

Année Universitaire: 2018-2019

Master Sciences et Techniques: CMBA

Chimie des Molécules Bio Actives



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

**Décadmiation de l'acide phosphorique par précipitation et validation
d'une méthode par un plan d'expériences**

Présenté par:

LAHRECHE SALMA

Encadré par:

- **Mr RACHIDI NOUAMANE**
- **Pr BOUAYAD ABDESSALAM**

Soutenu Le 18 juin 2019 devant le jury composé de:

- **Pr A.BOUAYAD**
- **Pr A. FARAH**
- **Pr J.HAZEM**

Stage effectué à:

L'office chérifien de phosphate Safi

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques



Nom et prénom: LAHRECEHE Salma

Année Universitaire: 2018/2019

Titre: **Décadmiation de l'acide phosphorique par précipitation et validation d'une méthode par un plan d'expériences**

Résumé

L'acide phosphorique est essentiellement obtenu à partir de la roche de phosphate, généralement il peut être produit selon deux voies principales. La première est connue comme étant le procédé humide. Elle consiste à attaquer la roche de phosphate par un acide fort, le plus souvent l'acide sulfurique. La deuxième voie est basée sur un procédé thermique dans lequel la roche de phosphate est réduite à des éléments qui sont ensuite oxydés et hydratés pour obtenir l'acide phosphorique.

En effet l'acide phosphorique obtenu renferme inévitablement la majorité des impuretés préalablement présentes dans le minerai (roche de phosphate). Les contaminants sont principalement des cations de métaux lourds tels que (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}etc.); certains éléments radioactifs, ainsi que de la matière organique telle que le di- n-butylphtalate (DBP) dépendant de la nature de la roche utilisée.

Ces impuretés, particulièrement des espèces métalliques telles que le cadmium doivent impérativement être éliminées, car présentant des dangers directs sur l'environnement d'où la nécessité de trouver quelque solutions fiables et efficace pour l'éliminer ou diminuer sa teneur.

Donc l'objectif de notre travail est d'étudier la valorisation de l'acide phosphorique par l'ajout du gypse à l'acide phosphorique qui contient du cadmium à éliminer pour faire une substitution du Ca^{2+} par Cd^{2+} pour former un précipité tel que CdSO_4 .

Mot clés: acide phosphorique / cadmium / decadmiation / plan d'expériences

Dédicace

A nos très chers parents pour le soutien, la compréhension et

La patience dont ils ont fait preuve tout

au long de mes études,

A la mémoire de mes sœurs, mes frères

A toute ma famille

A tous mes professeurs

A tous mes amis et amies

A tous ceux qui sont chers.

Remerciement

Je saisis cette occasion pour exprimer mes profondes reconnaissances et mes vifs remerciements à la direction du groupe OCP pour m'avoir permis d'accomplir mon stage au sein de cette entreprise.

Ce travail de mémoire du Master a été réalisé à l'office chérifien des phosphates de Safi au laboratoire central Maroc chimie, examiné par Mr Bouayad Abdessalam, Professeur à la Faculté des sciences et techniques Fès, qu'il reçoive ici, l'expression de ma plus vive reconnaissance pour son attention discrète, et ses recommandations mesurées qu'ils m'ont permis de mener à bien ces recherches. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a portée et ses qualités humaines.

Je remercie vivement Mr Fouad Ouazzani chahdi, responsable du Master chimie des molécules bioactives, Professeur à Faculté des sciences et techniques Fès pour leur collaboration ainsi que tous les professeurs de la Fst.

Je tiens à remercier Mr NIA, chef du service laboratoire central du Maroc Chimie. De même, mes plus vifs remerciements sont exprimés à mon encadrant Mr RACHIDI NOUAMANE, pour la qualité de son encadrement et pour me faire l'honneur de guider ce travail, auquel il a consacré un grand intérêt malgré ses nombreuses préoccupations et sa grandes responsabilités.

Je veux adresser également l'expression de ma profonde gratitude et sincère reconnaissance à Mr GOURARI, Mr BIYA, Mr MAGHA pour leurs patience, leurs compréhension, ainsi que pour leurs conseil qu'il est manifestée à mon égard en répondant à toutes mes questions, ainsi que pour m'avoir guidé par les précieux conseils qu'il nous ont communiqué et pour leur aide et l'intérêt qu'il nous a apporté durant la période de stage .

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin de mener à terme mon stage, trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus respectueux.

Enfin je suis reconnaissant envers tous les membres de jury Monsieur le professeur Abdellah FARAH et Monsieur Jamal HAZEM d'avoir accepté d'évaluer mon modeste travail.

LISTE DES ABREVIATIONS

ACP: Acide Phosphorique

APP: Acide Phosphorique Purifié

CAP: Concentration d'Acide Phosphorique

TA : traitement d'acide

TR : réacteur de traitement

T.S: taux du solide

HP: haute pression

DAP: Di-Ammonium Phosphate

DCP: Dicalcique Phosphate

IDS: Industriel Direction of Safi

MAP: Mono-Ammonium Phosphate

MCP: Mono Calcique Phosphate

MPI: Maroc Phosphore I

OCP: Office Chérifien des Phosphates

PC, MC: Maroc chimie

PP, MPI: Maroc Phosphore I

PM, MPII: Maroc Phosphore II

PI: Infrastructure Portuaire

TSP: Triple Super Phosphate

PCS: pôle chimie de Safi

PCS/PC: division maroc chimie

PCS/PP : division développement

PCS/PI : division infrastructures de Safi

PCS/PI/E : division exploitation

PCS/PI/ES : service exploitation soufre acide

PCS/PI/MC : service matériel control

PCS/PI/CP : service matériel cellule progrès

SMQ : système de management de la qualité.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Les différentes matières analysées dans le laboratoire.....	5
Figure 2 : Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie sèche.....	7
Figure 3 : Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide.....	8
Figure 4 : Schéma de production de l'acide phosphorique	10
Figure 5 : Appareil colorimétrie à flux continue.....	20
Figure 6 : Centrifugeuse.....	21
Figure 7 : Titrage du l'acide libre par $BaCl_2$	23
Figure 8 : L'Aréomètre.....	25
Figure 9 : L'appareil ICP.....	26
Figure 10 : Les étapes de la création du plasma.....	27
Figure 11 : variation du cadmium en fonction de température.....	33
Figure 12 : variation du cadmium en fonction de gypse à 20 min.....	34
Figure 13 : Evolution du cadmium en fonction d'acide sulfurique.....	35
Figure 14 : Variation du cadmium en fonction de gypse à 60 min.....	36
Figure 15 : Influence du temps de réaction sur la décadmiation.....	37
Figure 16 : Evolution du rendement de décadmiation en fonction d'acide sulfurique, masse de gypse et temps de réaction.....	38

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique.....	6
Tableau 2 : Impuretés de l'acide phosphorique (30 % P ₂ O ₅).....	11
Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du cadmium.....	17
Tableau 4 : Les intervalles en cadmium selon les régions.....	18
Tableau 5 : Domaines utilisateurs du cadmium et les pourcentages d'utilisation.....	29
Tableau 6 : Résumé des paramètres de la decadmiation.....	39

SOMMAIRE

Introduction général	1
Chapitre 1: PRESENTATION DE L'ENTREPRISE	2
I. Présentation du pôle chimie de Safi	3
II. laboratoire central	4
Chapitre 2 : L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET LE CADMIUM	6
I. Généralités sur l'acide phosphorique	6
1. Propriétés de l'acide phosphorique.....	6
2. Utilisations de l'acide phosphorique.....	7
3. Procédé de production de l'acide phosphorique.....	7
4. Les impuretés contenues dans l'acide phosphorique produit humide...11	
5. Présentation et activités de l'unité Traitement d'acide.....	13
II. Généralités sur le cadmium	17
1. Propriétés physico-chimiques du cadmium.....	17
2. Origine du cadmium.....	17
3. Elimination du cadmium.....	19
III. Les différentes analyses effectuées sur l'acide phosphorique	20

4. L'analyse du P ₂ O ₅ dans l'acide phosphorique par skalar.....	20
5. L'analyse du taux de solide par centrifugation.....	21
6. L'analyse de l'acide libre dans l'acide phosphorique par volumétrie.....	23
7. Détermination de la densité.....	25
8. Généralités sur la Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma ou ICP (inductively coupled plasma).....	26
IV. Les analyses effectuées à la décadmiation d'acide phosphorique.....	29
1. Résultats d'analyse et discussions avant la décadmiation.....	30
2. Résultats d'analyse et discussions après la décadmiation.....	31
V. Validation des paramètres par un plan d'expériences.....	40
1. Objectifs du plan d'expériences.....	41
2. Les étapes suivies lors du traitement de la problématique.....	42
3. Analyse et Interprétation des résultats du plan d'expériences.....	45
Conclusion et perspectives.....	47

INTRODUCTION GENERAL

Ces dernières décennies, il s'est développé une prise de conscience de l'importance des équilibres écologiques dans le milieu naturel, équilibres menacés par la pollution industrielle.

Nous nous intéressons ici à la purification de l'acide phosphorique par voie humide. Ce milieu contient de nombreux cations métalliques qui sont considérés comme des impuretés. Parmi ces impuretés, il y a celles qui sont valorisables telles que (Uranium, terres rares...) et doivent être récupérées, et d'autres qui sont pénalisantes pour l'utilisation ultérieure de l'acide telles que (Cadmium, Mercure...) et doivent être éliminées.

Au rythme actuel d'utilisation des engrais, surtout dans les pays industrialisés, il y a une accumulation du cadmium dans le sol ce cadmium se trouve en partie dans les plantes. L'élimination du cadmium des phosphates est donc une solution préventive contre la pollution de l'environnement.

Le cadmium a fait l'objet de plusieurs travaux en vue de son extraction de l'acide phosphorique.

Ces travaux mettent en œuvre l'extraction par solvant, les résines échangeuses d'ions, la précipitation et la flottation ionique et autres techniques électro membranaire (électrodialyse et électro permutation). Le coût élevé, l'altération du milieu ou faute de répondre aux normes désirées, demeurent pour l'instant un frein à l'application industrielle de ces procédés.

D'où l'objet de ce travail est de proposer une méthode simple et efficace pour éliminer le cadmium de l'acide phosphorique, donc la présentation de ce travail se répartit en deux grands chapitres :

Dans le premier chapitre: nous développerons des notions générales sur l'entreprise et ses activités et aussi ses services (laboratoire centrale, atelier du traitement d'acide).

Le deuxième chapitre : une partie reporte sur l'acide phosphorique et ses analyses journalières et aussi une généralité sur le cadmium, et l'autre partie sera consacrée à la décadmiation de l'acide phosphorique par précipitation, et aux analyses effectuées à la décadmiation de l'acide phosphorique.

Enfin pour valider cette technique on applique un plan d'expérience factoriel complet à deux niveaux afin de satisfaire les critères d'optimalité

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE L'ENTREPRISE

L'Office chérifien des phosphates est un groupe marocain spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation du phosphate et ses produits dérivés.

Premier exportateur mondial de phosphate sous toutes ses formes, le groupe OCP exporte 95% de sa production à l'international il rayonne sur les cinq continents de la planète et réalise un chiffre d'affaires annuel de 64 milliards de dirham.

L'historique de l'OCP

L'office chérifien des phosphates, devenu « groupe OCP » en 1975. Mais c'est le 1^{er} mars 1921 que l'activité d'extraction et de traitement démarre à Boujniba, dans la région de Khouribga.

En 1965, avec la mise en service de Maroc Chimie à Safi, le groupe devient également exportateur de produits dérivés. En 1998, il franchit une nouvelle étape en lançant la fabrication et l'exportation d'acide phosphorique purifié. Parallèlement, de nombreux partenariats sont développés avec des opérateurs industriels du secteur, au Maroc et à l'étranger.

