J. Soc. Ouest Afr Chim. (2000) **009**, 59 - 76

DECOMPOSITION THERMIQUE DU PHOSPHOGYPSE MAROCAIN EN PRESENCE DE CHARBON

S-SEBBAHI[1], M.L.OUELD[1] CHAMEIKH[2], F.KIFANI SAHBAN[3], A.BOUKHARI[4] M.TAIBI et J.APJDF[1]

(1)Laboratoire de physico-chimie des matériaux, Laboratoire associé à l' AUF (LAF,502) ENS Takaddoum, B.P. 5118, Rabat (MAROC).

(2)Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott (Mauritanie).

(3)Laboratoire de thermodynamique et énergétique, Département de Physique, Faculté des Sciences, Rabat (MAROC).

(4)Laboratoire de chimie du solide appliquée, Laboratoire associé à l'AUF, (LAF,501) Faculté des Sciences, Rabat (MAROC).

(Reçue le 07 mars 1997 - Révisé le 15 juin 1999)

Summary : In this paper, we have studied the thermal décomposition of Jorf Lasfar phosphogypsum in presence of coal of vegetable origin. This study is carried out by thermogravimetric analysis and the obtained residues have been identified by infrared spectroscopy and by XR diffraction. The results show, that in presence of different types of char used as reductants agents (charcoal, char of bagasse, char of olive oil cake), the mass loss and the CaS tenor increase with the quantity of coal. The tow spectroscopic methods show that the final product is constituted by big quantity of CaS and smaller quantity of S_2Ox^{2-} (x vary from 3 at 6). The thermogravimetric data is represented in a satisfying way by the integral method of Coats and Readfern.The reaction occurs in a single stage and the obtained kinetic parameters for the différent mixtures are very close to those proposed in littérature.

Key words. gypsum, phosphogypsum, anhydrite, thermal décomposition, char, TGA

(1) auteur à qui la correspondance doit être envoyée

I - INTRODUCTION

Le Maroc est très connu pour sa richesse en phosphates. Il en est d'ailleurs le premier exportateur mondial. Au Maroc, les phosphates servent dans la fabrication de l'acide phosphorique essentiellement par la méthode sulfurique. L'acide sulfurique nécessaire à l'attaque des phosphates est, jusqu'à nos jours, importé. En plus de l'acide phos-

phorique, le procédé conduit également à la production du sulfate de calcium. Pour satisfaire la demande sans cesse croissante en acide phosphorique, l'importation du soufre et la production de sulfate de calcium augmentent en conséquence. La législation actuelle impose aux industries concernées, qui abandonnent le sulfate de calcium dans la nature, de trouver un moyen efficace pour que la fabrication de l'acide phosphorique soit un "procédé propre"[1].

Sur le plan fondamental, il est connu que la décomposition du sulfate de calcium est très difficile. Par contre, la réaction est facilitée par la présence de certains additifs gazeux et solides[1-18]. La plupart des travaux de la littérature visent la récupération du soufre à partir de la décomposition thermique du gypse[1 9-2 1].

Le phosphogypse de JorfLasfar, n'ayant jamais fait l'objet de recherches fondamentales, nous nous proposons d'étudier sa décomposition en présence de charbon de différentes origines.

II - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le phosphogypse utilisé provient des usines de JorfLasfar. L'analyse chimique de cette substance est indiquée dans le tableau 1[22]. Sa granulométrie est comprise entre 0.063 et 0.250 mm. Les différents types de réducteurs utilisés sont le charbon de bois, le charbon de la bagasse et le charbon des tourteaux et olives. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau II[23].

La réduction du phosphogypse en régime non-isotherme a été suivie à l'aide de l'appareil ATG type SETARAM, décrit dans un précédent travail[22], de la température ambiante à *1000 °C*. Nous avons étudié l'influence de la nature du charbon et du rapport $C/CaSO_4$ sur la décomposition réductrice du phosphogypse. Les essais ont été réalisés, sous air, sur des échantillons de même masse initiale (387,7mg) contenant le phosphogypse mélangé avec le charbon dans les proportions pondérales 1/11, 1/5 et 1/3. La vitesse de chauffe est de 350 °C/h. Les résidus des expériences sont ensuite analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge.

