



TOGETHER
for a sustainable future

OCCASION

This publication has been made available to the public on the occasion of the 50th anniversary of the United Nations Industrial Development Organisation.



TOGETHER
for a sustainable future

DISCLAIMER

This document has been produced without formal United Nations editing. The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) concerning the legal status of any country, territory, city or area or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries, or its economic system or degree of development. Designations such as “developed”, “industrialized” and “developing” are intended for statistical convenience and do not necessarily express a judgment about the stage reached by a particular country or area in the development process. Mention of firm names or commercial products does not constitute an endorsement by UNIDO.

FAIR USE POLICY

Any part of this publication may be quoted and referenced for educational and research purposes without additional permission from UNIDO. However, those who make use of quoting and referencing this publication are requested to follow the Fair Use Policy of giving due credit to UNIDO.

CONTACT

Please contact publications@unido.org for further information concerning UNIDO publications.

For more information about UNIDO, please visit us at www.unido.org



Distr. LIMITEE

ID/WG.453/12

6 novembre 1985

FRANCAIS

Organisation des Nations Unies pour le développement industriel

Table Ronde sur le Développement de
l'Industrie des Phosphates et des Engrais
Phosphatés dans les Pays en Développement

Safsa, Tunisie, 18 - 22 novembre 1985

REDRESSEMENT DES MINES SOUTERRAINES
DE LA C.P.G PAR L'UTILISATION DIRECTE
DU BRUT DANS LA FABRICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE*

Document établi par

M. Abbas**

* Les opinions exprimées dans le présent document sont celles de l'auteur et ne reflètent pas nécessairement celles du Secrétariat de l'ONUDI. Ce document n'a pas fait l'objet d'une mise au point rédactionnelle.

** Compagnie des Phosphates de Safsa, Tunisie.

RESUME

Le produit extrait des mines souterraines se distingue par une teneur élevée en P_2O_5 . Le faible gain de teneur après enrichissement et la perte en poids ne justifient pas les frais dépensés au cours de cette opération.

C'est pourquoi nous avons pensé afin de rentabiliser ce minerai qui revient très cher à notre compagnie, de mener une étude de fabrication d'acide phosphorique à partir de ces produits bruts. Les résultats encourageants obtenus au laboratoire (discontinu et pilote) fait l'objet de cette communication tout en indiquant les problèmes rencontrés et les solutions préconisées.

INTRODUCTION

Malgré les efforts déployés par notre compagnie dans l'amélioration des conditions de travail dans les mines souterraines et malgré le développement de la mécanisation de l'extraction, les coûts enregistrés dans ces mines restent encore très élevés par rapport aux coûts obtenus dans l'exploitation à ciel ouvert.

Cependant le produit extrait de ces mines est plus homogène et se distingue par une teneur élevée en P_2O_5 (27 %). Le gain de teneur après enrichissement ne justifie pas les frais dépensés au cours de cette opération.

C'est pourquoi, nous avons pensé et afin de rentabiliser d'avantage ce produit cher et d'économiser les frais d'enrichissement et de transport d'essayer sa transformation directe sur le site

L'application du procédé SIÀPE particulièrement adapté aux phosphates pauvres , dans notre cas, constitue un apport primordial pour l'aboutissement de nos recherches. En effet les résultats enregistrés dans ce sens sont encourageants. La présente communication résumera les principaux résultats obtenus lors de la transformation de deux produits de mines souterraines tant au niveau laboratoire qu'au niveau pilote.

FABRICATION D'ACIDE PHOSPHORIQUE

Le but des essais est d'étudier l'aptitude de phosphates bruts produits des mines souterraines M'DILLA et METLAOUI, à la fabrication d'acide phosphorique par voie humide suivant le procédé au di-hydrate.

En outre, nous avons dégagé les difficultés pour assurer la transformation sous des conditions économiquement acceptables et les approches de solution aux problèmes rencontrés.

ESSAIS DISCONTINUS

Tous ces essais sont faits comme suit :

le phosphate est attaqué par l'acide sulfurique dans une bouillie constituée d'acide phosphorique et de gypse recyclés de l'essai précédent.

L'attaque est faite à température constante (73°C). L'homogénéisation de la bouillie est obtenue par une agitation mécanique à vitesse constante.

La durée totale de chaque essai d'attaque est de deux heures et demi.

A la fin de l'attaque, on filtre la bouillie sous vide contrôlé (400 mm de Hg). Le gâteau est lavé par des solutions acides phosphoriques de plus en plus diluées, finalement par de l'eau.

Le gypse de chaque essai est séché, pesé, puis analysé pour déterminer l'importance et la nature des pertes en P_2O_5 .

Une première série d'essais, suivent le mode opératoire standard nous a permis d'avoir les résultats suivants

Perdes de P_2O_5 dans le gypse	M'DILLA	METLAOUI
- inattaqué %	0,47	0,30
- syncristallisé %	0,30	0,65
- à la filtration %	0,19	0,18
Filtrabilité		
kg gypse sec/h/m ²	330	780
tonne P_2O_5 /j/m ²	1,8	3,8

Comme le montre ce tableau les pertes de P_2O_5 inattaqué sont élevées. Pour les phosphates marchands lavés ce taux est de l'ordre de 0,1 % à 0,15 %.

Le P_2O_5 syncristallisé forme la fraction la plus importante et présente des valeurs normales.

