

Étude de l'évaporation d'une saumure naturelle. Corrélation conductivité-concentrations ioniques (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-})

H. Hammi, A. M'nif et R. Rokbani

Laboratoire des Procédés Chimiques, INRST, BP. 95, 2050 Hammam Lif, Tunisia

ABSTRACT: During evaporation natural brine crystallizes different salts. The limit between two steps is generally pointed using the density of the liquid phase in equilibrium with the crystallized salt. This method presents some disadvantages when used in the field especially when the pretreated brine is used to recover epsomite by refrigerating it.

The aim of this work is to establish a correlation between the measured conductivity and the specific density of a considered brine and then with its ionic composition. The plotted parameters will be used to define the highest limit before extracting magnesium sulfate from the brine.

1. INTRODUCTION

Les saumures naturelles sont des solutions fortement concentrées. Elles sont souvent assimilées à un système quinaire [1].

Le système océanique Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O a été souvent appliqué pour l'étude de ces solutions et le paramètre densité retenu pour marquer les limites entre les différentes étapes de cristallisation. Dans le cas de la saumure de Sebkhath El Melah de Zarzis à 35°C, ces séquences correspondent à : NaCl , NaCl + Kainite et NaCl + Carnallite + Sulfates magnésiens [2, 3].

Outre les difficultés que pose la mesure du paramètre densité sur le terrain, nous avons constaté l'existence d'un recouvrement entre les différents domaines dû à notre sens à deux types de facteurs :

- Des facteurs aléatoires : (variation de température, vitesse du vent, sursaturation...).
- Des facteurs contrôlables tel que la délimitation de la coupure entre deux domaines de cristallisation.

Pour résoudre cette dernière difficulté nous avons pensé à l'établissement d'une corrélation entre les concentrations ioniques et la conductivité.

Dans cette étude nous avons considéré l'évolution de la concentration des ions majeurs (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) en fonction de la conductivité et de la densité.

2. METHODES D'ANALYSES ET REACTIFS UTILISES

Pour les analyses qui ont été effectuées au cours de cette investigation, des produits chimiques de qualité R.P ont été utilisés. Les méthodes d'analyse ont été choisies en fonction des concentrations moyennes des ions et ont fait l'objet d'études préalables sur des solutions synthétiques. Il s'agit de :

- La spectrométrie de flamme pour l'analyse du sodium et du potassium.
- La potentiométrie pour la détermination du chlore.
- La complexométrie pour le dosage du magnésium et du calcium.
- La gravimétrie pour la détermination du sulfate.

Pour les déterminations conductimétriques, un conductimètre type Consort C 832 muni d'une électrode (consort C99 $K= 8.22$ à 25°C) a été utilisé pour mesurer la conductance de la solution au cours de son évolution.

Pour la caractérisation des phases solides obtenues, le dispositif de diffraction X est un générateur Philips PW 1730/10 muni d'un goniomètre PW 1050/81 et d'une anticathode en cuivre PW 2233/20 permettant de réaliser des diffractogrammes de poudre.

Les mesures de densité sont faites à l'aide d'une balance hydrostatique se basant sur le principe d'Archimède.

3. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

3.1 Matière première

Pour les besoins de cette étude, la matière première a été prélevée de Aïn Serab à Sebkhia El Melah de Zarzis. Les caractéristiques chimiques de cette saumure sont données dans le tableau ci-dessous :

Composition ionique de la saumure naturelle en g/l

Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Cl	SO ₄ ⁼	salinité	densité
50	7,65	40,32	0,40	210,30	29,33	338	1,241

3.2 Conduite d'une évaporation

L'évaporation isotherme a été conduite par étapes. A la fin de chaque étape sont effectuées des mesures de densité, et de conductance ainsi que des prélèvements d'échantillons solide et liquide pour les déterminations physico-chimiques. L'opération est conduite conformément au schéma de la figure 1. Les points 1, 2, ..n, marquent respectivement la fin des étapes 1, 2, ..., n.