Composé	H_2O	SO_3	CaO	SiO_2	CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	F	MgO
Teneur	3,5	42,9	30,5	9,5	4,5	0,9	2,8	0,5	0,15	0,3

Tableau I : *Analyse chimique du phosphogypse*[22]

Échantillon	C % en masse	H % en masse	O % en masse	Cendres % en masse
Charbon de bois	83,53	3,09	12,60	0,78
Charbon de la bagasse	82,84	2,64	7,46	7,42
Charbon des tourteaux d'olives	79,78	4,44	2,87	12,91

Tableau II : *Analyse élémentaire du charbon résultant de la pyrolyse des différents échantillons à 400 °C* [23]

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractéristiques de la décomposition thermique

Le thermogramme de la décomposition du phosphogypse seul et du phosphogypse en présence du charbon de bois est donné sur la figure 1. La déshydratation qui se fait en une seule étape pour le phosphogypse seul (figure 2) se fait en deux étapes en présence du charbon (figure 3). Le premier pic à 90 °C correspondrait au départ de l'eau absorbée par le mélange au cours de sa préparation et le deuxième pic, situé à 180°C, correspondrait au départ de l'eau de cristallisation.

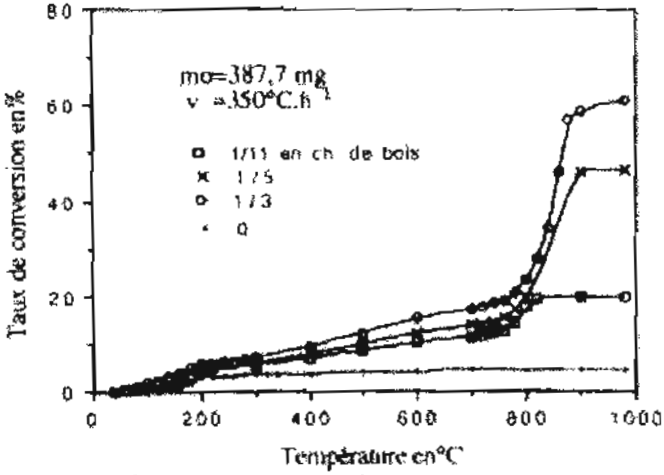


Figure I - *ATG du phosphogypse seul et du phosphogypse en présence du charbon de bois*

Après l'étape de déshydratation, la perte de masse constatée entre 220 °C et 400 °C serait due au départ des carbonates et des matières organiques présentes dans le phosphogypse et dans le charbon respectivement. Les réactions d'oxydation du carbone seraient à l'origine de la perte de masse à partir de 400 °C sous forme de CO et de CO_2 et la quantité de charbon restante entre ensuite en réaction avec le phosphogypse à partir de 750 °C où la conversion du phosphogypse se fait de façon significative pour se stabiliser à partir de 900 °C (figure 1). Quant à la vitesse de la réaction, elle est maximale à 805 °C lorsque le mélange est à 1/11 en charbon, à 855 °C lorsque le mélange est à 1/5 en charbon et à 870 °C lorsque le mélange est à 1/3 en charbon de bois (figure 3). De plus, le taux de conversion est dautant plus important que la quantité de charbon dans le mélange est élevée. D'ailleurs, comme on peut le voir sur les figures 1 et 3, le taux de conversion et la vitesse de la réaction augmentent respectivement avec la proportion du charbon dans le mélange. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Ali et al.[14], ceux de Biswas et al.[15], ceux de Turkdogan et al.[16], et ceux de Baraka[24].