Par contre la filtrabilité du phospho-gypse de M'DILLA et par conséquent le rendement de l'opération sont très faibles et les résultats obtenus sous les conditions standards ne sont pas satisfaisantes. Ce qui nous a conduit à chercher les conditions optimales afin d'atténuer l'effet négatif de ces deux facteurs principaux dans la fabrication d'acide phosphorique

Variation des pertes en fonction de la concentration sulfurique:

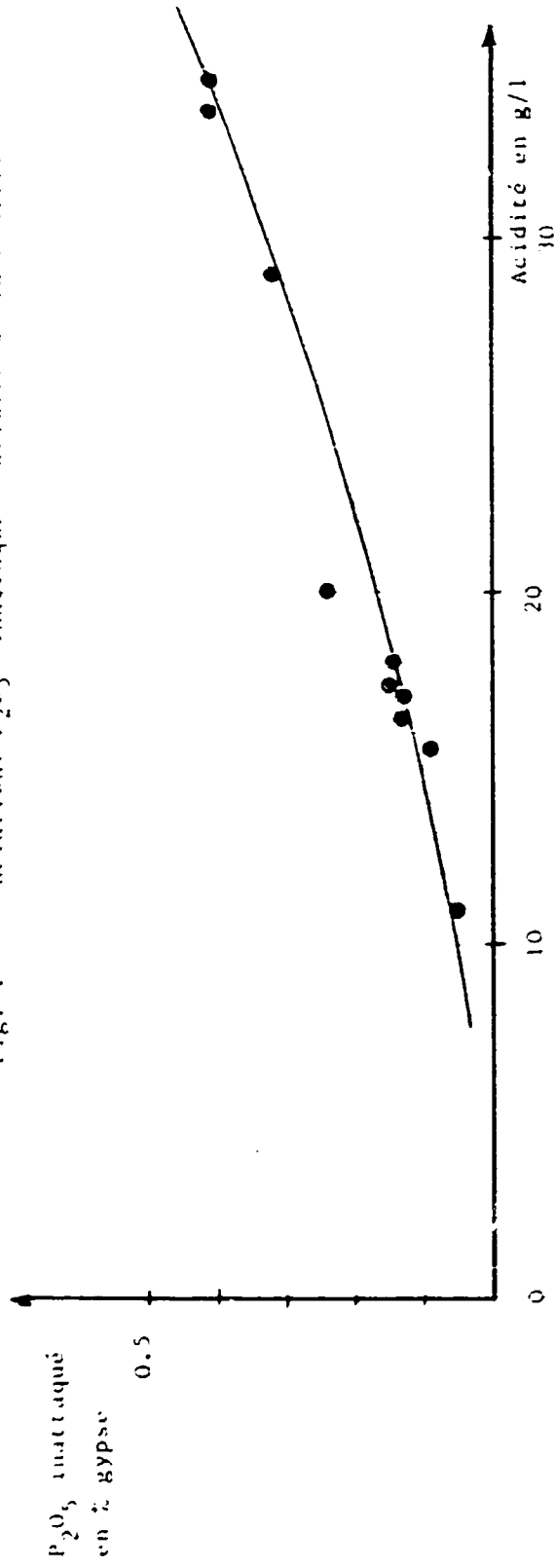
On a commencé à étudier les variations des pertes de P_2O_5 en inattaqué et en syncristallisé en fonction de la concentration sulfurique dans la bouillie phosphorique (milieu réactionnel). La figure N° 1, présente la variation du P_2O_5 inattaqué en fonction de l'acidité de la bouillie obtenue pour l'attaque du phosphate brut de M'Dilla. Cette courbe montre que dans l'intervalle de 10 à 35 g H_2SO_4 /l, le taux d'inattaqué augmente avec l'augmentation de l'acidité. Une variation de la concentration sulfurique de 5 g/l déplace le taux d'inattaqué dans le gypse de 0,08 point et de presque 0,4 point sur le rendement de fabrication.

Cette faible concentration sulfurique exigée par le phosphate de M'Dilla explique sa très bonne réactivité malgré sa granulométrie grossière.

La figure =2 nous présente la variation du taux de P_2O_5 syncristallisé en fonction de l'acidité du milieu.