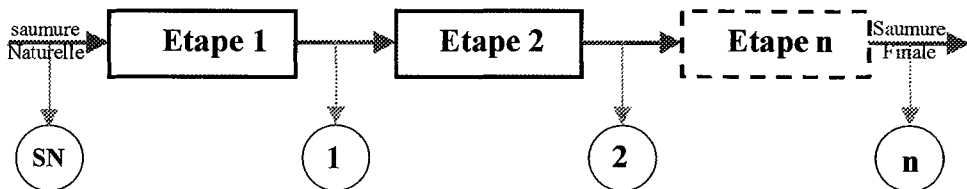


Figure 1 : conduite des essais d'évaporation

3.2 Procédure expérimentale

Cette étude comprend deux phases :

La première phase a été réservée au traçage du cheminement de la saumure naturelle et aux mesures conductimétriques au cours de l'évolution de la saumure naturelle. A cet effet des échantillons de 2 litres de saumure naturelle ont été soumis à une évaporation isotherme à 35°C (température moyenne sur site durant la saison chaude). Au cours du processus les phases liquides ont été échantillonnées pour mesurer la densité, la conductivité ainsi que la composition ionique. Les phases solides en équilibre ont été simultanément échantillonnées et analysées chimiquement et par diffraction des rayons X.

La deuxième phase a été consacrée à des mesures de conductance "en retour" en procédant au cheminement inverse de l'évaporation. A cet effet la saumure naturelle a été tout d'abord évaporée à 35°C jusqu'à une densité de 1,334 sans prélever les sels déposés. La quantité d'eau évaporée est déterminée par la différence des masses (cristallisoir+saumure+sel) avant et après évaporation. Les mesures conductimétriques "en retour" à 35°C sont

effectuées après addition de quantités d'eau connues, agitation du mélange solide - liquide et décantation. Le passage d'un point au suivant est lié à la constance de la conductance pour une même addition d'eau.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 Cheminement de la saumure naturelle de Zarzis

4.1.1 Cheminement théorique

L'isotherme 35°C du système quinaire océanique (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} // H_2O) a été utilisée pour tracer le cheminement de la saumure étudiée à l'équilibre de cristallisation.

Le chemin théorique obtenu (figure 2) montre que l'évaporation isotherme permet de récupérer les sels suivants :

- 1ère étape (z z') : NaCl (la saumure s'évapore et dépose du NaCl sans changer la position du point représentatif sur le diagramme).
- 2ème étape (z' x) : NaCl + Kainite ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- 3ème étape (x R) : NaCl + Kainite + Kiésérite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- 4ème étape (R) : NaCl + Kainite + Kiésérite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + Carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 5^{ème} étape (R Z) : NaCl + Carnallite + Kiésérite

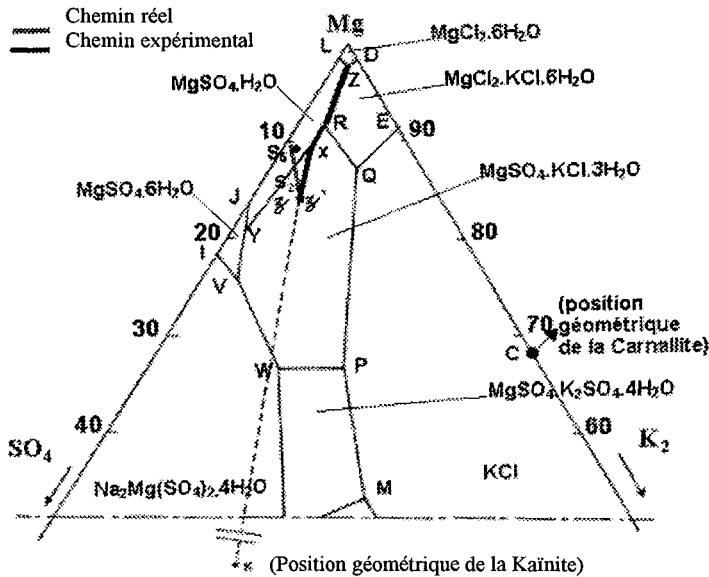


Figure2 : Cheminements théorique et expérimental de la saumure de Zarzis

4.1.2 Cheminement expérimental

A chaque étape de l'évaporation isotherme les phases liquides et solides en équilibre ont été analysées chimiquement. Les résultats obtenus ont été transformés en coordonnées de Jänecke en se basant sur les équations suivantes :

