

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ION SULFATE SUR LE PROCÉDÉ DE DÉCOMPOSITION D'UNE CARNALLITE SULFATÉE

A. M'NIF, R. ROKBANI

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

(Soumis en juillet 1997, accepté en mars 1998)

RESUME: Le sel carnallitique obtenu par évaporation solaire de la saumure naturelle de « Sebkhah El Melah de Zarzis » renferme des ions sulfate sous forme de sels magnésiens (Kaïnite et/ou Kiesérite). La récupération de KCl par décomposition de cette matière première carnallitique, peut être affectée par la présence des sels sulfatés. On étudie dans cet article l'influence de l'ion sulfate sur le procédé de décomposition d'une carnallite sulfatée.

mots clefs: sel carnallitique, évaporation solaire, saumure naturelle, influence de l'ion sulfate.

ABSTRACT: The carnallite salt obtained by solar evaporation of « Sebkhah El Melah of Zarzis » brine, contains some sulphate ions under Kaïnite or Kieserite form. The recovery of KCl by decomposing the carnallitic raw material may be affected by the presence of the sulphated salts. The aim of this study is to determine the effect of the sulphate ion on the process used for decomposing sulphated carnallite.

Key words: carnallite salt, solar evaporation, brine, effect of the sulphate ion.

INTRODUCTION

L'évaporation solaire d'une saumure naturelle permet d'obtenir une succession de sels simples ou doubles dont la composition dépend particulièrement de celle de la matière première et des conditions climatiques du site. Dans le cas de la saumure de « Sebkhah El Melah* de Zarzis », on cristallise un sel « Carnallitique ». Ce dernier contient, la carnallite ($\text{KClMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le chlorure de sodium ainsi que différents autres sels dont la bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la Kaïnite ($\text{KClMgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et la Kiesérite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ces deux derniers sels constituent une source de sulfate de magnésium pouvant avoir un impact sur le traitement de la carnallite en vue de l'obtention de la sylvinite (KCl,NaCl), étape précédant celle de l'obtention du chlorure de potassium.

Nous étudions ci-après l'influence de l'ion sulfate sur le procédé de décomposition de la de la carnallite. Dans ce but, nous procédons à l'adaptation des paramètres qui gouvernent la décomposition de la carnallite au cas particulier de celle dont la composition est donnée dans le tableau I.

(*) à 12 Km au sud - est de Zarzis (Ville côtière du sud Tunisien).

TABLEAU I
COMPOSITION IONIQUE (en % massique) DU SEL CARNALLITIQUE

IONS	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	H ₂ O
% masse	7,47	-	12,06	5,58	4,91	39,1	34,00

A ce sel correspond la composition minéralogique hypothétique du tableau II. La présence des différents minéraux a été confirmée par des examens physiques.

TABLEAU II
COMPOSITION MINERALOGIQUE DE LA CARNALLITE SULFATEE

Minéraux	% massique
Carnallite	71,12
Kaïnite	12,50
Kieserite	-
Halite (NaCl)	13,43
Insolubles	-
Humidité = (H ₂ O libre)	2,95
Total	100

DECOMPOSITION DE LA CARNALLITE.

1. / Principe de la décomposition.

La décomposition de la carnallite est une opération basée sur la haute solubilité dans l'eau des sels chloro-magnésiens. Sous l'action de l'eau le magnésium se retrouve sous forme d'une saumure riche en chlorure de magnésium (MgCl₂), quant au potassium et au sodium ils sont récupérés sous forme d'un mélange solide, la sylvinite (KCl,NaCl). La flottation est souvent utilisée pour la séparation de ces deux sels. La figure 1, schématise ce principe.

