

Traitement et valorisation des rejets de phosphates de Gafsa

Treatment and Valorization of Waste Gafsa phosphate

Khaled Boughzala^{a*}, Aicha Jaouadi^b, Nabil Fattah^b khaled Bouzouita^c et Habib Ben Hassine^d

^a Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Ksar Hellal, 5070 Tunisia

^b Gafsa Phosphate Company, Research Center Metlaoui 2130, Tunisia

^c UR Matériaux inorganiques, faculté des sciences, 5000 Monastir, Tunisie

^d Carthage University, High School of Agriculture of Mograne, 1121 Mograne, Tunisia

Abstract- Phosphogypsum is a by-product of the fertilizer industry obtained during the attack natural calcium phosphates with sulfuric acid. Storage and management of this toxic and annoying waste are a problem that affects many countries producing phosphate fertilizer, especially since discards are, in principle, prohibited by international law. Therefore, phosphogypsum is a major preoccupation in the research of a solution for its recovering or its removal. In this work, we were interested in characterizing two phosphogypsum located in Gafsa basin, in the south-west of Tunisia. Two samples from two different deposits (silica phosphogypsum of M'dhilla and phosphogypsum of Om Lackcheb) were treated with different products and solvents in order to explore the possibility of recovery. Before and after treatment, they were characterized by X-ray diffraction, chemical analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy.

Résumé- Le phosphogypse est un sous-produit de l'industrie des engrais obtenu lors de l'attaque des phosphates de calcium naturels par l'acide sulfurique. Le stockage et la gestion de ce déchet toxique et gênant sont un problème qui concerne beaucoup de pays producteurs d'engrais phosphatés surtout que les rejets en mer sont en principe interdits par la législation internationale. De ce fait, les phosphogypses constituent une préoccupation majeure dans la recherche en vue de leur valorisation ou de leur élimination. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à caractériser deux phosphogypses du bassin de Gafsa situé dans le sud-ouest de la Tunisie. Deux échantillons provenant de deux gisements différents (phosphogypse siliceux de M'dhilla et phosphogypse d'Om Lackcheb) ont été traités par différents produits et solvants afin d'étudier la possibilité de leur valorisation. Avant et après leur traitement, ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X, analyses chimiques, microscopie électronique à balayage et spectroscopie infrarouge.

1. INTRODUCTION

Le phosphate est une combinaison d'atomes de phosphore et d'oxygène. Il existe en abondance dans différentes régions du globe. Ce minerai est d'abord traité avec de l'acide sulfurique pour obtenir de l'acide phosphorique H_3PO_4 à partir duquel sont fabriqués les engrais [1-3]. Le déchet de cette

opération est le phosphogypse, c'est un déchet radioactif très encombrant. La production d'une tonne d'acide phosphorique H_3PO_4 par attaque sulfurique conduit à la formation de cinq tonnes de phosphogypse [4].

L'accumulation des déchets de phosphogypse constitue un problème pour plusieurs pays producteurs de phosphates où actuellement, les rejets sont essentiellement stockés en piles, ou déversés dans la mer (bien que cette pratique tende à être interdite internationalement). Les stocks de phosphogypse constituent une bombe à retardement dont il faudra s'occuper un jour ou l'autre. Le phosphogypse peut être utilisé dans différents domaines industriels, à condition de maîtriser l'influence de toutes les impuretés qu'il peut contenir. Ces rejets sont utilisés comme matière première dans l'industrie plâtrière et dans l'industrie cimentaire [5-7].

Divers travaux, ayant pour objectifs d'identifier la nature et la quantité exacte des éléments secondaires englobés dans les phosphogypses, ont été réalisés.

Rutherford et al. [8] ont étudié les teneurs en impuretés majeures des phosphogypses qui varient selon le type de procédé utilisé alors que les concentrations en traces dépendraient directement de la nature de la roche phosphatée initiale. Les phosphogypses peuvent contenir des métaux lourds [9, 10] tels que du plomb [11], du cadmium [12], du mercure [13], du zinc et du cuivre [14]. Silva et al. [15] ont prouvé que le cadmium, zinc et cuivre sont dans la fraction granulométrique comprise entre 45 et 58 μm . Arocena et al. [16] indiquent que la majorité des métaux lourds (Cr, Co, Zr, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Cd et V), terres rares (yttrium) et baryum, se trouvent dans la fraction granulométrique inférieure à 20 μm .

Plusieurs travaux [12, 17] ont prouvé que les ions Cd^{2+} peuvent être dangereux en remplaçant les ions Ca^{2+} sur les sites d'échange car ils ont la même charge et le même rayon ionique (respectivement 1.12 et 1.07 Å) [18]. L'incorporation des Cd^{2+} dans les sites cationiques augmente quand la concentration en H_2SO_4 augmente mais diminue en présence d'halogénures. Il existe une corrélation entre les rapports en ions cadmium/calcium dans les cristaux et dans la solution.

Les phosphogypses issus de roches phosphatées magmatiques ont des teneurs plus élevées en cadmium que les phosphogypses issus de roches phosphatées sédimentaires. D'après Rutherford et al. [8], le silicium se trouve dans les phosphogypses sous forme de SiO_2 amorphe, de quartz ou de silicates.

Lehr et al. [19] ont montré que la précipitation des fluorures sous forme de sels cristallins, dépend des concentrations en Al, Si, Mg, Na, Ca et sulfates dissous dans l'acide.

La phase $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ apparaît en raison de la présence de magnésium qui change le mécanisme de précipitation du fluor. Ce groupe de fluorosilicates cristallise sous forme aciculaire gênant la filtration

du sulfate de calcium. Généralement, les phosphogypses contiennent maintenant de moins en moins de fluor car il est directement récupéré lors du procédé d'obtention de l'acide phosphorique.

Une relation solide existe entre le phosphate dicalcique et le sulfate de calcium car les ions HPO_4^{2-} remplacent les ions SO_4^{2-} dans la structure du gypse puisque ces deux ions ont les mêmes tailles, masses molaires et charges [12]. L'introduction des phosphates dans le réseau du gypse durant l'acidification diminue en fonction de la croissance de la concentration en acide sulfurique, de la durée d'attaque de la roche phosphatée et de la température de la réaction. Les ions HPO_4^{2-} et selon Freyer et al. [20] peuvent être incorporés dans la structure du gypse formant ainsi de l'ardéalite. Il a été aussi établi une dépendance linéaire entre les rapports molaires des phosphates sur les sulfates dans les cristaux et dans la solution [12].

Certains éléments radioactifs, présents dans la roche phosphatée apatitique initiale, tels que le radium 226 essentiellement, le thorium 232, l'uranium 238, le plomb 210, le polonium 210 et le plutonium 240, peuvent se retrouver dans les phosphogypses [8, 21].

Au vu de la nature de tous ces constituants dont certains peuvent s'avérer dangereux pour l'environnement marin et terrestre et de l'état encombrant des dépotoirs, une contribution à la valorisation des phosphogypses de transformation du phosphate siliceux issu de M'dhilla et de celui d'Om Lackcheb fait l'objet du présent travail en soumettant les échantillons prélevés à des lavages par différents solvants. Les produits obtenus ont été caractérisés par absorption atomique, par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, et par microscopie électronique à balayage. Egalement, les échantillons ont été analysés par thermogravimétrie, microanalyse X à dispersion en énergie.

