèles semi-prédictifs liant la viscosité et le comportement rhéologique à la teneur en magnésium des différents profils d'acide phosphorique. Cette étude sera entreprise sur un intervalle de température allant du 22°C à 80°C et sur des profils de l'ACP dont le titre en phosphore varie entre 18%P₂O₅ à 54%P₂O₅ et lesquels les teneurs en magnésium sont comprise entre 0,42%MgO et 4,23%MgO.

Le comportement rhéologique de tous les profils d'acide phosphorique est déterminé en traçant les rhéogrammes présentant la contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) par utilisation d'un rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux de type MCR72 d'Anton Paar [75].

Les différents traitements et analyses des résultats expérimentaux ont montré que les modèles les plus adaptés pour l'acide phosphorique industriel sont ceux de Bingham, Ostwald-De-Waele et Herschel-Bulkley. Ces modèles sont parmi les célèbres et traditionnels modèles mathématiques décrivant les comportements rhéologiques des fluides. Cependant, le modèle d'Herschel Bulkley est considéré comme un modèle le plus précis vue qu'il comporte trois paramètres ajustables par les données mesurées expérimentalement. Il s'agit de la contrainte de seuil " τ_0 ", du coefficient de consistance " K " et de l'indice de fluidification " n ". Ce modèle est donné par l'expression ci-dessous :

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq8})$$

Selon les valeurs des paramètres τ_0 et n , on peut distinguer quatre comportements rhéologiques, à savoir :

- Le comportement newtonien pour $\tau_0 = 0$ et $n = 1$;
- Le comportement des plastiques de Bingham pour $\tau_0 > 0$ et $n = 1$;
- Le comportement pseudoplastique (fluide rhéofluidifiant) pour $\tau_0 \geq 0$ et $n < 1$;
- Le comportement dilatant (fluide rhéoépaississant) pour $\tau_0 \geq 0$ et $n > 1$.

Le modèle d'Herschel Bulkley est considéré comme un modèle généralisé de Bingham et Ostwald, nous avons l'utilisé comme un modèle de régression pour décrire les comportements rhéologiques et calculer les viscosités apparentes des différents profils d'acide phosphorique. En plus, pour chaque type d'acide phosphorique 18%P₂O₅, 29%P₂O₅, 42%P₂O₅ et 54%P₂O₅ nous avons déterminé un modèle mathématique relié la viscosité à la température et à la teneur

en magnésium. Enfin, nous avons étudié l'effet de l'augmentation de la teneur en magnésium dans l'ACP 29%P₂O₅ sur la viscosité de l'ACP 54% P₂O₅ produit par concentration de chaque profil de l'ACP 29% de départ.

2. Protocole expérimental

Pour étudier expérimentalement à la fois l'effet de la température et celui de la teneur en magnésium sur le comportement rhéologique de tous les profils d'acide phosphorique, nous avons établi un protocole expérimental dans lequel nous avons procédé à la variation de la température et du niveau de magnésium dans les échantillons de l'ACP.

Les différents profils de l'ACP étudiés sont préparés d'une manière à simuler les étapes de la chaîne de production d'acide phosphorique par voie humide à l'échelle industrielle. Elle consiste à une dilution de l'ACP 29%P₂O₅, qui se produit principalement au niveau du premier lavage du gâteau gypseux pour obtenir un acide de recyclage ayant un titre de 18%P₂O₅. L'ACP 54%P₂O₅ est produit par concentration de l'ACP 29%P₂O₅ dans des évaporateurs sous vide, et l'ACP 42%P₂O₅ utilisé pour la fabrication des engrais est produit par des opérations de mélange de l'ACP 29%P₂O₅ et de l'ACP 54%P₂O₅. Ainsi, les différents profils d'acide préparés à l'échelle laboratoire sont :

- Trois profils de l'ACP 29%P₂O₅, un profil brut ayant une teneur en MgO de 0,67% et deux autres profils préparés par la solubilisation de l'oxyde de magnésium pur (MgO) et qui ont respectivement comme titre de MgO 1,48% et 2,4% ;
- ACP 18%P₂O₅ préparés par dilution des profils de l'ACP 29%P₂O₅ ;
- ACP 54%P₂O₅ préparés par concentration des profils de l'ACP 29%P₂O₅ ;
- ACP 42%P₂O₅ préparés par mélange d'ACP 29%P₂O₅ et l'ACP 54%P₂O₅.

Les teneurs en magnésium des différents profils de l'ACP préparés sont regroupés dans le tableau 7 ci-dessous :

Tableau 7 : Teneurs en magnésium dans des différents échantillons de l'ACP préparés.

Profil	ACP 18%P ₂ O ₅	ACP 29%P ₂ O ₅	ACP 42%P ₂ O ₅	ACP 54%P ₂ O ₅
Profil 1	0,42	0,67	0,97	1,24
Profil 2	0,92	1,48	2,07	2,61
Profil 3	1,49	2,4	3,35	4,23

Le protocole opératoire consiste à établir expérimentalement des rhéogrammes donnant la contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) de tous les profils synthétisés des acides phosphoriques pour des températures de 22°C, 40°C, 60°C et 80°C, en moyennant d'un rhéomètre rotatif (Figure 24).



Figure 24 : Rhéomètre MCR 72 d'Anton Paar.

3. Etude des effets du magnésium sur le comportement rhéologique de l'ACP 18%P₂O₅

3.1. Comportement rhéologique de l'ACP 18%P₂O₅

L'essentiel des mesures expérimentales sont reportées sur le tableau 1 de l'annexe A. Il s'agit des mesures de la contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) qui sont effectuées sur un intervalle de température allant du 22°C à 80°C.

Dans l'objectif de déterminer le comportement rhéologique en fonction de la teneur en phosphore et à différentes conditions de température, les résultats sont reportés sur des graphiques, donnant le taux de cisaillement en fonction du taux de déformation, souvent appelés rhéogrammes. Moyennant, l'approche des moindres carrés dont laquelle on a minimiser la somme des carrés des écarts entre les résultats expérimentaux et les prédictions de modèle rhéologique, nous avons pu déterminer les paramètres de modèle rhéologique d'Herschel Bulkley et les comportements rhéologiques des tous les profils de l'ACP objet de cette étude. On constate, par conséquent, que pour les différentes conditions de température, l'ACP 18%P₂O₅ a un comportement rhéologique non newtonien. Il se comportant cependant, comme un fluide rhéoépaississant (Figure 25). En effet, les rhéogrammes établies expérimentalement sont des courbes dont les concavités sont orientées vers le haut.

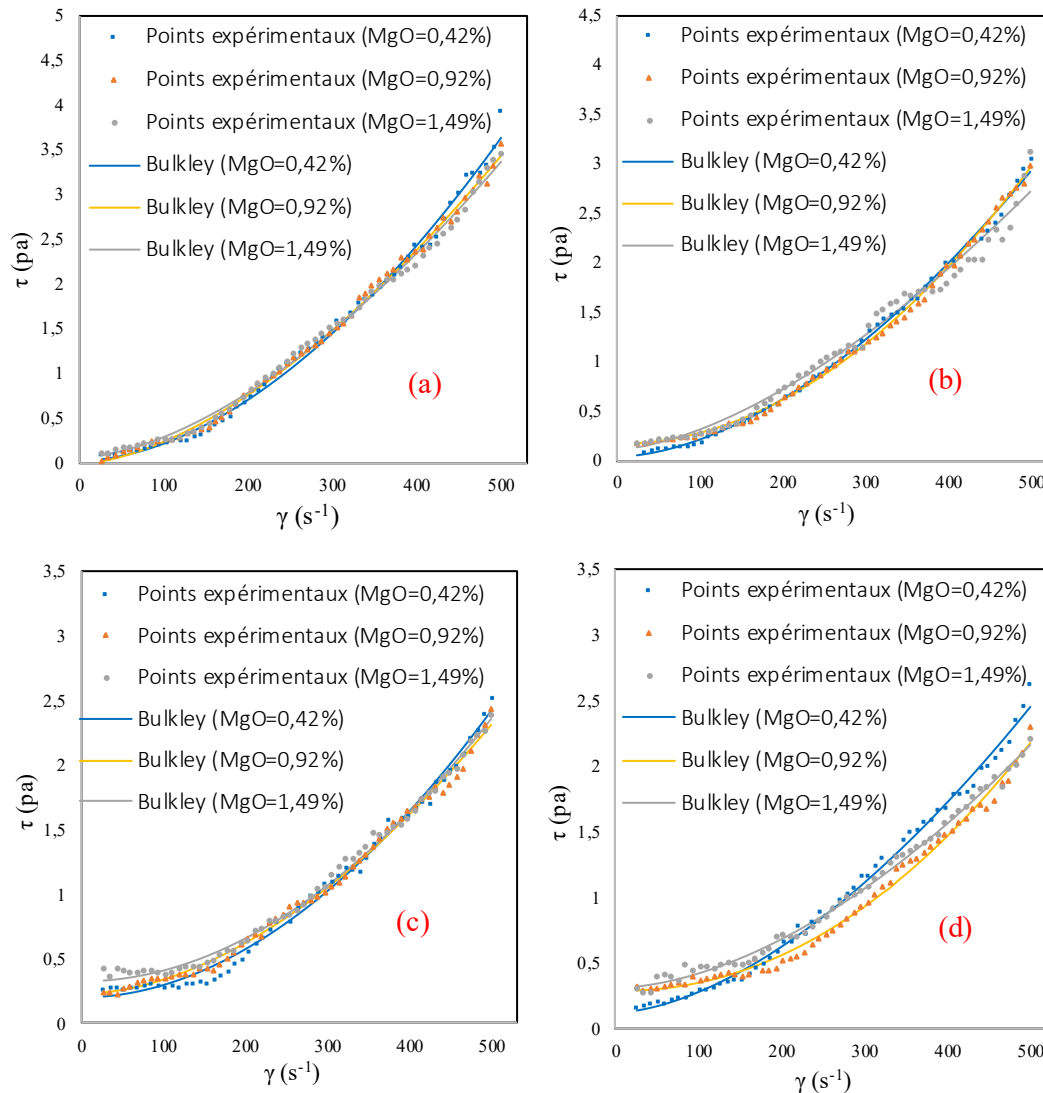


Figure 25 : Rhéogrammes de l'ACP 18%P₂O₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C

La régression de différents résultats expérimentaux obtenus par le modèle d'Herschel Bulkley généralisé montre d'une part, que ce dernier décrit d'une manière très adéquate le comportement rhéologique de ce profil d'acide phosphorique pour différentes conditions de température et à différentes teneurs en magnésium. Le coefficient de corrélation a été de l'ordre de 98% et l'erreur moyenne absolue est inférieure à 0,075 [76]. D'autre part, il nous permet de déterminer les différents paramètres rhéologiques de l'acide phosphorique 18%P₂O₅, à savoir la contrainte à seuil " τ_0 ", le coefficient de consistance " K " et l'indice de fluidification " n " (Tableau 8). Nous pouvons constater que toutes les valeurs des contraintes seuils sont strictement positives. Sa valeur moyenne est de l'ordre de 0,1513 pascal.

Concernant l'indice de consistance (K) qui indique le degré de résistance du fluide à l'écoulement, et donc donne une idée sur la viscosité du fluide, il n'a cependant pas de réelle correspondance physique car sa dimension est directement liée à la valeur de l'exposant " n " [77]. Cependant, pour pouvoir comparer les valeurs K de différents acides phosphoriques à différentes températures, ils devraient avoir un indice de comportement à l'écoulement (n)

similaire. Comme cet indice varie, il sera utile d'interpréter directement la viscosité apparente, qui fera l'objet d'une modélisation par la suite, afin d'avoir une unité plus concrète.

L'indice de fluidification "n" de l'acide phosphorique 18%P₂O₅ est supérieur à 1, variant de 1,59 à 2,11. On peut donc en conclure que cet acide se comporte comme un fluide rhéoépaississant.

On peut également noter que l'effet de la température lors du passage de 22°C à 80°C n'est pas clairement visible sur les trois paramètres rhéologiques, d'où la nécessité de déterminer la viscosité apparente dans les différentes conditions de température pour les différents teneurs en MgO.

Tableau 8 : Paramètres du modèle rhéologique de l'ACP 18%P₂O₅

T(°C)	%MgO	τ_0 (Pa)	K (Pa.S ⁿ)	N	R-carré	Erreur absolue moyenne
22	0,42	0,03053	4,652E-05	1,81	99,56	0,0531
	0,92	-0,00227	1,362E-04	1,63	99,72	0,0448
	1,49	0,04866	1,159E-04	1,65	99,60	0,0550
40	0,42	0,03648	5,355E-05	1,75	99,74	0,0305
	0,92	0,15911	1,062E-05	2,01	99,84	0,0262
	1,49	0,10194	1,258E-04	1,60	98,33	0,0751
60	0,42	0,19137	1,362E-05	1,93	99,29	0,0489
	0,92	0,21785	2,756E-05	1,81	99,51	0,0335
	1,49	0,32679	1,014E-05	1,96	99,54	0,0348
80	0,42	0,12044	7,105E-05	1,67	99,56	0,0363
	0,92	0,27960	3,793E-06	2,11	99,23	0,0384
	1,49	0,30559	3,466E-05	1,75	99,57	0,0296

3.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 18%P₂O₅

Une étude rhéologique effectuée sur un acide phosphorique 29%P₂O₅ a conduit à un comportement rhéoépaississant, sauf que la viscosité apparente a été déterminée moyennant le modèle le plus simple d'un fluide newtonien [78]. Cette approche de modélisation peut entraîner d'éventuelles erreurs d'estimation de la viscosité et par la suite, elle peut entraîner des calculs non précis lors de la conception et le dimensionnement des installations de valorisation des phosphates minéraux. Raison pour laquelle, nous avons opté à l'estimation de la viscosité apparente moyennant le modèle de Herschel Bulkley. Modèle rhéologique capable de décrire adéquatement le comportement rhéologique de tous les profils d'acides phosphoriques sur toute la plage de variation de la température de fonctionnement des procédés aux dihydrates.

Selon ce modèle rhéologique, la contrainte de cisaillement est exprimée par :

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^n \quad (\text{Eq8})$$

Etant donné que la viscosité peut être exprimée comme étant le rapport de la contrainte de cisaillement par rapport à la vitesse de cisaillement (Eq18) :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq18})$$

la viscosité apparente η peut être estimée moyennant le modèle Herschel Bulkley en utilisant la relation suivante (Eq19):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0 + k \cdot \gamma^n}{\gamma} \quad (\text{Eq19})$$

La viscosité apparente moyenne est ensuite calculée sur toute l'intervalle de la vitesse de cisaillement allant de [0 à 500s⁻¹].

L'essentiel des résultats obtenus sont résumés dans le tableau 9 et puis représentés sous forme de graphique sur la figure 26.

Tableau 9 : Viscosité de l'ACP 18%P₂O₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO

T (°C)	%MgO	Viscosité apparente (cP)
22	0,42	4,12
	0,92	4,21
	1,49	4,35
40	0,42	3,78
	0,92	3,97
	1,49	4,07
60	0,42	3,68
	0,92	3,85
	1,49	3,97
80	0,42	3,64
	0,92	3,71
	1,49	3,90

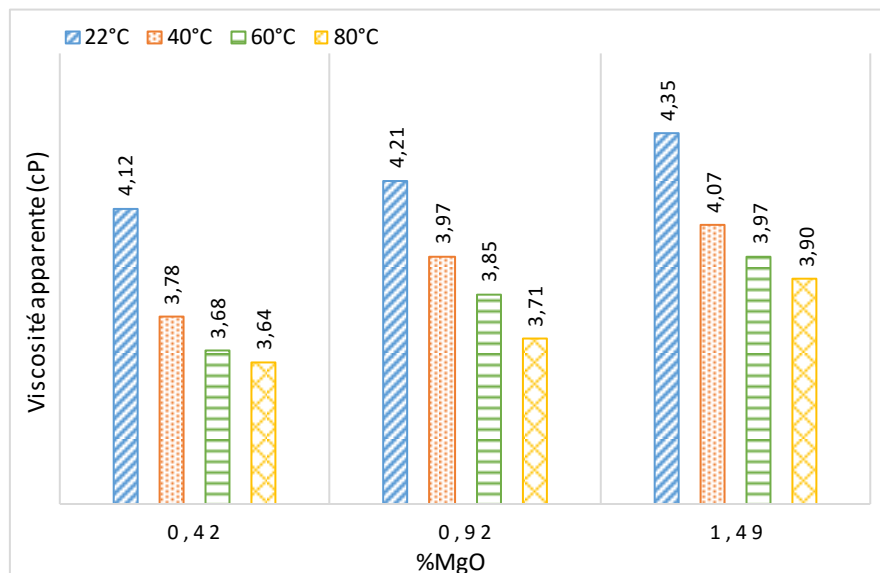


Figure 26 : Variation de la viscosité de l'ACP 18% en fonction de la Température et de la teneur en MgO

On peut constater que la viscosité a une tendance d'augmenter légèrement avec l'augmentation de la teneur en magnésium dans l'ACP. Cependant, elle suit le comportement normal des liquides avec l'augmentation de la température des systèmes étudiés. En plus, une analyse minutieuse des résultats obtenus montre qu'à la température de 22°C lorsque la teneur en

magnésium passe de 0,42% à 1,49%MgO, la viscosité évolue de 4,12cP à 4,35cP. L'écart entre ces deux points est de 0,23cP. Ce dernier diminue avec l'augmentation de la température. L'impact de la concentration de P_2O_5 et de la température sur la viscosité est déjà déterminé par les industriels pour un acide phosphorique de Floride [7] comme indiqué sur la figure 27. Il apparaît clairement que la viscosité augmente avec la teneur en P_2O_5 et diminue avec la température.

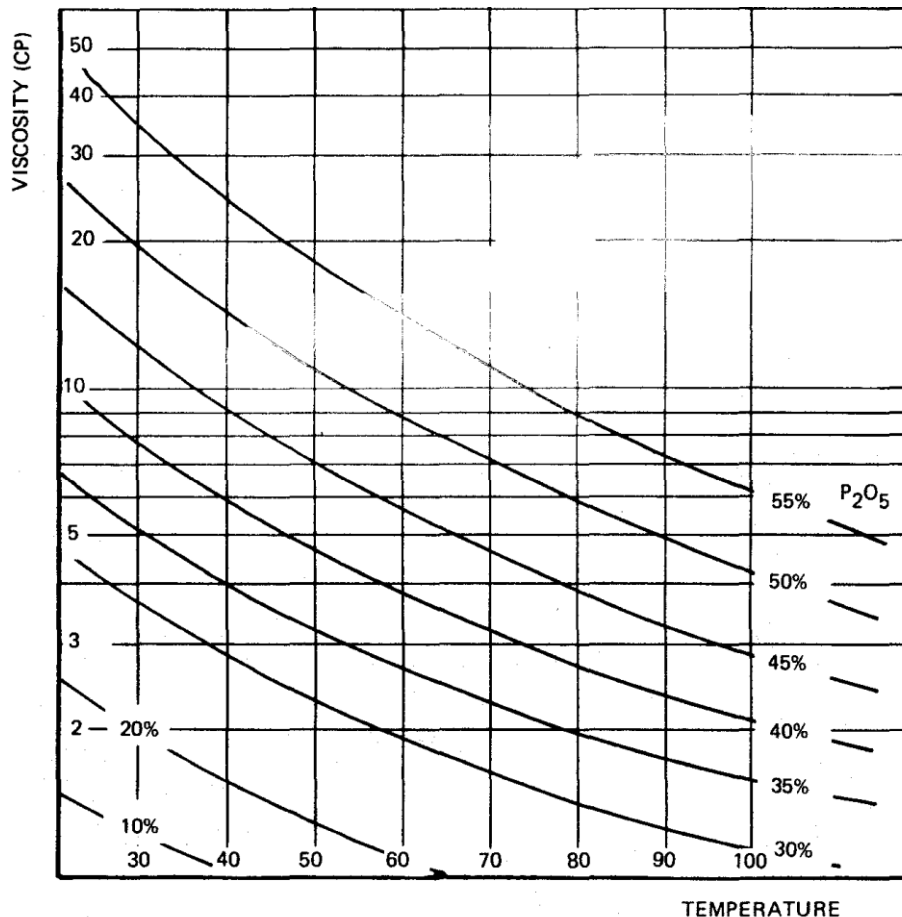


Figure 27 : Evolution de la viscosité de l'acide phosphorique industriel de Florida en fonction de sa teneur en P_2O_5 et de la température [7].

3.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 18% P_2O_5

Le modèle empirique statistique permettant de prédire la viscosité apparente (η) en fonction de la température (T) et de la teneur en magnésium (MgO) de ce profil d'acide phosphorique est développé tout en s'appuyant sur une analyse statistique minutieuse tout en utilisant la méthode d'analyse de la variance à plusieurs facteurs (ANOVA) et la technique d'analyse par composantes principales (ACP).

a- Analyse ANOVA à plusieurs facteurs [79]

Cette approche permet d'effectuer une analyse de la variance à plusieurs facteurs pour la viscosité apparente. Les tests de Fisher et de la probabilité dans le tableau de l'ANOVA nous

permettent d'identifier les facteurs significatifs (voir annexe B : Déroulement de l'ANOVA). Le tableau 10 présente cette analyse de variance pour la viscosité de l'ACP 18%. Le tableau de l'ANOVA décompose la variabilité de viscosité en contributions dues aux divers facteurs. Comme la somme des carrés de type III (par défaut) a été choisie, la contribution de chaque facteur est mesurée après élimination des effets des autres facteurs. Les valeurs des probabilités testent la signification statistique de chacun des facteurs. Comme les deux valeurs des probabilités sont inférieures à 0,05, ces facteurs ont un effet statistiquement significatif sur la viscosité au niveau de confiance de 95,0%.

Tableau 10 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 18%P₂O₅

<i>Source</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Ddl</i>	<i>Carré moyen</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>
EFFETS PRINCIPAUX					
A:T	0,388892	3	0,129631	134,49	0,0000
B:MgO	0,14315	2	0,071575	74,26	0,0001
RESIDU	0,00578333	6	0,000963889		
TOTAL (CORRIGE)	0,537825	11			

Tous les F sont basés sur l'erreur résiduelle quadratique moyenne.

Ddl : Degré de liberté

b- Analyse en composantes principales [80, 81]

Le but de cette analyse est d'obtenir un petit nombre de combinaisons linéaires des 3 variables prenant en compte la plus grande partie de la variabilité des données. Cette analyse fait partie des méthodes de la famille de l'analyse des données et plus généralement de la statistique multivariée, qui consiste à transformer des variables liées entre elles (dites « corrélées » en statistique) en nouvelles variables dé-corrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées « composantes principales ». Elle permet de réduire le nombre de variables et de rendre l'information moins redondante et simple à interpréter (voir annexe C : Concepts généraux de l'ACP).

Dans le cas de l'ACP 18%P₂O₅, deux (2) composantes ont été extraites, car il y a 2 composantes qui ont des valeurs propres supérieures ou égales à 1,0. Ensemble, elles expliquent 96,54% de la variabilité des données d'origine (Tableau 11).

