

Cristallisation polytherme de l'epsomite à partir d'une saumure naturelle. Application du système : Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$

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

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

ABSTRACT. Sebkhah El Melah Natural Brine is a complex high concentrated aqueous solution. To study this kind of saline solutions many authors assimilate them to a quinary system represented by Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$. In the case of Sebkhah El Melah brine, magnesium and sulfate ions seem to be sufficiently high to recover Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). The aim of this work is firstly to apply the above mentioned diagram allowing the production of the considered salt, calculate the recovery rates and secondly to test the conceived process at the laboratory scale.

1. INTRODUCTION

L'exploitation industrielle, des saumures naturelles abondantes dans les Sebkhahs et Chotts du Sud Tunisien, est conditionnée par la mise au point de procédés spécifiques dont les viabilités technique et économique devront être préalablement prouvées.

A cette fin, nous avons convenu d'exploiter le système Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ à différentes températures pour la valorisation de la saumure naturelle de Sebkhah El Melah de Zarzis dont l'évaporation solaire conduit entre autre à la cristallisation d'une carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sulfatée difficilement décomposable [1,2,3].

Considérant que cette saumure est fortement magnésienne et que sa teneur en sulfate est importante [4,6], nous avons jugé utile de cristalliser le sulfate de magnésium pour aboutir à un triple objectif :

- Minimiser la teneur en Mg^{2+} dans la saumure en vue de faciliter l'évaporation au cours des séquences de cristallisation ultérieures.
- Minimiser la teneur de l'ion SO_4^{2-} ce qui permet d'obtenir une carnallite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) désulfatée lors de la dernière phase de cristallisation.
- Récupérer de l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) qui sera utilisée pour la conversion de KCl en K_2SO_4 .

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La cristallisation polytherme a été entreprise en deux étapes : La première à 35°C permet l'obtention de NaCl et d'une saumure prétraitée qui fait l'objet d'un refroidissement ($0^\circ\text{C} < T < 10^\circ\text{C}$) au cours d'une seconde étape pour cristalliser l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Le schéma de principe du procédé adopté est celui indiqué sur la figure 1.

Le magnésium est dosé par complexométrie, les ions sulfate par gravimétrie, les chlorures par potentiométrie (appareil de type Titrimètre DMS 716 de marque Ω Metrohm), le sodium et le potassium par un photomètre à flamme d'émission à basse température PFP 7 de marque JENWAY.

Pour la diffraction des rayons X, le dispositif expérimental est un générateur PHILIPS PW 1730/10 muni d'un goniomètre PW 1050/81 et une cathode en cuivre PW 2233/20.

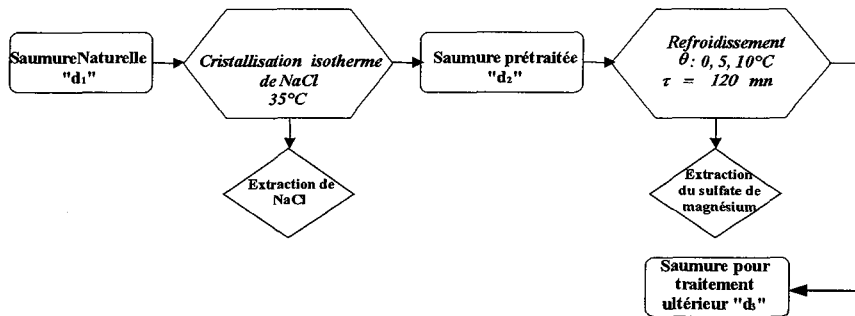


Figure 1 : Schéma de principe du procédé de cristallisation de l'epsomite.

3. ETUDE THEORIQUE DE LA PRECONCENTRATION

Considérant le schéma de principe de la figure 1. Il est évident que l'étape de cristallisation isotherme à 35°C est une étape décisive étant donné son impact sur le résultat de l'opération de cristallisation à froid de l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Cette remarque nous a conduits à l'étude de cette opération à partir de l'isotherme 35°C du diagramme Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} // \text{H}_2\text{O}$.

