

APPLICATION DES DIAGRAMMES DE SOLUBILITÉ POUR LA RECUPÉRATION DU SULFATE DE SODIUM À PARTIR DES SAUMURES NATURELLES. EXEMPLE DE SEBKHA EL ADHIBATE

A. M'NIF, L. ZAYANI, R. ROKBANI

** Laboratoire de Génie des Procédés, Institut National de Recherche Scientifique et Technique,
BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie*

(Soumis en février 1998, accepté en novembre 1998)

RESUME: La transformation des sels doubles, récupérés par évaporation solaire des saumures naturelles, en sels marchands, est une opération souvent délicate. Elle dépend de plusieurs paramètres : La température, la qualité de l'eau de procédé, la composition de la matière première. Pour étudier ces paramètres, une unité pilote de transformation des sels doubles résultant de l'évaporation solaire de la saumure naturelle de Sebkhah El Adhibate, a été conçue et réalisée. Les sels à transformer sont l'astrakanite $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et l'epsomite $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. Ce travail est une mise au point d'un procédé pour la fabrication du sulfate de sodium à partir de la matière première résultante de l'évaporation solaire de la saumure naturelle de Sebkhah El Adhibate.

Mots clefs : La transformation des sels doubles, saumures naturelles, astrakanite, epsomite.

ABSTRACT: The transformation of double salts recovered by solar evaporation of natural brine into commercial salts, is frequently a delicate operation. It depends on many parameters: the temperature, the quality of process water, and the composition of raw material. For studying these parameters, a pilot unit is designed and built. The salts to transform are astrakanite $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and epsomite $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. The aim of this study is to design a flow sheet for producing sodium sulphate from a raw material recovered by solar evaporation of Sebkhah El Adhibate natural brine.

Key words: transformation of double salts, natural brine, astrakanite, epsomite.

INTRODUCTION.

La résolution des divers problèmes qui peuvent se poser dans la pratique à l'occasion de la mise en valeur des saumures naturelles, nécessite souvent le recours aux diagrammes de solubilité. L'application de ces diagrammes s'avère très utile lorsqu'il s'agit des procédés d'évaporation des saumures naturelles ou des opérations de transformation des sels doubles qui en résultent.

L'étape de transformation de ces sels en sels marchands est une opération souvent délicate. Elle dépend de plusieurs paramètres : la température, la qualité de l'eau de procédé, la composition de la matière première...

Une unité pilote de transformation des sels doubles résultant de l'évaporation solaire de la saumure naturelle de Sebkhha El Adhibate, a été conçue et réalisée pour la mise au point d'un procédé. Les sels à transformer en sulfate de sodium, sont l'astrakanite de formule chimique $[\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et l'epsomite $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$.

Nous avons consacré cette étude tout d'abord au traitement du mélange astrakanite + NaCl et par la suite à celui du mélange epsomite + NaCl.

PRESENTATION DE SEBKHA EL ADHIBATE.

La Sebkhha El ADHIBATE est une dépression lagunaire de 100 km^2 , qui se trouve sur la frontière tuniso-libyenne à 16 km au sud est de la ville de Ben Guerdane. Les réserves in situ sont estimées à $245 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de saumures naturelles ayant une composition typique reproduite dans le tableau I :

TABLEAU I

Composition typique de la saumure de Sebkhha El Adhibate

ions	Cl^-	Na^+	SO_4^-	Mg^{++}	K^+	Ca^{++}
(g / l)	150,61	88,55	37,52	12,60	3,63	1,00

Les conditions climatiques du site (1) sont résumées ci - après :

L'évaporation sur eau douce est de 4.89 mm / jour, l'humidité moyenne est de 66 %, les précipitations annuelles sont de 200 mm / an, la vitesse moyenne des vents est de 3.5 m / s et la température moyenne annuelle est de 21.5 °C.

Un relevé quotidien des températures minimales et maximales de l'air pendant plusieurs années permet de distinguer 3 saisons : froide ($t < 15^\circ\text{C}$), moyenne ($15^\circ\text{C} < t < 25^\circ\text{C}$), et chaude ($25^\circ\text{C} < t < 40^\circ\text{C}$).