2. Protocole expérimental

2.1 Matières premières

Notre étude a porté sur deux types de phosphogypses (PG) obtenus après la transformation des phosphates naturels originaires des gisements d'Om Lackcheb et de M'dhilla (dans le sud-ouest tunisien). Ces rejets ont été lavés par les solvants suivants : l'eau de mer, l'eau de robinet, l'eau distillée, l'eau minérale, la margine, le lait de chaux à 0,4% et le lait de chaux à 10%.

2.1.1 Solubilisation du phosphogypse dans les différents solvants

Après avoir été broyés dans un mortier d'agate, les échantillons de phosphogypse ont été séchés à 70 °C dans une étuve pendant 24 h. Ensuite 20 g de chaque échantillon ont été mis en suspension dans 100 ml des divers solvants pour pouvoir éliminer le maximum d'impuretés. Ces échantillons ont été baignés dans les différents solvants pendant deux périodes : 15 et 60 jours. Les suspensions ont subi une agitation magnétique pendant plusieurs minutes puis une filtration sous vide en utilisant des creusets de porosité 4.

Finalement, les échantillons sont filtrés, puis séchés à 105 °C dans une étuve pendant 48 h, ensuite ils ont été broyés.

2.1.2 Caractérisation des poudres

L'analyse par DRX des échantillons a été effectuée au moyen d'un diffractomètre sur poudre PANalytical X'Pert Pro, en utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les données ont été collectées dans l'intervalle 2θ 5-90 avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps de comptage égal à 1s. L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison avec les fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard). Les spectres infrarouge ont été acquis dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre de type Perkin Elmer 1283 à transformée de Fourier. Les échantillons dispersés dans du bromure de potassium (KBr) pur et sec sont mis en forme par pressage uniaxial sous 100 MPa.

Les échantillons ont été observés et caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL 30 équipé d'un détecteur électronique à dispersion en énergie (EDS). Les échantillons ont été aussi analysés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (Perkin-Elmer 3110) pour déterminer les compositions chimiques des échantillons. L'appareil utilisé pour l'analyse thermogravimétrique est de type Setaram DTA-TG 92. La montée en température a été effectuée avec une vitesse de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectroscopie d'absorption atomique

Le tableau 1 décrit les compositions chimiques du phosphogypse siliceux issu de M'dhilla et celui d'Oum lakhchab traités et non traités avec différents types de solvants. Les figures 1 à 5 illustrent les variations des teneurs en P_2O_5 , CaO, MgO, Cd et C organique des deux phosphogypses après lavage par ces divers solvants.

Pour les deux échantillons non traités, la teneur en P_2O_5 varie de 4,06 % dans le PG Om Lackcheb à 7,38 % pour le PG siliceux de M'dhilla. La comparaison entre ces teneurs et le taux de P_2O_5 dans d'autres phosphogypses montre les concentrations sont relativement élevées pour ces deux types de phosphogypses [22-24], ce résultat peut être lié probablement à la mauvaise filtration du gâteau de gypse après la réaction de l'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique en raison de la haute teneur en magnésium dans le phosphate siliceux (1.62%) ; cet élément est considéré parmi les causes du problème d'attaque du minerai de phosphate par l'acide sulfurique, et par la suite l'aptitude à la transformation du phosphate en acide phosphorique. Les quantités 0,66% de MgO dans le phosphogypse siliceux et 0,53 % dans le phosphogypse d'Oum Lackcheb sont relativement élevées. La teneur en CaO pour les deux types de matériaux est comparable et est de l'ordre de 36%, alors que les concentrations en Cd du phosphogypse siliceux et de celui d'Oum Lackcheb sont respectivement égales

à 11,91 et 14,68 mg/kg. La concentration de C organique dans le phosphogypse d'Om Lackcheb est relativement élevée (0,34 %) par rapport à celle trouvée dans le phosphogypse siliceux de M'dhilla (0,22 %) (tableau 1).

Les analyses chimiques effectuées sur les échantillons de phosphogypse siliceux issu de M'dhilla, immergés dans les divers solvants pendant 15 jours, montrent une diminution remarquable du taux de P_2O_5 pour les différents solvants utilisés. En effet, les eaux distillée, de mer, de robinet et le lait de chaux à 10% indiquent des concentrations de l'ordre de 4%, alors que la margine et le lait de chaux à 0,4% conduisent à des teneurs relativement élevées : 5,09 et 6,81% respectivement. Tandis que pour le phosphogypse d'Om Lackcheb, les teneurs en P_2O_5 dans les eaux de mer, distillée, de robinet et minérale sont de l'ordre de 2%. La quantité la plus élevée est toujours obtenue avec le lait de chaux à 0,4%, mais à la différence du phosphogypse de Mdhilla, l'échantillon traité à la margine manifeste le taux le plus faible avec 0,76 % en P_2O_5 . En outre, les quantités d'oxyde de calcium CaO de l'échantillon de Mdhilla restent pratiquement invariables à l'exception du phosphogypse traité avec la margine qui offre une teneur en CaO égale à 32,82% et le lait de chaux concentré affecte la composition par une augmentation notable du CaO atteignant 46,73%. Cependant, pour le phosphogypse d'Om Lackcheb, le taux d'oxyde de calcium CaO est très voisin du taux initial (36,68%) dans les échantillons purifiés avec les eaux de robinet, distillée, minérale et le lait de chaux à 0,4%. Alors qu'on observe une diminution de la quantité de CaO dans le matériau traité par l'eau de mer (25,52%) et surtout avec la margine (11,24%). On note aussi une augmentation remarquable si on utilise le lait de chaux à 10% (45,5%). Pour l'oxyde de magnésium MgO, on remarque une diminution dans la quantité résiduelle dans le phosphogypse siliceux issu de M'dhilla par rapport à la quantité initiale. Cependant, le lait de chaux à 10% et la margine affichent respectivement des teneurs en MgO égales à 0,18% et 0,20%. Les autres solvants illustrent des taux qui varient entre 0,44% pour le lait de chaux et 0,53% pour l'eau de mer pour le matériau relatif au gisement de M'dhilla. Pour le phosphogypse d'Om Lackcheb, on observe que la teneur initiale en MgO diminue nettement après traitement ; les nouvelles valeurs varient de 0,36 % avec l'eau de mer à 0,23 % pour l'eau distillée.

Une comparaison entre les concentrations de cadmium Cd dans le phosphogypse à l'état brut et les phosphogypses purifiés montre une légère diminution pour les solvants aqueux, avec un minimum qui atteint 8,79 mg/kg pour l'eau de mer. Les laits de chaux concentré et dilué et la margine présentent des concentrations respectivement égales à 13,9, 14,2 et 11,8 mg/kg. Contrairement au phosphogypse de M'dhilla, celui d'Om Lackcheb traité par les eaux de mer, distillée, de robinet et minérale, présente une légère augmentation du taux de Cd par rapport à la quantité initiale. Ces quantités sont presque invariables pour la margine et le lait de chaux à 0,4%, alors qu'une diminution de la teneur est

observée pour le phosphogypse traité avec le lait de chaux à 10%, la valeur obtenue est égale à 12,4 mg/kg.

Les diverses quantités de C organique des échantillons traités par les eaux de robinet, distillée, minérale et lait de chaux à 0,4%, sont très proches de la quantité initiale dans le phosphogypse siliceux de M'dhilla (0,22%). On constate cependant, une légère augmentation de C organique dans le cas du traitement avec l'eau de mer (0,31%). Une concentration importante est observée pour la purification par la margine (2,86%) alors qu'une diminution a été mise en évidence pour le lait de chaux concentré (0,15%).