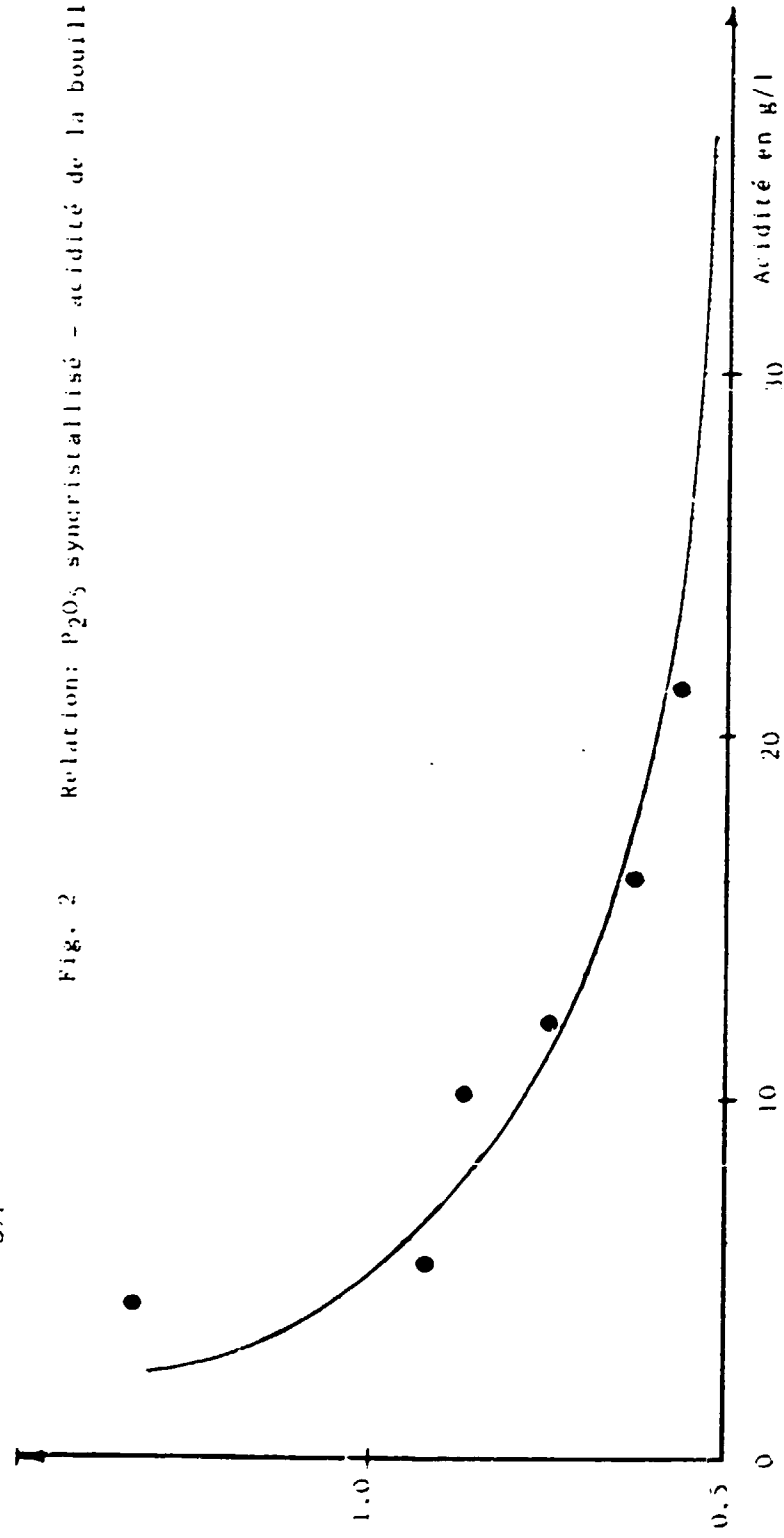
Inversement à ce qui a été trouvé avec l'inattaqué, le P_2O_5 sous forme de syncristallisé diminue quand la concentration sulfurique augmente

Fig. 1 Relation: P_2O_5 inattaqué - acidité de la bouillie



5. P_2O_5 syncristallisé dans le gypse

Fig. 2 Relation: P_2O_5 syncristallisé - acidité de la bouillie

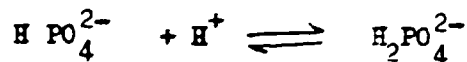


L'augmentation des ions SO_4^{--} défavorise la formation du phosphate bicalcique en précipitant les ions Ca^{2+} sous forme de gypse, et par conséquent réduit le taux des pertes en P_2O_5 syncristallisé.

Nous devons remarquer encore que les impuretés métalliques (cationiques) du phosphate comme le Fe_2O_3 et le Al_2O_3 quant elles passent en solution au moment de l'attaque provoquent le déplacement des équilibres de l'acide phosphorique vers les formes basiques et entraînent une augmentation du syncristallisé. Cette influence est confirmée par les résultats du tableau suivant :

Phosphate	M'Dilla Brut	Metlaoui Brut	Moulares Brut
% Feral ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$)	2,37	1,82	1,21
% P_2O_5 syncristallisé	0,80	0,65	0,61

L'apport des ions H^+ par l'augmentation de la concentration sulfurique neutralise et freine le déplacement des équilibres vers les formes basiques d'après la réaction suivante.



Pour déterminer la concentration sulfurique optimale pour un rendement d'attaque maximum nous avons tracé la courbe (figure -3) de variation du rendement d'attaque qui prend en considération la somme des deux formes de pertes en P_2O_5 en fonction de l'acidité de bouillie phosphorique.

Cette courbe donne des valeurs maximales du rendement d'attaque du phosphate brut de M'Dilla pour des concentrations sulfuriques comprises entre 13 et 15 g/l.

Pour l'échantillon du phosphate brut de la mine de Metlaoui la courbe de la figure - 4 donne un rendement maximum pour des concentrations sulfuriques optimales comprises entre 16 et 18 g H_2SO_4 /l dans la bouillie phosphorique.

