

Valorisation du gypse comme étant un déchet industriel

Hasna Soli¹, Bassem Jamoussi²,

*Département de géologie, Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles de Tunis
Tunis, Tunisie*

¹hasna.soli@gmail.com

Résumé—La fabrication de fluor d'aluminium AlF_3 à partir du spath fluor donne comme sous-produit du gypse appelé anhydrite. Dans ce projet nos objectifs sont l'amélioration des pratiques industrielles par trouver d'autres façons de gérer ces déchets solides. Une valorisation du gypse sera effectuée. Une de l'idée clé est la récupération du soufre élémentaire associé aux déchets solides en l'intégrant dans le circuit de production. Par ailleurs, l'anhydrite contient une quantité non négligeable de soufre qu'il serait intéressant de recycler. Une fois l'opération de récupération est effectuée, on l'introduit dans le cycle de production.

Keywords—gypse, soufre, valorisation

I. INTRODUCTION

Les industries chimiques destinées à la fabrication de fluor d'aluminium AlF_3 à partir du spath fluor, produisent de l'anhydrite comme sous-produit. En Tunisie, la société Industrielle Chimique du Fluor de Gabés (ICF), l'un des plus grands producteurs de fluorure d'aluminium au monde, génère comme sous-produit de l'anhydrite $CaSO_4$ en quantités énormes. Une partie seulement de cette quantité trouve une utilisation industrielle ou commerciale. Par ailleurs, vu qu'il contient une quantité non négligeable de soufre, il serait intéressant de le recycler. Un procédé d'extraction du soufre à partir du gypse est proposé et étudié.

II. REVUE DE LITTÉRATURE

A. Le soufre

1) *Définition* : Le soufre est un élément non métallique. Il existe sous plusieurs formes dans les natures :

-à l'état natif ; le soufre extractible d'un minerai (les terrains volcaniques et certaines terres sédimentaires) est appelé soufre natif

-Le soufre abonde à l'état de minéraux sulfurés (H_2S , FeS_2 , PbS) [1].

2) *Propriétés physico-chimique du soufre* :

Le soufre est un élément non métallique de numéro atomique 1 et de masse atomique 32,065. Ce produit est inodore et insipide, toutefois une légère odeur de sulfure d'hydrogène (H_2S), due à la présence d'impuretés, est parfois perceptible dans certaines formes commerciales. Le soufre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la plupart des solvants

organiques et soluble dans le disulfure de carbone (CS_2). Il est un mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.) [2].

3) *Importance et exportation du soufre* :

Le soufre est un élément distribué universellement autour de la terre. Cet élément est essentiel dans les processus de vie de tous les êtres vivants incluant les micro-organismes, les plantes, les animaux et les êtres humains [3]. D'autre part, le soufre est une matière première essentielle pour de nombreuses industries manufacturières telles que les engrais, les acides, l'acier, le pétrole, les insecticides, le dioxyde de titane, les explosifs [1]. Il est surtout utilisé comme agent de traitement dans la fabrication d'engrais, tel que les superphosphates, le phosphate d'ammonium et le sulfate d'ammonium.

Les changements dans les modes de culture, les sources d'engrais les garanties environnementales et éventuellement d'autres facteurs peuvent aggraver le besoin de soufre [3].

La principale source de soufre élémentaires est le soufre « récupéré ». C'est un sous-produit de l'industrie du pétrole et du gaz. Les principales sous-régions de production et d'exploitation sont l'Amérique du Nord, l'Europe de l'Ouest, l'Asie, l'Europe de l'Est et l'Asie centrale.

En 2004, la production de soufre élémentaire a augmenté de 1 % à environ 46 millions de tonnes.

En ce qui concerne l'offre et la demande de soufre, l'offre au niveau mondial se réserve de manière significative, du fait que la demande augmente plus vite que la production [2].

La demande de soufre devrait également augmenter en fonction de l'utilisation accrue des engrais et des exportations [4]. L'Afrique est un important importateur de soufre [5].