Ces conditions semblent favorables à la valorisation des saumures naturelles par évaporation solaire.

EVAPORATION SOLAIRE DE LA SAUMURE NATURELLE.

Des études d'évaporation au laboratoire et sur site (bassin pilote d'évaporation solaire de 5 hectares) ont permis de retenir le schéma de la figure 1. On obtient successivement trois séquences de cristallisation (2) :

- Du NaCl en premier lieu (sel N°1).

- Un mélange de NaCl et d'epsomite (sel N° 2) ou bien un mélange de NaCl et d'astrakanite (sel N° 3) en fonction des saisons.
- Un mélange de NaCl et de Kainite [$KCl.MgSO_4.2,75H_2O$] (sel N°4) en dernier lieu.

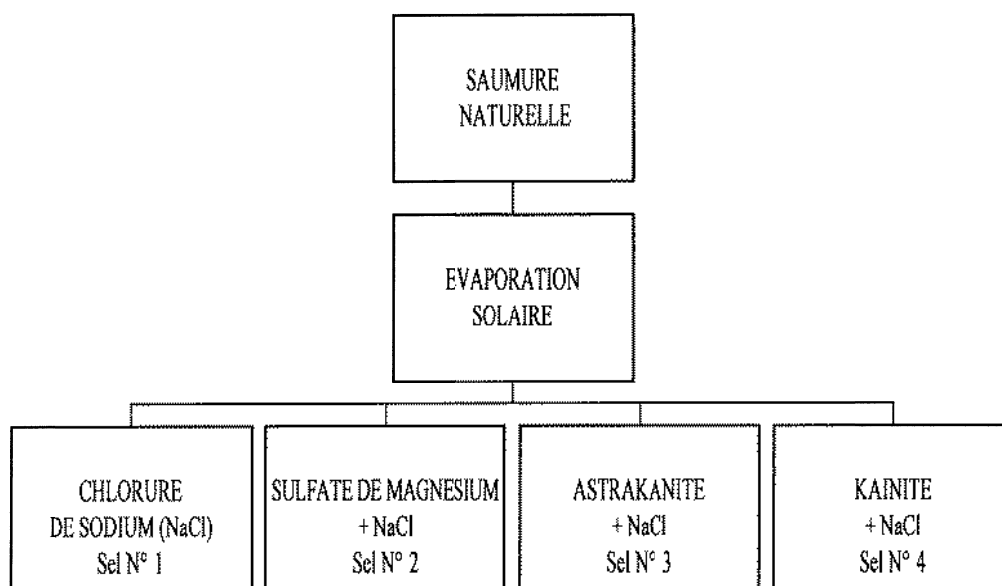


Figure 1 : organigramme de l'évaporation solaire

L'isotherme 25°C du système quinaire réciproque $Na^+, K^+, Mg^{++} // Cl^-, SO_4^{--} - H_2O$ à 25 °C (3 – 5, 7) a été utilisée comme support théorique à cette étude. Les résultats obtenus montrent que :

- Les sels récoltés sont toujours mélangés avec du NaCl.
- Les sels doubles (astrakanite et Kainite) nécessitent des transformations préalables avant leur utilisation agricole ou industrielle.

TRANSFORMATION DES SELS CRISTALLISES EN APPLIQUANT LES DIAGRAMMES DE SOLUBILITE :

Nous avons consacré cette étude tout d'abord à la transformation du mélange astrakanite + NaCl et par la suite à celle du mélange epsomite + NaCl.

La composition, en moles / 100 g de produit, de la matière première récupérée sur site est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II
Composition, en moles / 100 g de produit de la matière première

Désignation	mole / 100 g de produit				
	Na^+	Mg^{++}	K^+	Cl^-	SO_4^{--}
Astrakanite	1,150	0,150	0,003	0,826	0,260
Epsomite	0,048	0,384	0,005	0,047	0.395

Ces résultats correspondent aux compositions minéralogiques hypothétiques du Tableau III :

TABLEAU III
compositions minéralogiques hypothétiques

Sel Astrakanitique	Epsomite récoltée
Astrakanite : 43,46 %	MgSO ₄ .7H ₂ O : 94,64 %
NaCl : 45,80 %	NaCl : 2,74 %
KCl : 0,22 %	KCl : 0,38 %
MgCl ₂ * : 1,90 %	
Impuretés + Humidité **: 8,62 %	Impuretés + Humidité **: 2,24 %

(*) = provenant de la solution qui enrobe les cristaux de sel.