Activités de l'OCP

L'OCP s'occupe de la prospection, de l'exploitation de la principale richesse du Maroc, à savoir le phosphate en s'armant de tous les moyens pour les différentes opérations qui se présentent comme suit :

- **EXTRACTION** : C'est une opération qui consiste à enlever le phosphate de la terre ce qui s'établit en quatre opérations : FORAGE, SAUTAGE, DECAPAGE et DEFRUITAGE.
- **TRAITEMENT** : C'est une opération qui se fait après l'extraction. Elle est nécessaire pour que le phosphate devienne plus riche en teneur et plus sollicité par sa qualité.
- **TRANSPORT** : Une fois le phosphate extrait puis traité, il est acheminé vers les ports de (Casablanca, Safi, EL Jadida) pour son exportation vers le monde extérieur.
- **VENTE** : L'OCP transforme une partie de phosphate dans ses usines des industries chimiques et exporte le reste dans son état brut.

I. PRESENTATION DU POLE CHIMIE DE SAFI

Le pôle chimie de Safi est situé au sud-ouest à 4 Km de la ville de Safi. Cet emplacement est justifié par la présence d'une voie ferrée permettant l'approvisionnement en phosphate brut de Youssoufia et Ben Guérir, outre cela, pour l'utilisation de l'eau de mer pour le refroidissement et l'assainissement. Le pôle Chimie de Safi comporte 4 divisions : Maroc Phosphore I, Maroc Phosphore II, division logistique et transport et division Maroc Chimie.

C'est dans **la division de Maroc Chimie** que j'ai effectué mon stage de fin d'études.

1. Maroc-Phosphore I

Elle comporte quatre ateliers principaux:

- Atelier de fusion et de filtration du soufre
- Atelier de production de l'acide sulfurique
- Atelier d'énergies et de fluids
- Atelier de production d'acide phosphorique.

2. Maroc-Phosphore II

Elle dispose de 4 unités:

- Unité de laverie de phosphate
- Unité de production d'énergies et de fluides
- Unité de production d'acide sulfurique
- Unité de production d'acide phosphorique

3. Maroc-Chimie

Elle dispose de 4 unités:

- Ateliers de production de l'acide sulfurique
- Atelier d'énergies et de fluids
- Ateliers de production d'acide phosphorique
- Atelier de production des engrais TSP
- Atelier de production des compléments MCP et DCP

4. Infrastructure de Safi IDS/LI

Cette division qui assure l'importation des matières premières et l'exportation des produits finis à partir du port de Safi.

II.LABORATOIRE CENTRAL

Le service laboratoire central est rattaché au département programmation et contrôle des produits .Il a pour mission le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis du pôle chimie de Safi. Ainsi, il contribue à la réalisation des objectifs de la direction.

1. Organisation du Laboratoire Central

Le laboratoire central comprend :

- ✚ Le laboratoire PC.
- ✚ Le laboratoire PP.
- ✚ Le laboratoire PM.
- ✚ Une cellule qualité et métrologie.
- ✚ Une cellule de gestion des consommables et des équipements.
- ✚ Une cellule de gestion du personnel.

Les laboratoires PC, PP, PM

Chaque laboratoire dispose de 4 équipes de techniciens qui assurent, selon un roulement l'activité jour et nuit. Ces équipes ont pour mission d'effectuer, pour le compte des différents ateliers de production de la direction des analyses chimiques, physiques et granulométriques.

Cellule qualité et métrologie

Elle est composée du représentant qualité, du responsable technique, du correspondant qualité et du correspondant métrologie

Cellule de gestion des consommables et des équipements

Le responsable de la gestion des consommables est chargé d'élaborer les expressions de besoin en matières et produits consommables de chaque laboratoire, de la réception et du suivis du matériel et produits reçus.

Le responsable de la gestion des équipements, sa fonction est d'élaborer les budgets d'investissement.

Cellule de gestion du personnel

Elle assure la gestion du personnel par :

- Le suivi des mouvements du personnel (planning des Congés, absences, etc...).
- L'expression du besoin en formation, en coordination avec le responsable qualité technique.

- L'élaboration et le suivi des besoins en personnel en coordination avec le service gestion du personnel (IDS/LA).

2. Les différentes matières analysées dans le laboratoire

Le laboratoire exerce un contrôle journalier sur toutes les installations pour assurer leurs bonnes marches .Il effectue plusieurs types d'analyses sur divers échantillons visant à contrôler les matières suivantes :

Matières premières	<ul style="list-style-type: none"> • Phosphate tricalcique de Youssoufia, Ammoniaque, Soufre, Les eaux de la T.E.D et celle des chaudières.
Matières intermédiaires	<ul style="list-style-type: none"> • Acide phosphorique • Acide sulfurique
Produits finis	<ul style="list-style-type: none"> • TSP
Matières résiduelles	<ul style="list-style-type: none"> • Gypse.

Figure 1 : Les différentes matières analysées dans le laboratoire

3. Analyses effectuées

La caractérisation complète des phosphates, acides phosphoriques et engrais concerne les éléments majeurs et les éléments de trace. Cette caractérisation comporte les éléments suivants : P_2O_5 , H_2SO_4 , taux des solides TS, densité, SO_3 , CaO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO, Cl^- , F^- , Carbone Org, Matière Org, SiO_2 , Cd, As, V, Cu, Na_2O , K_2O , Zn, Sr, Pb.

On distingue deux types d'analyses :

a-Analyses systématiques : Permet un contrôle régulier de la production par des analyses sur des échantillons collectés par le service laboratoire à des endroits précis et suivant des cadences déterminées.

- **Analyses journalières** : P_2O_5 , H_2SO_4 , T.S, densité.
- **Analyses de la semaine**: SO_3 , CaO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO, Cl^- , F^- , C.org, SiO_2 , Cd, As.

b-Analyses sur demande : Comme son nom l'indique, on fait cette analyse lorsqu'elle est demandée par autres services de production.

CHAPITRE 2 : L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET LE CADMIUM

I. GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE

L'acide orthophosphorique (O-phosphorique), ou simplement acide phosphorique est un oxacide à base de phosphore de formule H_3PO_4 . Il constitue une source de composés industriellement importants. Il est ordinairement stocké et commercialisé sous forme de solution.

1. Propriétés d'acide phosphorique

A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore et hygroscopique. C'est aussi un triacide et donc capable de céder trois protons H^+ pour former des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate selon les réactions de dissociation suivantes :



L'acide phosphorique est inflammable 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.

Masse molaire	98 g/mol
Point d'ébullition	260 °C
Point de fusion	42.4 °C
Densité de vapeur	3.4
Densité relative	1.864 à 25 °C
Pression/ Tension de vapeur	4 Pa à 20 °C ; 16 Pa à 40 °C 177 Pa à 80 °C ; 487 Pa à 100 °C

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique.

2. Utilisations d'acide phosphorique

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 de surfaces de métal ;
- ✚ Le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire ;
- ✚ L'industrie alimentaire, comme agent acidifiant, notamment dans le cola ;
- ✚ Le traitement des eaux usées ;
- ✚ La coagulation du latex de caoutchouc.

3. Procédé de production de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est produit de deux manières:

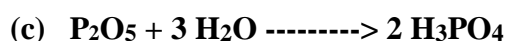
- Par voie thermique.
- Par voie humide, c'est le procédé le plus utilisé.

• PROCÉDÉ PAR VOIE THERMIQUE :

Le procédé thermique consiste à oxyder le phosphore préparé dans des fours électrique pour obtenir l'anhydride phosphorique (P_2O_5) qui est ensuite hydraté en acide phosphorique, selon les réactions suivantes :



(La température varie entre 1450°C et 1500°C)



Ce procédé présente l'avantage de fournir un acide pur. Mais, il est coûteux car c'est un grand consommateur d'énergie.

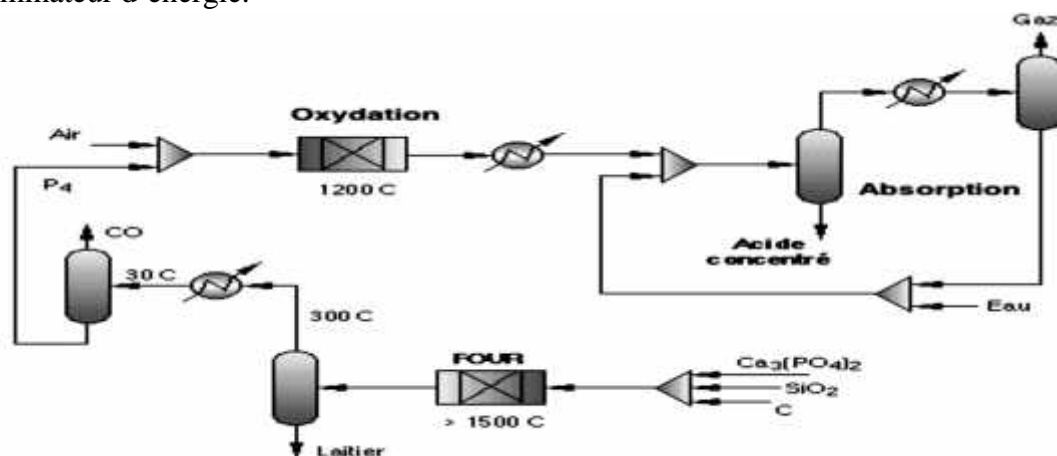


Figure 2 : Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie sèche.

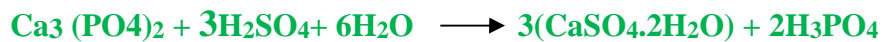
- **PROCÉDÉ PAR VOIE HUMIDE :**

Dans le processus humide, l'acide phosphorique est libéré par l'action de l'acide sulfurique sur le phosphate naturel suivant la réaction suivante:

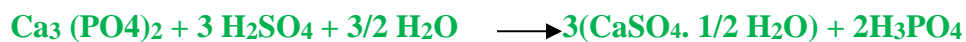


L'attaque à l'acide sulfurique, entraîne, quant à elle, l'apparition de sulfate de calcium dans l'acide phosphorique fabriqué. Suivant la température de réaction, ce sulfate de calcium est plus ou moins hydraté :

↪ A $T < 90^\circ\text{C}$, il est sous forme de dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou de gypse :



↪ A $90^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$, il est sous forme d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$):



↪ A ($T > 150^\circ\text{C}$) sous forme d'anhydrite ou sulfate de calcium anhydre :

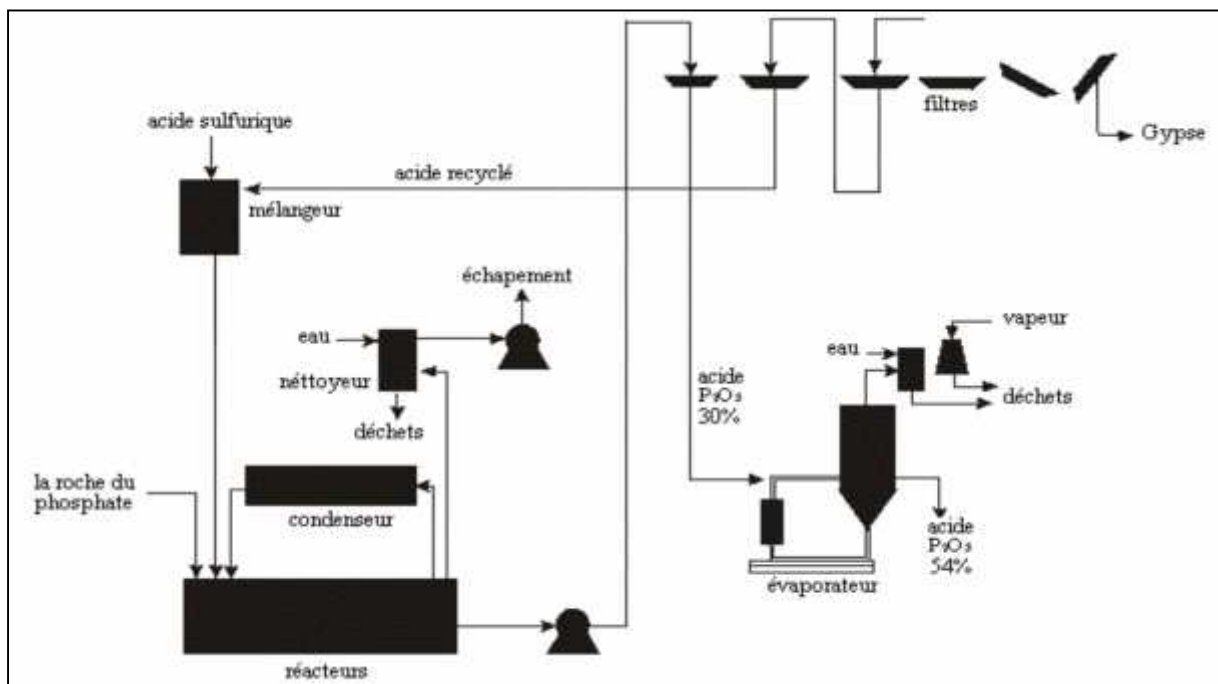
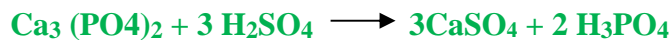


Figure 3 : Schéma de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide.

