



Titre: Production d'oxyde de calcium et de dioxyde de soufre à partir de la
Title: décomposition du phosphogypse

Auteur: Sandrine Marty
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Marty, S. (2014). Production d'oxyde de calcium et de dioxyde de soufre à partir
Citation: de la décomposition du phosphogypse [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique
de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1348/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1348/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Jamal Chaouki
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PRODUCTION D'OXYDE DE CALCIUM ET DE DIOXYDE DE SOUFRE À
PARTIR DE LA DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE

SANDRINE MARTY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

FÉVRIER 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

PRODUCTION D'OXYDE DE CALCIUM ET DE DIOXYDE DE SOUFRE À PARTIR DE LA
DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE

présenté par : MARTY Sandrine

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TAVARES Jason-Robert, Ph. D., président

M. CHAOUKI Jamal, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. CHEHBOUNI Ahmed, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche et les connaissances acquises n'auraient pas été possibles sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes. J'aimerais tout d'abord remercier Jamal Chaouki qui m'a permis de réaliser cette maîtrise recherche en génie chimique et dont les conseils ainsi que l'expérience m'ont aidé considérablement dans mon travail et dans mon apprentissage. Je tiens à faire part de ma reconnaissance envers l'attention qu'il a portée envers mon apprentissage en tant qu'étudiante.

Un grand merci à Ahmad Mohaddespour avec qui j'ai travaillé conjointement dans ce projet, qui a été d'une grande aide dans la compréhension des phénomènes étudiés, dans la réalisation des expériences et dans la gestion du projet. Grâce à ses conseils et son expérience, j'ai pu approfondir mes connaissances sur le fonctionnement de la recherche scientifique et améliorer ma façon de travailler et de présenter des résultats. J'aimerais aussi remercier Jean-Philippe Laviolette qui s'est avéré toujours disponible pour apporter son aide sur ce projet ainsi que Ahmed Chehbouni pour ses conseils pour la rédaction de mon mémoire.

Merci aux techniciens du département de génie chimique dont l'aide a été précieuse pour mener à bien les expériences réalisées. Je voudrai aussi remercier les membres du groupe de Jamal Chaouki, Milad Aghabarannejad, Odile Vekemans et Pierre Sauriol ainsi que les stagiaires qui m'ont aidé dans ce projet. Un grand merci à Mohammad Latifi pour avoir mis à disposition son mini réacteur à lit fluidisé à induction et ses équipements et pour ses conseils. Merci à Josianne Lefebvre du groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM) pour son travail et ses explications sur les analyses chimiques (XPS). Merci à Patrice Chartrand pour ses explications très utiles concernant le logiciel FactSage.

Finalement, je tiens à remercier chaleureusement l'entreprise OCP et le département génie chimique de l'école polytechnique de Montréal pour le soutien financier et les ressources mises à disposition pour la réalisation de ce projet.

RÉSUMÉ

Le phosphogypse est un déchet important résultant de la production d'acide phosphorique dont la valeur est encore trop peu exploitée. Sa teneur importante en calcium et en soufre en fait un déchet valorisable et sa valorisation permettrait de réaliser des économies et, en même temps, de résoudre un problème environnemental. Le sulfate de calcium, principal constituant du phosphogypse, se décompose en oxyde de calcium (CaO) et en dioxyde de soufre (SO_2) par l'intermédiaire de diverses réactions étudiées dans ce travail de recherche. Le produit solide, CaO , pourra être utilisé dans la production de ciment et le produit gazeux, SO_2 pourra être utilisé pour la production d'acide sulfurique. L'objectif de ce projet est donc de maximiser la production de CaO et SO_2 à partir du phosphogypse tout en minimisant l'énergie requise. Dans ce but, trois procédés de décomposition du phosphogypse ont été analysés soit la décomposition du phosphogypse seul, en présence de monoxyde de carbone (CO) et en présence d'un combustible solide (charbon ou schiste) avec de l'oxygène (O_2). Pour chaque procédé, des simulations ont été effectuées avec le logiciel FactSage calculant les produits de réactions à l'équilibre afin de comprendre les processus réactionnels et de déterminer les conditions optimales de fonctionnement. Des expériences ont été réalisées pour chaque procédé afin de comparer les résultats théoriques avec les résultats observés en réalité.

Les résultats des simulations obtenus à l'équilibre pour la décomposition du gypse seul montrent que la réaction commence vers 1400°C pour atteindre une complète conversion à 1560°C . Ce résultat a été confirmé par des expériences dans un four conventionnel chauffé jusqu'à 1400°C . Cette température très élevée engendre des coûts d'installation et de fonctionnement du procédé très importants. Dès lors, la possibilité d'utiliser un autre procédé à plus basse température a été prise en compte. Plusieurs articles trouvés dans la littérature scientifique mentionnent l'intérêt d'un environnement réducteur pour la décomposition du phosphogypse. En effet, les résultats obtenus à l'équilibre confirment qu'en présence de CO , le gypse peut être complètement converti en CaO et SO_2 à 1100°C . Dans ce cas, un procédé incluant une étape de production de gaz de synthèse par reformage à la vapeur du méthane issu du gaz naturel, une étape de production d'ammoniac utilisant le dihydrogène formé dans le gaz de synthèse puis l'étape de décomposition du phosphogypse à l'aide de CO présent dans le gaz de synthèse a été simulé sur ASPEN PLUS. D'autre part, des expériences ont été réalisées par analyse thermogravimétrique (ATG) et aussi

dans un réacteur à lit fixe jusqu'à 1000°C avec différentes concentrations de CO. Les résultats théoriques obtenus avec FactSage et ASPEN PLUS montrent que la température minimale requise pour obtenir une complète conversion est 1100°C. De plus, la théorie ainsi que les expériences montrent qu'il existe une valeur optimale de CO à utiliser pour maximiser la production de CaO. Cette valeur correspond à un rapport massique CO/gypse de 1/5. Ces résultats soulèvent plusieurs problèmes dont la forte sensibilité des résultats aux conditions d'opération. En effet, si les conditions ne sont pas exactement optimales, les quantités produites de CaO et SO₂ seront réduites notamment à cause de la production de CaS. De plus, certains additifs comme Fe₂O₃ ou encore la présence de CO₂ dans l'atmosphère, seraient favorables à la production de CaO et de SO₂. Finalement, ce procédé est intéressant, mais requiert un investissement initial important et il reste consommateur d'énergie puisqu'il est nécessaire de maintenir la température du réacteur à 1100°C.