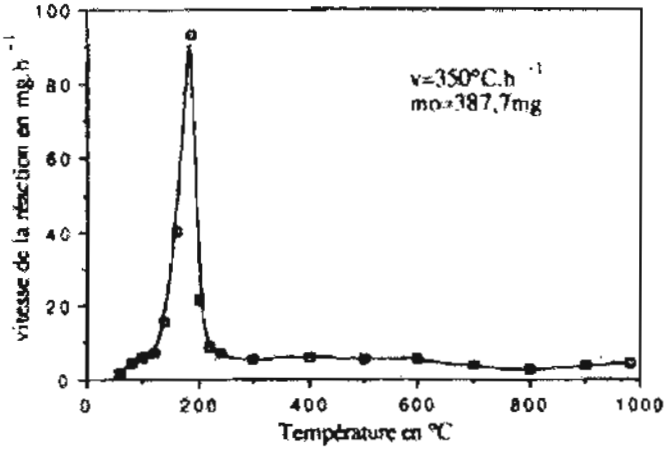


Figure 3 - *Vitesse de déshydratation du phodphogypse seul*

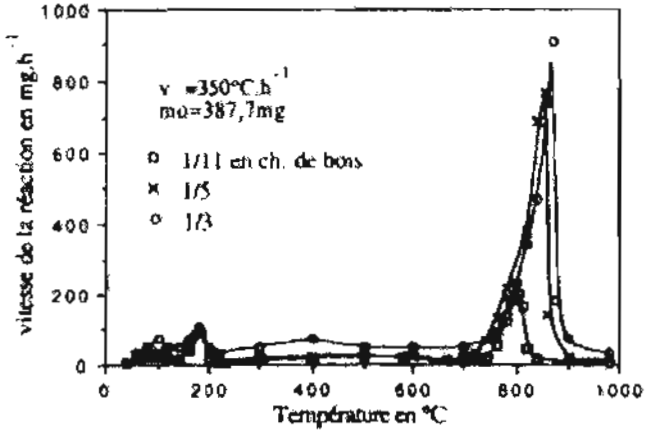


Figure 3 - *Variation en fonction de la température de la vitesse de décomposition du phosphogypse en présence du charbon de bois*

Par ailleurs, les tendances observées pour le charbon de bois (figures 1 et 3) sont pratiquement similaires à celles des deux autres types de charbon (figures 4, 5, 6 et 7) avec des rendements de fin de réaction légèrement différents (tableau III). Les mêmes constatations ont été avancées par Turkdogan et Vinters[16] pour la décomposition de $CaSO_4$ en présence de graphite, de la houille et du charbon végétal.

Compte tenu des vitesses de réaction obtenues avec les différents types de charbon (Tableau III), le mélange en présence de charbon de bois est le plus réactif des mélanges à 1/11 de charbon.

Par contre, pour les mélanges à 1/5 et 1/3 en charbon, celui contenant le charbon des tourteaux d'olives, est le plus réactif. D'après Turkdogan et Vinters[16], la réactivité est étroitement liée à l'aptitude des différents types de carbone à s'oxyder directement en CO et CO_2.

		Proportions en charbon		
Mélanges		1/11	1/5	1/3
Phosphogypse+	R(%) à 980 °C	20,05	46,56	61,13
Charbon de bois	T(°C)	805	855	870
	Vmax(mg/h)	199,12	765	910
Phosphogypse+	R(%) à 980 °C	19,60	46,90	56,12
Charbon de la bagasse	T(°C)	800	855	850
	Vmax(mg/h)	173,7	715,5	693
Phosphogypse+	R(%) à 980 °C	20,38	48,94	58,55
Charbon des tourteaux d'olives	T(°C)	795-800	865	870
	Vmax(mg/h)	198	787,5	918

R : rendement de fin de réaction en %

Tableau III - *Valeurs du taux de conversion obtenu à 980 °C, des vitesses maximales et des températures correspondantes*

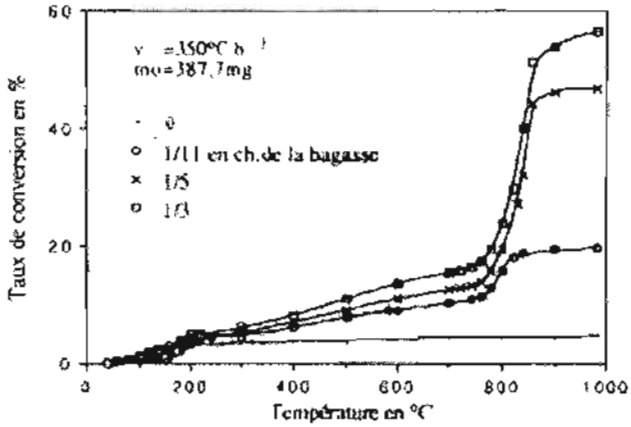


Figure 4 - *ATG du phosphogypse seul et du phosphogypse en présence du charbon de la bagasse*

