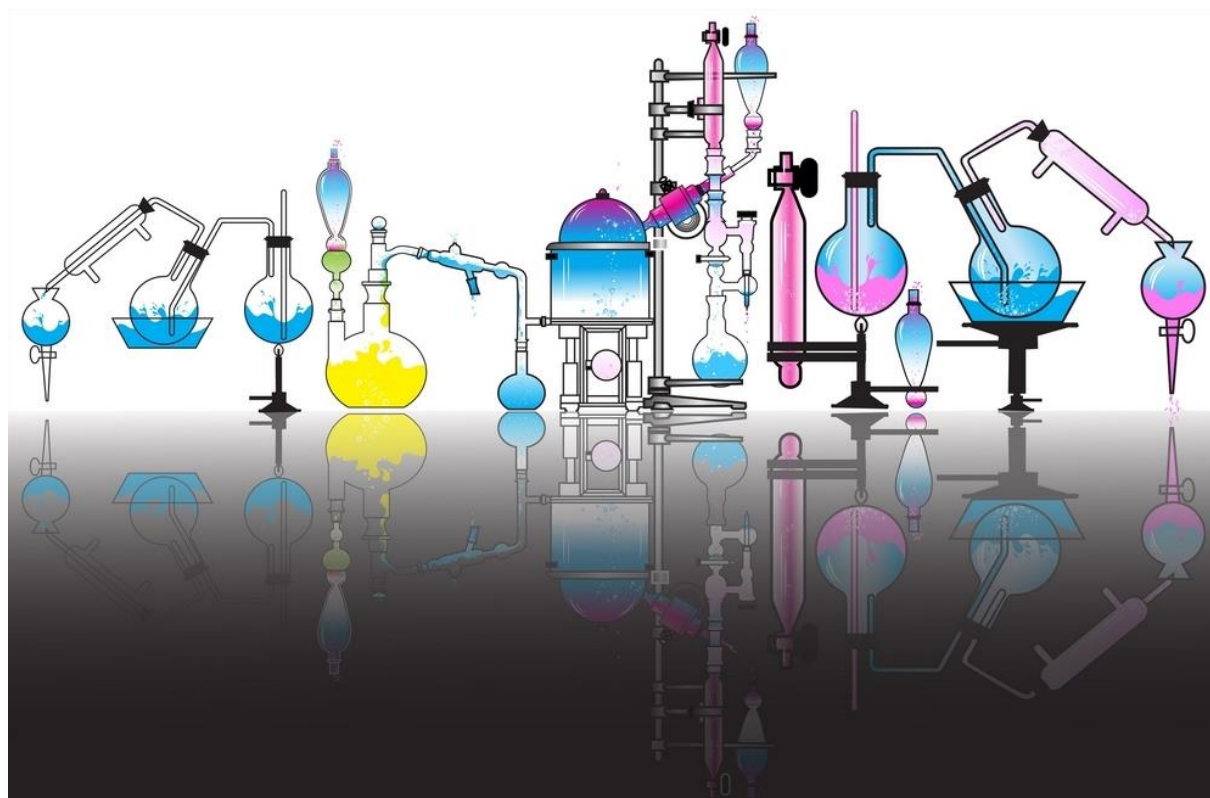


Filière Sciences de la Matière Chimie

Cours de Chimie industrielle Semestre 6 SMC



Préparé par :

Moulay Rachid LAAMARI

Juin 2015

SOMMAIRE

- I. GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES
 - I.1. Définition
 - I.2. Equations aux dimensions
- II. GRANDEURS RELATIVES AUX ECOULEMENTS DE FLUIDE
- III. GRANDEURS ENERGETIQUES
- IV. Grandeurs exprimant la composition d'un mélange:
- V. BILANS MATIERE
- VI. BILANS ENERGITIQUES

EXEMPLES DE PROCEDES

PROCEDES DE FABRICATION DE H_2SO_4

PROCEDES DE FABRICATION DE H_3PO_4

LES ENGRAIS

HYDROMETALLURGIE

- 1. Prétraitement du minerai
- 2. Lixiviation (mise en solution)
- 3. clarification
- 4. Purification

FLOTTATION

- 1. Réactifs de flottation des sulfures
- 2. Réactifs de flottation des oxydes et des silicates
- 3. Réactifs de flottation des sels solubles
- 4. Les moussant

GRANDEURS PHYSICO-CHIMIQUES

1. Définition

Tout ce qui permet de caractériser un phénomène une fois mesuré est appelé grandeur. Les grandeurs sont reliées entre elles par des relations qui représentent les lois physico-chimiques. On attribue à chaque grandeur un ensemble d'unités.

On distingue :

- Grandeurs de base : longueur L, Temps t, Température θ (ou bien T), quantité de matière N, intensité de courant I, intensité de lumière J.
- Grandeurs dérivées : Ce sont des grandeurs qui sont exprimées par des relations en fonction des grandeurs de base. Exemple (voir Tableau).
- Grandeurs de base

Grandeurs de base	Longueur	Temps	Masse	Température	Quantité de matière	Intensité électrique	Intensité lumineuse
Symbole	L	T	M	θ	N	I	J
Unité SI	mètre	s	Kg	K	mole	A	Candela
$\cong$ CGS	10^2 cm	1s	10^3 g	173K	10^3 mol		
$\cong$ anglo-saxon	3.28 ft	1s	2.20 lb	491 °R	2.20 lb.mol		

- Grandeurs dérivées

Grandeurs dérivées	Unités SI dérivées		
	Noms	Symboles	Expression en fonction des unités de base
Angle plan	Radian	rad	$1\text{rad} = 1\text{m.m}^{-1} = 1$
Fréquence	Hertz	Hz	$1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}$
Force	Newton	N	$1\text{N} = 1\text{Kg.m.s}^{-1}$
pression	Pascal	Pa	$1\text{Pa} = 1\text{N.m}^{-2} = 1\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$
Énergie	Joule	J	$1\text{J} = 1\text{N.m} = 1\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$
Puissance	Watt	W	$1\text{W} = 1\text{J.s}^{-1} = 1\text{kg.m}^2.\text{s}^{-3}$
Viscosité dynamique	Poiseuille	Pl	$1\text{Pl} = 1\text{P.a.s} = 1\text{N.s.m}^{-2} = 1\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Température Celsius	Degré Celsius	°C	$1\text{°C} = 273\text{K}$

2. Equations aux dimensions

Les grandeurs de base servent pour formuler des relations définissant une grandeur quelconque. Les relations sont dites équations au dimension. Pour s'assurer qu'une relation est homogène on utilise les équations aux dimension.

X et Y sont dites homogènes s'il existe une valeur α telle que $X=\alpha Y$.

Ex: 1m = 100cm = 1000mm le m, le cm et le mm sont dites homogènes.

Exemple : Viscosité d'un fluide :

$$\mu = \frac{F}{S} \times \frac{z}{u}$$

F : force de glissement $\mu\gamma$: $ML^2.T^{-2}$, S : surface de glissement l^2 ; z distance entre deux couche de fluide l : L ; u : vitesse de glissement l/t : $L.T^{-1}$.

μ sera donc en MT^{-1} (kg/s ; kg/h ; g/s ; g/h).

Rappel sur les unités

- Système international : unité de base : m, Kg, s, A, mole, Kelvin

- Système CGS : centimètre, gramme, seconde

- Autres systèmes :

M.K.S. : mètre, kilo, seconde, le travail est exprimé en Kg.force.m : 1eV = 75 Kg.f.m/s ; 1Kgf = 9.81 N.

MTS : dans l'industrie : mètre, Tonne, Seconde

MKSA : mètre, Kg , Seconde, Ampère

D'autres grandeurs

- longueur : le mètre l, dimension L
- surface : $S \text{ m}^2$ $1\text{m}^2 = 10^4 \text{ cm}^2$ $1\text{ha} = 10^4 \text{ m}^2$ dimension L^2
- Volume V m^3 dimension L^3
- Angle : angle plan unité radian 1tour = 2π radian; $1^\circ = \frac{\pi}{180}$; $1' = \frac{1^\circ}{60}$; $1'' = \frac{1'}{60}$
- Le temps : t en seconde
- T : période : c'est la durée pour effectuer un cycle
- Fréquence : $\frac{1}{T}$ en Hertz. Le hertz est la fréquence d'un phénomène périodique dont la période est 1 seconde.
- Masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$ dimension ML^{-3} unité : kg/m^3 on utilise aussi t/m^3 , le kg/l .

La masse volumique des solide pose un problème. On distingue la masse volumique vraie et la masse volumique apparente.

$$\rho_a = \frac{m}{V}$$

La masse volumique apparente est défini relativement aux grains de solide. Si on désigne par V' le volume du fluide entre les grains du solide $\rho = \frac{m}{V - V'}$.

Volume massique : par définitions $v = \frac{1}{\rho} = \frac{m}{V}$. ρ et v varient en fonction de la température !!!

3. GRANDEURS RELATIVES AUX ECOULEMENTS DE FLUIDE

3.1. Définition

Un fluide peut être considéré comme étant formé d'un grand nombre de particules matérielles, très petites et libres de se déplacer les unes par rapport aux autres. Un fluide est donc un milieu matériel continu, déformable, sans rigidité et qui peut s'écouler. Parmi les fluides, on fait souvent la distinction entre liquides et gaz.

Le débit est le quotient de la quantité de fluide qui traverse une section droite de la conduite par la durée de cet écoulement.

3.2. Débit-masse

Si m est la masse de fluide qui a traversé une section droite de la conduite pendant le temps t , par définition le débit-masse est :

$$q_m = \frac{m}{t} \quad \text{unité : kg.s}^{-1}, \text{ g/s, t/h, ...}$$

3.3. Débit-volume

Si V est le volume de fluide qui a traversé une section droite de la conduite pendant le temps t , par définition le débit-volume est :

$$q_v = \frac{V}{t} \quad \text{unité : m}^3.\text{s}^{-1}, \text{ l/min, cm}^3/\text{min, l/s.}$$

Relation entre q_m et q_v

La masse volumique ρ est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{d'où :} \quad q_m = \rho \cdot q_v$$

Si un fluide se déplace avec une vitesse u à travers une section S :

$$q_v = u \cdot S \quad \text{et} \quad q_m = \rho \cdot u \cdot S$$

Remarques :

Les liquides sont incompressibles et peu dilatables (masse volumique constante) ; on parle alors d'écoulements isovolumes.

Pour les gaz, la masse volumique dépend de la température et de la pression. Pour des vitesses faibles (variation de pression limitée) et pour des températures constantes on retrouve le cas d'un écoulement isovolume.

3.4. Débit molaire nombre de mole écoulé pendant le temps t :

$$q_n = \frac{n}{t} = \frac{q_m}{M} = \rho \frac{q_v}{M}$$

3.5. Pression d'un fluide :

C'est le quotient de la force exercée sur la surface par l'aire de cette surface : $P = \frac{F}{S}$ unité

$$\text{Pascal} = 1\text{N.m}^{-2} = 1\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$$

Un fluide est en surpression si sa pression est supérieure à la pression atmosphérique. Le fluide est en dépression si sa pression est inférieure à la pression atmosphérique.

3.6. Energie

Travail : $W = \int F.dr$ 1 Joule = 1 N.m

Chaleur Q :

1 calorie : chaleur nécessaire pour élever de 1°C une quantité de 1g d'eau. 1 calorie = 4,18 Joules.

3.7. Puissance

La puissance est l'énergie utilisée rapportée à une durée de temps

$$P = \frac{W}{t} \quad \text{unité Watt, } 1\text{W} = 1\text{J.s}^{-1} = 1\text{m}^2.\text{kg.s}^{-3}$$

3.8. Rendement

Le rendement énergétique est par définition le rapport de la puissance de sortie P_s à la puissance

d'entrée P_e .
$$\eta = \frac{P_s}{P_e}$$

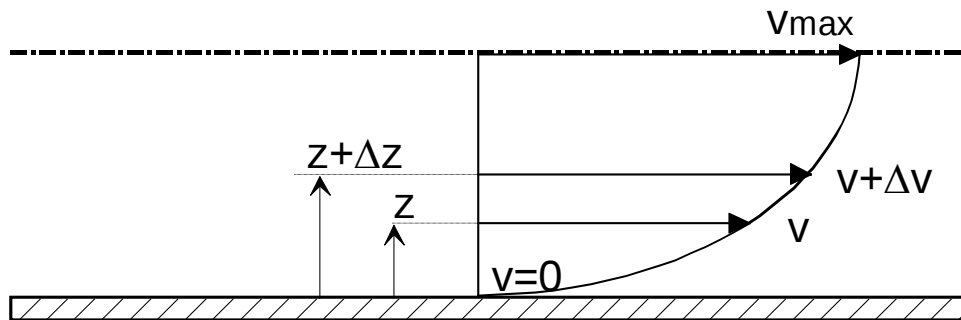
3.9. Viscosité dynamique - Viscosité cinématique

a. Profil des vitesses

Sous l'effet des forces d'interaction entre les molécules de fluide et des forces d'interaction entre les molécules de fluide et celles de la paroi, chaque molécule de fluide ne s'écoule pas à la même vitesse.

On dit qu'il existe un *profil de vitesse*.

Si on représente par un vecteur, la vitesse de chaque particule située dans une section droite perpendiculaire à l'écoulement d'ensemble, la courbe lieu des extrémités de ces vecteurs représente le profil de vitesse.



Le mouvement du fluide peut être considéré comme résultant du glissement des couches de fluide les unes sur les autres.

La vitesse de chaque couche est une fonction de la distance z de cette couche au plan fixe : $v = v(z)$.

b. Viscosité dynamique

Considérons 2 couches de fluide contiguës distantes de Δz . La force de frottement F qui s'exerce à la surface de séparation de ces deux couches s'oppose au glissement d'une couche sur l'autre. Elle est proportionnelle à la différence de vitesse des couches soit Δv , à leur surface S et inversement proportionnelle à Δz :

Le facteur de proportionnalité μ est le coefficient de viscosité dynamique du fluide.