Pour diminuer la quantité d'énergie requise en gardant un rendement chimique élevé en CaO et SO₂, un troisième procédé a été étudié utilisant l'oxydation partielle de charbon (ou de schiste). Il consiste à provoquer la réaction entre le charbon mélangé au phosphogypse et O₂. La théorie montre que l'utilisation d'une quantité en dessous de la quantité stœchiométrique d'O₂ provoque la gazéification du charbon produisant CO et une certaine quantité d'énergie. Ensuite, CO entraîne la décomposition du phosphogypse et l'énergie produite permet à la réaction d'avoir lieu à 1100°C. Les quantités de charbon et d'O₂ ont été optimisées pour respecter l'optimum de CO requis et l'énergie nécessaire à la réaction. Ainsi, pour une quantité fixée de phosphogypse à traiter, il existe une quantité de charbon et une quantité d'O₂ à utiliser. Plusieurs expériences ont été réalisées avec l'ATG pour des mélanges charbon-phosphogypse et schiste-phosphogypse de différentes compositions, avec et sans oxygène. Les résultats permettent de conclure que le taux de chauffe n'influence pas la réaction. Par contre, il s'avère que le temps de résidence est un paramètre à prendre en compte. Ils confirment aussi qu'il existe une quantité de charbon optimale à utiliser. D'autres expériences ont été réalisées dans un réacteur à lit fluidisé à l'échelle laboratoire et chauffé par induction. Les résultats expérimentaux diffèrent de la simulation par la présence de sulfure de calcium (CaS) dans le solide produit. D'autres expériences sur l'optimisation du procédé en lit fluidisé sont recommandées pour vérifier la théorie et pour étudier la cinétique de réaction.

Finalement, une première estimation des coûts a été réalisée à partir du coût du réacteur et des principaux équipements en utilisant le facteur de Lang pour estimer le coût d'investissement total. La conclusion est que le procédé de décomposition du phosphogypse par oxydation partielle du charbon serait, économiquement, le plus rentable grâce à la vente des produits obtenus et à son efficacité énergétique.

ABSTRACT

Phosphogypsum is a relevant waste of phosphoric acid producers and it has a value which is not enough exploited. Indeed, it is recoverable because of its high calcium and sulphur contents and recycling would save money and would solve, at the same time, an environmental issue. Calcium sulphate, main component of phosphogypsum, can be decomposed in calcium oxide (CaO) and sulphur dioxide (SO₂) following several reactions studied in this research. The solid product, CaO, could be used in cement production and the gaseous product, SO₂ could be used to produce sulphuric acid. The objective of this project is to maximize the CaO and SO₂ productions from phosphogypsum while minimizing the energy required. In this aim, three processes of phosphogypsum decomposition were considered: phosphogypsum decomposition alone, with carbon monoxide (CO) and with a solid fuel (coal or shale) and oxygen. For each process, simulations were performed with FactSage software calculating reaction products at equilibrium in order to understand the reaction processes and to determine the optimum operating conditions. Experiments were carried out for each process to compare the theoretical results with the experimental results observed.

The results obtained at equilibrium for the decomposition of gypsum alone show that the reaction starts around 1400°C to achieve complete conversion at 1560°C. This result was confirmed by experiments in a conventional oven heated to 1400°C. This leads to very high temperature installation and causes high operation costs. Therefore, the possibility of using another method at a lower temperature has been considered. Many items found in the literature mention the interest of a reducing environment for the decomposition of phosphogypsum. Indeed, the results confirm that in presence of CO, at equilibrium, gypsum can be completely converted to CaO and SO₂ at 1100°C. In this case, a process is proposed including a step of producing syngas by steam reforming of methane from natural gas, a step for producing ammonia using the hydrogen gas formed in the syngas and the step of phosphogypsum decomposition using CO from the syngas was simulated on ASPEN PLUS. On the other hand, experiments were conducted by thermogravimetric analysis (TGA) and also in a fixed bed reactor up to 1000°C with different concentrations of CO. The theoretical results obtained with ASPEN PLUS and FactSage show that the minimum temperature required for complete conversion is 1100°C. In addition, theory and experiments show that an optimum value of CO has to be used to maximize the production of CaO. This value corresponds to a mass ratio CO/gypsum of 1/5. The issue raised by these results is the high sensitivity of the

results to operational conditions. Indeed, if the conditions are not exactly optimal, the production of CaO and SO₂ will decrease especially because of the production of CaS. Moreover, some additives such as Fe₂O₃ or the presence of CO₂ in the atmosphere may be favorable to the productions of CaO and SO₂. Finally, this method is interesting, but requires a large initial investment and remains energy consuming to maintain the reactor at 1100°C.