Figure 3 Relation: Rol d'attaque - acidité de la bouillie

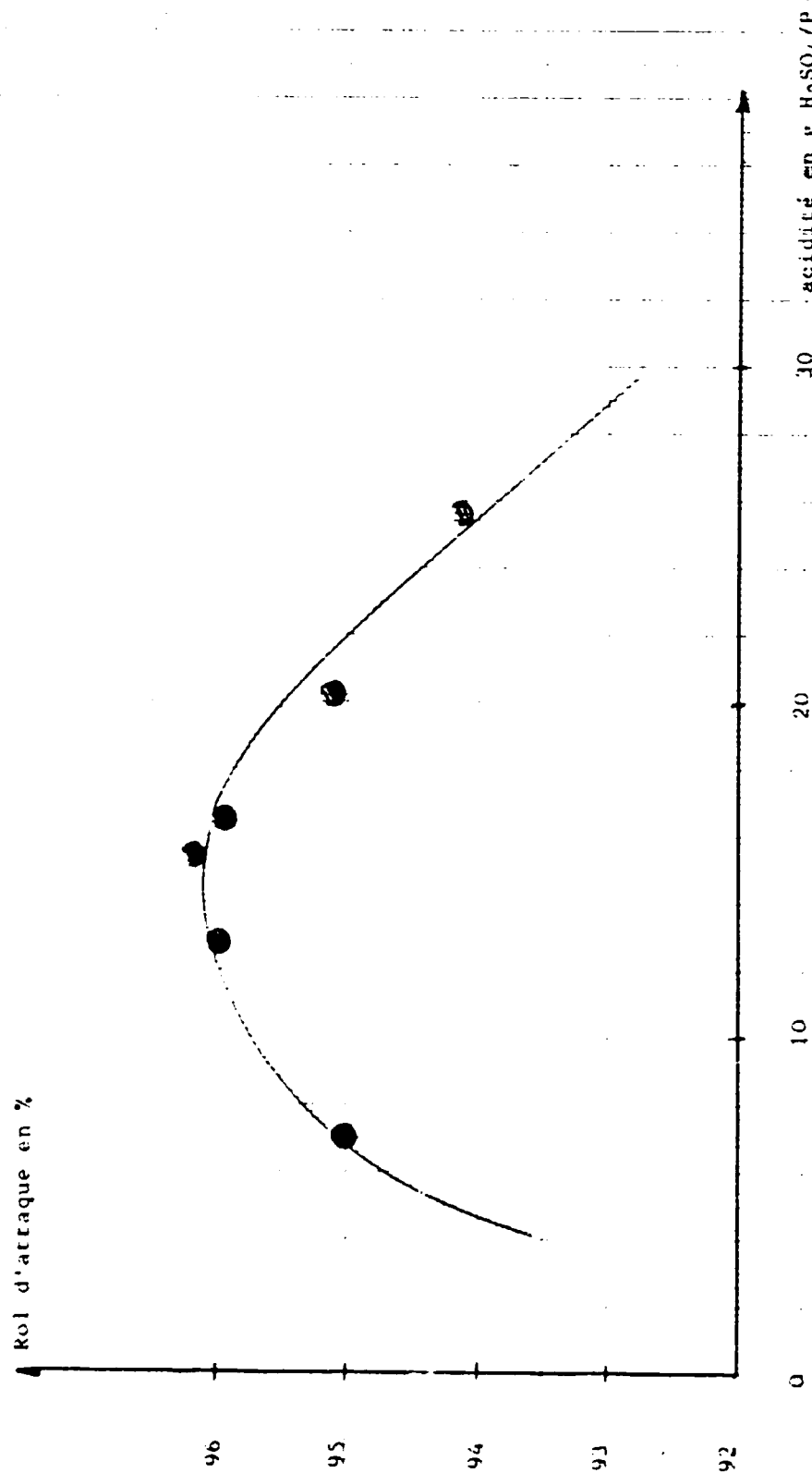
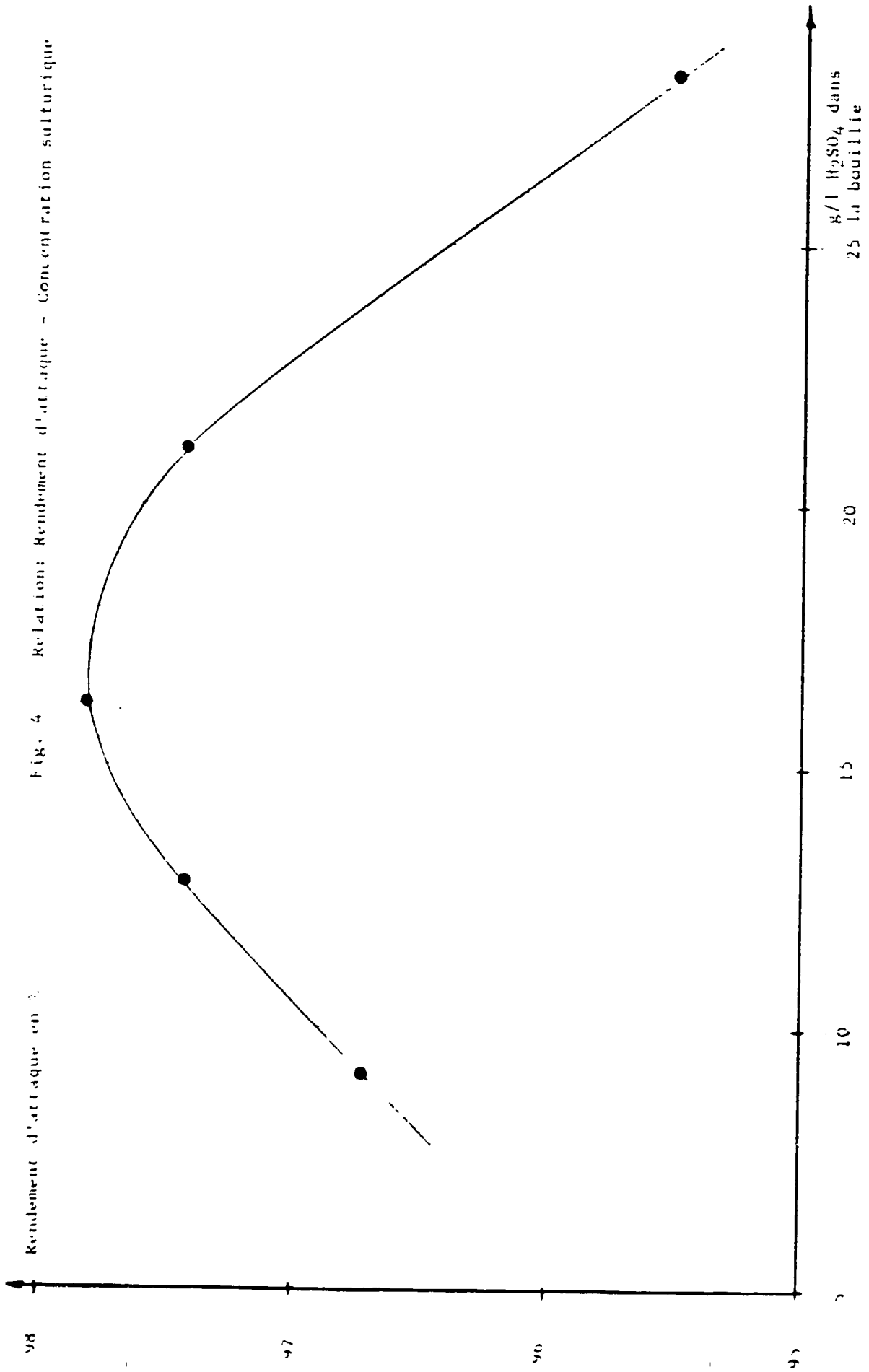