$$\% K_2 = \frac{[K_2]}{D} \times 100, \quad \% Mg = \frac{[Mg]}{D} \times 100; \quad \% SO_4 = \frac{[SO_4]}{D} \times 100.$$

$$D = [K_2^{2+}] + [Mg^{2+}] + [SO_4^{2-}].$$

Les données calculées sont répertoriées dans le tableau I, et le chemin réel tracé sur la figure 2. Cette dernière montre que le chemin réel est très différent du chemin théorique.

Tableau I : Les coordonnées de Jänecke des différentes saumures obtenues à 35°C

Si	% K ₂	% Mg	% SO ₄
SN	3,80	84,55	11,65
S ₁	4,03	84,15	11,82
S ₂	4,13	84,73	11,14
S ₃	3,81	84,68	11,51
S ₄	3,66	84,65	11,69
S ₅	0,89	89,44	9,68

L'analyse, des sels (Sd_i) obtenus, est répertoriée dans le tableau II.

Tableau II : Résultats d'analyse des sels obtenus à 35 °C en % massique

Sd _i	%Mg	%Na	%K	%Cl	%SO ₄
Sd ₁	1,826	28,33	1,45	49,70	1,04
Sd ₂	1,875	28,20	1,36	49,92	1,33
Sd ₃	1,945	28,32	1,69	48,82	1,70
Sd ₄	2,803	20,45	1,13	38,51	2,87
Sd ₅	7,505	8,37	7,70	33,70	10,60

Trois types de sels ont été identifiés suite à l'analyse des spectres de diffraction X des sels déposés (Tableau III) :

Tableau III : Répartition des sels en trois groupes :

Désignation	Symboles Tableau II	d _{initiale}	d _{finale}
Sel N°1	Sd ₁ +Sd ₂ +Sd ₃	1,241	1,294
Sel N°2	Sd ₄	1,294	1,310
Sel N°3	Sd ₅	1,310	1,344

D'après la répartition du tableau III, le sel N°1 devrait correspondre à la cristallisation de NaCl (zz'), le sel N°2 à celle du mélange de NaCl et de sels magnésiens sulfatés et potassiques (kainite et Kiésérite) (z'R) et le sel N°3 (RZ) a un mélange de NaCl de carnallite et de Kiésérite. Ces hypothèses tiennent compte du cheminement théorique déduit à partir du diagramme quinaire océanique pour les isothermes étudiées.

Les sels des étapes 2 et 3 du cheminement théorique ne forment plus qu'un seul sel d'après notre répartition. En effet l'analyse aux rayons X du mélange (sel N°2) et la reconstitution minéralogique hypothétique montrent qu'il s'agit d'une matrice de NaCl très humide contenant (32%) H₂O, (7%) Kainite et (8%) MgCl₂ (Il s'agit plutôt du magnésium contenu dans la solution d'enrobage). Le sel N°3 quant à lui est un mélange de NaCl (21%), carnallite (45%), Kiésérite (15%) et H₂O (8%). Cette répartition est en accord, qualitativement avec le diagramme quinaire de solubilité sans toutefois refléter l'aspect quantitatif et particulièrement le début de la séquence théorique 3 qui indique la saturation en MgSO₄.

Pour mieux définir les frontières entre les différentes séquences salines à l'instar de ce qui a été déduit du diagramme du système étudié et particulièrement la frontière entre les domaines de la Kainite et de la Kiésérite (Voir figure 2) correspondant à la saturation en MgSO_4 , à la température considérée, nous avons établi l'évolution des concentrations molaires (NaCl , KCl , MgSO_4) en fonction de celle de MgCl_2 .

4.2 Etude de l'évolution des concentrations salines en fonction de la concentration de MgCl_2 .

Pour les besoins de cette étude la composition de la saumure au cours de son évolution est exprimée en moles de sel par 1000 moles d'eau.