To decrease the amount of energy required while keeping a good yield of SO₂ and CaO, a third process has been studied using the partial oxidation of coal (or shale) in order to cause reactions between the phosphogypsum mixed with coal and O₂. Theory shows that the use of O₂, below the stoichiometric amount, causes the gasification of coal producing CO and a certain amount of energy. Then CO causes decomposition of phosphogypsum and energy allows the reaction to take place at 1100°C. The amounts of coal and O₂ have been optimized to meet the required CO at the optimum and the energy required for the reaction. Thus, for a fixed amount of phosphogypsum to be treated, there is an O₂ and a coal amount to be used. Several experiments were carried out in TGA on mixtures of coal-phosphogypsum and shale-phosphogypsum with different compositions, with and without oxygen. The results suggest that the heating rate does not influence the reaction, but the residence time is an important parameter to take into account. They also confirm that there is an optimal amount of coal to be used. Other experiments were carried out in a laboratory scale fluidized bed reactor heated by induction. The results differ slightly from the theory by the presence of calcium sulfide (CaS) in the solid product. Further experiments on the optimization of fluidized bed process are recommended to verify the theory and to study the reaction kinetics.

Finally, a preliminary cost estimate was made using the cost of the reactor and main equipments with the Lang factor to estimate the total capital. It leads to the conclusion that the process of phosphogypsum decomposition by partial oxidation of coal would be, economically, the most profitable process through the sale of products produced and its energy efficiency.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------|
| REMERCIEMENTS | III |
| RÉSUMÉ..... | IV |
| ABSTRACT | VII |
| TABLE DES MATIÈRES | IX |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XII |
| LISTE DES FIGURES..... | XVI |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XXII |
| LISTE DES ANNEXES..... | XXIV |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 La problématique du phosphogypse..... | 1 |
| 1.2 Les objectifs de ce projet..... | 2 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE | 4 |
| 2.1 Introduction | 4 |
| 2.2 La production de phosphogypse..... | 6 |
| 2.3 Les utilisations du phosphogypse..... | 8 |
| 2.4 La décomposition du phosphogypse | 12 |
| 2.4.1 La décomposition du gypse en présence de monoxyde de carbone | 12 |
| 2.4.2 La décomposition du gypse mélangé avec du charbon ou du schiste bitumineux | 17 |
| 2.4.3 La décomposition du gypse avec ajout d'additifs | 21 |
| 2.5 La production de gaz de synthèse | 26 |
| 2.5.1 Les procédés de production de gaz de synthèse et leur viabilité dans ce projet | 26 |
| 2.5.2 L'utilisation du dihydrogène pour la production d'ammoniac..... | 27 |
| 2.6 La purification du dioxyde de soufre gazeux et la production d'acide sulfurique | 29 |

| | | |
|------------|--|----|
| CHAPITRE 3 | MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE..... | 32 |
| 3.1 | L'analyse thermogravimétrique | 32 |
| 3.2 | Le réacteur à lit fixe | 32 |
| 3.3 | Les méthodes d'analyse du solide : la spectrométrie photo électronique X (XPS) et la diffractométrie à rayon X (XRD) | 33 |
| 3.4 | L'analyse de la composition du gaz par la spectrométrie à transformée de Fourier (FT-IR) | 34 |
| 3.5 | Le réacteur à lit fluidisé..... | 35 |
| CHAPITRE 4 | DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE DANS L'AIR | 39 |
| 4.1 | Théorie et simulations | 39 |
| 4.2 | Expériences | 42 |
| 4.3 | Analyse du coût | 43 |
| CHAPITRE 5 | DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE EN PRÉSENCE DE CO | 48 |
| 5.1 | Théorie et simulations | 48 |
| 5.1.1 | La production de monoxyde de carbone | 49 |
| 5.1.2 | La production d'ammoniac | 50 |
| 5.1.3 | Décomposition du sulfate de calcium | 51 |
| 5.1.4 | Résultats obtenus par la simulation avec ASPEN | 61 |
| 5.2 | Expériences | 65 |
| 5.2.1 | Les résultats de l'analyse thermogravimétrique..... | 65 |
| 5.2.2 | Décomposition du phosphogypse en réacteur à lit fixe..... | 68 |
| CHAPITRE 6 | DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE EN PRÉSENCE D'UN COMBUSTIBLE SOLIDE | 77 |
| 6.1 | Théorie et simulations sur FactSage..... | 77 |
| 6.1.1 | Réactions rapides entre solides | 80 |