(**) = Argile + sable très fin.

L'étude de la transformation de ces mélanges en sulfate de sodium est basée sur les diagrammes quaternaires réciproques Na⁺, Mg⁺⁺ // Cl⁻, SO₄⁼ - H₂O (5, 6, 8) à différentes températures (-5, 0, 10, 20, 25, 30 °C).

1 / Transformation du sel astrakanitique :

1 - 1 / Aspects Théoriques.

La transformation du mélange NaCl - Astrakanite permet d'obtenir dans des conditions bien déterminées du Na₂SO₄.nH₂O (n = 0 ou 10). Nous reproduisons ci-après la réaction à mettre en œuvre :



La solution (A) est représentée par le point « A » (saturation en trois sels) du diagramme de la figure 2, qui représente le principe de la transformation du mélange astrakanite - NaCl à 30°C. Pour une température donnée de transformation, on définit les proportions de réactifs à mettre en œuvre en se basant sur l'isotherme correspondante du diagramme du système : Na⁺, Mg⁺⁺ // Cl⁻, SO₄⁼ - H₂O. Le point « m » du diagramme représente le point mélange et correspond à des proportions bien déterminées en matières premières.

Les consommations spécifiques (astrakanite, NaCl, eau de process par tonne de Na₂SO₄ produite) ainsi que le rendement de la réaction dépendent de plusieurs paramètres et en particulier de la température. Pour apprécier l'influence de ce dernier sur le procédé de transformation, un

calcul mathématique basé sur les diagrammes de solubilité aux températures -5, 0, 10, 15, 20, 25 et 30 °C nous a permis de déterminer les éléments suivants :

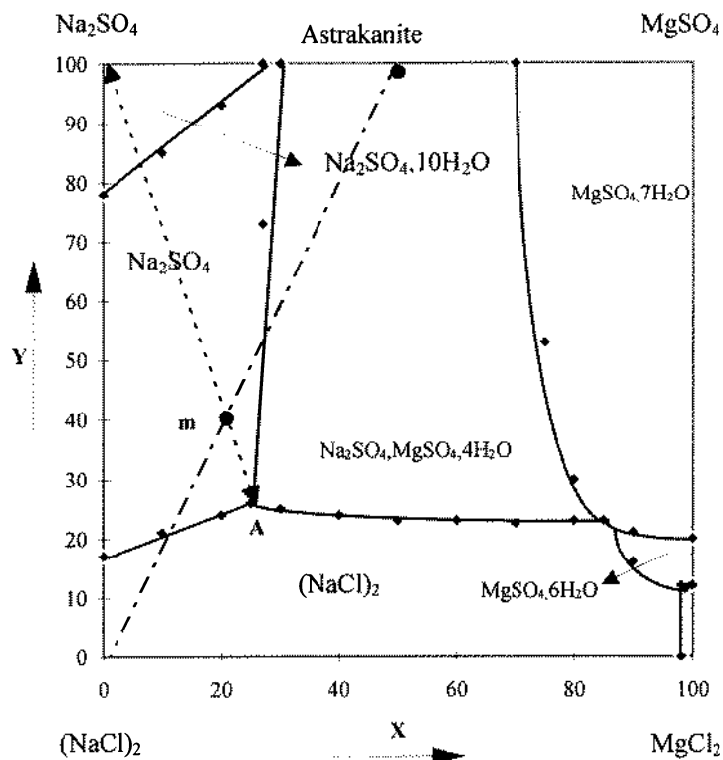


Figure 2 : Diagramme du système $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ à 30 °C.