Sur la figure 3 nous avons représenté l'évolution des différents ions en fonction de la concentration en MgCl_2 . Le but de cette opération étant la visualisation des frontières entre les étapes cristallines successives et en particulier l'apparition de l'étape N°3 qui correspond à la saturation de la saumure en équilibre avec les sels de fond en MgSO_4 .

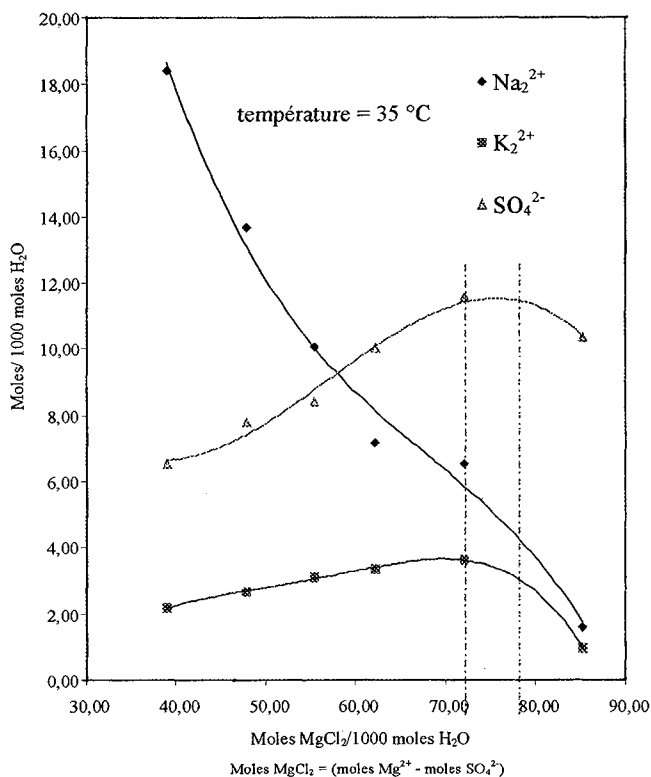


Figure 3 : Evolution de la concentration des différents sels en fonction de la concentration en MgCl_2

Les résultats précédents n'ont pas permis de définir avec précision les frontières entre les différents domaines de cristallisation. Cette constatation se confirme encore plus quand il s'agit d'établir le maximum en MgSO_4 dans la saumure en évolution, celui-ci se situe dans un intervalle large.

Pour résoudre cette difficulté une étude conductimétrique a été effectuée.

4.3 Etude conductimétrique

4.3.1 Première phase : Suivi conductimétrique de la saumure au cours de son évolution.

Les mesures de la conductance, de la solution au cours de son évolution par évaporation, ont été faites tout d'abord en gardant le sel au fond du cristalliseur et par la suite en éliminant le dépôt salin à l'occasion de chaque mesure (la deuxième procédure étant la plus proche de la réalité d'une exploitation par évaporation solaire). Les résultats obtenus à 25 °C sont reportés sur la figure 4.

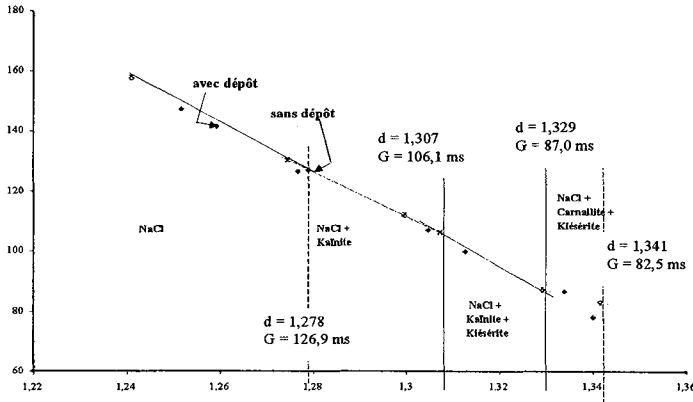


Figure 4 : Evolution de la conductance en fonction de la densité

Cette figure permet de distinguer les quatre étapes telles que définies à partir du diagramme quinaire figure 2. La frontière, entre la fin de la deuxième étape et le début de la troisième étape, est parfaitement délimitée et correspond à la densité 1.307 et à la conductance 106.1 ms. Cette conclusion nous a conduit à étudier l'évolution des concentrations ioniques en fonction de la conductivité à 25°C, en vue de confirmer nos résultats. Les figures 5 à 9 regroupent l'ensemble des résultats expérimentaux.

