



Etude thermogravimétrique et cinétique de réduction du phosphogypse marocain en présence de charbon

M.L. Ould Chamekh^{1,2}, S. Sebbahi³, M. Taibi¹, A. Boukhari¹ et J. Aride¹

¹ Mohammed V University in Rabat, Centre sciences des Matériaux, Laboratoire des Matériaux Inorganiques et Organiques, ENS, Rabat (Maroc)

^{1,2} Département de chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Nouakchott (Mauritanie).

³ Laboratoire de Réactivité des Systèmes solide/ Gas, Département de chimie, Faculté des Sciences, Rabat (Maroc).

⁴ Mohammed V University in Rabat, Centre sciences des Matériaux, Laboratoire de chimie du Solide Appliquée, Faculté des Sciences- Rabat (Maroc).

Infos

Received: 01 March 2020

Accepted: 30 July 2020

Keywords - Mots clés

gypsum, phosphogypsum, thermal decomposition, conversion kinetics

Corresponding authors emails:

jilali.aride@gmail.com

Abstract - Résumé

In this work, we present the study of the thermal decomposition of Moroccan phosphogypsum in the presence of coal of plant origin. This study is followed by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Using thermogravimetry, we have shown that the decomposition of phosphogypsum in the presence of plant-based charcoal is possible as indicated by the literature and that the reaction is carried out at temperatures between 750 and 900 ° C. The characterization of the end-of-reaction residues by X-ray diffraction and by infrared spectroscopy has shown that CaSO₄ decomposes and indicates that the final product (residue) consists mainly of CaS and a small amount S₂O_x²⁻ (x variant from 3 to 6). In the presence of the different types of charcoal, used as reducing agents (charcoal, bagasse charcoal and charcoal olives cake), the conversion rate and the CaS content increases with the amount of charcoal in the mixture. For each type of mixture, the conversion rate and the CaS content increase with the amount of coal. In addition, for the different mixtures, the conversion rate always reaches a maximum value when the mixture is 1/3 coal. The kinetic study of phosphogypsum reduction has been carried out and shows that the thermogravimetric data are satisfactorily described by the integral method of Coasts and Redferm. The reaction is carried out in a single step and the values of the kinetic parameters obtained for the various mixtures are very close to those advanced in the literature.

Dans ce travail, nous présentons l'étude de la décomposition thermique du phosphogypse marocain en présence du charbon d'origine végétale. Cette étude est suivie par analyse thermogravimétrique, par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X. 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. La caractérisation des résidus de fin de réaction par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge a bien montré que CaSO₄ se décompose et indique que le produit final (résidu) est constitué en majorité de CaS et d'une faible quantité S₂O_x²⁻ (x variant de 3 à 6). En présence des différents types de charbon, utilisés comme agents réducteurs (charbon de bois, charbon de la bagasse et charbon des tourteaux d'olives), le taux de conversion et la teneur en CaS augmente avec la quantité du charbon dans le mélange. 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

maximale lorsque le mélange est à 1/3 en masse de charbon. L'étude cinétique de la réduction du phosphogypse a été réalisée et montre que les données thermogravimétriques sont décrites de façon satisfaisante par la méthode intégrale de Coasts 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 avancées dans la littérature.

1. 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 phosphorique, le procédé conduit également à la production du sulfate de calcium. Pour satisfaire la demande 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, d'éviter d'abandonner le sulfate de calcium dans la nature, et de trouver un moyen efficace pour que la fabrication de l'acide phosphorique soit un " procédé " non polluant [1].

Sur le plan fondamental, il est connu que la décomposition du sulfate de calcium est très difficile. Toutefois, la réaction est facilitée par la présence de certains additifs gazeux [2-8] et solides [1,9-18]. La plupart des travaux visent la récupération du soufre à partir de la décomposition thermique du gypse [19-21].