Ce procédé comporte les principales étapes suivantes :

 Broyage du phosphate

Ayant pour but de réduire la granulométrie du phosphate lavé pour augmenter la surface d'attaque par l'acide sulfurique et le rendement des réactions.

 Attaque du phosphate broyé par l'acide sulfurique

La pulpe produite à l'atelier Broyage est acheminé vers les prés mélangeurs où est attaquée par l'acide phosphorique de retour et ensuite par l'acide sulfurique concentré 98% en milieu aqueux dans les digesteurs.

 Filtration de la bouillie phosphorique

La filtration consiste à séparer l'acide phosphorique des solides (les rejets : le phosphogypse et le phosphate non attaqué) via un filtre rotatif à vide pour obtenir un acide phosphorique de 30% en P_2O_5 stocké dans des bacs de décantation.

 Concentration de l'acide phosphorique (ACP) dilué produit

L'acide 30% est concentré à 54% en P_2O_5 par échange thermique avec circulation de la vapeur d'eau à basse pression pour obtenir un produit destiné à l'exportation.

 Stockage d'acide phosphorique 54%

L'acide 54% produit est stocké dans le bac d'acide non clarifié (T6501), L'acide 54% non clarifié est ensuite désursaturé puis décanté avant d'être stocké dans le bac d'acide clarifié (T6704).

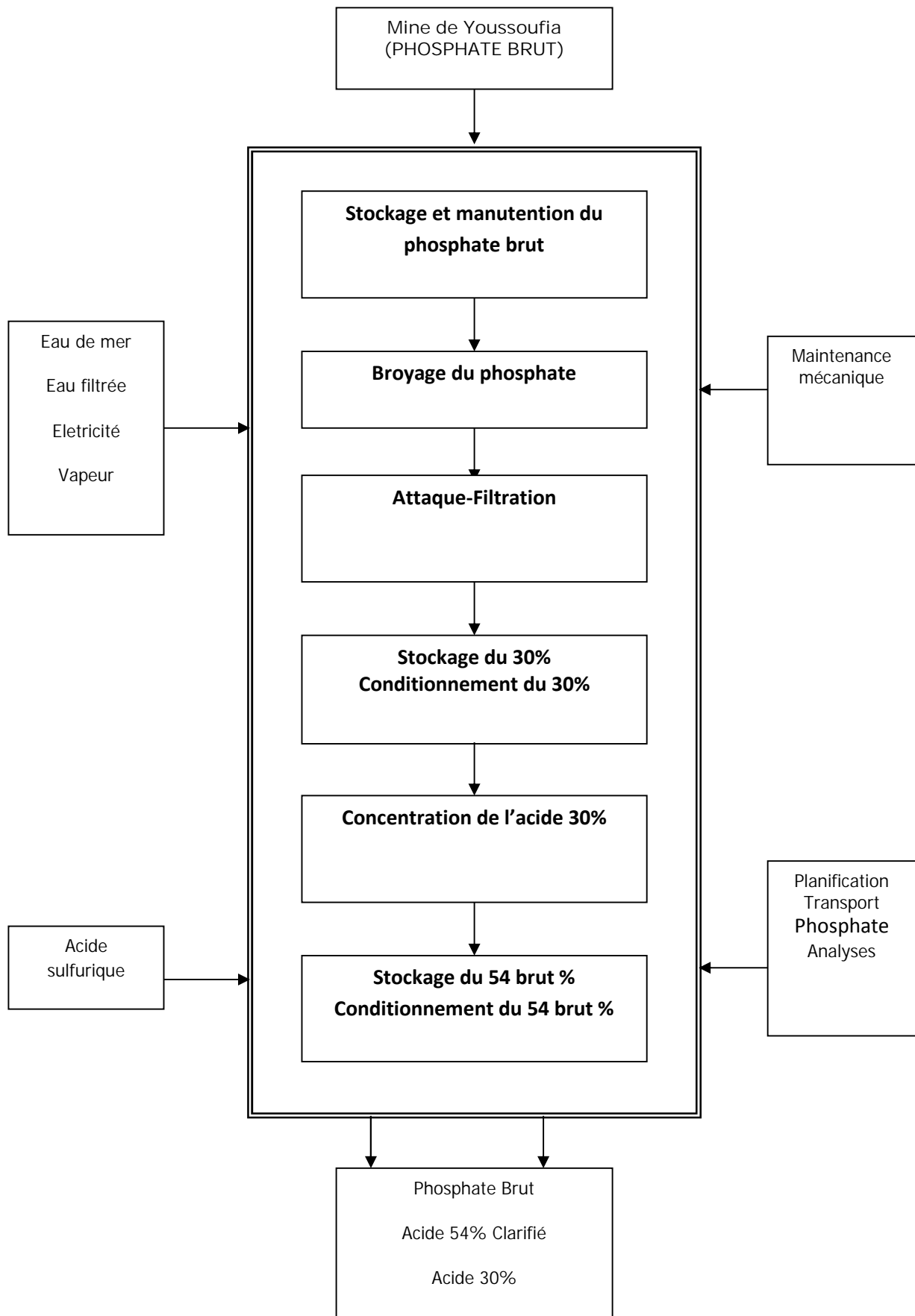
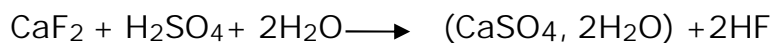


Figure 4 : Etapes de production de l'acide phosphorique.

4. Les impuretés contenues dans l'acide phosphorique produit par voie humide

Il apparaît clairement que la roche de phosphate est la principale source des impuretés dissoutes ou en suspension, de l'acide phosphorique issu du procédé humide, notamment les cations de métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}) ainsi que la matière organique. Différents facteurs contribuant à la contamination de l'acide phosphorique peuvent intervenir, et où les principales sources sont décrites comme suit:

- Contamination par le chlore: l'ion de chlore provient essentiellement du minerai de phosphate où il est présent comme chlorure métallique alcalin tel que NaCl. Il est éliminé par lavage avec de l'eau, ou sous forme de sel insoluble dans l'eau formé durant la calcination de la roche de phosphate.
- Contamination par le fluor: le composé fluoré CaF_2 de la fluoroapatite de la roche phosphate réagit avec l'acide sulfurique durant l'étape d'acidulation pour produire l'acide hydrofluorique qui peut donner des ions HF^{2-} selon la réaction suivants:



La silice réagit avec le fluorure d'hydrogène selon la réaction suivant :

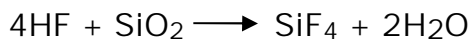


Tableau 2 : Impuretés de l'acide phosphorique (30 % P_2O_5)

Impuretés	Teneurs	
	g/l	Mol/l
Ag	0,02	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Al	2 – 25	$7,4 \cdot 10^{-2} - 9,3 \cdot 10^{-1}$
As	0,02 – 1,16	$2,7 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-2}$
Ca	0,1 – 5	$2,5 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-1}$
Cd	0,001 – 0,075	$8,9 \cdot 10^{-6} - 6,7 \cdot 10^{-4}$
Co	0,001 – 0,003	$1,7 \cdot 10^{-5} - 5,1 \cdot 10^{-5}$
Cr	0,01 – 1,4	$1,9 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-2}$
Cu	0,006 – 0,9	$1,6 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-2}$
F	10 – 25	$5,3 \cdot 10^{-1} - 1,3$
K	0,1 – 0,4	$2,6 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$

Impuretés	Teneurs	
	g/l	Mol/l
Mg	2 – 6	$8,2 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-1}$
Mn	0,01 – 1,5	$1,8 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-2}$
Mo	0,01 – 0,08	$10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$
Na	0,01 – 5	$4,3 \cdot 10^{-4} - 2,2 \cdot 10^{-1}$
Ni	0,02 – 0,1	$3,4 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-3}$
S (SO ₄)	20 – 60	$2,1 \cdot 10^{-1} - 6,3 \cdot 10^{-1}$
Se	0,001 – 0,006	$1,3 \cdot 10^{-5} - 7,6 \cdot 10^{-5}$
Si	2 – 4	$7,1 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-1}$
Ti	0,1 – 5	$2,1 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$
U	0,05 – 2	$2,1 \cdot 10^{-4} - 8,4 \cdot 10^{-3}$
V	0,1 – 0,3	$2 \cdot 10^{-3} - 5,9 \cdot 10^{-3}$
Zn	0,01 – 5	$1,5 \cdot 10^{-4} - 7,6 \cdot 10^{-2}$
Terres rares	0,5	--
Matières en suspension	1 – 2 % 0 – 3 g/l	-- --
Matières organiques		--

5. Présentation et activités de l'unité Traitement d'acide.

5-1 Généralités et activités de l'unité TA:

L'unité traitement d'acide TA est l'une des unités les plus primordiales et performantes dans la division MAROC CHIMIE, ça revint à l'importance de son rôle qui sert la production de l'acide phosphorique comme étant l'un des produits les plus demandés par les clientèles avec certaines qualités exigées. Le traitement d'acide est le principal dérivé de la chimie du traitement car il est utilisé dans plusieurs procédés, notamment : Les engrais, les détergents, l'alimentation animal, les huiles lubrifiantesetc.

Les principales sources du traitement d'acide sont les minerais phosphatés, d'où la nécessité de son traitement.

5-2 Les opérations de traitement d'acide:

Clarification de l'acide phosphorique concentré : Le pôle chimie de SAFI en particuliers faire des efforts considérables en matière d'épuration de l'ACP produit à savoir :



A. DÉCADMIATION

La mise en suspension de l'acide phosphorique brut est réalisée dans les réacteurs 68TR03 et 68TR04 par ajout d'acide sulfurique à 98% et la pulpe pour réajustement de la teneur en sulfate et du taux de solide de l'acide à traiter aux valeurs exigées par le procédé.

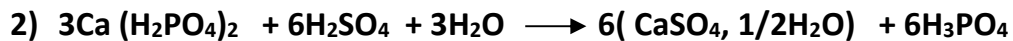
- L'acide à traiter est stocké dans le bac 68TR02 introduit dans la cuve 68TR03 à l'aide de la pompe 68TP02 ;
- la teneur en sulfates est réajustée par injection de l'acide sulfurique 98%, il est introduit dans la cuve 68TR03 au moyen d'un mélangeur ou l'acide sulfurique est mélangé avec l'acide brut à traiter, le débit est mesuré par un débitmètre FE404.
- le taux de solide est réajusté par introduction de pulpe provenant du bac 68TR02 dans les réacteurs 68TR03 et 68TR04, les débits sont contrôlés par des débitmètres FE402 et FE403.
- La pulpe provient de l'atelier de MC2 est stockée dans le bac 68TR02.

Le réacteur 68TR03 équipé d'un échangeur à vapeur, constitue de quatre 4 éléments de chauffe au moyen de la vapeur basse pression.