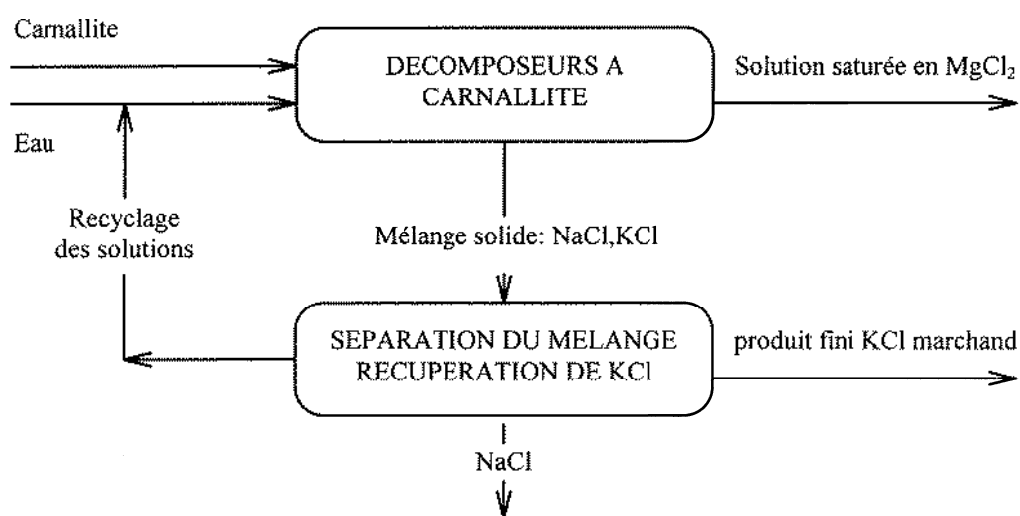
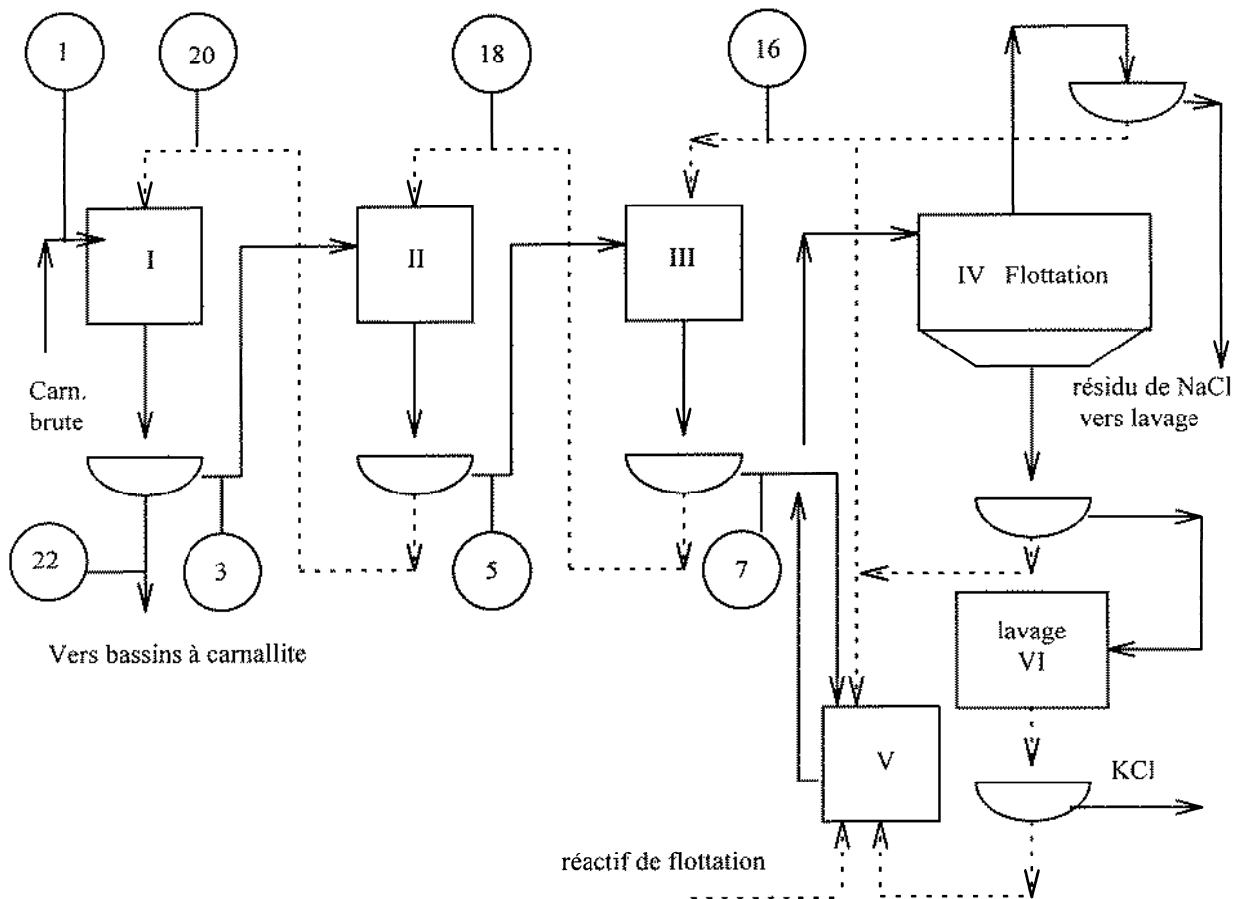


Figure 1: principe de décomposition de la carnallite

2. / Flow diagramme retenu pour la décomposition de la carnallite brute.

