Enhancing the phosphorus recovery under simulated conditions of phosphoric acid production by modification of calcium sulphate crystals using aluminum sulphate

S. Matta^{1,2,3*}, J.Saab¹, N. Ouaini¹, G. Nineuil³, C.Goutaudier²

¹Equipe Thermodynamique Équilibre de Phases et Analyses Avancées-ThEAA, Faculté des Science, Département Chimie et Sciences de la vie, Université Saint Esprit de Kaslik, B.P. 446 Jounieh Lebanon, josephsaab@usek.edu.lb

²Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, bât Berthollet, 43, bd du 11 novembre 1918 - 69622 Villeurbanne Cedex France, goutaud@recherche.univ-lyon1.fr

³Laboratoire de Recherche, Lebanon Chemicals Company, B.P. 11-1113, Beyrouth, Liban

*simonmatta78@hotmail.com

Résumé. Nous avons étudié l'effet d'Al₂O₃ sur le rendement de récupération de P₂O₅ dans des conditions simulées de la production industrielle d'acide phosphorique. L'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique en présence d'acide phosphorique dilué est réalisée sur un pilote semi continu de type S3Cà 80°C. Deux échantillons de phosphate naturel d'origines Algérienne et Syrienne ont été examinés dans le but d'améliorer la production d'acide phosphorique. La diminution de perte en P₂O₅ dans le gypse co formé est fortement liée à la morphologie et à la distribution volumétrique des cristaux de gypse di hydrate qui affecte la séparation solide/liquide. Nous avons mis en évidence l'influence de la teneur en acide sulfurique en excès et du pourcentage en P₂O₅ dans l'acide phosphorique produit sur le rendement de récupération de P₂O₅ lors de la filtration. La teneur optimale de Al₂O₃ pour avoir une meilleure filtrabilité est de 1 % (en masse). Dans ces conditions, le rendement de récupération de P₂O₅ à partir de gypse a atteint les 96,16% pour le phosphate syrien et 95,89% pour le phosphate algérien.

1 Introduction

L'acide phosphorique est le deuxième acide produit après l'acide sulfurique. Il est employé en tant que matière première pour la production des détergents, des produits alimentaires, et des approvisionnements alimentaires pour des bétails et des pâtes dentifrices[1]. Dans notre usine, la production d'acide phosphorique par voie humide, est accompagnée d'un produit secondaire majoritaire, le gypse (CaSO₄.2H₂O) suite à l'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique à 80°C, en présence d'acide phosphorique recyclé[2]. La réaction chimique principale peut être illustrée par l'équation 1 dans laquelle la fluorapatite représente le phosphate naturel [2]:

où n = 0, 1 ou 2, selon la stœchiométrie de l'hydrate de sulfate de calcium qui cristallise [3].

Les courbes d'équilibres de phases du phospho-gypse montrent que le solide (gypse) co-formé avec l'acide

phosphorique (T = 80 °C, 25-26 % en P₂O₅) est le sulfate de calcium dihydrate [4]. Une étape délicate de filtration permet ensuite de séparer l'acide phosphorique produit. Toutefois de nombreux facteurs vont affecter la qualité de la cristallisation et par conséquent l'efficacité de la séparation solide/liquide (gypse ; P₂O₅ produit), ou, en d'autre terme, le rendement de récupération quantitative de P₂O₅. Les principaux facteurs identifiés sont la concentration en P₂O₅ produit, les variations plus ou moins importantes de la concentration d'acide sulfurique du milieu réactionnel, mais également l'effet d'éléments apportés comme impureté par le minerai phosphaté (aluminium, carbonate de calcium, silice active, fer et magnésium).

L'objectif du présent travail est d'étudier l'influence de ces différents éléments sur la cristallisation du gypse co-formé, le but ultime industriel étant d'améliorer les rendements de récupération de P₂O₅. Deux phosphates

d'origines différentes, Syrienne et Algérienne, ont été examinés.

2 Procédure expérimentale

2.1. Analyse des minerais de phosphate

Le tableau 1 présente la composition chimique des deux phosphates naturels syrien et algérien dont les métaux sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique.

Tableau 1. Analyses chimiques complète des deux phosphates syrien et algérien (% massique)

Constituant en %	Phosphate Syrien	Phosphate Algérien
Humidité	3,9	0,52
P ₂ O ₅	29,70	31,45
SO ₃	1,48	3,00
CO ₂	6,40	5,93
SiO ₂	8,65	0,80
CaO	48,78	51,20
Fe ₂ O ₃	0,13	0,41
Al ₂ O ₃	0,15	0,25
MgO	0,54	0,96

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse cristallographique qui permet d'identifier une phase minérale à condition qu'elle soit bien cristallisée et présente à des teneurs supérieures 2 à 3 % en volume. Le diagramme de diffraction des rayons X des deux phosphates, Syrien et Algérien, est présenté dans la figure 1.