- Les gaz issus des opérations de mise en suspension sont évacués vers la tour de lavage.
- L'acide issu de la cuve 68TR04 est transféré vers le réacteur de désulfatation et défluoration 68TR05, par la pompe à vitesse variable 68TP03.

B. DÉSULFATATION

La désulfatation est réalisé dans le réacteur 68TR05 qui est chauffé à 90°C, elle consiste à réduire la teneur en acide libre H₂SO₄ à 1%, par l'ajout de phosphate broyé, La réaction est :

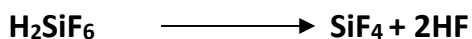


Le CaSO₄ formé sera cristallisé en hémihydrate, selon les conditions opératoires de (Température, concentration en P₂O₅, et la teneur en sulfate).

Le phosphate broyé stocké dans le silo 68TR22, est soutiré par un sas, mesuré par un dosimètre et transporté par deux vis, puis introduit dans le réacteur de désulfatation 68TR05 au moyen d'un mélangeur, ou le phosphate est mélangé avec l'acide provenant du réacteur 68TR04.

C. DÉFLUORATION

L'objectif est la réduction de la teneur en fluor par ajout de la silice. Elle est réalisée dans le réacteur désulfatation 68TR05, les réactions qui sont mises en jeu sont les suivantes:



La quantité de silice à ajouter dépend de la teneur en fluor contenu dans l'acide à traiter, elle est mesurée par un dosimètre et mélangée avec l'acide dans un mélangeur avant son introduction dans le réacteur.

D. DÉSURSATURATION

L'acide phosphorique sortant du réacteur de désulfatation, défluoration, est chargé en matières solides. Le désursaturateur 68TR06 permet grâce au temps de séjour et un refroidissement naturel d'obtenir un acide désursaturé.

E. DESARSENIATION

Consiste la précipitation de l'arsenic sous forme de sulfure. L'agent de précipitation utilisé est une solution d'hydrosulfate de sodium (NaSH) de 30 % poids. Cette solution est préparée par dissolution de NaSH solide dans l'eau dans la cuve agitée 68TR27.

Le principe de désarséniation par les sulfures (NaSH) repose sur les réactions suivantes :

- En phase aqueux, pH compris entre 7 et 12 :

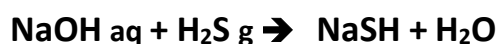


- Dans l'acide phosphorique:



L'arsenic en milieu phosphorique se trouve sous forme d'un mélange $\text{As}^{3+} + \text{As}^{5+}$. La réaction de précipitation de l'arsenic fait appel à H_2S dans l'acide phosphorique, dont la teneur est faible, la réaction de précipitation est effectuée sous pression. 7 à 12 bar à l'entrée du réacteur et environ 0,5 à 1 bar effectif à la vanne entrée dégazeur 68TD01.

A la sortie du réacteur de désarséniation, l'acide phosphorique contient du H_2S gazeux. Le dégazage de l'acide est effectué dans un dégazeur. Ces gaz sont aspirés vers une tour de lavage où ils sont lavés avec une solution de soude NaOH diluée. Cette soude réagit avec H_2S pour former NaSH qui est récupéré pour la désarséniation de l'acide.

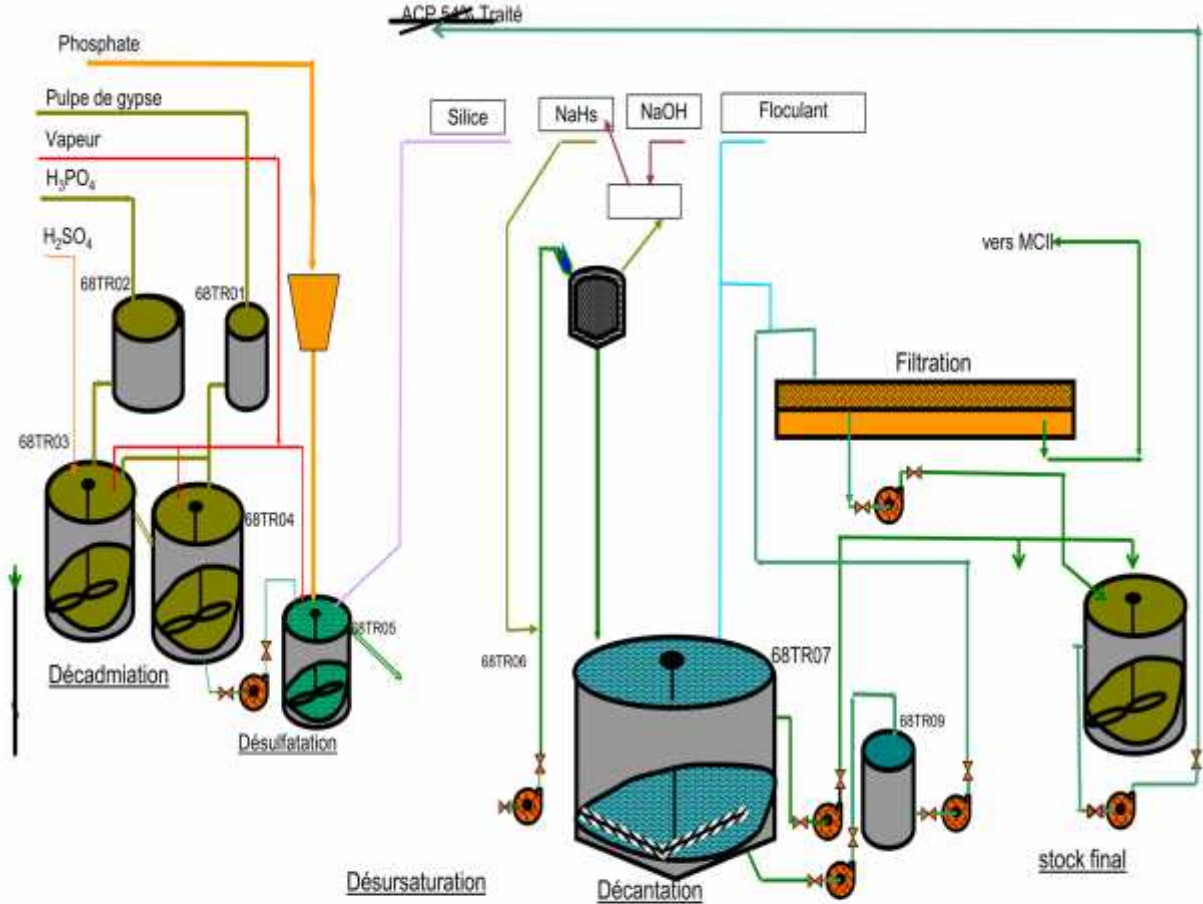


F. DÉCANTATION

La clarification se fait dans un décanteur pour permettre la séparation de l'acide clair traité du solide riche en cadmium. L'acide phosphorique désulfaté et désarsénié s'écoule du dégazeur vers le répartiteur. Cet acide contient de précipités arsénieux difficiles à décanter ainsi que les solides formés par la désulfatation ; on lui ajoute dans le répartiteur un flocculant favorise la décantation des solides dans le décanteur.

L'acide clarifié sortant de la gouttière circulaire est acheminé dans le bac de tampon 68TR08. de là il est envoyé vers le stockage par la pompe 68TP07. Le niveau d'acide dans le bac 68TR est contrôlé par la vitesse des pompes 68TP07. Les solides qui se décantent au fond du

décanteur constitue une boue visqueuse qu'il faut évacuer régulièrement par la pompe 68TP06 vers la filtration des boues.



SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ATLIER TRAITEMENT D'ACIDE

II. GÉNÉRALITÉS SUR LE CADMIUM:

Le Cadmium c'est un métal découvert en 1817 par Stromeyer. Au cours d'une inspection de pharmacie de Hanovre, Stromeyer constata que certains échantillons de carbonate de zinc, dissous dans un acide, donnaient un précipité jaune avec de l'hydrogène sulfuré; il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium.

1. Propriétés physico-chimiques du cadmium:

Caractère	Valeurs
Symbole chimique	Cd
Nombre atomique	48
Masse atomique	112,411
Nombre d'oxydation	+2
Conductivité thermique	96,8 $\text{wm}^{-1}\text{k}^{-1}$
Densité	8,650 g/cm^3 (293 K)
État physique à 20°C	Solide
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	767 °C
Température critique	2687 °C
Tension de vapeur	0,013 Pa à 18 °C
Isotope	^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du cadmium.

2. Origine du Cadmium:

- **ORIGINE NATURELLE**

L'origine naturelle du cadmium regroupe les apports dus aux matériaux constitutifs de l'écorce terrestre. Ces apports peuvent être directs par contact entre l'eau et ces matériaux ou indirects par l'intermédiaire des particules atmosphériques arrachées aux roches par érosion.

La concentration du cadmium dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0.15 mg/kg.

Les volcans ont aussi contribué dans la croissance des niveaux des teneurs du cadmium car ils libèrent en moyenne annuelle dans le monde entre 800 à 1400 tonnes de cadmium.

Cependant, les roches ou minerais phosphatés sont considérés comme la source principale du

cadmium dans l'environnement car le cadmium peut être présent dans ces engrais à des teneurs de 6.5 ppm à plus de 70 ppm selon l'origine du phosphate.

La concentration du cadmium dans les roches phosphatées selon les régions :

	KHOURIBGA	YOUSSOUFIA	BENGRIR
Cd (en ppm)	20-40	10-20	10-20

Tableau 4 : Les intervalles en cadmium selon les régions.

- **ORIGINE INDUSTRIELLE**

Le cadmium se retrouve de façon évidente dans les industries avec une hiérarchie entre les différents secteurs (émetteurs, utilisateurs).

Il est utilisé comme anticorrosif pour le fer, comme alliage dans l'industrie automobile, comme pigment (surtout sulfure du cadmium), comme stabilisant pour le plastique, dans la fabrication des batteries et dans les réacteurs nucléaires.

Domaine d'utilisation	Pourcentage d'utilisation
Couches protectrices	29
Piles	29
Pigments (peintures)	24
Stabilisateurs	12
Alliages et autres	6

Tableau 3 : Domaines et pourcentages d'utilisation du cadmium.

3. Elimination du cadmium: (Technique basée sur la précipitation)

La purification basée sur la précipitation a fait l'objet de plusieurs brevets parmi les quel sont cité le brevet international Il consiste à précipiter les métaux lourds contenus dans un acide phosphorique dans des conditions thermodynamiques bien appropriées.

Cependant, cette technique n'a pas connu une réalisation industrielle vue la complexité de la technologie demandée (réacteurs, filtres, agitateurs,.....).

En effet, cette technique nécessite des coûts importants à l'investissement et à la maintenance. Par conséquent, le prix de revient de cet acide sera élevé.

Le brevet marocain a fourni un procédé basé sur la précipitation du cadmium par des composée sulfuré.

La solution acide à traiter est soumise au cours d'une première étape à l'action d'un composé sulfuré soluble qui forme avec les métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique à traiter des sulfures de métaux lourds. Ces sulfures sont extraits par filtration après les avoir précipités.

Cette méthode exige un excédent important de sulfures par rapport aux métaux lourds, ce qui donne du sulfure d'hydrogène dans l'acide après extraction des sulfures par filtration.

Ce sulfure d'hydrogène doit être éliminé soit par l'air, soit par l'oxydation.

Cette méthode est désavantageuse dans la pratique de point de vue hygiène de travail, ainsi que de point de vue de protection de l'environnement.

III. LES DIFFERENTES ANALYSES EFFECTUEES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE

1. L'analyse du P_2O_5 dans l'acide phosphorique par « SKALAR »



Figure 5 : Appareil colorimétrie à flux continue.

A. But

Détermination du pourcentage de P_2O_5 dans l'acide phosphorique.

B. Principe:

Les ions orthophosphoriques forment en milieu acide avec les ions vanadiques et molybdique un complexe phosphovanadomolybdique jaune dont l'absorbance est mesurable par spectrométrie automatique à 430 nm.

C. Les Réactifs

- Des échantillons de P_2O_5 (30% et 54%).
- Eau distillé.
- Acide chlorhydrique HCl.
- Vanadomolybdique.