Le flow diagramme de la figure 2 a été retenu pour la décomposition de la carnallite cristallisée par évaporation solaire de la saumure de Zarzis.



Légende

- I - laveur de la carnallite brute
- II - 1^{er} décomposeur de la carnallite
- III - 2^{ème} décomposeur de la carnallite
- IV - Flottation de la sylvinite
- V - conditionneur de la sylvinite
- VI - Lavage de KCl

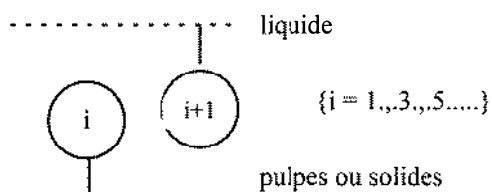


Figure 2: Flow diagramme du procédé d'obtention de KCl à partir de la carnallite

Après élimination des insolubles qui accompagnent la carnallite brute (laveur I), celle-ci est décomposée en deux étages à contre courant. La saumure (16) utilisée pour la décomposition provient du circuit de flottation.

A la sortie du deuxième étage de décomposition (III) la pulpe est filtrée, le liquide passe au premier étage de décomposition (II) et le solide (mélange de KCl et de NaCl) passe dans le

conditionneur (V) à la sortie duquel la pulpe passe dans le circuit de flottation (IV) où le NaCl et le KCl sont séparés.

Le concentré de chlorure de potassium est filtré. Le filtrat est recyclé vers le conditionneur (V) et le gâteau passe dans le circuit de lavage à contre courant en deux étages.

Le résidu de flottation (NaCl) passe dans un circuit de lavage à contre courant en deux étages pour donner du chlorure de sodium marchand.

3. / Conditions théoriques de décomposition de la carnallite.

Pour évaluer l'influence de l'ion sulfate sur le déroulement du procédé de décomposition de la carnallite, nous avons calculé au préalable les paramètres théoriques de décomposition d'une matière première exempte de sulfate dans un premier temps, puis ceux d'une carnallite sulfatée dont la composition moyenne est donnée dans le tableau I.

3 - 1 / Conditions générales de décomposition de la carnallite en l'absence de l'ion sulfate à 25 °C.

Dans ces conditions les constituants du système considéré sont : $MgCl_2$, KCl, NaCl et H_2O . Les paramètres de décomposition d'une telle matière première sont calculés à partir du diagramme isotherme à 25 °C du système KCl- $MgCl_2$ - H_2O en solution saturée en NaCl [1, 7]. La composition calculée de l'eau mère de rejet est donnée dans le tableau III.

TABLEAU III
COMPOSITION DE L'EAU MERE DE REJET

composés	Teneurs en moles / 1000 moles H_2O
$MgCl_2$	70,46
K_2Cl_2	5,77
Na_2Cl_2	4,02
H_2O	1000

En considérant une matière première qui titre 18 % en NaCl et 82 % en carnallite et tenant compte de la composition du tableau III, un bilan matière du procédé de décomposition permet de déterminer un rendement théorique de 83,61 % en KCl à 25 °C.

3 - 2 / Conditions générales de décomposition de la carnallite en présence de l'ion sulfate à 25 °C.

La matière première que nous nous proposons de traiter (Tableau II) contient du sulfate de magnésium présent sous forme de Kaïnite. Ce dernier sel peut se dissoudre partiellement ou

totale dans les solutions en circulation. Il est donc important de pouvoir déterminer graphiquement et par le calcul l'influence de l'ion sulfate sur le procédé global, en considérant les diagrammes du système quinaire océanique. En effet avec l'isotherme à 25 °C du système quinaire Mg-K₂-Na₂/ Cl₂-SO₄-H₂O (surface stable et métastable saturée en KCl et NaCl) [1, 5, 7, 9-11], il est possible de déterminer l'influence du sulfate de magnésium (MgSO₄) sur les solubilités respectives de KCl et de NaCl en présence de MgCl₂.