Fig. 1. Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate Syrien et Algérien : les raies attribuées au Ca₅(PO₄)₃F sont présentées par (a), les raies attribuées au Ca₃(PO₄)₂ sont présentées par (b), les raies attribuées au CaCO₃ sont présentées par (c), les raies attribuées au CaF₂ sont présentées par (d), les raies attribuées au SiO₂ sont présentées par (e), les raies attribuées au Si sont présentées par (f).

Les raies principales sont attribuées au Ca₅(PO₄)₃F (2θ : 10,92 ; 16,89 ; 18,9 ; 21,9 ; 25,79 ; 28,11 ; 31,99 ; 32,26 ; 33,17 ; 39,4 ; 40,13 ; 42,43 ; 43,86 ; 44,8 ; 46,96 ; 49,57 ; 50,85 ; 51,77 ; 52,4 ; 53,08 ; 58,35). Nous notons la présence du Ca₃(PO₄)₂ dont les raies caractéristiques se situent à 2θ : 30,82 et 34,12. Les raies à 2θ = 23,05 ;

29,42 ; 35,96 ; 43,15 ; 48,50 ; 57,4 et à 2θ = 45,33 correspondent au CaCO₃ et CaF₂ respectivement.

Nous notons la présence du Silicium qu'on a dopés comme étalon dont les raies caractéristiques se situent à 2θ : 28,42 ; 47,20 et 34,12.

La présence de la silice quartz dont les raies caractéristiques se situent à 2θ = 20,86 ; 26,62 ; 36,51 ; 50,1 ; 54,85 est en bonne concordance avec l'analyse élémentaire du phosphate Syrien avec un taux de SiO₂ de 8,65 % (tableau 1). En revanche les oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium, présents en faible quantité, ne sont pas détectés par DRX même lors de l'enregistrement de diffractogrammes de longue durée.

2.2. Étude de l'influence des paramètres sur le rendement

Un pilote semi continu de type S3C (figure 2) simulant les conditions opératoires du procédé industriel di hydrate (T = 80 °C, 25-26 % en P₂O₅) a été installé.

Fig.2. Pilote S3C comportant : 1-Trémie de Phosphate ; 2-Régulateur de débit à vis ; 3-Contrôleur de débit ; 4-Thermocouple régulateur ; 5-Alimentation chauffante ; 6-Support chauffant ; 7-Agitateur en hélice ; 8 : Réacteur ; 9- trop-plein ; 10-pompes ; 11-débitmètre ; 12-Moteur axial ; 13-Cheminé d'évacuation ; 14-Réservoir d'acide Sulfurique ; 15- Réservoir d'acide phosphorique recyclé ; 16-Indicateur de niveau ; 17-suspension ; 1'-Gâteau de suspension ; 2'-Buchner (filtration) ; 3'-Acide Phosphorique ; 4'-Manomètre inverse ; 5'-Pompe à Palette

La séparation solide/liquide s'effectue lors d'une filtration par dépression dans laquelle la morphologie des cristaux affecte la séparation. Le contrôle de la distribution volumétrique des cristaux, hautement influencée par la nature et la teneur du phosphate en éléments essentiels, peut conduire à une meilleure filtrabilité et donc à un rendement de récupération de P₂O₅ plus ou moins satisfaisant.

Dans une étude préliminaire des deux phosphates, nous avons mis en évidence l'influence de la teneur en acide sulfurique en excès et du pourcentage en P₂O₅ dans

l'acide phosphorique produit sur le rendement de récupération de P_2O_5 lors de la filtration.

La concentration de l'acide sulfurique en excès, dosés par précipitation, a été trouvée optimale entre 25 et 35 g/L. Quant au pourcentage de P_2O_5 dans l'acide phosphorique produit, il doit être maintenu inférieur à 26 % pour conduire à un rendement de filtration élevé.

Dans les travaux présentés ici, pour une teneur optimale en acide sulfurique et pourcentage de P_2O_5 dans l'acide phosphorique produit fixés, nous avons étudié la morphologie et la distribution volumétrique des cristaux de gypse en fonction du pourcentage de l'aluminium (Al_2O_3) ajouté. Puis l'influence de ces paramètres sur la filtrabilité et donc le rendement de récupération d'acide phosphorique a été déterminée.