Le phosphogypse de Jorf Lasfar, ayant fait l'objet de travaux de recherches fondamentales, nous nous proposons d'étudier sa décomposition en présence de charbon de différentes origines et de suivre l'influence des additifs sur la cinétique de sa réduction.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le phosphogypse utilisé provient des usines de JorfLasfar. L'analyse chimique de cette substance est indiquée dans le tableau I [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 d'olives. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau II [23].

La réduction du phosphogypse en régime non-isotherme a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) type SETARAM de la température ambiante à 1000°C. Nous avons étudié l'influence de la nature du charbon et du rapport C/CaSO₄ 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. Nous avons choisi les compositions correspondantes aux rapports 1/3, 1/5 et 1/11 en masse de réducteur. Les différents échantillons sont analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge.

Tableau 1 : Analyse chimique du phosphogypse [22]

Constituant	H ₂ O	SO ₃	CaO	SiO ₂	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O 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 2 : Analyse élémentaire du charbon résultant de la pyrolyse des différents échantillons à 400°C [23]

Echantillon	<u>C</u> % en masse	<u>H</u> % en masse	<u>O</u> % en masse	<u>Cendres</u> % en masse
Charbon en bois	83,53	3,09	12,60	0,78
Charbon de la bagasse	82,34	2,64	7,46	7,42
Charbon des tourteaux d'olives	79,78	4,44	2,87	12,91

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractéristiques de la décomposition thermique

Le thermogramme de la décomposition du phosphogypse seul et en présence du charbon de bois est donné sur la figure 1. Les cinétiques de réaction sont données sur les figures 2 et 3. La déshydratation qui se fait en une seule étape pour le phosphogypse seul et en deux étapes en présence du charbon. 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 à 180°C, correspondrait au départ de l'eau de cristallisation.

Après l'étape de déshydratation, la perte de masse constatée entre 220°C et 400°C serait due au départ des carbonates et de la matière organique présents dans le phosphogypse et dans le charbon. Les réaction d'oxydation du carbone est à l'origine de la perte de masse à partir de 400°C et la quantité de charbon restante réagit ensuite 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 1/3 en charbon de bois (Figure 3).

Le taux de conversion et la vitesse de la réaction sont d'autant plus importants que la quantité de charbon dans le mélange est élevée. Nos résultats sont en bon accord avec des travaux antérieurs [14-16, 24, 31].

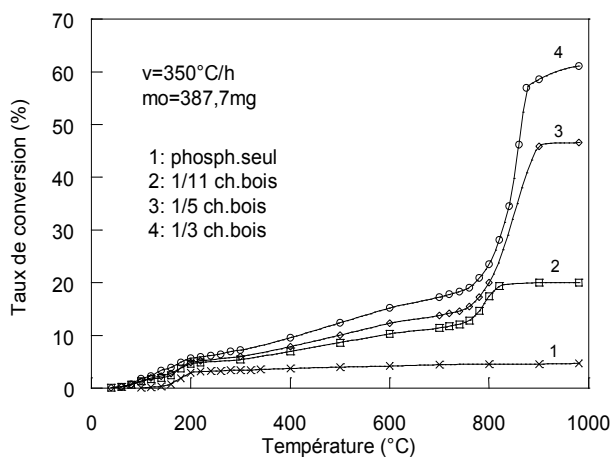


Figure 1: ATG du phosphogypse seul et en présence de charbon de bois (rapports en masse de charbon ajouté)