Le traitement du phosphogypse d'Om Lackcheb par les différents solvants montre que l'eau de robinet et le lait de chaux n'affectent pas la teneur en C organique qui est égale à 0,34% initialement. La concentration augmente lorsqu'on utilise l'eau de mer (0,45%), l'eau distillée (0,75%), l'eau minérale (0,79%) et surtout la margine qui affiche une valeur (2,86%) proche de celle observée dans le phosphogypse de M'dhilla. Seul, le lait de chaux concentré conduit à une légère décroissance du taux du C organique.

La partie inférieure du tableau 2 affiche les compositions chimiques des phosphogypses issus de M'dhilla et Om Lackcheb traités par les eaux de mer, de robinet, distillée, minérale et la margine pendant une période de 60 jours. On observe que les teneurs en P₂O₅ diminuent pour les deux types de sous-produits de l'attaque sulfurique, avec des valeurs variant entre 1,47 et 1,75% pour le phosphogypse siliceux issu de M'dhilla et entre 0,52 et 0,99% pour le phosphogypse d'Om Lackcheb. A l'exception de la margine, la teneur en CaO augmente au cours du temps. La quantité de MgO a diminué aussi après 60 jours, elle est comprise entre 0,06 et 0,14%. La teneur en cadmium a subi une diminution remarquable pour les deux phosphogypses, la quantité de Cd a varié de 6,7 à 10,56 mg/kg. La quantité de matière organique augmente légèrement après lavage à l'aide des eaux de mer, de robinet, distillée et minérale, mais on observe une nette croissance pour le traitement avec la margine avec une teneur égale à 5,7% pour les deux sous-produits.

Ce résultat montre que le temps est un facteur important qui influence les compositions chimiques des échantillons de phosphogypse issus de M'dhilla et d'Om Lackcheb.

Tableau 1- Composition chimique des phosphogypses bruts et après 15 et 60 jours de traitement

Solvants utilisés	Phosphogypse siliceux M'dhilla					Phosphogypse Om Lackcheb				
	P ₂ O ₅ %	CaO %	MgO %	Cd ppm	Corg %	P ₂ O ₅ %	CaO %	MgO %	Cd ppm	Corg %
Brut	7,38	36,26	0,66	11,91	0,22	4,06	36,68	0,53	14,68	0,34

Phosphogypses traités pendant 15 jours										
Eau de mer	4,00	37,38	0,53	8,79	0,31	2,10	25,52	0,36	15,5	0,45
Eau de robinet	3,98	38,33	0,51	9,37	0,25	2,03	35,97	0,26	16,7	0,33
Eau distillée	4,06	37,58	0,50	9,70	0,25	1,95	35,86	0,23	16,8	0,75
Eau minérale	4,41	36,58	0,49	10,68	0,24	2,02	35,49	0,24	15,9	0,79
Margine	5,09	32,82	0,20	11,8	2,82	0,76	11,24	0,34	14,4	2,86
Lait de chaux 0,4%	6,81	38,67	0,44	13,9	0,22	3,77	36,50	0,26	14,3	0,36
Lait de chaux 10%	4,87	46,73	0,18	14,2	0,15	2,54	45,5	0,34	12,4	0,27
Phosphogypses traités pendant 60 jours										
	Phosphogypse siliceux M'dhilla					Phosphogypse Om Lackcheb				
Eau de mer	1,47	38,07	0,14	6,70	0,36	0,71	36,91	0,14	8,24	0,31
Eau de robinet	1,66	38,94	0,08	6,82	0,25	0,64	38,95	0,06	7,33	0,45
Eau distillée	1,75	38,42	0,07	6,93	0,27	0,67	39,04	0,07	6,97	0,39
Eau minérale	1,52	38,94	0,11	7,02	0,70	0,52	36,8	0,12	7,24	0,37
Margine	1,67	20,71	0,14	7,22	5,73	0,99	22,17	0,10	10,56	5,70

3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes DRX des différents échantillons des phosphogypses de M'dhilla et d'Oum Lackcheb non lavés et lavés sont présentés sur les figures 1 et 2. Ces diagrammes montrent une bonne cristallinité des produits obtenus. Les raies de chaque échantillon montrent la présence des plusieurs phases. Le tableau 2 regroupe les résultats obtenus après identification des différents spectres DRX.

Les diffractogrammes de rayons X des deux types de phosphogypse non traités montrent la présence des pics vers 6, 3 et 2,8 Å attribuables à la bassanite $[\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}]$ qui est la phase majoritaire dans ces compositions, et de l'anhydrite de formule CaSO_4 qui est caractérisée par des pics observés à 3,4, 2,8 et 2,3 Å. Le phosphogypse d'Oum Lackcheb contient en plus de la bassanite et de l'anhydrite, l'halloysite-7 qu'on ne peut pas identifier nettement à cause de sa faible quantité.