Tableau 11 : Analyse en composantes principales de l'ACP 18%P₂O₅

Numéro Composante	Valeur Propre	Pourcentage de variance	Pourcentage Cumulé
1	1,95597	65,199	65,199
2	1,0	33,333	98,532
3	0,0440283	1,468	100,000

En projetant nos facteurs dans le premier plan principal, on constate que la viscosité (Visco) est positivement corrélée avec la teneur en magnésium (MgO) et est négativement corrélée avec la température T (Figure 28).

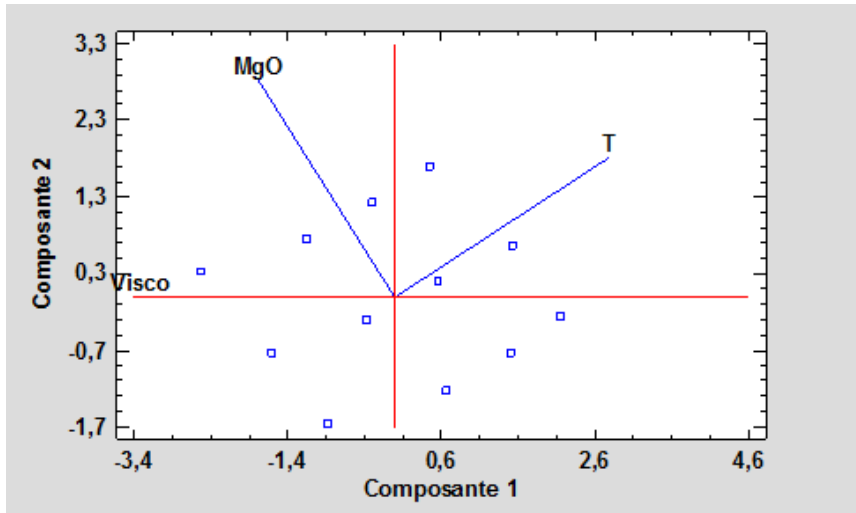


Figure 28 : Biplot des variables de l'ACP 18%P₂O₅

c- Modèle semi-empirique de la viscosité apparente de l'ACP 18%P₂O₅

Notre objectif est de déterminer un modèle empirique statistique qui permettent d'estimer la viscosité apparente en fonction de la teneur en magnésium dans l'ACP 18%P₂O₅ et de la température. Or à partir des données de la littérature, on constate que les viscosités des milieux liquides varient en fonction de la température selon une loi exponentielle dite d'Arrhenius. Cette loi est donnée par la formule de Gouzman [82] :

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad \text{Ou } A \text{ (Pa.s) et } B \text{ (K)} \quad (\text{Eq10})$$

Où A et B sont des constantes caractéristiques de fluide et qui sont déterminées généralement à partir de l'ajustement du modèle avec les données de mesures expérimentales.

Pour tenir compte de l'effet de la teneur en magnésium sur la viscosité apparente, le modèle semi-empirique globale est donné par l'équation algébrique (Eq20) ci-dessous [83] :

$$\eta = a + b \cdot \text{MgO}^2 + c \cdot e^{\frac{d}{T}} \quad (\text{Eq20})$$

Avec :

- a, b, c, d: Paramètres de modèle ;
- η : Viscosité en centipoise (cP) ;
- MgO : Teneur en MgO (%) ;
- T : Température (°C)

En utilisant la méthode itérative de Marquardt [84] pour ajuster ce modèle avec les différents résultats mesurés expérimentalement, nous avons pu aboutir au modèle (Eq21) ci-dessous :

$$\eta = -2,81743 + 0,126318 \cdot \text{MgO}^2 + 6,27595 \cdot e^{\frac{2,11852}{T}} \quad (\text{Eq21})$$

Ce modèle a été établie avec :

- Une statistique R² indique que le modèle ainsi ajusté explique à 97,868% la variabilité de viscosité η mesurée expérimentalement.

- Une statistique $R^2_{\text{ajusté}}$, qui est plus juste pour comparer des modèles possédant des nombres différents de variables explicatives, vaut 97,0685% ;
- Une erreur-type d'estimation donnant un écart-type des résidus de 0,0378591 ;
- Une erreur moyenne absolue (MAE) ayant une valeur de 0,023774.

Il nous a permis de tracer, sur un graphique 3D, la surface de réponse estimée de la viscosité en fonction de la température et de la teneur en MgO (Figure 29).

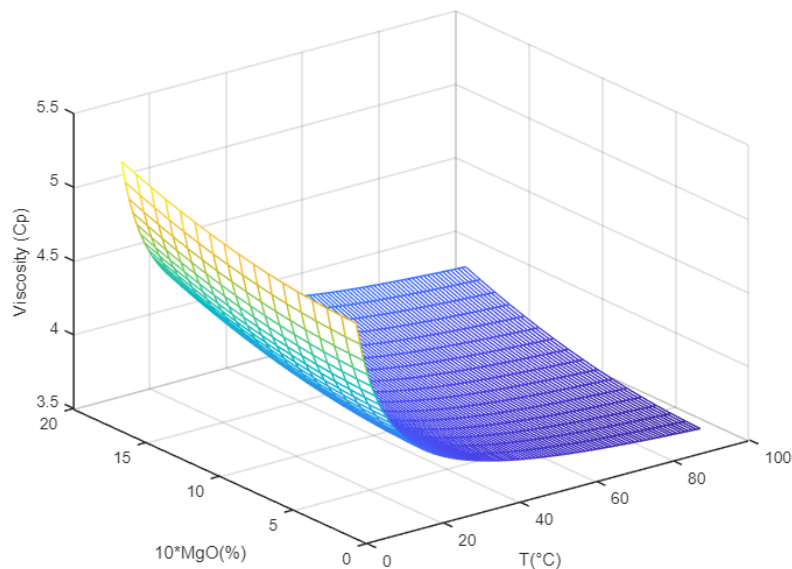


Figure 29 : Surface de réponse pour la viscosité de l'ACP 18%P₂O₅

4. Etude d'impact de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique 29%P₂O₅

4.1. Détermination du comportement rhéologique de l'ACP 29%P₂O₅

L'essentiel des résultats des mesures expérimentales de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement et de la température des différents profils de l'ACP 29%P₂O₅ objet de cette étude, sont reportés sur le tableau 2 de l'annexe A.

L'analyse et le traitement des rhéogrammes obtenus montrent que ces derniers sont des courbes ayant des concavités orientées vers le haut. Ils sont très semblables à ceux de l'ACP 18%P₂O₅ (Figure 30). Par conséquent, on peut donc conclure que le profil de l'ACP 29%P₂O₅ se comportent comme un fluide rhéoépaississant et que l'augmentation de la teneur en P₂O₅ n'a aucun effet sur le comportement rhéologique lorsque cette dernière varie entre 18 et 29%P₂O₅.

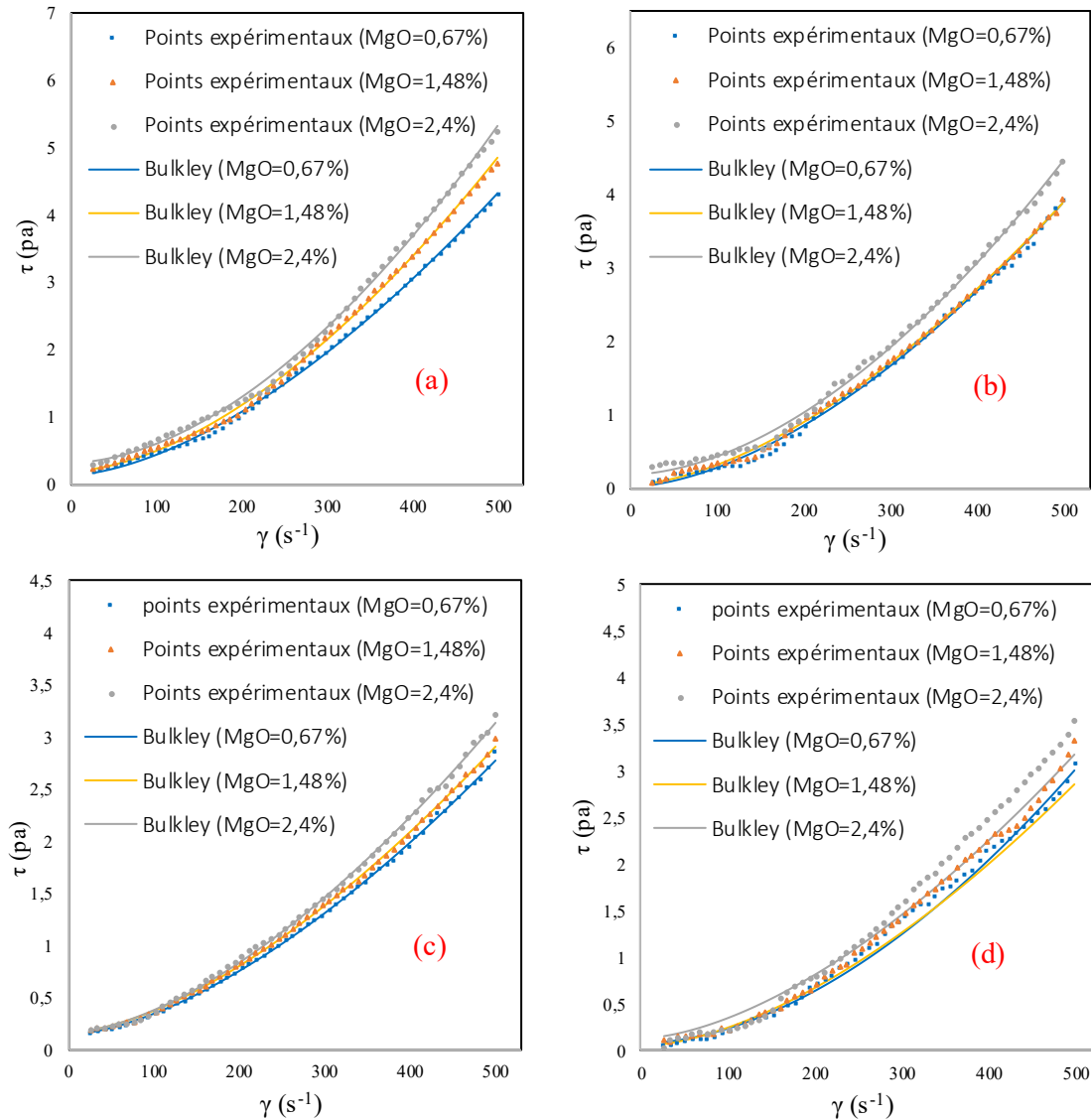


Figure 30 : Rhéogrammes de l'ACP 29%P₂O₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C.

En plus, on peut constater que le modèle Herschel Bulkley décrit d'une manière très adéquate, le comportement rhéologique de ces profils d'acide phosphorique dans différentes conditions de température et pour différentes teneurs en magnésium, ce modèle présente un coefficient de régression R^2 moyenne sur toute l'intervalle de température supérieure à 99,52% et un erreur absolue moyen inférieure à 0,053.

Les différents paramètres rhéologiques estimés sont regroupés dans le tableau 12. On constate par conséquent, que les valeurs de la contrainte seuil τ_0 sont toutes positives et présentent une faible variation sur tout le domaine étudié avec une valeur moyenne de 0,1348 pascal. Cependant, l'indice de fluidification "n" reste toujours supérieur à 1. Il oscille en effet, entre 1,58 et 1,79.

Tableau 12 : Paramètres des modèles rhéologiques de l'ACP 29%P₂O₅

T(°C)	%MgO	τ_0 (Pa)	K (Pa.S ⁿ)	N	R-carré	Erreur absolue moyenne
22	0,67	0,14784	1,698E-04	1,63	99,92	0,0293
	1,48	0,20713	1,197E-04	1,70	99,88	0,0416
	2,4	0,31777	7,731E-05	1,78	99,85	0,0500
40	0,67	0,01926	1,139E-04	1,68	99,74	0,0489
	1,48	0,06182	1,407E-04	1,64	99,87	0,0316
	2,4	0,20214	6,944E-05	1,77	99,74	0,0528
60	0,67	0,12992	1,366E-04	1,59	99,96	0,0108
	1,48	0,15124	1,472E-04	1,58	99,95	0,0134
	2,4	0,15295	1,290E-04	1,62	99,92	0,0194
80	0,67	0,06834	4,111E-05	1,80	99,52	0,0504
	1,48	0,03957	1,058E-04	1,64	99,73	0,0316
	2,4	0,12056	1,218E-04	1,63	99,63	0,0471

4.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 29%P₂O₅

Les résultats de calcul de la viscosité apparente à différentes conditions de température et de teneur en MgO sont résumés sur le tableau 13 puis représentés sous de graphique sur la figure 31. L'analyse de ces résultats montre que la viscosité augmente légèrement avec l'augmentation la teneur en magnésium dans l'ACP 29%P₂O₅. A titre d'exemple et à la température 22°C, elle passe de 6,33cP à 7,98cP lorsque la teneur en MgO augmente dans le milieu du 0,67 à 2,4%MgO. En revanche, elle est très sensible aux variations de la température des systèmes étudiés.

Tableau 13 : Viscosité de l'ACP 29%P₂O₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO

T (°C)	%MgO	Viscosité apparente (cP)
22	0,67	6,33
	1,48	7,07
	2,4	7,98
40	0,67	4,94
	1,48	5,29
	2,4	6,36
60	0,67	4,33
	1,48	4,62
	2,4	4,85
80	0,67	3,83
	1,48	3,87
	2,4	4,65

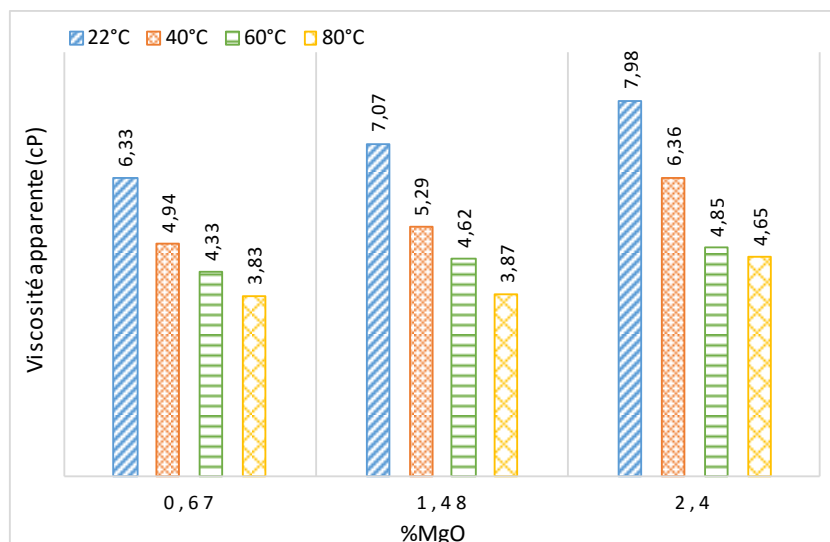


Figure 31 : Variation de la viscosité de l'ACP 29%P₂O₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO

4.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 29%P₂O₅

a- Analyse ANOVA à plusieurs facteurs

Le tableau 14, ci-dessous, présente l'analyse de la variance de la viscosité en fonction des deux variables : la température T et la teneur massique en MgO. On constate par conséquent, que ces deux facteurs sont statistiquement significatifs pour un niveau de confiance de 95%. En effet, les valeurs calculées de leurs probabilités sont toutes inférieures à 0,05.

Tableau 14 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 29%P₂O₅

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Probabilité
EFFETS PRINCIPAUX					
A:T	15,8171	3	5,27238	64,53	0,0001
B:MgO	2,53372	2	1,26686	15,51	0,0043
RESIDU	0,490217	6	0,0817028		
TOTAL (CORRIGE)	18,8411	11			

Tous les F sont basés sur l'erreur résiduelle quadratique moyenne.

Ddl : Degré de liberté

b- Analyse en composantes principales

Deux (2) composantes principales ont été extraites. Il s'agit des deux premières composantes ayant des valeurs propres supérieures ou égales à 1,0 et qui forme le premier plan principal dont la variabilité des données mesurées est expliquée à environ 98,29% (Tableau 15).

Tableau 15 : Analyse en composantes principales de l'ACP 29%P₂O₅

Numéro Composante	Valeur Propre	Pourcentage de variance	Pourcentage Cumulé
1	1,95428	65,143	65,143
2	1,0	33,333	98,476
3	0,0457188	1,524	100,000

A partir de cette analyse statistique multivariables, on peut conclure que la viscosité (Visco) est négativement corrélée avec la température (T) et est positivement corrélée avec la teneur MgO (Figure 32). Autrement dit, toute augmentation de la température conduit directement à une diminution de la viscosité apparente de ce profil de l'ACP et toute augmentation de la teneur en MgO contribue à des augmentations non négligées de ce paramètre qui influe directement la filtrabilité et les rentabilités des lignes de production de l'acide phosphorique industriel par la voie humide.

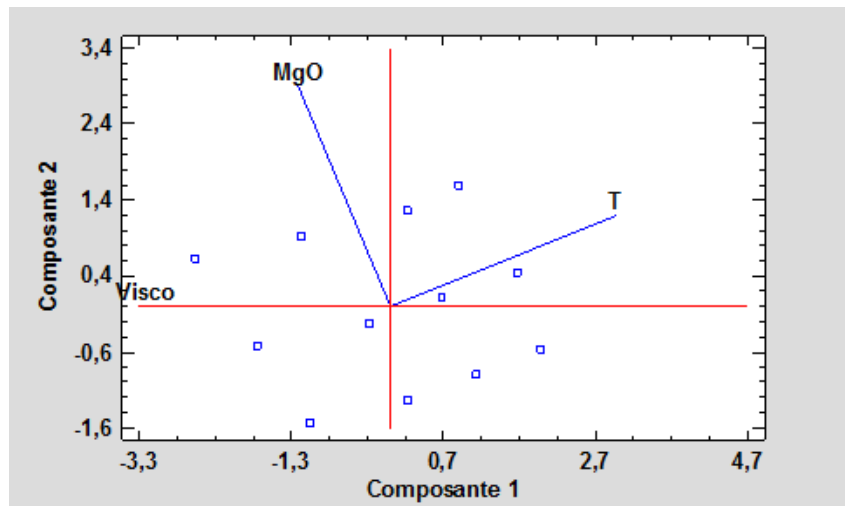


Figure 32 : Biplot des variables de l'ACP 29%P₂O₅

c- Modèle semi-empirique de la viscosité apparente de l'ACP 29%P₂O₅

L'équation du modèle obtenue après son ajustement par les données mesurées expérimentalement est la suivante (Eq22) :

$$\eta = -50,9263 + 0,20785 \cdot MgO^2 + 53,4973 \cdot e^{\frac{1,60284}{T}} \quad (\text{Eq22})$$

Pour ce modèle, Les statistique R² et R²_{ajusté} sont respectivement 96,522% et 95,2175%. L'erreur-type d'estimation indique que l'écart-type des résidus vaut 0,286209. L'erreur absolue moyenne (MAE) est de 0,197362.

Moyennant ce modèle, on a pu représenter la surface de réponse de cette viscosité apparente en fonction de la température du milieu et de la teneur en magnésium dans ce profil de l'ACP (Figure 33).

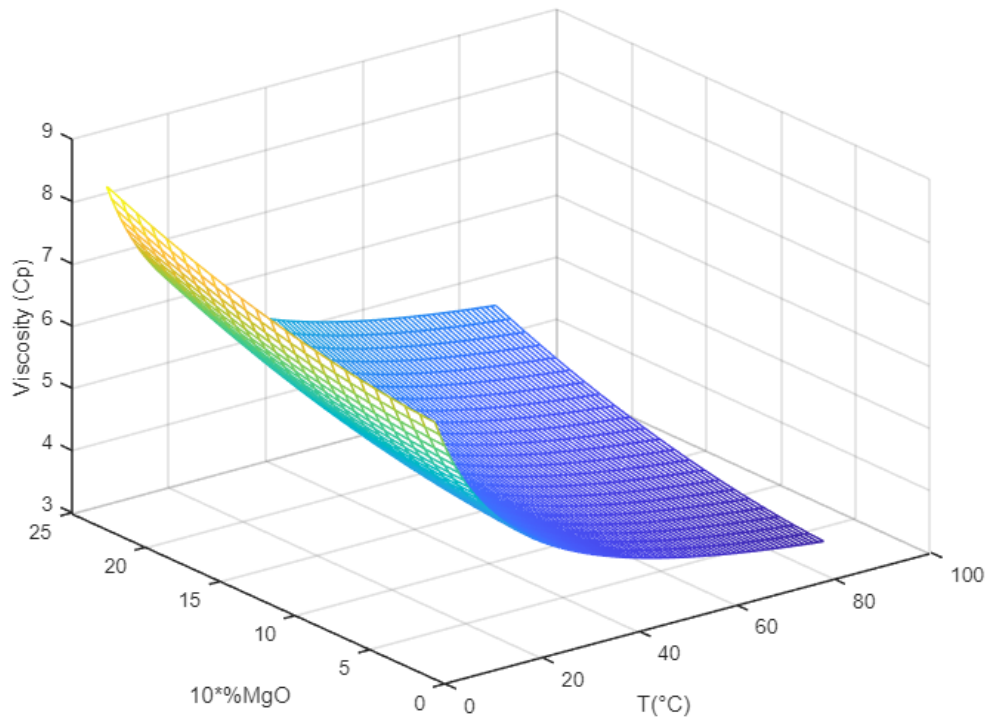


Figure 33 : Surface de réponse pour la viscosité apparente de l'ACP 29%P₂O₅

5. Etude d'impact de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique 42%P₂O₅

5.1. Détermination du comportement rhéologique de l'ACP 42%P₂O₅

L'essentiel des résultats des mesures expérimentales de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement et de la température des différents profils de l'ACP 42%P₂O₅ objet de cette étude, sont reportés sur le tableau 3 de l'annexe A.

L'analyse et le traitement des rhéogrammes obtenus montrent que ces derniers sont des courbes ayant des concavités orientées vers le haut. Ils sont très semblables à ceux de l'ACP 18%P₂O₅ et l'ACP 29%P₂O₅ (Figure 34). Par conséquent, on peut donc conclure que le profil de l'ACP 42%P₂O₅ se comportent comme un fluide rhéoépaississant. Sauf que à 40°C pour l'ACP 42%P₂O₅ sans dopage et à 22°C pour tous les profils de l'ACP 42%, les courbes présentent des concavités vers les hauts minimales par rapport aux autres. Elles ont tendances à être linéaire, en présentant un comportement proche d'un comportement des plastiques de Bingham.