3.1 Cheminement de la saumure durant la préconcentration

La composition de la saumure naturelle de Sebkhia El Melah de Zarzis a été exprimée en coordonnées de Jänecke qui ne tiennent compte que des variations en ions Mg^{2+} , K_2^{2+} et SO_4^{2-} . Les équations suivantes permettent le calcul de ces coordonnées:

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

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

Le point mélange z est indiqué dans le diagramme de la figure 2.

Au cours de l'évaporation isotherme, la saumure considérée évolue en déposant tout d'abord du NaCl entre z et z' (z et z' sont confondus en projection centrale) et par la suite un mélange de NaCl et de Kaïnite ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tout en évoluant entre z' et x (dans les conditions stables telles que exprimées par le diagramme à la température considérée). Ainsi entre les points z et z' la saumure se concentre en Mg^{2+} et SO_4^{2-} . Lorsque la concentration en sulfate atteint son maximum (théoriquement en z') la solution ainsi obtenue devrait être soutirée pour subir le refroidissement en vue de déposer de l'epsomite et du chlorure de sodium.

3.2 Calcul de la composition de la saumure z'

Le calcul de la composition de la solution correspondant au point z' est indispensable pour la détermination de ses coordonnées et de sa position géométrique sur le diagramme océanique à 0°C.

Le point z' correspond au début de précipitation de la Kaïnite ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dont le domaine de cristallisation a pour nappe de saturation la surface délimitée par (WPQRXYV). La connaissance des coordonnées des points W P Q, au moins, est nécessaire pour la détermination de celles de z' (fig.2). Les coordonnées des points P et Q (tableau I) ont été repris de la bibliographie[6].

La composition du point W a été vérifiée expérimentalement. A cet effet, connaissant les coordonnées de Jänecke du point W (à partir du diagramme à 35°C), une solution légèrement diluée a été préparée et soumise à évaporation lente et isotherme à 35°C. A l'apparition des premiers cristaux de sel, la solution a été filtrée et analysée.

Le filtrat obtenu a servi pour poursuivre l'évaporation isotherme.

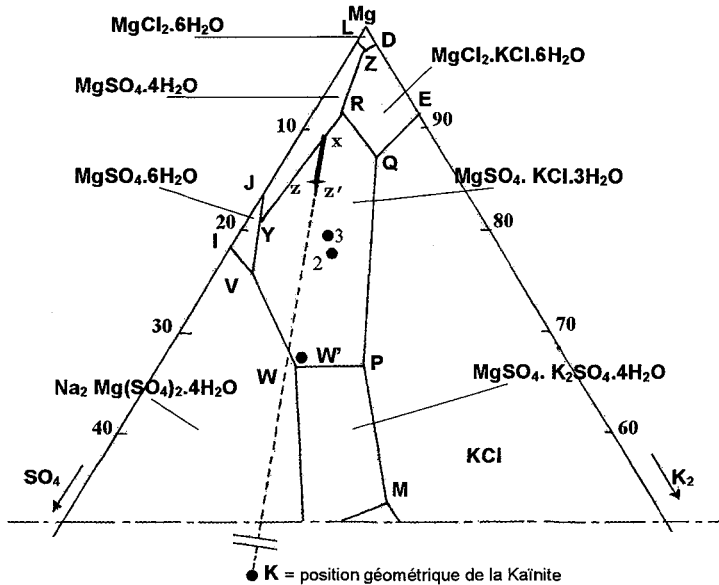


Figure 2 : Lieu du point z sur le diagramme quinaire à 35°C

Tableau I : Coordonnées des points P et Q en moles / 1000 moles d'eau.

Point	Na ₂ ²⁺	K ₂ ²⁺	Mg ²⁺	Cl ₂ ²⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
P	12.50	11.70	57.250	66.700	14.750	1000
Q	4.06	6.87	74.839	81.470	4.299	1000

Les analyses chimiques des filtrats correspondant aux points 1, 2 et 3 obtenus lors de cette expérience sont rassemblées dans le tableau II :

Tableau II : Coordonnées des points 1, 2 et 3 en moles / 1000 moles d'eau.

