

INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU SUR LA CRISTALLISATION D'UN SEL DE PHOSPHATE MAGNESIEN

M. BEN AMOR, M. AOUN, S.S. ROMDHANE

*Laboratoire de physicochimie des solides, Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès,
Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie*

(Soumis en avril 1991, accepté en novembre 1991)

Résumé

La concentration par évaporation, sous pressions de vapeur d'eau variables de 0,3 à 2 atm de solutions de phosphate alcalin contenant du magnésium, donne naissance à une phase précipitée de formule chimique $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$.

La pression de vapeur d'eau s'avère sans aucune influence sur la nature de cette phase. Cependant, des changements importants sur la morphologie et la cristallinité sont observés.

Abstract

A precipitate phase $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$ was obtained when salt phosphate solution containing magnesium was concentrated under different water pressures.

This phase was not effected by the water pressure changes in the range of 0,3 -2 atm. However, an important change was observed in the morphology and the crystallinity.

I-INTRODUCTION

La concentration des milieux phosphoriques est très utilisée dans l'industrie de transformation de phosphates [1,2,3]. Cette opération est effectuée sous une pression de vapeur d'eau réduite en particulier lors de la concentration de l'acide phosphorique industriel dilué (28% P_2O_5) pour passer à un acide concentré 54% ou même 72% P_2O_5 .

Nous nous intéressons dans ce travail à un milieu phosphorique partiellement neutralisé par la soude et contenant du magnésium. Nous envisageons d'étudier le rôle de la pression de vapeur d'eau sur le comportement du milieu réactionnel en particulier sur la nature et la cristallisation des phases précipitées au cours de la concentration dans un domaine de pression variant entre 0,3 à 2 atmosphères. [4].

II - MODE OPERATOIRE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les manipulations sont réalisées à une température de 70°C, en neutralisant 50 ml d'acide phosphorique dix fois molaires contenant 0,5 mole par litre de magnésium introduit sous forme d'hydroxyde, par 83 ml de soude dix fois molaires. La neutralisation est partielle et est arrêtée à un rapport molaire sodium phosphore (Na /P) égal à 5/3 pour éviter toute précipitation au cours de la neutralisation.

Les solutions limpides ainsi préparées sont concentrées sous pression de vapeur d'eau contrôlées variant entre 0,3 et 2 atmosphères. Le taux d'évaporation est fixé à 20% en volume. Lors de cette concentration, le précipité formé est séparé par filtration à chaud puis abondamment lavé à l'eau distillée pour le débarrasser des sels sodiques solubles. La phase insoluble est ensuite identifiée.

Les techniques expérimentales utilisées pour l'identification des précipités sont: l'analyse centésimale au moyen d'un spectromètre d'émission atomique type ICP 3410, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle (ATG - ATD), la diffraction des rayons X au compteur courbe et la microscopie électronique à balayage.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La concentration des solutions à la pression de 0,3 atm donne naissance à une solution trouble où aucun précipité n'a pu être isolé. Pour des pressions entre 0,3 atm et 0,7 atm, on note l'apparition de très petites quantités de précipité dont la séparation a été très difficile. Par conséquent, nous présenterons l'analyse des précipités obtenus à des pressions comprises entre 0,7 atm et 2 atm.

III-1/ Identification de la phase précipitée:

III-1-1/ Analyse centésimale:

Les éléments phosphore, sodium et magnésium sont analysés au moyen de la torche à plasma. Le pourcentage d'eau est déterminé par analyse thermogravimétrique. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau 1. On constate, qu'aux erreurs expérimentales près, la pression de vapeur d'eau ne semble jouer aucun rôle sur la composition de cette phase. Cette composition est constante et correspond au composé de formule chimique: $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$ [5,6,7], ce qui est illustré par le tableau 2.

Tableau 1 : Analyse centésimale des précipités.

Pression (atm)	PO ₄ (%wt)	Na (%wt)	Mg (%wt)	H ₂ O (%wt)	Na/P	Mg/P
0,7	66,56	22,38	8,25	4,0	1,39	0,485
0,8	65,79	22,61	7,47	4,1	1,42	0,444
0,9	67,09	23,31	7,84	4,0	1,44	0,457
1,0	66,55	23,03	7,53	4,3	1,43	0,442
1,2	65,92	23,78	7,40	4,0	1,48	0,438
1,4	66,16	21,51	9,42	3,9	1,34	0,557
1,6	65,76	23,92	7,42	4,0	1,50	0,441
2,0	65,86	22,70	8,54	4,1	1,42	0,507

Tableau 2: Comparaison de la composition centésimale de la phase précipitée avec celle de Na₃MgH(PO₄)₂.

