

Etude de la fabrication de ciment à partir du phosphogypse

Asma Moncer¹, Nejib Ben Jamaa^{1,2}, Mohamed Bagane³, Hassen Chekir⁴, Chaker Chtara⁴

1. UR. Environnement Catalyses et Analyse des procédés (ECAP), Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Université de Gabès - Tunisie. assoumamon@gmail.com

2. College of Engineering, Northern Border University, Arar, Kingdom of Saudi Arabia, acms_v@yahoo.fr

3. UR. Thermodynamique appliqué, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Université de Gabès - Tunisie. drmbag1420@yahoo.fr

4. Groupe Chimique Tunisien, Gabes, Tunisia, chekir.hassen@gct.com.tn, cheker_chtara@yahoo.fr

Résumé: Ces travaux de recherche entrent dans le cadre de la valorisation du phosphogypse des terrils de Gabes en tant qu'une matière première pour les matériaux de construction. En fait, on s'est proposé d'étudier l'effet des différents lavages du phosphogypse (eau distillée, eau de robinet) qui nous ont permis de réduire l'acidité de ce dernier ainsi que l'élimination de certaines impuretés solubles. Après la caractérisation du matériau nous allons étudier l'effet d'un traitement thermique régi par trois principaux paramètres qui sont: la température de cuisson, le temps de cuisson et le temps de refroidissement. Un plan d'expériences est élaboré pour mieux décrire l'effet séparé de chaque paramètre et les interactions entre ses paramètres.

Ce type de traitement nous permettra de synthétiser un nouveau liant hydraulique à base d'anhydrite III dont les caractéristiques physiques et chimiques ressemblent à celles du ciment Portland.

Mots clés: phosphogypse, lavage, traitement thermique, nouveau liant hydraulique, matériau de construction.

I. INTRODUCTION

L'évolution de l'industrie des engrais, pour obtenir des produits plus concentrés et plus maniables, a conduit à produire de l'acide phosphorique en traitant le phosphate de calcium naturel par l'acide sulfurique produisant ainsi un coproduit polluant et encombrant qui est le phosphogypse. En Tunisie, des grandes quantités de phosphogypse (10 millions de tonnes par an) sont produites. En contre partie, seulement 15 % de cette quantité est valorisée dans divers domaines et les 85 % restants sont rejetés en mer, ou stockés en terril proche de l'usine sans aucun traitement. Ceci cause un vrai problème environnemental et présente une situation incompatible avec le développement durable.

II. ORIGINE DU PHOSPHOGYPSE

L'acide phosphorique est obtenu par l'attaque de la roche phosphate par l'acide sulfurique suivant la formule générale suivante :



Avec :

n = 2 si procédé au di hydrate,

n = 1/2 si procédé à l'hémi hydrate,

n = 0 si procédé à l'anhydrite. [1]

En Tunisie, les usines du GCT utilisent principalement le procédé tunisien nommé "PROCEDE SIAPE" de fabrication d'acide phosphorique dilué par voie humide qui est un procédé di hydrate. Ce procédé conduit à un produit en phase solide de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est le phosphogypse, en suspension dans une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 , contenant de 27 à 28 % de P_2O_5 (Chakchouk et Trabelsi, 1989). [1]

III. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES PHOSPHOGYPSES :

Après filtrage le phosphogypse se présente sous la forme d'un sable humide très fin dont les caractéristiques dépendent essentiellement de l'origine du minerai utilisé et du procédé d'attaque. [1]

A. Granulométrie

Le phosphogypse est doté d'une granulométrie fine qui s'apparente à celle d'un limon. [2] On peut distinguer quatre formes caractéristiques qui dépendent du minerai et du procédé: les cristaux aciculaires, les cristaux tabulaires, les cristaux compacts et les agrégats poly cristallins. [1]

B. Masse Volumique des Grains

Les masses volumiques des grains de phosphogypse sont légèrement supérieures à celles du gypse naturel (de l'ordre de 2.32 g/cm³) d'après Chang et Mantell, Gorlé et Schaeffner. Pour le phosphogypse tunisien, nous avons trouvé des valeurs légèrement plus faibles. [2]

C. Composition Chimique

Le phosphogypse est composé essentiellement de gypse (75 à 78 % pour le procédé au di hydrate) mélangé avec du phosphate de calcium sous différentes formes, de la silice et d'autres impuretés telles que oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique et des traces de métaux. [2]

D. Solubilité des Phosphogypses

La solubilité maximale du phosphogypse dépend du pH de la solution dans laquelle il baigne. Par exemple dans l'eau déminéralisée, elle est de l'ordre de 2.40 g/l. [2]

E. Le Phosphogypse et la Radioactivité

Les phosphates naturels utilisés comme minerais pour la production d'acide phosphorique sont naturellement radioactifs, comme beaucoup de minerais. Il est donc naturel de les retrouver dans les produits et sous produits issus de cette filière de fabrication. Il a été constaté que l'uranium 238 et le thorium 232, radioactifs, restaient préférentiellement dans l'acide phosphorique, tandis que le radium 226 se retrouvait quasiment intégralement dans le phosphogypse. [3]

IV. GESTION DES PHOSPHOGYPSES

A. Stockage en Terril

Le stockage du phosphogypse est la solution la plus souvent retenue, pour les entreprises continentales, pour évacuer ce sous-produit de fabrication d'acide phosphorique.