| | |
|--|-----|
| 6.1.2 Réactions lentes entre solides..... | 85 |
| 6.2 Expériences | 88 |
| 6.2.1 L'analyse thermo gravimétrique (ATG) | 88 |
| 6.2.2 Réacteur à lit fluidisé..... | 97 |
| 6.3 Analyse du coût | 102 |
| CONCLUSION | 107 |
| RÉFÉRENCES | 110 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 2-1 : Principaux résultats issus de la revue de littérature sur la décomposition du gypse en présence de CO. Les températures données représentent les températures de décomposition du gypse (obtenues par expériences dans les articles cités). | 17 |
| Tableau 2-2 : Principaux résultats issus de la revue de littérature sur la décomposition du gypse en présence d'un combustible solide. Les températures données représentent les températures de décomposition du gypse (obtenues par expériences dans les articles cités). | 20 |
| Tableau 2-3 : Effets de certaines espèces ajoutées sur la décomposition du gypse d'après la littérature. Les températures données représentent les températures de décomposition du gypse (obtenues par expériences dans les articles cités). | 24 |
| Tableau 2-4 : Synthèse des facteurs influençant la réaction de décomposition du phosphogypse d'après la revue de littérature | 25 |
| Tableau 4-1: Pertes de masse et taux de conversion après la combustion du phosphogypse dans un four à différentes températures..... | 42 |
| Tableau 4-2 : Données de dimensionnement du réacteur dans deux cas : procédé fermé et procédé ouvert (fonctionnement continu)..... | 44 |
| Tableau 4-3: Produits valorisables de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ à 1400°C selon les résultats obtenus avec FactSage | 45 |
| Tableau 4-4: Produits valorisables de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ à 1600°C selon les résultats obtenus avec FactSage | 45 |
| Tableau 4-5 : Valeur monétaire des produits issus de la décomposition de 100 t/h de phosphogypse à 1600°C et leur débit sortant..... | 46 |
| Tableau 4-6: Flux monétaires entrant et sortant du procédé de décomposition de 100 t/h de phosphogypse à 1600°C avec un réacteur de 30m ³ (D=2,4m et L=7m) (voir détails du calcul capital en ANNEXE D)..... | 46 |
| Tableau 4-7: Coût de l'électricité pour le fonctionnement du réacteur à 1600°C. L'énergie requise est obtenue par ASPEN PLUS et le prix de l'électricité est basé sur le tarif du kWh à Casablanca au Maroc. | 46 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 5-1 : Effets des additifs d'après les résultats sur FactSage avec 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, 20 t/h de CO et 5 t/h d'additif | 59 |
| Tableau 5-2 : Quantités de SO_2 , CaO, CaSO_4 et CaS produites en sortie du réacteur 1 par la décomposition de 100 kg/h de CaSO_4 à 10% d'humidité avec ASPEN | 64 |
| Tableau 5-3 : Quantités de SO_2 , CaO, CaSO_4 et CaS produites en sortie du réacteur 2 (placé à la suite du réacteur 1) par la décomposition de 100 kg/h de CaSO_4 à 10% d'humidité avec ASPEN | 64 |
| Tableau 5-4: Caractéristiques de la phase solide produite après 6000s selon la température du réacteur | 69 |
| Tableau 5-5 : Composition de la phase solide produite après 6000s à 1000°C selon la concentration en CO du gaz en entrée | 69 |
| Tableau 5-6 : Les débits des gaz entrants dans le réacteur à lit fixe | 71 |
| Tableau 5-7 : Composition du solide analysé par XPS en noir et obtenue à partir de la simulation ASPEN PLUS en vert | 75 |
| Tableau 6-1 : Synthèse des résultats obtenus à l'aide des deux figures ci-dessus : les quantités maximales de SO_2 et CaO produites ainsi que l'enthalpie de réaction (à partir de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ à 1100°C à l'équilibre). | 84 |
| Tableau 6-2 : Tableau récapitulatif des pertes de masse maximales obtenues avec l'ATG pour les mélanges de phosphogypse et charbon ainsi que pour les mélange de phosphogypse et schiste (détails donnés dans les figures et les commentaires es paragraphes précédents) | 96 |
| Tableau 6-3 : Propriétés des entrants pour les 3 expériences réalisées dans le réacteur à lit fluidisé (illustré par la Figure 3-3). Les masses totales des réactifs O_2 et CO ont été calculées pour un temps de résidence de 12 min. | 97 |
| Tableau 6-4 : Résultats bruts de l'analyse XPS pour les 2 expériences réalisées dans le réacteur à lit fluidisé avec les conditions décrites ci-dessus (voir Tableau 6-3)..... | 100 |
| Tableau 6-5 : Résultats de l'analyse XPS du solide restant après les 3 expériences réalisées dans le lit fluidisé avec les conditions décrites ci-dessus (voir Tableau 6-3) calculées à partir des données du Tableau 6-4..... | 100 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 6-6 : Bilan de masse après les 3 expériences réalisées dans le lit fluidisé avec les conditions décrites Tableau 6-3 en utilisant les résultats de l'analyse XPS (données Tableau 6-5) | 100 |
| Tableau 6-7: Produits valorisables de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ mélangées à ≈ 30 t/h de charbon à 1100°C avec ≈ 40 t/h d' O_2 selon les résultats obtenus avec FactSage (un débit positif est un débit entrant et un débit négatif est un débit sortant) | 102 |
| Tableau 6-8 : Valeur monétaire des produits issus de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ mélangées à ≈ 30 t/h de charbon à 1100°C avec ≈ 40 t/h d' O_2 | 103 |
| Tableau 6-9: Flux monétaires entrant et sortant du procédé de décomposition de 100 t/h de phosphogypse mélangé à ≈ 30 t/h de charbon à 1100°C avec ≈ 40 t/h d' O_2 dans un réacteur de 30m^3 ($D=2,4\text{m}$ et $H=7\text{m}$) (voir détails du calcul capital en ANNEXE D) (les valeurs positives correspondent aux débits entrants et les valeurs négatives aux débits sortants) | 103 |
| Tableau 6-10 : Calcul du temps de retour sur investissement (simple) en considérant une incertitude de + ou – 20% du capital total..... | 105 |
| Tableau 6-11 : Calcul du temps de retour sur investissement (simple) en considérant une incertitude de + ou – 40% du capital total..... | 105 |
| Tableau 6-12 : Analyse de sensibilité du temps de retour sur investissement simple par rapport au prix du soufre | 106 |
| Tableau 6-13 : Synthèse des principaux avantages et inconvénients des deux procédés étudiés | 106 |
| Tableau A-1 : Caractérisation du charbon..... | 116 |
| Tableau A-2 : Composition du schiste marocain utilisé dans les expériences..... | 116 |
| Tableau B-1 : Composition du phosphogypse Marocain (NAA)..... | 117 |
| Tableau B-2 : Composition chimique du phosphogypse provenant des unités industrielles de production d'acide phosphorique de JorfLasfar situé à 30 km au sud de la ville d'Eljadida [65] | 118 |
| Tableau B-3 : Granulométrie du phosphogypse en sortie du procédé de production d'acide phosphorique (avant broyage)..... | 118 |