Dimension : $[\mu] = M.L^{-1}.T^{-1}$.

$$F = \mu \cdot S \cdot \frac{\Delta v}{\Delta z}$$

Unité : Dans le système international (SI), l'unité de viscosité dynamique est le **Pascal seconde** (Pa·s) ou **Poiseuille** (Pl) : $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ Pl} = 1 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$

Autres unités (non légales) :

On trouve encore les tables de valeurs numériques le coefficient de viscosité dans un *ancien système d'unités (CGS)* : l'unité est le Poise (Po) ; $1 \text{ Pl} = 10 \text{ Po} = 1 \text{ daPo} = 10^3 \text{ cPo}$.

La viscosité de produits industriels (huiles en particulier) est exprimée au moyen d'*unités empiriques* : degré ENGLER en Europe, degré Redwood en Angleterre, degré Saybolt aux USA.

c. Viscosité cinématique

Dans de nombreuses formules apparaît le rapport de la viscosité dynamique μ et de la masse volumique ρ .

Ce rapport est appelé viscosité cinématique ν :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Dimension : $[\nu] = L^2 \cdot T^{-1}$. unité $m^2 \cdot s^{-1}$, stokes (st) 1st = $10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$

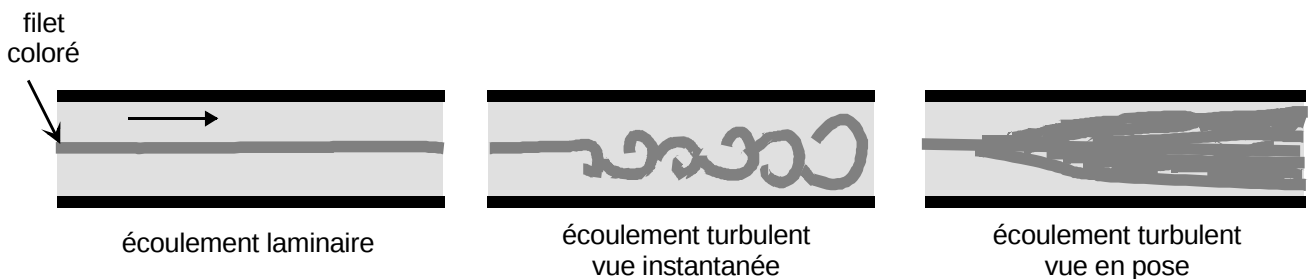
Influence de la température

Fluide	η (Pa·s)
eau (0 °C)	$1,787 \cdot 10^{-3}$
eau (20 °C)	$1,002 \cdot 10^{-3}$
eau (100 °C)	$0,2818 \cdot 10^{-3}$
huile d'olive (20 °C)	$\approx 100 \cdot 10^{-3}$
glycérol (20 °C)	$\approx 1000 \cdot 10^{-3}$
H ₂ (20 °C)	$0,86 \cdot 10^{-5}$
O ₂ (20 °C)	$1,95 \cdot 10^{-5}$

La viscosité des liquides diminue beaucoup lorsque la température augmente.

10. Les différents régimes d'écoulement : nombre de Reynolds

Les expériences réalisées par **Reynolds** (1883) lors de l'écoulement d'un liquide dans une conduite cylindrique rectiligne dans laquelle arrive également un filet de liquide coloré, ont montré l'existence de deux régimes d'écoulement : **laminaire et turbulent**.



En utilisant des fluides divers (viscosité différente), en faisant varier le débit et le diamètre de la canalisation, Reynolds a montré que le paramètre qui permettait de déterminer si l'écoulement est laminaire ou turbulent est un **nombre sans dimension appelé nombre de Reynolds** et donné par :

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta}$$

ou

$$Re = \frac{v D}{\nu}$$

avec :

ρ = masse volumique du fluide, v = vitesse moyenne, D = diamètre de la conduite

η = viscosité dynamique du fluide, ν = viscosité cinématique $\nu = \frac{\eta}{\rho}$

L'expérience montre que :

si $Re < 2000$ le régime est LAMINAIRE
si $2000 < Re < 3000$ le régime est intermédiaire
si $Re > 3000$ le régime est TURBULENT

Ces valeurs doivent être considérées comme des ordres de grandeur, le passage d'un type d'écoulement à un autre se faisant progressivement.

4. GRANDEURS ENERGETIQUES

Capacité thermique : Variation de la quantité de chaleur par variation de température.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Capacité thermique massique :

- A pression constante : $C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$ quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C

une masse de substance à pression constante.

- A volume constant : $C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$ quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C une

masse de substance à volume constant.

Unité : J/(kg.K) ; cal.g⁻¹.K⁻¹.

Capacité thermique molaire :

- A pression constante : $C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$ quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C une

mole de substance à pression constante.

- A volume constant : $C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$ quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C une mole de substance à volume constant.

$$C_{\text{molaire}} = C_{\text{massique}} \times M_{\text{molaire}}$$

Volume molaire : le volume molaire est le volume occupé par une mole d'une substance dans les conditions étudiées.

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{V}{n} \quad \text{et} \quad n = \frac{V}{V_m}$$

Pour les gaz parfaits ; le volume molaire est le même $V_m = 22.4 \text{ l/mol}$ dans les conditions normales de température et de pression 273 K et $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Pour évaluer V_m à d'autres conditions de pression et de températures (P_1, T_1) :

$$V_m = V_0 \cdot \frac{P_0}{P_1} \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad \text{avec } V_0 = 22.4 \text{ l/mol} ; P_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa et } T_0 = 273 \text{ K.}$$

5. Grandeurs exprimant la composition d'un mélange:

Concentration : c'est le rapport d'une quantité de substance (Volume, masse,...) rapporté au volume global de la solution (solvant + soluté).

- Concentration massique : $c_A = \frac{m_A}{V_T}$ unité kg/m^3 .

- Concentration molaire : $C_A = \frac{n_A}{V_T} = \frac{c_A}{M}$ unité mol/l ou kmol/m^3 .

- Concentration volumique : c'est le rapport entre le volume du composé et le volume total $\frac{V_A}{V_T}$.

Titres :

C'est le quotient de la masse, de la quantité ou le volume d'un constituant par rapport à la masse, à la quantité de matière ou le volume total du mélange. Unité (% pourcentage).

- Titre massique (w) : $w_A = \frac{m_A}{m_T}$ avec $\sum w_i = 1$.

2 Kg de H_2SO_4 (34%) en masse contiennent x % en H_2SO_4 pur et y % en eau pur. Calculer x et y.

- Titre molaire x ou y : $x_A = \frac{n_A}{n_T}$ avec $x_A + x_B + \dots + x_n = 1$

- titre volumique ϕ : $\phi_A = \frac{V_A}{V_T}$ avec $\phi_A + \phi_B + \dots + \phi_N = 1$

Masse molaire moyenne d'un mélange : $\overline{M} = \sum x_i M_i$

$$\overline{M} = x_A M_A + x_B M_B + \dots + x_N M_N.$$

Relations entre titre molaire et titre massique :

Exprimez x_A en fonction de w_A , M_A et M_B .

On peut démontrer que $x_A = \frac{w_A \cdot M_B}{w_A \cdot M_B + M_A (1 - w_A)}$.

LES BILANS

1. BILANS MATIERE

1.1. Définition

Le bilan de matière ou le bilan massique est un calcul qui consiste à évaluer les quantités de produits mise en œuvre dans les transformations chimiques ou physiques. Ce calcul permet de faire l'état des produits qui entrent, sortent, sont extraits ou sont accumulés dans un système chimique ou physique continu ou discontinu.

Un système est une portion d'espace, limitée par une frontière réelle ou fictive, et son contenu est défini par un ensemble fermé.

Les systèmes ouverts : échange de matière et d'énergie possible avec l'extérieur (réacteur semi continu ou réacteurs continus).

Les systèmes fermés : échange de matière est impossible avec l'extérieur, échange de l'énergie ou de la chaleur possible.

Les systèmes isolés : les échanges de matière et d'énergie sont impossible avec le milieu extérieur mais les changement interne peuvent se produire.

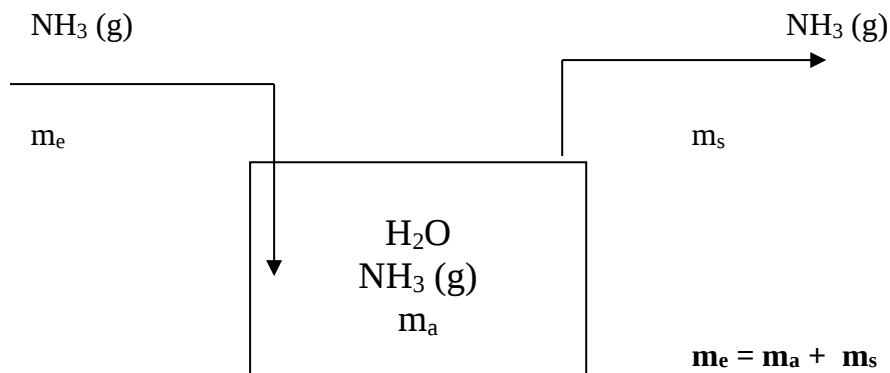
Un processus : c'est une transformation physique ou chimique quelconque d'un état d'équilibre à un autre. Il se caractérise par ses états d'équilibre initial et final et le chemin intermédiaire entre ces deux états. Il peut être réversible ou irréversible.

1.2. Principe de la conservation de la matière

« Dans un processus quelconque, la masse se conserve, c'est à dire qu'elle ne peut être ni créée ni détruite ».

Pour les transformations chimiques, cette loi est connue sous le nom de loi de Lavoisier.

« La masse d'un système clos est constante, quelles que soient les réactions chimiques produites par le système ».



Un bilan de matière peut être :

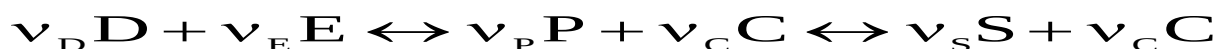
- ❖ Bilan massique si l'on fait intervenir des masses ou des débits massiques.
- ❖ Bilan molaire si l'on fait intervenir des quantités de matière ou des débits molaires.
- ❖ Bilan volumique si l'on fait intervenir des volumes ou des débits volumiques.

N.B.

- Tous les procédés, on a toujours conservation de la masse, mais pas systématiquement conservation de la quantité de matière ou de volume.
- Le cas des gaz, le bilan molaire est égal au bilan volumique puisque la composition est égale à la composition volumique.

1.3. Grandeurs caractéristiques :

soit la transformation chimique générale suivante :



Dans ce schéma :

D : est le réactif principale (en défaut).

E : est le réactif secondaire (en excès).

P et C : produits principaux.

S : produit secondaire.

1.3.1. grandeurs concernant les réactifs :

☞ **Réactif en défaut** : est la matière première utilisée en proportion inférieure ou égale à celle donnée par l'équation stœchiométrique. Sa transformation gouverne l'ensemble du processus réactionnel est le rendement doit être calculé par rapport à ce réactif.

☞ **Réactif en excès** : c'est la matière première utilisée en excès par rapport aux proportions stœchiométriques.

☞ **Taux d'alimentation totale** τ_{at} : c'est le quotient de la masse de réactif principale dans l'alimentation totale par la masse du réactif dans l'alimentation en réactif d'appoint

$$\tau_{at} = \frac{m_{D^o}}{m_{Da}} = \frac{n_{D^o}}{n_{Da}} .$$

☞ **Taux de recyclage** τ_r : c'est le quotient de la masse de réactif recyclé par la masse de réactif d'appoint ou le quotient des quantités de matière correspondantes

$$\tau_r = \frac{m_{Dr}}{m_{Da}} = \frac{n_{Dr}}{n_{Da}} \quad \text{D'ou} \quad \tau_{at} = 1 + \tau_r$$

☞ **Rapport des réactifs** R_r : c'est le quotient entre la quantité de matière du réactif en excès par la quantité de matière du réactif en défaut, dans l'alimentation totale :

$$R_r = \frac{n_{E^\circ}}{n_{D^\circ}}.$$

☞ **Taux d'excès** τ_e : c'est le quotient de la quantité de matière d'un réactif secondaire utilisé en excès par la quantité de matière de ce même réactif que l'on aurait dû utiliser dans les proportions stœchiométriques par rapport au réactif limiteur :

$$\tau_e = \frac{n_{E^\circ} - \left(\frac{n_{D^\circ} \times v_E}{v_D} \right)}{\frac{n_{D^\circ} \times v_E}{v_D}}.$$

1.3.2. grandeur concernant les réactifs et les produits :

☞ **Taux de conversion** τ_c : les réactions chimiques ne sont pas toujours totales, un réactif peut être utilisé en excès. Aussi, il est parfois nécessaire de recycler les réactifs non transformés. Le taux de conversion est égal au quotient de la masse de réactif principal transformé par la masse initiale de ce réactif ou au quotient des quantités de matière correspondantes. Ce taux s'exprime généralement en pourcentage :

$$\tau_c = \frac{m_{D^\circ} - m_{D1}}{m_{D^\circ}} = \frac{n_{D^\circ} - n_{D1}}{n_{D^\circ}}.$$

☞ **Rendement** η : c'est le quotient de la quantité de matière obtenue en produit recherché après réaction par rapport à la quantité de la matière que l'on aurait du obtenir théoriquement à partir du réactif principal :

$$\eta = \frac{v_D n_{p1}}{v_p n_{D^\circ}}.$$

2. BILANS ENERGITIQUES

2.1. définition

Le bilan énergétique est un calcul qui consiste à évaluer les diverses quantités d'énergies mises en œuvre dans les transformations physiques et/ou chimiques d'un procédé. Ils sont nécessaires pour déterminer les besoins en chauffage et refroidissement d'une part et en énergie mécanique de compression et de circulation.

2.2. Grandeurs thermodynamiques utilisées

a. Chaleurs massiques ou molaires

En génie chimique on utilise surtout la chaleur massique c_p (molaire C_p) à pression constante qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C une unité de masse (une mole) d'un corps pur sous une pression constante. Elles s'expriment en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Exemple :

Eau liquide (20°C) :	$4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Eau liquide (80°C) :	$4,30 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Eau vapeur (120°C) :	$2,01 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Eau vapeur (200°C) :	$1,98 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

b. Chaleurs latentes (ou enthalpies) de changement d'état

La chaleur latente massique d'un changement d'état (molaire L) représente la quantité de chaleur nécessaire pour permettre le changement d'état d'une unité de masse (une mole) d'un corps pur d'une substance sous une pression constante. Elles s'expriment en J.kg^{-1} (J.mol^{-1}).