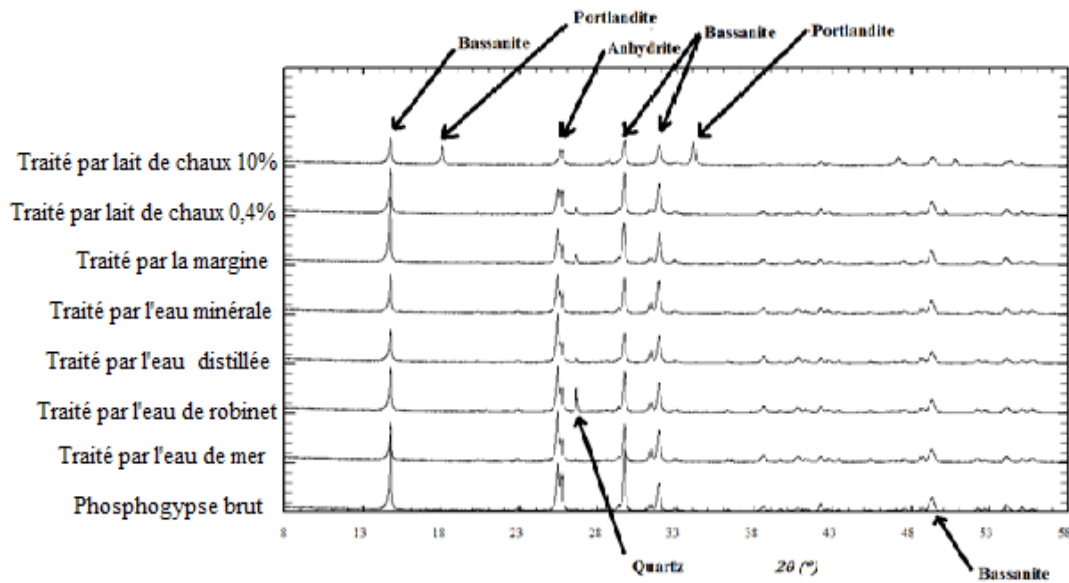


Figure 1: Diffractogrammes des rayons X du phosphogypse de M'dhilla

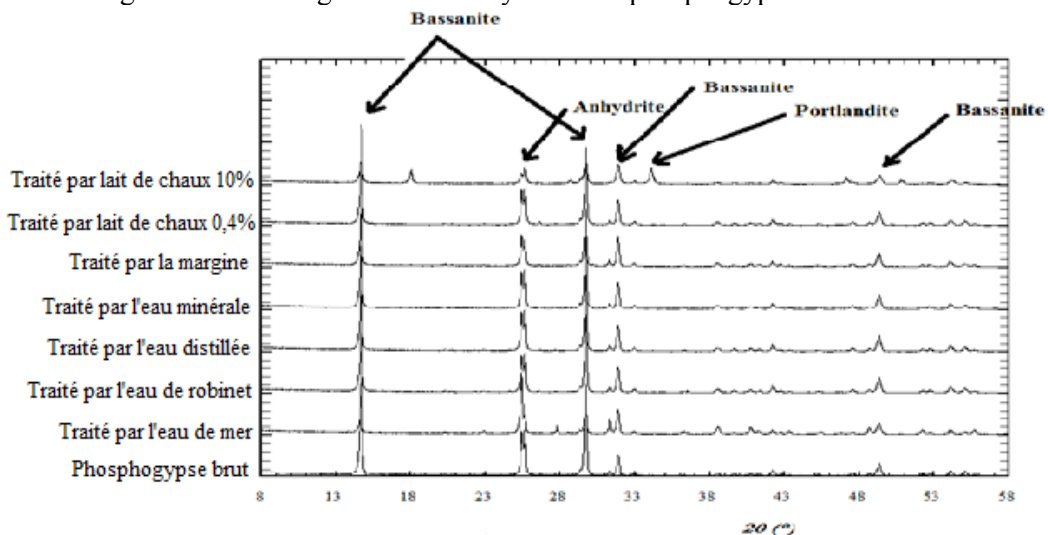


Figure 2: Diffractogrammes des rayons X du phosphogypse d'Om Lackcheb

Le dépouillement des spectres DRX montre que pour les phosphogypses siliceux, il y a une diminution de la teneur en bassanite vers 53 % et une augmentation de la quantité d'anhydrite vers 45 % pour le lavage à l'eau distillée. La diminution remarquable est enregistrée avec le traitement par la margine, où on observe une concentration en bassanite égale à 27 %. Cette réduction est accompagnée de la formation de l'anhydrite III, qui est un dérivé de bassanite. Inversement, la purification par le lait de chaux à 10% est accompagnée d'une légère élévation affichant un taux en bassanite égal à 79 %. Le quartz (SiO_2) est identifié à partir de la raie située vers $3,34 \text{ \AA}$, il a été présent dans la majorité des composés avec des quantités relativement faibles qui varient entre 1 et 8 %. Pour le phosphogypse d'Om Lackcheb, le quartz n'apparaît pas lors du traitement avec l'eau de mer. Le lavage avec le lait de chaux à 10% conduit à la formation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans les deux types de phosphogypse ;

la portlandite est caractérisée par les raies situées vers 2, 4,9 et 6 Å. Diverses études ont analysé des phosphogypses par DRX. Sebbahi et al. [25] ont mis en évidence une seule phase: le gypse dans les phosphogypses marocains (Jorf Lasfar). Luther et al. [26] ont trouvé du gypse et de la silice dans les phosphogypses canadiens (Alberta), alors que Roode et al. [27] ont constaté l'absence de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) des échantillons de phosphogypse d'Afrique du Sud ; la brushite existe cependant, dans les phosphogypses indiens d'après Singh [28, 29]. Hanna et al. [30] ont identifié le gypse, l'anhydrite, le quartz (SiO_2) et la kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$) dans des phosphogypses égyptiens (Abu-Zaabal Fertilizers, Le Caire). Les échantillons brésiliens et indiens étudiés par Bourgier [22] contiennent le gypse, la bassanite, l'anhydrite III, l'anhydrite II, la malladrite et la chukhrovite.

Tableau 2- Composition minéralogique des phosphogypses traités et non traités

Solvant	Phosphogypse siliceux	Phosphogypse d'Om Lackcheb
Brut	72% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 28% Anhydrite CaSO_4	81% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 18% Anhydrite CaSO_4 1% Halloysite-7 $(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5$
Eau de mer	57% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 42% Anhydrite CaSO_4 1% Quartz SiO_2	51% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 49% Anhydrite CaSO_4
Eau de robinet	58% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 34% Anhydrite CaSO_4 8% Quartz SiO_2	80% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 19% Anhydrite CaSO_4 1% Quartz SiO_2
Eau distillée	53% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 45% Anhydrite CaSO_4 2% Quartz SiO_2	78% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 21% Anhydrite CaSO_4 1% Quartz SiO_2
Eau minérale	63% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 37% Anhydrite CaSO_4	79% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 20% Anhydrite CaSO_4 1% Quartz SiO_2
Margine	27% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 28% Anhydrite CaSO_4 41% Anhydrite-III CaSO_4 4% Quartz SiO_2	76% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 23% Anhydrite CaSO_4 1% Quartz SiO_2
Lait de chaux 0.4%	73% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 23% Anhydrite CaSO_4 4% Quartz SiO_2	81% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 18% Anhydrite CaSO_4 1% Quartz SiO_2
Lait de chaux 10%	79% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 21% Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	73% Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 13% Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 13% Anhydrite CaSO_4 1% Quartz SiO_2

3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats de l'observation par microscope électronique à balayage des échantillons de phosphogypse issus de M'dhilla et d'Om Lackcheb sont présentés dans la figure 3. L'examen des photos distingue deux groupes morphologiques. Le premier groupe (le phosphogypse d'Oum

Lackcheb sans traitement et traité avec l'eau de mer et le phosphogypse de M'dhilla traité avec la margine) se présente sous forme de cristaux en forme d'aiguilles avec une répartition uniforme et des plaquettes de tailles variant de 10 à 80 μm ; on note aussi la présence de cristallites allongés allant de 500 à 950 nm, particulièrement dans le phosphogypse de M'dhilla non traité et traité avec la margine. Le deuxième groupe (phosphogypse de M'dhilla non traité et traité avec l'eau de mer et phosphogypse d'Oum Lackcheb traité avec la margine) se caractérise par une texture de fines aiguilles agglomérées de 5 à 30 microns et des cristallites allant de 70 à 300 nm. La phase prédominante dans ce groupe est le gypse en cristaux sous forme de plaquettes de tailles variant de 10 à 40 μm , répartis dans la matrice du sulfate de calcium (figure 3.b).

D'après ces photographies, plusieurs cristaux composés de feuillets et de strates ont été identifiés. Divers facteurs peuvent influencer sur la morphologie des échantillons tels que la nature du procédé d'attaque, la composition et les caractéristiques de la roche phosphatée, la présence de matières organiques jouant le rôle de modificateurs de faciès.