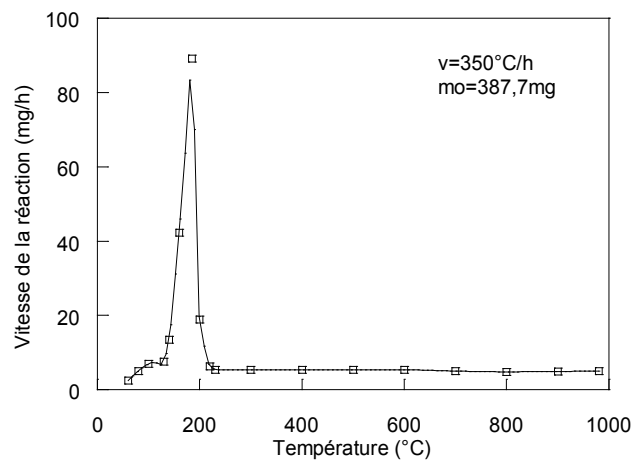


Figure 2 : Vitesse de déshydratation du phosphogypse seul

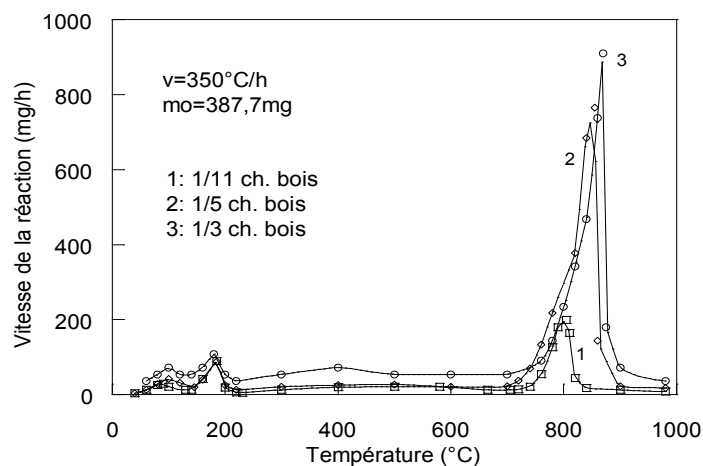


Figure 3: Variation en fonction de la température de la vitesse de décomposition du phosphogypse en présence de charbon de bois (rapports en masse de charbon ajouté)

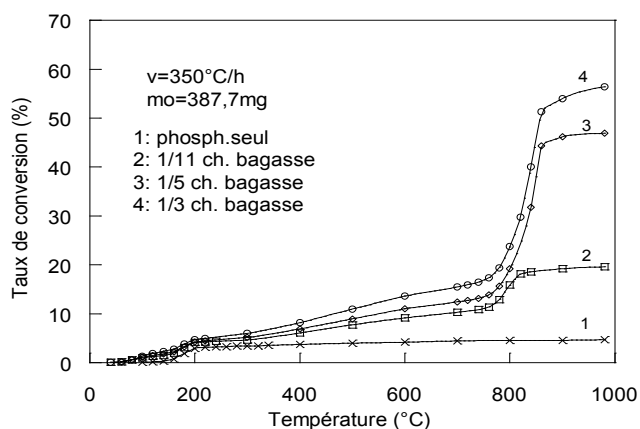


Figure 4 : ATG du phosphogypse seul et en présence du charbon de la bagasse (rapports en masse de charbon de bagasse ajouté)

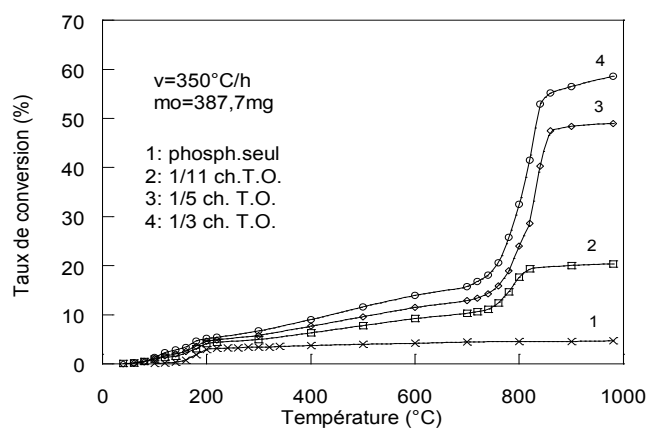


Figure 5 : ATG du phosphogypse seul et du phosphogypse en présence du charbon des tourteaux d'olives (rapports en masse de charbon des tourteaux ajouté)

Par ailleurs, les tendances observées pour le charbon de bois (Figure 1 et 3) sont pratiquement similaires à celles des deux autres types de charbon avec des rendements de fin réaction légèrement différents (Tableau III). Sur les figures 4 et 5 sont représentés les taux de conversion du phosphogypse en présence des charbons de la bagasse et de tourteaux d'olives respectivement.