2.3. Présentation des différents types de bilans

Dans les opérations unitaires du génie chimique toutes les formes d'énergie mises en jeu sont généralement négligeables devant l'énergie thermique (l'énergie de compression des gaz est une exception). Par conséquent les bilans énergétiques se réduisent à des bilans thermiques. La réalisation de bilan permet d'effectuer des calculs de puissance thermique à fournir à une installation ou à évacuer d'une installation ainsi que des déterminations de pertes thermiques. On applique aux bilans thermiques le principe de conservation de l'énergie entre l'entrée et la sortie pour une opération unitaire continue ou entre l'instant initial et l'instant final pour une opération unitaire discontinue.

Les processus thermiques en jeu sont de 3 principaux types qu'il convient d'identifier pour chaque opération unitaire :

- ✓ échauffement, refroidissement ou changement d'état des corps présents dans un appareil ou le traversant. Ces processus se déroulent par échange entre deux corps séparés (cas des échangeurs) ou en contact (cas des rectifications).
- ✓ consommation (réaction endothermique) ou production de chaleur (réaction exothermique) dans le cas d'un réacteur.
- ✓ pertes thermiques vers l'extérieur du système. Si les pertes sont nulles ou supposées négligeables le procédé est dit adiabatique.

a. Bilan thermique simple

Ce type de bilan peut être utilisé pour la plupart des procédés. On peut prendre l'exemple d'un échangeur de chaleur où circulent sans être en contact un fluide froid liquide et un fluide

chaud à l'état de vapeur à l'entrée et à l'état de liquide refroidi à la sortie. Le fluide chaud subit donc un changement d'état (condensation par exemple). Le but recherché est de déterminer les pertes thermiques avec l'extérieur. On définit le système comme étant constitué du fluide froid et du fluide chaud dans leur traversée de l'échangeur.

Les fluides froid et chaud sont respectivement définis par les grandeurs suivantes : débits massiques (q_m' et q_m), chaleurs massiques moyennes (C_p' et C_p) et températures d'entrée (T_0' et T_0) et de sortie (T_1' et T_1). L_c est l'enthalpie massique de condensation du fluide chaud à la température T_0 .

On doit définir les flux de chaleur qui correspondent à des gains ou pertes d'énergie par unité de temps pour un fluide (en kJ.h^{-1}). Dans le cas le plus général le flux de chaleur s'écrit comme la somme d'un terme dû à une variation de température et d'un terme dû à un changement d'état. On écrit pour chaque fluide Φ et Φ' les flux de chaleur respectivement perdu par le fluide chaud et gagné par le fluide froid :

$$\Phi = q_m \times L_c + q_m \times C_p \times (T_1 - T_0)$$

Et

$$\Phi' = q_m' \times C_p' \times (T_1' - T_0')$$

Avec

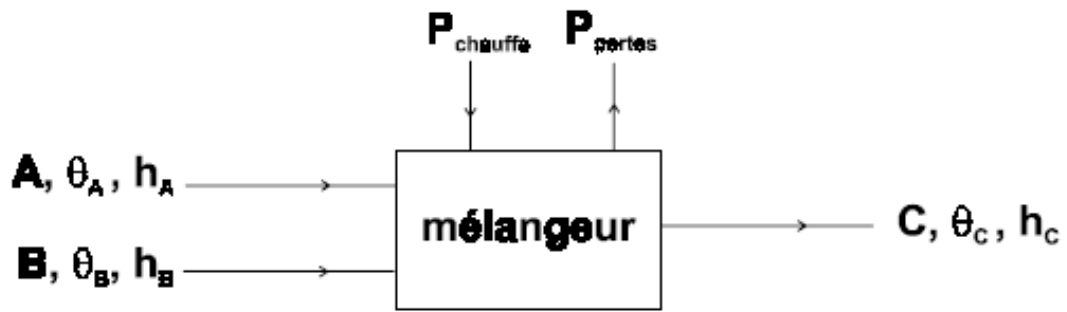
$$\Phi + \Phi' = 0$$

Donc dans le cas où les pertes sont nulles ou négligeables

b. Bilan enthalpique

Cette forme de bilan peut s'appliquer à tous les cas car elle est beaucoup plus générale. Elle est absolument équivalente à la formulation des bilans matière : dans le bilan enthalpique les masses (moles) et les débits massiques (molaires) sont remplacés par des quantités de chaleur (procédé discontinu) et des puissances thermiques (procédé continu).

On se propose de réaliser le bilan enthalpique sur un mélangeur admettant en continu deux produits (débits massiques A et B) à des températures différentes θ_A et θ_B . Les deux produits ne réagissent pas dans le mélangeur. En sortie le mélange (débit massique C égal à A + B) est à une température supérieure θ_C aux précédentes car le mélangeur est chauffé par un dispositif annexe fournissant la puissance thermique P_{chauffe} .



Il est nécessaire de se donner une température de référence pour définir les enthalpies massiques des produits d'entrée h_A et h_B ainsi que du produit de sortie h_C .

On écrit alors les différents termes du bilan :

$$A \times h_A + B \times h_B + P_{\text{chauffe}} = C \times h_C + P_{\text{pertes}}$$

P_{pertes} représente la puissance thermique due aux pertes thermiques.

On remarque que dans un tel bilan on se préoccupe uniquement de définir "l'état énergétique" d'une entrée ou d'une sortie (calcul de l'enthalpie) sans se soucier de ce qui peut se passer comme échanges thermiques à l'intérieur du système.

La plupart du temps toutes les enthalpies massiques sont données aux températures souhaitées à partir d'une référence arbitraire. Ils ne sont donc pas à recalculer à partir de la définition.

PROCEDES DE FABRICATION DE H₂SO₄

1. INTRODUCTION

L'acide sulfurique de formule H₂SO₄ est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications dans les industries chimiques, sa préparation peut être considérée comme l'industrie de base de la chimie minérale.

Sa production dépassait déjà 10 Mt (millions de tonnes) au début du XXe siècle, atteignait 38 Mt en 1955, 160Mt en 1990 et 180Mt à nos jours.

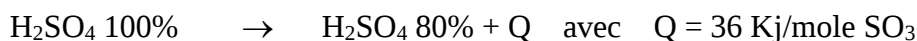
L'acide sulfurique est produit principalement à partir du dioxyde de soufre, suivant deux procédés :

- procédé dit « de contact »
- procédé dit « des chambres de plomb ».

La première référence à l'acide sulfurique peut être attribuée à **JABIR IBN HAYYAN** au VIII^e siècle.

- Dans l'industrie chimique le mot acide sulfurique est réservé à tout mélange de SO₃ et H₂O.
- le monohydrate ou acide sulfurique anhydre H₂SO₄ est un liquide lourd, huileux et miscible à l'eau à toute proportion.

- La dilution de H₂SO₄ avec l'eau dégage de la chaleur



- $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ anhydre}} = 1,85 \text{ g/cm}^3$ à 0 °C

- T_{ébullition H₂SO₄ anhydre} = 296,7 °C

- On appelle oléum une solution de SO₃ dans l'acide sulfurique 100%.

Dans le commerce on trouve différents types d'acide sulfurique :

- Huile vitriol : acide sulfurique à 92,5 % H₂SO₄.
- Oléum fumant : 18,5 SO₃ dans le monohydrate H₂SO₄.
- Acide de tour ou Glover : 75 % de H₂SO₄.
- Les acides pour accumulateurs et les acides chimiquement purs ont des concentrations en impuretés très strictes.

La principale industrie consommatrice de l'acide sulfurique est l'industrie de fabrication des engrais : attaque des phosphates par H₂SO₄. Il intervient aussi dans la fabrication de l'acide phosphorique, de l'acide acétique, dans les colorants, les peintures, les accumulateurs de voiture, les fabrications des explosifs,...

Production au Maroc : 20 000 tonnes/jour.

2. Procédés de fabrication de l'acide sulfurique

2.1. Procédés aux oxydes d'azote ou chambre de plomb :

Introduites en 1746 pour fabriquer l'acide nécessaire au blanchissement du textile. Les premières chambres avaient une capacité de production de 50kg/j de titre 33% en masse.

2.2. Procédés de contact :

Découvert en 1831 en Angleterre, il s'agit de l'oxydation de SO_2 en SO_3 sur un catalyseur en platine (1872), le catalyseur au pentoxyde de vanadium apparaît en 1913.

Quelque soit le procédé utilisé, on commence d'abord par produire du gaz sulfureux en brûlant des produits qui contiennent du soufre, qui, après conversion donnent le trioxyde de soufre par oxydation.

Le trioxyde de soufre se combine ensuite à l'eau pour donner l'acide sulfurique.

Dans le procédé de contact, l'oxydation est effectuée en PHASE GAZEUSE alors que dans le procédé aux oxydes d'azote elle est effectuée en PHASE LIQUIDE.

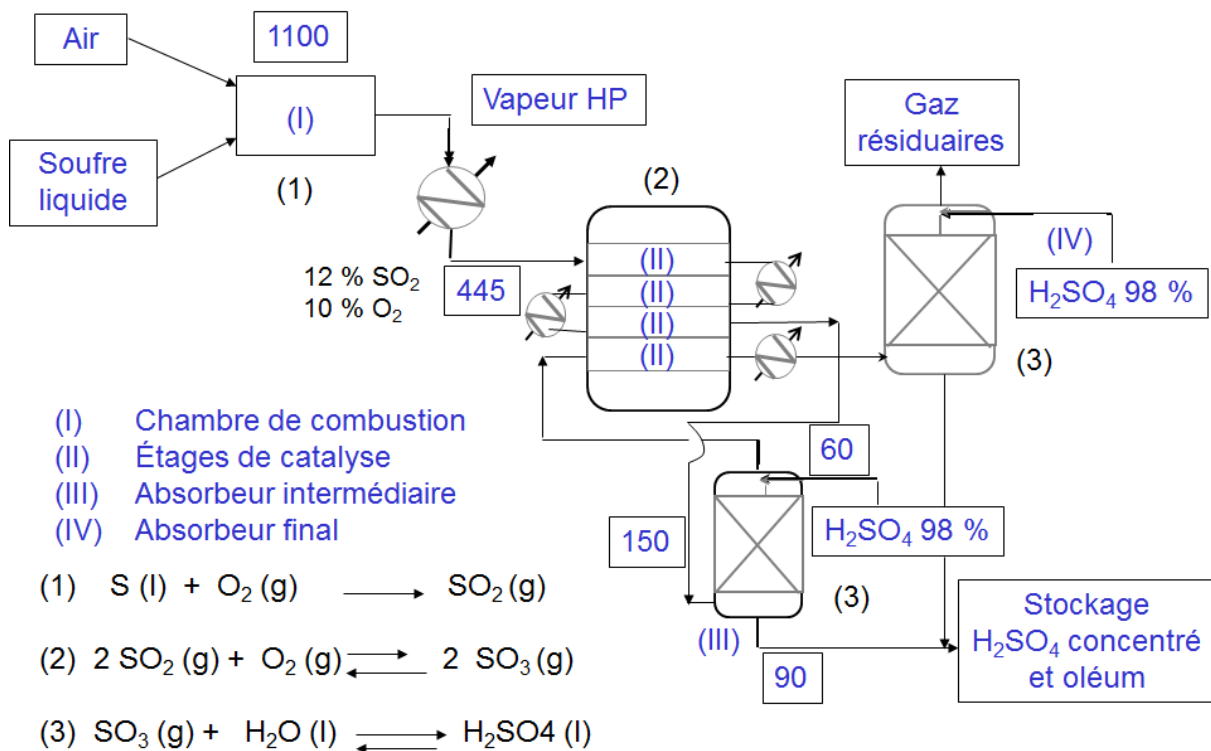


Schéma de fabrication

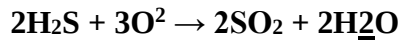
2.2.1. Matières premières

La fabrication de l'acide sulfurique consomme environ 85% de la production mondiale de soufre élémentaire. D'une manière générale, les procédés actuels diffèrent dans les processus de conversion et d'absorption mais ils utilisent tous différentes voies pour obtenir le dioxyde de soufre. Ces voies dépendent tout naturellement des nombreuses possibilités pour obtenir des matières soufrées.

Soit de gisement sédimentaire desquels il est extrait par fusion, notamment par **le procédé FRASH** qui consiste à l'extraire à l'état fondu par l'air comprimé après dissolution par injection de vapeur d'eau surchauffée à 160°C sous une pression de 17 bars.

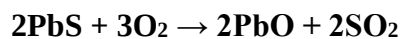
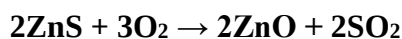
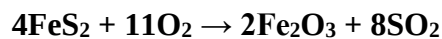
Soit de l'épuration du gaz naturel : **Procédé CLAUS**

Par combustion de sulfure d'hydrogène (H₂S) :



La combustion de H₂S, très exothermique, est réalisée dans un four où l'apport d'oxygène est assuré par l'air atmosphérique. La formation d'eau de réaction nécessite ensuite un traitement des gaz identique à celui des gaz de décomposition d'acide, pour obtenir des gaz secs ne contenant plus que SO₂, N₂ et O₂.

Soit à partir de sulfures métalliques : Par grillage de sulfures métalliques comme la pyrite (sulfure de fer), la blende (sulfure de zinc), la galène (sulfure de plomb) :



Les sulfures métalliques ont des teneurs en soufre variables : 50 % pour la pyrite (sulfure de fer), 30 % pour la blende (sulfure de zinc).

Le grillage s'effectue à une température voisine de 800-1000°C, fonction du type de sulfure et de sa composition.

2.2.2. Fabrication du gaz sulfureux

a. Section fusion- filtration du soufre :

Cette section comporte

- ✓ Alimentation du soufre solide par bande transporteuse à partir du stockage avec addition de chaux pulvérulente pour neutralisation de l'acide résiduelle.
- ✓ Fusion du soufre sous agitation à 140°C avec purge périodique des impuretés solide décantées.
- ✓ Filtration du soufre sur toiles
- ✓ Stockage du soufre fondu et filtré avec maintien de la température à 140°C.