B. Le Gypse :

Le gypse ou pierre à plâtre, sulfate de calcium hydraté de formule $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ et l'anhydrite forme anhydre $CaSO_4$, sont des minéraux fréquents dans certaines formations géologiques [6]. On distingue le gypse naturel et synthétique

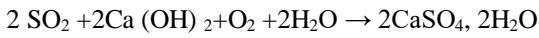
a) *Gypse synthétique* :

Les gypses synthétiques sont le gypse sous-produit de traitement chimique. Diverse industries telles que par exemple, celle des engrais, donnent comme sous-produit du gypse. Ce gypse qui concerne les impuretés des minerais de base, pose souvent des problèmes de stockage et de préservation de l'environnement.

On distingue :

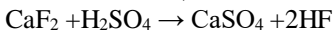
- Le désulfogypse : La technique de désulfuration la plus couramment adoptée consiste à absorber le dioxyde de soufre (ainsi que les oxydes d'azote) présent dans les gaz de combustion, par une suspension aqueuse d'hydroxyde

de calcium (c'est le classique lait de chaux) selon la réaction :



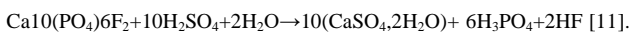
Le gypse obtenu est appelé désulfogypse.

- La fabrication de l'acide fluorhydrique à partir du spath fluor coproduit de l'anhydrite appelée fluoranhydrite selon la réaction, réalisée à 200°C :



D'autres industries produisent également du gypse : la fabrication de l'acide borique (borogypse), des acides citrique (citrogypse) et tartrique, du dioxyde de titane (titagypse). Les quantités de gypse produites par ces industries restent limitées. [7-8].

- Le phosphogypse : Les grandes quantités de sous-produit du gypse sont connues sous le nom de phosphogypse, qui est obtenu dans la fabrication de l'acide phosphorique par procédé humide. [9] Il est le résidu de l'attaque sulfurique de roches phosphatées. [10] C'est un sous-produit de l'industrie phosphatière (20). Il issu de la production d'acide phosphorique (H_3PO_4) lors du traitement du phosphate naturel, l'apatite, par de l'acide sulfurique, selon la réaction :



b) Utilisation : Le gypse est une source de soufre. [12] En tant que source de soufre, le gypse est beaucoup plus compétitif avec d'autres sources disponibles. En outre le soufre dans le gypse est plus rapidement disponible.

Des processus ont été développés pour produire de l'acide sulfurique à partir de gypse, et des plantes commerciales ont été construites en République fédérale d'Allemagne, en Angleterre, en France, en Autriche, en République d'Afrique du Sud et en Pologne [13].

C. Production du gypse en Tunisie, présentation des ICF

En Tunisie les plus communs types du gypse synthétique sont le phosphogypse coproduit lors de la production d'acide phosphorique au sein des unités du Groupe chimique Tunisien, et l'anhydrite coproduit lors de la production d'acide fluorhydrique à partir du spath fluor au sein des industries chimiques du fluor de Gabès. L'impact est dû à l'acidité et aux concentrations élevées des composés fluorés, du phosphore, du cadmium et d'autres métaux lourds. Déplacés par les courants marins, ces matériaux se retrouvent sur une superficie estimée à 40 Km² (2002) [14].

a) Présentation des industries chimiques du fluor :

L'industrie Chimiques du Fluor I.C.F, implantée au voisinage du port maritime dans la zone industrielle de Ghannouch à Gabès, a été fondée en 1971 et a commencé la production du fluorure d'aluminium (AlF_3) en 1976. C'est une société totalement exportatrice, elle fabrique et commercialise le fluorure d'aluminium AlF_3 à partir du spath fluor CaF_2 et de l'alumine trihydratée $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui sont tous les deux importés et de l'acide sulfurique et de l'oléum provenant du Groupe Chimique Tunisien.