	%PO ₄ (w)	%Na (w)	%Mg (w)	%H ₂ O (w)	Na/P	Mg/P
moyenne des Valeurs expérimentales	66,5	23,0	7	4,0	1,45	0,46
Valeurs calculées	67,10	24,10	8,55	3,17	1,50	0,5

III-1-2)Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

La quantité d'eau dans la phase précipitée a été déterminée par analyse thermogravimétrique. La courbe de la figure 1 présente deux pertes:

- * une perte nette à 530°C correspondant à l'eau de constitution.

* une perte étalée dans le domaine de températures variant entre 120 et 440°C attribuée à de l'eau zéolithique [8]. Le départ de cette eau ne modifie pas le diagramme de diffraction de R X.

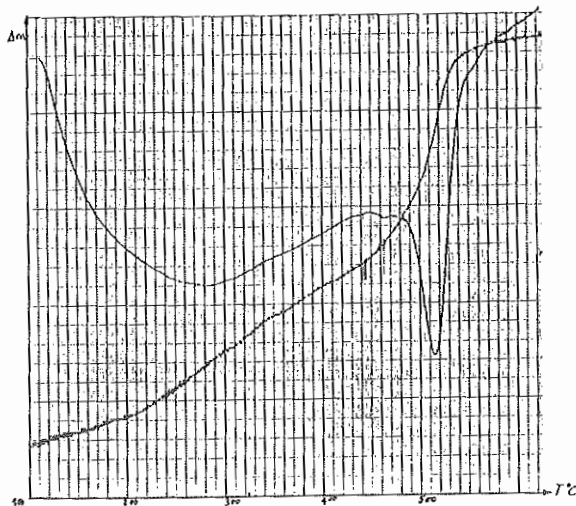


figure 1: Thermogramme de la phase précipitée: $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$.

III-1-3/ Diffraction des rayons X

La figure 2 montre que le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$ est en bon accord avec celui donné par le National Bureau of Standard [6]. Il s'agit donc bien d'une phase cristalline unique.

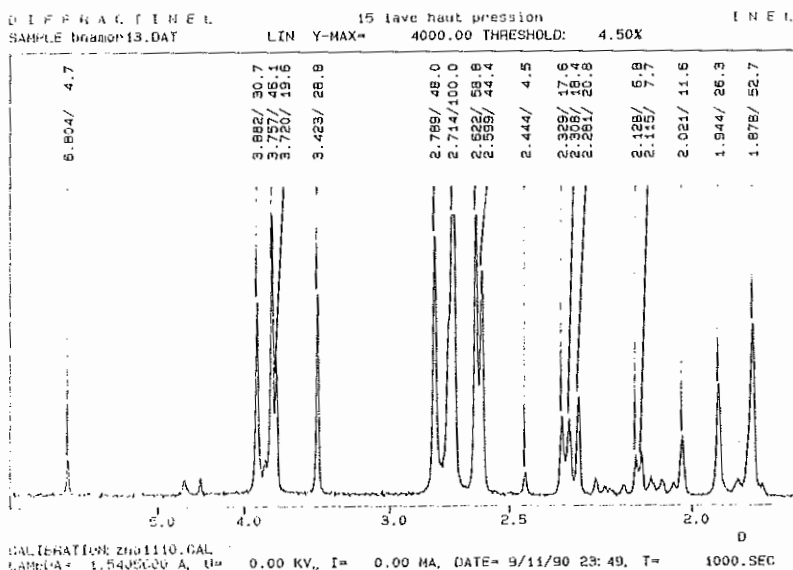


Figure 2: Diagramme de diffraction des rayons X.

III-1-4/ Microscopie électronique à balayage:

Les photos 1 à 3 illustrant l'étude au microscope électronique à balayage de la phase $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$ obtenue sous différentes pressions de vapeur d'eau, montrent une différence notable dans la forme et la taille des cristallites. On voit une évolution nette de la cristallinité qui se traduit par le passage d'un état gélatineux à l'état cristallin avec des variations dans la forme des cristallites quand la pression augmente.