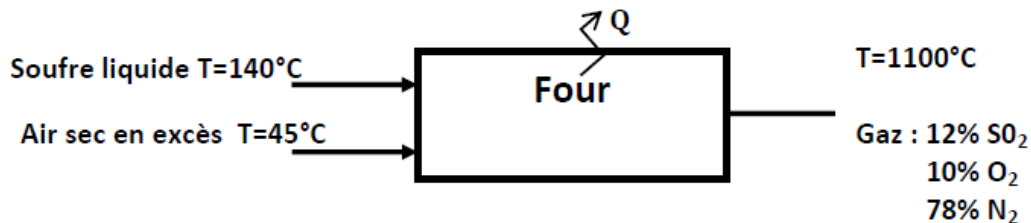
b. Section combustion et récupération de chaleur

Une fois fondu et filtré, le soufre est pulvérisé dans une chambre de combustion dans laquelle est également introduit de l'air préalablement séché dans une colonne alimenté par l'acide sulfurique de l'unité. L'air est en excès d'une part pour limiter à 1100°C la

température atteinte au cours de la réaction (1) très exothermique et d'autre part pour fournir l'oxygène nécessaire à l'oxydation ultérieure réalisée lors de la réaction :



A la sortie du four on obtient un gaz ayant une composition volumique de **12% en SO₂** et **10% en O₂**.



L'ensemble de récupération de chaleur permettant la production de vapeur **43 bars**, surchauffée à **425°C** et comprenant :

- **Un économiseur** refroidissant les gaz du convertisseur de **430°C à 180°C** et réchauffant l'eau à 105°C prévenant du ballon de dégazage à **240°C**.
- **Une chaudière de récupération**, en bout de four, dont les tubes de vaporisation produisent une vapeur saturée à **260°C**.
- **Un surchauffeur primaire** refroidissant les gaz du 1er lit du convertisseur de **600°C à 430°C**.
- **Un surchauffeur secondaire**, logé dans la chaudière de récupération et produisant la vapeur **43 bars à 425°C**.

2.2.3. Formation de SO₃

L'anhydride sulfurique est obtenu par oxydation de l'anhydride sulfureux SO₂ dans un convertisseur contenant un catalyseur dont le principe actif est le pentoxyde de vanadium (V₂O₅). La réaction correspondante est la suivante :



L'oxydation est fortement exothermique, la réaction amorcée à environ 430°C atteint rapidement 600°C. Avant introduction dans le lit suivant, le gaz formé est refroidi à 430°C. Environ 60 % de cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau.

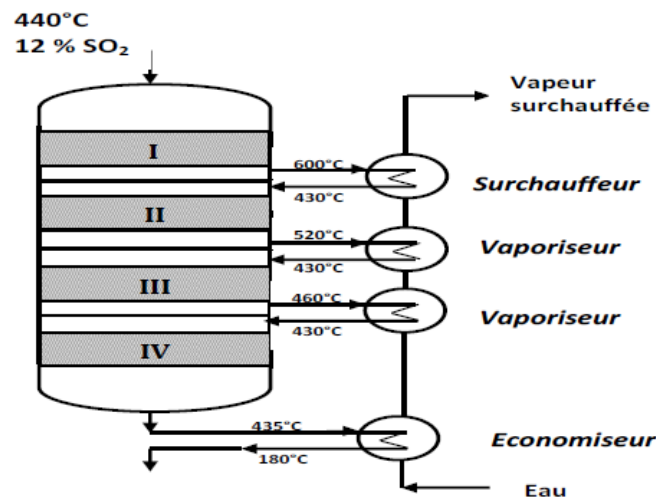
La réaction étant équilibrée, le taux de conversion, exprimé en % mesure le rapport du nombre de molécule de SO₃ formées au nombre de molécule de SO₂ présentes le gaz d'alimentation de convertisseur. Il est défini comme suit :

$$\text{Taux de conversion } X = \frac{\text{SO}_2(\text{Entrée}) - \text{SO}_2(\text{Sortie})}{\text{SO}_2(\text{entrée})} \times 100 \quad (\%)$$

Donc pour obtenir un taux de conversion valable, il était impossible de réaliser un simple passage direct du gaz sur le catalyseur par suite de l'évolution de température. Il est donc nécessaire de concevoir le convertisseur avec 4 lits de catalyseur en général, entre lesquels le gaz en cours de réaction est sorti et refroidi.

Le catalyseur est constitué d'un support de grande porosité (Kieselguhr, gel de silice...) possédant une surface très importante sur laquelle est déposée la phase active : du **pentoxyde de vanadium** (V_2O_5) dont la concentration varie de **5 à 10 %** en masse.

- Les gaz doivent arriver à **430°C** sur le 1^{er} lit, l'amorçage de la réaction exothermique entraînant une montée en température jusqu'à un équilibre à **600°C** correspondant à **60 %** du **SO₂** converti en **SO₃**.
- La poursuite de la conversion nécessite un refroidissement à **430°C** avant introduction sur le **2^{ème} lit** où l'on atteint 84% de conversion. De même pour le **3^{ème} lit** où la conversion atteint **94 %** et le **4^{ème}** où elle atteint **98 %**. Le gaz en sortie du quatrième lit est envoyé vers l'économiseur où il est refroidi par l'eau d'alimentation de la chaudière.

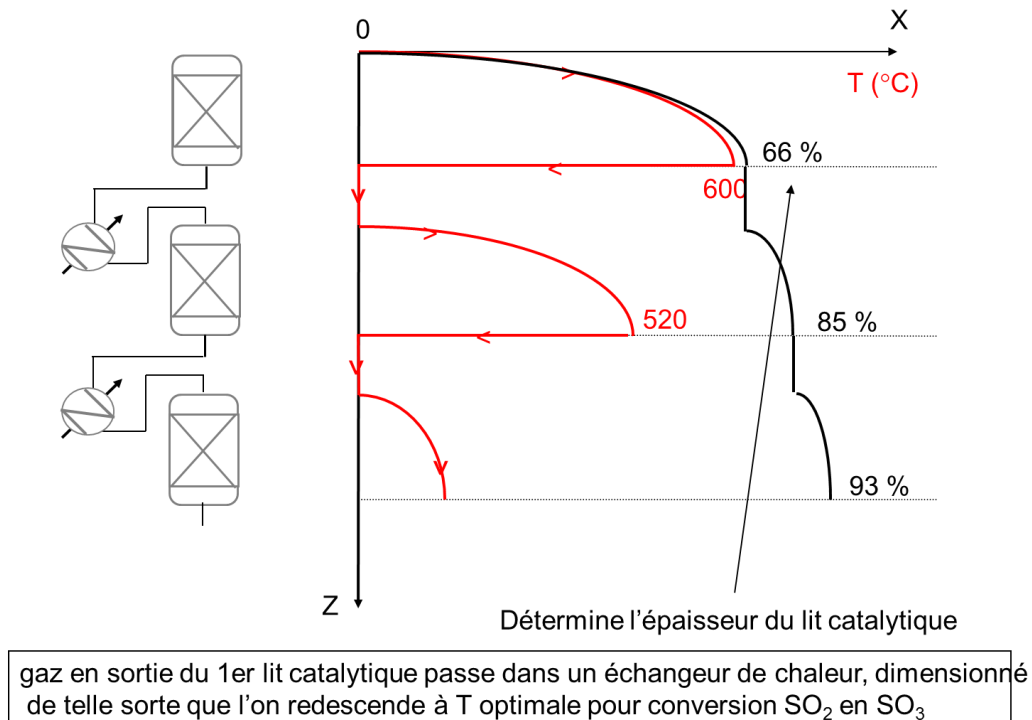


Convertisseur

Caractéristique du gaz au niveau du convertisseur avec plus ou moins 5 °C :

Couches	Gamme de température	
	Entrée °C	Sortie °C
1	430	621
2	430	520
3	430	460
4	430	435

Le diagramme ci-dessous illustre le fonctionnement d'un convertisseur à 4 lits avec refroidissement intermédiaires assurant la vaporisation et la surchauffe de la vapeur d'eau ; cette technologie permet d'atteindre un taux de conversion global de **98%** qui est généralement considéré comme insuffisant, car les **2%** de **SO₂** non convertis seront évacués à la cheminée après absorption et constituent une teneur inacceptable vis-à-vis des normes de pollution.



Courbe d'équilibre de conversion de SO_2

Pour maximiser la formation de SO_3 , deux considérations sont prises en compte (thermodynamiques et stoechiométriques), selon les méthodes suivantes :

- Puisque le processus est exothermique, une baisse de la température par retrait de la chaleur favorisera la formation de SO_3 .
- Une augmentation de la concentration d'oxygène (favorise la réaction dans le sens 1)
- Un retrait du SO_3 (comme dans le cas de double processus d'absorption) favorise la réaction dans le sens d'augmentation de SO_3 c'est-à-dire dans le **sens 1**.
- Une augmentation de la pression (selon la loi de modération une augmentation de la pression favorise la réaction dans le sens de diminution de nombre de mole gazeux) favorise la réaction dans le sens de conversion de SO_2 c'est-à-dire dans le **sens 1**.
- Une sélection du catalyseur, pour réduire la température de fonctionnement (équilibre)
- Un temps de réaction plus long.

2.2.4. Formation de H_2SO_4

La fabrication de l'acide sulfurique résulte de l'absorption de l'anhydride sulfurique SO_3 gazeux suivant la réaction :



SO_3 se dissolvant difficilement dans H_2O , H_2SO_4 est formé par augmentation de la concentration de solutions de H_2SO_4 à 98,5 % en donnant des oléums. L'acide commercial à 78, 96 ou 98 % est obtenu par dilution des oléums formés.

Au sommet de l'absorbeur, sort le gaz résiduels SO_2 , O_2 et N_2 sont évacués à l'atmosphère par une cheminée.

Les unités de production ont des capacités qui peuvent atteindre 2 500 t/jour.

En théorie, l'absorption de SO_3 dans l'eau est très rapide et totale, mais en réalité, elle n'est pas complète pour la raison suivante : le dégagement de chaleur provoque la vaporisation d'une partie de l'eau, qui se combine avec SO_3 pour former H_2SO_4 à l'état vapeur.

Cet acide, du fait de sa faible pression de vapeur, se condense sous forme de très fines gouttelettes qui restent en suspension dans le courant gazeux et ne sont pas *piégées* dans l'eau. En pratique, l'absorption de SO_3 est réalisée dans l'acide sulfurique concentré (97,5 à 99 % en masse), à une température de 70 à 100°C.

Le débit d'acide d'absorption doit être suffisant pour que la concentration en pied de colonne d'absorption ne dépasse pas 99,5 %.

FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

1. Définition

L'**acide phosphorique** ou acide orthophosphorique est un oxacide à base de phosphore de formule H_3PO_4 . C'est un triacide. Il est un composé chimique classé en deuxième position dans la production mondiale des acides après l'acide sulfurique, il présente une grande importance au niveau industriel telles que la fabrication des fertilisants (85 % environ), le traitement de surface des métaux, dans l'industrie pharmaceutique et de la fermentation, dans le traitement des eaux usées, pour les produits de nettoyage, dans les liants pour réfractaires, pour la chimie minérale et aussi dans l'industrie alimentaire.

2. Propriétés de l'acide phosphorique

- C'est un triacide peut céder trois protons H^+ pour donner des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate
- A température ambiante, l'acide phosphorique anhydre chimiquement pur est un solide blanc de densité 1,83, qui fond à $42,4^{\circ}C$ pour former un liquide incolore visqueux. Il est très soluble dans l'eau.
- L'acide phosphorique est ininflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est, lui, très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air. L'acide phosphorique peut également donner des mélanges inflammables ou explosibles avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium.
- H_3PO_4 est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'aluminium. L'acier inoxydable, le cuivre, le bronze, le laiton résistent bien à l'acide pur, mais sont attaqués par l'acide industriel ou technique. Seuls résistent bien le plomb, le carbone et le graphite, certains élastomères et l'ébonite (température limite : 100 à $110^{\circ}C$).

3. Utilisation

L'acide phosphorique et sa forme moléculaire P_2O_5 est parmi les matières importantes de l'industrie chimique et c'est souvent le deuxième acide le plus utilisé après H_2SO_4 . Sa production annuelle se situe aux alentours de 65 MT, elle était de 40 MT vers la fin des années 70. L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est essentiellement utilisé dans les applications suivantes :

- ✓ La fabrication d'engrais superphosphates ;
- ✓ La synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates ;

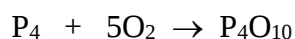
- ✓ Le décapage et le traitement antirouille de surfaces de métal ;
- ✓ Le nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les tuiles et la porcelaine ;
- ✓ Le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire ;
- ✓ Les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques ;
- ✓ L'industrie alimentaire, comme agent acidifiant, notamment dans le cola ;
- ✓ Le traitement des eaux usées ;
- ✓ La coagulation du latex de caoutchouc ;
- ✓ Les catalyses acides en pétrochimie ;
- ✓ La synthèse de produits pharmaceutiques ;
- ✓ Agent régulateur d'acidité, antioxydant ;
- ✓ Teinture dans l'industrie textile ;
- ✓ La fabrication des fertilisants.

4. Différents types de procédés de fabrication

Deux voies d'accès peuvent être envisagées pour obtenir H_3PO_4 à partir notamment du phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

4.1. Procédé thermique : (abandonnée car elle consomme beaucoup d'énergie)

Le plus onéreux, il utilise des réactions d'oxydation du phosphore, lui même obtenu par réduction au four électrique à 2000 °C du phosphate tricalcique en présence de sable et de coke. Cette opération est suivie de l'hydratation de l'anhydride phosphorique ainsi formé. Les réactions sont les suivantes :



4.2. Procédé par voie humide

4.2.1. Matières premières

Les procédés industriels humides sont basés sur l'attaque de minerais naturels contenant du phosphore par de l'acide sulfurique concentré (75-98%). En général, les minerais sont du type phosphate calcique naturels:

- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$: fluorapatite
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaCl}_2$: chlorapatite
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$: hydroxylapatite

A travers les différents gisements dans le monde, la composition chimique de la roche de phosphate dépend des différents facteurs ; climatique, géographique et géologique. Cependant, les analyses chimiques du phosphate montrent une diversité aussi bien dans la composition chimique et dans les propriétés physique constituant la roche de phosphate. Ces éléments se trouvent sous forme combiné, en association avec d'autre élément ou bien sous forme oxydé.