I.C.F est l'un des plus grands producteurs de fluorure d'aluminium au monde avec une capacité de 42.000 MT par an

destinée entièrement à la commercialisation des fonderies d'aluminium au monde. I.C.F a procédé au cours de l'année 2009 avec la construction d'une unité de production d'Anhydrite. La production annuelle est d'environ 100 000 MT. Cette quantité est destinée à la consommation des usines locales de ciment et à l'exportation.

La production de Fluorure d'aluminium se fait selon trois étapes principales :

- Le séchage des matières premières initialement humide par l'intermédiaire de deux unités de séchage, une pour le spath fluor et la deuxième pour l'alumine trihydratée.
- La production de l'acide fluorhydrique obtenue par la réaction endothermique entre le spath fluor et l'acide sulfurique dans un four rotatif à chauffage indirect.
- La production de Fluorure d'aluminium qui résulte de la réaction entre l'acide fluorhydrique et de l'alumine déshydratée dans un réacteur à deux lits fluidisés.

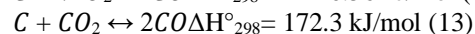
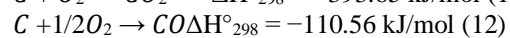
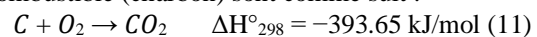
La localisation de l'usine, près du GCT, du STEG et du port maritime, facilite l'alimentation de l'usine par les matières premières ainsi que les opérations d'importation des matières premières et d'exportation du produit fini.

L'ICF a instauré et appliqué un système de management de qualité qui couvre la fabrication et la vente de fluorure d'aluminium et elle répond aux exigences de la norme ISO 9001 en 2000.

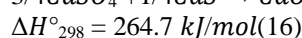
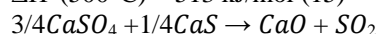
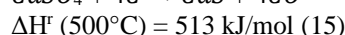
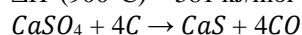
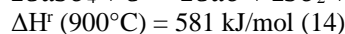
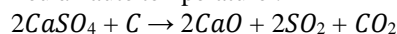
D. Extraction du soufre par décomposition du gypse mélangé avec du charbon ou du schiste bitumineux

Ce procédé consiste à chauffer l'anhydrite mélangé à, un combustible solide (charbon ou schistes bitumineux) en injectant une quantité stœchiométrique d'oxygène. La décomposition du charbon ou schiste produirait du monoxyde de carbone qui va réagir avec l'anhydrite pour produire CaO et SO_2 .

Les réactions d'oxydation du carbone contenu dans le combustible (charbon) sont comme suit :



Shaocong et al. [15] ont utilisé du charbon avec une forte concentration de soufre comme réducteur, source de CO , pour produire SO_2 à partir de la décomposition du phosphogypse. D'après L. Ma et al [16], les réactions suivantes peuvent avoir lieu à haute température :



Cependant, il existe des conditions optimales pour maximiser la production de SO_2 et plusieurs de ces réactions peuvent avoir lieu. Dans leur étude Shaocong et al [17], ont fait plusieurs tests sur des mélanges phosphogypse-charbon de différentes compositions dans une atmosphère inerte (N_2) en augmentant la température jusqu'à 1100°C (dans un four) et le gaz fut

analysé afin de déterminer les conditions optimales pour la production de SO₂. D'après ces tests il existe un optimum pour le rapport molaire C/CaSO₄=1,2 et que la production de SO₂ augmentait avec l'augmentation de température entre 950°C et 1000°C ,mais restait stable entre 1000°C et 1050°C pour redescendre entre 1050°C et 1100°C. De plus, en dessous de 1000°C, le solide contenait encore CaSO₄ et CaS alors qu'il contenait majoritairement CaO à 1000°C. Ainsi la réaction (14) semblait prédominante, avec le rapport molaire C/CaSO₄=1,2 et à 1000°C, Z. Shaocong et al [15], dans ces conditions ont obtenu 7,6% vol. de SO₂ et 57,13% vol. de CaO. Ma [16] a réalisé une autre étude portant sur des analyses thermogravimétriques (ATG) avec différentes proportions de charbon (à haute teneur en soufre) et de phosphogypse dans une atmosphère inerte avec différents taux de chauffe. Les résultats ont montré que la plus importante perte de masse a eu lieu entre 1000°C et 1150°C. La taille des particules de charbon conditionnel production de CaS ; plus les particules sont grosses, moins CaS serait produit, c'est-à-dire que la réaction (15) serait favorisée pour de fines particules de charbon.