D. L'appareillage

- Balance à 0,1 mg.
- Plaque chauffante à 80°C.

E. Mode opératoire

- Une prise d'essai de 1,5 g de H_3PO_4 à 54% est introduire aux béchers
- Ajouter 10 ml de HCl à chaque prise d'essai pour la mise en solution (dissocier).
- Mettre les béchers sur la plaque chauffante à 80 °C
- Laisser jusqu'à ébullition accompagné par la décoloration de la solution puis laisser refroidir.
- Transvaser la solution dans une fiole de 500 ml et compléter jusqu'au trait de jauge et bien homogénéiser.
- Bien laver les tubes et les remplir par l'échantillon
- Passer les échantillons au spectrophotomètre(SKALAR) à la longueur d'onde 430 nm.

2. L'analyse du taux de solide par centrifugation.



Figure 6 : Centrifugeuse.

A. But

Détermination du pourcentage du taux de solide existant dans l'acide phosphorique.

B. Principe

L'échantillon est centrifugé entre 2500 et 3000 tr/mn. Les matières solides retenues sont séchées puis pesées, le taux de solide est exprimé en % massique.

C. Réactifs

Methanol et l'acétone

D. Appareillage

- Balance de précision à 0,0001 mg près.
- Centrifugeuse avec portes – tubes.
- Etuve réglée à 60°C.
- Etuve réglée à 100°C.

F. Mode opératoire

- Peser un tube vide à centrifuger préalablement séché
- Peser et introduire une masse d'acide phosphorique de 3 à 4 gramme.
- Placer un tube identique pour réaliser l'équilibre
- Centrifuger à 2500 tr/min pendant 10min
- Eliminer le surnageant
- Laver le précipité par du méthanol et de l'acétone
- Séché le précipité pendant 2heures à l'étuve à 60°C puis environ 2heures à 100° C.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser

G. Détermination du pourcentage du taux de solide dans l'acide phosphorique

Expression des résultats :

$$T.S \% = (T.A.E - T.V) / P.E * 100$$

P.E : prise d'essai en gramme ;

T.V : tare tube vide en gramme ;

T.A.E : tare tube avant essai en gramme.

3. L'analyse de l'acide libre dans l'acide phosphorique par volumétrie.



Figure 7 : Titrage de l'acide libre par BaCl_2

A. But

Détermination de la teneur en acide sulfurique libre dans l'acide phosphorique.

B. Principe

Précipitation des sulfates par le chlorure de baryum dans le milieu eau-acétone le virage est indiqué par le sulfonazo III, la couleur passe du violet au bleu franc.

C. Réactifs

- Chlorure de baryum (BaCl_2 0.2M)
- Acétone pur pour accélérer la réaction
- Indicateur colorée sulfinazo III

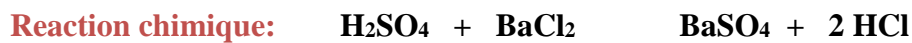
D. Appareillage

- Balance de précision 0.1mg près
- Burette de 25 ml graduée à 0,1 ml.
- Matériel courant de laboratoire

E. Mode opératoire

- On pèse une masse noté « m.éch » dans un erlenmeyer de 250 ml d'acide phosphorique centrifugé.
- On ajoute environ 50ml d'eau distillé et 10 ml d'acétone et 3 gouttes de sulfonazo III.
- Titrer par la solution de BaCl₂ jusqu'au virage au bleu franc persistant.

F. Détermination du pourcentage de l'acide sulfurique libre dans l'acide phosphorique

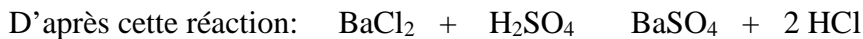


Expression des Résultats: $\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{(1,96 \times \text{T.b})}{\text{P.E}}$

Tb: tombé burette en ml

P.E: Prise d'essai

Demonstration:



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaCl}_2)$$

$$\frac{m}{M} = C \times \text{Tb} \times 10^{-3}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \times \text{Tb} \times 10^{-3} \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\% (\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(C \times \text{Tb} \times 10^{-3} \times M}{\text{P.E}} \times 100$$

$$\% (\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(0.2 \times \text{Tb} \times 10^{-3} \times 98}{\text{P.E}} \times 100$$

Alors :

$$\% (\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(1,96 \times \text{T.b})}{\text{P.E}}$$

4. Détermination de la densité :



Figure 8: L'Aréomètre.

A. But

Détermination de la densité de l'acide phosphorique.

B. Principe

La mesure est effectuée à l'aide d'un aréomètre (densimètre) gradué dont la gamme est appropriée à l'échantillon et donne une lecture directe de la densité

C. Appareillage

- Aréomètres de différentes gammes.
- Eprouvette de 500 ml.
- Thermomètre.

D. Mode opératoire

- Remplir une éprouvette graduée de 500ml de l'échantillon d'acide phosphorique bien homogénéisé, de sorte que l'acide ne déborde pas après avoir introduit l'aéromètre
- Plonger l'aéromètre avec précaution dans l'acide.
- Après mise en équilibre de l'aéromètre, lire la densité.
- Plonger un thermomètre et lire la température.

5. Généralités sur la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma ou ICP (inductively coupled plasma).



Figure 9: Appareil ICP

A. But

Spectrométrie d'émission atomique est une méthode d'analyse physico-chimique, qualitative appliquée pour plusieurs éléments de la table périodique en utilisant une source à plasma d'Argon généré par un couplage inductif.

En se basant sur la valeur de longueur d'onde ainsi que l'intensité de la radiation émise, nous pouvons déterminer d'une part la nature de ces atomes et d'autre part leur concentration.

B. Principe

Consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude : entre 6000 à 8000 K. L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée : liquide ou solide, et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

NOTION DE PLASMA :

- C'est une forte ionisation du gaz Argon porté à une température très élevée 9000 °C .
- Elle est considérée comme le quatrième état de la matière.
- Elle est formé d'ions et d'électrons qui sont en équilibre avec des molécules ou des atomes non ionisés

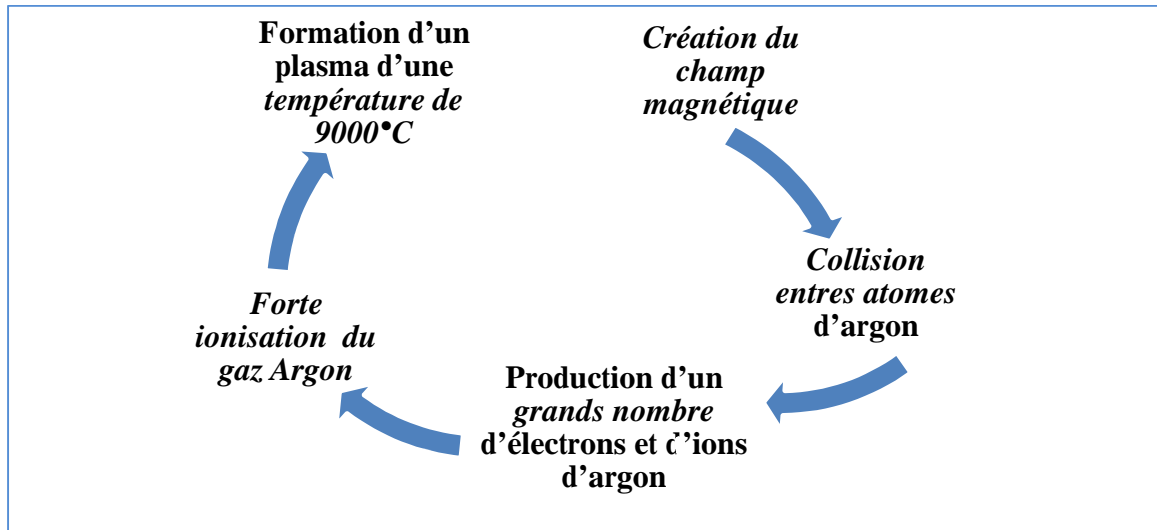


Figure 10 : LES ETAPES DE LA CREATION DU PLASMA.

C. Appareillage

L'appareillage comprend:

- ☞ une **source** de nébulisation / atomisation / excitation de l'échantillon ; elle comprend générateur H.F., torche et nébuliseur.
- ☞ un **dispositif dispersif** (monochromateur et/ ou polychromateur) pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon;
- ☞ un ensemble électronique / informatique pour la gestion des spectromètres et l'exploitation des données.

D. Mode opératoire

- Peser 10 g d'échantillon dans un bêcher de 100 ml
- Ajouter 15 ml de HCl concentré et l'eau distillée
- placer sur une plaque chauffante jusqu'à l'ébullition
- Laisser refroidir

- Transférer dans une fiole jaugée de 250 ml
- Compléter le volume jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.
- La solution est prête à l'analyse

LES AVANTAGES DE L'ICP :

- Analyse la totalité des éléments du tableau périodique.
- Sensibilité très élevée.
- La limite de détection est très faible.
- Il peut analyser au même temps plusieurs échantillons.

IV. LES ANALYSES EFFECTUEES A LA DECADMIATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

Introduction :

Le phosphate est une combinaison d'atomes de phosphore et d'oxygène. Ce minerai est d'abord traité avec l'acide sulfurique pour obtenir l'acide phosphorique H_3PO_4 . Le déchet de cette opération est le phosphogypse, c'est un déchet radioactif très encombrant. La production d'une tonne d'acide phosphorique par attaque sulfurique conduit à la formation de cinq tonnes de phosphogypse ($CaSO_4, 2H_2O$). Le phosphogypse peut être utilisé dans différents domaines industriels (l'industrie plâtrière, l'industrie cimentaire,...).

Plusieurs travaux ont prouvé que les ions Cd^{2+} peuvent être dangereux en remplaçant les ions Ca^{2+} sur les sites d'échange car ils ont la même charge et le même rayon ionique (respectivement 1.12 et 1.07 Å). L'incorporation des Cd^{2+} dans les sites cationiques augmente quand la concentration en H_2SO_4 augmente mais diminue en présence d'halogénures. Il existe une corrélation entre les rapports en ions cadmium/calcium dans les cristaux et dans la solution.

Objectif :

L'objectif de ce travail de recherche est de mettre au point une procédure capable de diminuer efficacement le cadmium dans l'acide phosphorique.

Pour mener à bien cette étude, nous avons examiné successivement l'influence des paramètres suivants :

- **Le volume de l'acide sulfurique**
- **La température**
- **Le taux de solide**
- **Le temps de réaction**

Champs de travail :

- Matrice étudiée : Acide phosphorique 54% en P_2O_5
- Matrice d'ajout : Gypse industriel et l'acide sulfurique à 98%.

- Pour éviter la sursaturation en sulfate et en taux de solide dans l'acide phosphorique, il faut d'une part à ajuster le pourcentage d'acide sulfurique (entre 1 et 7 %) et le pourcentage du taux de solide (< 7 %).

Caractéristiques des matrices étudiées :

matrices étudiées	% P ₂ O ₅	%H ₂ SO ₄	Cd ppm
Acide phosphorique	50 - 54	1.5 - 4	5 - 20
Gypse	0.5 - 1.5	40 - 45	0.5 - 1.5

1. RESULTATS D'ANALYSE D'ACIDE PHOSPHORIQUE AVANT DECADMIATION

- **Caractéristiques de l'acide phosphorique dans un échantillon initial (54%):**

	Densité	%H ₂ SO ₄	%TS	%P ₂ O ₅
ACP 54%	1627	2,66	3,97	49,06

- **Détermination du Cadmium dans l'ACP par ICP:**

Les analyses trouvées par ICP sont représentées dans le tableau suivant :

	AL ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	[Cd] en ppm
Echantillon initial ACP (54%)	0.199	0.034	0.215	0.120	1.18	0.109	1.76	13.45

2. RESULTATS D'ANALYSE ET DISCUSSIONS APRES LA DECADMIATION:

Opération : 1

On verse un volume $V=400\text{ml}$ d'acide qu'on veut décadmier dans un bécher de 1000ml et on le met sur un agitateur magnétique (350tr/min) couplé d'un système de chauffage pour maintenir les températures a (60, 70, 80, 90°C) pour chaque essai et on ajoute un volume d'acide sulfurique et on laisse le mélange s'homogénéiser pendant 20min, et après on laisse le mélange se décanter pendant une journée, puis on fait l'analyse du solution par ICP.