Les mêmes constatations ont été avancées par d'autres auteurs [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 pour les différents charbons utilisés (Tableau III), le mélange avec le charbon de bagasse est le moins réactif des mélanges à 1/11 des deux autres types charbons et dont les réactivités sont très voisines.

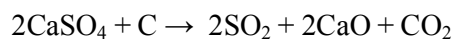
Par contre, pour les mélanges à 1/5 et 1/3 en charbon, celui contenant le charbon des tourteaux d'olives, est le plus réactif ce qui est dû à l'aptitude des différents types de carbone à s'oxyder directement en CO et CO_2 .

Nous signalons la formation d'un dépôt jaunâtre et un dégagement d'odeur soufrée dans le cas du mélange à 1/5 en charbon. Ces odeurs deviennent de plus en plus marquées dans le cas du mélange à 1/3. Les

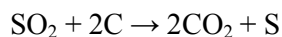
Tableau 3 : Valeurs du taux de conversion obtenu à 980°C, des vitesses maximales et des températures correspondantes (Avec R° : rendement de fin de réaction en %)

		Proportions en Charbon		
Mélanges		1/11	1/5	1/3
Phosphogypse + Charbon de bois	$R^\circ(\%)$ à 980°C	20,05	46,56	61,13
	T (°C)	805	855	870
	V_{\max} (mg/h)	199,12	765	910
Phosphogypse + Charbon de la Bagasse	$R^\circ(\%)$ à 980°C	19,60	45,90	56,12
	T (°C)	800	855	850
	V_{\max} (mg/h)	173,7	715,5	693
Phosphogypse + Charbon des Tourteaux d'olives	$R^\circ(\%)$ à 980°C	20,38	48,94	58,55
	T (°C)	795-800	865	870
	V_{\max} (mg/h)	198	787,5	918

dégagements gazeux peuvent s'expliquer par la décomposition de l'anhydrite pour donner le dioxyde de soufre et l'oxyde de calcium selon le mécanisme proposé par Wheelock [3] et par R. Farooki et al. [13] :



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



La 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 carbone augmente dans le mélange réactionnel. Les spectres de diffraction des rayons X sont pratiquement identiques à ceux données par les fiches ASTM pour le CaS pur [25], ce qui indique que le produit majoritaire formé est CaS. Nos résultats concordent bien avec ceux de Baraka [24].

La spectroscopie infrarouge révèle la disparition progressive des bandes relatives aux vibrations du groupement SO_4^{2-} , au fur et à mesure que la teneur en carbone augmente dans le mélange réactionnel (Tableau IV). Parallèlement à la disparition de SO_4^{2-} , nous constatons l'apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui pourraient être attribuées aux groupements $(\text{S}_2\text{O}_6)^{2-}$, $(\text{SO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_5)^{2-}$ et $(\text{SO}_2)^{2-}$ [26]. Nous observons également des bandes de faibles intensités qui seraient attribuées à CaSO_4 qui n'aurait pas réagi.