En se basant sur le diagramme ci-dessus mentionné, en considérant que 60 % seulement du MgSO₄ présent dans le sel de départ sont décomposés et en admettant que 70 % du sel carnallitique de départ sont décomposés au niveau de l'étage N°1 de décomposition (II) et que la pulpe à la sortie de cet étage titre 25 à 30 % solide, les compositions calculées, de l'eau mère de rejet (E_{MR}), de l'eau mère intermédiaire (E_M), et de l'eau mère initiale (E_{MI}) sont récapitulées dans Le tableau IV.

TABLEAU IV
COMPOSITIONS CALCULEES DES DIFFERENTES SOLUTIONS QUI CIRCULENT
DANS L'UNITE DE DECOMPOSITION

Sels	Eau mère de rejet (E _{MR}) (20)*		Eau mère intermédiaire (E _M) (18)*		Eau mère initiale (E _{MI}) (16)*	
	(g)/l	(%)	(g/l)	(%)	(g/l)	(%)
MgCl ₂	303,00	23,30	210,00	16,57	148,12	11,84
MgSO ₄	53,00	4,07	37,00	2,92	23,39	1,87
K ₂ Cl ₂	43,40	3,34	71,00	5,60	92,20	7,32
Na ₂ Cl ₂	24,50	1,88	72,10	5,69	113,09	9,04
H ₂ O	876,00	67,39	876,90	69,21	874,07	69,87
densité	1,300	1,300	1,267	1,267	1,251	1,251

(*) N° des solutions conformément à la figure 2.

Compte tenu de ce qui précède un bilan matière au niveau du premier décomposeur (II) montre que le traitement d'une tonne de carnallite nécessite 1,20 tonne d'eau mère intermédiaire (E_M) et génère 1,59 tonne d'eau mère de rejet(E_{MR}); la pulpe sortante titre 30 % solide. Un second bilan matière, au niveau du décomposeur (III), permet de déterminer les paramètres de la sylvinite obtenue dont la composition est donnée dans le tableau V.

TABLEAU V
COMPOSITION CALCULEE DE LA SYLVINITE

Composition	%
KCl	53,78
NaCl	42,21
MgSO ₄	4,00

Les éléments ci-dessus calculés permettent d'établir un bilan théorique de l'élément potassium au niveau de l'unité de décomposition de la carnallite, dont le récapitulatif est donné dans le tableau VI.

TABLEAU VI
BILAN THEORIQUE DE L'ELEMENT POTASSIUM

KCl entrant dans le circuit (g)		KCl sortant du circuit (g)	
Carnallite	23,03	Produit obtenu	25,52
E _{MI}	7,82	E _{MR}	5,33
Total	30,85	Total	30,82

Le rendement calculé pour la matière première objet de cette étude est de 82,72 %, alors que le rendement théorique pour une matière première exempte de sulfate de magnésium est de 83,6 %. La perte théorique en rendement, due à la présence de l'ion sulfate dans la carnallite, est donc d'environ un point.

Nous envisageons dans ce qui suit de vérifier expérimentalement le rendement en KCl pour la matière première carnallitique sulfatée (Tableau II) et de déterminer ainsi l'écart entre la théorie et la pratique.

CONDUITE DES ESSAIS AU LABORATOIRE.

Compte tenu de la particularité du sel carnallitique récolté dans les bassins d'évaporation solaire, le flow diagramme décrit précédemment (figure 2) a été utilisé pour mettre au point un procédé de décomposition adapté.

En suivant ce flow diagramme, nous avons étudié l'influence du temps de séjour dans les décomposeurs à carnallite, sur les qualités chimiques et physiques du produit fini.

Nous avons mené cette étude en discontinu sur différents étages de décomposition et suivi, dans différentes conditions expérimentales, les compositions des solutions et des solides qui sont en équilibre. Le schéma de la figure 3 montre le mode opératoire retenu lors de la réalisation des travaux au laboratoire. Le démarrage du premier étage, s'effectue en mélangeant une saumure synthétique (18.0) avec de la carnallite brute (3-1), le système est agité pendant un certain temps dans le réacteur II. Après filtration le solide (5-1) passe dans le deuxième décomposeur à carnallite III, où il est mélangé avec la solution synthétique (16-0). Après agitation d'une durée déterminée et filtration le solide (7-1) constitue la sylvinite décomposée qui passera au circuit de flottation, quant

à la solution obtenue (18-1), elle passe au deuxième étage de décomposition et l'opération recommence de nouveau.