➤ Calcul de la quantité ajoutée d'acide sulfurique :

Pour H_2SO_4 6.5%:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{masse} (\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{masse} (\text{solution})] * 100$$

$$6.5 = [m \text{ initiale} (\text{H}_2\text{SO}_4) + m \text{ ajoutée} (\text{H}_2\text{SO}_4) / m \text{ solution} + m \text{ ajoutée} (\text{H}_2\text{SO}_4)] * 100.$$

$$m (\text{solutions}) = \text{Densité} * V ; (\text{on a Densité} = 1627 \text{ et } V = 400\text{ml})$$

$$\text{D'où la } m (\text{solution}) = 650,8\text{g}.$$

$$\text{Et } m \text{ initiale}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17.31\text{g d'où la masse ajoutée} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 26.7 \text{ g}$$

Transformation de la masse de H_2SO_4 en volume par la relation:

$$\text{Masse volumique} = m/V$$

$$\text{On sait que (la masse volumique } (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,83\text{g/cm}^3)$$

➤ Volume ajoutées acide sulfurique :

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15\text{ml}$$

➤ **Résultats d'analyses du Cadmium dans l'ACP (54%) par ICP :**

	Température	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	[Cd] en ppm	Rendement
Essai 1	60°C	0.203	0.003	0.220	0.106L	1.20	0.078	4.92	13.5	0%
Essai2	70°C	0.200	0.011	0.219	0.112	1.19	0.076	5.00	12.2	9.63%
Essai3	80°C	0.201	0.003	0.221	0.111	1.19	0.076	4.92	12.4	8.15%
Essai4	90°C	0.208	0.005	0.223	0.119	1.20	0.085	5.00	11.8	12.59%

Discussion

D'après ces résultats on constate que l'ajout d'acide sulfurique seul ne permet pas une décadmiation même si on fait varier la température, Il nous faut un catalyseur de précipitation du cadmium suivant la recherche bibliographique. On a choisi le gypse dihydrate industriel.

Opération : 2

- Ñ Même condition que l'opération 1
- Ñ Ajout de la même quantité de gypse dans chaque essai

➤ **Calcul de la quantité ajoutée du gypse :**

Pour un taux du solide 4% :

$$\% \text{Taux du solide} = [\text{masse(TS)} / \text{masse (solution)}] * 100$$

$$\% \text{TS} = [m.\text{initiale(TS)} + m.\text{ajoutée(TS)} / m(\text{solution}) + m.\text{ajoutée(TS)}] * 100.$$

$$4 = [m.\text{initiale(TS)} + m.\text{ajoutée(TS)} / m(\text{solutions}) + m.\text{ajoutée(TS)}] * 100.$$

On a m initiale (TS) = 13,016g et m (solution) = 650,8g.



D'où la masse ajoutée du gypse :

$$m(\text{TS}) = 14\text{g}$$

➤ résultats d`analyses :

	température	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	[Cd] en ppm	Rrendement
Essai 5	60°C	0.192	0.004	0.205	0.118	1.114	0.063	4.79	11.3	15.2%
		0.194	0.001	0.203	0.119	1.113	0.068	4.74	11.6	
Essai 6	70°C	0.183	0.086	0.194	0.110	1.09	0.070	4.77	10.7	13.9%
		0.185	0.002	0.198	0.106	1.11	0.072	4.86	11.7	
Essai 7	80°C	0.188	0.001	0.201	0.118	1.11	0.071	5.03	10.8	23.19%
		0.188	0.000	0.200	0.116	1.12	0.073	5.05	9.94	
Essai 8	90°C	0.185	0.004	0.198	0.117	1.10	0.080	4.89	9.51	29.45%
		0.189	0.005	0.200	0.116	1.12	0.079	5.00	9.54	

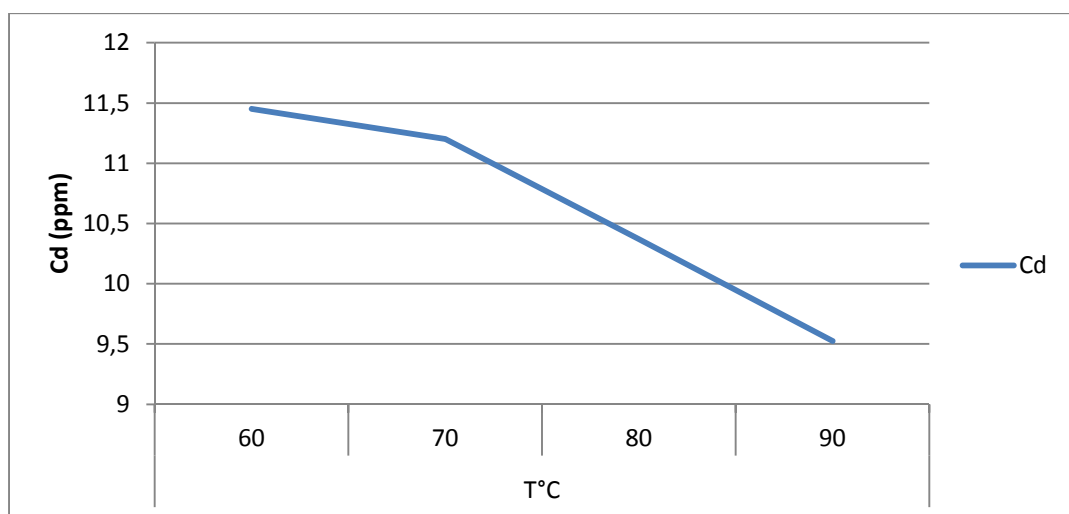


Figure 11 : variation de la concentration du cadmium en fonction de la température.

Discussion :

D'après ces résultats la température à 90°C donne des bons résultats pour la décadmiation d'acide phosphorique.

NB : le temps de séjour pour la décantation après la réaction n'a aucune influence sur la décadmiation

Opération3 :

- On fixe la température à 90°C.
- Même volumes versés d'acide sulfurique.
- Et on varie les quantités de gypse ajoutée dans chaque essai.

	Masse (gypse)	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	[Cd] en ppm	Rendement	TS%	P ₂ O ₅ %
Essai 9	16g	1,15	0.194	4,72	0.210	0,001	0.113	0.064	9.69	28.23%	5.12	49.72
Essai 10	20g	1,15	0.194	4,96	0.210	0,000	0.111	0.059	9.07	32.18%	5.94	49.65
Essai 11	30g	1,14	0.193	5,02	0.207	-0,001	0.101	0.053	7.94	41.19%	6.65	49.17
Essai 12	40g	1,13	0.193	4,73	0.206	-0,009L	0.107	0.050	7.19	46.75%	9.73	50.35
Essai 13	50g	1.17	0.197	5,09	0.210	0,014	0.099	0.052	6.39	52.67%	7.49	50.36
Essai 14	60g	1,12	0.189	5,00	0.202	0,009	0.093	0.047	6.42	52.45%	9.07	50.59

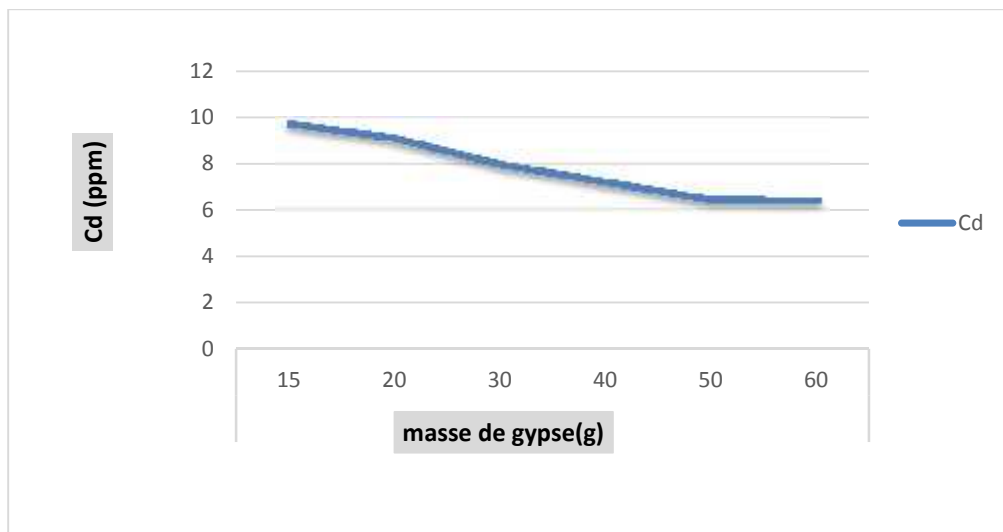


Figure 12 : variation de la concentration du cadmium en fonction du gypse ajoutée (Réaction de 20 min).

Discussion :

D'après ces résultats la masse de gypse à 50g donne des bons résultats pour la décadmiation d'acide phosphorique.

Opération 4:

Ñ la température fixée à 90°C.

- même quantités du gypse ajoutée 50 g.
- Et on varie le volume d'acide sulfurique ajouté dans chaque essai.

Avec un temps de réaction 20 min :

Essais	V H ₂ SO ₄ ml	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	S ₀ 3	Cd ppm	R%	TS%	P2O5%
15	10	0.207	0.010	0.108	0.218	1.23	0.051	3.89	9.59	28.96	8.66	50.19
16	20	0.205	0.033	0.101	0.209	1.17	0.046	5.84	5.56	58.81	7.46	47.33
17	25	0.197	0.008	0.101	0.207	1.16	0.043	7.19	3.54	73.77	7.26	47.44

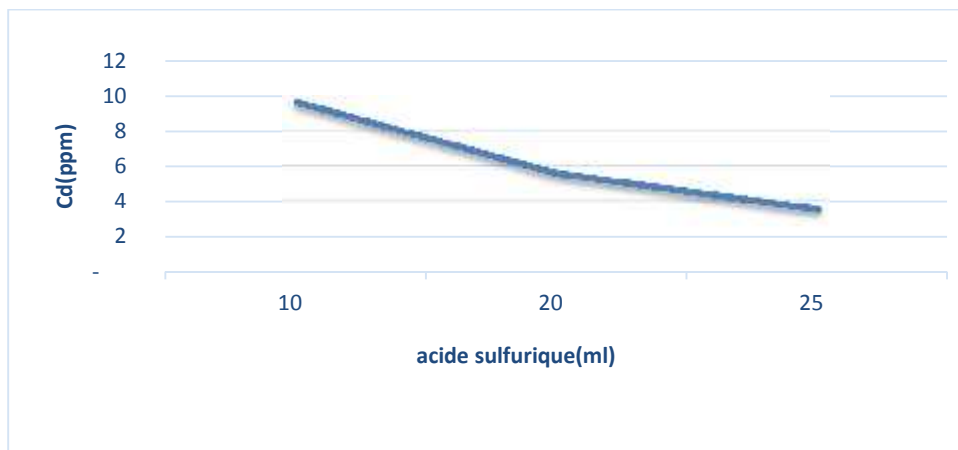


Figure 13 : Evolution de la concentration du cadmium en fonction du volume d'acide sulfurique ajouté.

Discussion :

Les volumes à 20 ml et 25 ml d'acide sulfurique donne des bons résultats. mais c'est mieux de travailler avec 20 ml pour éviter la sursaturation en sulfates on tenant compte des autres paramètres à savoir la masse du gypse ajoutée et le temps de la réaction.

Opération 5 :

Même condition de l'opération 3, mais avec un temps de réaction de 40 min:

Essais	volume H ₂ SO ₄	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	S ₀ 3	Cd ppm	R%	TS%	P2O5%
18	20ml	0.213	0.008	0.111	0.220	1.24	0.092	6.42	1.22	90.96	7.85	50.09

Discussion :

On remarque que le temps de réaction est un facteur très important pour la decadmiation.