3.2. 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 pure. A cet

Tableau 4 : Valeurs des fréquences en cm^{-1} du phosphogypse en présence des différents types de charbons

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	-	$V_3(\text{SO}_4^{2-})$	Vibration de valence de la liaison O-S
1155	1155	-	1155	1155	-	1150	1155	-		
1120	1120	1095	1120	1125	1095	1090	1115	1095		
-	-	1060	-	-	1060	-	-	1065	$V_{\text{sym.}}(\text{SO}_3)$	
-	-	1025	-	-	1030	-	-	1030		
980	985	-	980	985	-	970	980	-	$V_1(\text{SO}_4^{2-})$	
-	935	955	-	940	960	-	940	965	$V_{\text{sym.}}(\text{SO}_3)$	
-	870	855	-	-	855	-	-	855		
670	670	665	670	675	665	665	670	670	$V_4(\text{SO}_4^{2-})$	Déformation de l'angle O-S-O
-	640	650	-	645	650	-	645	655	def(SO_3)	
610	610	-	610	610	-	605	605	-	$V_4(\text{SO}_4^{2-})$	
-	565	570	-	565	575	-	575	575	def(SO_2^{2-})	
515	520	520	515	515	520	510	520	520	$V_2(\text{SO}_4^{2-})$	
-	-	495	-	-	495	-	-	495	def(SO_3^{2-})	
-	370	370	-	370	370	-	370	370		

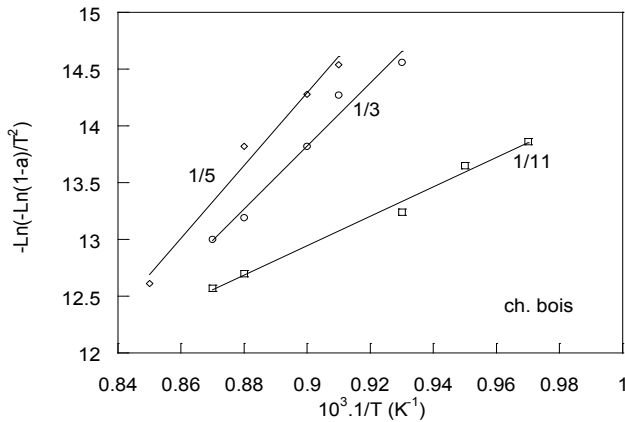


Figure 8: Cinétique de décomposition du phosphogypse en présence de charbon de bois

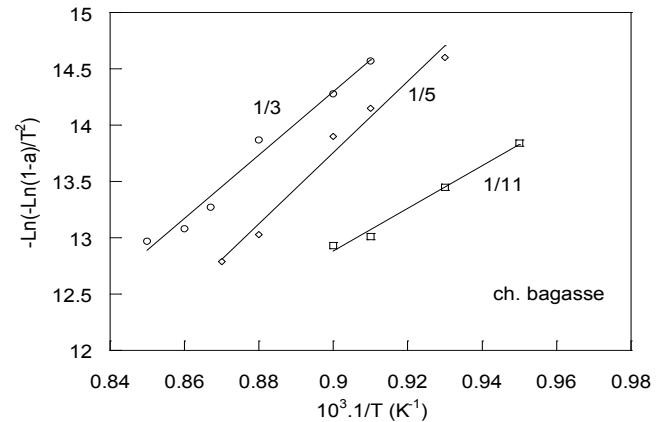


Figure 9 : Cinétique de décomposition du phosphogypse en présence de charbon de la bagasse

effet, nous avons choisi la méthode intégrale de Coasts et Redfern [27,30] dans laquelle l'équation de la réaction en régime non isotherme s'écrit :

$$da / f(a) = (A/F) \cdot \exp(-E/RT) \cdot dT$$

avec α : degré d'avancement de la réaction

A : facteur préexponentiel ou facteur de fréquence

E : énergie d'activation

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 Coasts et Redfern [27], est la suivante :

$$-\text{Ln} \{-\text{Ln} (1 - \alpha)/T^2\} = \text{Ln} \{AR/\Phi E\} \{1 - 2RT/E\} - E/RT$$

Dans le cas où $2RT \ll E$ on a :

$$-\text{Ln} \{-\text{Ln} (1 - \alpha)/T^2\} = \text{Ln} \{AR/\Phi E\} - E/RT$$

Les tracés de $-\text{Ln} \{-\text{Ln} (1 - \alpha)/T^2\}$ en fonction de $1/T$ sont donnés sur les figures 8,9 et 10 pour les différents mélanges. La réaction de décomposition des différents mélanges phosphogypse – charbon se fait en une seule étape puisque le tracé présente une droite pour chacun des mélanges [28, 29].