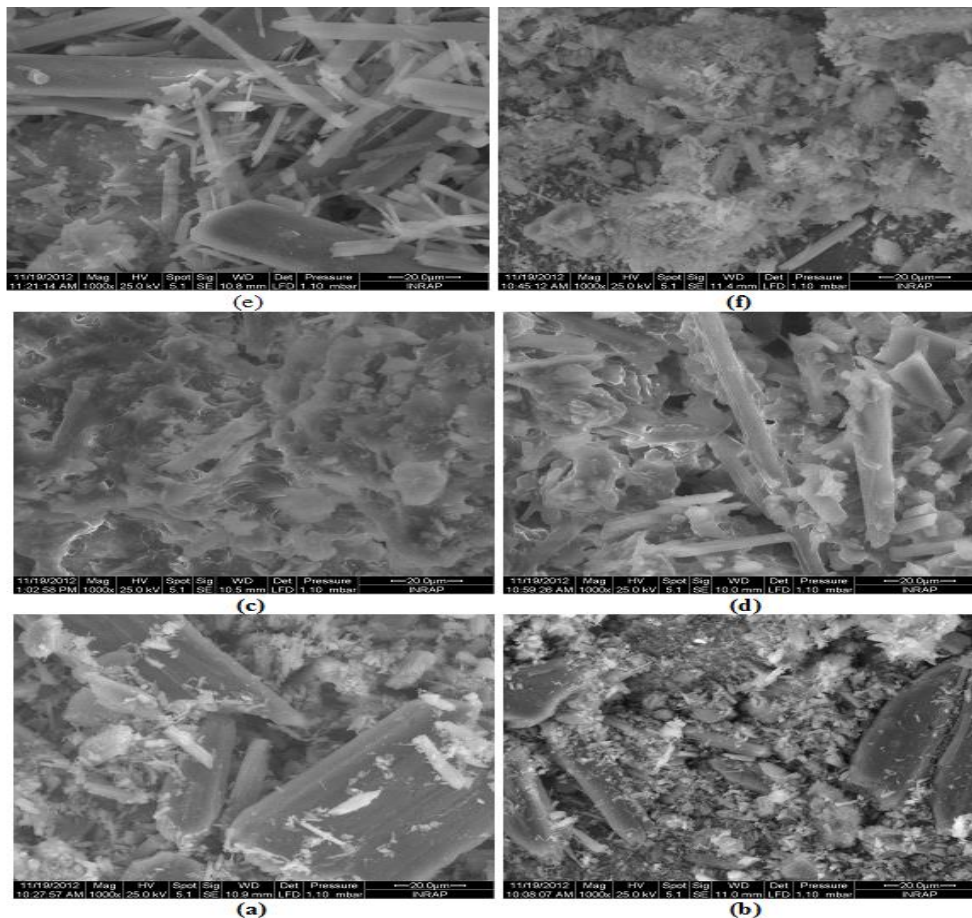


Figure 3: Clichés MEB des échantillons de phosphogypse sans traitement (a– Oum Lackcheb; b– M'dhilla); de phosphogypse traité avec la margine (c– Oum Lackcheb; d– M'dhilla) et de phosphogypse traité avec l'eau de mer (e– Oum Lackcheb; f – M'dhilla)

3.4. Microanalyse à dispersion en énergie (EDX)

Pour les deux phosphogypses non traités, les éléments les plus abondants sont le soufre et le calcium et à un degré moindre l'oxygène et le phosphore (figures 4 et 5). Le pic de silicium est très faible même dans le phosphogypse siliceux de Mdhilla indiquant que l'attaque sulfurique du matériau initial provenant du gisement, aurait détruit l'édifice du quartz et le silicium serait perdu partiellement dans les solutions. Cette analyse confirme l'abondance des deux éléments constitutifs du gypse qui sont en l'occurrence le soufre et le calcium. Le premier est issu de l'acide sulfurique et le second du carbonate de calcium initialement abondant dans le produit brut.

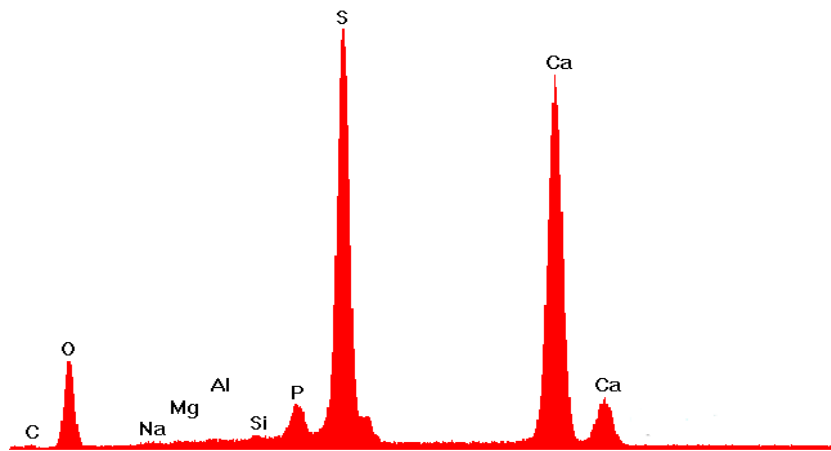


Figure 4: Pics caractéristiques des éléments identifiés dans le phosphogypse siliceux de M'dhilla

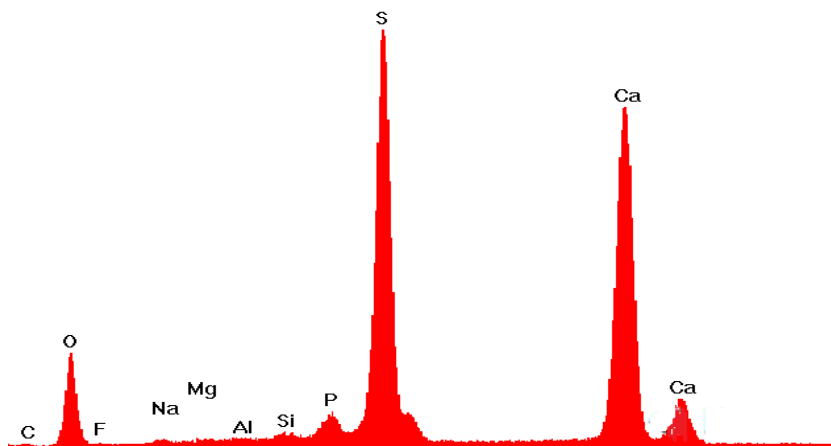


Figure 5: Pics caractéristiques des éléments identifiés dans le phosphogypse d'Om Lackcheb

3.5. Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier

Les figures 6 et 7 présentent les spectres d'absorption infrarouge des phosphogypse siliceux et d'Om Lackcheb traités et non traités. Ces spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les fréquences des bandes d'absorption des phosphogypses sont rassemblées dans le tableau 4.