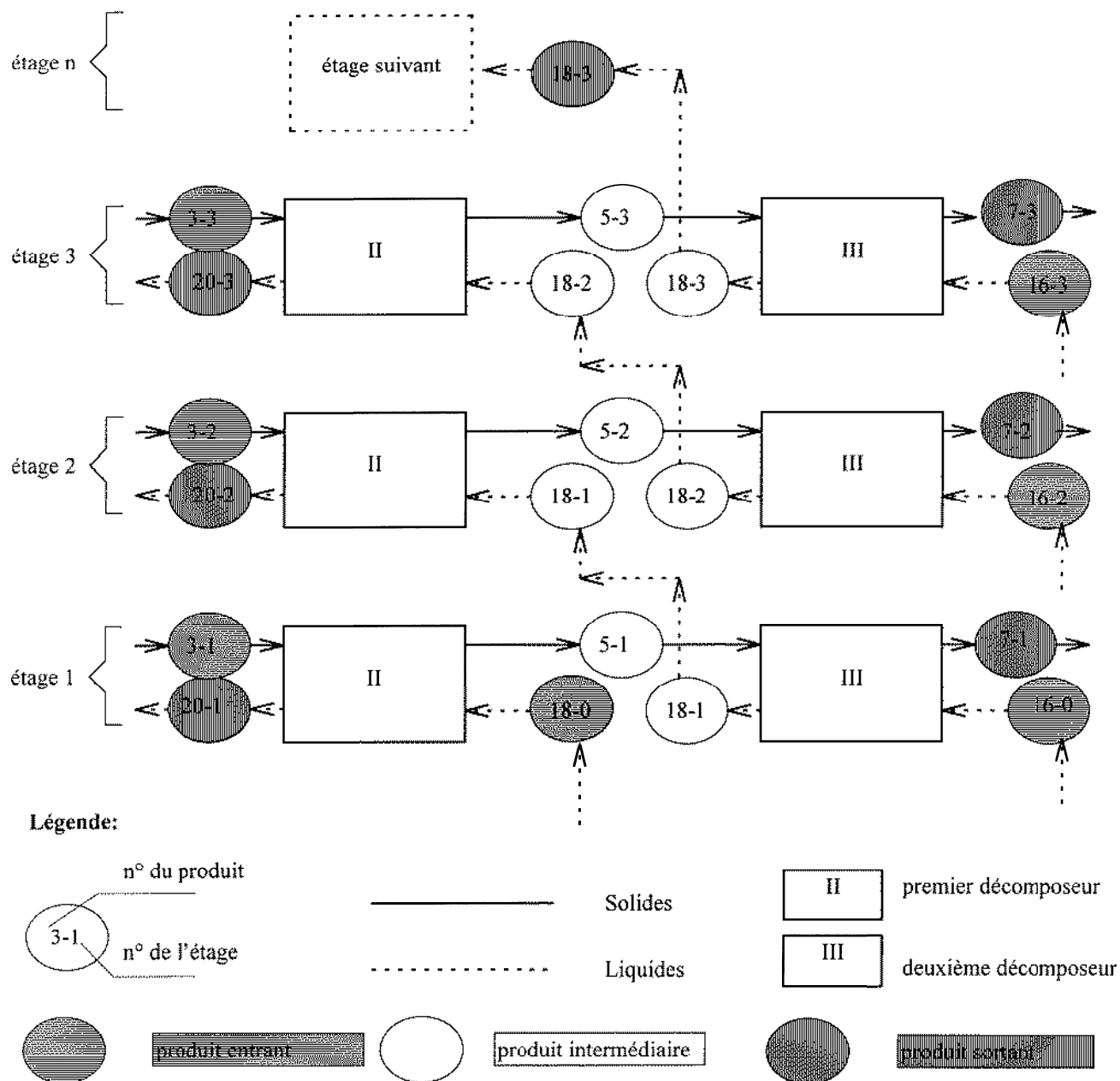


Figure 3 : Schéma de simulation du procédé de décomposition de la carnallite

Après un certain nombre d'étages nous obtenons les conditions d'équilibre d'une installation qui fonctionne en continu.

remarque: Les solutions (16-2). (16-3).....(16-n) sont des solutions réellement générées par le circuit de flottation de KCl .