| | |
|---|-----|
| Tableau D-1 : Calcul du capital (CAPEX) pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse avec de l'air, à 1600°C dans un four rotatif en inox avec un revêtement résistant aux très hautes températures | 124 |
| Tableau D-2 : Calcul du capital (CAPEX) pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse en atmosphère réductrice (CO ou charbon/schiste), à 1100°C dans un réacteur à lit fluidisé en inox..... | 125 |
| Tableau E-1: Répartition des secteurs d'utilisation de l'acide sulfurique en 2008 dans le monde (Source : ICIS PentaSul) | 129 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 2-1: Carte des lieux où des minerais de phosphate sont présents et des emplacements de la collection des échantillons d'algues (Gaudry et al. 2007) | 5 |
| Figure 2-2 : Schéma du procédé de combustion à boucle chimique (CLC) avec CaSO_4 comme transporteur d'oxygène[28] | 14 |
| Figure 2-3 : Schéma issu du brevet 4,102,989 [31] du réacteur à lit fluidisé 2 zones avec injection de charbon par le bas pour la décomposition de CaSO_4 (injecté par le haut) en CaO (récupéré par une conduite sur la droite du réacteur, au-dessus de la zone d'oxydation) et SO_2 (présent dans le gaz produit à la sortie du cyclone en haut du réacteur)..... | 16 |
| Figure 3-1: Montage expérimental du réacteur à lit fixe..... | 33 |
| Figure 3-2 : Schéma d'un chauffage à induction. La pièce de métal à chauffer est un bleu au centre de la bobine représentée en orange dans laquelle circule un courant alternatif. Les lignes noires représentent le champ magnétique induit.[55] | 36 |
| Figure 3-3 : Réacteur à lit fluidisé chauffé par induction (conçu par Mohammad Latifi) utilisé pour les expériences de décomposition du phosphogypse | 38 |
| Figure 4-1 : Température de décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d'après les résultats obtenus par FactSage | 40 |
| Figure 4-2: Énergie de réaction selon FactSage lors de la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suivant la température | 40 |
| Figure 4-3 : Température de décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 200 t/h d'azote d'après les résultats obtenus par FactSage | 41 |
| Figure 4-4 : Énergie de réaction selon FactSage lors de la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 200 t/h d'azote suivant la température | 41 |
| Figure 4-5: Pertes de masse, c'est à dire (masse du solide placé dans le four à température ambiante, m_0 – masse du solide récupéré à la fin de l'expérience, m_f)/ $m_0 \times 100$, après la combustion du phosphogypse dans un four selon la température finale du four | 43 |
| Figure 4-6 : Schéma des étapes prises en compte dans le calcul de l'investissement initial | 44 |

| | |
|---|----|
| Figure 5-1: Diagramme du procédé sur ASPEN PLUS (voir en plus grand en ANNEXE G) | 49 |
| Figure 5-2 : Diagramme du procédé de l'étape 1 (ASPEN) de production de gaz de synthèse | 50 |
| Figure 5-3: Diagramme de l'étape 2 (ASPEN) de production d'ammoniac..... | 50 |
| Figure 5-4: Produits de la simulation FactSage pour la décomposition à l'équilibre de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon plusieurs valeurs de CO à 1100°C | 51 |
| Figure 5-5 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et différentes quantités de CO à 1100°C. La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum (CO/PG=0,2 g/g). | 52 |
| Figure 5-6: Température de décomposition du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 t/h) en présence de CO (20 t/h) | 53 |
| Figure 5-7: Diagramme de l'étape 3 de décomposition du gypse avec CO sur ASPEN | 53 |
| Figure 5-8 : Produits formés à l'équilibre par la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mélangé à 5 t/h de Fe_2O_3 en présence de 200 t/h d'azote (selon FactSage) suivant la température..... | 55 |
| Figure 5-9 : Produits formés à l'équilibre par la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mélangé à 5 t/h de Fe_2O_3 en présence de 20 t/h de CO (selon FactSage) suivant la température | 56 |
| Figure 5-10 : Produits formés à l'équilibre par la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mélangé à 5 t/h de Fe_2O_3 (en trait plein) puis ceux de la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en présence de 20 t/h de CO suivant la température (selon FactSage) | 56 |
| Figure 5-11 : Effets de la présence d'additifs (Fe_2O_3 , CaCl_2 , Al_2O_3 et SiO_2) sur la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 20 t/h de CO avec FactSage. Évolution des quantités produites de $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{CO}_2\text{(g)}$, $\text{SO}_2\text{(g)}$, CaO(s) , CaS(s) , $\text{CaSO}_4\text{(s)}$ et $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ suivant la température. | 58 |
| Figure 5-12 : Effets de la présence de CO_2 sur la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 20 t/h de CO avec FactSage. Évolution des quantités produites de $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{SO}_2\text{(g)}$, CaO(s) , CaS(s) , $\text{CaSO}_4\text{(s)}$ et $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ suivant la température pour 4 quantités de CO_2 (20, 100, 200 et 1000 t/h). | 60 |
| Figure 5-13: Taux de conversion du CaSO_4 en fonction de la température du réacteur 1 (décomposition de CaSO_4 en milieu réducteur) sur ASPEN | 62 |

| | |
|---|----|
| Figure 5-14: Rendements chimiques des différents composants selon la température du réacteur 1 (décomposition de CaSO_4 en présence en milieu réducteur) sur ASPEN..... | 62 |
| Figure 5-15: Rendements chimiques des différents composants suivant la température du réacteur 2 (oxydation) sur ASPEN..... | 63 |
| Figure 5-16 : Perte de masse du phosphogypse en fonction de la température mesurée par l'ATG pour différentes quantités de CO introduite dans l'appareil avec un taux de chauffe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (Perte de masse à l'instant t (%) = $m_0 - m_{tm} \times 100$)..... | 65 |
| Figure 5-17 : Perte de masse du phosphogypse en fonction de la température mesurée par l'ATG avec 10 ml/min de CO introduit dans l'appareil avec un taux de chauffe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (entre 20° et 1000°C)..... | 67 |
| Figure 5-18: Analyse XRD du solide produit: (a) après l'expérience dans le four (avec air) à 1400°C et (b) après l'expérience avec 30% CO à 1000°C | 70 |
| Figure 5-19: La concentration de SO_2 produit (donnée par le FTIR) par la réaction en fonction du temps ($\text{N}_2=250 \text{ ml/min}$ et $T=1000^\circ\text{C}$)..... | 72 |
| Figure 5-20: La concentration de CO_2 produit par la réaction en fonction du temps..... | 72 |
| Figure 5-21: Concentration de SO_2 en fonction du temps donnée par le FTIR pour la réaction de décomposition de 1g de phosphogypse à $T=1000^\circ\text{C}$. La courbe rouge présente les résultats dans le cas d'un environnement réducteur (CO uniquement). La courbe bleue présente les résultats pour un environnement réducteur jusqu'à 4000s puis avec injection d'oxygène à la place du CO à partir de 4000s. | 74 |
| Figure 5-22: Concentration de CO_2 en fonction du temps donnée par le FTIR pour la réaction de décomposition de 1g de phosphogypse à $T=1000^\circ\text{C}$. La courbe rouge présente les résultats dans le cas d'un environnement réducteur (CO uniquement). La courbe bleue présente les résultats pour un environnement réducteur jusqu'à 4000s puis avec injection d'oxygène à la place du CO à partir de 4000s. | 75 |
| Figure 5-23: Analyse XRD du solide produit après la décomposition de 1g de phosphogypse avec CO puis O_2 à 1000°C | 76 |