Le facteur de choix d'une qualité de phosphate tient en considération les éléments suivants :

- *Teneur en P_2O_5* : Une basse teneur en P_2O_5 implique une grande quantité de phosphate à transformer.
- *Teneur en CaO* : plus le rapport CaO/P_2O_5 important plus le pourcentage de Ca est important plus la demande en acide sulfurique pour la dissolution est important c à d Une consommation spécifique d'acide sulfurique importante.
- *Le pourcentage de l'oxyde de magnésium MgO* : forme avec le fluorure des composés assez nuisible dans le réacteur ce qui empêcherait un bonne filtration
- *La teneur en FeO et Al_2O_3* : Donne lieu à des phénomènes de postprécipitation lors de transport de l'acide.
- *Les chlorures* : s'ils dépassent la teneur 0,01% causeront des problèmes de corrosion dans les navires de transport.
- *Le quartz SiO_2* : L'existence de l'élément Si dans la bouillie de phosphate favorise la formation de $SiF_4(g)$ et/ou de l'acide fluorsilicilique H_2SiF_6 donc contribue au non existence de l'acide fluorhydrique HF qui constitue le composé fortement indésirable suite aux problèmes de corrosion qui peut occasionner.
- *Le dioxyde de carbone CO_2* : contribue à la formation des mousses ce qui nécessite un agent anti-mousse.
- *Les fluorures* : constituent une impuretés les plus gênantes en égard aux problèmes qu'ils peuvent occasionner au niveau de la cuve d'attaque a la suite des sévères corrosions et des post précipitations après association
- *Pourcentage de SO_3* : Sa présence est plutôt bénéfique dans le sens qu'il contribue à l'abaissement de la consommation d'acide sulfurique. Ce taux est variable d'une roche à une autre.

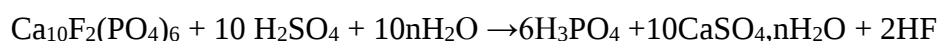
Le phosphate marocain maximum contient 2% de SO_3 comparativement au phosphate tunisien 3,5% à 3,8% et le Jordani entre 0,8% et 1,3%, le USA entre 1 et 1,5%.

- *Les matières organiques* : la formation de mousse excessive dans le réacteur d'attaque est due à une teneur importante de MO dans le phosphate. L'apparition des mousses dans la cuve d'attaque empêche le départ des gaz fluorés et peut occasionner des problèmes de régulation suite à une indication de niveau erronée de la cuve. En outre des problèmes de cavitation de la pompe de bouillie due à la présence de mousse dans la masse de bouillie peuvent être observés.
- Un traitement spécifique de calcination modéré à 700°C peut être réalisé pour baisser la teneur de CTO (carbone organique total).
- *La dureté de la roche* : plus la roche est dure plus il faut plus de l'énergie pour le broyage.
- *La filtrabilité* : la filtrabilité de la bouillie résultant de l'attaque sulfurique est un paramètre important dans le choix de la roche de phosphate.
- *La réactivité de phosphate* : un phosphate est réactif est un phosphate dont la vitesse de dissolution est grande. La réactivité de phosphate est étroitement liée à sa solubilité dans une solution d'acide citrique et/ou formique HCOOH à 2%

4.2.2. Principe

Le procédé consiste à faire réagir le phosphate avec de l'acide sulfurique dans des conditions de température données selon la réaction suivante :

Phosphate + acide sulfurique + eau → acide phosphorique + gypse



Cette réaction utilise la pure fluoroapatite pour représenter la roche de phosphate.

La nature de gypse cristallisé varie en fonction de « n »

Cette valeur de n peut être égale à :

n=0	CaSO ₄ sulfate de calcium anhydre : procédé anhydre → T>105 °C, et la concentration en P ₂ O ₅ est comprise entre 50 et 55%.
n=1	CaSO ₄ , 1/2H ₂ O : procédé semi hydrate → 30<T<100°C et 40<P ₂ O ₅ <50%
n=2	CaSO ₄ , 2H ₂ O : procédé dihydrate → 70<T<80°C et 28<P ₂ O ₅ <32%

Industriellement seuls les deux derniers procédés sont utilisés, séparément ou en combinaison, comme le montre le tableau suivant :

Tableau : Procédés de fabrication d'acide phosphorique de voie humide.

Procédé	Température °C		H ₃ PO ₄ produit %P ₂ O ₅
	Réacteur	recristallisation	
Forme cristalline du gypse			
Dihydrate DH	70-85	--	26-32
Hémihydrate HH	85-100	--	40-50

4.2.3. Description de procédé de fabrication

Le processus par voie humide est subdivisé en 4 étapes :

- Stockage, manutention, broyage du minerai.
- Attaque du minerai et extraction de l'acide phosphorique par filtration.
- Concentration et stockage de l'acide phosphorique.
- Neutralisation, formation du produit fini et des sous-produits.

a. Préparation du phosphate

Cette opération consiste simplement à un broyage du minerai de phosphate provenant des mines d'extraction. La taille des grains est inférieure à 500µm. Le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.

b. Attaque par l'acide sulfurique

L'attaque est réalisée dans une cuve d'attaque de volume 914 m³. Le phosphate broyé est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 98,5% et l'acide phosphorique moyen (18 à 22% de P₂O₅) en milieux aqueux. Des produits insolubles s'y forment et y précipitent.

Le milieu réactionnel (bouillie) :

- Liquides : H₃PO₄, H₂SO₄ et H₂SiF₆ en solution
- Solides : CaSO₄, 2H₂O ou 1/2H₂O et fluosilicate de Na et de K

Le temps de séjour dépend de la réactivité des phosphates : >2h

Les réactions sont exothermiques, donc il faut refroidir pour maintenir la température entre 75°C et 80°C.

c. Description de la section filtration

La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 29% P₂O₅ du phosphogypse via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.

La filtration de la bouillie de réaction est effectuée sur des filtres plans sous vide. Pour 1t de P₂O₅, on a besoin de 15t de bouillie. 4 à 5 tonnes de gypse précipite. Le reste (sous forme de CaSO₄) est recyclé.

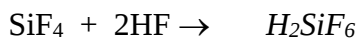
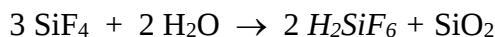
d. Description de la section concentration

L'acide industriel des sections précédentes contient 26 à 45% de P₂O₅. Alors que le produit commercialisé est titré à 50% et plus. L'acide est porté à sa température d'ébullition entre 120°C et 150°C, sous une pression variant entre 80 et 150mbar

L'air en CO₂ avec traces de fluor Les sous-produits sont :

- Le gypse (sulfate de calcium) pour le plâtre, additif pour ciments
- L'acide fluosilicique (H₂SiF₆) pour la production de fluosilicates, de fluorures et de cryolites

Au cours de cette concentration, les composés fluorés dégagés avec la vapeur d'eau sont de la forme :



☞ DECOLORATION ET PURIFICATION

L'acide obtenu par voie humide est moins pur que l'acide thermique. Il peut contenir des impuretés organiques et surtout minérales. On procède donc, si nécessaire, à des opérations tels que :

- ✓ Décoloration-clarification.
- ✓ Précipitation (Arsenic, ...).
- ✓ Extraction liquide-liquide (tri(n-butyle)phosphate TBP).

☞ Utilisations diverses :

- A 90 % dans la fabrication des engrais.
- Pour fabriquer des phosphates alimentaires.
- Pour fabriquer des tripolyphosphates (lessives).
- Dans les traitements de surface des métaux : phosphatation.
- Dans l'alimentation du bétail (4 % des débouchés) : phosphates de Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} .
- Pour fabriquer le phosphore élémentaire, par voie thermique, destiné à la synthèse des chlorures de phosphore (PCl_3 , oxychlorures

LES ENGRAIS

JUSTUS VONLIEBIG (1803-1873) est considéré comme le fondateur de la chimie agricole. Grâce à ses travaux il a montré que les plantes ont besoin de substances minérales pour croître.

I. CLASSIFICATION DES ENGRAIS

I.1. Classification physique

On site deux type principale :

- ❖ Les engrais solides : la forme la plus utilisée et les granulés.

- ❖ Les engrais liquides : on trouve des solutions liquide qui contient l'ammoniac, urée ((NH₂CONH₂), ammonitrates (NH₄NO₃) et le nitrate d'ammonium. Parfois on peut trouvé des engrais en suspension (liquide + produits insolubles).

I.2. Classification chimique

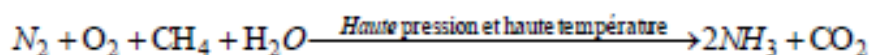
- ❖ Engrais simples : ne contient qu'un seul élément fertilisant.
- ❖ Engrais composés : peuvent être binaires NP, NK, PK ou bien tertiaires NPK.

I.3. Expression de teneur des engrais

- Engrais azotés : azote exprimé en pourcentage massique d'azote contenu dans la formule d'engrais.
- Engrais phosphatés : phosphore exprimé en pourcentage massique de P₂O₅ contenu dans la formule d'engrais.
- Engrais potassique : potassium exprimé en pourcentage massique de K₂O contenu dans la formule d'engrais.

II. LES ENGRAIS AZOTES

La principale origine des engrais azoté est la fixation industrielle de l'azote de l'air (N₂). Cet azote est transformé en NH₃, point de départ de la fabrication des principaux engrais azotés.



II.1. Ammonitrate : NH₄NO₃

Il résulte de la réaction de l'ammoniac avec l'acide nitrique et contient 33.5% N. La moitié est sous forme d'ammonium et l'autre moitié est sous forme de nitrate. Son entière solubilité dans l'eau en fait un des engrais azotés les plus rapidement actifs.

Les avantages de l'ammonitrate sont :

- Contient 16.75% N sous forme de nitrate, à action rapide.
- Teneur assez élevée en azote.
- Composé stable : volatilisation sauf sur sols calcaires.
- Pas de composé secondaire toxique pour les plantes.

Les inconvénients de l'ammonitrate sont :

- La partie nitrate est soumise au lessivage et à la dénitrification.
- Plus corrosif que l'urée.
- Très hygroscopique.
- Risque d'incendie ou d'explosion.

II.2. Urée : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

L'urée est fabriquée en faisant réagir l'ammoniac (NH_3) avec CO_2 sous pression. Puisque l'azote est combiné avec le carbone, l'urée est une source organique d'azote.

Les avantages de l'urée sont :

- Il contient 46% N, la teneur la plus élevée en azote.
- L'urée est moins hygroscopique et moins corrosive.

Les inconvénients de l'urée sont :

- Phytotoxicité : La formation de NH_3 (décomposition), peut réduire le taux de germination des graines.
- Problème des biurets ($\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2$) : qui sont toxiques pour les plantes, à des teneurs > 2%.
- Volatilisation : Lorsque l'urée est apportée au sol il se dissout dans l'eau et il est converti en carbonate d'ammonium par l'action d'une enzyme (uréase) communément présente dans le sol.

II.3. Sulfate d'ammoniaque : $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$

Il résulte de la réaction entre l'ammoniac et l'acide sulfurique. Il dose 21% N.

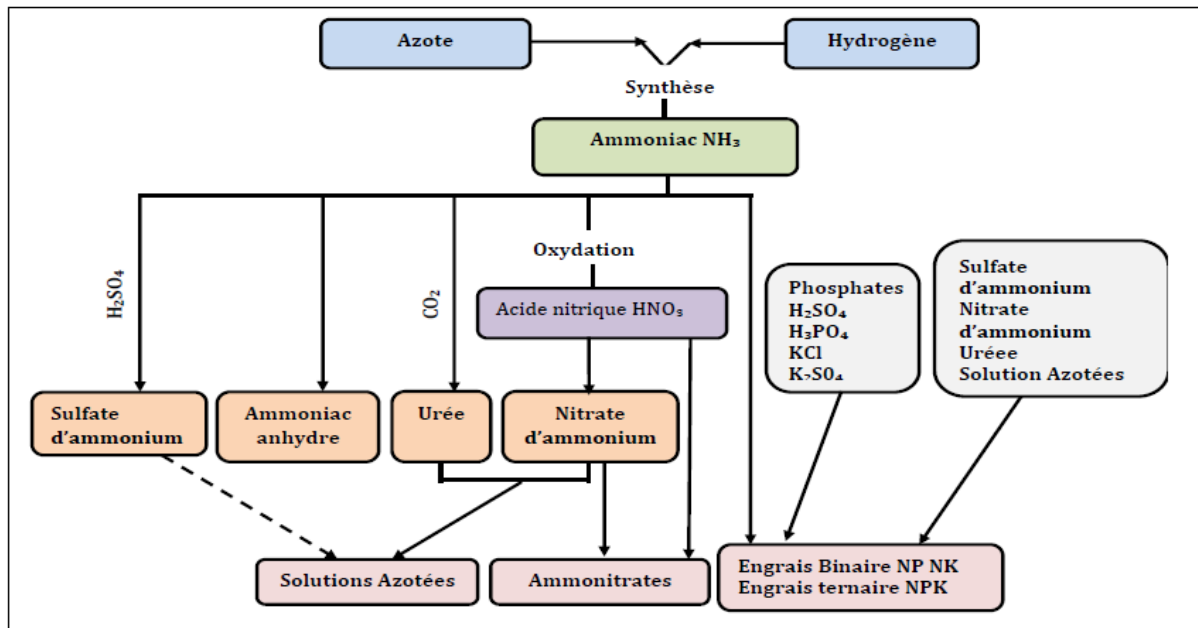
Les avantages de cet engrais sont :

- Il fournit aussi bien l'azote que le soufre (24% S).
- Non hygroscopique et stable.
- Peu ou pas de lessivage.