3 Résultats et discussion

La diminution des pertes en P_2O_5 lors de l'étape de filtration est fortement liée à la morphologie et à la taille des cristaux du gypse di hydraté qui perturberont le temps de filtration et la perte de charge appliquée [4]. La littérature précise que pour une meilleure filtrabilité, les cristaux de taille uniforme sont les plus souhaitables [2,5]. Les gros cristaux coexistant avec des petits en absence des cristaux de tailles intermédiaires offriront des faibles caractéristiques de filtration [5]. Les figures 3a et 3b représentent la morphologie de cristaux de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gypse) obtenus pour différents pourcentage en Al_2O_3 dans le phosphate d'origine. Les observations ont été faites par microscopie optique et il apparaît très clairement une modification de la forme des précipités de gypse lorsque l'alumine est présente.

a- sans ajout d' Al_2O_3 b- 1 % Al_2O_3 c- 3 % Al_2O_3

Fig.3a. Vue à 100 μm des cristaux de gypse : Phosphate algérien sans ajout d' Al_2O_3 (a), phosphate algérien à 1 % d' Al_2O_3 (b), phosphate algérien à 3 % d' Al_2O_3 (c)

La figure 4 illustre le rapport longueur/largeur des cristaux en fonction du pourcentage d' Al_2O_3 ajouté aux deux phosphates. L'ajout de l'alumine au milieu réactionnel a une influence positive sur la répartition et la morphologie des cristaux. Pour les deux phosphates, l'alumine à 1 % a pu favoriser une croissance régulière du cristal de toutes les directions, abaissant le rapport longueur/largeur de 3,4 (phosphate syrien sans ajout d' Al_2O_3) et de 3,94 (phosphate algérien sans ajout d' Al_2O_3) au 1,36 et 1,92 respectivement.

d- sans ajout d' Al_2O_3

e- 1% Al_2O_3

f- 3% Al_2O_3

Fig.3b. Vue à 100 μm des cristaux de gypse : Phosphate syrien sans ajout d' Al_2O_3 (d), phosphate syrien à 1 % d' Al_2O_3 (e), phosphate syrien à 3 % d' Al_2O_3 (f)

Fig.4. Rapport longueur/largeur des cristaux en fonction de pourcentage d' Al_2O_3 ajouté aux phosphates syrien et algérien

Dans l'objectif de confirmer les résultats issus de la microscopie optique, nous avons étudié la distribution volumétrique des cristaux de gypse par granulométrie laser. L'appareil utilisé est de type Mastersizer Micro de Malvern. La poudre est analysée par voie humide après dispersion dans un réacteur contenant du méthanol. La figure 5 représente la distribution volumétrique des cristaux de gypse issu de l'attaque de phosphate syrien par de l'acide sulfurique.

Fig.5. Distribution volumétrique des cristaux de gypse en fonction du pourcentage d' Al_2O_3 ajouté au phosphate syrien

Pour une teneur de 0,15 % en Al_2O_3 présent dans le phosphate d'origine Syrienne, 85,63 % des cristaux de gypse sont inférieurs à 240 micron tandis que pour une teneur de 1 % en Al_2O_3 seulement 51,15 % des cristaux sont inférieurs à 240 microns. Pour des teneurs de 2 et 3 % en Al_2O_3 présents dans ce phosphate, le pourcentage des cristaux de gypse qui sont inférieurs à 240 micron a augmenté respectivement jusqu'à 69,68 et 65,02 %.

L'analyse granulométrie du sulfate de calcium issu de l'attaque de phosphate syrien est présentée dans le tableau 2.

Tableau 2 . Statistique sur les dimensions des cristaux du gypse issus de l'attaque de phosphate syrien en présence d'aluminium

Item	Sans Additif	Al_2O_3				
	0.15 %	0.35 %	0.5 %	1 %	2 %	3 %
d_{10} (m)	22	18	22	20	30	33
d_{50} (m)	103	103	169	232	129	179
d_{90} (m)	265	372	427	510	446	457
Diamètre moyen (m)	133	158	197	240	191	216
Surface spécifique (m ² /g)	0.0512	0.0556	0.043	0.0332	0.038	0.040

Le diamètre d_{50} (50 % de cristaux en volume) se situe vers 103 m après l'ajout de 0,15% d' Al_2O_3 (Phosphate syrien) tandis que le diamètre d_{50} (50 % de cristaux en volume) se situe vers 203 m tout en ajoutant 1% d' Al_2O_3 , ce qui prouve la prolifération des cristaux lors de l'ajout de l'alumine.

Nous avons poursuivi l'étude au phosphate algérien. La figure 6 représente la distribution volumétrique des cristaux de gypse issu de l'attaque de phosphate algérien par de l'acide sulfurique.

Fig.6. Distribution volumétrique des cristaux de gypse en fonction de pourcentage d' Al_2O_3 ajouté aux phosphates algérien

Pour une teneur de 0,25 % en Al_2O_3 présent dans le phosphate d'origine Algérienne, tous les cristaux de gypse sont inférieurs à 240 micron tandis que pour une teneur de 1 % en Al_2O_3 seulement 66,58 % des cristaux sont inférieurs à 240 microns. De même, pour des teneurs

de 2 et 3 % en Al_2O_3 présents dans le phosphate algérien, le pourcentage des cristaux de gypse qui sont inférieurs à 240 microns a augmenté respectivement jusqu'aux les 72,12 et 91,08 %.