| | |
|--|----|
| Figure 6-1: Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 10 t/h de C à différentes températures (entre 25°C et 1600°C) | 79 |
| Figure 6-2: Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 10 t/h de C à différentes températures (entre 25°C et 1600°C). La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à 1100°C. | 79 |
| Figure 6-3: Produits selon FactSage de la réaction entre C et 100 t/h de gypse à 1100°C selon la quantité de C injectée (entre 0 et 100 t/h) | 80 |
| Figure 6-4: Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 10 t/h de C (PG/C=10 t/t) et différentes valeurs d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. | 81 |
| Figure 6-5 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 10 t/h de C avec différente quantité d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum. | 82 |
| Figure 6-6 : Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 20 t/h de C (PG/C=5 t/t) et différentes valeurs d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. | 82 |
| Figure 6-7 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 20 t/h de C avec différente quantité d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum. | 83 |
| Figure 6-8 : Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 30 t/h de C (PG/C=3,33 t/t) et différentes valeurs d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. | 83 |
| Figure 6-9 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 30 t/h de C avec différente quantité d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum. | 84 |
| Figure 6-10: Produits selon FactSage de la réaction entre 20 t/h de C et différentes quantités d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. | 86 |
| Figure 6-11: Enthalpie de réaction selon FactSage pour 20 t/h de C et différentes quantités d'O ₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. | 86 |
| Figure 6-12 : Schéma du procédé résumant les résultats obtenus avec FactSage pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse aux conditions optimales obtenues | 87 |

Figure 6-13: Résultats de l'ATG pour la pyrolyse du charbon et des mélanges avec le phosphogypse avec la méthode: (i) 25-200°C, 20°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 20°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec N₂. Les pertes de masse totales pour 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 100 % massique de charbon sont respectivement 63, 56, 55, 56, 52, 51 et 38 %.....91

Figure 6-14 : Résultats de l'ATG pour le phosphogypse et les mélanges avec le charbon avec la méthode: (i) 25-200°C, 200°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 200°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec O₂. Les pertes de masse totales pour 0, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 % massique de charbon sont respectivement 17, 49, 51, 53, 67, 59 et 42 %.....91

Figure 6-15: Résultats de l'ATG pour le phosphogypse et les mélanges avec le charbon avec la méthode : pertes de masse et profil de température selon le temps. La ligne en pointillés rouge représente le moment où N₂ est remplacé par O₂ (à 1000°C). (Les pertes de masse totales pour 0, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 % massique de charbon sont respectivement 17, 49, 51, 53, 67, 59 et 42 %.)92

Figure 6-16 : Résultats de l'ATG pour le phosphogypse mélangé avec le charbon (10%_m) avec la méthode: (i) 25-200°C avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec O₂. Le taux de chauffe est de 200°C/min pour la courbe en gris clair et 20°C/min pour la courbe noire. Les pertes de masse totales sont ≈35% pour le test à 200°C/min et ≈33% pour le test à 20°C/min.93

Figure 6-17 : Résultats de l'ATG pour le phosphogypse mélangé avec le charbon (10%_m) avec la méthode: (i) 25-200°C, 200°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 200°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min (courbe en gris foncé) et 12 min (courbe en gris clair) avec O₂. Les pertes de masse totales sont ≈35% pour le test avec O₂ pendant 1min et ≈53% pour le test avec O₂ pendant 12 min.93

Figure 6-18: Résultats de l'ATG pour la pyrolyse du schiste et des mélanges avec le phosphogypse avec la méthode: (i) 25-200°C, 20°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 20°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec N₂. Les pertes de masse totales pour 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 100 % massique de schiste sont respectivement 29, 34, 39, 44, 44, 41 et 33 %.....94