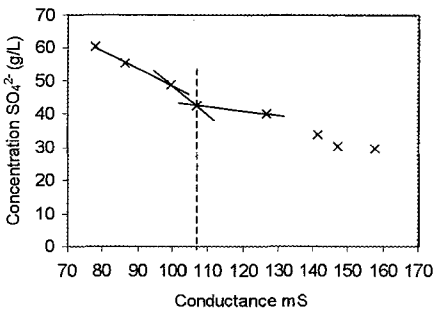


Figure5: Concentration de l'ion sulfate en fonction de la conductance

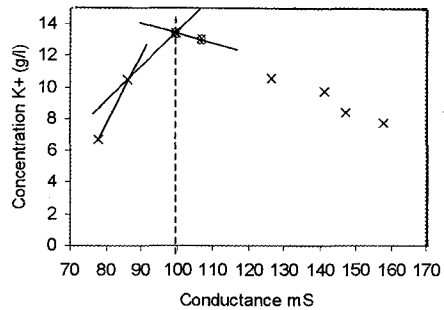


Figure 6 : Concentration de l'ion K en fonction de la conductance

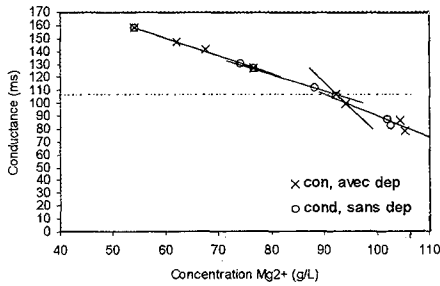


Figure 7: Concentration de l'ion Mg^{2+} en fonction de la conductance

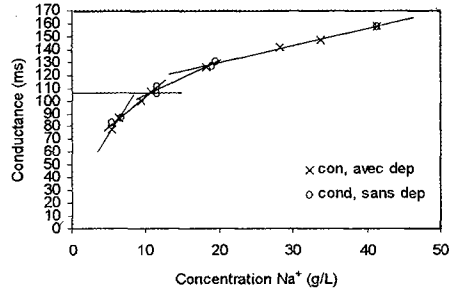


Figure 8 : Concentration de l'ion Na^+ en fonction de la conductance

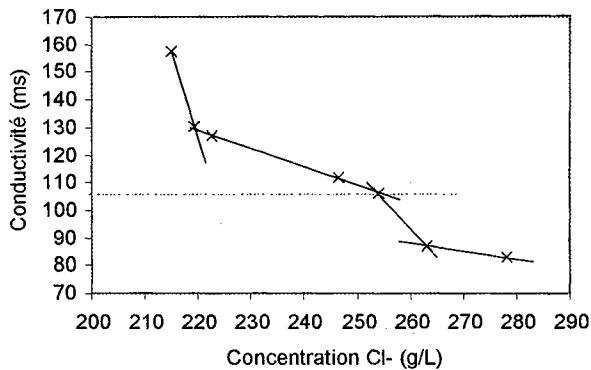


Figure 9 : Concentration de l'ion Cl^- en fonction de la conductance

Les figures 5, à 9 montrent que l'évolution de la conductance fait apparaître les changements de phase qui interviennent lors de l'évaporation d'une saumure. L'apparition du début de cristallisation du sulfate de magnésium précédemment définie ($c = 106,1$ ms) se confirme à moins de 1% près pour les ions SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , et Na^+ , toutefois l'erreur atteint 6% avec l'élément K^+ . Ce dernier résultat peut être imputé à notre avis aux difficultés de dosage de K^+ en présence des alcalins et alcalino-terreux.

L'étude conductimétrique semble fournir un outil plus performant qui fixe cette limite à $c = 106,1$ ms ce qui correspond à une densité ($d = 1,307$).