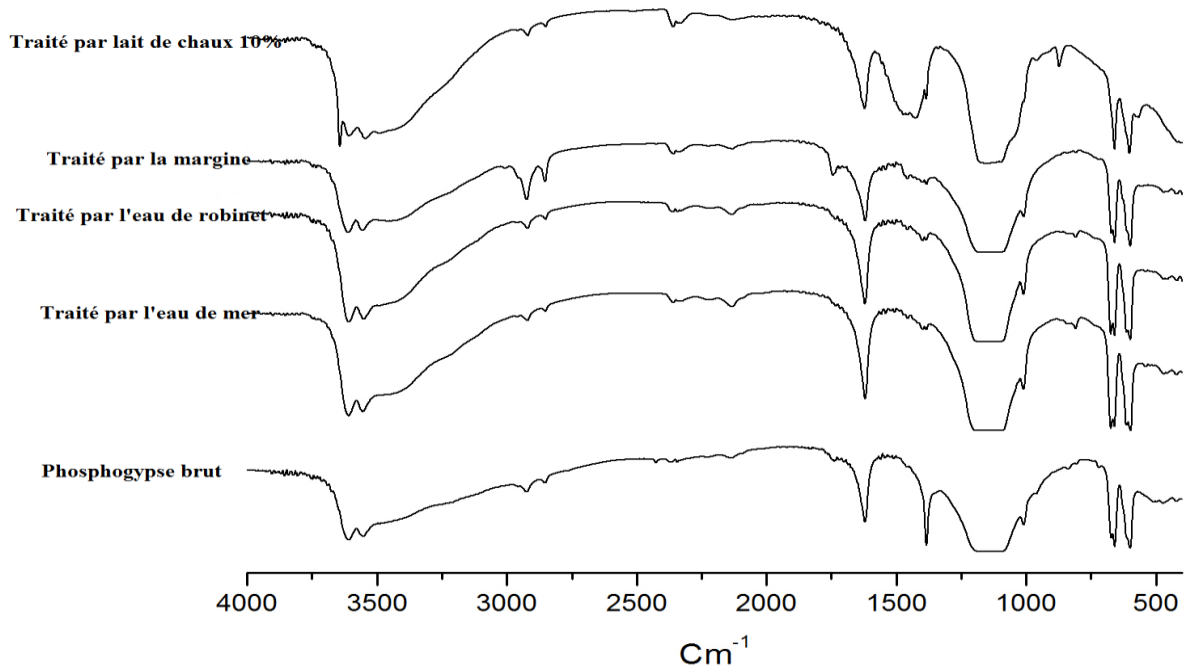


Figure 6: Spectres infra-rouge du phosphogypse siliceux de M'dhilla

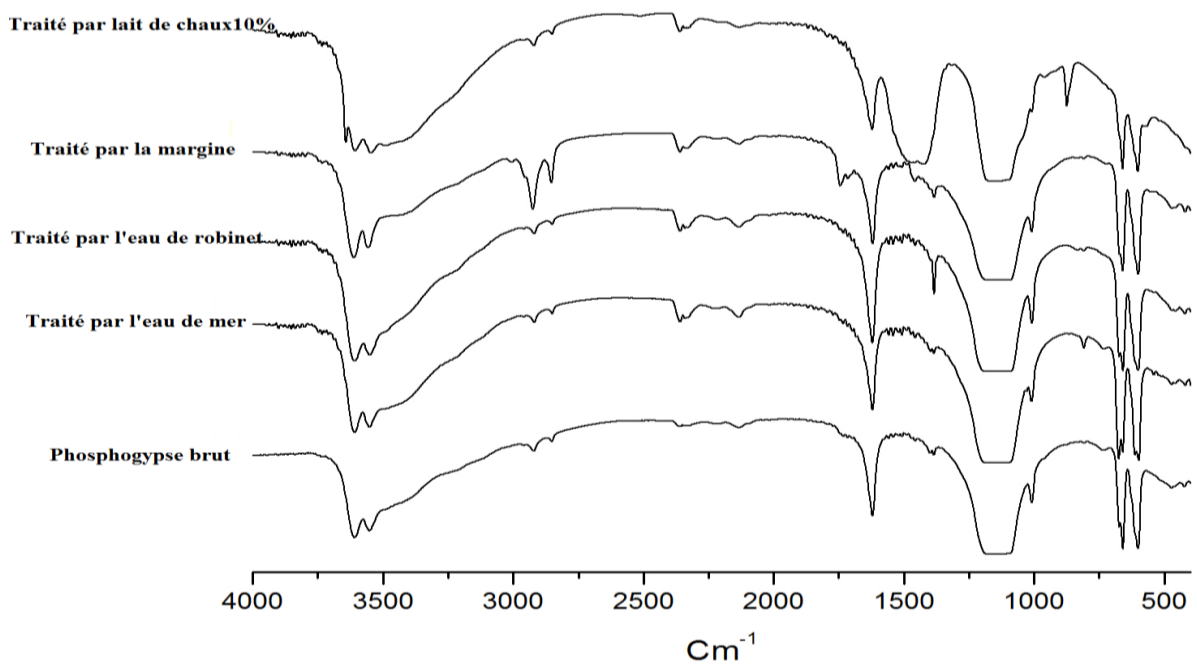


Figure 7: Spectres infra-rouge du phosphogypse d'Om Lackcheb

Plusieurs travaux ont étudié les différentes phases du système $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. L'identification des spectres paraît difficile en raison de leur complexité. L'attribution proposée des bandes est basée sur une comparaison des fréquences observées avec celles dues à des phases analogues [31-35]. On peut identifier dans ces spectres la présence dans tous les échantillons, du gypse dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tout simplement au moyen de la première bande due aux vibrations de déformation des molécules d'eau d'hydratation, qui est placée à environ 1680 cm^{-1} ; mais on peut aussi considérer la position des bandes caractéristiques de vibration de valence symétrique et antisymétrique de l'eau et la bande de vibration de valence symétrique du groupe sulfate. Pour l'identification de l'hémi-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) par rapport aux autres phases, il faut examiner la position des bandes ν_3 et ν_1 de l'eau et de la bande ν_1 du groupe sulfate. Pour les deux types de phosphogypse, l'allure des spectres est assez voisine.

Le faible pic observé à des fréquences voisines de 990 cm^{-1} est attribué au mode de vibration de valence symétrique $\nu_1(\text{SO}_4)$ des groupements sulfates. L'ensemble des bandes comprises entre 540 et 620 cm^{-1} correspond au mode de déformation antisymétrique, $\nu_4(\text{SO}_4)$. Les bandes localisées dans la région située entre 400 et 460 cm^{-1} sont attribuées au mode de déformation symétrique $\nu_2(\text{SO}_4)$ [34,35].

Tableau 4- Données infrarouge pour les phosphogypses traités et non traités

Phosphogypse	Traitement	ν_3 (H_2O)	ν_1 (H_2O)	ν_2 (H_2O)	ν_3 (SO_4)	ν_1 (SO_4)	ν_4 (SO_4)	ν_2 (SO_4)
Om Lackcheb	Brut	3604	3542	1618	1175 1091	1001	677 658 596	469 413
	Eau de robinet	3604	3542	1618	1191 1086	1006	658 587	465 413
	Eau de mer	3608	3547	1613	1191 1087	1006	658 592	469 418
	Margine	3604	3552	1608	1191 1089	1006	665 596	465 418
	Lait de chaux à 10%	3641 3599	3547 3491	1618	1180 1095	1001	658 617 610 568	460 421
Siliceux de Mdhilla	Brut	3609	3555	1622	1185 1095	1011	652 600	502 461 419
	Eau de robinet	3608	3552	1618	1194 1091	1006	672 658 611 592	469 456 418

	Eau de mer	3605	3552	1618	1204 1095	1006	672 653 611 592	469 451 418
	Margine	3608	3552	1623	1180 1091	1002	667 658 601	474 451 418
	Lait de chaux à 10%	3642 3609	3543 3482	1618	1185 1091 1043	1008	658 606 564	456 417 404

Egalement, on note que la bande large centrée à 1150 cm^{-1} est probablement liée à la présence simultanée des bandes intenses relatives au mode de vibration de valence antisymétrique $\nu_3(\text{SO}_4)$. Aussi, il existe probablement des bandes ν_3 et ν_3' correspondant au mode d'élongation asymétrique du groupe structural PO_4^{3-} et à la déformation P-O-H dans le groupement HPO_4^{2-} . De plus, on note les bandes à 1618 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation des molécules d'eau d'hydratation, ainsi qu'une bande large comprise entre 3620 et 3550 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de H_2O [34,35].

L'existence des bandes vers 2347 cm^{-1} d'élongation P-O-H ainsi que la bande à 2930 cm^{-1} confirment la présence de phosphate probablement sous forme de brüshite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les bandes situées à 695 et 780 cm^{-1} sont caractéristiques de la silice SiO_2 [37]. En plus des bandes caractéristiques des groupements SO_4^{2-} , H_2O , HPO_4^{2-} et de la silice, les spectres comportent quelques bandes supplémentaires relatives à des impuretés présentes dans les poudres de phosphogypses, les plus importantes sont les deux bandes vers 1450 et 730 cm^{-1} qui seraient dues aux carbonates [37].