| | |
|--|-----|
| Figure 6-19: Résultats de l'ATG pour le phosphogypse et les mélanges avec le schiste avec la méthode: (i) 25-200°C, 200°C/min avec N ₂ , (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N ₂ , (iii) 200-1000°C, 200°C/min avec N ₂ , et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec O ₂ . Les pertes de masse totales pour 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 % massique de schiste sont respectivement 21, 29, 27, 29, 33, 36, 39, 38, 32 et 34 %..... | 95 |
| Figure C-1 : Analyse XRD du phosphogypse (en haut) comparée aux pics de diffraction du CaSO ₄ (gypsum)..... | 119 |
| Figure C-2 : Analyse XRD du solide récupéré après la décomposition d'environ 1g de phosphogypse dans un four à 1400°C (avec de l'air) (en haut) comparée aux pics de diffraction de CaSO ₄ et CaS..... | 120 |
| Figure C-3 : Analyse XRD du solide récupéré après décomposition d'environ 1g de phosphogypse dans un réacteur à lit fixe avec CO=11% massique du gaz entrant et injection d'oxygène à la fin du test à 1000°C (en haut) comparée aux pics de diffraction de CaSO ₄ , CaO et CaS (de bas en haut)..... | 120 |
| Figure C-4 : Analyse XRD du solide récupéré après décomposition d'environ 1g de phosphogypse dans un réacteur à lit fixe avec CO=30% massique du gaz entrant à 1000°C (en haut) comparée aux pics de diffraction de CaS, CaO et Ca(OH) ₂ (de bas en haut)..... | 121 |
| Figure F-1 : La classification des particules selon Geldart [72] ©ENSEEIH-TEI EP 2007/2008 | 130 |
| Figure F-2 : Évolution de la perte de charge totale d'un lit de particules en fonction de la vitesse de fluidisation. <i>Source : S. Khalil, "Techniques de fluidisation," vol. base documentaire : TIB446DUO, n°. ref. article : j3390, 2002.</i> [74]..... | 132 |
| Figure F-3 : Les différents états d'un lit de particules avec l'augmentation de la vitesse de fluidisation. <i>Source : S. Khalil, "Techniques de fluidisation," vol. base documentaire : TIB446DUO, n°. ref. article : j3390, 2002.</i> [74]..... | 132 |
| Figure G-1 : Schéma du procédé complet simulé sur ASPEN PLUS avec deux réacteurs (R-1 et R-2) pour décomposer le gypse..... | 134 |
| Figure G-2 : Schéma du procédé complet simulé sur ASPEN PLUS avec un seul réacteur (R-1) fonctionnant à 1100°C pour décomposer le gypse..... | 135 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| <u>Symboles</u> | <u>Description</u> |
|--------------------------------|---|
| A | Absorbance |
| Al ₂ O ₃ | Oxyde d'aluminium (ou alumine) |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| C | Carbone |
| CaCl ₂ | Chlorure de calcium |
| CaCO ₃ | Carbonate de calcium |
| CaO | Oxyde de calcium |
| Ca(OH) ₂ | Hydroxyde de calcium |
| CaSO ₄ | Sulfate de calcium (ou anhydrite) |
| CaS | Sulfure de calcium |
| CH ₄ | Méthane |
| CO | Monoxyde de carbone |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| Fe ₂ O ₃ | Oxyde de fer |
| FT-IR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (abréviation anglaise de « Fourier Transform InfraRed spectroscopy ») |
| H ₂ | Dihydrogène |
| I _i | Intensité (cd) |
| M _i | Masse molaire de l'espèce i (g/mol) |
| m _i | Masse de l'espèce i (g) |
| m _{i,e} | Masse entrante de l'espèce i (g) |

| | |
|------------------------|--|
| $m_{i,s}$ | Masse sortante de l'espèce i (g) |
| $m_{i, \text{gaz}}$ | Masse de l'espèce i en phase gazeuse (g) |
| $m_{i, \text{solide}}$ | Masse de l'espèce i en phase solide (g) |
| m_s | Masse totale de solide sortant (g) |
| $n_{i,s}$ | Nombre de moles sortantes de l'espèce i |
| N_2 | Azote |
| NH_3 | Ammoniac |
| O_2 | Oxygène |
| P_i | Pression de l'espèce i (Pa) |
| PG | Phosphogypse |
| S | Soufre |
| SO_2 | Dioxyde de soufre |
| SiO_2 | Silice |
| T | Transmittance (%) |
| w_i | Fraction massique de l'espèce i |
| x_i | Fraction molaire de l'espèce i |
| XPS | Spectrométrie photoélectronique X (abréviation anglaise de « X-Ray photoelectron spectrometry ») |
| XRD | Diffraction de rayons X (abréviation anglaise de « X-ray diffraction ») |

Symboles grecs

| | |
|----------|--|
| ρ_i | Masse volumique de l'espèce i (kg/m^3) |
|----------|--|

LISTE DES ANNEXES

| | | |
|----------|---|-----|
| ANNEXE A | CARACTÉRISATION DU CHARBON ET DU SCHISTE UTILISÉS | 116 |
| ANNEXE B | CARACTÉRISATION DU PHOSPHOGYPSE UTILISÉ..... | 117 |
| ANNEXE C | DÉTAILS DES PIQUES DE DIFFRACTION (XRD)..... | 119 |
| ANNEXE D | DÉTAILS DU CALCUL DU CAPITAL (CAPEX) | 122 |
| ANNEXE E | LES PRODUITS VALORISABLES ISSUS DE LA DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE | 126 |
| ANNEXE F | LES CARACTÉRISTIQUES D’UN LIT FLUIDISÉ..... | 130 |
| ANNEXE G | SCHÉMA DE PROCÉDÉ SUR ASPEN PLUS | 134 |
| ANNEXE H | SCHÉMA DES DIFFÉRENTES VOIES DE PRODUCTION D’ENGRAIS A BASE DE PHOSPHATE | 136 |

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 La problématique du phosphogypse

Le phosphogypse est un sous-produit issu de la production d'acide phosphorique (H_3PO_4) lors du traitement du phosphate naturel, l'apatite, par de l'acide sulfurique. Le phosphogypse est produit en grande quantité sous forme de dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou, par certains procédés, sous la forme d'un semihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou sous forme d'anhydrite (CaSO_4). Cependant, pour le moment, la majeure partie du phosphogypse produit n'est pas revalorisée mais simplement relâchée dans la nature, dans la mer ou déposée à terre sous forme de terrils. Les préoccupations croissantes actuelles envers la préservation de l'environnement mènent à chercher des procédés de revalorisation du phosphogypse afin d'arrêter les rejets dans la nature. En effet, le rejet de ce sous-produit sans traitement préalable nuit à l'environnement à cause des éléments qu'il peut contenir, tel que les éléments métalliques. Par ailleurs, le phosphogypse contient une quantité non négligeable de soufre qu'il serait intéressant de recycler. En effet, le prix du soufre a connu des variations très importantes ces dernières années, il est passé de 40 \$/t à 200 \$/t en 2009[1] soit une augmentation de 500% de son prix en quelques mois.