4.3.2 Deuxième phase : Suivi conductimétrique de la saumure au cours de la dissolution des sels cristallisés

Pour confirmer les résultats précédents, des échantillons de saumure naturelle ont été soumis en continu à une évaporation isotherme à $35^\circ C$, jusqu'au dépôt des différentes séquences cristallines ($d = 1,340$). Le système a été alors maintenu à $35^\circ C$ et une dissolution graduelle des sels formés a été pratiquée en ajoutant successivement des volumes d'eau de 50 ml jusqu'à remplacement intégral de la quantité d'eau évaporée. Entre deux additions d'eau une mesure in-situ de la conductance est effectuée. Les résultats obtenus sont répertoriés dans la figure 10. Il est à constater que les quatre étapes de cristallisation sont bien distinctes et que la limite entre les étapes 2 et 3 se situe à 136,5 (ms) au lieu de 106,1 (ms). Cet écart peut être imputé au fait qu'au cours des mesures effectuées lors de l'évolution de la saumure par

évaporation, le milieu est le siège de formation de micro cristaux qui du fait de leur présence à l'interface solution - électrodes peuvent modifier le résultat.

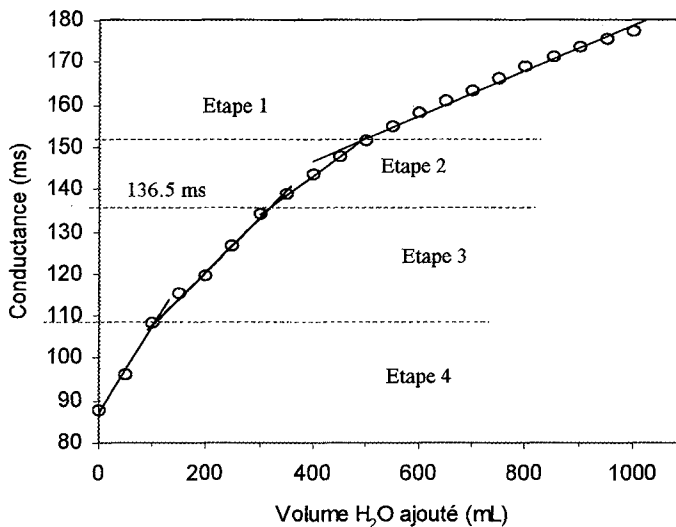


Figure 10 : Evolution de la conductance en fonction du volume d'eau ajouté

Ce résultat confirme donc les mesures faites d'une manière directe au cours de l'évaporation de la saumure. Cependant la valeur obtenue (136,5 ms) ne peut être utilisée dans la pratique pour signaler le point de soutirage en vue de cristalliser l'epsomite étant donné que notre objectif est la recherche d'un moyen pratique pouvant être utilisé industriellement.

5. CONCLUSION

L'étude précédente a permis d'établir l'évolution de la conductance en fonction de la densité pour la saumure naturelle de Zarzis au cours de son évaporation isotherme à 35°C.

L'évolution de la conductance en fonction de la concentration des ions majeurs a été déterminée. Les résultats obtenus permettent outre une meilleure délimitation des domaines de cristallisation, de mieux préciser l'optimum correspondant à l'ion SO_4^{2-} . La composition de la saumure prétraitée (évaporation isotherme) en vue de la récupération de l'epsomite (par refroidissement) a été fixée en terme de conductance à 106,1 ms.

Remerciements.

Les auteurs remercient le Professeur R. Cohen Adad (Univ. Lyon I) pour avoir bien voulu accepter de prodiguer ces conseils pour la rédaction de ce document.

Références

- [1] N.K.Ariguib, R.Rokbani ; Journée d'étude sur les saumures juillet 1995.
- [2] A. M'nif & R. Rokbani : Asian journal of chemistry, vol.12, N°1, 2000, pp 58- 68.
- [3] H. Hammi : Application du diagramme quinaire océanique à l'étude de l'évaporation isotherme de la saumure de Zarzis. DEA.Fac. Sc. Sfax.1998.