Fig. 4 Relation: Rendement d'attaque - Concentration sulfurique



Amélioration de la filtrabilité du phosphogypse obtenu à partir du M'Dilla brut.

Le phosphogypse produit à partir du M'Dilla brut est très colmatant et l'observation microscopique a montré qu'il est composé de cristaux très fins, ce qui explique la faible filtrabilité du gâteau filtrant.

Une des principales conditions pour la formation des cristaux uniformes et de grandes dimensions est le niveau de sur-saturation de la phase liquide de la bouillie phosphorique en sulfate de calcium

Sur la solubilité du sulfate de calcium dans les conditions de fabrication d'acide phosphorique plusieurs facteurs présentent une grande influence; à part la température, la concentration sulfurique et la teneur en P_2O_5 , les impuretés qui passent en solution lors de l'attaque présentent un rôle très important, comme l'acide fluosilicique, les sels de magnésium et les oxydes de fer et d'aluminium etc....

L'augmentation de la concentration sulfurique dans la bouillie d'attaque a diminué les temps de filtration par l'amélioration des propriétés de filtration du gâteau de phosphogypse; une augmentation jusqu'à 30 gH_2SO_4/l fait diminuer le temps de filtration et augmente la filtrabilité d'environ 35 %

Cette amélioration, confirmée par l'observation microscopique qui a montré une nette réduction au niveau des cristaux fins et une augmentation des dimensions des cristaux de gypse surtout en longueur. Une acidité forte permet d'inhiber l'effet des cations Fe^{3+} et Al^{3+} qui ont tendance à donner des cristaux moins longs.

Malheureusement l'augmentation de la concentration sulfurique jusqu'à 30 g/l augmente les pertes en P_2O_5 inattaqué. Mais cette solution peut être envisagée en utilisant la cuve de digestion du procédé SIAPE, conçu pour refroidir une partie de la bouillie en circulation dans le réacteur principal. Cette cuve permet

d'élever la concentration sulfurique (à 30 g/l) dans une partie de la bouillie recyclée tout en maintenant la concentration sulfurique optimale (13-15 g/l) dans le réacteur principal qui donnera le meilleur rendement d'attaque

Des essais de filtration en fonction de la qualité de l'acide produit, montre que l'augmentation du titre et par conséquent la viscosité diminue énormément la filtrabilité (fig -5 et 6) D'autres essais faisant varier l'épaisseur du gâteau de gypse (figure -7) ont montré qu'avec l'augmentation de l'épaisseur du gâteau de gypse, sa résistance hydrolique augmente et la vitesse de filtration baisse; pour une épaisseur de 45 mm, la filtrabilité atteint des valeurs satisfaisantes de l'ordre de $3,5 \text{ t P}_{205}/\text{J/m}^2$.

Nous signalons cependant que la floculation de la bouillie phosphorique avant filtration, donne une nette amélioration en réduisant les temps de filtration d'environ 30 %.

En conclusion, la cristallisation du phosphogypse du phosphate brut de la mine de M'Dilla est très sensible aux conditions de fabrication d'acide phosphorique, et il faut maintenir les valeurs optimales pour avoir une filtrabilité acceptable.

Test de fabrication d'acide phosphorique en continu

Après avoir fixé les conditions optimales des facteurs principaux de l'attaque nous avons effectué nos essais sur un pilote à mono-cuve de capacité de 5 Kg de phosphate par heure La bouillie phosphorique est maintenue à la température 78-80°C.