On distingue deux modes de stockage :

Le stockage en terril par voie sèche : Le phosphogypse, sous forme solide, est conduit par des transporteurs à courroie de l'émissaire de l'unité d'acide phosphorique au lieu de décharge. On a recourt à cette solution plus coûteuse principalement lorsqu'on craint la contamination de l'eau. [4]

Le stockage en terril par voie humide : Le phosphogypse déchargé du filtre est repulpé dans l'eau de procédé et la suspension résultante est pompée vers des bassins de décantation ou le phosphogypse se dépose tandis que l'eau de procédé déborde vers un bassin de refroidissement avant d'être recyclée vers le procédé. [4]

B. Rejet en mer ou en rivière

Le phosphogypse, sous forme de suspension, est rejeté dans l'eau. Le phosphogypse est plus soluble dans l'eau de mer (3.5 à 4 g/l) que dans l'eau de rivière (2.5 g/l) et les usines situées à proximité de la mer adoptent souvent cette solution. Cependant, les impuretés du phosphogypse peuvent perturber le milieu marin. [2]

V. IMPACT DU PHOSPHOGYPSE SUR L'ENVIRONNEMENT

Les différentes études menées sur le phosphogypse ont montré qu'il est à la fois source de pollution par sa composition et encombrant par les grandes quantités produite. En fait il renferme plusieurs substances toxiques telles que l'acide

phosphorique, l'acide fluorhydrique, le cadmium, le mercure, le fer et le zinc. Les effets de ces contaminants sur l'équilibre des écosystèmes continentaux et marins ainsi que sur la santé humaine sont largement connus. [5]

Pour illustrer, les problèmes liés au stockage du phosphogypse sont principalement:

- Pollution atmosphérique (composés fluorés, autres éléments toxiques,...) ;
- Exhalation de gaz radon (produit de décomposition isotopique du radium) ;
- Inhalation de poussières radioactives;
- Pollution des eaux souterraines due à la perméabilité, à la solubilité et à la mobilité des anions, des éléments traces, des éléments radioactifs.

Vu le danger que constitue le phosphogypse sur l'environnement, sa valorisation s'avère très nécessaire et urgente.

VI. LES VOIES DE VALORISATION DU PHOSPHOGYPSE

A. Industrie chimique

Dans ce secteur, le phosphogypse est valorisé essentiellement par la fabrication du plâtre, la fabrication de soufre et la fabrication de sulfate d'ammonium. [1,2]

B. Utilisations en agriculture

Généralement le phosphogypse est utilisé comme engrais, il est utilisé également pour la réhabilitation de sols salins, l'amélioration des sous – sols de sols acides chargés d'aluminium et pour l'amendement du sol. [1, 2]

C. Utilisations dans le génie civil

Aussi bien à partir du phosphogypse on peut produire de l'acide sulfurique et du clinker, fabriquer d'agrégats et on peut l'utiliser encore en construction routière soit en assises de chaussées soit en terrassement.

Jusqu'à présent, le phosphogypse est utilisé dans l'industrie des ciments en tant qu'ajout (à raison d'environ 5 %) pour régulariser leur prise hydraulique, mais réellement à travers ces travaux de thèse on tente à synthétiser un nouveau liant hydraulique qui remplace le clinker en partant du phosphogypse. Ceci nous permettra de valoriser des très grandes quantités et de se débarrasser ainsi de ce coproduit polluant et encombrant. [1, 2]

VII. SYNTHÈSE D'UN NOUVEAU LIANT HYDRAULIQUE

A. Traitement du phosphogypse

Les méthodes de traitement de phosphogypse décrites dans la littérature sont généralement des traitements chimiques, physiques ou bien thermiques telles que : Lavage à l'eau, tamisage humide, neutralisation à la chaux, traitement avec un mélange d'acide sulfurique et de la silice, traitement avec des solutions aqueuses chaudes de sulfate d'ammonium et les calcinations à divers températures.

Pour ce travail de thèse on a choisi le lavage à l'eau comme traitement pour éliminer les impuretés du phosphogypse. En

fait, on a étudié l'effet d'un lavage à l'eau distillée, l'effet de deux lavages successifs à l'eau distillée, l'effet d'un lavage à l'eau de robinet et l'effet de deux lavages successifs à l'eau de robinet.

Le protocole est le suivant : on a mélangé 1 Kg de phosphogypse avec 4 litres d'eau et on l'a agité pendant une heure à température ambiante puis on l'a filtré à vide.