3.6. Analyses thermiques différentielle et thermogravimétrie : ATD-ATG

Les échantillons de phosphogypse d'Oum Lackheb non traités et traités avec l'eau de mer, le lait de chaux et la margine ont été étudiés par analyses thermiques différentielle et thermogravimétrie : ATD-ATG. Les thermogrammes ATG des différents échantillons sont portés sur la figure 8. La déshydratation du phosphogypse se déroule généralement en deux étapes pour le phosphogypse dihydraté et en une seule étape pour le phosphogypse hémihydraté. Les courbes obtenues montrent qu'au cours de leur chauffage, les phosphogypses ont subi plusieurs pertes de masse. Pour le cas du phosphogypse non traité et celui traité avec l'eau de mer, on note l'existence de trois pertes de masse : la première correspondant au départ des impuretés, la seconde est relative à la déshydratation du phosphogypse semihydraté en anhydrite III et une troisième perte est située vers 1400°C attribuable à la décomposition du CaSO_4 . Pour les phosphogypses traités avec le lait de chaux **10%** et la margine et en plus des pertes de masse citées, on note la présence de deux autres pertes dans les spectres de

chaque composé. Les deux pertes relatives au phosphogypse lavés avec le lait de chaux apparues à 185 et 480 °C sont dues à la décomposition de la portlandite Ca(OH)_2 , alors que les pertes de masse observées vers 150 et 1200 °C dans le spectre du phosphogypse traité avec la margine ont été attribuées respectivement à la volatilisation de la matière organique dans la margine et à la décomposition du sulfate de calcium.

L'analyse des thermogrammes ATD (figure 8) montre l'existence de plusieurs pics, le premier pic étalé observé autour de 80 °C est attribuable sans doute à la présence des impuretés. On retrouve un pic endothermique vers 190 °C correspondant à la déshydratation du phosphogypse semihydraté en anhydrite III, ce qui explique une modification de la structure cristalline de monoclinique du phosphogypse en hexagonale de l'anhydrite III.

Le pic observé vers 1400 °C est relatif à la décomposition de l'anhydrite. Les pics vers 500 et 800 °C de l'échantillon purifié avec le lait de chaux 10% correspondent au départ de l'eau et les deux pics de l'échantillon traité par la margine sont dus à la volatilisation de la matière organique dans la margine et à la décomposition du sulfate de calcium. Les analyses thermiques conduites par Sebbahi et al. [38] ont montré que le phosphogypse se déshydrate d'une manière analogue au gypse : pics endothermiques et exothermiques observés aux mêmes températures, vitesses de déshydratation et pertes de masses identiques.

Ces conclusions sont en contradiction avec celles tirées des études effectuées par Guilhot [39], Bourgier [22] et celles du présent travail.

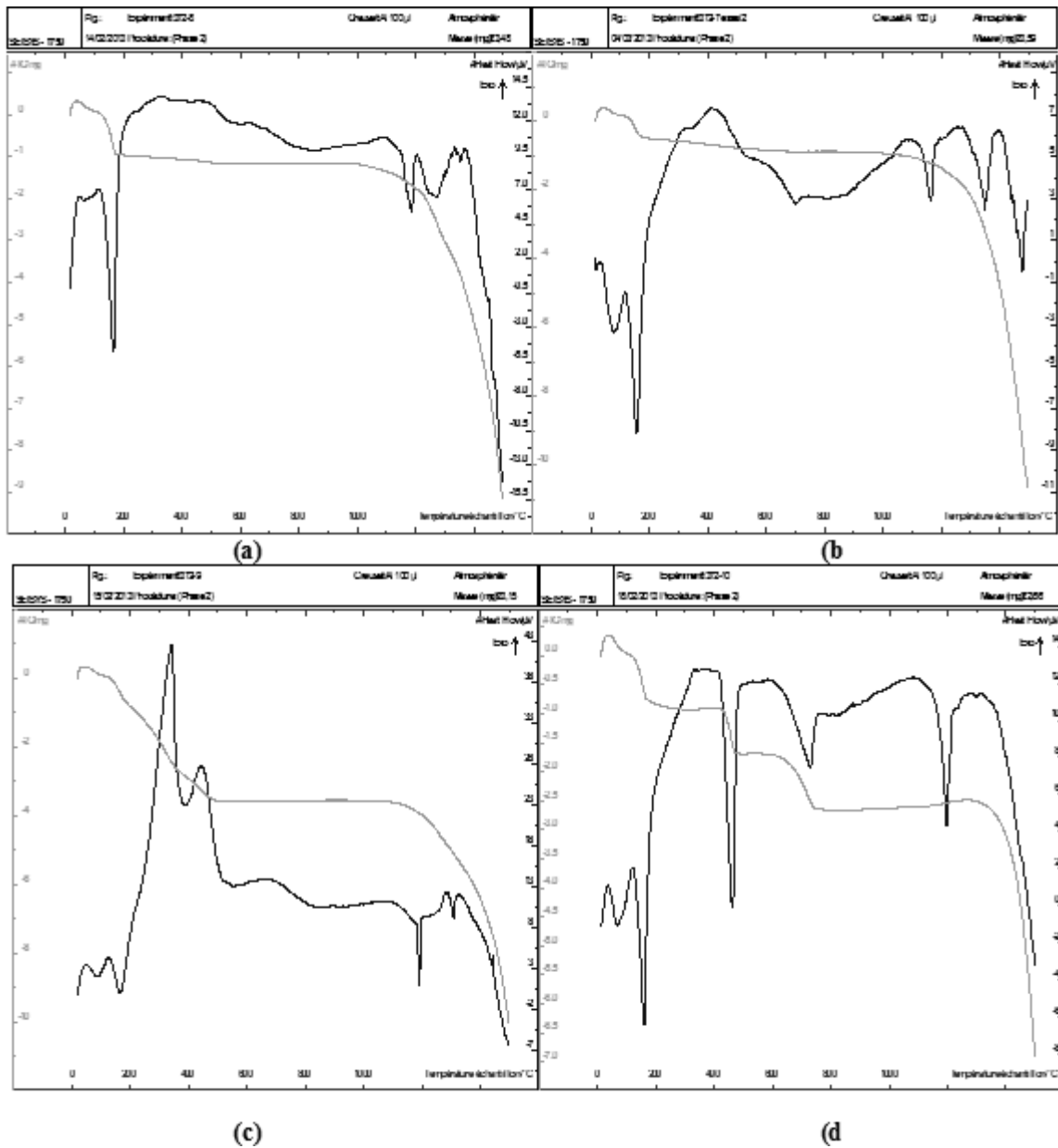


Figure 8: Analyses thermiques des échantillons de phosphogypse d'Oum Lackcheb sans traitement(a), traités avec l'eau de mer (b), traités avec la margine (c), traités avec le lait de chaux 10% (d)

4. Conclusion

L'étude des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des phosphogypses, sous-produits encombrants et polluants pour les sols et éventuellement les eaux de surface et souterraines, de deux sites industriels dans le bassin de Gafsa (M'dhilla et Om Lackcheb) a révélé que les réserves en P_2O_5 sont importantes et varient entre 4,06% pour Om Lackcheb et 7,38% pour Mdhilla. En outre, de fortes teneurs en gypse et ses variantes (anhydrite, bassanite) dépassant les 95%, constituent l'essentiel des minéraux ayant été identifiés dans ces sous-produits de transformation. Aussi, des teneurs non

négligeables en cadmium, surtout dans le phosphogypse d'Om lackcheb, sont présentes et peuvent réduire les chances de valorisation de ces déchets industriels.