Une étude cinétique de décomposition de phosphogypse avec du schiste et de l'air dans un lit fluidisé à l'échelle laboratoire, a été faite par Suyadal et al. [17] Plusieurs fractions massiques de schiste dans le solide entrant ont été utilisées entre 0,1 et 0,3 et la température de réaction a été fixée entre 850°C et 1000°C. L'analyse du gaz à la sortie du réacteur a montré que la décomposition du phosphogypse avait lieu à plus basse température en présence de schiste, ce qui signifie que l'oxydation du schiste entraîne un milieu réducteur (produisant CO) favorable à la décomposition du phosphogypse. Finalement, plus la fraction massique du phosphogypse dans le solide est importante, moins l'énergie d'activation calculée dans cette étude [17] est élevée. Ainsi plus la température était élevée, plus SO₂ était produit. Par contre, la quantité de CO présente dans le gaz sortant était plus faible car l'oxydation du schiste devait être complète. La conclusion de cette étude [17] est qu'il est possible de décomposer le phosphogypse en présence de schistes et que l'oxydation du schiste apporterait non seulement l'atmosphère réductrice requise mais aussi une partie de l'énergie nécessaire à la réaction.

III. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

A. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermique en général, correspond à l'analyse thermogravimétrie ATG.

Elle permet la caractérisation d'un matériau en mesurant l'évolution de la masse de l'échantillon étudié en fonction de la température et (ou) du temps. À la fin du test, on peut tracer l'évolution de la masse en fonction du temps et/ou de la température sur l'ordinateur relié à l'appareil de mesure par une carte d'acquisition

B. Les méthodes d'analyse du solide : la spectrométrie photo électronique X (XPS) et la diffractométrie à rayon X (XRD)

La spectrométrie de photoélectrons X (X.P.S.) est une technique physique d'analyse chimique de surface. L'analyse consiste à irradier l'échantillon analysé avec des photons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique.

La diffraction à rayon X est la technique de base pour la caractérisation des matériaux, elle permet de déterminer des phases minérales micro et polycristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). Elle consiste à bombarder la matière par des rayons X et à analyser l'intensité des rayons X produits en fonction de l'orientation du faisceau (angle 2θ).

C. L'analyse de la composition du gaz par la spectrométrie à transformée de Fourier (FT-IR)

Un spectromètre FT-IR est composé de 5 parties : Une source lumineuse, un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre, un compartiment échantillon, un détecteur ou capteur photosensible.

Ensuite, un convertisseur analogique numérique interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique afin de l'utiliser sur un système informatique. L'énergie produite est mesurée par un faisceau infrarouge qui passe à travers l'échantillon. La fraction d'énergie lumineuse qui passe à travers l'échantillon se nomme la transmission T. I₀ désigne l'intensité de la lumière à l'entrée de l'échantillon, alors que I de l'autre côté. La transmission est donc définie comme $T = I/I_0$ et le pourcentage de transmission (transmittance) $\%T = 100(I/I_0)$. Enfin, $A = \log(I_0/I)$ désigne l'absorbance.[18]

D. Le réacteur à lit fluidisé

Dans un système à induction, un courant électrique alternatif traverse une bobine électrique qui devient alors la source de courant électrique induit dans la pièce métallique à chauffer placée au centre (voir Figure).