Le temps de séjour dans la cuve est de trois heures et demi
Le débit de recyclage de la bouillie, est de 240 litres par heure

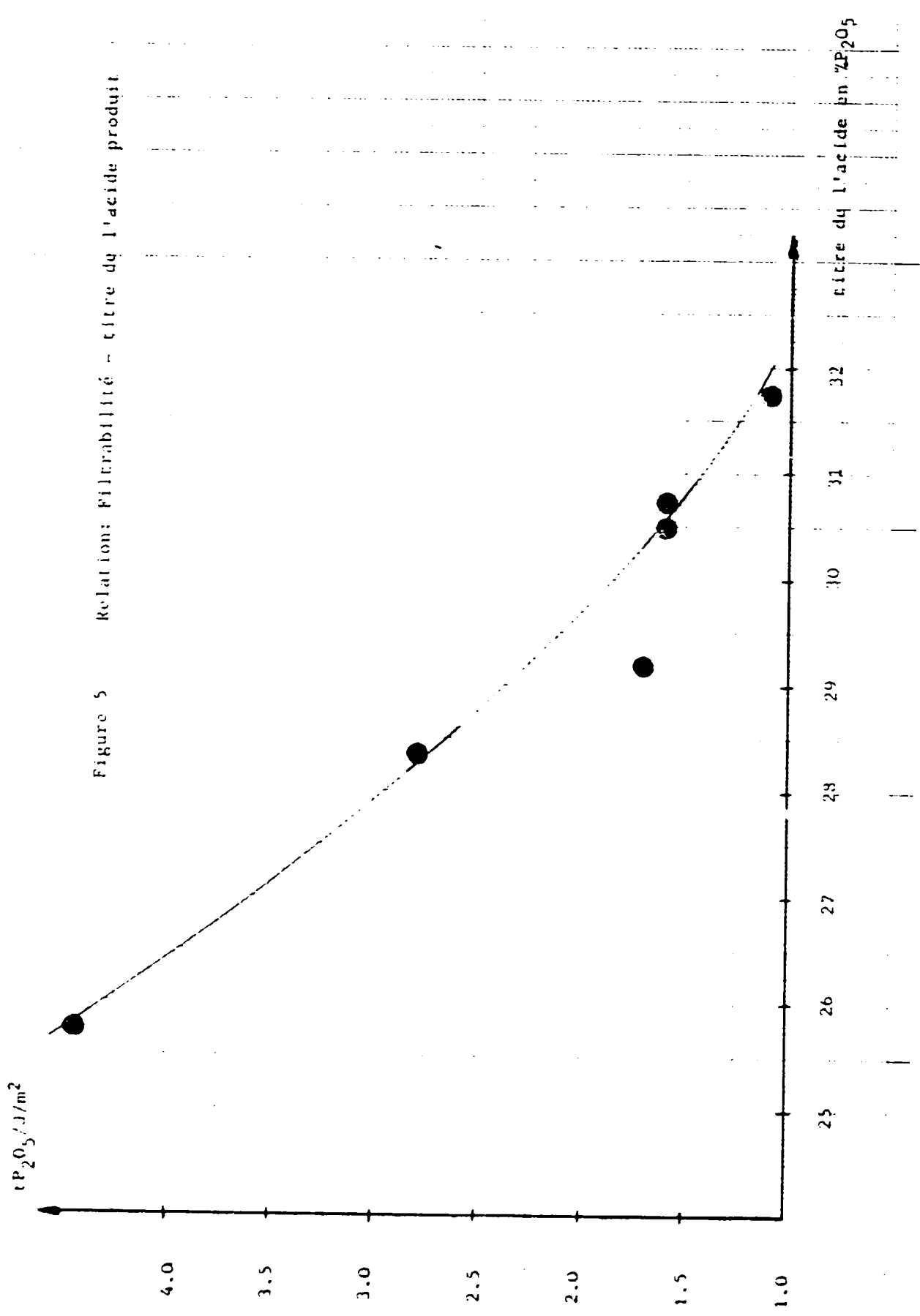