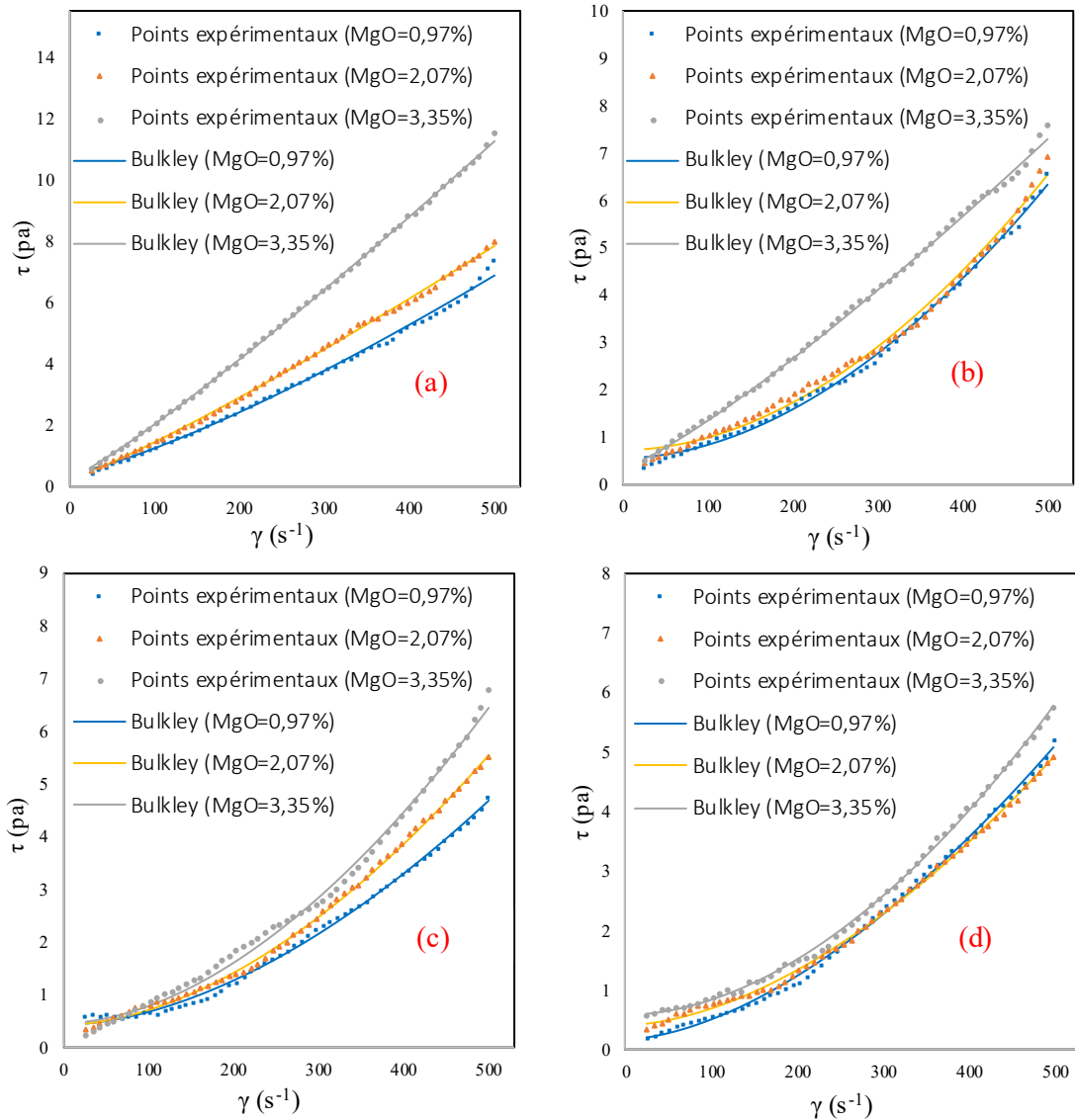


Figure 34 : Rhéogrammes de l'ACP 42%P₂O₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C

Le modèle Herschel Bulkley décrit d'une manière très adéquate, le comportement rhéologique de ces profils d'acide phosphorique dans différentes conditions de température et pour différentes teneurs en magnésium, ce modèle présente un coefficient de régression R^2 moyenne sur toute l'intervalle de température supérieure à 99,35% et un erreur absolue moyen inférieure à 0,1209.

Les différents paramètres rhéologiques estimés sont regroupés dans le tableau 16. On constate par conséquent, que les valeurs de la contrainte seuil τ_0 sont toutes positives et présentent une faible variation sur tout le domaine étudié avec une valeur moyenne de 0,408 pascal. Cependant, l'indice de fluidification "n" reste toujours supérieur à 1. Il oscille en effet, entre 1,13 et 1,91.

Tableau 16 : Paramètres des modèles rhéologiques de l'ACP 42%P₂O₅

T(°C)	%MgO	τ_0 (Pa)	K (Pa.S ⁿ)	N	R-carré	Erreur absolue moyenne
22	0,97	0,40426	2,260E-03	1,28	99,65	0,0752
	2,07	0,25138	6,010E-03	1,15	99,89	0,0575
	3,35	0,24743	9,631E-03	1,13	99,97	0,0314
40	0,97	0,53078	4,887E-05	1,88	99,75	0,0725
	2,07	0,71446	3,915E-05	1,92	99,35	0,1210
	3,35	0,34433	4,046E-03	1,20	99,88	0,0479
60	0,97	0,40734	7,495E-05	1,76	99,73	0,0532
	2,07	0,41249	7,562E-05	1,79	99,87	0,0449
	3,35	0,45137	8,381E-05	1,80	99,52	0,1062
80	0,97	0,16289	1,515E-04	1,67	99,79	0,0576
	2,07	0,40684	9,437E-05	1,73	99,85	0,0436
	3,35	0,56555	4,378E-05	1,88	99,90	0,0394

5.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 42%P₂O₅

Les résultats de calcul de la viscosité apparente à différentes conditions de température et de teneur en MgO sont résumés sur le tableau 17 puis représentés sous graphique sur la figure 35. L'analyse de ces résultats montre que la viscosité augmente sensiblement avec l'augmentation la teneur en magnésium dans l'ACP 42%P₂O₅. A titre d'exemple et à la température 22°C, elle passe de 13,04cP à 21,4cP lorsque la teneur en MgO augmente dans le milieu du 0,97 à 3,35%MgO. En revanche, cet écart diminue quand la température augmente.

Tableau 17 : Viscosité de l'ACP 42%P₂O₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO

T (°C)	%MgO	Viscosité apparente (cP)
22	0,97	13,04
	2,07	15,10
	3,35	21,40
40	0,97	9,95
	2,07	11,06
	3,35	14,15
60	0,97	7,72
	2,07	8,70
	3,35	9,93
80	0,97	7,43
	2,07	8,10
	3,35	9,52

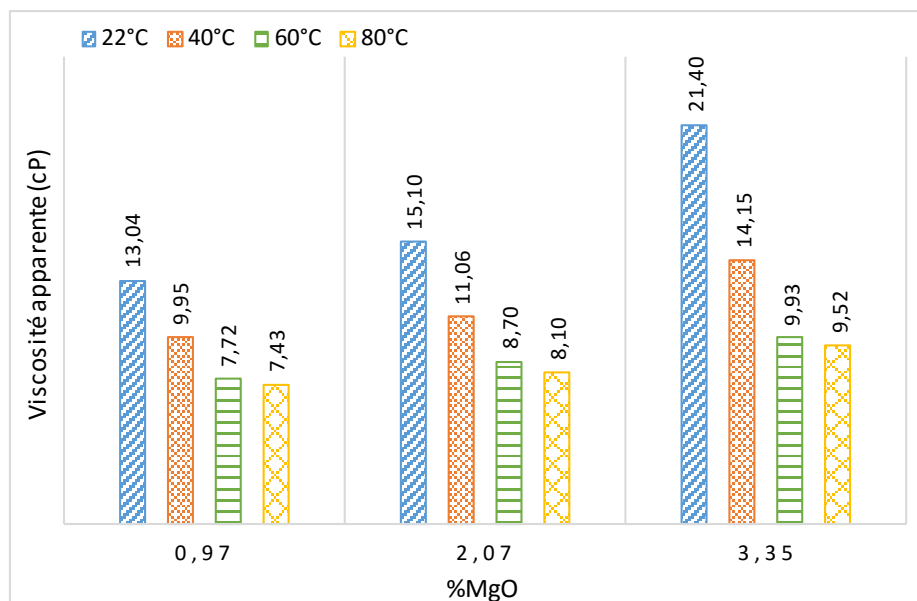


Figure 35 : Variation de la viscosité de l'ACP 42%P₂O₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO

5.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 42%P₂O₅

a- Analyse ANOVA à plusieurs facteurs

Le tableau 18, ci-dessous, présente l'analyse de la variance de la viscosité en fonction des deux variables : la température T et la teneur massique en MgO. On constate par conséquent, que ces deux facteurs sont statistiquement significatifs pour un niveau de confiance de 95%. En effet, les valeurs calculées de leurs probabilités sont toutes inférieures à 0,05.

Tableau 18 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 42%P₂O₅

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Probabilité
EFFETS PRINCIPAUX					
A:T	127,15	3	42,383333	17,61	0,002
B:MgO	37,7	2	18,85	7,83	0,021
RESIDU	14,44	6	2,406667		
TOTAL (CORRIGE)	179,3	11			

Tous les F sont basés sur l'erreur résiduelle quadratique moyenne.

Ddl : Degré de liberté

b- Analyse en composantes principales

Deux (2) composantes principales ont été extraites. Il s'agit des deux premières composantes ayant des valeurs propres supérieures ou égales à 1,0 et qui forme le premier plan principal dont la variabilité des données mesurées est expliquée à environ 96,88% (Tableau 19).

Tableau 19 : Analyse en composantes principales de l'ACP 42%P₂O₅

Numéro Composante	Valeur Propre	Pourcentage de variance	Pourcentage Cumulé
1	1,90611	63,537	63,537
2	1,0	33,333	96,870
3	0,0938897	3,130	100,000

A partir de cette analyse statistique multivariables, on peut conclure que la viscosité (Visco) est négativement corrélée avec la température (T) et est positivement corrélée avec la teneur en MgO. Ainsi la température et la teneur en magnésium ne sont probablement pas corrélées (Figure 36).

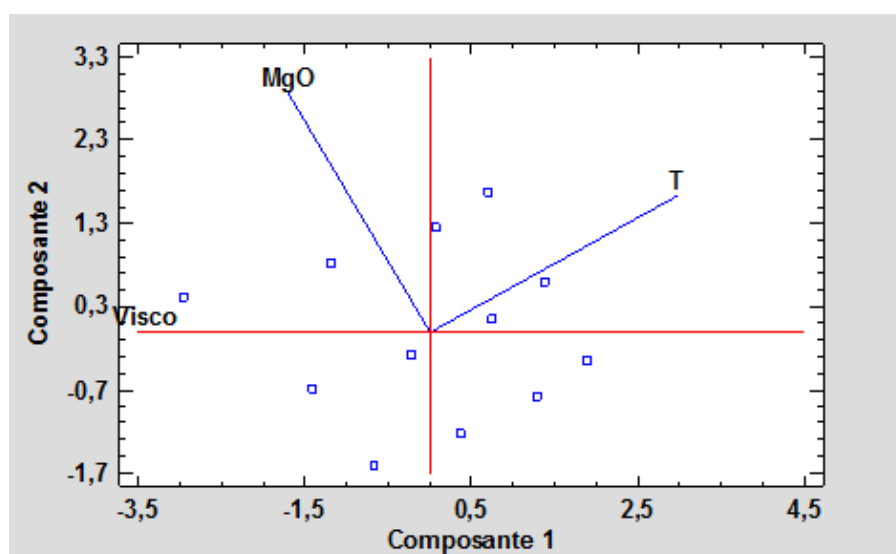


Figure 36 : Biplot des variables de l'ACP 42%P₂O₅

c- Modèle semi-empirique de la viscosité apparente de l'ACP42%P₂O₅

L'équation du modèle obtenue après son ajustement par les données mesurées expérimentalement est la suivante (Eq23) :

$$\eta = -43,7336 + 0,413543.MgO^2 + 46,86.e^{\frac{4,7018}{T}} \quad (\text{Eq23})$$

Pour ce modèle, Les statistique R² et R²_{ajusté} sont respectivement 91,1821% et 87,8754%. L'erreur-type d'estimation indique que l'écart-type des résidus vaut 1,4058. L'erreur absolue moyenne (MAE) est de 0,925238.

Moyennant ce modèle, on a pu représenter la surface de réponse de cette viscosité apparente en fonction de la température du milieu et de la teneur en magnésium dans ce profil de l'ACP (Figure 37).

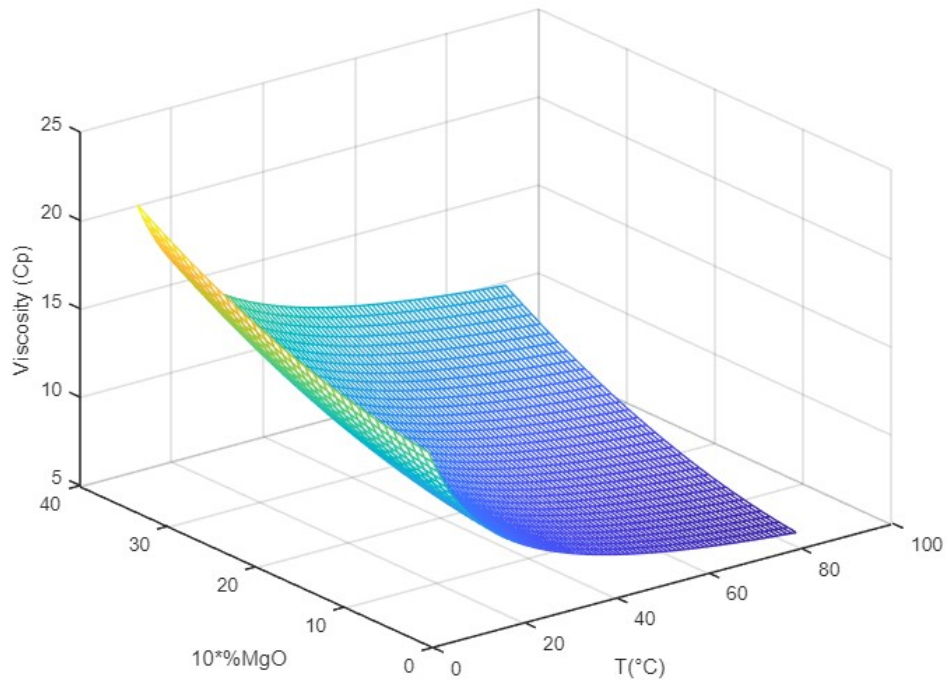


Figure 37 : Surface de réponse pour la viscosité de l'ACP 42%P₂O₅

6. Etude d'impact de magnésium sur le comportement rhéologique de l'acide phosphorique 54%P₂O₅

6.1. Détermination du comportement rhéologique de l'ACP 54%P₂O₅

Les résultats des mesures expérimentales de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement et de la température des différents profils de l'ACP 54%P₂O₅, sont reportés sur le tableau 4 de l'annexe A.

Les Rhéogrammes obtenus (Figure 38) pour l'ACP 54% présentes des lignes droites à 22°C et à 40°C pour tous les profils, Il s'agit bien d'un comportement Newtonien ou de Bingham. Mais à 60°C et 80°C les courbes présentent un comportement rhéoépaississant sauf que l'ACP 54% sans dopage présente une concavité vers le haut minime en se rapprochant d'un comportement Newtonien ou de Bingham.

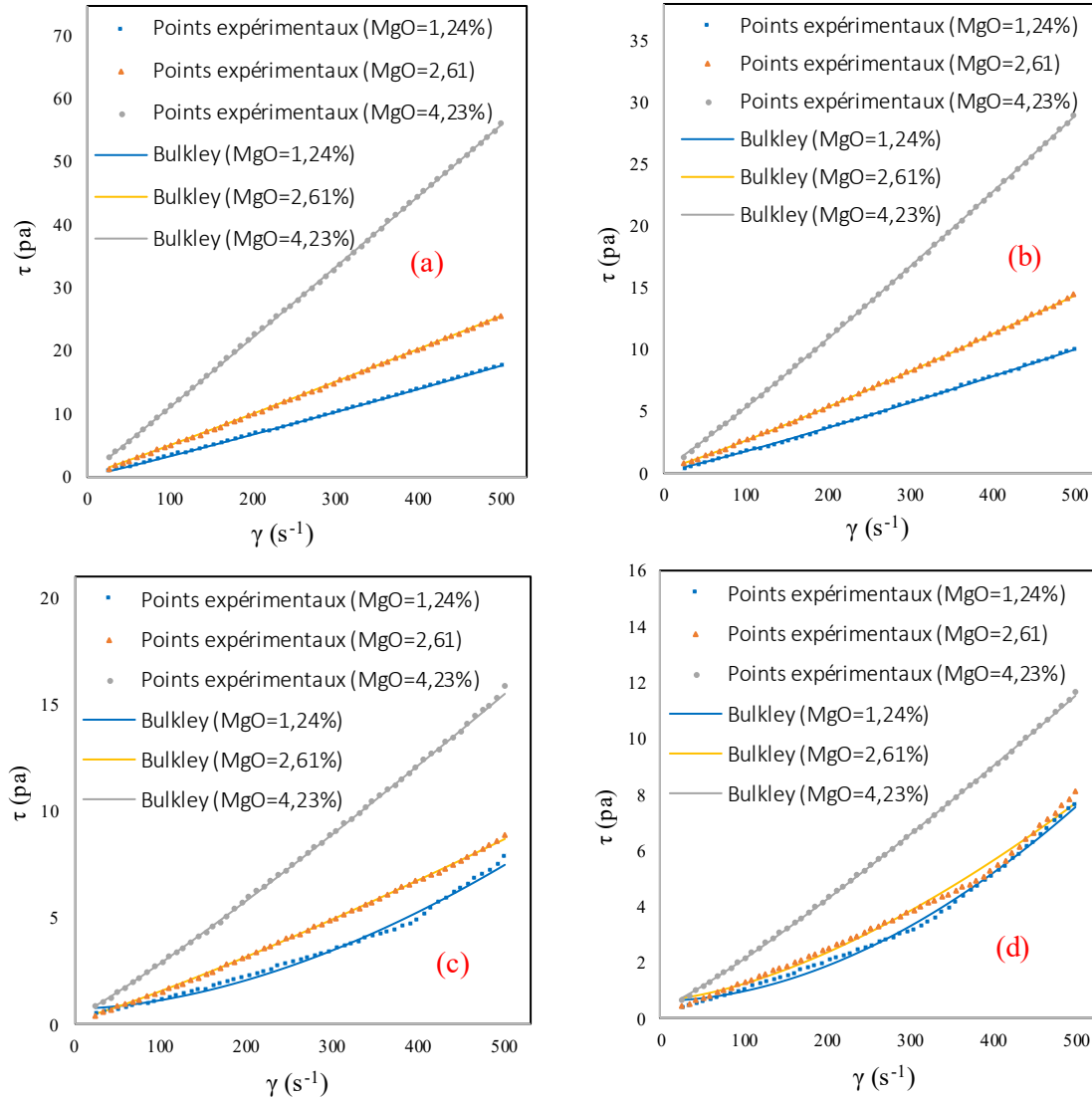


Figure 38 : Rhéogrammes de l'ACP 54%P₂O₅ à (a) 22°C; (b) 40°C; (c) 60°C ; (d) 80°C.

Le modèle Herschel Bulkley décrit d'une manière très adéquate, le comportement rhéologique de ces profils d'acide phosphorique dans différentes conditions de température et pour différents teneurs en magnésium, ce modèle présente un coefficient de régression R^2 moyenne sur toute l'intervalle de température supérieure à 99,3% et un erreur absolue moyen inférieure à 0,1496.

Les différents paramètres rhéologiques estimés sont regroupés dans le tableau 20. On constate par conséquent, que l'indice de fluidification (n) est égal approximativement 1 à 22°C, et par conséquent le comportement rhéologique de l'ACP 54% pour les différentes teneurs en magnésium suit la loi de Bingham puisque les valeurs de la contrainte seuil τ_0 sont toutes positives et présentent une faible variation sur tout le domaine étudié avec une valeur moyenne de 0,384 pascal. Cependant, l'indice de fluidification " n " augmente avec la température et devient supérieure à 1 en dépassant la température de 22°C et la concavité des courbes devient plus intense. Et donc le comportement rhéologique de l'ACP 54% devient rhéoépaississant.

Tableau 20 : Paramètres des modèles rhéologiques de l'ACP 54%P₂O₅

T(°C)	%MgO	τ_0 (Pa)	K (Pa.S ⁿ)	n	R-carré	Erreur absolue moyenne
22	1,24	0,28628	2,250E-02	1,07	100,00	0,0121
	2,61	0,26329	3,741E-02	1,05	100,00	0,0197
	4,23	0,38944	9,704E-02	1,02	100,00	0,0397
40	1,24	0,12979	9,397E-03	1,12	99,99	0,0195
	2,61	0,33550	1,322E-02	1,12	99,99	0,0269
	4,23	0,39384	3,253E-02	1,09	100,00	0,0372
60	1,24	0,75161	1,127E-04	1,77	99,30	0,1420
	2,61	0,18164	6,527E-03	1,15	99,97	0,0322
	4,23	0,28027	1,498E-02	1,11	99,98	0,0381
80	1,24	0,63047	5,950E-05	1,88	99,60	0,1123
	2,61	0,61847	4,375E-04	1,56	99,30	0,1496
	4,23	0,34844	8,555E-03	1,15	99,99	0,0282

6.2. Effet du MgO et de la température sur la viscosité apparente de l'ACP 54%P₂O₅

Les résultats de calcul de la viscosité apparente à différentes conditions de température et de teneur en MgO sont résumés sur le tableau 21 puis représentés sous graphique sur la figure 39. L'analyse de ces résultats montre que la viscosité augmente d'une manière très significative avec l'augmentation la teneur en magnésium dans l'ACP 54%P₂O₅. A titre d'exemple et à la température 22°C, elle passe de 34,67cP à 111,65cP lorsque la teneur en MgO augmente dans le milieu du 1,24 à 4,23%MgO. Cependant, cet écart en viscosité diminue quand la température augmente.

Tableau 21 : Viscosité de l'ACP 54%P₂O₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO

T (°C)	%MgO	Viscosité apparente (cP)
22	1,24	34,67
	2,61	50,21
	4,23	111,65
40	1,24	18,86
	2,61	27,70
	4,23	55,37
60	1,24	12,90
	2,61	16,18
	4,23	29,60
80	1,24	11,87
	2,61	13,47
	4,23	22,02

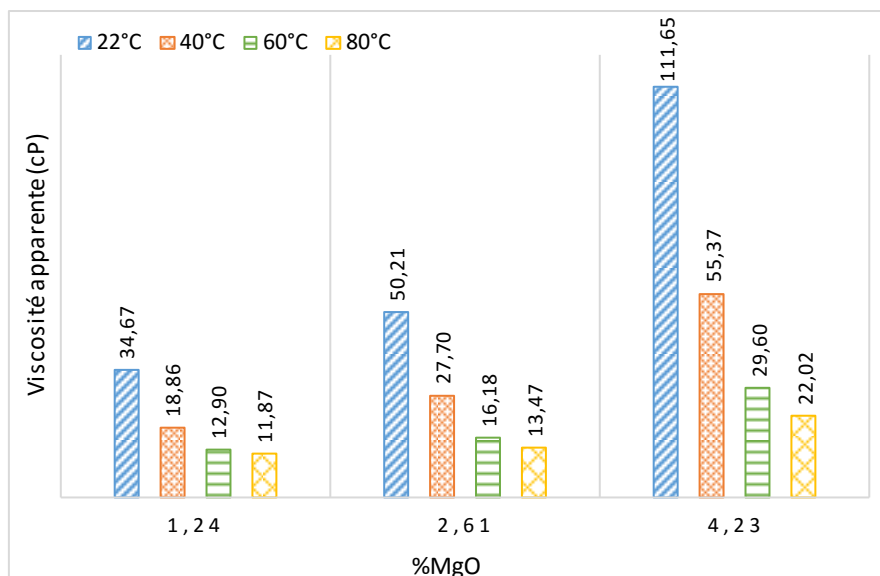


Figure 39 : Variation de la viscosité de l'ACP 54%P₂O₅ en fonction de la Température et de la teneur en MgO

6.3. Modélisation de la viscosité apparente de l'ACP 54%P₂O₅

a- Analyse ANOVA à plusieurs facteurs

Le tableau 22, ci-dessous, présente l'analyse de la variance de la viscosité en fonction des deux variables : la température T et la teneur massique en MgO. On constate par conséquent, que ces deux facteurs sont statistiquement significatifs pour un niveau de confiance de 95%. En effet, les valeurs calculées de leurs probabilités sont toutes inférieures à 0,05.