Point	Na ₂ ²⁺	K ₂ ²⁺	Mg ²⁺	Cl ₂ ²⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
1 (W')	12.5	11.7	57.25	81.45	14.75	1000
2	4.69	10	66	80.69	12	1000
3	2	8.29	77.145	87.435	10.32	1000

Ces points sont situés sur la nappe de saturation considérée. Le point 1 se trouve très proche du point W il a alors été désigné par W'.

Connaissant les coordonnées des points P, Q et W', nous avons alors déterminé la concentration en Mg^{2+} de la solution z'. Les coordonnées des points P, 2 et 3 ont permis de calculer celle en Na_2^{2+} . [2]

Le tableau III donne la composition du point z' :

Tableau III : Composition en moles / 1000 moles d'eau du point z' :

z'	Na_2^{2+}	K_2^{2+}	Mg^{2+}	Cl_2^{2-}	SO_4^{2-}	H_2O
Moles/1000moles d'eau	0.88	5.73	91.93	98.535	6.93	1000

Les coordonnées du point mélange z' ont été calculées, le lieu de ce point sur le diagramme quinaire à 0°C est donné sur la figure 3.

L'examen de cette figure montre que le point z' est à l'intérieur du domaine de cristallisation de l'epsomite. Ceci est dû au fait que les coordonnées du point mélange au cours de cette première étape restent fixes (les proportions entre K_2 , Mg et SO_4 restent les mêmes) malgré les changements intervenus dans la composition de la saumure entre z et z', en même temps le domaine de l'epsomite s'élargit simultanément avec l'abaissement de la température.

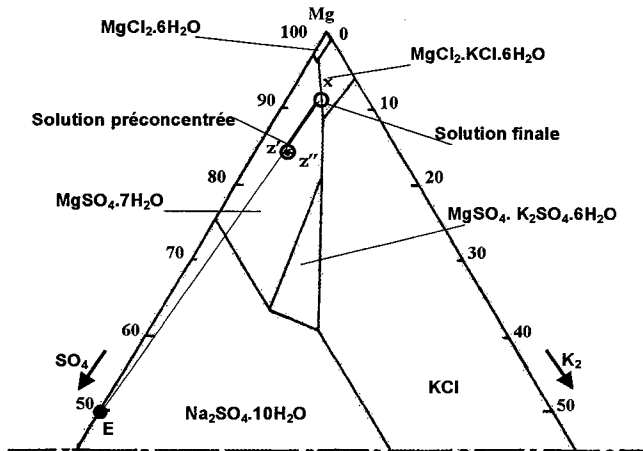


Figure 3 : Lieu de la solution préconcentrée sur le diagramme océanique à 0°C

Ces résultats montrent que le prétraitement à 35°C et par conséquent l'élimination de $NaCl$ constitue une étape primordiale avant l'étape de cristallisation de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ désignée ci-après étape 2.

Il est donc très important d'optimiser expérimentalement les conditions opératoires de la première étape avant d'entamer la seconde.

4.RESULTATS ET DISCUSSION

Pour marquer la limite de séparation entre les étapes 1 et 2, le paramètre densité a été retenu. A cet effet le suivi de l'évolution d'une saumure naturelle à 35°C a permis en particulier de tracer l'évolution de la concentration de l'ion SO_4^{2-} en fonction de la densité. Les résultats de ce suivi sont reportés sur la figure 4. Celle-ci montre que la concentration maximale en SO_4^{2-} est obtenue pour une densité de 1,310. Les coordonnées de Jänecke du point correspondant à cette solution ont été alors calculées. Le point mélange z'' qui la

représente se trouve dans le domaine de l'epsomite de l'isotherme à 0°C du système océanique (figure 3). Le refroidissement de cette solution (de 35°C à 0°C) précipite du sulfate de magnésium heptahydraté en suivant le chemin z''x dans le prolongement de Ez'' (E étant la position géométrique de l'epsomite $\{MgSO_4 \cdot 7H_2O\}$ sur le diagramme). En vertu de la règle du levier la quantité d'epsomite ainsi déposée est proportionnelle à la longueur du segment $[z''x]$.