1 . / Résultats expérimentaux de l'étude de décomposition.

Un échantillon moyen de 50 kg de la matière première carnallitique, dont la composition est donnée au tableau I, a été réparti par « quartage », en lots de 2 kg sur lesquels les essais de décomposition ont été pratiqués.

Nous avons étudié tout d'abord l'influence du temps de séjour dans le décomposeur. Théoriquement l'eau mère finale quitte le décomposeur tout en étant saturée en $MgCl_2$, KCl et NaCl en présence de $MgSO_4$. Partant de ce principe nous nous sommes fixés comme objectif de déterminer le temps optimal de séjour dans le décomposeur qui assure l'évacuation maximale de $MgCl_2$. A cette fin nous avons préparé une solution synthétique qui correspond à la solution (E_M) et nous avons effectué plusieurs essais de décomposition tout en faisant varier le temps de séjour dans le réacteur entre 20 et 240 minutes. Nous portons dans le tableau VII Les renseignements obtenus à la fin de chaque manipulation.

TABLEAU VII

COMPOSITION DE L'EAU MERE DE REJET EN FONCTION DU TEMPS DE SEJOUR

Temps de séjour	densité	Mg^{++} (g/l)	Na^+ (g/l)	K^+ (g/l)
20 min.	1,270	79,20	10,00	19,50
50 min.	1,260	80,99	9,50	18,50
70 min.	1,270	80,40	9,50	17,47
90 min.	1,270	80,40	9,00	18,48
120 min.	-	80,99	10,00	19,98
180 min.	1,269	80,99	9,50	17,98
240 min.	1,270	80,99	9,00	18,98

On constate à partir de ce tableau que le temps de séjour dans le décomposeur, a peu d'influence sur la composition de la solution finale. Un temps de séjour de 50 minutes semble être raisonnable.

2 . / Détermination des paramètres qui gouvernent la décomposition de la carnallite sulfatée.

Nous portons dans le tableau VIII les compositions moyennes des solutions qui ont circulé dans les différents étages de décomposition de la carnallite conformément au schéma de la figure 3.

TABLEAU VIII

COMPOSITIONS MOYENNES DES SAUMURES DE DECOMPOSITION DE LA CARNALLITE
en (g/litre)

composition	16-0	Σ (16- i)	18-0	18-3	Σ (20- i)
Mg ⁺⁺	17,10	22,13	40,20	54,60	82,89
K ⁺	60,13	46,95	44,94	40,00	19,15
Na ⁺	77,00	53,21	46,00	38,60	9,66
SO ₄ ⁼	traces	9,36	traces	45,64	35,70
Cl ⁻	223,50	184,74	229,27	221,63	247,92
H ₂ O	853,04	877,30	869,53	871,53	887,65
densité	1,230	1,190	1,230	1,272	1,280
masses en (g)	1600	4572,00	1600	1819,00	6675,00
Vol. en (ml)	1300	3830,00	1300	1430,00	5202,00

i = N° de l'étage (voir figure 3).

Nous portons dans le tableau IX les compositions moyennes des solides impliqués dans les différents étages de décomposition de la carnallite conformément au schéma de la figure 3.

TABLEAU IX

COMPOSITION MOYENNE DES SOLIDES

Elément	Σ (3 - i) %	Σ (7 - i) %	recy. (7 - 1) %	recy. (7-2) %
K ⁺	12,06	22,04	22,37	22,69
Na ⁺	5,28	13,97	13,36	13,68
Mg ⁺⁺	7,47	1,20	1,20	1,08
Cl ⁻	37,30	43,17	42,10	43,35
SO ₄ ⁼	4,91	2,25	1,69	2,12
H ₂ O	32,98	17,53	19,28	17,08
masse (g)	6000,00	4637	588	595

i = N° de l'étage (voir figure 3).

Compte tenu des résultats d'analyse chimique des phases solides et liquides présentes dans l'ensemble des trois étages de décomposition, nous portons le bilan potassique du procédé dans le tableau X.

TABLEAU X.