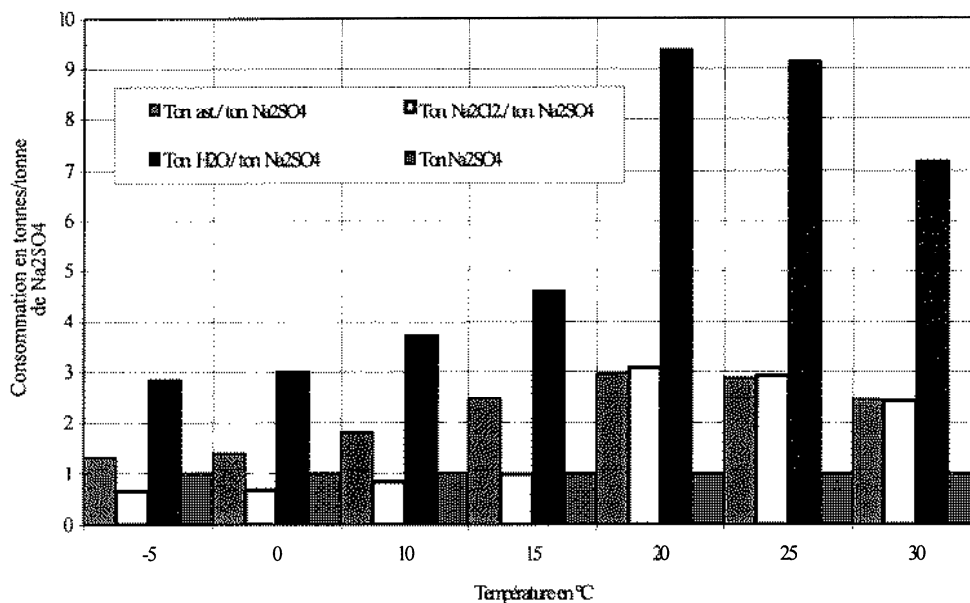


Figure 3 : consommations spécifiques pour la production d'une tonne de Na_2SO_4 anhydre

Le rendement théorique, en ions sulfate, de la réaction en fonction de la température, est donné par le tableau IV ci-après :

TABLEAU IV
Rendement théorique en ions sulfate

Température	-5,0	0,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
Rend. $\text{SO}_4^{=}$	89,0	84,1	65,0	47,8	39,6	40,9	48,1

La représentation graphique de ce tableau de valeurs est donnée par la figure 4.

Cette courbe satisfait à l'équation polynomiale d'ordre 3 :

$$\rho = 0,0047\tau^3 - 0,1342\tau^2 - 1,423\tau + 85,366$$

Cette équation a un coefficient de régression ($R^2 = 0,9935$). La variable « ρ », comprise entre 0 % et 100 % ; représente le rendement en ions sulfate et la variable « τ » représente la température (celsius) entre -5°C et 30°C . Cette formule permet d'estimer le rendement en ions sulfate de la réaction de transformation du mélange (astrakanite + $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) en sulfate de sodium pour des températures comprises entre -5°C et 30°C avec une erreur absolue maximale de 2,5%. Elle peut servir d'outil pour une quantification théorique rapide et assez précise.