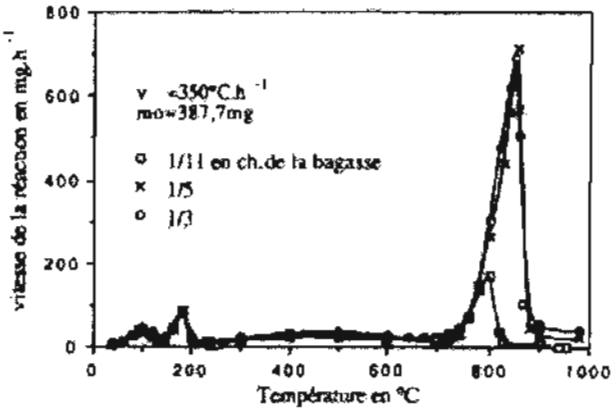


Figure 5 - *Variation en fonction de la température de la vitesse de décomposition du phosphogypse en présence du charbon de la bagasse*

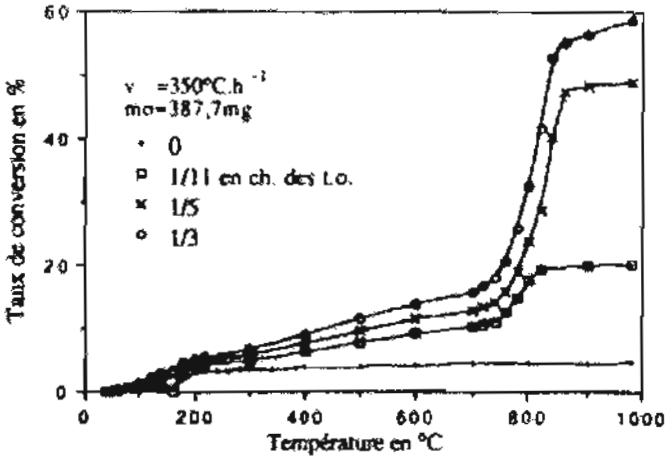


Figure 6 - *ATG du phosphogypse seul et du phosphogypse en présence du charbon des tourteaux d'olive*

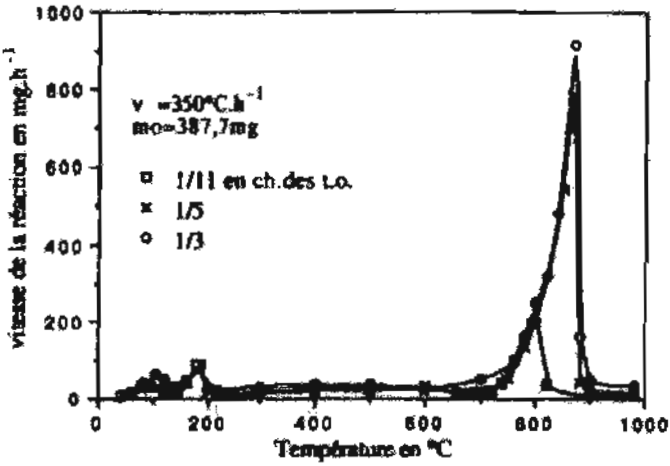


Figure 7 - *Variation en fonction de la température de la vitesse de décomposition du phosphogypse en présence du charbon des tourtaux d'olive*

Signalons qu'au cours des expériences, outre la formation d'un dépôt jaunâtre, il y a également dégagement d'odeur soufrée dans le cas du mélange à 1/5 en charbon. Ces odeurs deviennent de plus en plus persistantes dans le cas du mélange à 1/3 en charbon. Les dégagements gazeux peuvent s'expliquer par la décomposition de l'anhydrite pour donner le dioxyde de soufre et l'oxyde de calcium (sachant que la décomposition du gypse seul se fait à des températures supérieures à 1250 °C) selon le mécanisme proposé par Wheelock[3] et par Razia Farooki et al.[13] et dont la réaction de décomposition s'écrit :

$$2CaSO_4 + C \text{ ——— } 2SO_2 + 2CaO + CO_2$$

Le dioxyde de soufre ainsi formé réagit avec l'excès de carbone pour donner le dioxyde de carbone et le soufre élémentaire selon la réaction.