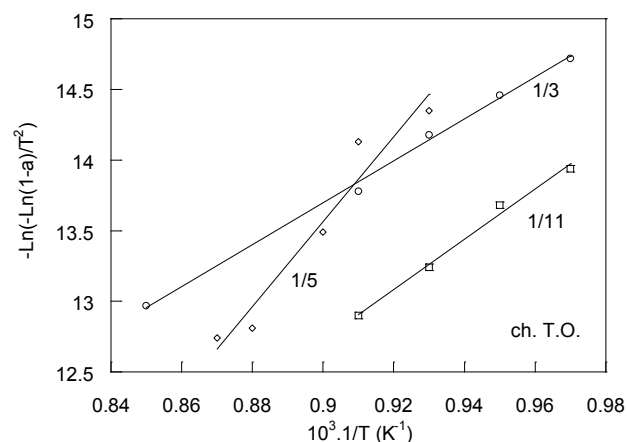


Figure 10: Cinétique de décomposition du phosphogypse en présence de charbon des tourteaux d'olive

Les valeurs des paramètres cinétiques sont données dans le tableau V où sont également indiqués 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, CO₂, Ar et H₂, Ar. Nos valeurs sont cependant plus élevées que celles qui sont obtenues pour le phosphogypse mélangé à la pyrite et à CaCl₂[18] et également lorsque le phosphogypse seul est traité par un mélange gazeux composé de H₂, de CO₂, de H₂O et de Ar [5].

4. 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

Tableau 5 : Paramètres cinétiques de la décomposition thermique du phosphogypse en présence d'additifs solides et gazeux.

Auteurs	Substance traitée	Intervalle de température °C	Agents réducteurs		Energie d'activation KJ/mol
Gruncharov[5] (1985)	phosphogypse	950 - 1000 (isotherme)	1% H ₂ , 10% CO ₂ , 20% H ₂ O et 69% Ar		84.854
	phosphogypse	1000 - 1075 (isotherme)	4% CO, 10%CO ₂ et 86% Ar 4% CO, 20%CO ₂ et 76% Ar		113.696 88.616
Gruncharov[24] (1988)	gypse marocain de Safi	900 - 1000 (isotherme)	1/7		295.9
			1/5	en charbon	253.8
			1/4	marocain	347.2
			1/3		340.0
			1/7	en charbon	278.3
Gruncharov[18] (1986)	phosphogypse Pho+5% pyrite Pho+0.4% CaCl ₂	(dynamique)	0.66 H ₂ , 99.34% Ar		143.3
					66.6
					37.6
Nos Résultats	phosphogypse marocain de JorfLasfar	(dynamique)	1/11	en charbon	107.33
			1/5	de bois	267.63
			1/3		216.32
		(dynamique)	1/11	en charbon	151.42
			1/5	de la	288.93
			1/3	bagasse	221.87
			1/11	en charbon	144.21
700 - 1000	1/5	des tourteaux	223.25		
	1/3	d'olives	121.33		

conversion et le teneur en CaS augmentent avec la quantité de charbon. De plus, pour les différents mélanges, le taux de conversion atteint toujours une valeur maximale lorsque le mélange est à 1/3 en masse de 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 obtenus pour les différents mélanges sont très proches de celles avancées dans la littérature.