LE BILAN POTASSIQUE DU PROCÉDE DE DECOMPOSITION DE LA CARNALLITE SULFATEE

Potassium rentrant dans le système		Potassium sortant du système	
produit	Potassium en (g)	produit	Potassium en (g)
$\Sigma (16 - i)$	179,81	$\Sigma (20 - i)$	99,64
18 - 0	58,42	18 - 3	57,20
$\Sigma (3 - i)$	723,60	$\Sigma (7 - i)$	755,52
pertes		pertes calculées	49,47
Total	961,83	Total	961,83

$i = N^{\circ}$ de l'étage (voir figure 3).

D'après ce tableau nous trouvons un rendement moyen en potassium de 78,55 % pour le procédé de décomposition de la carnallite sulfatée.

CONCLUSION

La décomposition de la carnallite sulfatée récupérée par évaporation solaire des saumures de « Sebkhah El Melah de Zarzis » est techniquement possible.

Un écart de quatre points entre les rendements théorique et pratique a été mis en évidence. Cet écart semble être dû tout d'abord à la présence de sulfate de magnésium dans la matière première, et ensuite à un léger excès d'eau de procédé puisque la teneur en $MgCl_2$ de l'eau mère de rejet (E_{MR}) était de 289 g/l au lieu de 303 g/l (tableau IV).

Le procédé de décomposition de la carnallite sulfatée est en parfait accord avec les diagrammes quinaires de solubilité. La détermination graphique et par le calcul, de l'influence du sulfate de magnésium sur la récupération du chlorure de potassium, bien que difficile, permet de faire des prévisions concernant le résultat attendu.

L'augmentation de la concentration en sulfate de magnésium dans l'eau mère de rejet (E_{MR}) s'accompagne toujours d'une diminution de la concentration en $MgCl_2$ et d'une augmentation des concentrations en KCl et NaCl. Suite à quoi une dégradation du rendement potassique est généralement observée. Il y a donc tout intérêt à maintenir la teneur en sulfate de magnésium constante dans l'eau mère de rejet, en minimisant le recyclage de celle-ci dans le circuit de décomposition.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur SEBAOUN Albert, pour les discussions qu'ils ont eu avec lui au cours des derniers JEEP (avril 1997) à HAMMAMET (TUNISIE).

REFERENCES

- [1] A. M'nif : « Contribution à l'étude des diagrammes d'équilibre pour la valorisation des saumures naturelles », Thèse de doctorat de spécialité, Fac. Sc. Tunis, juin 1984.
- [2] A. M'nif, L. Latrous, M. T. Chaïeb : *Rev. Fac. Sc. Tunis*, 1984, 3, 105 - 124.
- [3] M J . Kalleerud & E.Chemtob : *Processes for the recovery of chemicals from sea water and the Great Salt Lake. Presented to American Institute of Chemical Engineers.Salt Lake City, UTAH* May 24, 1967.
- [4] P. Hadzgeriga : *Some aspects of the physical chemistry of potash recovery by solar evaporation of brines*, Sep., 1963.
- [5] J. A. Epstein: *The recovery of potash from the Dead Sea. Chemistry and Industry*, 16 July 1977.
- [6] U. Neitzel : *Kristallisation von salzen aus den laugen des Gro Ben Salzsees in theorie und praxis. Kali und Steinsals*, heft 10 januar 1971.
- [7] K.Winnacker et L. Kùchler: *traité de chimie appliquée première partie (traduit par A. ZUNDEL)* éditions EYROLLES 1962.
- [8] H. Autenrieth: *Die stabilen und metastabilen Gleichgewichte des reziproken salzppares $K_2Cl_2 + MgSO_4 = K_2SO_4 + MgSO_4$ ohne und mit NaCl als Bodenkörper, sowie ihre anwendyng in der praxis. Kali U. Steinsalz*, cahier, 1954, 7, 3 - 22
- [9] H. Autenrieth: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der graphischen und rechmerischen Behabdlung der vorgänge bei der Gewinnung von Kalidünge-mitteln aus Rohsalz*. cahier, 1953, 2, 3 - 17
- [10] O. Karsten: *Diagramme der Lösungsgleichgewichte des quinären systems $Na_2Cl_2, K_2Cl_2, MgCl_2 - MgSO_4 - H_2O$ unter besonderer Berücksichtigung metastabiler Zustände - Z. anorg. allg. chem.* 1950, 63, 292 - 304.
- [11] R. Berthon: *Représentation des équilibres de solubilité et utilisation des diagrammes*. Edition Gauthier - Villars Paris 1962.