Opération 6:

Même condition de l'opération précédant mais avec des variations d'ajout du gypse												
Et Avec un temps de réaction de 1h :												
Essais	Masse (gypse)	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	Cd ppm	R%	TS%	P2O5%
19	50g	0.211	0.011	0.121	0.218	1.20	0.147	6.34	0.216	98.4	7.58	49.70
20	40g	0.220	0.009	0.131	0.207	1.21	0.124	6.06	0.606	95.51	5.92	49.70
21	30g	0.220	0.004	0.130	0.229	1.28	0.147	6.33	1.19	91.18	5.71	49.20
22	20g	0.207	0.017	0.121	0.218	1.22	0.132	6.39	2.04	84.89	5.51	49.18
23	16g	0.197	0.003	0.116	0.201	1.12	0.117	5.73	2.98	77.93	5.07	49.40
24	8g	0.239	0.010	0.149	0.257	1.40	0.157	7.09	4.49	66.74	4.83	50.30

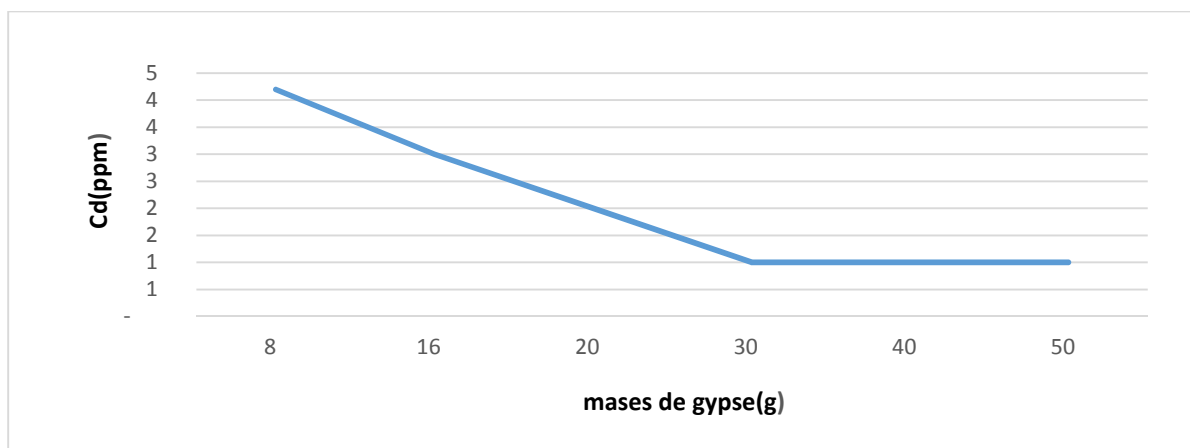


Figure 14 : Variation de la concentration du cadmium en fonction du gypse ajoutée.

(Réaction de 1h).

Discussion :

D'après ces résultats on constate que la quantité de 30 g de gypse avec un temps de réaction d'une heure donne un résultat optimal pour la decadmiation.

➤ Influence du temps de réaction:

Un temps nécessaire de 60 minutes est apparu optimum pour la précipitation du cadmium dans le milieu acide phosphorique industriel.

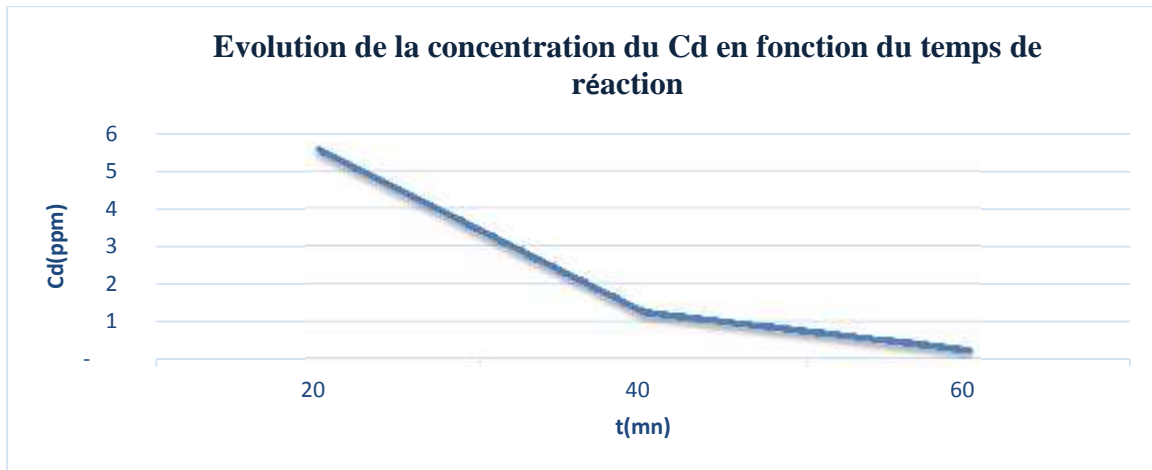


Figure 15 : Influence du temps de réaction sur la décadmiation.

Opération 7 :

- On fixe Le temps de la réaction à une heure et la quantité du gypse à 30 g.
- 15 ml d'acide sulfurique.
- Avec 90°C.

Essai	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	Cd ppm	R%	TS%	P2O5%
25	0.201	0.005	0.115	0.212	1.18	0.135	4.60	2,54	81.19	6.49	50.88

Discussion :

Le volume de 15 ml donne aussi un bon résultat de la décadmiation cette opération a pour l'objectif d'optimiser l'ajout d'acide sulfurique et la diminution du cout d'investissement.

Opération 8:

L'objectif de cet essaie est de décadmier l'acide phosphorique par le gypse anhydre.

Avec :

- la température à 90°C.
- quantité de gypse ajouté à 30 g (gypse anhydre)
- le volume d'acide sulfurique ajouté 20 ml
- Avec un temps de réaction d'une heure

📌 Résultats d`analyse de décadmiation avec du gypse anhydre industriel

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	[Cd] en ppm	R%
Echantillon1 ACP (54%)	0.203	0.012	0.212	0.137	1.31	0.107	5.70	0.996	90

📌 Résultats d`analyse de décadmiation avec du gypse anhydre commercial

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	[Cd] en ppm	R%
Echantillon1 ACP (54%)	0.224	0.014	0.226	0.155	1.37	0.091	6.34	0,200	98

Discussion :

On remarque aussi une forte décadmiation avec le gypse anhydre industriel et commercial.

➤ RESUMES DES RESULTATS DES ESSAIS :

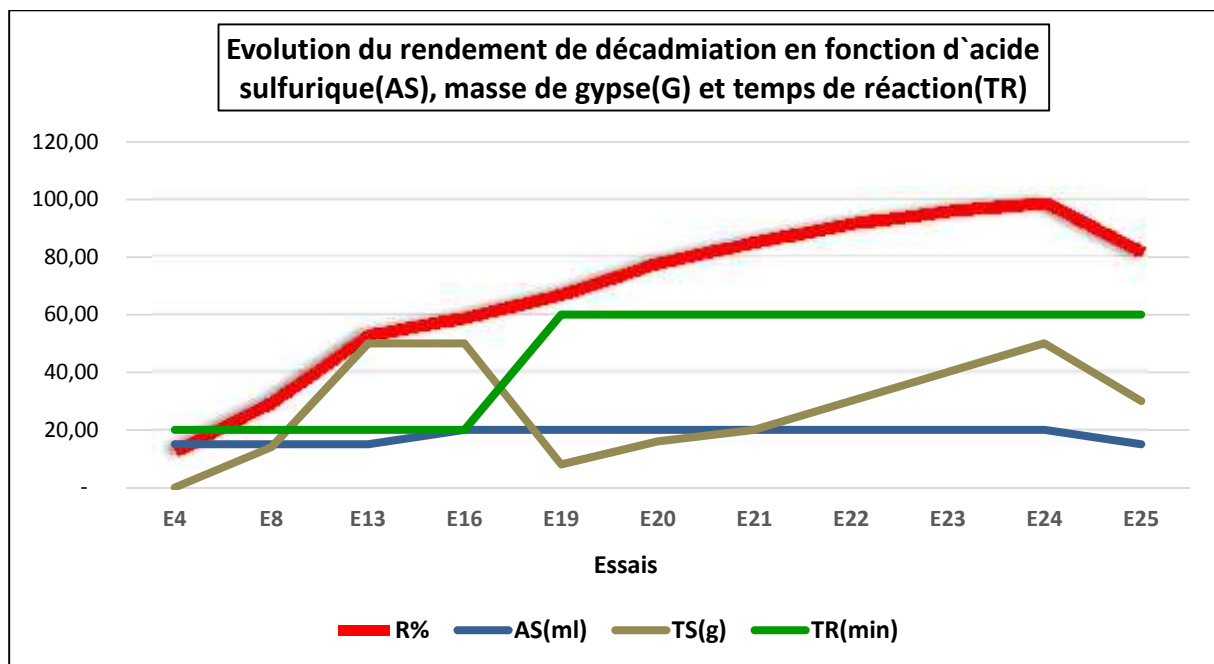


Figure 16 : Evolution du rendement de décadmiation en fonction d`acide sulfurique, masse de gypse et temps de réaction.

➤ **Tableau des données :**

Essais	R%	AS (ml)	TS(g)	TR (min)
E4	12,59	15	0	20
E8	29,45	15	14	20
E13	52,67	15	50	20
E16	58,81	20	50	20
E19	66,74	20	8	60
E20	77,63	20	16	60
E21	84,89	20	20	60
E22	91,18	20	30	60
E23	95,51	20	40	60
E24	98,40	20	50	60
E25	81,19	15	30	60

Remarque :

L'objectif des quatre premiers essais était de chercher les bons résultats d'opération (1, 2, 3,4) les autres essais appartiennent à l'opération (6,7) qui représente les meilleurs résultats de la décadmiation.

Paramètre	Valeur min	Valeur max	unité
Volume d'acide sulfurique	15	20	ml
volume d'acide phosphorique	400		ml
Quantité de gypse	16	50	g
Le temps de réaction	20	60	min
Température de la réaction	60	90	°C

Tableau 6 : Résumé des paramètres de la décadmiation.

V. VALIDATION DES PARAMETRES PAR UN PLAN D'EXPERIENCES

L'objet des **plans d'expériences** est de quantifier l'influence des paramètres sur la réponse à partir de résultats d'expérimentations. Pour cela, il existe plusieurs stratégies d'expérimentation :

- *Les plans complets* : Cette stratégie consiste à tester toutes les combinaisons des paramètres sélectionnés.
- *Les plans réduits* : Cette stratégie consiste à tester une partie de toutes les combinaisons des paramètres.
- *Les plans Taguchi* : Génichi Taguchi a proposé une sélection de plans réduits.

Dans le cas de notre projet nous sommes intéressés par les plans complets.

🚩 Plant factoriel complet à deux niveaux:

Ces plans possèdent un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les Combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes.

Dans ce contexte, nous allons étudier l'influence des paramètres (le volume de H_2SO_4 , la masse du gypse et le temps de réaction) agissant sur la décadmiation de l'acide phosphorique en se basant sur l'utilisation d'un plan d'expériences factoriel complet pour optimiser ce procédé avec moins d'ajouts des réactifs et des bons résultats. Les systèmes peuvent être complexes. Ils sont pilotés par de nombreux paramètres de conception et de réglages $Y=f(X_1, X_2, X_i, \dots)$.



🚩 Terminologie:

- Paramètres: les variables du système ou les facteurs.
- Modalité/niveau: c'est la valeur d'un paramètre à un stade particulier de l'expérience nous représentons les valeurs réelles par des unités codées (- et +) pour ne pas complexer le plan.
- Interaction : influence d'un facteur sur un autre.