$$2SO_2 + 2C \text{ ——— } 2CO_2 + 2S$$

La spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X nous ont permis de caractériser les produits de fin de réaction tels que CaS et SO_2.

$$2CaSO_4 + C \text{ ——— } 2SO_2 + 2CaO + CO_2$$

$$CaSO_4 + 2C \text{ ——— } CaS + 2CO_2$$

En effet, la méthode de diffraction des rayons X a montré qu'au cours de la décomposition du phosphogypse, la formation de CaS augmente au fur et à mesure que le taux de charbon augmente dans le mélange réactionnel. Ainsi, dans le cas du mélange à 1/3 en charbon (Tableau IV), les distances réticulaires, calculées à partir des diffractogrammes du mélange, sont pratiquement identiques à celles qui sont données par les fiches ASTM pour le CaS pur[25], ce qui indiquerait que le produit majoritaire formé est CaS. Nos résultats concordent bien avec ceux de Baraka [24].

CaS (ASTM) [25] oldhamite		résidu à 1/3 de charbon de		
I/I_1	d(A°)	(bois) d(A°)	(bag.) d(A°)	(Lo.) d(A°)
		3,4502	3,4767	3,4767
< 1	3,28	3,2995	3,311	3,3115
		3,1839	-	-
		3,066	3,087	3,0868
100	2,846	2,8553	2,864	2,8732
		-2,712	2,736	
		2,6345	-	-
		2,065	-	-
70	2,013	2,017	2,017	2,0213
		-	-	1,9434
< 1	1,717	1,7172	1,720	-
21	1,6439	1,6407	1,646	-

Tableau IV - *Dépouillement des spectres de diffraction des rayons X des mélanges à 1/3 en charbon*

La spectroscopie infrarouge relève la disparition Progressive des bandes affectées aux vibrations du groupement SO_4^{2-} au fur et à mesure que la teneur en charbon augmente dans le mélange réactionnel (Tableau V). Parallèlement à la disparifion de SO_4^{2-}, nous constatons l'apparition de nouvelles bandes de faible intensité qui pourraient être attribuées aux groupements $(S_2O_6)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(S_2O_5)^{2-}$, et $(S_2O_4)^{2-}$ [26]. Nous observons également des bandes de faible intensité qui seraient relatives à $CaSO_4$ qui n'aurait pas réagi.

1/11	1/5	1/3	1/11	1/5	1/3	1/11	1/5	1/3	Attribution	
de charbon de bois			de charbon de la bagasse			de charbon des tourteaux d'olive				
1180	1175	-	1180	1180	-	1185	1185	-	ν_3 ($SO_4^=$)	vibration de valence de la liaison OS
1155	1155	-	1155	1155	-	1150	1155	-		
1120	1120	1095	1120	1125	1095	1090	1115	1095		
-	-	1060	-	-	1060	-	-	1065	ν_{sym} (SO_3)	
-	-	1025	-	-	1030	-	-	1030		
980	985	-	980	985	-	970	980	-	ν_1 ($SO_4^=$)	
-	935	955	-	940	960	-	940	965	ν_{sym} (SO_2)	
-	870	855	-	-	855	-	-	855		
670	670	665	670	675	665	665	670	670	ν_4 ($SO_4^=$)	vibration de déformation de l'angle OSO
-	640	650	-	645	650	-	645	655	def(SO_3)	
610	610	-	610	610	-	605	605	-	ν_4 ($SO_4^=$)	
-	565	570	-	565	575	-	575	575	def(SO_2)	
515	520	520	515	515	520	510	520	520	ν_2 ($SO_4^=$)	
-	-	495	-	-	495	-	-	495	def(SO_3)	
-	370	370	-	370	370	-	370	370		