Figure 5 Relation: Filtrabilité - titre de l'acide produit

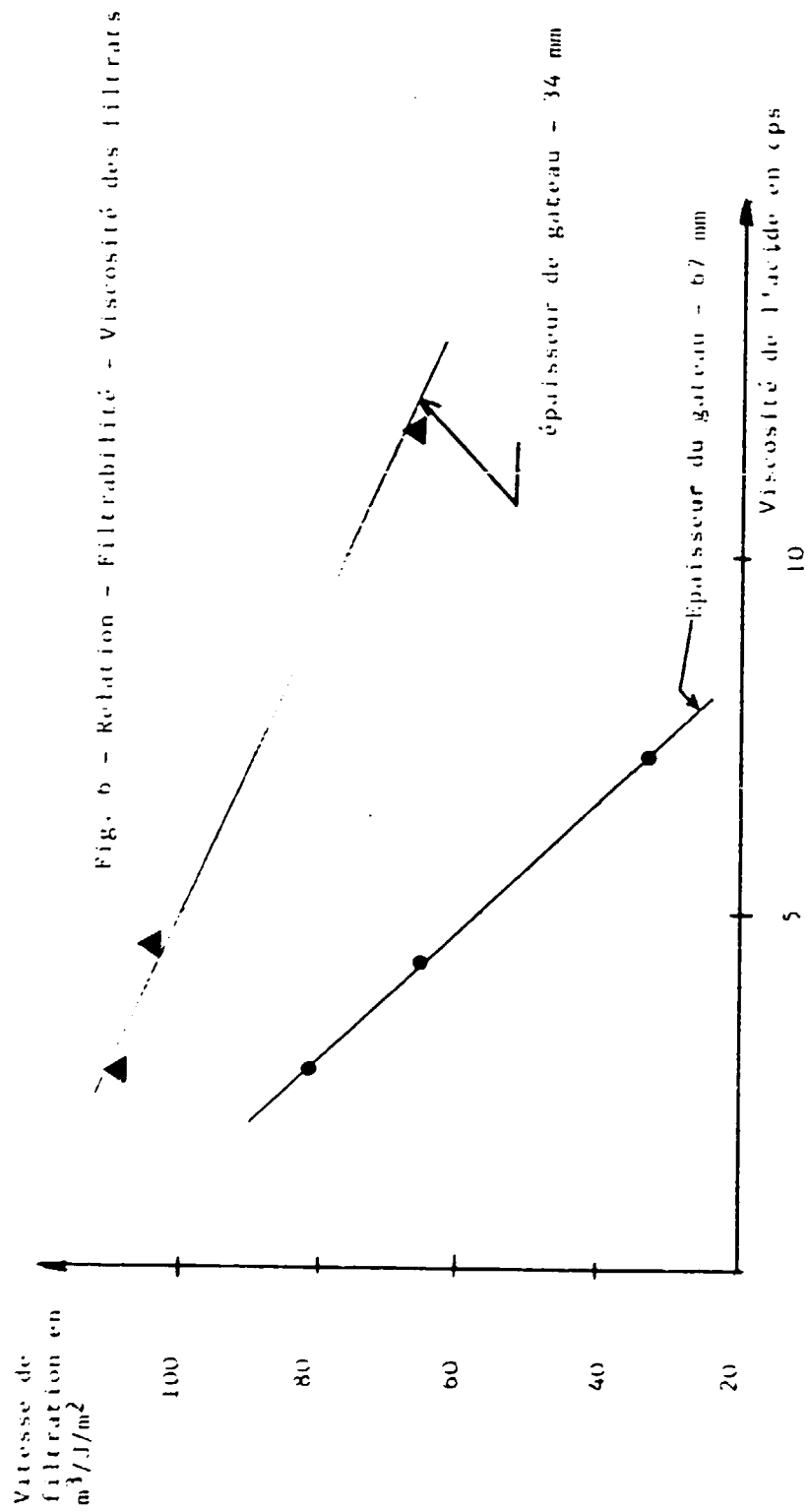
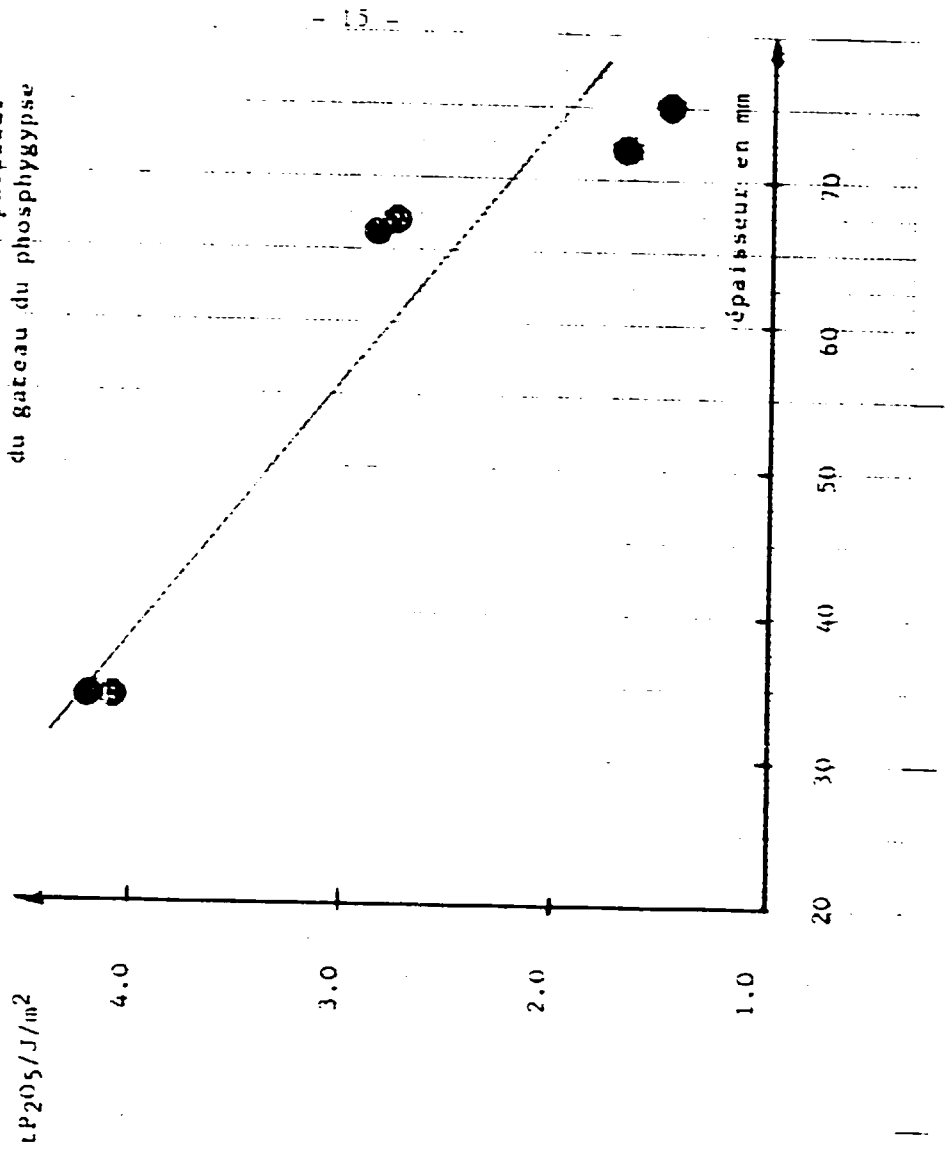