Tableau 22 : Analyse de la variance pour la viscosité de l'ACP 54%P₂O₅

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Probabilité
EFFETS PRINCIPAUX					
A:T	4598,34	3	1532,78	6,07	0,0300
B:MgO	2740,85	2	1370,43	5,43	0,0451
RESIDU	1514,97	6	252,495		
TOTAL (CORRIGE)	8854,16	11			

Tous les F sont basés sur l'erreur résiduelle quadratique moyenne.

Ddl : Degré de liberté

b- Analyse en composantes principales

Deux (2) composantes principales ont été extraites. Il s'agit des deux premières composantes ayant des valeurs propres supérieures ou égales à 1,0 et qui forme le premier plan principal dont la variabilité des données mesurées est expliquée à environ 95,17% (Tableau 23).

Tableau 23 : Analyse en composantes principales de l'ACP 54%P₂O₅

Numéro Composante	Valeur Propre	Pourcentage de variance	Pourcentage Cumulé
1	1,85516	61,839	61,839
2	1,0	33,333	95,172
3	0,144837	4,828	100,000

À partir de cette analyse statistique multivariées, on peut conclure que la viscosité (Visco) est négativement corrélée avec la température (T) et est positivement corrélée avec la teneur en MgO. Ainsi la température et la teneur en magnésium ne sont probablement pas corrélées (Figure 40).

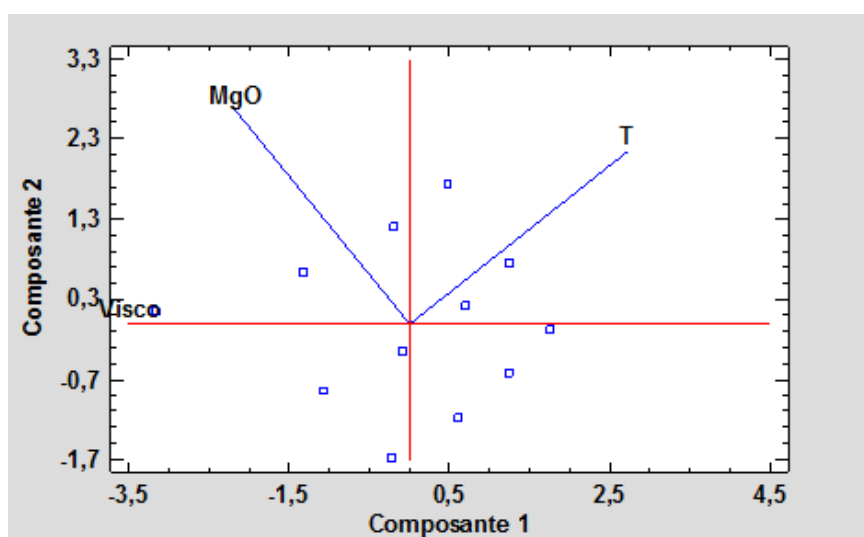


Figure 40 : Biplot des variables de l'ACP 54%P₂O₅

c- Modèle semi-empirique de la viscosité apparente de l'ACP 54%P₂O₅

L'équation du modèle obtenue après son ajustement par les données mesurées expérimentalement est la suivante (Eq24) :

$$\eta = -1519,17 + 2,20072.MgO^2 + 1495,79.e^{\frac{1}{T}} \quad (\text{Eq24})$$

Pour ce modèle, Les statistique R² et R²_{ajusté} sont respectivement 82,3129% et 78,3824%. L'erreur-type d'estimation indique que l'écart-type des résidus vaut 13,1911. L'erreur absolue moyenne (MAE) est de 8,74772.

Moyennant ce modèle, on a pu représenter la surface de réponse de cette viscosité apparente en fonction de la température du milieu et de la teneur en magnésium dans ce profil de l'ACP (Figure 41).

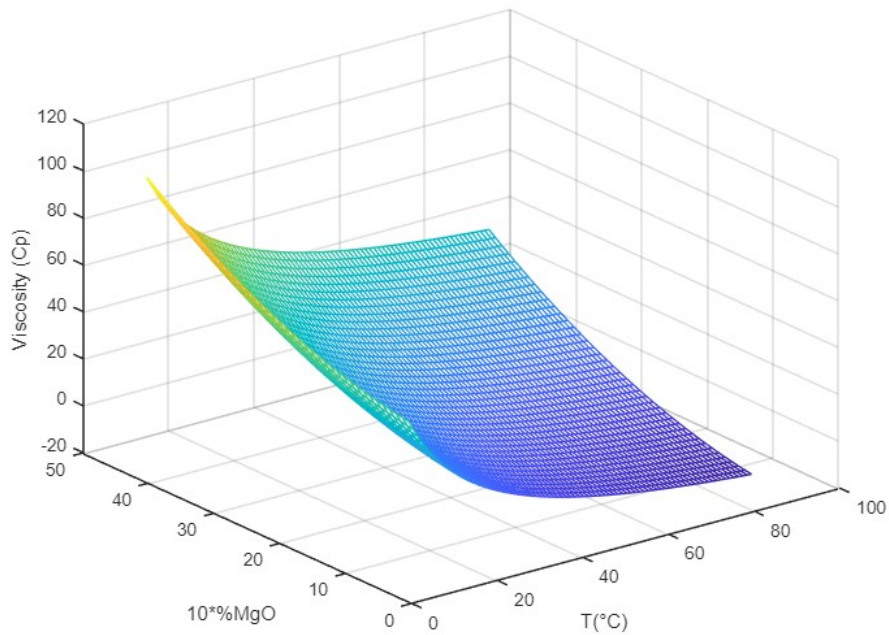


Figure 41 : Surface de réponse pour la viscosité de l'ACP 54%P₂O₅

7. Evaluation d'impact de magnésium sur la viscosité de l'ACP lors de sa concentration

Dans ce qui précède, nous avons étudié les impacts de la teneur en magnésium sur les viscosités de différents profils industriels de l'ACP fabriqués moyennant la voie humide. Nous avons en effet, constaté que leurs viscosités augmentent considérablement avec l'augmentation de la teneur en magnésium. Cependant, on peut remarquer que l'ampleur de l'effet de magnésium est directement liée au titre en P₂O₅. Ses impacts sont en effet, très remarquables sur les acides phosphoriques concentrés que sur les profils d'acide phosphorique relativement dilués (Figure 42). En effet, la concentration d'un acide 29%P₂O₅ dopé en magnésium conduit à la fabrication d'un ACP 54%P₂O₅ de grande viscosité. Pour montrer cet effet, nous avons dessiné le tableau 24, qui présente les différences.

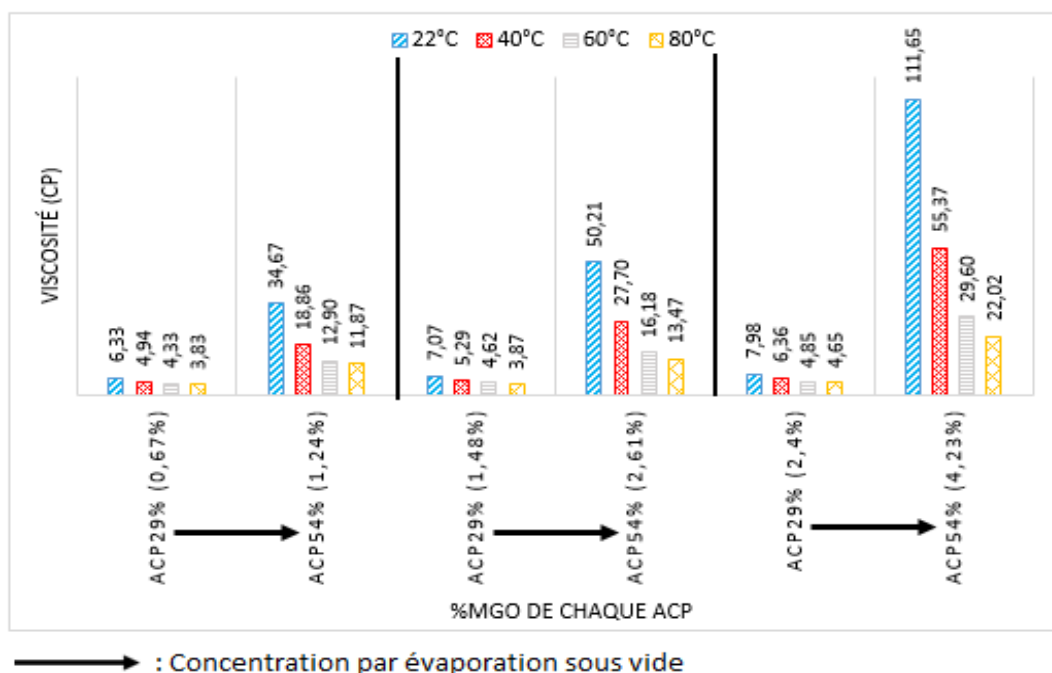


Figure 42 : Impact de la concentration sur l'augmentation de la viscosité en présence de magnésium

Tableau 24 : Calcul des Différences en viscosité entre ACP 29% et ACP 54%

Température (°C)	ACP 29%P ₂ O ₅				ACP 54%P ₂ O ₅ produit par concentration			
	%MgO	Différence de concentration en MgO	Viscosité (mPa.s)	Différence en viscosité (mPa.s)	%MgO	Différence de concentration en MgO	Viscosité (mPa.s)	Différence en viscosité (mPa.s)
22	0,67	1,73	6,33	1,65	1,24	2,99	34,67	76,98
	2,4		7,98		4,23		111,65	
40	0,67	1,73	4,94	1,42	1,24	2,99	18,86	36,51
	2,4		6,36		4,23		55,37	
60	0,67	1,73	4,33	0,52	1,24	2,99	12,90	16,7
	2,4		4,85		4,23		29,60	
80	0,67	1,73	3,83	0,82	1,24	2,99	11,87	10,15
	2,4		4,65		4,23		22,02	

Selon le tableau 24, à température ambiante (22°C) en passant d'un ACP 29%P₂O₅ ayant une teneur en MgO de 0,67% à 2,4% avec une différence de 1,73% en MgO, une différence de viscosité a été provoquée de 1,65cP. Lorsque ces deux acides phosphoriques étaient concentrés à 54%P₂O₅, la différence en MgO devient 2,99%, et la différence en viscosité devient 77cP, ce qui correspond à environ 46 fois par rapport à la différence en viscosité dans l'ACP 29%. Cependant, cette différence est devenue moins importante au fur et à mesure que la température augmente ; elle devient 36,51cP à 40°C, 16,7cP à 60°C et 10,15cP à 80°C. Par conséquent, nous concluons que le magnésium provoque l'augmentation de la viscosité de l'acide phosphorique 29%P₂O₅ mais son effet est très remarquable sur la viscosité de l'acide phosphorique 54%P₂O₅.

8. Conclusion

L'établissement expérimental et le déploiement des rhéogrammes des profils de l'ACP, sur l'intervalle de température [22°C-80°C], montrent que tous ces derniers se comportent comme des fluides rhéoépaississants, excepte l'ACP 54%P₂O₅ qui révèle un comportement très proche des fluides plastiques de Bingham à la température de 22°C. En plus, pour les différents profils

de l'ACP étudiés, le modèle rhéologique d'Herschel Bulkley généralisé s'avère le modèle mathématique le plus adéquat pour décrire leurs comportements rhéologiques à différentes teneurs en MgO et dans différentes conditions de température.

Enfin, l'analyse des différents résultats obtenus nous a permis de conclure que la viscosité des acides phosphoriques augmente avec l'augmentation de la teneur en magnésium et diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, l'effet de magnésium sur l'augmentation de la viscosité s'avère très important dans les profils de l'ACP concentrés.

Partie III : Etude Expérimentale de la réduction de la teneur en magnésium de l'acide phosphorique industriel par précipitation chimique

I. Introduction

Selon l'étude et la synthèse bibliographiques entreprises dans ce travail de recherche, nous avons constaté que la précipitation chimique peut être considérée comme la méthode la plus privilégiée pour la réduction de la teneur en Magnésium dans presque tous les profils des acides phosphoriques industriels fabriqués par la voie humide.

Cette partie du travail est en effet, consacrée à la recherche et au développement d'une méthode efficace de précipitation de magnésium. Cette dernière sera par la suite, une base pour développer et mettre au point d'un éventuel procédé industriel innovant pour réduire ou éliminer totalement cette impureté indésirable de ces types de profils d'acide phosphorique avant qu'ils soient concentrés.

A partir de la synthèse bibliographique, nous avons opté pour le choix de deux types de méthodes. Le premier type consiste à ajouter des réactifs donneurs de fluor, aluminium et ammonium pour précipiter un complexe contenant le magnésium, tandis que le deuxième consiste à l'ajout de l'acétone et de l'acide fluosilicique pour précipiter le magnésium sous forme de phases minérales de fluosilicate de magnésium.

II. Précipitation du magnésium par ajout des réactifs donneurs fluor, aluminium et ammonium

1. Principe

Cette étude expérimentale consiste à ajouter sur un ACP 29%P₂O₅ à la fin de son cycle de production dans l'étape de stockage lorsque la température diminue jusqu'à 60°C, d'une manière distincte, de trois réactifs donneurs du fluor (F), de l'aluminium (Al) et du l'ammonium (NH₄) et déterminer pour chaque cas d'ajout, les éventuelles phases minérales précipitées et qui intègrent dans leurs formules chimique le magnésium

Les réactifs sont ajoutés tout en variant les rapports molaires (RM) F/Mg, Al/Mg et NH₄/Mg selon le plan d'expériences ci-dessous (Tableau 25).

Tableau 25 : Domaine expérimentale d'ajout F, Al et NH₄

Facteurs	Nombre de Niveaux	Ratio Molaire
F/Mg	2	12
		18
Al/Mg	2	1
		1,5
NH ₄ /Mg	2	0
		4

Dans l'objectif d'optimiser le nombre d'expériences et de faciliter l'interprétation des résultats, les tests expérimentaux ont été entrepris en adoptant un plan factoriel complet ci-dessous (Tableau 26) :

Tableau 26 : Plan d'expérimentation d'ajout F, Al et NH₄

N° Essai	Rapports molaires		
	F/Mg	Al/Mg	NH ₄ /Mg
1	12	1	0
2	18	1	0
3	12	1,5	0
4	18	1,5	0
5	12	1	4
6	18	1	4
7	12	1,5	4
8	18	1,5	4

2. Matériels et réactifs

Les produits mis en jeu dans ce protocole opératoire sont :

- L'acide phosphorique filtré, issu de l'étape d'attaque et filtration, dont les teneurs en P₂O₅ et en MgO sont respectivement 25,8% et 0,64%. Cet acide est filtré pour éliminer tout le solide en suspension y contenu. Ce, dans l'objectif de ne caractériser que les phases minérales qui se précipitent suite à l'ajout des additifs ;
- L'acide fluorhydrique, comme donneur de fluor. Ce dernier a une concentration massique en fluor de 40% ;
- Le nitrate d'aluminium de 98% et qui utilisé comme donneur d'aluminium ;
- Le nitrate d'ammonium d'une pureté de 98%.

L'une des raisons pour laquelle les nitrates sont utilisés dans ces essais laboratoire est le fait que l'essentiel de l'acide phosphorique produit par voie humide est destiné pour la fabrication des engrais complexe à base des phosphates d'ammonium (DAP, MAP, ...). Par suite, cette impureté dont une quantité peut rester dans l'acide phosphorique traité ne posera pas d'éventuels problèmes en aval dans la chaîne de fabrication des fertilisant complexes.

Le matériel utilisé dans ces tests de précipitation du magnésium sont des équipements usuels de laboratoire. Il s'agit essentiellement :

- D'une plaque chauffante à agitateur magnétique équipée d'un thermorégulateur, pour maintenir la température fixe à 60°C ;
- D'une centrifugeuse pour séparer la phase liquide de la phase solide
- De la verrerie usuelle de laboratoire.

3. Protocole expérimental

Nous avons entrepris huit (8) essais laboratoires. Pour chaque essai, on commence par chauffer, dans des béchers de 100 ml, l'acide phosphorique jusqu'à une température de 60°C. Cette température correspond à celle par laquelle l'acide phosphorique 29%P₂O₅ quitte les installations industrielles de sa production par voie humide. Ensuite, nous commençons par l'introduction successive des agents précipitants selon le plan factoriel d'expériences décrit dans le paragraphe précédent. Tout au long de ses essais, l'agitation est maintenue constante (voir montage sur la figure 43).



Figure 43 : Montage de précipitation par ajout F, Al et NH₄

Après solubilisation complète des additifs (environ 20 minutes), le mélange réactionnel est subdivisé en deux échantillons :

- Un premier échantillon d'environ 10ml : Il est utilisé pour suivre la turbidité en fonction du temps à l'aide d'un turbidimètre. Ce suivi a pour objectif de déterminer la vitesse moyenne de chutes des particules solides formés et la cinétique de clarification (séparation Liquide-Solide) de l'ACP traité ;
- Un deuxième échantillon qui subira une séparation liquide-solide par une première centrifugation (Figure 44.a) pour séparer l'acide phosphorique traité de la phase solide formés par des phases minérales précipités. L'acide filtré obtenu est caractérisée pour déterminer ses teneurs en P₂O₅ et en MgO. Cependant, la phase solide restante dans les tubes de centrifugation et mélangée avec l'eau distillé (d'environ 20ml) pour laver les traces d'acide imprégnés. Le mélange est agité manuellement puis subit une deuxième opération de centrifugation (Figure 44.b) pour récupérer le solide lavé, qui est séché par la suite pour subir une caractérisation en DRX.

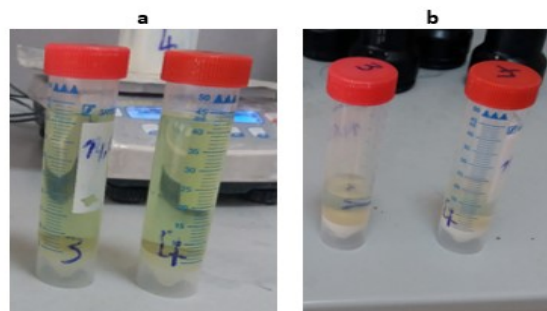


Figure 44 : (a) La première centrifugation ;(b) La deuxième centrifugation

4. Résultats et discussions

L'essentiel des résultats obtenus à partir des différents essais laboratoire concerne en plus du suivi des teneurs en P_2O_5 et en MgO dans les échantillons d'acides traités à différentes conditions expérimentales, le suivi de leurs turbidités en fonction de temps. Ces trois paramètres sont de très grand intérêt pour d'une part, la détermination le rendement récupération de P_2O_5 et celui d'élimination de MgO . D'autre part, ils sont essentiels pour la caractérisation de la cinétique l'opération de séparation de liquide traité de solide formé. Les principaux résultats expérimentaux obtenus sont résumés dans le tableau 27 ci-dessous.

Tableau 27 : Résultats expérimentaux de la précipitation du magnésium par ajout des additifs donneurs du Fluor, de l'Alumine et de NH_4

N° Essai	Rapports molaires			Rendement de récupération de P_2O_5 (%)	Rendement d'élimination de MgO (%)	Vitesse moyenne de chute des particules (NTU/min)
	F/Mg	Al/Mg	NH_4/Mg			
1	12	1	0	95,09	90,73	7,20
2	18	1	0	93,91	35,42	3,15
3	12	1,5	0	94,51	92,34	4,08
4	18	1,5	0	99,61	54,58	2,51
5	12	1	4	95,64	98,02	8,82
6	18	1	4	95,39	55,74	6,61
7	12	1,5	4	99,69	98,15	16,04
8	18	1,5	4	92,68	51,20	9,11

Statistiquement, on peut constater que pour les différents essais expérimentaux, le rendement de récupération de P_2O_5 varie entre 93% et 99% avec un écart type de 2,544, alors que celui d'élimination de MgO varié d'une manière intense entre 35% et 98%. Son écart-type est en effet de l'ordre de 25,253. Pour la vitesse de sédimentation des particules solides formés, l'analyse des différents résultats montre que ce paramètre est très sensible à la variation des trois rapports molaires. Il possède en effet, des valeurs qui varient entre 2,51NTU/min et 16NTU/ et un écart-type assez large de l'ordre de 4,357.

Pour quantifier les effets individuels de chaque type d'additif sur les trois paramètres d'étude qui caractérise cette approche de réduction de taux de magnésium dans l'ACP 29% P_2O_5 , nous avons entamé une analyse factoriel complet en établissant des diagrammes des effet des rapports molaires de chaque réactif (F/Mg, Al/Mg et NH_4/Mg) sur le rendement de récupération de P_2O_5 (Figure 45), sur le rendement d'élimination de MgO (Figure 46) et sur la vitesse de sédimentation des particules solides formées (Figure 47).

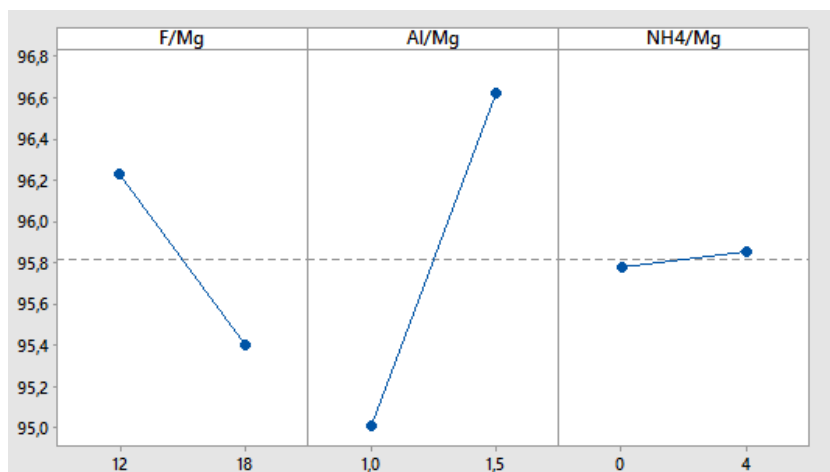


Figure 45 : Diagrammes d'impact des rapports molaires F/Mg, Al/Mg et NH4/Mg sur le rendement de récupération P₂O₅.