Le traitement pendant 15 et 60 jours par divers solvants, d'échantillons de ces deux phosphogypses, a montré une amélioration générale de leurs teneurs en cadmium et ceci est plus apparent pour le séjour plus prolongé dans les solvants. L'eau de mer semble la plus efficace au niveau de la décadméisation, mais comme elle est salinisante, elle pourra déposer de fortes quantités de sels dans le matériau à épurer ce qui accentue son caractère polluant pour le milieu naturel. Néanmoins, l'opportunité d'utilisation pour les industries plâtrières se présente dans ces conditions avec moins de cadmium et de phosphore.

Il semble que la margine, aussi un sous-produit industriel mais moins polluant puisqu'il est essentiellement constitué d'eau et de matières organiques, soit le solvant le plus bénéfique du fait qu'il apporte 5% environ de matière organique en séjour prolongé (60 jours) ; le produit ainsi enrichi pourra servir dans les activités agricoles surtout pour les sols irrigués ayant accumulé du sodium : le calcium du gypse remplace le sodium sur les sites d'échange du sol et améliore ses propriétés physico-chimiques. En outre, une autre possibilité d'utilisation est offerte sur les larges surfaces salées des dépressions endoréiques des milieux arides et semi-arides, par épandage de ce produit amélioré dans un objectif de bonification et d'éventuelle mise en valeur.

5. REFERENCES

- [1] M. Betti, L. Aldave de la Heras, A. Janssens, E. Henrich, G. Hunter, M. Gervhikov, M. Dutton, A.W. Van Weers, S. Nielsen, J. Simmonds, A. Bexon, and T. Sazykina. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74 (2004) 255-277.
- [2] K. Murakami. By-product gypsum from various chemical industries, as a set retarder for the setting of cement. *Sekko Sekkai*, 71 (1967) 457-503.
- [3] P. Becker. H_3PO_4 . Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process. Fertilizer science and technology series, volume 6. Dekker, 1989.
- [4] W.F. Chang and M.I. Mantell. Engineering properties and construction applications of phosphogypsum, Florida Institute Phosphate Research (FIPR), publication n° 01-068-070, University of Miami, ISBN 87024-328-4, 1990.
- [5] T. Kuryatnyk, C. Angulski da Luz, J. Ambroise and J. Pera., *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 681-687.
- [6] J.P. Caspar et J.C. Weiler. Le plâtre, les sulfates de calcium. Documents Lafarge Plâtre, 2002.

- [7] W. Kurdowski and F. Sorrentino. Red mud and phosphogypsum and their fields of application, in: S. Chandra (Ed.), *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, (1997). 290-351.
- [8] P.M. Rutherford, M.J. Dudas and R.A. Samek.. *The Science of Total Environmental*, 149 (1994) 1-38.
- [9] O.C. Carter and B. Scheiner. Investigation of metal and nonmetal ion migration through phosphogypsum. In *Emerging Process Technologies for a Cleaner Environment*, 1992.
- [10] S.K. Hamdona, R.B. Nessim and S.M. Hamza. *Desalination*, 94 (1993) 69-80,.
- [11] F. Garrido, V. Illera and M.T. Garcia-Gonzalez. *Applied Geochemistry*, 20 (2005) 397-408.
- [12] S. Van Der Sluis, G.J. Witkamp and G.M. Van Rosmalen. *Journal of Crystal Growth*, 79 (1986) 620-629,
- [13] D. Cossa, F. Elbaz-Poulichet and J.M. Nieto. *Aquatic Geochemistry*, 7 (2001) 1-12.
- [14] M.S. Al-Masri, Y. Amin, S. Ibrahim and F. Al-Bich. *Applied Geochemistry*, 19 (2004) 747-753.
- [15] N.C. Silva, B.P. Mazzilli and D.I.T. Favaro. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264 (2004) 449-455.
- [16] J.M. Arocena, P.M. Rutherford and M.J. Dudas.. *The Science of the Total Environment*, 162 (1995) 149-160.
- [17] G.J. Witkamp and G.M. Van Rosmalen. *Journal of Crystal Growth*, 108 (1991) 89-98.
- [18] R.D. Shannon (*Acta Crystallogr. Acta Cryst.*, A(32) (1976) 751-767.
- [19] J.R. Lehr, A.W. Frazier and J.P. Smith. *Hydrometallurgy*, 1 (1966) 14-27.
- [20] D. Freyer and W. Voigt. . *Monatshefte fur Chemie*, 134 (2003) 693-719.
- [21] A.J. Poole, D.J. Allington, A.J. Baxter and Young A.K. *The Science of Total Environmental*, 173 (1995) 137-149.
- [22] V. Bourgier. Thèse, Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplatres Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne 2007.
- [23] L. A. Ben Ouezdou, H. Sfar Falfoul and R. EL Mensi. Characterization of the Tunisian phosphogypsum and its valorization in clay briks, construction and building materials 23 (2009) 3240-3247.
- [24] H. Sfar. Propriétés et perspectives de valorisation du phosphogypse : l'exemple de la Tunisie, *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002).510-520.
- [25] A.J.G. Santos, B.P. Mazzilli, D.I.T. Favaro and P.S.C. Silva. *Journal of Environmental Radioactivity*, 87 (2006) 52-61.

- [26] S.M. Luther, M.J. Dudas and P.M. Rutherford. Radioactivity and chemical characteristic of Alberta phosphogypsum. *Water Air Soil Poll.*, 69 (1993) 277-299
- [27] Q.I. Roode and C.A. Strydom. *Concrete Science and Engineering*, 1(1999) 222–227
- [28] C.A. Taneja and M. Singh. *Research and Industry*, 21 (1976) 263-65.
- [29] C.A. Taneja, S. Manjit. *Chemical Age of India*, 20 (1977) 108-111.
- [30] A.A. Hanna, A.I.M Akarish and S.M. Ahmed. Phosphogypsum : part 1: *J. Mater. Sci. Technol.*, 15(5) (1999) 431-434.
- [31] P. A. Estep, J. J. Kovach and Cl. Karr, *J. Anal. Chem.*, 40 (1968) 358-363
- [32] A. Bachiorrini *Ist. Chimica Generale ed Applicata Politecnici di Torino - Italie*, 25-27 mai 1977, 181.
- [33] M.Murat, E.Karmazsin, Cinétique d'hydratation des sulfates de calcium sémi-hydratés. Essai d'interprétation des courbes Vitesse-degré d'avancement. In: *Compte-rendu du Colloque International de la R.I.L.E.M.* 25-27 mai 1977, Saint-Remy- Les-Chevreuse, France, 217-236.
- [34] T. Kuryatnyk, Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de Sulfate de Calcium par ajout de Clinker Sulfo-Alumineux, Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 2007.
- [35] G. Maglione et M. Carn. Spectres Infrarouges des minéraux salins et des silicates néoformés dans le Bassin Tchadien, ORSTOM, *Géol.*, 1975.
- [36] V.C. Tubican et R. Roy. *Phys. des minéraux*, Ed. MIR, Moscou, 1964. nc., Harbor City, California, 2000.
- [37] R.F. Feldman, V.S. Ramachandran and P.J. Sereda, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1) (1965) 25-30.
- [38] S. Sebbahi, M.L.O. Chameikh, F. Sahban, J. Aride, L. Benarafa, L. Belbir, *Thermochim. Acta* 302 (1997) 69–75
- [39] B. Guilhot, M. Gardet, Soustelle, J.P. Caspar, Viviers, and Eymery. Etude des impuretés en solution solide dans le gypse : Cas des phosphogypses. Rapport interne confidentiel Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Lafarge, 1974.