Tableau V - *Valeurs des fréquences en cm^{-1} du phosphogypse en présence de :*

Analyse cinétique

Dans l'analyse cinétique des données thermogravimétriques, nous négligeons les effets diffusionnels et considérons que la décomposition du mélange phosphogypse-charbon est une réaction chimique. A cet effet, nous avons choisi la méthode intégrale de Coats et Redfern[27] dans laquelle l'équation de la réaction en régime non isotherme s'écrit:

$$d\alpha/f(\alpha) = (A/\Phi \,.\, \exp(-E/RT) \,.\, dT$$

avec α : degré devancement de la réaction

A : facteur préexponentiel ou facteur de fréquence

E : énergie dactivation

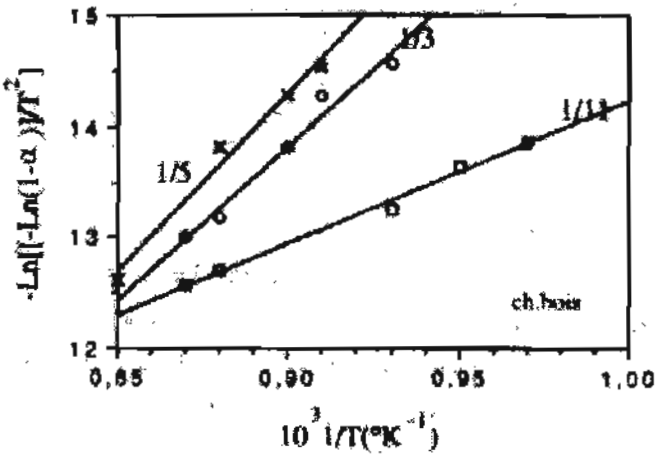
Φ : vitesse de chauffe

Dans cette méthode, $f(\alpha)$ est de la forme $(1 - \alpha)^n$. Lorsque $n = 1$, cas dans lequel nous nous plaçons, la forme logarithmique, après intégration de l'équation précédente générale de la vitesse de perte de masse, proposée par Coats et Redfern [27], est la suivante :

$$-\mathrm{Ln}\left\{\frac{-\mathrm{Ln}(1-\alpha)}{T_2}\right\} = \mathrm{Ln}\left\{\frac{AR}{\Phi E}\right\}\left\{1-\frac{2RT}{E}\right\} - \frac{E}{RT}$$

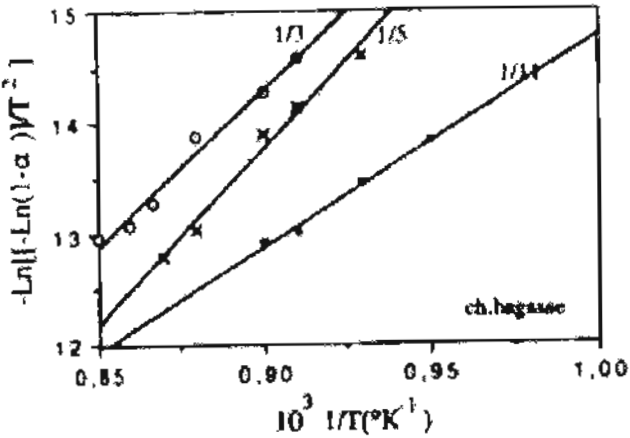
Les tracés de $-\mathrm{Ln}\left\{\frac{-\mathrm{Ln}(1-\alpha)}{T_2}\right\}$ en fonction de 1/T sont donnés sur les figures 8, 9 et 10.

Pour les différents mélanges, la méthode de Coats et Redfern représente les données de façon satisfaisante. D'après Skala[28] et Thakur et Nuttal[29], la réaction de décomposition des différents mélanges phosphogypse - charbon se fait en une seule étape dans l'intervalle de température 700 - 1000 °C, puisque le tracé présente une droite pour chacun des mélanges.