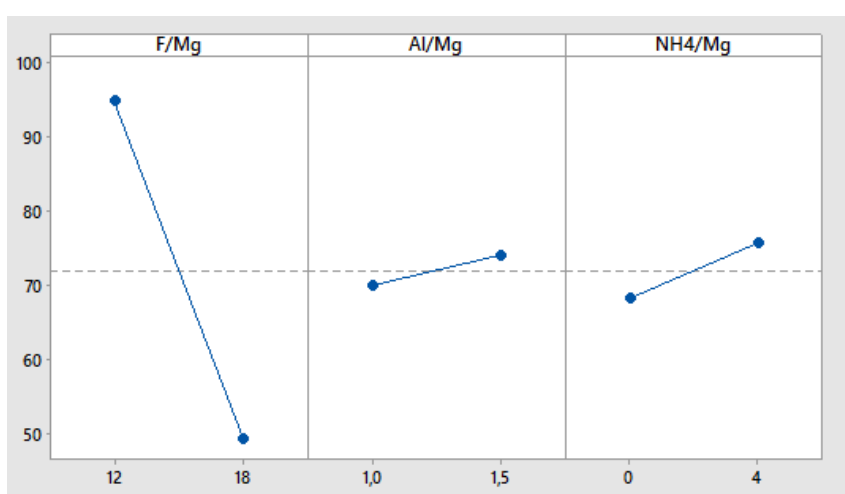


Figure 46 : Diagrammes d'impact des rapports molaires F/Mg, Al/Mg et NH4/Mg sur le rendement d'élimination MgO.

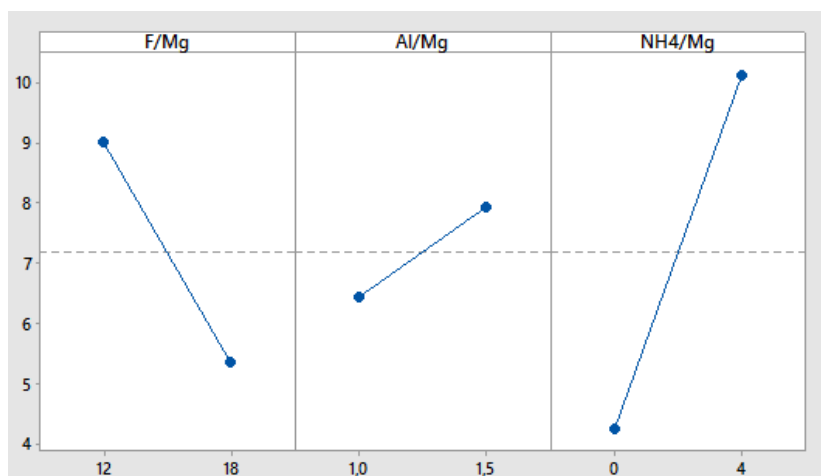


Figure 47 : Diagrammes d'impact des rapports molaires F/Mg, Al/Mg et NH4/Mg sur la vitesse de chute.

L'analyse et le dépouillement des différents diagrammes ci-dessus, montre que :

- L'augmentation du rapport molaire $\frac{F}{Mg}$ contribue à des baisses très significative non seulement de rendements d'élimination de Magnésium de l'ACP 29%P₂O₅, mais aussi

la détérioration du rendement de récupération de P_2O_5 et à la cinétique de sédimentation des particules solides formés.

- L'augmentation du rapport molaire $\frac{Al}{Mg}$ contribue à l'amélioration des trois paramètres de ce procédé de séparation de magnésium. Cependant, son influence positive est très visible sur le rendement de récupération de P_2O_5 . On peut conclure par conséquent que l'aluminium empêche la coprécipitation du P_2O_5 sous forme de phase minérales solides. En plus, malgré que sa présence soit obligatoire pour la précipitation de magnésium, les différents essais expérimentaux dans lesquels on a varié le rapport molaire de $\frac{Al}{Mg}$ entre 1 et 1,5 n'ont pas révélé d'améliorations significatif du rendement d'élimination de Magnésium.
- L'augmentation du rapport molaire $\frac{NH_4}{Mg}$ contribue d'une manière très significative aux améliorations de la vitesse de sédimentation, au rendement de récupération du P_2O_5 et à la réduction du taux du magnésium dans les échantillons des ACP traités.

Qualitativement, les rendements de récupération de P_2O_5 et d'élimination de Magnésium ainsi la vitesse de sédimentation des particules en fonction de tous les rapports molaires testés F/Mg, Al/Mg et NH_4/Mg sont présentés dans le diagramme ci-dessous, souvent appelé diagramme de performance (Figure 48).

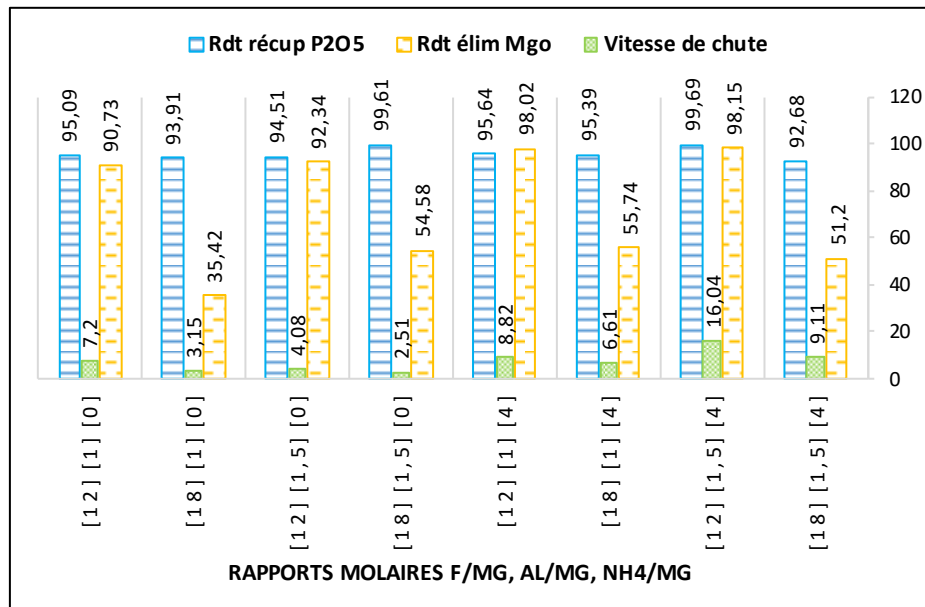


Figure 48 : Diagramme de performance de précipitation par ajout donneurs F, Al et NH_4 .

On peut constater par conséquent, que les meilleures performances de ce procédé sont enregistrées lorsque les valeurs des rapports molaires $\frac{F}{Mg}$, $\frac{Al}{Mg}$ et $\frac{NH_4}{Mg}$ sont fixés respectivement à 12, 1,5 et 4. Pour ces conditions :

- Le rendement de récupération de P_2O_5 est de 99,7% ;
- Le rendement d'élimination de magnésium est de 98,1% ;

- La vitesse moyenne de sédimentation des particules solides formées est de l'ordre de 16NTU/min.

Une caractérisation en DRX des produits solides formés dans diverses conditions est présentée dans le tableau 28. On constate que les réactifs qu'on a ajoutés dans l'acide phosphorique sont tous présents dans les solides précipités, qui contiennent le magnésium, fluor, aluminium et l'ammonium et même le sodium et le calcium. Mais la présence de ces composés ne reflète pas les performances de précipitation parce qu'elles sont en fonction à la fois des quantités utilisées et aussi en fonction de la croissance cristallines mise en jeu. Dans les conditions optimales des rapports molaires F/Mg=12, Al/Mg=1,5 et NH₄/Mg=4 le magnésium a été précipité sous trois formes *NaMgAl(F,OH)₆.H₂O* (ralsonite), *NH₄MgAlF₆* (fluorure d'ammonium magnésium aluminium) et *CaMg₂Al₂F₁₂* (fluorure de calcium magnésium aluminium). Le diffractogramme correspondant est présenté dans la figure 49.

Tableau 28 : Caractérisation DRX des précipités formés par ajout F, Al et NH₄

N° essai	F/Mg	Al/Mg	NH ₄ /Mg	DRX
1	12	1	0	MgAlF ₅ .1,5 H ₂ O (FT) ; NaMgAlF ₆ .H ₂ O (FT);CaMg ₂ Al ₂ F ₁₂ (fT)
2	18	1	0	MgAlF ₅ .1,5 H ₂ O (FT) ; NaMgAlF ₆ .H ₂ O (FT);CaMg ₂ Al ₂ F ₁₂ (fT)
3	12	1,5	0	MgAlF ₅ .1,5 H ₂ O (FT) ; NaMgAlF ₆ .H ₂ O (FT);CaMg ₂ Al ₂ F ₁₂ (fT)
4	18	1,5	0	MgAl ₂ F ₈ .2 H ₂ O (FT) ; NaMgAlF ₆ .H ₂ O (FT);CaMg ₂ Al ₂ F ₁₂ (fT)
5	12	1	4	NaMgAl(F,OH) ₆ .H ₂ O (FT) ; NH ₄ MgAlF ₆ (MT) ; CaMg ₂ Al ₂ F ₁₂ (fT)
6	18	1	4	NH ₄ MgAlF ₆ (FT) ; Na ₂ SiF ₆ (fT);CaMg ₂ Al ₂ F ₁₂ (fT)
7	12	1,5	4	NaMgAl(F,OH) ₆ .H ₂ O (FT) ; NH ₄ MgAlF ₆ (FT) ; CaMg ₂ Al ₂ F ₁₂ (fT)
8	18	1,5	4	NaMgAl(F,OH) ₆ .H ₂ O (FT) ; NH ₄ MgAlF ₆ (FT)

À noter : (FT) : Forte teneur ; (MT) : Moyen teneur ; (fT) : faible teneur

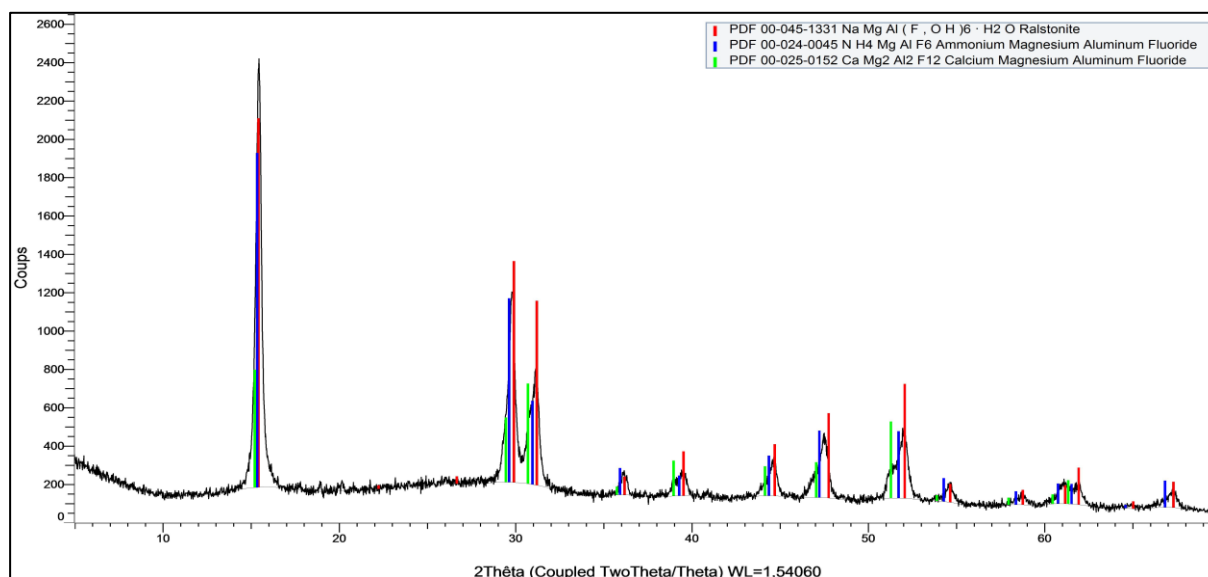
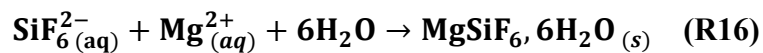


Figure 49 : Diffractogramme DRX des précipités de magnésium formés par ajout F, Al et NH₄

III. Précipitation de magnésium de l'ACP par Ajout d'acide Fluosilicique en présence d'acétone

1. Principe

Le principe de ces essais laboratoires est très semblable à celui des essais de précipitation de magnésium par ajout du fluor, aluminium et ammonium. Il consiste à ajouter de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6) et de l'acétone à l'acide phosphorique 29% P_2O_5 , issu des installations de fabrication de l'ACP 29% P_2O_5 par voie humide. Généralement ces profils d'ACP sont issus de ses installations sous une température d'environ 60°C. En effet, l'ajout de l'acide fluosilicique permet la précipitation du magnésium initialement contenu dans l'ACP sous forme de fluosilicate de magnésium $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ selon la réaction chimique (R16) ci-dessous :



Cependant, le rôle de l'acétone réside dans son pouvoir de diminuer la solubilité de fluosilicate de magnésium et donc favoriser sa précipitation par effet de relargage [68].

Les principaux paramètres objet de cette étude et pour lesquels on a déterminé et quantifié leurs effets sur les performances de séparation de magnésium sont [85] :

- La quantité d'acide fluosilicique utilisée pour la précipitation. Cette dernière est en liée directement à la teneur de magnésium initialement contenu dans l'acide phosphorique à traité. Ce paramètre est le rapport molaire $\frac{\text{SiF}_6}{\text{Mg}}$;
- La consommation spécifique de l'acétone à utiliser. Elle est exprimée en gramme Acétone/gramme de P_2O_5 contenu dans l'acide phosphorique.

Ces deux paramètres sont variés selon le plan d'expériences à deux niveaux, présenté sur le tableau 29 et dans le but d'optimiser le nombre d'expériences et de faciliter l'interprétation des résultats, les tests expérimentaux ont été entrepris en adoptant le plan factoriel complet présenté sur le tableau 30.

Tableau 29 : Domaine expérimentale de précipitation par ajout H_2SiF_6 et Acétone

Facteurs	Nombre de Niveaux	Ratio
SiF_6/Mg	2	0,5
		1
Gramme Acétone/gramme P_2O_5	2	4
		8

Tableau 30 : Plan d'expérimentation des essais de précipitation par ajout Acétone et H₂SiF₆

N° Essai	SiF ₆ /Mg	g Acétone/g P ₂ O ₅
1	0,5	8
2	1	8
3	0,5	4
4	1	4

2. Matériels et réactifs

Les produits et les additifs exploités lors de ces essais expérimentaux sont :

- L'acide phosphorique à traiter : Il s'agit des profils de l'ACP semblables à ceux utilisés dans les essais de la précipitation par ajout de donneurs de Fluor, d'Aluminium ou d'ammonium. Ses teneurs massiques en P₂O₅ et en MgO sont respectivement 25,8% et 0,64%. Cet acide est filtré avant d'être traité ;
- L'acide fluosilicique (H₂SiF₆) dilué à 10% à partir d'une solution mère de 35%H₂SiF₆ ;
- L'acide fluosilicique dilué à 20% pour lavage de solide formé après sa séparation de la phase liquide ;
- L'Acétone grade analyse ayant une pureté de 99,8%.

Le matériel utilisé sont des équipements ordinaires et usuels d'un laboratoire. Il s'agit :

- D'une plaque chauffante à agitation magnétique équipée d'un thermorégulateur, pour maintenir la température fixée à 60°C,
- Des creusets filtrants pour séparer le solide formé par filtration sous vide
- De la verrerie usuelle de laboratoire.

3. Protocole expérimental

Quatre tests expérimentaux ont été entrepris lors de cette étude. Dans chaque test, on a procédé, dans un premier temps, par le chauffage d'un échantillon de l'ACP de 400 ml à une température de 60°C. Puis, on a introduit successivement l'acide fluosilicique et l'acétone, selon les différentes pondérations décrites par le plan factoriel, tout on maintenant constante l'agitation pour tous les essais (Voir montage sur la figure 50).

Après environ 15 minutes, la solubilisation complète des additifs est atteinte. A ce moment, le mélange obtenu est filtré obtenu pour séparer la phase liquide (acétone et acide phosphorique) de la phase solide précipitée. Le solide ainsi obtenu est lavé avec une solution d'acide fluosilicique à 20%, puis séché dans une étuve à une température de 60°C puis caractérisé par DRX. La phase liquide filtrée et ensuite est chauffée pour éliminer l'acétone. L'acide phosphorique obtenu est caractérisé pour déterminer ses teneurs en P₂O₅ et en MgO.

Dans un procédé industriel, l'acétone peut être séparé de l'ACP traité par une éventuelle opération de distillation binaire pour être recyclé et réutilisée comme réactif à l'entrée de ce procédé d'élimination de magnésium de l'ACP.

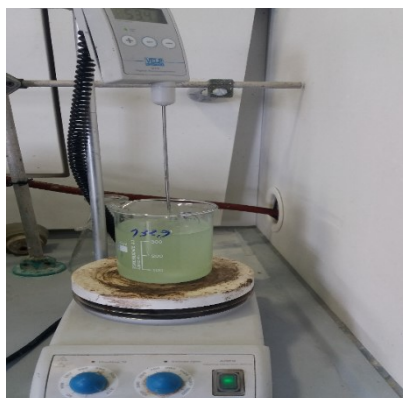


Figure 50 : Précipitation de magnésium par ajout Acétone et H_2SiF_6

4. Résultats et discussions

Pour évaluer les performances de séparation du magnésium par sa précipitation en ajoutant l'acétone et l'acide fluosilicique, nous avons estimé à partir des résultats obtenus expérimentalement les rendements de récupération de P_2O_5 et ceux d'élimination du magnésium pour les différents rapports de H_2SiF_6 et d'acétone. Les principaux résultats obtenus sont résumés sur le tableau 31 ci-dessous.

Tableau 31 : Résultats expérimentaux de traitement de l'ACP par ajout H_2SiF_6 et d'Acétone

N° Essai	SiF ₆ /Mg	Gramme Acétone/gramme P ₂ O ₅	Rendement de récupération de P ₂ O ₅ (%)	Rendement d'élimination de MgO (%)
1	0,5	8	96,41	67,5
2	1	8	97,16	85,96
3	0,5	4	96,35	2,9
4	1	4	96,03	28,04

L'analyse de ces résultats montre que l'efficacité de récupération du P_2O_5 est assez poussée et que le rendement de récupération dans toutes les conditions expérimentales est quasi stable. Il varie en effet, entre 96% et 97% avec un écart-type de l'ordre de 0,478.

Cette efficacité peut être améliorée en réduisant les pertes de P_2O_5 qui sont principalement dues à l'entraînement d'une partie avec les vapeurs lors de la concentration du mélange acide phosphorique-acétone pour séparer les deux phases. Un contrôle strict des conditions de concentration permet cette réduction de pertes. En plus, Il est également possible de récupérer une partie de P_2O_5 qui reste soluble dans la phase solide du fluosilicate de magnésium, et qui est due à un mauvais essorage, lors de l'opération de lavage avec de l'acide fluosilicique dilué à 20% préparé à partir d'une solution mère de 35% H_2SiF_6 . Le filtrat de lavage récupéré est un acide fluosilicique contenant du P_2O_5 soluble, il peut être dilué à 10% de H_2SiF_6 et recyclé vers le réacteur de précipitation.

Le rendement d'élimination du MgO varie fortement entre 2,9% et 86% en fonction des quantités d'additifs introduites. Une étude basée sur une analyse factorielle complète nous a permis d'établir les diagrammes d'effets, qui permettent de qualifier l'effet du rapport molaire

$\frac{SiF_6}{Mg}$ et de la quantité d'acétone sur le rendement de récupération du P_2O_5 et sur le rendement d'élimination du MgO (Figure 51).

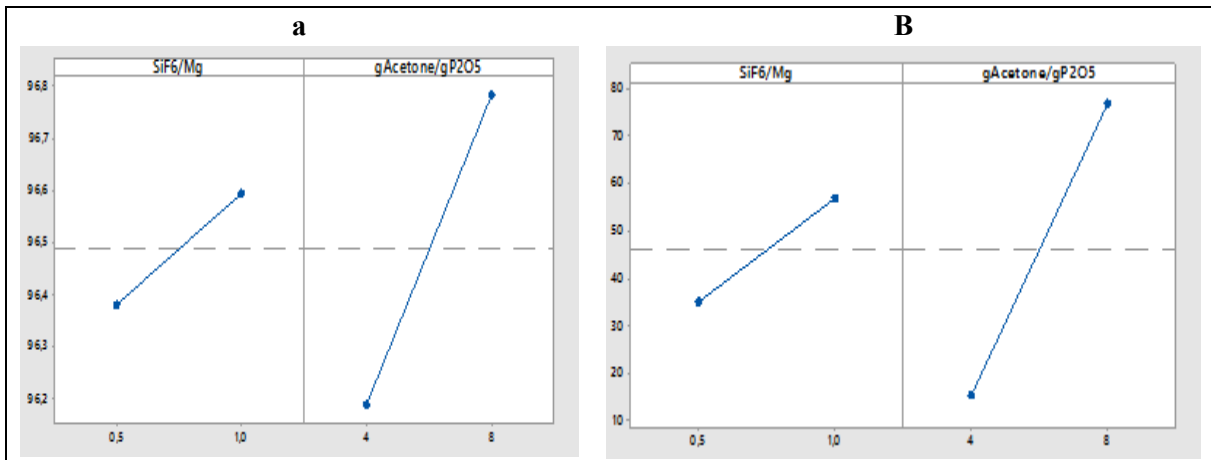
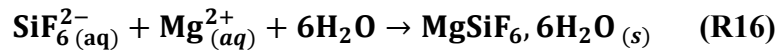


Figure 51 : Effet des quantités de H_2SiF_6 et Acétone sur (a) le rendement de récupération P_2O_5 ;(b) le rendement d'élimination de MgO .

Le dépouillement et l'analyse de la figure 51 ci-dessus, montrent d'une part que le rapport molaire $\frac{SiF_6}{Mg}$ et le rendement de récupération du magnésium sont corrélés positivement. Cependant, la prise en compte stœchiométrique de la réaction de précipitation (R16) et le seuil de saturation de la solution conduisent aux choix des rapports molaires $\frac{SiF_6}{Mg}$ souvent légèrement supérieure à la valeur de 1.



D'autre part, il révèle que la présence de l'acétone avec des quantités assez importantes permet d'augmenter d'une manière significative le rendement de récupération de P_2O_5 et celui de réduction de MgO . En effet, la présence de l'acétone dans le milieu avec de telles quantités entraîne un relargage important qui facilite la précipitation des ions SiF_6^{2-} et Mg^{2+} sous forme de $MgSiF_6 \cdot 6H_2O (s)$.

Pour déterminer quantitativement les effets de rapport molaire $\frac{SiF_6}{Mg}$ et ceux de la quantité d'acétone ajoutés, le diagramme de performance de précipitation a été établi (Figure 52). On constate en effet, que les meilleures performances de ce procédé de précipitation du magnésium sont enregistrées pour les conditions d'un rapport molaire de 1 de $\frac{SiF_6}{Mg}$ et d'une quantité d'acétone de 8g par 1g de P_2O_5 initialement présent dans l'acide phosphorique. Pour ces conditions, le rendement de récupération P_2O_5 est de 97,16% et celui d'élimination du magnésium de 85,96%.