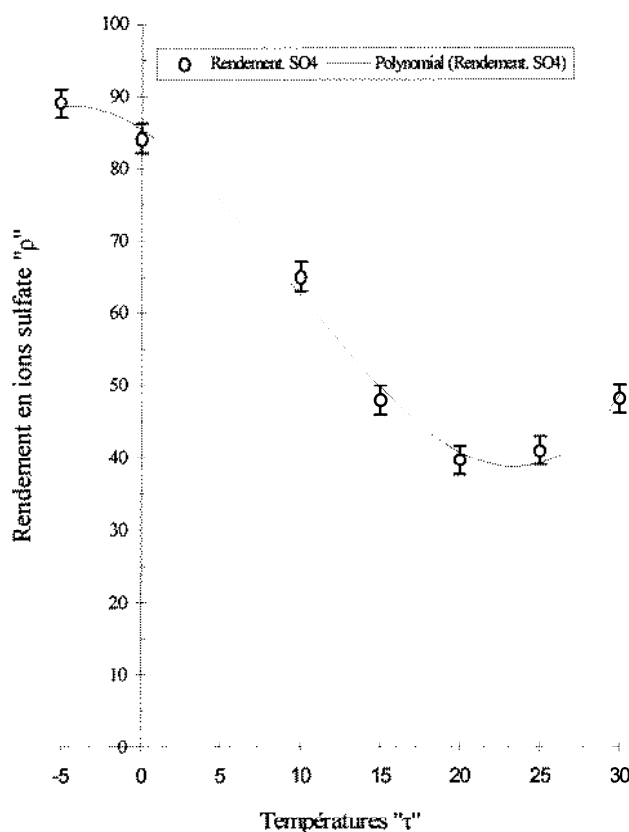


Figure 4 : Représentation graphique du rendement théorique en ions sulfate

Sur la figure 4 les points représentent les valeurs théoriques du rendement en ions sulfate calculées à partir des différentes isothermes du diagramme du système quaternaire Na^+ , Mg^{++} // Cl^- , SO_4^{--} - H_2O et la courbe représente la fonction polynomiale ci-dessus mentionnée.

1 - 2 / Aspects Expérimentaux.

La matière première astrakanitique dont on dispose (Tableau II) contient un excès de NaCl. En effet le mélange théorique relatif à la réaction [réaction 1] correspond à 0,98 tonne de NaCl pour une tonne d'Astrakanite à la température de 30 °C et à 0,45 tonne/tonne à la température de 10 °C ; dans notre cas ce rapport est de 1,053 tonne/tonne. Il est à signaler par ailleurs que la matière première récoltée contient des impuretés insolubles qui se retrouvent intégralement ou partiellement dans le produit fini.

Pour résoudre ces difficultés nous reproduisons ci-après les étapes d'un procédé approprié, que nous avons conçu pour les besoins d'un essai pilote (volume du réacteur 500 litres), ainsi que les résultats obtenus.

Les Etapes du procédé :

La réaction principale est suivie d'une séparation primaire des gros cristaux (constitués de NaCl). La pulpe obtenue subit une séparation secondaire où les cristaux de taille supérieure à 100 μ sont éliminés. Après décantation on obtient une pulpe épaisse qui subit une filtration. Le gâteau résultant est lavé et séché.

La composition du produit fini est donnée dans le tableau V.

La figure 5 ci-après schématise ces différentes étapes.

TABLEAU V

Composition du produit fini en %

Désignation	Na_2SO_4	MgSO_4	NaCl	Insolubles
Produit fini sec	97,7 %	0,3 %	0,12 %	1,47 %

On notera que malgré la présence d'un excès de NaCl dans la matière première, le flow sheet conçu, a permis d'obtenir un produit fini de haute teneur en Na_2SO_4 . Cependant ce sel présente les inconvénients suivants :

- Il est très fin et pose des difficultés de séparation solide /liquide.
- Les impuretés se sont retrouvées en quasi-totalité dans le produit final.

En vue de résoudre le problème de séparation solide/liquide et d'améliorer le rendement sulfate, nous avons procédé à des essais de transformation à plus basse température (15°C). Cette

procédure a permis de résoudre la difficulté de séparation solide/liquide mais celle des impuretés est restée entière.