B. Résultats et Discussion

1) Composition chimique du phosphogypse :

TABLE I
ANALYSE CHIMIQUE DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

Eléments	PG brut	PG lavé une fois avec de l'eau distillée	PG lavé deux fois avec de l'eau distillée	PG lavé une fois avec de l'eau de robinet	PG lavé deux fois avec de l'eau de robinet
P ₂ O ₅ soluble (%)	2.12	0.51	0.34	0.5	0.35
P ₂ O ₅ syncristallisé (g/Kg.sec)	27.31	9.08	7.2	8.84	7.07
P ₂ O ₅ inattaqué (g/Kg.sec)	1.28	4.37	3.73	4.62	3.67
C _{org} (%)	0.57	0.57	0.62	0.73	0.59
CaO (%)	31.74	34.11	31.33	30.82	34.36
SO ₃ (%)	43.01	45.68	44.06	41.82	44.72
F (%)	1.15	0.43	0.42	0.37	0.33
AL (%)	999	861	965	869	800
Fe (%)	915	922	989	897	890
Mg (%)	1561	829	571	667	1294
Cd (%)	15	13	7	10	7

En observant les teneurs en impuretés contenues dans le phosphogypse brut et celles contenues dans les phosphogypses lavés on remarque une nette diminution. Ceci souligne bien que les impuretés solubles peuvent être éliminées par un simple lavage soit en utilisant l'eau distillée ou bien l'eau de robinet. Ce pendant, en tant qu'industriel, il vaut mieux utiliser l'eau de robinet pour des raisons purement économiques.

Aussi bien, pour les différentes formes de P₂O₅, on note une régression des teneurs par rapport au phosphogypse brut. En fait, les valeurs affichées au tableau I sont bien encadrées par les limites données par Charfi et al. et Sfar Felfoul et al. La même remarque concerne aussi le P₂O₅ syncristallisé qui s'est

réduit notablement suite aux lavages à eaux et il peut être cependant éliminer par un traitement thermique adéquat. La limite supérieure donnée par ces auteurs est (6.03 – 8.30 g/kg).

2) pH des échantillons de phosphogypse :

TABLE III
MESURE DU PH DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Valeur moyenne
PG brut	3.38	3.38	3.4	3.38
PG lavé une fois avec de l'eau distillée	3.57	3.68	3.63	3.62
PG lavé deux fois avec de l'eau distillée	5.04	4.98	5.27	5.09
PG lavé une fois avec de l'eau de robinet	3.57	3.67	3.72	3.65
PG lavé deux fois avec de l'eau de robinet	5.17	5.20	5.16	5.17

Concernant le pH, on remarque une nette diminution de l'acidité suite à un deuxième lavage soit avec l'eau de robinet soit avec l'eau distillée tandis qu'un seul lavage ne change pratiquement rien. En effet, le lavage dissout et élimine une partie des acides et des sels résidus du procédé de fabrication de l'acide phosphorique.

Suivant certaines études, il fallait douze lavages successifs de ce type pour annuler complètement l'acidité des phosphogypses et obtenir un pH neutre voisin de 7. [5]

3) Teneur en eau des différents échantillons :

TABLE III

TENEUR EN EAU DES ECHANTILLONS DE PHOSPHOGYPSE

	N° de l'échantillon	Teneur en eau (%)	Valeur moyenne (%)
PG lavé une fois avec de l'eau distillée	1	16.41	16.64
	2	14.215	
	3	19.305	
PG lavé deux fois avec de l'eau distillée	1	20.67	21.39
	2	21.63	
	3	21.87	
PG lavé une fois avec de l'eau de robinet	1	15.71	13.91
	2	12.405	
	3	13.605	
PG lavé deux fois avec de l'eau de robinet	1	23.02	20.71
	2	17.61	
	3	21.49	

VIII. CONCLUSIONS

Cette étape nous a permis de traiter chimiquement le phosphogypse afin de se débarrasser des impuretés qui affectent fortement les caractéristiques et les propriétés des matériaux dérivés ainsi que l'abaissement de la grande acidité qui constitue également un problème majeur. Aussi bien ce travail nous a permis de choisir l'échantillon approprié pour la prochaine étape qui est la synthèse d'un nouveau liant hydraulique à base d'anhydrite III suivant un plan d'expérience préalablement préparé. Et à ce propos, la conception et la réalisation d'un équipement de refroidissement pour le traitement thermique du phosphogypse au laboratoire est en cours.

REFERENCES

- [1] : P. Andrieux et al, Utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière, pp. 1-144.
- [2] : H. Sfar Felfoul, P. Clastres, M. Ben Ouezdou, Propriétés et perspectives de valorisation du phosphogypse l'exemple de la Tunisie, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), pp. 510-520.
- [3]: H. Sfar Felfoul, P. Clastres, M. Ben Ouezdou, Gestion des sous-produits industriels et développement durable, cas du phosphogypse de sfax (TUNISIE), Sciences & Technologie B – N°23, juin (2005), pages. 66-81
- [4] : Veronique Bougier, Influences des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplatres, pp. 1-240
- [5] : Moncef Zairi, Mohamed Jamel Rouis, Impacts environnementaux du stockage du phosphogypse à Sfax (Tunisie); 1999, pp. 29-40.