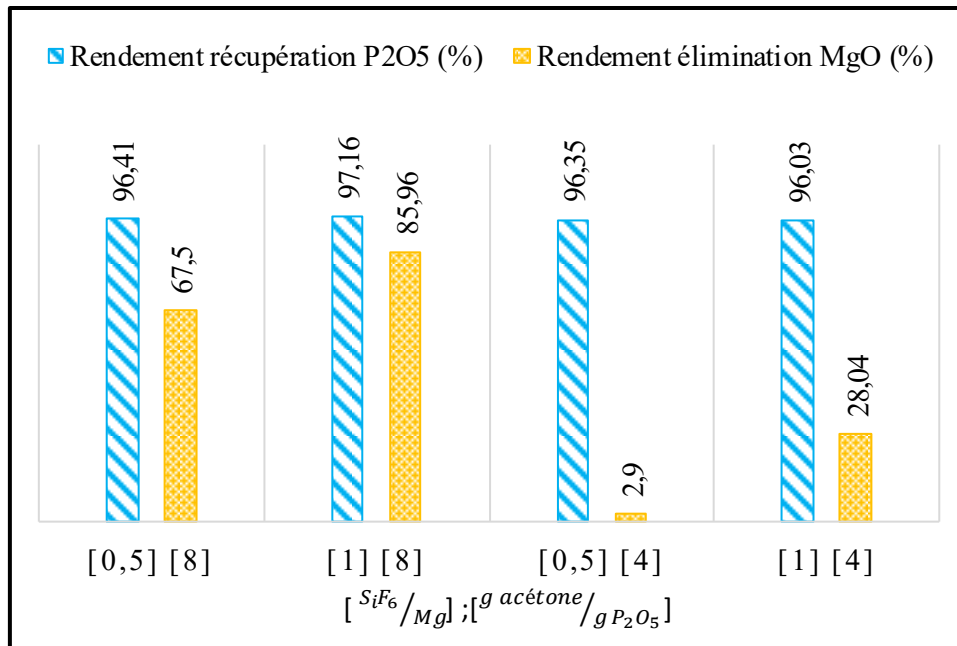


Figure 52 : Performances de précipitation par ajout de H_2SiF_6 et Acétone

La caractérisation par la diffraction aux rayons X (Figure 53) du dépôt solide, précipité dans le cas de ces conditions optimales, montre la présence majoritaire de la phase cristalline de fluorosilicate de magnésium hexahydraté ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$). Par conséquent, on peut conclure que l'essentiel de magnésium initialement contenu sous forme aqueuse dans l'ACP passe majoritairement en phase solide sous forme de $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$.

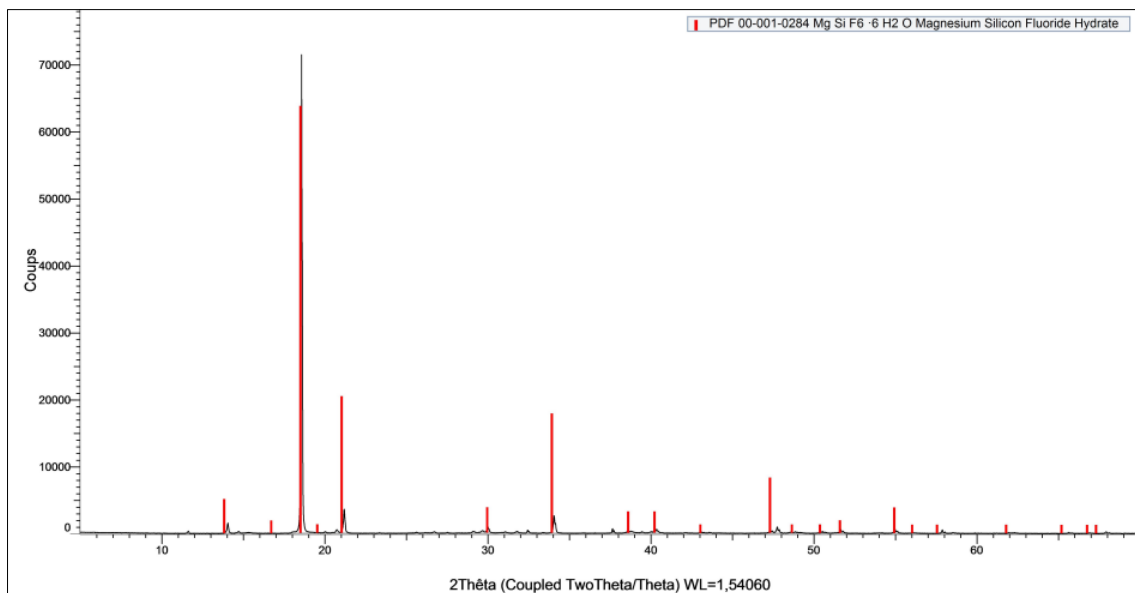


Figure 53 : Diffractogramme du précipité solide obtenu par ajout de l'acide fluosilicique et de l'acétone.

IV. Conclusion

Les deux procédés de précipitation de magnésium testés à l'échelle du laboratoire ont tous abouti à des résultats très satisfaisants non seulement en termes de taux d'élimination de magnésium de l'ACP industriel, mais aussi en termes de rendement de récupération de P_2O_5 .

Le procédé de précipitation par ajout de F ou d'Al eu encore de NH₄ a conduit en effet, à un rendement de récupération de P₂O₅ de 99,7% et à un à taux d'élimination de magnésium de 98,1%. Cependant ce procédé conduit à la formation des boues difficilement séparable de l'ACP traité ce qui peut imposer à l'industriel l'intégration d'une éventuelle opération de séparation par centrifugation qui nécessite des budgets d'investissement et d'exploitation souvent assez colossales. En plus, il n'existe pas actuellement de procédés qui peuvent traiter ou bien valoriser les sous-produits issus de procédé de traitement d'acide phosphorique industriel.

Pour le procédé d'ajout d'acide fluosilicates (H₂SiF₆) et de l'acétone, il a conduit à un rendement de récupération de P₂O₅ de 97,16%. Ce dernier peut être améliorée en optimisant les paramètres de séparation par concentration des phases acide phosphorique-acétone et en récupérant une partie de P₂O₅ soluble en lavant le gâteau solide avec de l'acide fluosilicique dilué à 20% préparé à partir d'une solution mère de 35% H₂SiF₆. Le filtrat de lavage récupéré est un acide fluosilicique contenant du P₂O₅ soluble, qui peut être dilué à 10% de H₂SiF₆ et recyclé vers le réacteur de précipitation. En contrepartie, nous avons obtenu un rendement important d'élimination de magnésium de 85,96% dans les conditions opératoires où le rapport molaire $\frac{SiF_6}{Mg} = 1$ et pour une quantité de 8 g d'acétone pour 1 g de P₂O₅ initialement présent dans l'acide phosphorique. Ce procédé présente plusieurs avantages, il permet d'utiliser l'acide fluosilicique qui peut être un sous-produit de concentration d'acide phosphorique, ainsi l'acétone utilisé peut-être recycler dans le procédé après sa distillation dans un évaporateur dédié à cet effet. Les produits formés par ce procédé sont facilement séparables par la filtration sous vide, et le produit précipité est un fluosilicate de magnésium hydraté qui peut être purifié et valoriser pour son utilisation dans autres secteurs [86].

Conclusion générale

Le magnésium est l'une des impuretés les plus indésirables pour les procédés exploitant la voie humide pour la fabrication de l'acide industriel à partir des roches phosphatées. Ses effets et ses impacts sur les performances des procédés et la qualité des produits finis peuvent s'étaler sur toute la chaîne de valorisation des phosphates en aval de ces procédés, notamment la fabrication des engrais et les différentes opérations unitaires de purification de l'acide phosphorique industriel.

Dans le présent travail, nous avons étudié, à l'échelle du laboratoire, les effets qualitatifs et quantitatifs de cette impureté sur les principales performances des procédés de fabrication de l'acide phosphorique par la voie humide, ainsi que son effet sur la cinétique de clarification de l'ACP29% et l'ACP 54%P₂O₅. Nous avons constaté qu'une augmentation de la teneur en magnésium dans la roche phosphatée de 0,54% MgO à 1,50% MgO, par ajout de l'oxyde de magnésium pur (MgO), a un impact négatif non seulement sur le mélange réactionnel mais aussi sur le rendement chimique de la section d'attaque-cristallisation et sur la filtrabilité de la bouillie phosphorique qui a diminué de 15,9%. Cette chute de filtrabilité représente une diminution totale de la productivité d'environ 1,07 tonne de P₂O₅ par jour et par mètre carré (m²) de la table filtrante.

Le magnésium affecte également la rhéologie d'acide phosphorique. En effet, sur l'intervalle de température [22°C - 80°C], les différents profils d'ACP se comportent comme des fluides rhéoépaississants qui suivent le modèle Herschel Bulkley, les paramètres de ce modèle rhéologique sont étroitement liés à la variation de la teneur en magnésium dans ces acides. En plus, nous avons constaté que les viscosités apparentes des profils ACP augmentent avec l'augmentation de la teneur en magnésium et diminuent avec l'augmentation de la température. En passant de profils d'ACP dilués vers les profils concentrés, cette augmentation devient très significative.

Dans le but de contribuer au développement et de mise au point d'un procédé ou une méthode performante et innovante, permettant de minimiser la teneur en magnésium dans l'acide phosphorique industriel, nous avons tout d'abord commencé par une synthèse bibliographique très détaillée sur les principales voies possibles permettant de réduire le taux en MgO dans l'ACP. Sur la lumière de cette étude, nous avons entrepris une étude expérimentale à partir de laquelle nous avons pu sélectionner la précipitation chimique comme étant la voie la plus performante et facile à mettre en œuvre. Parmi les procédés qui font l'objet de cette étude, nous avons constaté que deux parmi eux ont permis d'atteindre des rendements d'élimination de magnésium d'ordre de 85%. Il s'agit de procédé de précipitation de magnésium par ajout des réactifs donneurs Fluor, aluminium et ammonium et celui de la précipitation par ajout d'acide fluosilicique et l'acétone. Cependant, il est à noter que le procédé à l'acide fluosilicique présente plusieurs avantages. Il donne en effet, la possibilité d'utiliser l'acide fluosilicique qui est l'un des sous-produits des opérations de concentration d'acide phosphorique au niveau industriel. En plus, l'acétone exploitée peut-être recyclée dans le procédé après une éventuelle et simple opération de distillation. Les produits formés par ce procédé sont facilement séparables par la filtration sous vide. Le précipité solide est un fluosilicate de magnésium hydraté qui peut être purifié et valorisé pour être exploité dans d'autres secteurs d'industries chimiques.

Enfin, nous illustrons comme perspectives de ce travail, les principaux points à développer pour le procédé par ajout d'acide fluosilicique et l'acétone. En effet, ce procédé doit garantir un rendement maximal de l'élimination de magnésium avec des pertes minimales en P_2O_5 , tout en précipitant un fluosilicate de magnésium de qualité valorisable dans un autre secteur industriel. Les travaux futurs doivent évaluer les performances de ce type de procédé en utilisant l'acide fluosilicique sous-produit de l'unité de concentration d'acide phosphorique comme agent précipitant de magnésium présent dans l'ACP 29% P_2O_5 en présence de l'acétone. Ces travaux doivent prendre en compte d'autres paramètres de marche à savoir la concentration d'acide fluosilicique, la variation de température, l'effet de l'agitation mécanique, le temps de séjour et la réutilisation d'une acétone récupérée par distillation à partir du même procédé. La qualité du précipité de fluosilicate de magnésium et les rendements d'élimination de magnésium et récupération de P_2O_5 sont les indicateurs de performances qu'il faut à chaque fois déterminer.

ANNEXES

ANNEXE A

Tableau 1: Contraintes de cisaillement de l'ACP 18%P₂O₅ en fonction de la vitesse de cisaillement.

Gradient de Cisaillement (1/s)	Contrainte de cisaillement de l'ACP 18%P ₂ O ₅ (Pa)											
	Profil 1 : %MgO=0,42%				Profil 2 : %MgO=0,92%				Profil 3 : %MgO=1,49%			
	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C
500	3,9317	3,045	2,5185	2,6271	3,5601	2,9803	2,4308	2,2998	3,4682	3,1195	2,3821	2,2039
492	3,5328	2,9557	2,3985	2,4529	3,3228	2,7957	2,3037	2,1048	3,3808	2,8881	2,2611	2,0888
483	3,3319	2,8223	2,2674	2,3506	3,1122	2,7609	2,2373	2,0305	3,3092	2,59	2,2378	2,0012
475	3,2484	2,6912	2,2112	2,1822	3,2091	2,6885	2,1144	1,8829	3,149	2,3593	2,1779	1,978
466	3,2499	2,48	2,0844	2,1176	3,0445	2,6664	1,967	1,8658	3,0394	2,2275	2,074	1,8451
458	3,2206	2,4098	1,9954	2,059	2,9584	2,5581	1,9026	1,7388	2,8318	2,3347	1,9686	1,9132
449	3,025	2,322	1,9573	1,9989	2,8081	2,4244	1,8416	1,6691	2,7267	2,2234	1,938	1,8373
441	2,918	2,2443	1,8853	1,9831	2,6945	2,3328	1,7862	1,7048	2,6281	2,0323	1,9014	1,825
432	2,7208	2,2473	1,8607	1,8526	2,7356	2,2314	1,8252	1,6749	2,5641	2,0338	1,8035	1,7629
424	2,5354	2,1861	1,7043	1,8007	2,6281	2,1857	1,7529	1,595	2,4588	2,0274	1,7761	1,6922
415	2,4425	2,0619	1,7064	1,7862	2,5485	2,0683	1,7357	1,5602	2,4096	1,9271	1,7379	1,6593
407	2,42	2,0255	1,6696	1,7796	2,3884	1,9796	1,6706	1,5065	2,3263	1,8753	1,6492	1,6088
398	2,4331	1,996	1,6071	1,6732	2,3631	1,9765	1,6368	1,468	2,2154	1,7913	1,5831	1,5657
390	2,3132	1,8836	1,5898	1,6675	2,2626	1,8947	1,5803	1,4292	2,1518	1,7353	1,5391	1,4772
381	2,2037	1,8447	1,5468	1,5838	2,2989	1,7758	1,5492	1,3809	2,1251	1,7152	1,5181	1,444
373	2,1058	1,7534	1,568	1,5751	2,1587	1,6363	1,5052	1,3381	2,0577	1,7308	1,4798	1,4079
364	2,0466	1,6271	1,439	1,5148	2,1086	1,5938	1,4208	1,295	2,058	1,7158	1,461	1,3843
356	1,9734	1,6375	1,3825	1,4966	2,0483	1,5318	1,362	1,2777	1,9914	1,6764	1,4666	1,3543
347	1,8713	1,5358	1,2846	1,4304	1,9838	1,4428	1,2995	1,246	1,9219	1,6793	1,3649	1,3219
339	1,8469	1,5011	1,1755	1,3083	1,9028	1,4068	1,2558	1,2139	1,8267	1,6093	1,3209	1,3048
331	1,7894	1,4799	1,1827	1,2703	1,8533	1,3584	1,2073	1,1065	1,7412	1,5854	1,268	1,2556
322	1,6877	1,4266	1,195	1,2917	1,644	1,2775	1,1361	1,0726	1,6548	1,5343	1,2697	1,1798
314	1,6014	1,3751	1,1405	1,231	1,5585	1,2361	1,0856	1,0221	1,598	1,4937	1,2143	1,1372
305	1,5943	1,3075	1,0912	1,1625	1,5053	1,1951	1,0489	0,9492	1,5483	1,3612	1,144	1,0794
297	1,4907	1,2173	1,0732	1,1642	1,4373	1,14	1,0132	0,9314	1,5053	1,1462	1,0585	1,0458
288	1,407	1,126	1,0177	1,077	1,3659	1,1039	0,9851	0,8785	1,4518	1,1505	1,0318	1,0125
280	1,3437	1,1012	0,9873	1,029	1,3158	1,0949	0,9509	0,8279	1,3724	1,1541	0,9699	0,9963
271	1,2828	1,0225	0,9276	0,9733	1,2657	1,0282	0,9374	0,7838	1,3357	1,1112	0,9212	0,9577
263	1,2263	0,9719	0,8943	0,9219	1,2226	0,9567	0,9358	0,7388	1,2854	1,0878	0,8687	0,9088
254	1,1653	0,922	0,7917	0,8577	1,1769	0,9129	0,8965	0,7164	1,2146	1,0343	0,8363	0,8428
246	1,1137	0,8716	0,8245	0,8815	1,1098	0,8614	0,8416	0,6819	1,1354	1,0094	0,8176	0,8223
237	1,0515	0,8439	0,7791	0,8079	1,0281	0,8415	0,8042	0,6299	1,0679	0,9479	0,7943	0,7739
229	0,9708	0,7741	0,7223	0,7181	0,9776	0,786	0,7692	0,5815	0,9911	0,887	0,7936	0,7287
220	0,8827	0,7145	0,6674	0,7819	0,9267	0,7325	0,6738	0,5416	0,9431	0,8596	0,7347	0,7011
212	0,8096	0,6591	0,6138	0,66	0,8899	0,6739	0,6851	0,5238	0,8853	0,7682	0,7168	0,7029
203	0,7497	0,6543	0,5502	0,6543	0,8183	0,6463	0,6455	0,5116	0,8208	0,7365	0,6369	0,7061
195	0,6758	0,5747	0,4877	0,579	0,7482	0,5859	0,608	0,4571	0,7385	0,689	0,614	0,6929
186	0,6266	0,5497	0,4528	0,5363	0,6526	0,5233	0,5386	0,437	0,6716	0,616	0,5567	0,6048
178	0,527	0,5059	0,3927	0,4958	0,5687	0,4773	0,4924	0,432	0,6039	0,5731	0,5562	0,5682
169	0,4664	0,4698	0,3633	0,4678	0,5131	0,4361	0,4468	0,5219	0,5503	0,5273	0,5219	0,5323
161	0,4195	0,4111	0,333	0,4169	0,4578	0,4028	0,4083	0,4008	0,5025	0,4631	0,4822	0,5064
153	0,3552	0,3878	0,3117	0,377	0,4055	0,3695	0,4264	0,3931	0,4432	0,4126	0,4626	0,4783
144	0,3174	0,3566	0,3131	0,3696	0,3627	0,3815	0,4179	0,4115	0,4034	0,3773	0,4415	0,4836
136	0,2913	0,3345	0,3087	0,3612	0,3492	0,3732	0,367	0,4187	0,3593	0,3616	0,441	0,5013
127	0,2587	0,298	0,303	0,3374	0,3181	0,3358	0,3702	0,4143	0,3198	0,336	0,4301	0,4801
119	0,2543	0,2597	0,2803	0,3107	0,2857	0,3026	0,3707	0,3874	0,2855	0,3207	0,4131	0,4482
110	0,2453	0,2329	0,2927	0,289	0,2669	0,2893	0,3546	0,3776	0,2707	0,2851	0,3919	0,4726
102	0,2252	0,1905	0,2793	0,2879	0,2529	0,2645	0,3466	0,3597	0,2643	0,2668	0,3809	0,4639
93,2	0,2042	0,1545	0,2848	0,266	0,2459	0,2348	0,3358	0,3892	0,256	0,2491	0,3949	0,439
84,7	0,1871	0,1468	0,3025	0,2289	0,236	0,2301	0,339	0,3322	0,2208	0,2364	0,4063	0,4777
76,3	0,1653	0,1372	0,2892	0,2262	0,2207	0,2259	0,321	0,3437	0,2099	0,2233	0,4085	0,3646
67,8	0,1355	0,1345	0,2744	0,2134	0,169	0,2202	0,3088	0,3378	0,1993	0,2332	0,3938	0,394
59,3	0,132	0,1258	0,267	0,19	0,1396	0,2147	0,2804	0,3099	0,1802	0,2212	0,3891	0,4092
50,8	0,1198	0,1184	0,2636	0,2	0,116	0,2036	0,2588	0,2955	0,161	0,2098	0,3988	0,3884
42,4	0,1032	0,1105	0,2661	0,1824	0,0875	0,1859	0,2116	0,3052	0,1383	0,1911	0,4203	0,2651
33,9	0,0989	0,087	0,2691	0,1707	0,0661	0,1658	0,2405	0,2831	0,1143	0,172	0,3539	0,2683
25,4	0,0823	-0,016	0,2559	0,1587	0,0213	0,1694	0,2298	0,3205	0,1116	0,1713	0,4185	0,3039

Tableau 2 : Contraintes de cisaillement de l'ACP 29%P₂O₅ en fonction de la vitesse de cisaillement