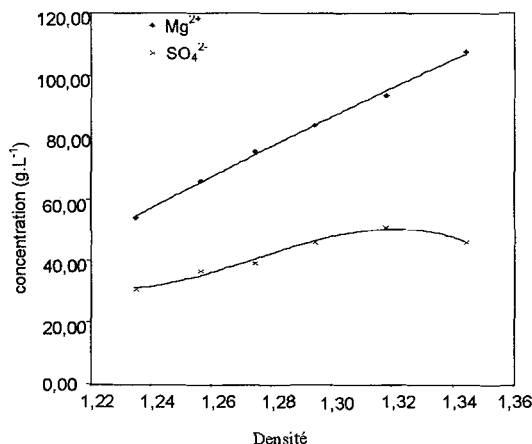


Figure 4 : Evolution des concentration en SO_4^{2-} et en Mg^{2+} en fonction de la densité

Considérant ces quelques remarques, un volume de 5 litres de saumure naturelle a été prétraitée pour réaliser l'étape 2 correspondant à la cristallisation polytherme.

Des volumes constants de 200 ml prélevés de cette solution ont été respectivement refroidis à 0, 5 et 10°C. Après séparation des phases en équilibre, leurs analyses chimiques ont donné les résultats répertoriés dans les tableaux IV et V suivants:

Tableaux IV : Composition chimique des liquides en (g.L⁻¹)

	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	densité
Solution initiale	92,279	11,550	12,468	253,980	48,241	1,310
Solution à 0°C	86,021	9,623	11,561	247,680	39,299	1,285
Solution à 5°C	85,960	10,161	12,030	247,404	41,652	1,283
Solution à 10°C	85,901	10,705	12,511	247,110	44,009	1,280

Tableaux V : Composition chimique des Solides en % massique :

	MgSO ₄	MgCl ₂	NaCl	KCl
Epsomite 0	81,333	15,950	1,283	1,071
Epsomite 5	85,310	12,635	1,360	0,692
Epsomite 10	89,295	9,314	1,433	0,317

Les solides ont été, par la suite, analysés par diffraction des rayons X (fig 5a, 5b, 5c). Ces diffractogrammes montrent que les sels obtenus sont à prédominance d'epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) qui est caractérisée par un pic principal à $2\theta = 21,054^\circ$ correspondant à une distance réticulaire $d = 4,216 \text{ \AA}$. D'autres pics correspondant à NaCl et dans certains cas à $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (bischofite), à la Kaïnite ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) ou bien à la schoenite ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) indiquent la présence de ces sels en faibles quantités.