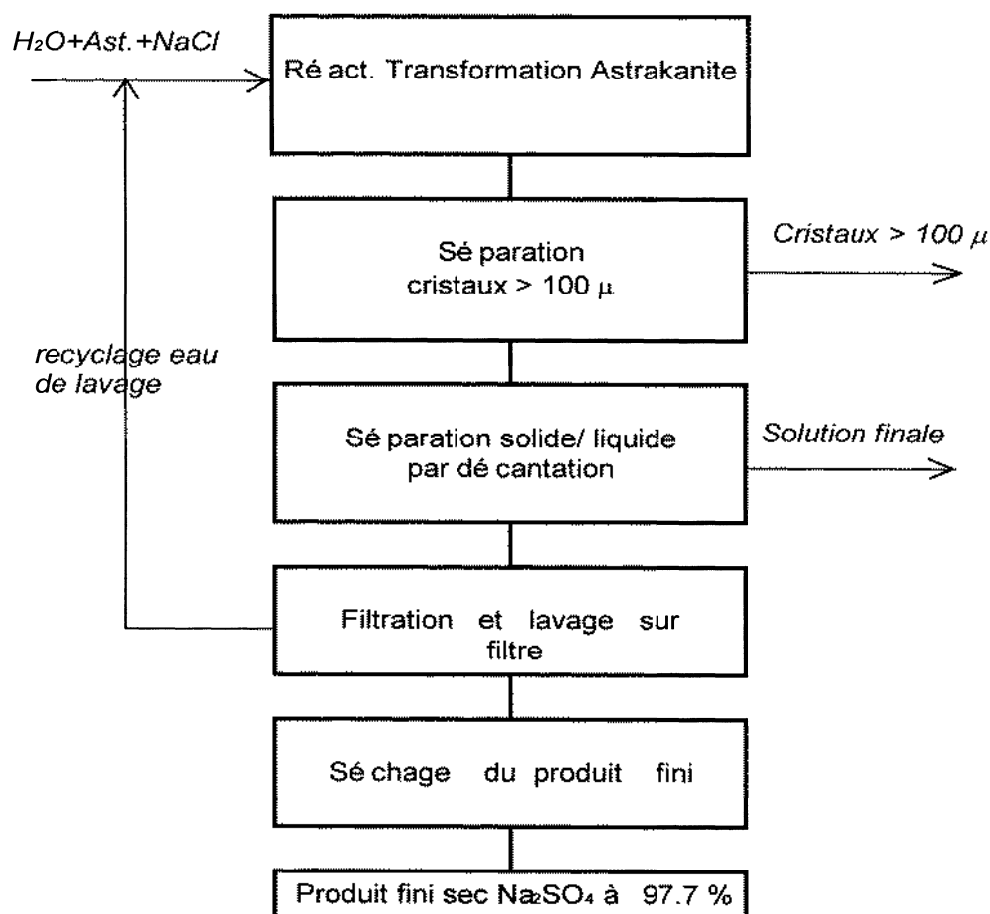


Figure 5 : Organigramme de transformation de l'astrakanite en sulfate de sodium

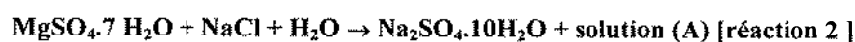
A $15^\circ C$, on obtient du sulfate de sodium décahydraté mélangé à du chlorure de sodium, ce dernier n'est pas gênant étant donné que la transformation du sulfate hydraté en sulfate anhydre nécessite un ajout de $NaCl$.

Pour éliminer les insolubles et améliorer la blancheur du produit fini, on a pensé à la recristallisation tout en signalant que cette procédure pourrait être non économique industriellement.

2 / Transformation de l'epsomite en mirabilite :

2 - 1 / Aspects Théoriques.

La réaction à mettre en œuvre est la suivante :



La solution (A) correspond au point « A » du diagramme de la figure 6, qui présente le principe de la transformation à $0^\circ C$, du mélange (epsomite + $NaCl$ + H_2O) en mirabilite

($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). On détermine les proportions de réactifs à mettre en œuvre en tenant compte de la température à laquelle la transformation doit avoir lieu et en se basant sur l'isotherme correspondante du diagramme du système : $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$. Le point « m » représente le point mélange et correspond à des proportions bien déterminées en matières premières.