Gradient de Cisaillement (1/s)	Contrainte de cisaillement de l'ACP 29%P ₂ O ₅ (Pa)											
	Profil 1 : %MgO=0,67%				Profil 2 : %MgO=1,48%1,48%				Profil 3 : %MgO=2,4%			
	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C
500	4,3025	3,942	2,854	3,08	4,775	3,94	2,985	3,328	5,24	4,457	3,217	3,548
492	4,167	3,814	2,699	2,898	4,67	3,756	2,825	3,171	5,101	4,299	3,047	3,383
483	4,0757	3,692	2,599	2,752	4,551	3,694	2,733	3,023	4,992	4,155	2,998	3,276
475	3,9852	3,552	2,548	2,696	4,434	3,589	2,681	2,897	4,879	4,029	2,941	3,194
466	3,8547	3,345	2,519	2,589	4,319	3,519	2,64	2,814	4,739	3,891	2,83	3,111
458	3,7503	3,281	2,423	2,555	4,206	3,373	2,543	2,688	4,62	3,796	2,711	3,02
449	3,6462	3,164	2,363	2,465	4,076	3,235	2,487	2,603	4,452	3,747	2,623	2,955
441	3,5465	3,051	2,289	2,396	3,961	3,166	2,406	2,492	4,331	3,634	2,527	2,887
432	3,4408	3,013	2,272	2,329	3,853	3,069	2,332	2,416	4,223	3,504	2,515	2,79
424	3,339	2,945	2,186	2,276	3,742	2,974	2,261	2,362	4,081	3,408	2,483	2,691
415	3,2429	2,824	2,087	2,258	3,624	2,901	2,2	2,33	3,95	3,311	2,385	2,619
407	3,1451	2,738	2,036	2,185	3,485	2,812	2,128	2,326	3,847	3,177	2,285	2,554
398	3,0569	2,656	1,946	2,136	3,374	2,706	2,056	2,231	3,724	3,079	2,212	2,48
390	2,9465	2,575	1,88	2,046	3,281	2,621	1,99	2,155	3,594	3,002	2,129	2,392
381	2,8522	2,533	1,819	1,935	3,179	2,525	1,914	2,102	3,491	2,894	2,065	2,328
373	2,7631	2,458	1,775	1,89	3,078	2,438	1,852	2,04	3,364	2,768	1,985	2,275
364	2,6737	2,374	1,743	1,823	2,98	2,343	1,793	1,961	3,246	2,641	1,918	2,172
356	2,5798	2,253	1,673	1,764	2,88	2,271	1,74	1,851	3,134	2,531	1,856	2,069
347	2,4907	2,143	1,61	1,748	2,756	2,162	1,676	1,808	3,031	2,45	1,789	2,015
339	2,4008	2,063	1,558	1,664	2,663	2,108	1,619	1,729	2,907	2,345	1,722	1,896
331	2,3071	1,995	1,499	1,573	2,571	2,004	1,564	1,679	2,759	2,268	1,659	1,848
322	2,2191	1,918	1,444	1,574	2,467	1,934	1,535	1,608	2,632	2,21	1,598	1,785
314	2,1393	1,789	1,386	1,499	2,369	1,853	1,473	1,554	2,516	2,104	1,543	1,725
305	2,0565	1,724	1,332	1,449	2,268	1,795	1,429	1,478	2,373	2,008	1,482	1,608
297	1,9642	1,655	1,285	1,385	2,17	1,719	1,382	1,386	2,265	1,909	1,433	1,53
288	1,8841	1,559	1,247	1,341	2,085	1,653	1,32	1,344	2,159	1,836	1,376	1,473
280	1,8044	1,496	1,198	1,244	1,96	1,562	1,263	1,275	2,073	1,775	1,319	1,368
271	1,7225	1,418	1,142	1,144	1,855	1,465	1,21	1,218	1,946	1,741	1,264	1,302
263	1,6517	1,365	1,094	1,098	1,749	1,405	1,16	1,144	1,871	1,649	1,208	1,233
254	1,5612	1,299	1,045	1,03	1,642	1,357	1,105	1,088	1,757	1,536	1,155	1,17
246	1,4805	1,242	0,992	0,97	1,536	1,302	1,056	1,043	1,638	1,466	1,105	1,11
237	1,3896	1,186	0,948	0,935	1,457	1,218	1,01	0,929	1,524	1,422	1,059	1,041
229	1,3092	1,138	0,903	0,885	1,377	1,164	0,962	0,898	1,422	1,29	1,014	0,982
220	1,2255	1,033	0,852	0,805	1,301	1,087	0,918	0,847	1,362	1,178	0,981	0,933
212	1,1438	0,95	0,814	0,755	1,21	1,06	0,867	0,787	1,313	1,069	0,935	0,84
203	1,0787	0,853	0,772	0,724	1,115	0,985	0,823	0,714	1,26	0,999	0,887	0,796
195	0,9961	0,753	0,727	0,665	1,022	0,907	0,783	0,651	1,203	0,924	0,833	0,774
186	0,9205	0,703	0,684	0,566	0,965	0,804	0,737	0,611	1,153	0,856	0,783	0,723
178	0,8387	0,609	0,643	0,5	0,928	0,717	0,692	0,581	1,104	0,78	0,739	0,676
169	0,7645	0,521	0,603	0,484	0,88	0,628	0,65	0,528	1,053	0,7	0,693	0,613
161	0,7199	0,477	0,568	0,436	0,835	0,566	0,608	0,451	1,007	0,588	0,649	0,556
153	0,6833	0,45	0,527	0,378	0,794	0,529	0,569	0,428	0,955	0,545	0,606	0,437
144	0,6484	0,404	0,501	0,358	0,753	0,444	0,536	0,418	0,91	0,556	0,565	0,375
136	0,6111	0,354	0,465	0,352	0,716	0,407	0,502	0,385	0,864	0,55	0,523	0,333
127	0,5833	0,315	0,434	0,333	0,677	0,404	0,469	0,322	0,815	0,537	0,487	0,308
119	0,5466	0,305	0,4	0,284	0,642	0,365	0,436	0,284	0,772	0,489	0,449	0,269
110	0,5152	0,3	0,37	0,241	0,603	0,338	0,394	0,257	0,724	0,487	0,406	0,237
102	0,4847	0,277	0,337	0,21	0,564	0,346	0,363	0,213	0,675	0,453	0,362	0,224
93,2	0,4413	0,244	0,313	0,175	0,526	0,326	0,33	0,23	0,627	0,438	0,316	0,211
84,7	0,4117	0,227	0,28	0,141	0,483	0,298	0,296	0,182	0,582	0,409	0,283	0,186
76,3	0,3836	0,226	0,246	0,116	0,446	0,286	0,265	0,17	0,539	0,402	0,267	0,181
67,8	0,3483	0,204	0,224	0,122	0,406	0,274	0,254	0,181	0,494	0,362	0,247	0,186
59,3	0,3128	0,215	0,211	0,113	0,37	0,243	0,234	0,151	0,449	0,361	0,233	0,177
50,8	0,2823	0,193	0,2	0,107	0,333	0,229	0,225	0,144	0,405	0,363	0,221	0,138
42,4	0,2517	0,12	0,188	0,086	0,297	0,143	0,207	0,15	0,364	0,341	0,209	0,135
33,9	0,2223	0,109	0,173	0,055	0,264	0,112	0,199	0,098	0,326	0,329	0,197	0,104
25,4	0,2009	0,105	0,158	0,057	0,234	0,084	0,188	0,116	0,291	0,31	0,185	0,035

Tableau 3 : Contraintes de cisaillement de l'ACP 42%P₂O₅ en fonction de la vitesse de cisaillement

Gradient de Cisaillement (1/s)	Contrainte de cisaillement de l'ACP 42%P ₂ O ₅ (Pa)											
	Profil 1 : %MgO=1,24%				Profil 2 : %MgO=2,61%				Profil 3 : %MgO=4,23%			
	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C
500	7,3642	6,5751	4,7115	5,1995	8,0194	6,9459	5,4799	4,9035	11,557	7,5884	6,7661	5,746
492	7,0952	6,2074	4,4978	4,8766	7,8018	6,6478	5,3113	4,8155	11,154	7,402	6,4342	5,5619
483	6,7845	6,0484	4,358	4,7497	7,5539	6,3333	5,2206	4,6539	10,785	7,0707	6,1974	5,3877
475	6,4836	5,8338	4,2551	4,6353	7,3907	6,0513	5,059	4,5334	10,59	6,7434	5,8726	5,2432
466	6,2091	5,4551	4,1281	4,4593	7,2723	5,8172	4,9044	4,4056	10,405	6,6065	5,728	5,1336
458	6,012	5,3218	4,0203	4,3302	7,1277	5,5581	4,7971	4,1841	10,19	6,4676	5,5403	4,9464
449	5,8976	5,2217	3,9121	4,2206	6,9387	5,3838	4,664	4,1041	10,004	6,3592	5,4202	4,7987
441	5,7894	5,1291	3,7657	4,0999	6,799	5,186	4,4637	3,9551	9,8161	6,2046	5,2529	4,7189
432	5,6504	5,0048	3,6368	4,0381	6,5372	5,0179	4,368	3,8824	9,5575	6,1544	5,0685	4,5571
424	5,4916	4,8542	3,5537	3,9102	6,3794	4,8936	4,2764	3,7444	9,3069	6,0786	4,8598	4,4222
415	5,3831	4,5942	3,469	3,7469	6,256	4,7471	4,1385	3,6824	9,1124	5,962	4,68	4,2735
407	5,3033	4,4684	3,3548	3,6254	6,1092	4,5624	4,0374	3,5643	8,9117	5,8244	4,5051	4,0994
398	5,1871	4,2219	3,2503	3,5232	5,9642	4,4092	3,8472	3,4469	8,8035	5,7145	4,3703	4,0288
390	5,0467	4,1436	3,1528	3,4085	5,8316	4,2444	3,7472	3,3396	8,5322	5,6087	4,2172	3,9134
381	4,82	3,993	3,0448	3,3164	5,7532	4,0593	3,6346	3,256	8,3695	5,4294	4,0549	3,7547
373	4,6996	3,887	2,9543	3,2189	5,6707	3,8776	3,491	3,147	8,1831	5,2892	3,8829	3,6129
364	4,6032	3,78	2,8502	3,1007	5,5052	3,7049	3,3467	3,084	7,9389	5,0992	3,7021	3,5309
356	4,5458	3,6185	2,7419	3,0482	5,4447	3,5371	3,1931	2,9453	7,7609	4,975	3,5366	3,3842
347	4,4107	3,4721	2,6709	2,9213	5,334	3,3708	3,0539	2,8472	7,5217	4,8254	3,4135	3,2451
339	4,3052	3,2995	2,5714	2,8346	5,2753	3,3187	3,0059	2,7529	7,302	4,6748	3,2777	3,1208
331	4,1773	3,1641	2,5111	2,7125	5,1125	3,2117	2,9035	2,6666	7,1085	4,5385	3,1168	2,9914
322	4,078	2,9967	2,4562	2,6084	4,9248	3,1332	2,7824	2,5192	6,9013	4,4241	2,9729	2,8519
314	3,904	2,8667	2,3736	2,5077	4,788	3,0174	2,6946	2,4485	6,717	4,2948	2,8749	2,7252
305	3,8381	2,7262	2,3046	2,4079	4,6266	2,8904	2,5544	2,3623	6,5313	4,2196	2,7599	2,6521
297	3,7322	2,5536	2,1965	2,2999	4,5153	2,7906	2,4338	2,2863	6,4019	4,1023	2,6932	2,5231
288	3,6126	2,4665	2,0972	2,2078	4,3251	2,7021	2,3229	2,1402	6,1674	3,9246	2,5901	2,4139
280	3,4973	2,3846	1,9916	2,0847	4,2062	2,6699	2,2112	2,0631	5,9871	3,879	2,5409	2,2976
271	3,3764	2,2871	1,9112	1,9568	4,0789	2,6208	2,1136	1,9861	5,7736	3,7286	2,4686	2,1896
263	3,3019	2,1805	1,8118	1,8478	3,9204	2,5295	1,9765	1,8281	5,5912	3,61	2,4	2,0971
254	3,2188	2,133	1,7361	1,7406	3,7992	2,4282	1,8845	1,7434	5,3987	3,5003	2,3258	1,998
246	3,111	2,0806	1,6426	1,6452	3,6562	2,3161	1,8174	1,6737	5,2228	3,3667	2,2634	1,9015
237	2,9592	2,029	1,5684	1,5253	3,5268	2,2389	1,6664	1,6566	5,0448	3,204	2,1737	1,7346
229	2,8356	1,9658	1,4966	1,4179	3,3586	2,1725	1,5583	1,5569	4,8569	3,0846	2,059	1,6528
220	2,7487	1,8747	1,4241	1,3013	3,1968	2,0988	1,4675	1,4552	4,6312	2,9657	1,9665	1,5706
212	2,6149	1,7855	1,319	1,2	3,0528	2,0106	1,4115	1,3862	4,4269	2,8321	1,9011	1,5121
203	2,5425	1,6803	1,2166	1,1174	2,9178	1,923	1,3585	1,3185	4,2238	2,6802	1,8103	1,4845
195	2,3634	1,5932	1,1505	1,0595	2,7726	1,7992	1,331	1,2317	4,0215	2,6058	1,7096	1,4254
186	2,2695	1,5256	1,0692	1,0068	2,6277	1,7817	1,2708	1,1348	3,8412	2,4599	1,6166	1,4064
178	2,1819	1,4238	0,9897	0,9506	2,5147	1,6721	1,2038	1,0571	3,6684	2,3458	1,514	1,3056
169	2,0731	1,3613	0,9128	0,8909	2,3809	1,5738	1,15	0,9937	3,4706	2,2189	1,4148	1,2258
161	1,9485	1,2827	0,8712	0,8434	2,2329	1,5001	1,1217	0,9851	3,2817	2,089	1,3107	1,148
153	1,8181	1,2084	0,8143	0,7785	2,1087	1,4211	1,0234	0,9477	3,091	1,9807	1,2537	1,1348
144	1,7289	1,1773	0,7867	0,7312	2,0209	1,3466	0,984	0,8957	2,9281	1,9066	1,1856	1,1115
136	1,6466	1,1101	0,7452	0,6863	1,9263	1,278	0,9287	0,8904	2,7732	1,8085	1,1042	0,9491
127	1,5571	1,0416	0,6988	0,6509	1,8035	1,2116	0,887	0,8667	2,5969	1,7066	1,0455	0,9292
119	1,4555	0,9962	0,6724	0,6207	1,6913	1,1597	0,8628	0,8137	2,4261	1,5788	0,9819	0,9891
110	1,4245	0,9579	0,6186	0,591	1,5707	1,095	0,8503	0,7799	2,2478	1,5103	0,9207	0,9402
102	1,283	0,9032	0,6348	0,5535	1,4526	1,0245	0,7779	0,769	2,083	1,4165	0,8584	0,8629
93,2	1,1651	0,8225	0,6447	0,5179	1,3275	0,9704	0,7518	0,7323	1,8934	1,319	0,7721	0,8352
84,7	1,0579	0,7539	0,5726	0,4728	1,22	0,8915	0,7151	0,7268	1,7282	1,2107	0,6902	0,7502
76,3	0,9858	0,6984	0,5483	0,4325	1,1287	0,8153	0,6748	0,6639	1,5566	1,113	0,6178	0,7275
67,8	0,89	0,6443	0,5288	0,3961	1,0484	0,7581	0,5657	0,6064	1,3722	1,0094	0,5484	0,7042
59,3	0,7995	0,5842	0,5681	0,3658	0,9545	0,7022	0,5547	0,578	1,2222	0,8998	0,487	0,6765
50,8	0,7171	0,5286	0,5836	0,324	0,8233	0,6465	0,4835	0,4991	1,0892	0,7938	0,4212	0,6594
42,4	0,6124	0,463	0,5719	0,2878	0,7208	0,5768	0,4359	0,4115	0,9204	0,6836	0,3566	0,6607
33,9	0,5313	0,4069	0,5893	0,212	0,614	0,5145	0,3673	0,4024	0,7397	0,5845	0,2956	0,5915
25,4	0,419	0,3291	0,5721	0,174	0,5416	0,4323	0,3312	0,314	0,6054	0,4764	0,1971	0,569

Tableau 4 : Contraintes de cisaillement de l'ACP 54%P₂O₅ en fonction de la vitesse de cisaillement

Gradient de Cisaillement (1/s)	Contrainte de cisaillement de l'ACP 54%P ₂ O ₅ (Pa)											
	Profil 1 : %MgO=0,97				Profil 2 : %MgO=2,07				Profil 3 : %MgO=3,35			
	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C	22°C	40°C	60°C	80°C
500	17,692	10,148	7,8881	7,6424	25,562	14,516	8,8371	8,0938	56,067	29,019	15,825	11,68
492	17,38	9,892	7,5101	7,4758	25,118	14,246	8,5512	7,8345	55,083	28,39	15,263	11,414
483	17,067	9,7233	7,2546	7,2411	24,644	13,926	8,3766	7,5833	54,106	27,888	14,961	11,169
475	16,747	9,5059	7,07	7,0429	24,19	13,614	8,2063	7,352	53,137	27,282	14,74	10,923
466	16,425	9,3249	6,885	6,7645	23,739	13,356	8,0031	7,0961	52,158	26,744	14,441	10,689
458	16,101	9,0682	6,5909	6,55	23,281	13,111	7,868	6,8752	51,179	26,212	14,072	10,452
449	15,787	8,8995	6,3919	6,306	22,829	12,827	7,6671	6,6317	50,215	25,651	13,711	10,225
441	15,471	8,7335	6,2382	6,1245	22,386	12,546	7,4652	6,3955	49,24	25,15	13,438	10,002
432	15,157	8,5428	5,9267	5,8953	21,933	12,251	7,2957	6,1323	48,28	24,632	13,214	9,7834
424	14,84	8,3693	5,7189	5,6898	21,488	11,993	7,1374	5,8727	47,316	24,044	12,875	9,5565
415	14,532	8,1571	5,4246	5,4713	21,037	11,771	6,956	5,6408	46,346	23,623	12,654	9,3407
407	14,217	7,9977	5,1469	5,274	20,588	11,496	6,7943	5,4433	45,38	23,077	12,399	9,1254
398	13,899	7,852	4,9035	5,1065	20,144	11,234	6,6758	5,2403	44,41	22,568	12,048	8,9121
390	13,586	7,6796	4,7016	4,911	19,696	10,996	6,5245	5,0517	43,448	22,021	11,747	8,7036
381	13,273	7,4805	4,5945	4,7355	19,254	10,774	6,4167	4,9135	42,479	21,532	11,452	8,493
373	12,985	7,3031	4,474	4,5522	18,813	10,498	6,2274	4,7955	41,522	21,052	11,224	8,2853
364	12,673	7,1164	4,3287	4,3693	18,371	10,18	6,0748	4,6814	40,564	20,528	10,997	8,0784
356	12,364	6,9029	4,249	4,1672	17,926	9,9456	5,9083	4,5591	39,604	19,955	10,717	7,8707
347	12,062	6,7429	4,1412	3,9688	17,485	9,6699	5,7279	4,4413	38,646	19,495	10,468	7,6701
339	11,754	6,5577	4,0131	3,7805	17,044	9,4277	5,5855	4,3231	37,692	18,982	10,2	7,4639
331	11,445	6,376	3,8865	3,6033	16,607	9,1555	5,4098	4,2094	36,733	18,468	9,8855	7,2615
322	11,134	6,1982	3,7656	3,4388	16,164	8,9078	5,3063	4,0905	35,786	17,969	9,6352	7,0629
314	10,829	6,0368	3,6558	3,301	15,724	8,6409	5,1238	3,9694	34,836	17,488	9,3928	6,8621
305	10,527	5,868	3,5467	3,1969	15,287	8,4476	4,9779	3,8542	33,89	16,982	9,0827	6,6609
297	10,217	5,6882	3,4414	3,0962	14,852	8,1667	4,8378	3,7372	32,947	16,442	8,8261	6,4589
288	9,914	5,5135	3,3453	2,9977	14,416	7,9145	4,6894	3,6256	31,996	15,983	8,5343	6,2604
280	9,6149	5,339	3,2454	2,9036	13,983	7,6682	4,5405	3,5068	31,053	15,508	8,2725	6,0598
271	9,3108	5,1597	3,1327	2,8067	13,541	7,4434	4,3747	3,393	30,109	15,003	8,01	5,8636
263	9,0141	4,9744	3,0163	2,711	13,11	7,2044	4,2442	3,281	29,162	14,505	7,7452	5,6721
254	8,7098	4,7966	2,9266	2,6181	12,679	6,961	4,13	3,1699	28,215	14,044	7,4726	5,4721
246	8,4097	4,6104	2,8239	2,5193	12,248	6,7273	3,9961	3,0584	27,273	13,53	7,2146	5,2793
237	8,1117	4,4408	2,7508	2,4289	11,812	6,4728	3,8398	2,9453	26,33	13,03	6,9759	5,0881
229	7,8101	4,264	2,5903	2,3366	11,379	6,2183	3,6732	2,8324	25,391	12,548	6,6867	4,8935
220	7,5173	4,1427	2,4921	2,2451	10,95	5,9677	3,516	2,7269	24,453	12,055	6,4159	4,7016
212	7,223	3,9279	2,3817	2,1546	10,523	5,7175	3,3697	2,6163	23,514	11,569	6,2323	4,5169
203	6,9252	3,7577	2,2958	2,0674	10,098	5,4643	3,2056	2,5075	22,577	11,061	5,9317	4,3281
195	6,6301	3,5841	2,2017	1,9745	9,6704	5,2047	3,0683	2,4036	21,639	10,566	5,6593	4,1416
186	6,3383	3,386	2,0802	1,8892	9,2464	4,9666	2,9184	2,2963	20,698	10,07	5,3738	3,9516
178	6,0471	3,2267	2,0027	1,8016	8,8216	4,7418	2,7561	2,1886	19,758	9,5854	5,0847	3,7731
169	5,7575	3,0619	1,8891	1,7204	8,3959	4,4995	2,5888	2,0816	18,82	9,1229	4,8024	3,5865
161	5,4604	2,8813	1,7885	1,6333	7,9705	4,2717	2,4215	1,9763	17,882	8,6586	4,5472	3,4002
153	5,1702	2,7396	1,6677	1,5425	7,5567	4,0567	2,2876	1,8737	16,946	8,1936	4,3021	3,2149
144	4,8852	2,5896	1,5905	1,4631	7,138	3,8571	2,1539	1,7732	16,011	7,7351	4,071	3,0383
136	4,5999	2,4207	1,5028	1,3776	6,7166	3,6279	2,0322	1,6719	15,08	7,2835	3,8337	2,8568
127	4,3136	2,2556	1,4326	1,2996	6,2953	3,3758	1,9049	1,5683	14,156	6,8353	3,5652	2,6849
119	4,0326	2,1087	1,3464	1,2173	5,8881	3,1876	1,7927	1,4703	13,223	6,3716	3,3349	2,5099
110	3,7463	1,9776	1,2593	1,1371	5,4719	2,9656	1,6576	1,3737	12,288	5,9235	3,1366	2,3349
102	3,4634	1,8068	1,1796	1,0562	5,0523	2,7473	1,536	1,275	11,355	5,4547	2,8815	2,1568
93,2	3,1835	1,6465	1,0877	0,9801	4,6316	2,5221	1,4354	1,1774	10,416	5,0035	2,6777	1,9805
84,7	2,9026	1,4942	1,0044	0,9004	4,2164	2,2532	1,2901	1,0786	9,4826	4,5905	2,4055	1,8097
76,3	2,6226	1,3285	0,9364	0,8238	3,7983	2,02	1,1625	0,9814	8,5555	4,1108	2,1652	1,6397
67,8	2,3466	1,2026	0,8775	0,7463	3,389	1,8327	1,044	0,8892	7,6232	3,6555	1,9164	1,4723
59,3	2,0708	1,0617	0,8096	0,6717	2,9843	1,6819	0,9325	0,7958	6,6893	3,1893	1,6959	1,3034
50,8	1,7989	0,9142	0,7421	0,5944	2,5652	1,4255	0,8245	0,7054	5,7561	2,7349	1,499	1,1392
42,4	1,5282	0,7715	0,663	0,5262	2,1537	1,1702	0,6899	0,6173	4,8225	2,2713	1,2335	0,9761
33,9	1,2532	0,624	0,5809	0,4562	1,7447	1,0138	0,569	0,5299	3,8973	1,815	0,9956	0,8141
25,4	0,9729	0,4529	0,4696	0,3841	1,3237	0,7429	0,3633	0,4382	2,9625	1,3716	0,8171	0,6537

ANNEXE B : Déroulement de l'ANOVA

L'analyse de la variance (ANOVA) est un test statistique qui peut déterminer si les moyennes de trois groupes ou plus sont différentes. Le nom de ce test s'explique par sa façon de procéder : on décompose la variance totale de l'échantillon en deux variances partielles, la variance inter-classes et la variance résiduelle, et on compare ces deux variances.

Le déroulement de l'ANOVA suit la démarche suivante :

1- Description des données :

- P est la population.
- A est le facteur à étudier (avec p modalités : A_1, A_2, \dots, A_p) → Ce qui induit une subdivision de la population en sous-population P_1, P_2, \dots, P_p .
- X est la variable d'intérêt de moyenne μ → Dans chaque sous-population, on a $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$.
- E est l'échantillon total, d'effectif n.
- E_1, \dots, E_p sous les sous échantillons relatifs aux sous populations, d'effectifs n_1, \dots, n_p

$$n = \sum_{j=1}^p n_j$$

- Sur la variable X, on calcule les moyennes empiriques : \bar{x} et $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_p$

2- Les trois conditions pour l'ANOVA :

- Les p échantillons comparés sont indépendants.
- La variable quantitative étudiée suit une loi normale dans les p populations comparées.
- Les p populations comparées ont même variance : Homogénéité des variances ou homoscedasticité.

3- Test d'hypothèse

L'ANOVA consiste à construire les tests d'hypothèses :

- L'hypothèse nulle (H_0) est une hypothèse qui postule qu'il n'y a pas de différence entre les moyennes : $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_p = \mu$
- L'hypothèse alternative (H_1) : les moyennes ne sont pas toutes égales, donc $\exists j, \mu_j \neq \mu$.