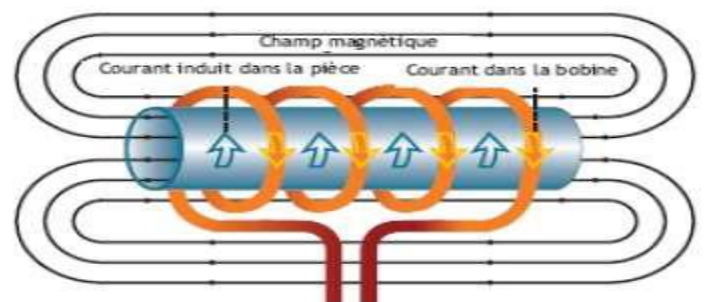


Fig. 1 figure montrant un système à induction

Sur ce réacteur, à l'intérieur du tube en alumine, on fixe dix barres en inox sur une plaque et autour du tube en alumine, on place une bobine en cuivre. Le courant électrique de très haute fréquence circule dans la bobine induisant un champ

électromagnétique dont la direction varie rapidement. Les barres en inox conduisent alors le courant induit par ce champ magnétique. De ce fait, l'effet Joule provoque une libération de chaleur à l'intérieur du tube en alumine. Avant de placer le tube d'alumine (de diamètre intérieur de 7,6 cm, d'épaisseur de 0,32 cm et de hauteur de 30,48 cm), on place environ 3 g de sable de silice à l'entrée en bas du réacteur agissant comme distributeur pour homogénéiser le débit de gaz entrant dans le solide. Par la suite on place, le tube en alumine autour des barres en inox et environ 45 g de sable sont placés dans le tube atteignant la base des barres. Finalement, le solide (gypse ou mélange gypse et charbon) est placé au-dessus du sable dans le tube. La fluidisation du solide est assurée par un débit d'azote issu du bas du réacteur. La différence en diamètre et en masse entre les particules de sable et celles de gypse et de charbon ($\approx 250 \mu\text{m}$ de diamètre pour les particules de sable et $\approx 20 \mu\text{m}$ de diamètre pour les particules de gypse), provoquent qu'elles ne sont pas fluidisées et restent stables permettant une bonne distribution du gaz pour la fluidisation du solide. Pour ces expériences, un débit de 1200 ml/min a été utilisé pour fluidiser le solide dans le régime bouillonnant à température ambiante (20-25 °C) ce qui correspond à une vitesse de gaz $U_g=4 \text{ mm/s}$ dans le tube d'alumine. En augmentant la température du lit jusqu'à 1100°C, et avec le même débit, la vitesse du gaz résultante serait presque trois fois plus élevée et le solide risquait d'être entraîné à l'extérieur du réacteur. Pour éviter cela, comme la puissance de chauffe du chauffage à induction est directement gérée par l'ordinateur qui communique par l'intermédiaire du logiciel LabVIEW avec le régulateur de température et le débit des gaz en entrée, on contrôle le débit de gaz automatiquement pour que la vitesse U_g reste à $\approx 4 \text{ mm/s}$ durant toute la durée du test. Cependant, lorsque l'O₂ a été injecté dans le réacteur à 1100°C, le débit d'azote a dû être ajusté manuellement en conséquence afin que la somme des deux débits gazeux n'augmente pas la vitesse totale de fluidisation à plus de 4 mm/s. Le gaz résultant des réactions entre le solide et O₂ est collecté en haut du réacteur. La sortie peut alors être connectée soit directement à l'appareil analysant la composition du gaz (FTIR) soit à un sac d'échantillonnage. Pour éviter la condensation du gaz entre le réacteur et l'appareil on peut chauffer la conduite reliée au FTIR. Dépendamment de la concentration attendue pour chaque composé chimique, le gaz sortant doit être dilué avec de l'azote avant d'atteindre le FTIR afin de correspondre aux gammes de calibration de l'appareil. Le taux de chauffe de ce réacteur est très rapide, il peut varier entre 0 et 200°C/s.