Ces inconvénients sont :

- Teneur faible en azote.
- Risque de volatilisation de NH_3 .

Le diagramme simplifié de la production d'engrais azotés est représenté dans la figure suivante :



III. LES ENGRAIS POTASSIQUE

Les engrais potassiques sont extraits de dépôts continentaux ou marins de chlorure de potassium et de sodium.

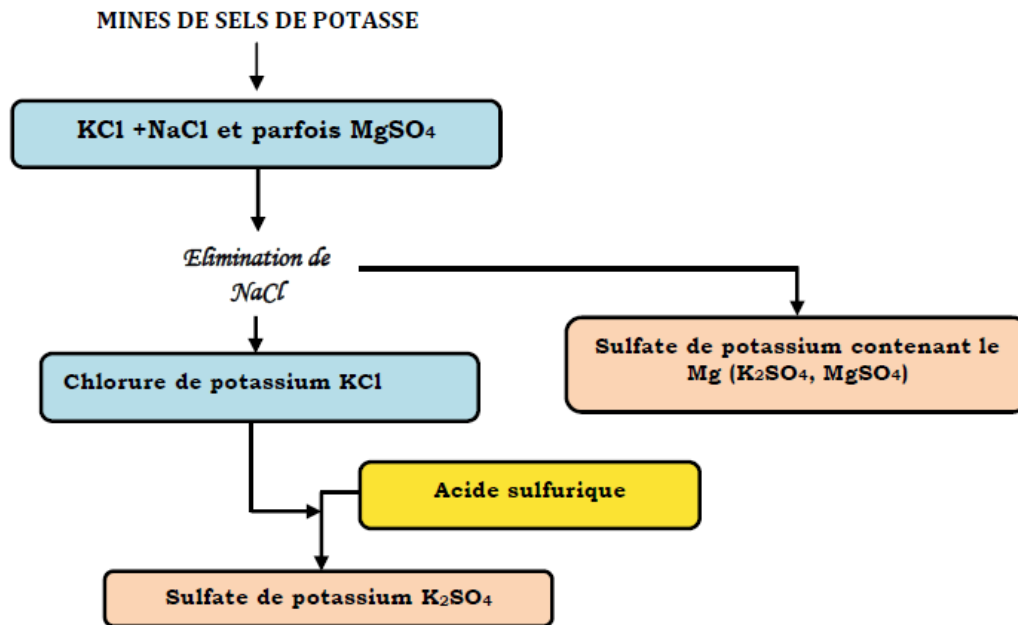
III.1. Chlorure de potasse : KCl

Il dose 60% K₂O. A cause de son indice de salinité élevé, à éviter pour les cultures sensibles aux sels ou au chlore. Il est nettement moins cher que le sulfate de potasse.

III.2. Sulfate de potasse : K₂SO₄

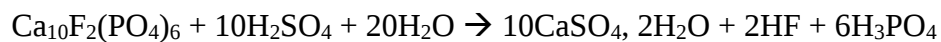
Il contient 48 à 50% K₂O et 18% S. Du fait de son indice de salinité faible, il est préféré au KCl pour les cultures sensibles telle que le tabac qui ne brûle pas bien si le chlore est en excès. Il est plus cher que le chlorure de potasse à cause d'étapes supplémentaires pour sa fabrication.

Le diagramme simplifié de la production d'engrais potassiques est représenté dans la figure suivante:



IV. LES ENGRAIS PHOSPHATES

Les engrais phosphatés proviennent de la transformation des roches phosphatées extraites de la terre. La réaction générale de fabrication des engrais phosphatés est la suivante :



IV.1. Superphosphate simple (SSP) : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$

Résultat de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide sulfurique, il contient 16 à 22% P_2O_5 et 9 à 12% S. Il constitue une bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 90%. Ayant la capacité d'absorber l'ammoniac (NH_3), il est utilisé pour la fabrication des superphosphates d'ammonium.

IV.2. Superphosphate triple (TSP): $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Résultat de la réaction de la roche phosphatée avec l'acide phosphorique, il présente une teneur élevée en phosphore avec 45% P_2O_5 . C'est une très bonne source de phosphore avec une solubilité dans l'eau variant entre 85% et 95%. Il se présente sous une forme granulée.

IV.3. Phosphates d'ammonium

Ils constituent une large gamme d'engrais phosphatés produits à partir de l'acide phosphorique et l'ammoniac. Certains phosphates d'ammonium contiennent d'autres produits tels que l'acide sulfurique ou l'urée.

IV.3.1. Monoammonium phosphate (MAP) : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Produit de la réaction de 1 molécule d'ammoniac avec 1 molécule d'acide phosphorique. Plusieurs formulations existent avec 10% à 12% N et 50% à 55% P_2O_5 et la formule principale au Maroc est le 11-55-0. Quand l'acide sulfurique est inclus dans le processus de fabrication,

on obtient de l'ammonium sulfo-phosphate (ASP) : 19-38-0-S. Le phosphore est sous forme de MAP et le soufre sous forme de sulfate d'ammoniaque.

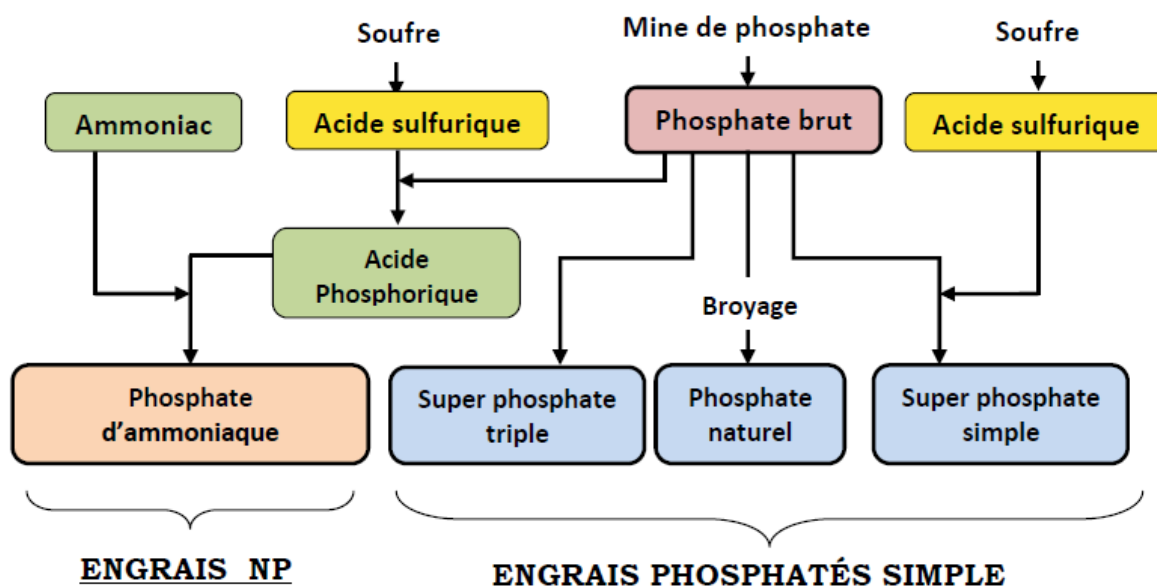
Le MAP et l'ASP sont d'excellentes sources de P avec des teneurs élevées. Ils sont faciles à manipuler et à stocker. L'ASP fournit le soufre aussi.

IV.3.2. Diammonium phosphate (DAP) : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Produit de la réaction de 2 molécules d'ammoniac avec 1 molécule d'acide phosphorique. C'est une excellente source de P, à teneur élevée et facile à manipuler et à stocker. Il a un effet acidifiant sur le sol malgré que la réaction initiale du DAP dans le sol soit alcaline.

A dose élevée et placée en contact avec les semences, il peut causer des problèmes de germination des graines et de toxicité des plantules à cause de NH_3 libéré. Ceci peut constituer un problème surtout dans les sols basiques. Pour des applications autres qu'au contact des semences, l'efficacité de DAP, du MAP et de l'ASP est comparable.

Le diagramme simplifié de la production d'engrais phosphatés est représenté dans la figure suivante :



IV.3.3. autres

On trouve aussi des engrais qui contiennent au moins deux éléments:

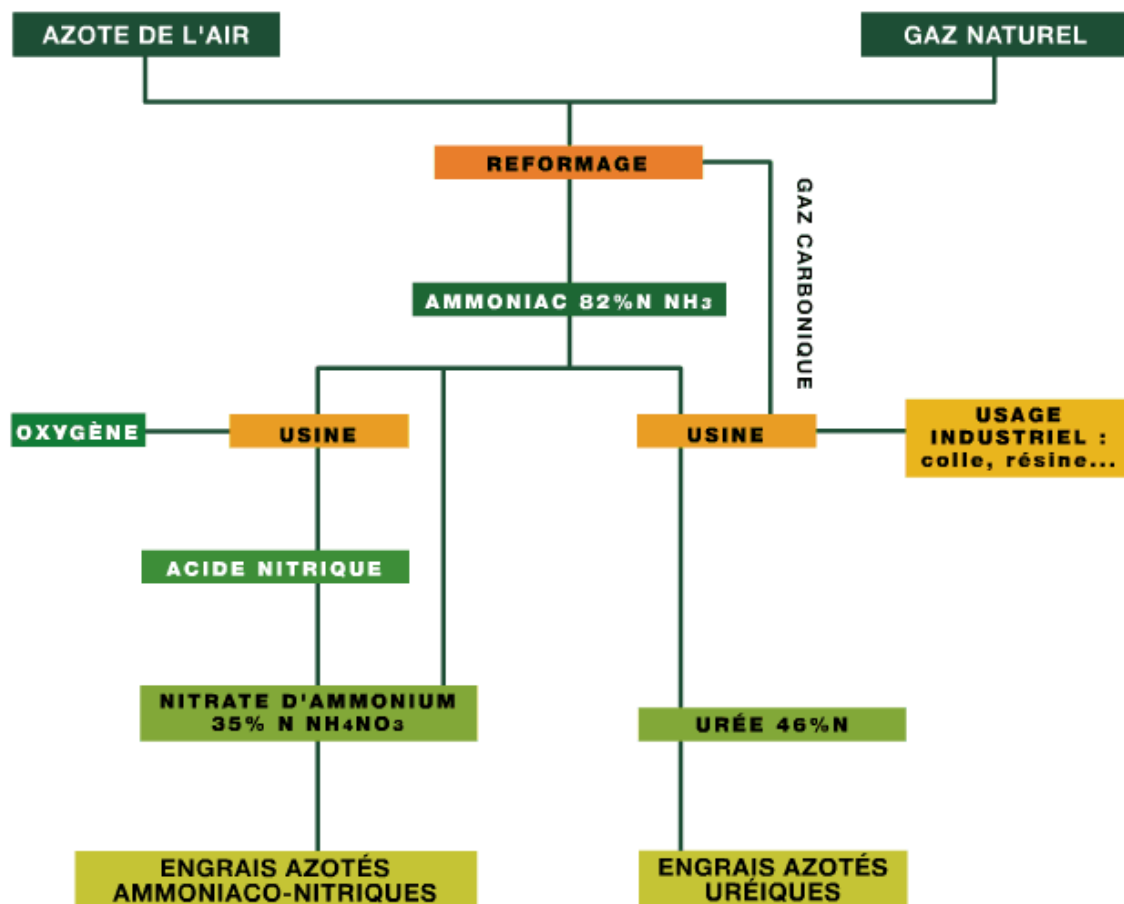
- Engrais binaires : PK et NK.
- Engrais ternaires NPK

Ils sont fabriqués par mélange ou par réaction chimique, à partir de diverses matières premières ou d'engrais simples fournissant les éléments.

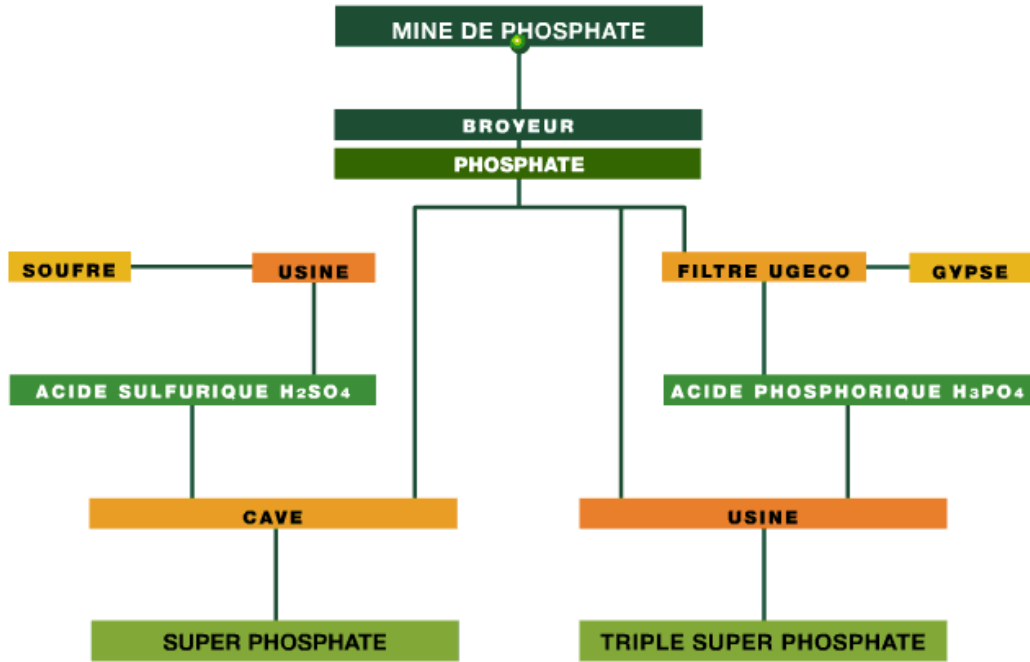
- La fabrication par réaction chimique nécessite :

- un réacteur : les acides y sont neutralisés par de l'ammoniac ou des phosphates,
- un granulateur où sont ajoutées les autres matières premières solides ou gazeuses,
- un ou plusieurs sécheurs pour diminuer l'humidité du produit,
- des cribles pour extraire le produit marchand qui sera refroidi et enrobé d'une matière de charge pour le stabiliser.