4- Etapes de calcul d'ANOVA

ANOVA utilise des tests F pour tester statistiquement l'égalité des moyennes. Les tests F sont nommés d'après sa statistique, F du test, qui a été nommé en l'honneur de Sir Ronald Fisher. La statistique F est simplement un ratio de deux écart-types. Les écart-types sont une mesure de dispersion, ou dans quelle mesure les données sont dispersées de la moyenne. De plus grandes valeurs représentent une plus grande dispersion.

Pour calculer F il faut tout d'abord :

a. Calculer les sommes des carrées des écarts :

$$SCT = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x})^2$$

$$SCE = \sum_{j=1}^p (\bar{x}_j - \bar{x})^2$$

$$SCR = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2$$

Avec :

- SCT : Ecart à la moyenne globale, représentant la dispersion des données autour de la moyenne globale.
- SCE : Ecart entre les groupes, représentant la dispersion des moyennes autour de la moyenne globale.

- SCR : Ecart à l'intérieur des groupes, représentant la dispersion des données à l'intérieure de chaque échantillon autour de sa moyenne.

Sachant que : $SCT = SCE + SCR$

L'hypothèse (H_0) est vraie quand la variation due au facteur SCE est petite par rapport à la variation résiduelle SCR . Dans le cas contraire, l'hypothèse (H_1) est vraie. Pour comparer ces quantités, Fisher a considéré le rapport des carrés moyens.

b. Calcul des carrés moyens

Les statistiques F sont basées sur le rapport des carrés moyens :

$$CMT = \frac{SCT}{n-1} \qquad CME = \frac{SCE}{p-1} \qquad CMR = \frac{SCR}{n-p}$$

c. Test de Fisher

Le test de Fisher revient à comparer le F_{obs} avec la valeur critique déterminée à partir des tables de Fisher $F_{(p-1, n-p)}$ de degrés de liberté ($p-1$) et ($n-p$) pour le risque α ($\alpha=5\%$ en générale) :

$$F_{obs} = \frac{CME}{CMR} = \frac{SCE/p-1}{SCR/n-p} \equiv F_{(p-1, n-p)}$$

- Si $F_{obs} < F_{(p-1, n-p)}$: l'hypothèse H_0 est vraie.
- Si $F_{obs} > F_{(p-1, n-p)}$: l'hypothèse H_1 est vraie.

d. Tableau d'ANOVA

Le tableau récapitulatif de l'ANOVA proposé par les logiciels est tracé comme suivant :

Source de variation	Degrée de liberté	Somme des carrés	Carrés moyens	F	p-value
Expliqués	p-1	SCE	CME	CME/CMR	
Résidus	n-p	SCR	CMR		
Total	n-1	SCT			

Pour décider l'acceptation ou le rejet de l'hypothèse nulle, il suffit de calculer une valeur de probabilité (p-value). La probabilité que nous voulons calculer est la probabilité d'observer une statistique F qui est au moins aussi élevée que la valeur que notre étude a obtenue. Cette probabilité nous permet de déterminer à quel point notre valeur F est très probable ou rare en supposant que l'hypothèse nulle est vraie :

- Si p-value $< \alpha$ alors rejeter H_0 , le facteur a bien une influence sur la variable dépendante.
- Si p-value $> \alpha$ alors rejeter H_1 , le facteur n'a pas une influence sur la variable dépendante.

ANNEXE C : Concepts généraux de l'ACP

1- Objectif de la méthode

L'objectif est de chercher l'information et faciliter l'interprétation à partir des différentes données par des représentations simples.

2- Principe de la méthode

Le principe de l'ACP est de réduire la dimension des données initiales (**p**) par (**q**) facteurs appropriés (**q < p**). Les **q** facteurs recherchés sont des moyennes pondérées des variables initiales. Le choix de ces facteurs est réalisé par des techniques mathématiques appropriées permettant de rechercher la variance maximale des données d'une façon automatique et optimale.

3- Méthodologie de l'ACP

a. Les données à analyser

L'ensemble des informations se représente de la manière suivante :

	X_1	X_j	X_p
1	$x_{1,1}$	$x_{j,1}$	$x_{p,1}$
.....
i	$x_{1,i}$	$x_{j,i}$	$x_{p,i}$
.....
N	$x_{1,n}$	$x_{j,n}$	$x_{p,n}$

Avec :

- **p** : variables quantitatives notées $X_1, \dots, X_j, \dots, X_p$
- **n** : individus notés $1, \dots, i, \dots, n$.
- $x_{j,i}$: L'observation de la variable X_j observées sur l'individu i .

b. Critère d'inertie

Les **q** facteurs doivent maximiser la dispersion du nuage des observations pour résumer l'information contenue dans le tableau initial, tout en perdant le minimum possible la dispersion de l'inertie due au passage de la dimension initiale **p** à la dimension réduite **q**.

c. Transformation des données

Les combinaisons linéaires des variables initiales, appelées facteurs, ou encore composantes principales, s'écrivent sous la forme suivante :

- $C_1 = a_{1,1} X_1 + a_{2,1} X_2 + \dots + a_{p,1} X_p$
- $C_2 = a_{1,2} X_1 + a_{2,2} X_2 + \dots + a_{p,2} X_p$

4- Interprétation des résultats

Pour interpréter les résultats de l'ACP, on consulte premièrement le tableau des valeurs propres. A chaque valeur propre correspond un facteur. Chaque facteur est en fait une combinaison linéaire des variables de départ. Les facteurs ont la particularité de ne pas être corrélés entre eux. Les valeurs propres et les facteurs sont triés par ordre décroissant de variabilité représentée. Prenant comme exemple le tableau ci-dessous :

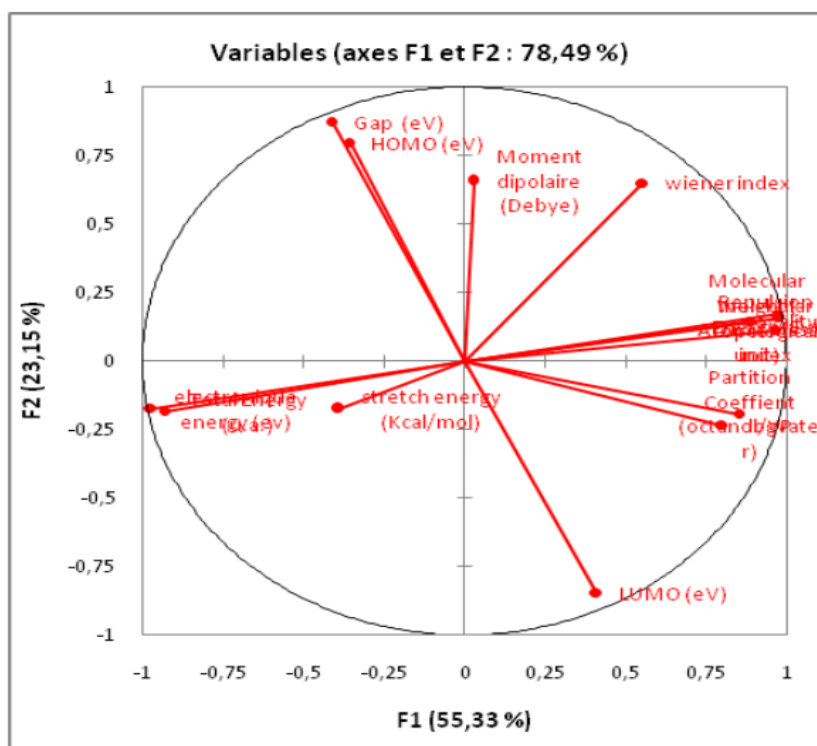
Facteurs	Valeur propre	% d'inertie	Somme
F1	7,747	55,334	55,334
F2	3,241	23,153	78,487
F3	1,158	8,272	86,759
F4	0,806	5,757	92,516
F5	0,391	2,796	95,312
F6	0,274	1,955	97,267

Il y a deux manières pour déterminer le nombre d'axes à prendre en compte :

- Un critère « absolu » : ne retenir que les axes dont les valeurs propres sont supérieures à 1 (c'est le critère de Kaiser).
- Un critère « relatif » : retenir les valeurs propres qui "dominent" les autres, en se référant au graphique en barres des valeurs propres

Le premier graphique particulier à la méthode est le cercle des corrélations (voir sur la figure ci-dessous le cercle sur les axes F1 et F2). Il correspond à une projection des variables initiales sur un plan à deux dimensions constitué par les deux premiers facteurs. D'une manière plus simple, lorsque deux variables sont loin du centre du graphique, l'axe horizontale est la première dimension de l'ACP (F1) et l'axe verticale est la deuxième dimension (F2), chaque ligne représente une variable, alors on distingue les situations suivantes (voir exemple sur la figure ci-dessous) :

- Si deux variables proches les unes par rapport aux autres séparées par un angle aigu par rapport à un axe, elles sont corrélées positivement.
- Si les deux variables sont orthogonales les unes par rapport aux autres, alors elles sont significativement non-corrélées
- Si les deux variables sont symétriquement opposées par rapport au centre, alors elles sont significativement négativement corrélées.



Références bibliographiques

- [1] Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais. Notes de Politique de l'Union Européenne. Université de Bordeaux. 2007.
- [2] Fertilizers Europe. Production of Phosphoric Acid, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry. Booklet No. 4 of 8, 2000.
- [3] C. Bonnet. Les phosphates. SNC-Lavalin Inc, 2011.
- [4] S. Van Der Sluis. A clean technology of phosphoric acid process. PhD thesis. Delft University Press, 1987.
- [5] F. Pereira. Phosphoric acid production by hydrochloric attack of phosphate ores with reduction of environmental pollution and recovery of rare earths as by-products. Geochemistry. PhD thesis. National School of Mines of Saint-Etienne, 2003.
- [6] Y. Peng, Z. Zhu, Richard D. Braatz, Allan S. Myerson. Gypsum Crystallization during Phosphoric Acid Production: Modeling and Experiments Using the Mixed-Solvent-Electrolyte Thermodynamic Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54 (32): 7914-7924.
- [7] P. Becker. Phosphates and Phosphoric Acid: Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Processes. 2nd ed., New York : Marcel Decker, Inc, 1989.
- [8] I. Abderrahmane, B. Youssef. Amélioration du rendement chimique d'une unité de production d'acide phosphorique en minimisant les pertes en syncristallisé (MP IV). PFE d'Ingenieur d'état de l'EMI. Université Mohammed V, 2019.
- [9] J.F. Gielly, D. Lizée, B. Sohler. Procédé perfectionnée de maintien en température de réacteurs. Rhône Poulenc Industries, 1981.
- [10] B. Bigo, J.F. Gielly. Perfectionnement au procédé de préparation d'acide phosphorique par voie humide. Rhône Poulenc Industries, 1981.
- [11] N. Guy, S. Thierry. Procédé perfectionné de fabrication d'acide phosphorique. VICHEM, WO 2006/016079 A2, 2006.
- [12] J.P. Klein, V.R. Boistelle , M. Luminy. Cristallisation industrielle - Aspects pratiques. Techniques de l'ingénieur, J2788 v1, 1994.
- [13] A. Arlow. Crystallisation aspects of the wet-process phosphoric acid industry. PhD thesis. University of Pretoria, 2003.
- [14] B. R. Smith, F. Sweett. The crystallization of calcium sulfate dihydrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, 37 (3): 612-618.
- [15] S. Manar. Increasing the filtration rate of phosphor-gypsum by using mineral additives. *Procedia Engineering*, 2016, 138: 151-163.
- [16] A. Chaabouni , C. Chtara , A. Nzihou , H. el Fek. 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*, 2014, 7 (2): 1296-1299.
- [17] H. El-Shall, R. Stana, M. Qavi, L. Navajeevan. Effect of rock impurities as determined from production DATA. Florida Institute of Phosphate Research. University of Florida. 2004.
- [18] B. V. Salas, M. S. Wiener, J. R. S. Martinez. Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions. In: *Phosphoric Acid Industry-Problems and Solutions*. London: Intech Open Limited, 2017.
- [19] Jacobs Engineering Group, Inc and A.N. Bauman. Defining the MgO problem and its economic impact on phosphoric acid production. Florida Institute of Phosphate Research, N° 01-102-112, 1995.
- [20] M.M. Rashad, M.H.H. Mahmoud, I.A. Ibrahim, E.A. Abdel-Aal. Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 267: 372-379.

- [21] P. Sayan Perviz, S. Titiz-Sargut, B. Avcı. Effect of trace metals on reactive crystallization of gypsum. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. 2007, 42 (10): 961-970.
- [22] Y. Peng, K. Samrane, Z. Zhu, R. Braatz, A. Meyerson. Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate during Phosphoric Acid Production in the Presence of Magnesium Ions. *AIChE Annual Meeting proceeding*, 2016.
- [23] I. T. Shamshidinov, K. G. Gafurov, M. M. Ikramov. Investigation on the phosphoric acid production from low grade phosphorites with high content of magnesium. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 2016, 51 (2): 157-162
- [24] J. Yu, D. Liu. Extraction of magnesium from phosphoric acid using dinonylnaphthalene sulfonic. *Chemical Engineering Research and Design* 2010, 88 (5-6): 712-717.
- [25] W. E. Cate, M. E. Deming. Effect of impurities on density and viscosity of simulated wet-process phosphoric acid. *Journal of chemical and engineering Data*, 1970, 15 (2): 290-295.
- [26] L. Khamar, M. EL Guendouzia, M. Amalhay, M. Aboufaris El alaoui , A. Rifai , J. Faridi , M. Azaroual,. Evolution of soluble impurities concentrations in industrial phosphoric acid during the operations of desupersaturation. *Procedia Engineering*, 2014, 83: 243-249.
- [27] A. Bendada. Experimental study and modeling of the removal of metal cations from phosphoric acid from the wet process. PhD thesis. University of Constantine, 2005.
- [28] Nilson J. Fernandes. Effect of iron, aluminum and magnesium impurities on the phosphate processing chain. PhD thesis. Federal University of Uberlândia. Brazil, 2011.
- [29] M. Feki, M. Chaabouni, H. F. Ayedi, J.C. Heughebaert, M. Vaillant. Statistical analysis of the removal of aluminum and magnesium impurities from wet-process phosphoric acid. *The Canadian journal of chemical engineering*, 1987, 65 (1): 132-136.
- [30] X. Chateau. RHÉOLOGIE. Hal-01079898, 2014.
- [31] J. L. Grossiord, P. Coussot. Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton. EDP science. Les Ulis, 2002.
- [32] Brookfield Engineering Laboratories. MORE Solutions to Sticky Problems. 2014.
- [33] Gebhard Schramm. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Gebrueder HAAKE GmbH. Karlsruhe, Gemany, 1994.
- [34] FALL Abdoulaye. Rhéophysique des fluides complexes: écoulement et blocage de suspensions. Thèse de doctorat. Université Paris-Diderot-Paris VII, 2008.
- [35] T. S. Vu. Rhéologie des suspensions non newtoniennes. PhD thesis. Université Paris-Est, 2010.
- [36] J. P. Guillemain. Rhéologie de suspensions concentrées de matériaux énergétiques recyclables– Modélisation du temps de coulée. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008.
- [37] E. Guazzelli. Rhéologie des fluides complexes. 2001.
- [38] K. Ben Azouz. Relation between rheological properties and microscopic structure of dispersions of clay particles in polymer dispersions. PhD thesis. University of Haute Alsace Mulhouse, 2010.
- [39] A. Benchabane. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères. PhD thesis, Strasbourg 1, 2006.
- [40] H. Gie. Entropie et chaleur. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1991, 85 (734): 851-875.
- [41] L. Brillouin. La viscosité des liquides et son interprétation théorique. *Journal de Physique et le Radium*, 1922, 3 (9): 326-340.
- [42] Maurice Joly. Sur une théorie de la viscosité des couches monomoléculaires liée à leur structure I. *J. Phys. Radium*, 1946, 7 (3): 83-93.
- [43] B. Nawfel Muhammed. Review in Causes of Viscosity in fluids. *J. Bio. Innov*, 2017, 6(1): 117-123.

- [44] D. Dominique. Mesure de la viscosité - Viscosimètres et rhéomètres. Techniques de l'ingénieur, R235 v1, 2008.
- [45] P. Coussot. Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment. John Wiley & Sons, 2005.
- [46] M. Stéphanie. Adsorption. INRS, ED 4263, 2005.
- [47] M. R. Babaa. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono et multiparois. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004.
- [48] S. Zermane. Purification de l'acide phosphorique: cas des métaux lourds et des matières organiques. Thèse de doctorat. Université Mentouri, Constantine, 2017.
- [49] W. Hamza, C. Chtara, M. Benzina. Retention of organic matter contained in industrial phosphoric acid solution by raw Tunisian clays: kinetic equilibrium study. Journal of Chemistry, volume 2013, Article ID 218786, 2013.
- [50] B. Khoualdia, M. Loungou, E. Elaloui. Optimized Activation of Bentonite for Adsorption of Magnesium and Cadmium from Phosphoric Acid. World Journal of Applied Chemistry, 2018, 3(4): 83-91.
- [51] Boulkroune Nadjet. Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique. Thèse de doctorat. Université Mentouri, Constantine, 2012.
- [52] Centre national de documentation. Purification de l'acide phosphorique de voie humide. Ministre de commerce et de l'industrie. Maroc, 1995.
- [53] W. Mecibah. Élimination des métaux lourds de l'acide phosphorique par un procédé membranaire. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar, Annaba, 2013.
- [54] D. Touaibia, H. Kerdjoudj, A. T. Cherif. Concentration and purification of wet industrial phosphoric acid by electro-electrodialysis. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26 (10): 1071-1073.
- [55] M. B. C. Elleuch, M. B. Amor, G. Pourcelly. Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles. Separation and Purification Technology, 2006, 51 (3): 285-290.
- [56] M. C. Assuncao, G. Cote, M. Andre, H. Halleux, A. Chagnes. Phosphoric acid recovery from concentrated aqueous feeds by a mixture of di-isopropyl ether (DiPE) and tri-n-butylphosphate (TBP): extraction data and modelling. RSC Advances, 2017, 7 (12): 6922-6930.
- [57] M. Campos Assunção. Etude physicochimique et formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2017.
- [58] A. Marcilla, F. RUIZ, D. Martinez-Pons. Liquid-Liquid equilibrium of the water-phosphoric acid-3-pentanone system at 25 C. A comparative study of the extraction power of different solvents. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1993, 11 (3): 469-485.
- [59] W. P. Moore, R. R. Macgregor, W. C. Sierichs. Method of separating magnesium from wet-process phosphoric acid. U.S. Patent No 3 642 439, 1972.
- [60] L. T. Theodore, D. S. Bunin. Phosphoric acid purification. U.S. Patent No 3 379 501, 1968.
- [61] H. E. Mills. Metallic ion removal from phosphoric acid. U.S. Patent No 4 136 199, 1979.
- [62] K. L. Parks, K. D. Clevenger, D. P. McDonald. Removal of magnesium and aluminum impurities from wet process phosphoric acid. U.S. Patent No 4 299 804, 1981.
- [63] G. Bonel, J. C. Heughebaert, M. Chaabouni, H. Ayedi. Process for separation of magnesium-based, and possibly fluorine-and aluminum-based impurities from a wet-produced phosphoric acid. U.S. Patent No 4 692 323, 1987.
- [64] D. H. Michalski, V. Srinivasan. Process of removing cationic impurities from wet process phosphoric acid. U.S. Patent No 4 639 359, 1987.

- [65] A. Weckman. Process for the purification of phosphoric acid. Kemira Chemicals Oy, patent N° EP0768985A1, 1997.
- [66] D. Goldstein. Phosphoric acid purification. U.S. Patent No 3 819 810, 1974.
- [67] J. F. McCullough, L. L. Frederick. Purification of wet-process phosphoric acid with methanol and ammonia. U.S. Patent No 3 975 178, 1976.
- [68] F. Kabbaj. Procédé d'élimination des métaux lourds, et notamment du cadmium, contenus dans l'acide phosphorique. CERPHOS, FR 2629812, 1989.
- [69] Nineuil Guy. Procédé de fabrication d'acide phosphorique. RHONE-POULENC, EP0130917A1, 1985.
- [70] A. Boukhsib, L. Khamar, M. S. Kadiri, L. Omari. Effects of magnesium content on the rheological behaviour of phosphoric acid and on the performance of his industrial manufacturing by the dihydrate wet processes. *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol*, 2019, 8(7): 1-14.
- [71] F. Serna, J. Lagneau, J. M. Carpentier. 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, *Chimie Nouvelle* N° 116, octobre 2014.
- [72] P. Blazy, E. Jdid, J. L. Bersillon. Décantation - Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, J 3450.
- [73] L. Hernando. Sédimentation de suspensions non-colloïdales poly-disperses et concentrées. Thèse de doctorat, Université bordeaux 1, 2012.
- [74] Michael J. Sadar. Turbidity Science. Technical Information Series, Booklet No. 11. Hach Co. Loveland CO, 1998, 7: 8.
- [75] Anton Paar. Rhéomètres compacts et modulaires MCR72 et MCR92. 2016.
- [76] Bardin Bahouayila. Cours de statistique descriptive. DEUG, Congo-Brazzaville, 2016.
- [77] A. Björn, P. S. de La Monja, A. Karlsson, J. Ejlertsson, B. H. Svensson. Rheological characterization. In: Sunil K., editor. *Biogas*. Croatia: InTech, 2012: 63-76.
- [78] H. Belbsir, K. El-Hami, H. Mazouz. Study of the Rheological Behavior of Phosphate Slurry and Its Derivatives Products. In: Ezziyyani M, editor. *International Conference on Advanced Intelligent Systems for Sustainable Development*, Springer, Cham, 2019: 650-660.
- [79] H. Scheffé. *The analysis of variance*. John Wiley & Sons, 1999, volume 72.
- [80] C. Duby, S. Robin. *Analyse en composantes principales*. Institut National Agronomique, Paris-Grignon, 2006, volume 80.
- [81] H. Zaki, M. Benlyas, Y. Filali Zegzouti, M. Bouachrine. Méthodologie générale d'une étude ACP: Généralités, concepts et exemples. *Revue Interdisciplinaire*, 2016, 1(1).
- [82] T. Chen, Y. G. Wang, Z. H. Zhu, S. C. Yu, X. Lit., Q. Q. Jiang. Study on rheological behaviour of concentrated wet-process phosphoric acid. *Phosphate & Compound Fertilizer* 2010: 03.
- [83] T. Gentilhomme. Intégration multi-échelles des données de réservoir et de quantification des incertitudes. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [84] G. Melard. Modèles linéaires et non linéaires. In J.-J. Droesbeke, B. Fichet, Ph. Tassi (eds), *Modélisation ARCH*, Éditions de l'Université de Bruxelles, 1994: 17-52.
- [85] A. Boukhsib, L. Khamar, M. S. Kadiri, L. Omari. Process for reducing the magnesium content in industrial phosphoric acid by its precipitation to magnesium fluorosilicate. *RJC*, 2021, 14(2): 836-843.
- [86] M. Osaku, T. Takashi, K. Norihiro, Method of retarding the setting time of cement. U. S. Patent No 3 188 221, 1965.