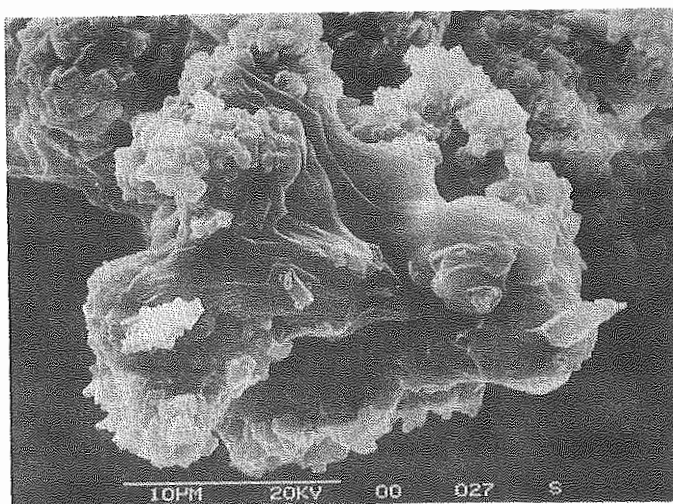


Photo. n°1 - pression 0,7 atmosphère: La phase est gélatineuse.

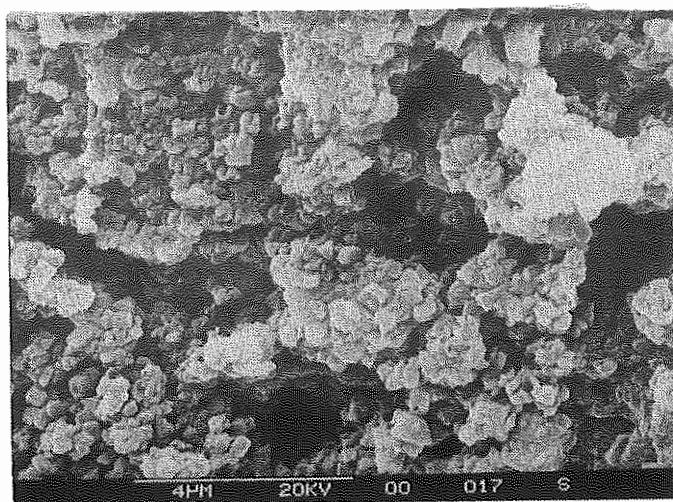


Photo. n°2, pression 1 atmosphère: Les cristallites, de quelques microns, sont mieux formés; ils sont sous forme de plaquettes très accolées.

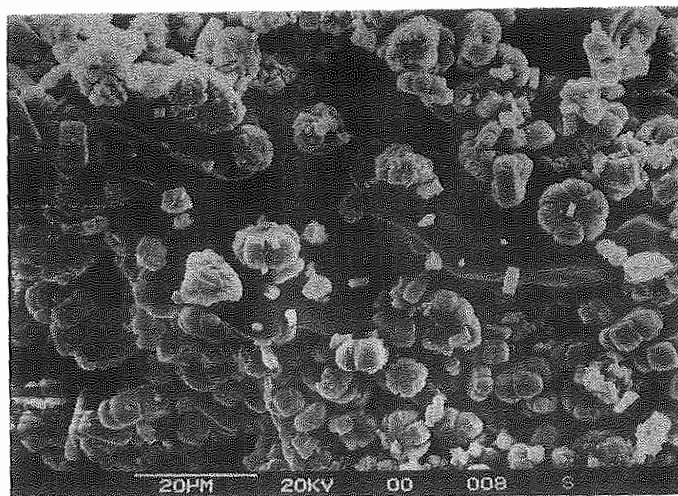


Photo. n°3, pression de 2 atmosphère: On observe une croissance considérable des cristallites pour atteindre des tailles des 10 à 20 μm .

IV- CONCLUSION ET DISCUSSION

Le précipité insoluble est une phase unique cristalline de composition $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$. La pression de vapeur d'eau n'a pas d'influence sur la nature de cette phase. Cependant, la pression de vapeur d'eau joue un rôle important sur la morphologie et la cristallinité de cette phase. En effet, la cristallinité évolue en s'améliorant quand la pression augmente dans le domaine variant entre 0.7 et 2.0 atm.