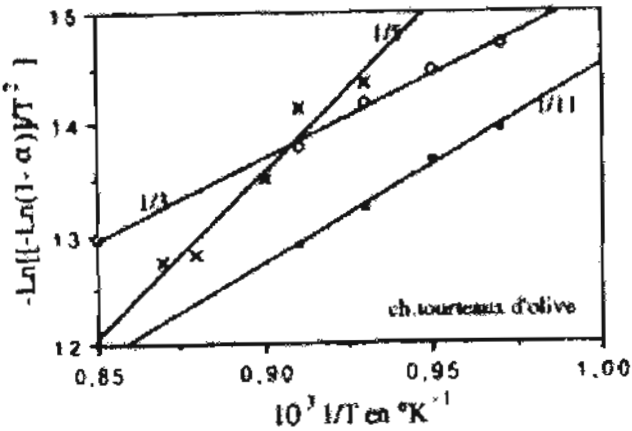
10^3 1/T (°K^{-1})

Figure 8 - *Cinétique, de décomposition du phosphogypse en présence du charbon de bois*



10^3 1/T (°K^{-1})

Figure 9 - *Cinétique de décomposition du phosphogypse en présence de charbon de la bagasse*



10^3 1/T (°K^{-1})

Figure 10 - *Cinétique de décomposition du phosphogypse en présence de charbon des tourteaux d'olive*

Les valeurs des paramètres cinétiques sont données dans le Tableau VI où sont également indiquées quelques paramètres de la littérature. Dans tous les mélanges à 1/11 en charbon, les énergies d'activation sont toujours inférieures à celles des mélanges à 1/5 et 1/3 dont les énergies d'activation sont pratiquement voisines. Par ailleurs, nos résultats sont similaires à ceux de Baraka[24], seulement pour des mélanges à 1/7 et 1/5 en charbon. Pour tous les mélanges à 1/11 en charbon, les énergies d'activation sont assez proches de celles proposées par Gruncharov[6,18] pour la décomposition du phosphogypse seul en atmosphère de (CO, $C0_2$ et Ar) et (H_2 et Ar). Nos valeurs sont cependant plus élevées que celles qui sont obtenues pour le phosphogypse mélangé à la pyrite et à $CaCl_2$[18] et également lorsque le phosphogypse seul est traité par un mélange gazeux composé de (H_2, CO_2, H_2O et Ar)[5].

Auteurs	Subtance traitée	Intervalle de température°C	Agents réducteurs		Energie d'activationKJ/mol
Gruncharov[5] (1985)	Phosphogypse	950-1000 (isotherme)	1 % H_2, 10 % CO_2, 20 % H_2O et 69 % Ar		84,854
Gruncharov[6] (1985)	Phosphogypse	900-1000 (isotherme)	4 % CO, 10 % CO_2 et 86Ar		113,696
			4 % CO, 20 % CO_2 et 76Ar		88,616
			1/7	en charbon	295,9
Baraka [24]	Gypse marocain		1/5	marocain	253,8
(1988)	de Safi		1/4		347,2
			1/3		340,0
			1/7	en charbon	278,3
			1/6	anglais	283.2
			1/3		305,3
Gruncharov[18]	Phosphogypse	(Dynamique)	0,66 % H_2 ; 99,34 % Ar		143,3
(1986)	pho+ 5 % pyrite				66,6
	pho+ 0,4% $CaCl_2$				37,6
Nos résultats	Phosphogypse	(Dynamique)	1/11	en charbon	107,33
	marocain	700-1000	1/5	de bois	267,63
	de Jorf Lasfar		1/3		216,32
		700-1000	1/11	en charbon	151,42
			1/5	de la	288,93
			1/3	bagasse	221,87
		700-1000	1/11	en charbon	144,21
			1/5	des tourteaux	223,25
			1/3	d'olives	121,33

IV - CONCLUSION

A l'aide de la thermogravimétrie, nous avons montré que la décomposition du phosphogypse en présence du charbon d'origine végétale est possible comme l'indiquent les travaux de la littérature et que la réaction se fait à des températures comprises entre 750 et 900 °C.

Pour chaque type de mélange, le taux de conversion et la teneur en CaS augmentent avec la quantité de charbon. De plus, pour les différents mélanges, le taux de conversion atteint toujours une valeur maximuile lorsque le mélange est à 1/3 en charbon.

La caractérisation des résidus de fin de réaction par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge a bien montré que $CaSO_4$ se décompose et que CaS est le produit majoritaire des résidus.