RÉFÉRENCES

- [1] M. Wimmer, *Chimie Linz* AG.P.O.B. 296 (1980) A-4021 Linz Austria .
- [2] T.D. Wheelock, D.R. Boyland Ph.D., *The Industrial Chemist*, (1960) 590 – 594.
- [3] T.D. Wheelock, *Proceeding of the International symposium on phosphogypsum*, Lake Buena Vista. Fla.398 (1980).
- [4] Sulphur ; No 147 March / April (1980).
- [5] Iv. Gruncharvo, Y. Pelovski, Iv. Dombalov, P. Kirilov, *Thermochemica Acta* 93 (1985) 617-620.
- [6] Iv. Gruncharvo, Pl. Kirilov, Y. Pelovski, Iv. Dombalov, *Thermochemica Acta* 92 (1985) 173-176.
- [7] R. Kuusik, P. Saikkonen and Niinistö, *Journal of Thermal Analysis* 30 (1985) 187-193.
- [8] Iv. Gruncharvo, *Journal of Thermal Analysis* 32 (1987) 1739-1742.
- [9] D. A. Clur, *Proceeding 2nd International Symposium on phosphogypsum*, Miami Florida-USA (1986) 39-49.
- [10] T.D. Wheelock., C.W. fan, K.R. Floy, *Proceeding 2nd International Symposium on phosphogypsum*, Miami, Florida-USA (1986) 3-24.
- [11] Kh. Kuehle, K.R. Knoesel, *Proceeding 2nd International Symposium on phosphogypsum*, Miami Florida-USA (1986) 25-37.
- [12] P.P. Reddy, M. Rathinam, N. Sundaram, A.K. Satyanarayanan, *Chem. Age of India* 18(4) (1967) 282-288.
- [13] R. Farooki, Y. Venkatesham, D.S. Datar, *Sci. Ind. Res.*, January 20D (1961) 36-39.
- [14] S.M. Ali, H. Izharul, A. Bachir, *Sci. Ind. Res.* 172 (1967) 4
- [15] S.C. Biswas, V.P. Sabharwal, B.K. Dutta, *Technology*, 8 N1, Inde 58-60.
- [16] E.T. Turkdogan Ph.D., F.I.M.M., Vinters J.V.B.Sc. *Trans.Inst.Min.Metall.sep.* (1976). C117-C123-85.
- [17] Iv. Gruncharvo, Y. Pelovski, G. Bechev, I. Dombalov, PL. Kirilov; *Journal of Thermal Analysis*, 33 (1988) 597-602
- [18] Iv. Gruncharvo, Y. Pelovski, Pl. Kirilov, I. Domabalov; *Gypsum and lime* No 205 (1986) 33-6.
- [19] Ragin, Margaret M.; Brooks R., Donalds Bur. *Mines Rep. Invest* (1990) RI 9323.
- [20] El. A. Trikk; L. Turn, R. Kùsik, *Estinsvtead akad. Toim keen.* 38 (3) (1989)150-158
- [21] D.A Rice; A. May; Qwanton, *Trans.Soc.Min.Eng.* 284 (1988) 1848-1853.
- [22] S. Sebbahi et al .., *Thermochemica Acta* 302 (1997) 69-75.
- [23] F. Guedira, D.E.S. de troisième cycle Rabat (1988).
- [24] Baraka E., D.E.S. de troisième cycle Rabat (1988).
- [25] Fiches A.ST.M. 8-464. *Dana's System of Mineralogy* 7th ED. Vol.1.
- [26] Takahashi H. et al. *Spectrochemica Acta* 38 A, 11 (1982) 1147-1153.
- [27] Coats A.W. and Redfern J.R., *Nature London* (1964), 201, 68.
- [28] Skala D., *Fuel*, vol. 66 (1987) 1185.
- [29] Thakur D.S. et Nuttal H.E., *J.Ind. Ens. Chem. Res.*, (1987) 26, 1351
- [30] E.M. van der Merwe, C.A. Strydom, J.H. Potgieter, *Thermodynamica Acta*, 340-341(1999)431-437
- [31] C.A. Strydom, J.H. Potgieter, *Thermodynamica Acta*, 332(1999)89-96