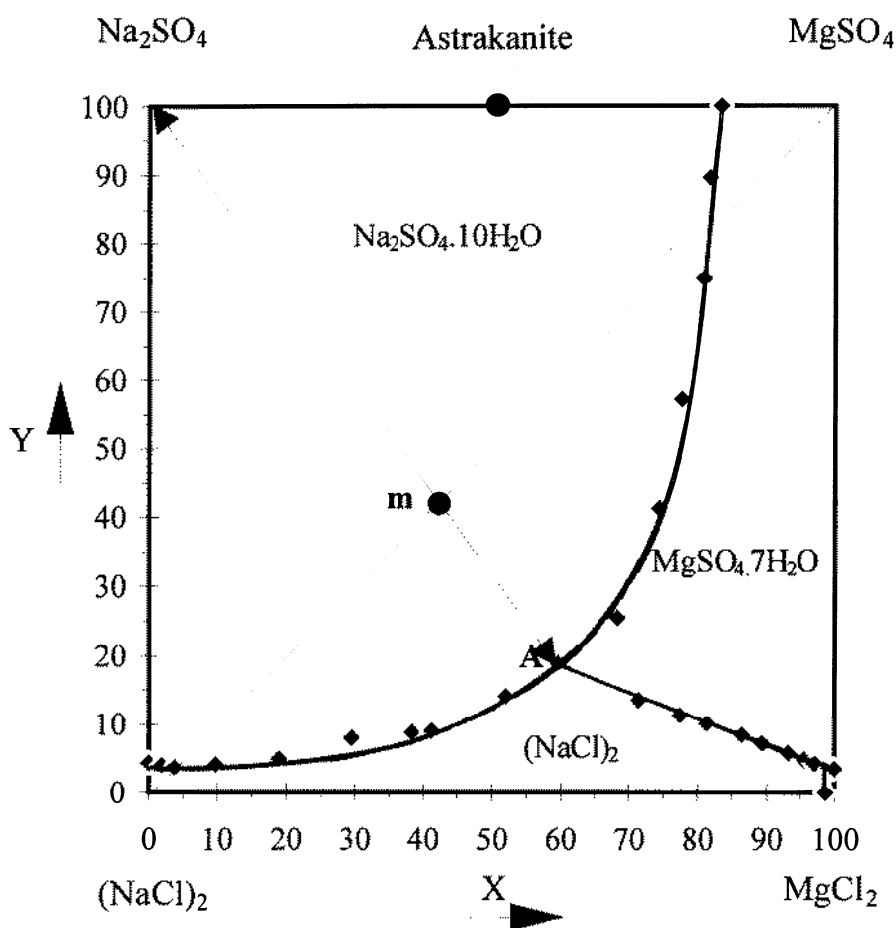


Figure 6 : Isotherme 0°C du système : $\text{Na}^+, \text{Mg}^{++} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$.

2 - 2 / Aspect Expérimental.

La matière première (epsomite) dont la composition est donnée au tableau II présente l'inconvénient d'être souillée par des impuretés insolubles qui peuvent se retrouver intégralement dans le produit fini et nuire par conséquent aux spécifications marchandes de ce produit. Pour résoudre ce problème on reproduit ci-après les étapes d'un procédé à froid qui a été conçu et testé:

Les étapes du procédé :

A partir de la matière première (epsomite + NaCl + H_2O) et dans les proportions du point mélange « m » du diagramme de la figure 6, on prépare une solution à la température ambiante (20 à

25 °C). Cette solution subit une purification pour éliminer les insolubles, suite à quoi elle passe au réacteur pour cristalliser la mirabilite à froid. Une séparation solide/liquide permet de récupérer le sulfate de sodium décahydraté. Ce dernier est ensuite transformé en Na_2SO_4 anhydre (9) conforme aux spécifications industrielles.

La figure 7 reproduit ces différentes étapes.