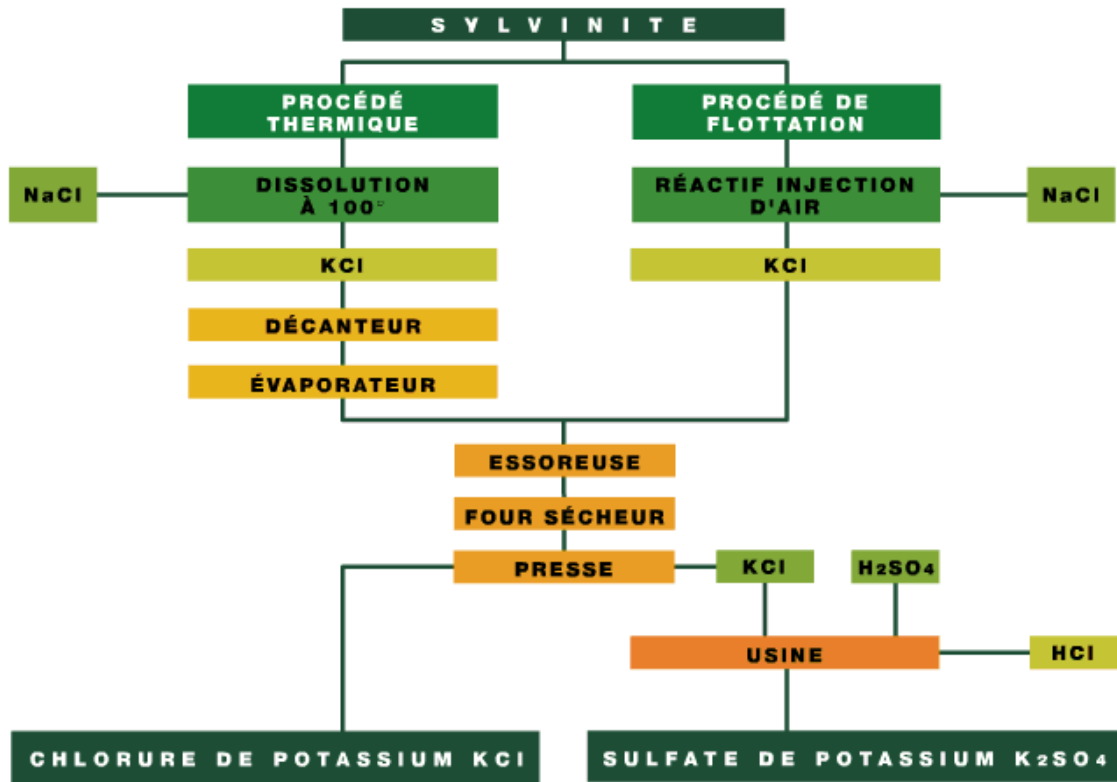
Les fertilisants minéraux azotés



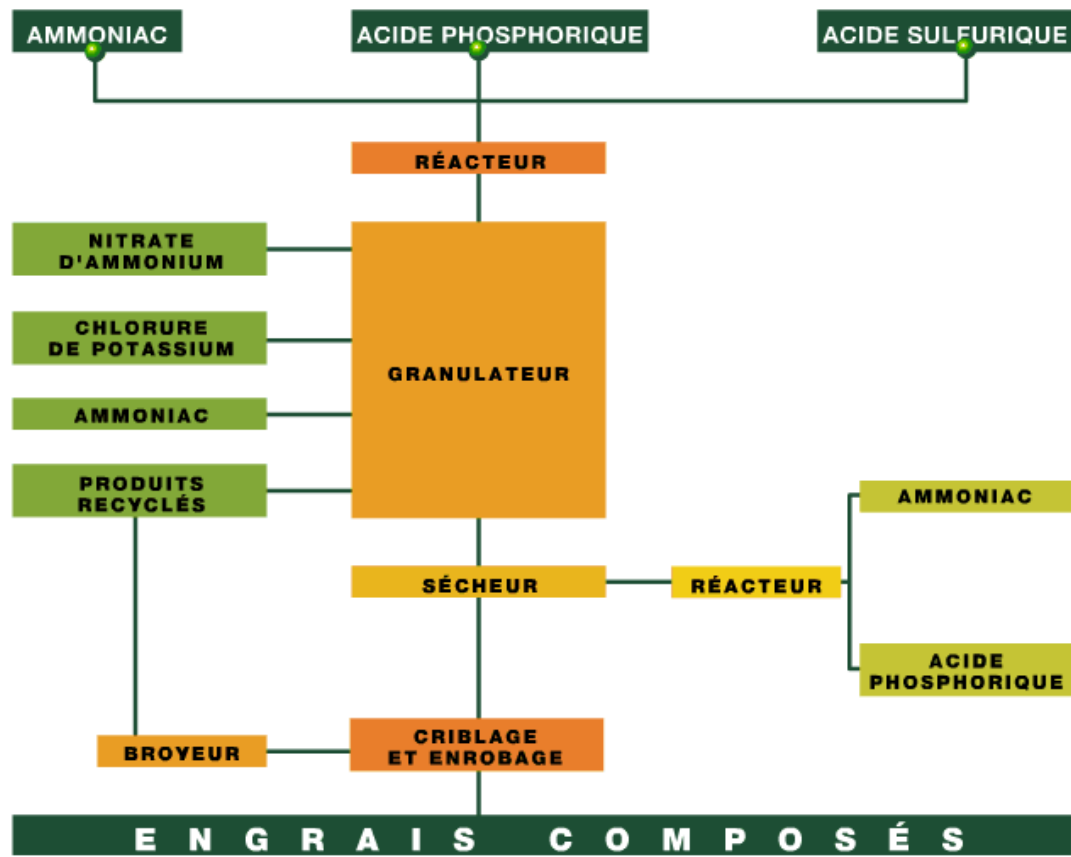
Principe de fabrication des fertilisants minéraux phosphatés (schéma simplifié)



Les fertilisants minéraux potassiques



Les fertilisants minéraux composés



HYDROMETALLURGIE

Le terme **Hydrométallurgie** recouvre une suite d'opérations chimiques caractérisées par la mise en solution aqueuse du métal et son raffinage à partir de cette solution.

1. PRETRAITEMENT DU MINERAI

Cette opération facilite la lixiviation. On procède à un concassage du minerai, puis broyage pour séparer les différents constituants solides.

a. Séparation physique

La nature de l'espèce reste inchangée. On utilise soit :

- Tri mécanique associé l'évaluation de la teneur de l'élément recherché.
- Séparation par densité.
- La séparation par milieu dense,
- La flottation fondée sur la différence de mouillabilité des matériaux.
- Séparation magnétique (matériaux ferro et paramagnétique par utilisations des aimant).
- Séparation électrostatique fondée sur la conductivité des matériaux (TiO_2 , FeO).

b. Traitement chimique

On obtient une nouvelle espèce plus soluble.

- ✓ Décomposition (FeAsS).
- ✓ Oxydation de certains sels (sulfures en oxydes ou en sulfates).
- ✓ Réduire certains oxydes (MnO_2 en MnO plus soluble en acide sulfurique).
- ✓ Croissance de la porosité du minéral.
- ✓ Mise en solution

2. LIXIVIATION (mise en solution)

Cette opération a pour but de transférer en solution aqueuse sous forme d'ions ou des espèces solubles, l'élément ou les éléments recherchés. Cette opération s'appelle la lixiviation, cette opération est effectuée en général à chaud dans des cuves agitées. Elles peuvent être effectuée par charge ou en continu. Le problème qui se pose c'est la présence des impuretés consommatrices des réactifs.

2.1. Différents types de lixiviation :

Selon la nature du réactif utilisé on distingue les lixiviations suivantes :

❖ **A l'eau** : l'eau est utilisée comme agent de lixiviation pour solubiliser les sulfates ou les chlorures formés à la suite du grillage.

❖ **Acide** : l'acide sulfurique est l'agent de lixiviation acide le plus employé, souvent à faible concentration, son coût est faible, pas de problème grave de corrosion,... on peut dissoudre plusieurs composés (CuO, ZnO, Fe₂O₃, CuCO₃, Cu(OH)₂, ...

❖ **Alcaline** : Elle permet de mettre en solution des éléments amphotères tels que l'aluminium, le tungstène, le molybdène, le vanadium, le titane, le tantale, le niobium. Corrosion faible, bonne sélectivité,

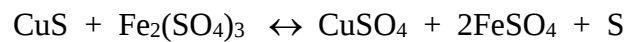
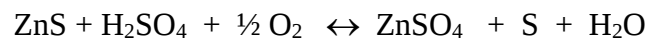
❖ **Complexante** : certains métaux sont solubles dans un milieu complexant :

En milieu ammoniacal comme le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt,...

En milieu carbonate, l'uranium et le thorium donnant des complexes solubles. Le dioxyde d'uranium forme par exemple avec les ions carbonates (Na₄UO₂(CO₃)₃)

Les solutions de cyanure de sodium sont utilisées pour la lixiviation de l'or et de l'argent après grillage du minerai.

❖ **Oxydante** : de nombreuses réactions de lixiviation ont lieu en présence d'un agent oxydant, très souvent l'oxygène. Par exemple, à 110°C, en présence d'oxygène, l'acide sulfurique dilué attaque le sulfure de zinc avec formation de soufre selon la réaction :

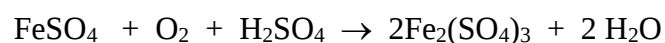
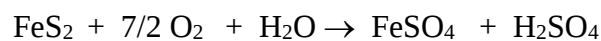


❖ **Bactérienne** : l'action des bactéries sur les réactions chimiques d'oxydoréduction est connue depuis un siècle environ : oxydation du soufre en acide sulfurique. Ces micro organismes catalysent certaines réactions chimiques thermodynamiquement possible (lente) quatre bactérie principalement :

Thiobacillus thiooxidans pour oxydation des composés soufrés S (S²⁻, SO₂, S₂O₃²⁻) par exemple :



Thiobacillus ferrooxidans pour oxyder les sulfates ferreux :



Ferrobacillus ferroxidans, pour l'oxydation du fer ferreux ;

Ferrobacillus sulfoxidans, pour l'oxydation du soufre et fer ferreux.

2.2. PARAMETRE DE LIXIVIATION

Transformation d'un élément de la phase solide à la phase liquide fait donc intervenir des phénomènes physiques de transfert, phénomène chimique de transformation des composés.

Paramètre physique

- La granulométrie du solide.
- Porosité

Cinétique de la mise en solution → accélération par agitation (agitation mécanique, bulle d'air).

Paramètre chimique

La mise en solution des éléments nécessite la présence des réactifs chimique. La vitesse de cette réaction dépend :

- ✓ Concentration du réactifs (minimum → économie), moins d'impuretés, élément avec un rendement satisfaisant, la forme la plus concentré.
- ✓ Facteur thermodynamique : Température, pression,...

2.3. Technologie de la lixiviation

Les minerais riches autorisent des investissements en matériel

→ Opérations plus rapides, plus complètes.

Les minerais pauvres on choisit les opérations les plus simples.

a. Lixiviation in situ

Elle s'applique au minerai en place → sans extraction mécanique et sans transport. Elle demande :

- ✓ Bonne fragmentation du minerai (surface de contact plus importante).
- ✓ Isolement du gisement du réseau hydrologique (non pollution).
- ✓ Minerai du cuivre de plus basse teneur (0,15).

L'arrosage a lieu en présence de l'air pour transformer FeS (Pyrite) → Sulfate ferrique → oxydation de CuS en sulfate de cuivre. Cette lixiviation est extrêmement lente (plusieurs mois à plus d'une année) la solution est récupérée par pompage en fond du mine.

b. Lixiviation en tas

Formation avec le minerai concassé un tas sur le sol étanche muni de rigoles destinées à collecter le liquide utilisé pour l'arrosage. (Teneur voisine de 0,5% Cu, 0,05% Ur).

A l'air libre : dump leaching

Air préparé : heap leaching

Tas plusieurs dizaines de milliers de tonnes de minerai

Durée variable selon la nature du minerai, solution aqueuse utilisée, Uranium : acide sulfurique concentré, rendement 90%, durée de quelque mois, après l'épuisement du minerai il sera abandonné sur place.

c. Lixiviation en réacteur agité

Minerais riches → concassage → broyage → mise en suspension dans la solution de lixiviation → utilisation de quantité minimale de solution pour minimiser le réactif. La quantité de solide de 40 à 70% en masse dépend des caractéristiques de la pulpe. L'agitation permet d'accélérer le phénomène.

Réacteurs fabriqués en matériaux résistant à la corrosion et à l'abrasion, agitation mécanique, agitations par air comprimé, agitation mixte (cyanuration de l'or).

On peut réaliser un contre-courant à deux étages : le minerai appauvri est lixivié par la solution vierge tandis que le minerai entrant est mis en contact avec la solution déjà partiellement chargée.

Ces lixiviations en réacteurs agités peuvent exiger des températures élevées et des réactifs concentrés (acide sulfurique concentré).

d. Lixiviation en autoclave

L'utilisation d'un gaz sous pression peut permettre:

- D'accroître la température de la solution lixiviante, le gaz utilisé étant inerte, et donc d'opérer à température élevée, (120°C cas de l'aluminium par la soude à partir de bauxite).
- D'accroître la vitesse de la réaction.

3. CLARIFICATION

Les solutions de lixiviation contiennent des proportions de solide variable selon le type d'opérations effectuée (faible pour jus de tas, grande lixiviation en réactions agités).

Les procédés de séparation solide liquide utilisés sont :

- Décantation (souvent utilisée).
- Filtration (souvent utilisée en continue)
- Centrifugation (rarement mise en œuvre)

La clarification est une opération longue et coûteuse, souvent nécessaire car la purification nécessite des solutions exemptes de solides en suspension (charbon, résine, extraction liquide-liquide).

4. PURIFICATION

La lixiviation n'est pas généralement sélective de l'élément recherché, aussi la solution clarifiée contient des composés solubles qui peuvent être gênant lors de l'élaboration du métal. La purification révèle nécessaire. Cette purification repose sur le principe d'un partage aussi sélectif que possible des éléments entre la phase aqueuse et une autre phase solide liquide non miscible et gaz).