L'analyse granulométrie du sulfate de calcium issu de l'attaque de phosphate algérien est présentée dans le tableau 3.

Tableau 3. Statistique sur les dimensions des cristaux du gypse issus de l'attaque de phosphate algérien en présence d'aluminium.

Item	Sans Additif	Al_2O_3				
	0.25 %	0.35 %	0.5 %	1 %	2 %	3 %
d_{10} (m)	12,28	18,65	12,30	16,36	11,56	8,32
d_{50} (m)	45,74	87,6	71	142	114	34
d_{90} (m)	108	236	311	457	452	225
Diamètre moyen (m)	55	110	127	198	188	71
Surface spécifique (m ² /g)	0,248	0,238	0,271	0,152	0,24	0,427

Le diamètre d_{50} (50 % de cristaux en volume) se situe vers 46 m lorsqu'on est à 0,25% d' Al_2O_3 (Phosphate algérien) tandis que le diamètre d_{50} (50 % de cristaux en volume) se situe vers 142 m tout en ajoutant 1% Al_2O_3 , ce qui prouve la prolifération des cristaux lors de l'ajout de l'aluminium.

L'analyse de ces courbes montre que l'addition d'alumine influence fortement la taille des cristaux : la répartition volumétrique est beaucoup plus homogène et la prolifération efficace des cristaux est observée en présence de 1% d' Al_2O_3 pour les deux phosphates.

La figure 7 montre la variation du rendement de récupération de P_2O_5 en fonction de pourcentage d' Al_2O_3 dans les deux phosphates.

Fig.7. Rendement de récupération du P_2O_5 du gypse en fonction de pourcentage d' Al_2O_3 ajouté aux phosphates syrien et algérien

Les deux courbes présentent, pour les deux phosphates étudiés, un optimum du rendement de récupération de P_2O_5 pour une quantité d'alumine de 1 %

et ce résultat est en parfaite cohérence avec la morphologie régulière des cristaux de gypse (figure 3 et 4).

Le rapprochement des 3 paramètres étudiés, à savoir l'évolution de la morphologie des cristaux, leur distribution volumétrique et le rendement de récupération de P_2O_5 de gypse en fonction de l'addition d'alumine montre bien, d'une part l'influence d'agent favorisant la nucléation puis la croissance dans le milieu, d'autre part l'amélioration du rendement de récupération de P_2O_5 par le contrôle et l'optimisation de l'étape de filtration.

4 Conclusion

L'amélioration du rendement de récupération de l'acide phosphorique passe par une diminution des pertes de P_2O_5 lors de la filtration du gypse co-formé dans le réacteur. L'optimisation de cette étape est fortement liée à la morphologie et à la distribution volumétrique des cristaux de gypse di hydraté qui affecte la filtrabilité du mélange solide/liquide.

Cette étude a été menée sur deux phosphates d'origines syrienne et algérienne. Outre l'influence de la teneur en acide sulfurique en excès et du pourcentage en P_2O_5 dans l'acide phosphorique produit, il a été montré l'influence de l'addition d'impuretés dans le milieu réactionnel sur le rendement de récupération de P_2O_5 . La teneur optimale d'alumine, naturellement présent dans le minerai de phosphate, pour avoir une meilleure filtrabilité est de 1 % (en masse). Dans ces conditions, le rendement de récupération de P_2O_5 à partir de gypse a atteint les

96,16% pour le phosphate syrien et 95,69% pour le phosphate algérien au lieu de 94,71 et 94 % respectivement, ce qui est une amélioration considérable sur le plan industriel.

L'influence d'autres éléments présents en quantité non négligeable dans les minerais tels que le MgO , le SiO_2 active et sous forme de gel et le $CaCO_3$ est en cours de réalisation.

Références

1. Ahmad A. El Asmy, Homam M. Serag, Mohammad A. Mahdy, Moustafa I. Amin, Separation and purification technologie, *Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and floride*, **61**, 287-292 (2007)
2. E.A. Abdel-Aal, M.M.H.M., H. El-Shall, A.K Ismail, Hydrometallurgy, *Inceasing the filtration rate of phospho-gypsum using surfactant*, **85**, 53-58 (2006)
3. Samir I. Abu-Eishah, N.M.A.-J, Chemicals engineering journal, *Parametric study on the production of phosphoric acid by the dihydrate process*, **81**, 231-250 (2001)
4. Becker, P., Phosphates and phosphoric acid: raw materials, Technologie and economics of wet process (1989)
5. M.M. Rashad, M.H.H.M., I.A. Ibrahim, E.A Abdel-Aal, Journal of crystal growth, *Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminium and magnesium ions*, **267**, 372-379 (2004)