Fig. 7 Relation: Filtrabilité - Epaisseur
du gateau du phosphogypse



L'acidité de la bouillie réactionnelle :

- 13-15g H₂SO₄/l pour M'Dilla

- 16-18 g H₂SO₄/l pour Metlaoui

Le titre de l'acide produit fixé à environ 27 % P₂O₅

Le taux de solide de la bouillie phosphorique est de l'ordre de 28 %.

Les résultats des tests continus sur pilote sont présentés sur le tableau suivant :

Résultats des essais continus

Phosphate		M'Dilla	Metlaoui
		brut	brut
Facteur gypse t/t P ₂ O ₅ traité		4,70	4,72
% Pertes P ₂ O ₅ dans le gypse	- inattaque	0,13	0,11
	- syncristallisé	0,73	0,46
	- soluble eau	0,08	0,08
Rendement en %	- attaque	96,0	97,3
	- filtration	99,6	99,6
	- global	95,6	96,9
consommation matières premières t/t P ₂ O ₅ produit	- H ₂ SO ₄ -100 à	2,93	2,92
	- soufre	1,002	0,998
	- phosphate	3,87	3,83
filtrabilité du phosphogype	- en Kg gypse sec/h/m ²	717	761
	- en t P ₂ O ₅ /J/m ²	3,50	3,75

Les résultats montrent que :

- Les pertes en P₂O₅ sont acceptables et permettent d'envisager des rendements d'attaque de l'ordre de 96-97 %.

- Les filtrabilités des gateaux des phosphogypses produits sont bonnes

3,5 - 3,7 t P_2O_5 /t/m²

- Les consommations sulfuriques sont satisfaisantes et même très économiques surtout pour le cas des phosphates bruts non enrichis.

A noter cependant que pour les deux échantillons, l'attaque forme des mousses noires, abondantes et persistantes, cela s'explique par les taux de CO_2 assez élevée (M'Dilla 7,9% Metlaoui 3,9%).

Une deuxième fois, la cuve de digestion du procédé SIAPE, peut être utile pour détruire mécaniquement les mousses, ou pour l'utiliser comme cuve de décarbonatation du minerai avant d'être attaqué dans la cuve principale.

L'analyse des produits présentée sur le tableau ci-après montre que :

- L'acide produit à partir du phosphate brut, de la mine de M'Dilla, est dense et très visqueux, relativement à son titre. Il contient plus d'impuretés métalliques, par rapport aux acides habituels de voie humide.

- L'acide obtenu à partir du Metlaoui brut et moins visqueux et contient moins d'impuretés que celui de M'Dilla.

Analyses des produits:

	M'Dilla brut		Metlaoui brut	
	Acide	gypse	Acide	gypse
P ₂ O ₅	26,62	-	26,72	-
CaO	-	30,22	-	33,29
SiO ₂	0,03	3,64	0,53	3,90
MgO	0,99	0,03	0,57	0,04
SO ₃	-	44,71	-	-
Fe ₂ O ₃	0,50	0,15	0,57	0,16
Al ₂ O ₃	0,96	0,15	0,76	0,23
Na ₂ O	0,19	0,12	0,25	0,20
K ₂ O	0,05	0,06	0,05	0,08
F	0,15	0,10	0,34	0,06
densité de l'acide	1,310	-	1306	-
viscosité de l'acide en cps	14,4	-	11,1	-
Hau de cristallisation du gypse en %	-	18,7	-	18,8
longueur des cristaux de gypse en microns	-	205	-	194
Rapport : $\frac{\text{longueur}}{\text{largeur}}$	-	6,4	-	6,0

CONCLUSION :

Les essais d'utilisation directe des phosphates bruts des mines souterraines de M'Dilla et de Metlaoui dans la fabrication d'acide phosphorique en discontinu et en continu ont permis d'obtenir des résultats positifs et encourageants:

- Rendement élevé ,
- filtrabilité du gypse satisfaisante ,

- consommation économique de soufre,

et de mettre en évidence certains problèmes particuliers:

- formation de mousses gênantes
- forte possibilité d'entartrage
- acide produit chargé en Fe - Al

Une étude plus détaillée, et à échelle plus importante permettra d'apporter des solutions aux problèmes constatés, et nous pensons que la réalisation d'un tel projet apparaît comme solution prometteuse pour redresser la situation des mines souterraines.

Cette solution pourrait être améliorée par un certain nombre d'avantages:

- réduction du coût du transport à la tonne P_2O_5
- possibilité d'utiliser une partie des infrastructures existantes
- disponibilité des capacités de traitement pour des bruts des carrières.
- alimentation des usines chimiques de la côte, presque exclusivement en phosphate de ciel ouvert, donc avec des prix de revient économiques.