- Formation d'hydroxyde par pH.
- un solvant non miscible à l'eau pourra permettre d'extraire certaines espèces présentes dans la solution.

L'efficacité d'une opération de purification

$$\frac{\left(\frac{TeneurA}{TeneurB}\right)_{initiale}}{\left(\frac{TeneurA}{TeneurB}\right)_{finale}}$$

Parmi les méthodes employées en métallurgie :

4.1. Cristallisation : fondée sur la différence de solubilité de ce dernier

Exemple : séparation de Tantale et du Niobium par cristallisation du sel de potassium des composés fluorés TaF_7^{2-} et NbF_7^{2-} .

Refroidissement D'une solution concentré conduit à la formation de cristaux qui peuvent être facilement séparés de la solution.

4.2. Adsorption :

on met en présence de la solution un composé solide en poudre de grande surface spécifique ($400m^2/g$), le charbon actif.

- ❖ Adsorption physique par force de Van Der Waal.
- ❖ Adsorption chimique par formation de complexe.
- ❖ Adsorption électrochimique par action de l'oxygène.

4.3. Précipitation

La précipitation a pour objet de créer, au sein de la solution aqueuse, une insoluble contenant soit le métal que l'on souhaite purifier, soit, inversement, les impuretés qui l'accompagnent.

Pour être efficace, ce procédé doit assurer :

- ❖ une bonne sélectivité,
- ❖ une séparation aisée solide-solide, liée aux caractéristiques physique du précipité,
- ❖ une récupération quantitative du métal.

a. Précipitation des hydroxydes

L'hydrolyse sélective est largement employée en hydrométallurgie. Elle permet de séparer des espèces cationiques de valence élevée telles que Fe^{3+} , Th^{4+} qui s'hydrolysent à pH faible tandis que reste en solution des cations métalliques, tels que Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.

b. Précipitations des sels insolubles

Les impératifs économiques limitent l'application de cette méthode de purification. La précipitation par l'ion oxalate a été utilisée dans le traitement des solutions sulfuriques de lixiviation de monazite. L'ajout d'oxalate de sodium permet de précipiter thorium et lanthanides tandis que l'uranium reste soluble. La purification des solutions D'uranium avec de l'eau oxygéné précipite le peroxyde d'uranium dihydrate $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la zone de pH 1,5 à 2,5 (bonne purification).

c. Précipitation du métal

Cette précipitation est généralement obtenue par cémentation, ce sont des réactions d'oxydoréductions qui se produisent en général. Un morceau de fer introduit dans une solution de sulfate de cuivre se recouvre d'une couche de cuivre métallique tandis que du fer ferreux apparaît dans la solution. Cette méthode est utilisée pour récupérer l'or et l'argent de solutions de cyanures, le ciment utilisé est le zinc en poudre.

5. Raffinage d'électrolytique

Comporte deux opérations simultanées :

- dissolution du métal ou composé métallique impur utilisé comme anode
- dépôt du métal à la cathode constituée souvent de feuille mère de même métal.

Lors de l'oxydation anodique, seule le métal à raffiner et les métaux plus électropositifs passent en solution. Les métaux les plus nobles ne sont pas oxydés et se retrouvent sous forme de boue dans le compartiment anodique.

A la cathode, seul se dépose le métal à raffiner, les métaux les plus électropositifs restent en solution.

FLOTTATION

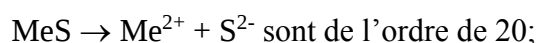
La flottation est une méthode de séparation de solides qui utilise des différences de propriétés des interfaces entre les solides, une solution aqueuse et un gaz (habituellement l'air). Le principe est comme suit : les particules solides que l'on désire séparer, et qui doivent être idéalement constituées d'une seule phase, sont mises en suspension dans l'eau. On traite tout d'abord cette pulpe avec certains réactifs chimiques dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface de certains solides de manière à ce qu'elle ait une plus grande affinité pour l'air que pour l'eau.

1. Réactifs de flottation des sulfures

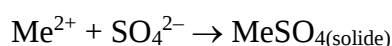
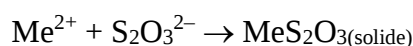
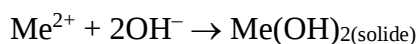
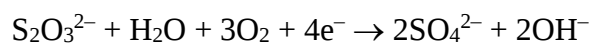
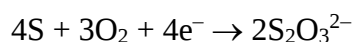
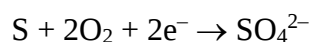
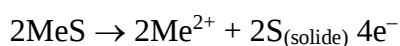
1.1. Propriétés des sulfures

Les propriétés fondamentales des sulfures, qui ont une influence prédominante sur leur comportement en flottation concernent :

- leur très grande insolubilité les pKs des réactions



- leur instabilité en présence d'eau et d'air ; les réactions suivantes :



Elles sont toutes possibles et conduisent à envisager une composition de surface des sulfures, après oxydation par l'oxygène dissous, comportant des espèces telles que soufre, thiosulfate, sulfate, hydroxyde.

1.2. Principaux collecteurs

Les collecteurs actuels appartiennent à la famille des thiols RS et les plus répandus sont les dithiocarbonates et les dithiophosphates, plus connus respectivement sous leur dénomination de xanthates et d'Aerofloats. Les groupements alkyls sont généralement courts C2 (éthyl) à C8 (hexyl)]. Les produits commerciaux sont généralement des sels de sodium ou de potassium (tableau).

Les propriétés les plus importantes des réactifs thiols sont les suivantes.

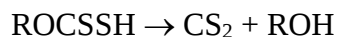
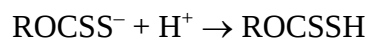
a. Leur solubilité relative est assez élevée pour les concentrations rencontrées en flottation. Cette solubilité dépend de la longueur des chaînes alkyles.

b. Les thiols sont des réducteurs pouvant tous donner lieu à des réactions du type:

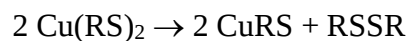
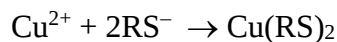


c. Les thiols sont des acides relativement faibles, avec des valeurs de pKa de l'ordre de 3.

d. Les thiols se décomposent relativement facilement en solution aqueuse. En fait, le produit non ionisé se dégrade en redonnant les produits utilisés dans la synthèse. Dans le cas des xanthates :



e. Les thiols donnent des sels peu solubles avec la majeure partie des métaux de transition :

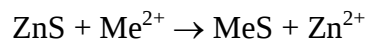


1.3. Activants et déprimants

Les thiols à courte chaîne (jusqu'à C5 ou C6) n'ont aucune action sur les minéraux autres que les sulfures et les métaux natifs. Cependant, quelques autres minéraux naturellement hydrophobes peuvent accompagner les sulfures : éléments natifs tels que le graphite et le soufre; silicates tels que le talc. La difficulté est d'atteindre des concentrés répondant aux exigences industrielles de qualité. Cette action sélective est assurée par les activants ou les déprimants.

a. Activation des sulfures : cas de la blende

Ce minéral ne flotte pas ou flotte mal avec des thiols à courte chaîne. Il est nécessaire de transformer sa surface en un autre sulfure susceptible d'adsorber un thiol selon une réaction du type :



Cette réaction est possible thermodynamiquement pour les ions Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Hg^{2+} , mais les deux seuls cations utilisés industriellement sont Cu^{2+} et Pb^{2+} , car ils sont soit présents dans les minerais de zinc, soit ajoutés volontairement pour activer la blende.

Exemple : Activation par Cu^{2+}

La constante d'équilibre de la réaction à 25 °C est :

$$K = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 9 \times 10^{10}$$

En présence des thiols et d'oxygène, il se forme sur la surface activée un film continu de CuS partiellement recouvert de CuRS et de RSSR adsorbés.

b. Dépression des sulfures

On peut donner quelques principes généraux sur la dépression des sulfures car les possibilités sont nombreuses et dépendent de cas particuliers :

- Une oxydation poussée et sélective de certains sulfures, dont la surface est transformée en un composé oxydé, est un moyen de les déprimer.
- Étant donné qu' O_2 est nécessaire à la flottation des sulfures par les thiols, une maîtrise du pouvoir oxydant de la pulpe permet de moduler l'adsorption.
- Les composés de surface métal-thiol ou RSSR peuvent être détruits à pH très acide.
- Il est possible, dans le cas de la pyrite, de bloquer la réaction de formation de RSSR, ce qui revient à déprimer la pyrite.
- Il est enfin possible d'utiliser le cyanure pour déprimer la blende, en se plaçant à un pH basique. Le cyanure complexe le cuivre, qui est l'activant naturel de la blende.

2. Réactifs de flottation des oxydes et des silicates

Ces deux familles de minéraux ayant des comportements semblables en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques de l'interface minéral/solution aqueuse, répondent donc aux mêmes types de réactifs par des mécanismes voisins.

Les oxydes, que ce soit des oxydes simples (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3) ou des oxydes mixtes [chromite (FeO , Cr_2O_3) ; ilménite (FeO , TiO_2)], ne se dissolvent pas dans l'eau en tant que sels. Cependant, leur surface n'est pas thermodynamiquement stable : l'eau est chimisorbée à leurs surfaces, pour donner des composés très stables du type $MeOH$ qui couvrent la surface. Les silicates, et en particulier les silicoaluminates, sont instables en présence d'eau et se décomposent à plus ou moins long terme.

2.1. Principaux collecteurs

Les surfactants utilisés en pratique industrielle pour la flottation des ces minéraux ont des propriétés assez homogènes. Ils Appartiennent aux familles suivantes :

- les acides alkylcarboxyliques (acides gras), $RCOOH$ et leurs sels (alkylcarboxylates) ;
- les alkylsulfonates RSO_3Na ;
- les alkylsulfates $ROSO_3Na$;
- les alkylhydroxamates ;
- les amines et les sels d'amines (chlorhydrate, par exemple),
- les aminoacides . $R-NH-CH_2-COOH$

2.2. Déprimants et activateurs

L'adsorption des collecteurs implique une attraction électrostatique de l'ion du collecteur par la surface de l'oxyde ou du silicate, le pH ou des ions multivalents sont en mesure d'activer ou de déprimer le minéral. À ces actions, il faut ajouter l'action de réactifs complexants sur les surfaces ou agissant par dissolution de la surface.

a. Cations multivalents

Les cations multivalents abaissent l'électronégativité des surfaces des oxydes et des silicates pour des pH où ces surfaces sont négatives.

B. Colloïdes organiques hydrophiles

Ces réactifs complexants ont pour effet de déprimer les oxydes et les silicates. Ils appartiennent aux familles suivantes :

- Les amidons qui sont constitués de 15 à 25 % d'amylose et de 75 à 85 % d'amylopectine.
- Les tannins, avec des dérivés complexes des acides tanniques,
- La carboxyméthylcellulose dont le degré de polymérisation est de l'ordre de 500 à 1 000;
- Les macromolécules de synthèse à masses moléculaires allant de 50 000 à 100 000, de type polyacrylamides et polyacrylates.

3. Réactifs de flottation des sels solubles

La plupart des minéraux industriels, encore appelés minéraux utiles par opposition aux minéraux métalliques, sont des sels, bien que quelques-uns soient des silicates ou des oxydes. On distingue la flottation des minéraux peu solubles de celle des minéraux solubles.

3.1. Minéraux peu solubles

Ces minéraux sont des sels de métaux multivalents et, en grande majorité, divalents. Ils appartiennent aux familles des carbonates, sulfates, fluorures, tungstates, vanadates, chromites, phosphates.

3.1.1. Principaux collecteurs

Les collecteurs des minéraux de type sels sont les mêmes que ceux des oxydes et des silicates :

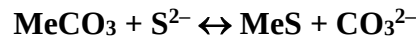
- Les réactifs cationiques qui s'adsorbent sur les surfaces électronégatives, mais ne permettent pas d'envisager une flottation sélective. Le mode d'adsorption est électrostatique avec croissance bidimensionnelle du revêtement collecteur ;
- Les réactifs anioniques qui s'adsorbent aussi sur les sels, bien que leur tête polaire soit de même signe que la surface. Elle correspond à une croissance tridimensionnelle, due à la précipitation de $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ sur la surface. Le mode d'adsorption correspond à une chimisorption.

3.1.2. Déprimants et activateurs

Les phénomènes d'activation et de dépression ont été étudiés empiriquement. L'activation a lieu généralement sur des sels de métaux lourds (Pb, Cu, Zn) tandis que la dépression se produit sur des sels constitutifs des gangues tels que les carbonates.

Activation par les sulfures

Les réactions sont du type :



Activation par les métaux lourds

Les sulfates et nitrates de métaux lourds activent la calcite, par adsorption du cation du métal lourd sur les sites négatifs de la calcite.

Dépression par les macromolécules

Les macromolécules forment un barrage à l'action du collecteur par leurs adsorptions à la surface des sels de calcium.

4. Les moussant

Il est possible de considérer la flottation comme un procédé de séparation faisant intervenir trois étapes :

- La modification des surfaces minérales
- Le contact entre les bulles et les particules minérales rendues hydrophobes.
- La séparation de la phase bulle-particule de la phase liquide-particule.

Les moussants interviennent dans la deuxième et la troisième étape. Leurs utilisations correspondent à la création d'une mousse qui permette la séparation des particules hydrophobes et hydrophiles. Les composés utilisés comme moussant ne sont que légèrement solubles dans l'eau (quantité utilisé en flottation 25mg/l).

4.1. Structures des principaux moussants (voir tableau)

Collecteur	Formule	pH de mise en œuvre
Alkyldithiocarbonates (Xanthates)	$\text{R}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S}^-, \text{K}^+ \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	8-13
Dialkyldisulfures (dixanthogènes)	$\text{R}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \end{array} \text{S}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	1-11
Dialkyldithiophosphates	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S}^-, \text{K}^+ \end{array}$	4-12
Dialkyldithiocarbamates	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S}^-, \text{K}^+ \end{array}$	5-12

Moussant	Ajout typique (g/t)
MIBC	2,5-250
Huile de pin	5-150
Acide crésylique	5-180