Par ailleurs, ces observations sont confirmées lorsqu'on étudie l'évolution de la filtrabilité de la solution mère en fonction de la pression d'eau. La courbe de la figure 3, représentant la vitesse de la filtration en fonction de cette pression est en parfait accord avec l'évolution de la cristallinité. En effet, pour les basses pressions, on observe des faibles vitesses de filtration: ceci s'explique par le caractère gélatineux de la phase en solution. L'augmentation de la vitesse de filtration pour des pressions supérieures résulte de la meilleure cristallinité de la phase solide. Le saut observé pour une pression voisine de la pression atmosphérique correspond au début de cette cristallisation.

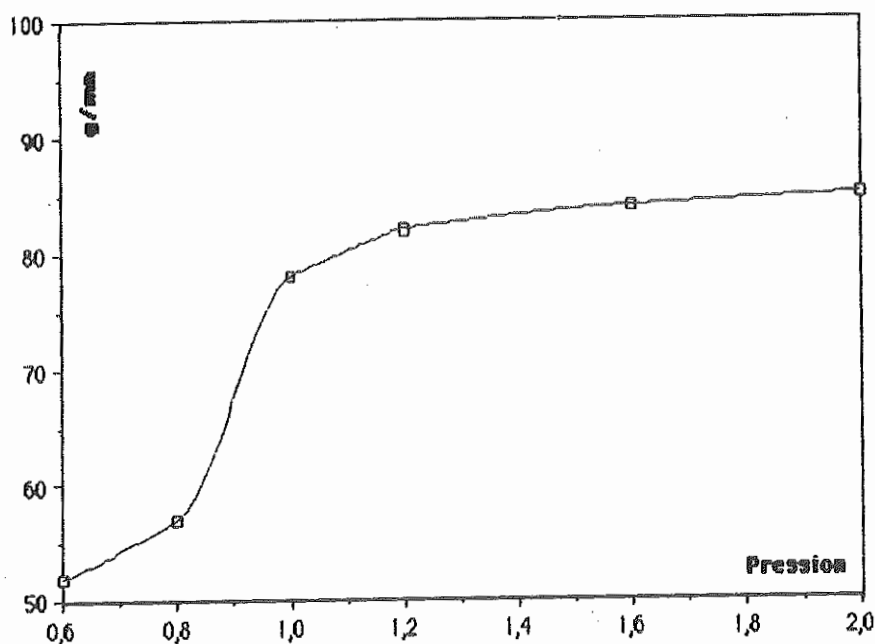


Figure 3: Vitesse de filtration exprimée en grammes de filtrat par minute.

L'interprétation de ces résultats nécessite la connaissance des phénomènes se produisant lors de la précipitation par évaporation d'un milieu très concentré. En effet, la vitesse d'évaporation, qui dépend de la température du milieu, joue un rôle important dans le processus de cristallisation.

Pour les faibles pressions (<0,3 atm.), où la température de la solution est voisine de 70°C, la vaporisation est très rapide à cause d'un pompage continu, ce qui empêche une germination normale de la phase et donne ainsi naissance à une gélatine difficilement filtrable.

Pour des pressions intermédiaires (0,9 à 1atm), la température est plus élevée (110°C), les cristallites obtenus sont de taille moyenne.

Cependant, pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique, voisines de 2 atm, où la température de la solution est voisine de 125°C, la vitesse d'évaporation est très ralentie et laisse ainsi le temps pour favoriser la formation et la croissance de cristallites de plus grande dimension.

Remerciements : les auteurs remercient les Professeurs M. Lallemand et J.C. Mutin de l'Université de Dijon et le Professeur R. Cohen-Adad de l'Université de Lyon I pour leur aide matérielle et leur apport scientifique.

Références bibliographiques:

- 1 Paul PASCAL. Nouveau traité de Chimie Minérale - Tome X, Masson. Paris 1964.
- 2 T. AKIYAMA, Chemistry in Production of High-Analysis Mixed Fertilizers. Japan, 1986.
- 3 J. A. PETERSON, 2^{ème} Congrès International sur les Comp. Phosphorés. 21- 25 Avril. 1980
Boston. pp. 593-601.
- 4 M. BEN AMOR et S.S. ROMDHANE J. Soc. Chim. Tunisie. à paraître
- 5 H. BASSETT and W. L. BEDWELL, J. Chem. Soc. 1933 , pp. 877-82 .
- 6 Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21. 1984.
- 7 A. GHORBEL et al. , Bull. Soc. Chim. Fr.,1239, 1976 .
- 8 A. GHORBEL, Thèse de spécialité, Paris, 1976.