1. Objectifs du plan d'expériences:

Connaître le comportement du système étudié :

- Évaluer la part de chacun des paramètres étudiés sur la décadmiation de l'acide phosphorique ainsi que les conditions dans lesquelles les performances les plus optimales sont réalisées pour avoir un acide qui contient un minimum de cadmium.
- Détection des optimaux avec une meilleure précision sur les résultats.
- Optimisation des résultats.
- Modélisation des résultats.

Système à étudier:



Suite aux données du suivi de la décadmiation, nous avons adopté un plan d'expériences factoriel complet à 3 facteurs et à 2 niveaux, avec :

Les facteurs (%H₂SO₄, %TS et le temps de la réaction).

La réponse Y représente la concentration du cadmium dans l'acide phosphorique en ppm.

Modélisation du système:

Puisque nous avons trois facteurs à deux niveaux, le plan d'expériences correspondant est donc : $2^3 = 8$ expériences.

Nous cherchons à trouver une fonction de transfert entre les facteurs d'entrées V (H₂SO₄) et m (gypse) le temps de la réaction et la réponse qui est la concentration du cadmium dans l'acide phosphorique en ppm.

A ce sujet nous postulons un modèle correspondant à notre système avec :

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_{12} \cdot X_1 X_2 + a_{13} \cdot X_1 X_3 + a_{23} \cdot X_2 X_3 + a_{123} \cdot X_1 X_2 X_3$$

a_0 : la moyenne des réponses

X_1, X_2 et X_3 : sont respectivement le volume de H₂SO₄, la masse du gypse et le temps de la réaction.

- a_1, a_2, a_3 coefficients relatifs aux facteurs X_1, X_2, X_3 ,
- $X_1 X_2, X_1 X_3, X_2 X_3, X_1 X_2 X_3$ interactions entre les facteurs ;
- $a_{12}, a_{13}, a_{23}, a_{123}$: coefficients relatifs aux interactions.

2. Les étapes suivies lors du traitement de la problématique par Nemrodw:

- On choisit l'objectif de l'étude 'Etude des effets des facteurs' :

Retour
Titre de l'étude

decadmiation d'acide phosphorique par precipitation

Objectif de l'étude

Etude d'un grand nombre de facteurs (CRIBLAGE)

Etude des effets des facteurs (PRINCIPAUX et INTERACTIONS)

Etude dans un domaine expérimental (SURFACE DE REPONSE)

Etude des mélanges

Etude dans deux domaines disjoints

Analyse en composantes principales

Etudes particulières

- Caractéristique du problème étudié :

Objectif de l'étude	Etude des effets
Nombre de variables	3
Nombre d'expériences	8
Nombre de coefficients	8
Nombre de réponses	1

➤ Description des facteurs :

	Facteur	Unité	Nbre Niveaux	Niveau -1	Niveau +1
U1	acide sulfurique	ml	2	15	20
U2	gypse	g	2	16	50
U3	temps de reaction	min	2	20	60

➤ Description de la réponse Y1 :

	Nom de la réponse	Unité
Y1	Cd	ppm

➤ Plan d`expérimentation représente les expériences avec leurs résultats :

N°Exp	acide sulfurique	gypse	temps de reaction	Cd
	ml	g	min	ppm
1	15	16	20	10
2	20	16	20	10
3	15	50	20	6
4	20	50	20	6
5	15	16	60	3
6	20	16	60	3
7	15	50	60	1
8	20	50	60	0

➤ Matrice d'expérience et résultats avec les interactions entre les facteurs.

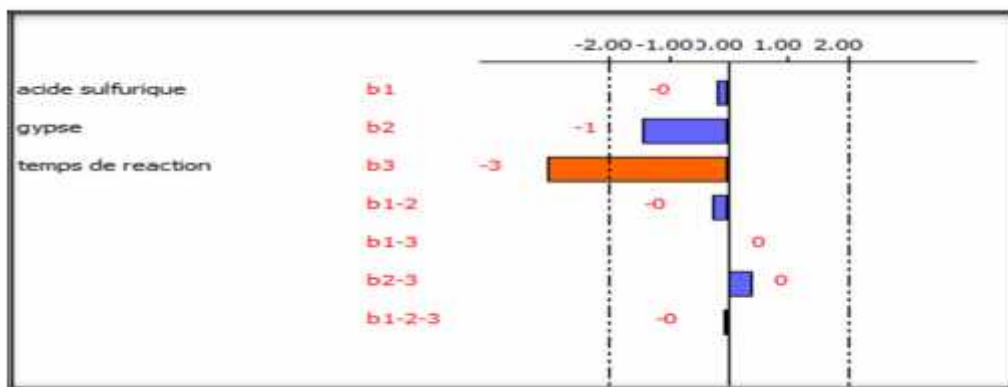
N° des essais	X1 H ₂ SO ₄	X2 Gypse	X3 Tps R	I ₁₂	I ₁₃	I ₂₃	I ₁₂₃	Moy	Y ([Cd] en ppm)
E1	-	-	-	+	+	+	-	+	9.69
E2	+	-	-	-	-	+	+	+	9.59
E3	-	+	-	-	+	-	+	+	6.39
E4	+	+	-	+	-	-	-	+	5.56
E5	-	-	+	+	-	-	+	+	2.54
E6	+	-	+	-	+	-	-	+	2.98
E7	-	+	+	-	-	+	-	+	1.22
E8	+	+	+	+	+	+	+	+	0.21

➤ Estimations des coefficients et leurs interactions :

Nom	Coefficient
a0	4.8
a1	-0.2
a2	-1.4
a3	-3.0
a1-2	-0.3
a1-3	0.0
a2-3	0.4
a1-2-3	-0.1

Après effectuation d'expériences nous avons obtenu les réponses suivantes :

➤ Etude graphique des effets:



3. Analyse et Interprétation des résultats du plan d'expériences:

Finalement le modèle représentant notre système s'écrit :

$$Y = 4,8 - 0,2X_1 - 1,4X_2 - 3,0X_3 - 0,3X_{12} + 0,4 X_{23} - 0,1X_{123}$$

Pour valider le modèle il faut faire une vérification avec les résultats obtenus:

Essai 21 : [20 ml de H₂SO₄ ,30g de gypse, 60min) :

$$\text{Avec : } X = \frac{T-T_0}{\Delta T} = \frac{2 - 1,5}{2,5} = +1$$

- **X** : la variable codée
- **T** : la variable naturelle
- **T₀** : est le milieu de l'intervalle du domaine d'étude avec : $T_0 = (\text{Niveau haut} + \text{Niveau bas})/2$
- **ΔT** : (Le pas) la moitié de la largeur du domaine d'étude avec : $\Delta T = (\text{Niveau haut} - \text{Niveau bas})/2$

De même on trouve pour **X₂ = -0,176** et **X₃ = +1**

$$\text{Donc : } Y = 4,8 - 0,2 + 0,2 - 3,0 + 0,05 - 0,1 + 0,01 = 1,7 \text{ ppm}$$

D'où les résultats concernant la décadmiation pour l'opération 6 l'essai 21 on a **[Cd]=1,19ppm**.

Essai 13 : [15 ml de H₂SO₄ ,50g de gypse, 20 min) :

$$X_1 = -1 \quad X_2 = +1 \quad \text{et} \quad X_3 = -1$$

$$\text{Donc : } Y = 4,8 + 0,2 - 1,4 + 3,0 + 0,3 - 0,4 - 0,1 = 6,4 \text{ ppm.}$$

D'où les résultats concernant la décadmiation pour l'opération 3 essai 13 on a **[Cd]=6,39ppm**.

Essai 10 : [15 ml de H₂SO₄ ,20g de gypse, 20 min) :

$$X_1 = -1 \quad X_2 = -0,765 \quad \text{et} \quad X_3 = -1$$

$$\text{Donc : } Y = 4,8 + 0,2 + 1,1 + 3,0 - 0,2 + 0,3 + 0,07 = 9,27 \text{ ppm.}$$

D'où les résultats concernant la décadmiation pour l'opération 3 l'essai 10 on a **[Cd]=9,07ppm**

Donc les valeurs prédites par le modèle est proche de la valeur expérimentale.

➤ Nous admettons que ce modèle est valide et la matrice des effets qu'on a choisis est Une matrice d'Hadamard montre que ce plan est optimal, et l'erreur est négligeable.

➤ Nous connaissons maintenant les valeurs :

Du coefficient du facteur 1 (H_2SO_4) : $\mathbf{a_1 = -0,2}$;

du coefficient du facteur 2 (%T.S) : $\mathbf{a_2 = -1,4}$;

du coefficient du facteur 3 (temps de réaction) : $\mathbf{a_3 = -3,0}$;

➤ D'où les résultats des effets:

Effet de H_2SO_4 est : $E_1 = |a_1| = \mathbf{0,2}$;

Effet de gypse est : $E_2 = |a_2| = \mathbf{1,4}$;

Effet du temps de la réaction est : $E_3 = |a_3| = \mathbf{3,0}$.

➤ Les résultats des interactions :

Interaction I12 = 0,3 **Interaction I23** = 0,4

Interaction I13 = 0,0 **Interaction I123** = 0,1

➤ D'après ces résultats on a : ($E_3 > E_2 > E_1$). Donc le facteur le plus influent est le temps de réaction, suivi par la quantité du gypse et enfin le volume de H_2SO_4 quelque soit les autres conditions la température et la vitesse d'agitation. Cette constatation apparait lorsqu'on augmente le temps de réaction à une heure on obtient un acide a des concentrations du cadmium presque négligeables.

➤ Nous admettons que ce modèle est valide et la matrice des effets qu'on a choisi est une matrice d'Hadamard montre que ce plan est optimal, et l'erreur est négligeable, et on constate que l'interaction du temps de réaction et du taux solide est plus significatif que les autres interactions, mais l'interaction de ces trois facteurs entre eux presque négligeable et pas d'interaction entre H_2SO_4 et temps de réaction.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

D'après cette technique de décadmiation que nous avons utilisé. Nous avons arrivé à précipiter le cadmium totalement qui existe dans l'acide phosphorique. et par conséquent, la purification de cet acide et sa valorisation par augmentation de sa qualité.

L'étude des facteurs sur la décadmiation de l'acide par un plan d'expériences factoriel complet 2^3 montre que ce plan satisfait les critères d'optimalités et que le modèle proposé est valide après son vérification.

Les résultats obtenus dans ce test des paramètres peuvent être résumés comme suit:

- La décadmiation de l'acide phosphorique est efficace lorsqu'on utilise les teneurs suivants : 20 ml de H_2SO_4 et 30 g du taux de solide.
- Une efficacité à un temps de réaction d'une heure.
- Une efficacité même à hautes températures ($90^\circ C$).

Nous proposons donc comme perspectives pour ce travail :

- 🔧 D'appliquer ces paramètres dans le procédé à l'échelle industrielle.
- 🔧 Trouver d'autres méthodes pour éliminer les autres impuretés de l'acide phosphorique.
- 🔧 Caractériser le rejet solide de ce procédé par des rayons X et par d'autres techniques d'analyses.
- 🔧 Trouver des moyens de recycler le cadmium existant dans le rejet solide

Références bibliographique

- Boussem R., (2007) : Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V – AGDAL, Rabat.
- Waste Management, journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman: Phosphoric acid purification sludge: Potential in heavy metals and rare earth elements
- BROKAERT, José A. C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Deuxième édition revue et augmentée. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2005. 414p. ISBN: 978-3-527-31282-5.
- Boulakroun Nadjjet(2012) : Détermination des paramètres d'interactions des espèces présentes lors de la purification de l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat en génie des procédés Université Mentour- Constantine Facultés des sciences de l'ingénieur département de chimie industriel.
- Bendjaballah M., (1997) : Amélioration de l'attaque sulfurique sur le minerai phosphaté de Djebel-Onk (Tebessa) et purification de l'acide phosphorique de Asmidal. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba.
- Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, spectrométrie d'absorption atomique. Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne Etienne.43p ;
- Goupy J., Creighton L., Introduction aux plans d'expériences, Dunod, Paris,3ème édition,2006 .