Les données thermogravimétriques sont représentées de façon satisfaisante par la méthode intégrale de Coats et Redfern. La réaction se fait en une seule étape et les valeurs des paramètres cinétiques obtenues pour les différents mélanges sont très proches de celles qui sont avancées dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

[1] WIMMER M., CHIMIE LINZ AG. P.O.B. (1980) 296, A-4021 Linz Austria.

[2] WHEELOCK T.D., PH.D AND D. R..BOYLAND, PH.D., *The Industriel Chemist*, (1960) 590-4.

[3] WHEELOCK T.D., *Proceeding of the International Symposium on phosphogypsum*, Lake Buena Vista. Fla.(1980) 398.

[4] SULPHUR ; March 1 April (1980) No 147.

[5] GRUNCHAROV IV., PELOVSKI Y., DOMBALOV IV. AND KIFFLOV PL., *Thermochem.* Acta, (1 985) 93, 617-620.

[6] GRUNCHAROV IV., KIRILOV PL., PELOVSKI Y.AND DOMBALOV IV., *Thermochem.* Acta, (1985) 92,173-6.

[7] KUUSIK R., SAIKKONEN P. AND NIINISTÖ, *Journal of Thermal Analysis*, (1985) 30,187-93.

[8] GRUNCHAROV LV., *Journal of Thermal Analysis*, (1987) 32,1739-1742.

[9] CLUR D. A. M. SE., *Proceeding 2nd International Symposium on phosphogypsum*, Miami, Florida-USA, Dec. (1986) 39-49,.

[10] WHEELOCK T. D.,FAN.C.W.AND FLOY K.R., *Proceeding 2nd International Symposium on phosphogypsum,* Miami, Florida-USA, Dec. (1986) 3-24.

[11] KUEHLE DR. KH., KNOESEL MR. K. R., *Proceeding 2nd International Symposium on phosphogypsum*, Miami, Florida-USA, Dec.(1986) 25-37.

[12] REDDY FI.P., RATHINAM M., SUNDARAM N. AND SATYANARAYANAN A.K., *Chem. Age of India*, (1967) 18(4), 282-8.

[13] FAROOKI R., VENKATESHAM Y., DATAR D.S., *Sei. Ind. Res.*, (1961) 20D, 36-9.

[14] ALI S.M., IZHARUL N.AND BACHIR A., NORTH REG. LAB. *Council of Sei. Ind. Res.*, Pakistan, (1967)172-.

[15] BISWAS S.C., SABHARWAL V. P. AND DUTTA B.K., *Technology*, 58-60, 8 NI, Inde.

[16] TURKDOGAN E.T. PH.D., F.I.M.M. , VINTERS J.V. B.SC. *Trans. Inst. Min. Metall.* (1976) 85, CI 17-CI

[17] GRUNCHAROV IV., PELOVSID Y. , BECHEV G. , DOMBALOV I. AND KIRILOV PL. ; *Journal of Thermal Analys* (1988) 33,597-602.

[18] GRUNCHAROV IV., PELOVSKI Y., KIRILOV PL. AND DOMBALOVL. ; *Gypsumandlime,* (1986)NO205,33-1

[19] RAGIN, MARGARET M.; BROOKS R., DONALDS. BUR. *Mines Rep. Invest* RI(1990)9323.

[20] TRIKK EL.A.; TUM L., KÜSIK R., ESTINSVTEAD, akad. toim ; Keem., (1989)38(3),150-8.

[21] RICE D.A.; MAY A.; SWANTON, *Trans. Soc. Min. Eng.* (1988)284, 1848-53.

[22] SEBBAHI S., and al., *Thermochem. Acta*, (1997) 302, 69-75.

[23] GUEDIRA F. , *D.E.S.* Rabat (1988).

[24] BARAKA E., *D.E.S.* Rabat (1988).

[25] Fiches A.S.T.M. 8-464. *Dana's System of Mineralogy* 7th ED. vol. 1.

[26] TAKAHASHI H. and al. *Spectrochem. acta* (1982) 38A, 11, 1147-53.

[27] COATS A.W. AND REDFEM J.R., Nature London, (1 964).201, 68

[28] SKALA D. *Fuel,* (1987) 66,1185.

[29] THAKUR D.S. ET NUTTAL H.E., *Jr, Ind. Fng. Chem. Res.*, (1987) 26, 135 1.