IV. CONCLUSIONS

La présente étude a été une contribution à la valorisation du déchet industriel dans les centres de l'industrie chimique du Fluor ainsi que de procéder à une meilleure optimisation de l'énergie.

Les performances de la valorisation du gypse comme étant un déchet industriel, sont généralement très bonnes, En effet, il peut être facilement valorisé et possède une valeur

économique intéressante à exploiter particulièrement en ce que concernent son devenir et son utilisation. C'est ce qu'on appelle étude de valorisation des rejets.

ACKNOWLEDGMENT

Sur l'échelle industrielle il sera important de tester l'optimisation retenue en fonctionnement continu et de la rectifier éventuellement avant de réaliser un investissement plus conséquent.

REFERENCES

- [1] D. Cork, D. Jerger and A.Maka, "Biocatalytic production of sulphur from process waste stream". *Biotechnol. Bioeng.* 161-162, 1986.
- [2] "Tendances actuelles du marché mondial des engrais et perspectives jusqu'en 2009/10", *Organization des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture*, Rome, 2005.
- [3] J.V. Baird and E.J. Kamparth, "Agricultural use of phosphogypsum on north Carolina crops", *Department of soil Science North Carolina State University, Raleigh, North Carolina*.
- [4] V. Agnello, J. DUVAL, G. MOKAILA and M. RATLABALA, *Industrial Minerals, Department of Minerals and Energy. Government of South Africa*, 2003.
- [5] J. Maree, D. Theron, N. Nengovhela and P. Hlabela, "Sulfur from smelter gases and sulphate-rich effluents." *J.S. Af. Inst. Min. Metall.* 105, 1-4, 2005.
- [6] Mémento, "roches et minéraux industriels/Gypse et anhydrite", R37722, Etude réalisée dans le cadre des actions de service public du BRGM/P. Marteau, 1993.
- [7] "Le plâtre, physiocimie, Fabrication et emplois", *Syndicat National des industries du plâtre, Eyrolles*, 1982.
- [8] J. Vignes, G. Abdré et F. Kapala, "Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), métaux et matériaux", 6ed, *Unions des physiciens et centre de ressources pédagogiques en chimie: Economie et Industrie-EXC-1*, 1994.
- [9] T.P. Hignett, "Phosphorus in Agriculture", paper presented at United Nations International Symposium on Industrial Development, Athens, Greece, 1967.
- [10] P. Olliver, J.M. Winter, M. Leleu, T. Gugalski, "Extraction du soufre à partir de gypse et de phosphogypse par les Bactéries Sulfato-Réductrices, compte rendue des études au 1 juillet 1973.
- [11] N. Manal, "Recyclage de déchets industriels, phosphogypse et cendres volantes, dans des matériaux de construction.
- [12] L. Chen, W.A. Dick, "Gypsum as an Agricultural Amendment: General Use Guidelines, Ohio State University Extension, 2011.
- [13] W. Zellars, Inc., "Evaluation of potential commercial process for the production of sulfuric acid from phosphogypsum", publication N°01-002-001.p62, 1981.
- [14] B. Halle, A. Allali, P. Staatsen, "Profil Environnement de la Tunisie 2012"
- [15] Z. Shaocong et al., "Reductive decomposition of phosphogypsum with high-sulfur concentration coal to SO₂ in an inert atmosphere," vol. 89, no. 12, p. 2736-41, 2011.
- [16] L. Ma et al., "Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction," vol. 49, no. 8, p. 3597-3602, 2010.
- [17] Y. Suyadal et al., "Thermochemical Decomposition of Phosphogypsum with Oil Shale in a Fluidized-Bed Reactor: A Kinetic Study," vol. 36, no. 7, p. 2849-2854, 1997/07/01 1997.
- [18] S. Marty, "Production d'oxyde de calcium et de dioxyde de soufre à partir de la décomposition du phosphogypse", 2014.