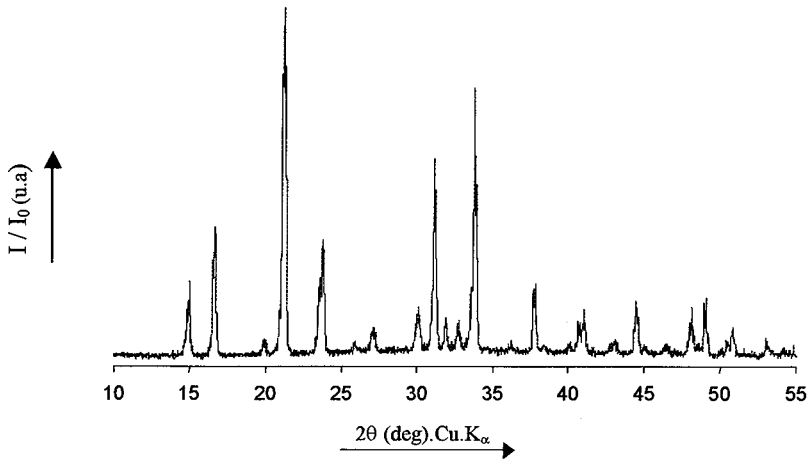


figure 5a: spectres de diffraction des RX du sel obtenu à 0°C

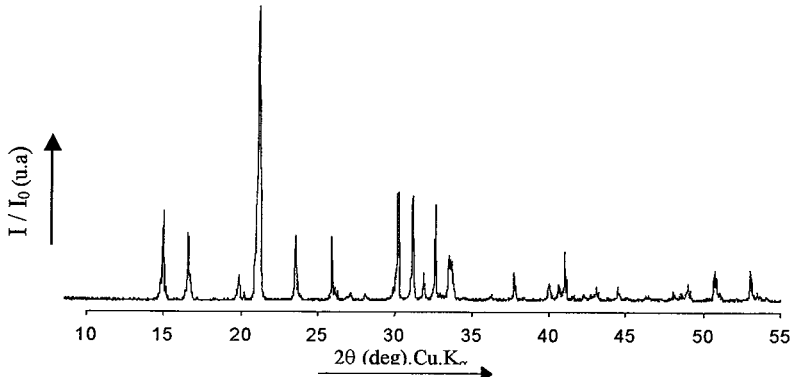


figure 5b: spectres de diffraction des RX du sel obtenu à 5°C

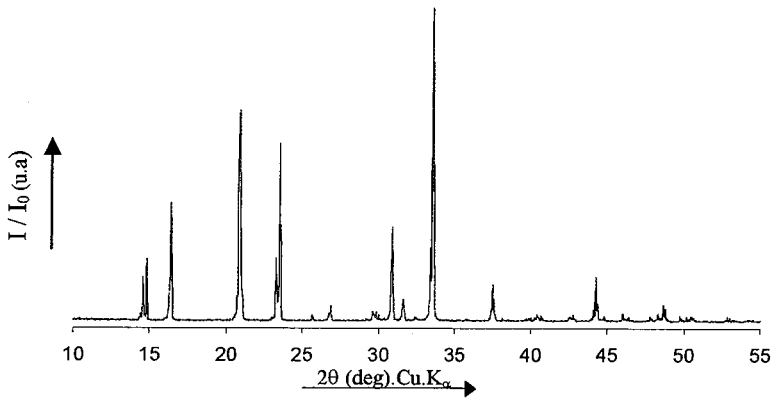


figure 5c: spectres de diffraction des RX du sel obtenu à 10°C

5. CONCLUSION

L'examen de l'ensemble des résultats montre que l'effet de la température sur la qualité du produit récupéré est très important.

En effet lorsque la température tend vers 0°C le rendement du procédé s'améliore alors que la qualité du produit se dégrade et inversement lorsque la température augmente et tend vers 10°C les constatations inverses sont observées.

Ces quelques remarques sont en accord avec nos prévisions déduites des diagrammes quinaires océaniques aux températures considérées.

La purification de l'epsomite brute a été entreprise sous forme de lavage par une solution saturée en sulfate de magnésium ce qui nous a permis d'avoir une epsomite atteignant une pureté de 99% . Les caractéristiques physico-chimiques du produit lavé permettent son utilisation dans les procédés de fabrication du sulfate de potassium.

Le degré de pureté du sel brut est dépendant de la température de refroidissement, du temps de séjour et de la densité à laquelle se termine la première étape d'évaporation isotherme.

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur R. Cohen Adad (Univ. Lyon I) pour les discussions enrichissantes que nous avons eu à ce sujet.

Références

- [1] A. M'nif & R. Rokbani: *Asian journal of Chemistry*, vol. 12, N° 1, **2000**, pp 58-68
- [2] H. Hammi : Application du diagramme quinaire océanique à l'étude de l'évaporation isotherme de la saumure de Sebkhath El Melah de Zarzis à 25 et 35°C. DEA. FSS. **1998**.
- [3] A. M'nif & R. Rokbani : *JCT de Tunisie Volume IV - N°3* pp 221- 244 ; juin **1998**.
- [4] R. Berthon & A. Aubry : "les saumures naturelles du sud tunisien" laboratoire des mines de potasse d'Alsace, Wittelsheim (Haut - Rhin) **1969**, pp 234-239.
- [5] R. Berthon : Représentation des équilibres de solubilité et utilisation des diagrammes. Gauthier-Villars éditeur. Paris. **1962**. pp 237-241.
- [6] Adel MNIF. « Contribution à l'étude des diagrammes d'équilibre pour la valorisation des saumures naturelles » thèse de spécialité, FST, **1984**.