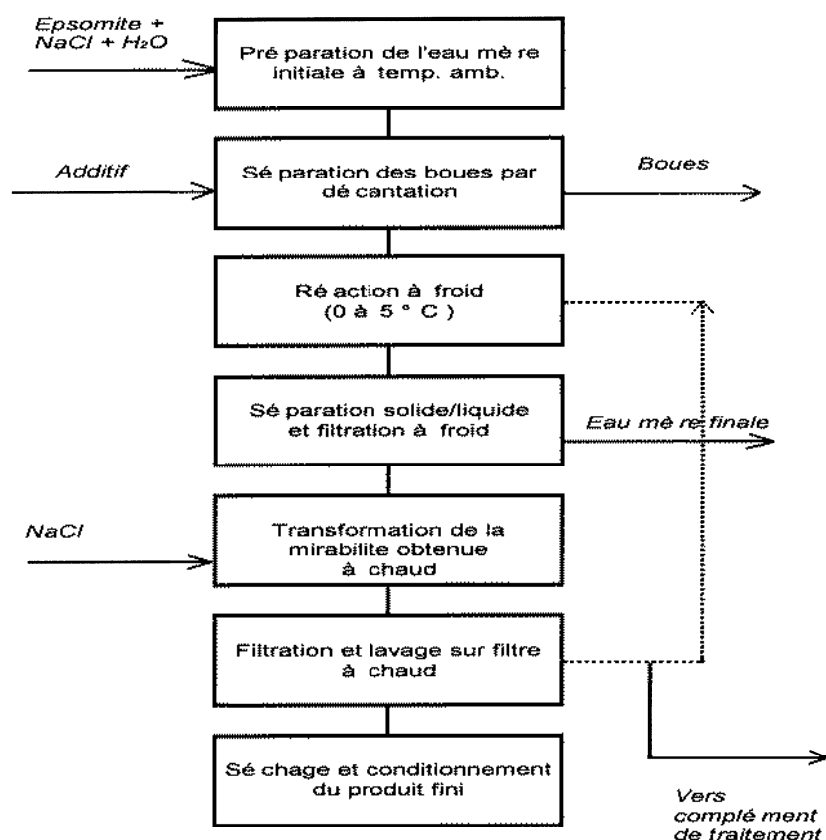


Figure 5 : Organigramme de transformation de l'epsomite en sulfate de sodium à froid

La mirabilite obtenue suite à la transformation de l'epsomite, a la composition suivante :

TABLEAU VI

Composition de la mirabilite en (%)

Désignation	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	NaCl	MgSO_4	KCl	H_2O
Mirabilite	80,46	3,44	2,22	0,02	13,80

Il est à signaler qu'il a été possible de remplacer expérimentalement l'eau douce (eau de process) par de l'eau de mer pour les besoins du procédé, cette action permet de réaliser une importante économie d'eau douce d'autant plus qu'il s'agit d'une zone aride ayant l'avantage d'être au bord de la mer. Les résultats obtenus sont encourageants.

La transformation de la mirabilite en sulfate anhydre (9) a donné du Na_2SO_4 blanc qui titre plus de 98% en Na_2SO_4 .

CONCLUSIONS

La résolution, des divers problèmes qui se posent pratiquement à l'occasion de la mise en valeur des saumures naturelles, nécessite le recours aux diagrammes de solubilité.

La transformation de l'astrakanite en sulfate de sodium est une opération dépendante de la température. Ce paramètre influence en particulier le rendement sulfate et la consommation en eau de process. Il est par ailleurs déterminant quand il s'agit de la taille des cristaux à obtenir et du degré d'hydratation du produit final.

Quand la température est comprise entre 20°C et 35°C la transformation engendre un produit fini contenant des insolubles, difficilement séparable de son eau mère.

La transformation de l'astrakanite à une température comprise entre 15°C et 0°C résout le problème de séparation solide/liquide mais celui des insolubles reste entier. Pour ces raisons, il semble judicieux de travailler à basse température.

La transformation de l'epsomite en sulfate de sodium décahydraté est une opération plus facile à mettre en œuvre. Les techniques adoptées ont permis de résoudre les difficultés de séparation solide/liquide et d'élimination des insolubles qui affectent la blancheur du produit final. Les caractéristiques physico-chimiques du produit fini suite à la transformation du mélange epsomite + NaCl sont conformes aux spécifications du marché.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD, pour les discussions qu'ils ont eues avec lui au cours des JEEP (avril 1997) à HAMMAMET (TUNISIE).

REFERENCES

- [1] *Rapports internes O.N.M.*
- [2] L. Zayani, *DEA Fac des Sci. de TUNIS 1993.*
- [3] C. Djebali, L. Zayani, A. M'nif, R. Rokbani : *XXIIIème JEEP, HAMMAMET - Tunisie. 1997 - 35-38.*
- [4] L. Zayani, A. M'nif, R. Rokbani, R. Cohen-Adad, M.T. Cohen-Adad : *XXIIIème JEEP, HAMMAMET - Tunisie. 1997 - 129-132.*
- [5] Linke, *Solubility of inorganic and metal organic compounds. Am, Chem, soc 4^{ième} édition volume II.*
- [6] H. Rouine, *DEA Fac des Sci. de Tunis octobre 1987.*
- [7] R. Berthon et A. Aubry, *Revue de chimie minérale, 1970, 7, 231.*
- [8] A. M'nif, L. Zayani et R. Rokbani : *XXIIIème JEEP, HAMMAMET - Tunisie. 1997 - 61-64.*
- [9] K. Winnacker, L.Kuchler : *Technologie minérale, première partie, Edition Eyrolles 1962.*