Ce déchet est un problème dans plusieurs pays du monde comme le Maroc, la Tunisie[2], l'Afrique du Sud[3], la Chine[4] ou encore la Floride[5]. Le Maroc est le second plus important producteur de phosphate dans le monde[6], il en produit environ 23 millions de tonnes par an en utilisant le procédé au dihydrate[7]. Cependant, cette énorme quantité de phosphogypse produite est principalement déversée en mer. Pour ce pays par exemple, la problématique environnementale du rejet du phosphogypse est de première importance puisqu'il est le premier exportateur et le second producteur mondial de phosphate. Dans des études datant de 2006, Gaudry et al[6]. ont suivi l'état de la pollution de la côte atlantique marocaine sur une distance de 40 km au sud de la ville d'El Jadida et ont démontré que le rejet du phosphogypse en mer est une cause de pollution importante sur 6 km, notamment à cause des métaux lourds présents dans le solide rejeté. Dans leur étude, les concentrations de 47 éléments contenus dans une algue ont été mesurées puis comparées avec les concentrations présentes naturellement afin de calculer le facteur de bioaccumulation. Les résultats montrent une évidente pollution dans la région côtière pouvant s'accroître le long de la chaîne

trophique et ils suggèrent de trouver une voie de revalorisation du phosphogypse ou un traitement afin d'en retirer les composés toxiques (éléments métalliques et radioéléments).

Plusieurs voies de revalorisation du phosphogypse ont déjà été étudiées dans l'industrie chimique et dans le génie civil notamment en matériaux de remblai et de construction (ciment[8]), en infrastructures routières, en amendements agricoles[9], etc. Cependant, ces techniques de revalorisation peuvent poser d'autres problèmes environnementaux à cause de la solubilité des constituants toxiques et radioactifs contenus dans le phosphogypse. Ces impuretés pourraient par conséquent être entraînées par les eaux d'infiltration et causer la pollution de la nappe phréatique ou des étendues d'eau[9]. Par ailleurs, Cárdenas-Escudero a développé en 2011 une autre méthode afin de valoriser le phosphogypse espagnol[10]. Ce procédé consiste à utiliser les déchets de phosphogypse comme source de calcium Ca pour la séquestration du dioxyde de carbone CO₂ afin de produire la calcite et le sulfate de sodium Na₂SO₄.

1.2 Les objectifs de ce projet

La décomposition du phosphogypse (principalement du sulfate de calcium CaSO₄) en milieu oxydant a lieu à des températures très élevées situées autour de 1400°C[11]. Le principal objectif de cette étude est de réaliser cette décomposition en milieu réducteur pour lequel les températures d'opération sont moins importantes, c'est-à-dire de l'ordre de 1000°C et, ainsi, engendrer des coûts liés à la consommation énergétique et aux matériaux moins élevés que ceux à très haute température. L'idée est d'étudier la possibilité de concevoir un procédé global et économiquement viable qui, à partir du phosphogypse, permet de fournir des quantités importantes d'oxyde de calcium (CaO) et de dioxyde de soufre (SO₂), produits qui pourront alors être utilisés ou vendus. Ce procédé permettrait donc de revaloriser le phosphogypse actuellement considéré comme un déchet inutilisable et nuisible. Deux procédés sont proposés dans ce rapport. Le premier est constitué des trois étapes suivantes :

- La gazéification du gaz naturel pour produire du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H₂) et leur séparation [12];
- La production d'ammoniac (NH₃) à partir du H₂ précédemment récupéré et de l'azote (N₂) de l'air;

- La décomposition du CaSO_4 en présence de CO pour obtenir SO_2 et CaO de grande pureté.

Les deux premières étapes existant déjà à l'échelle industrielle (Sasol en Afrique du sud, Exxon aux États-Unis [13], BASF [14] ...), cette étude s'est focalisée sur la troisième étape et une série d'expériences a notamment été réalisée sur la décomposition du CaSO_4 en milieu réducteur et sur ses produits.

Le second procédé consiste à mélanger le phosphogypse à un combustible tel que le charbon ou les schistes bitumineux et de faire réagir le solide ainsi produit en présence d'oxygène. Ainsi, la gazéification du combustible apporterait non seulement l'atmosphère réductrice nécessaire à la décomposition du phosphogypse mais aussi l'énergie requise.

Ce mémoire est composé de six chapitres. Au premier chapitre, une introduction de la problématique du phosphogypse est faite et les objectifs de ce mémoire sont présentés. Le deuxième chapitre est consacré à la revue de littérature. L'état de l'art des mécanismes de production et de décomposition du phosphogypse est présenté ainsi que la production et l'utilisation du gaz de synthèse puis l'utilisation du dioxyde de soufre. Le Chapitre 3 décrit les équipements utilisés pour les expériences dont les résultats sont interprétés par la suite. Les trois autres chapitres traitent chacun d'un procédé différent de décomposition du phosphogypse en décrivant la méthodologie de recherche, les résultats théoriques et expérimentaux puis une brève analyse des coûts. Ainsi, le Chapitre 4 concerne la décomposition basique du phosphogypse alors que le Chapitre 5 concerne la décomposition du phosphogypse en présence de CO. Ce chapitre décrit les simulations numériques utilisées pour déterminer les flux optimisés théoriques entrants et sortants et pour modéliser les procédés dans leur globalité ainsi que la méthodologie expérimentale employée et les résultats obtenus. Par la suite, le Chapitre 6 traite de la décomposition du phosphogypse en présence d'un combustible solide avec de l'oxygène, d'une part de façon théorique à l'aide de simulations puis quelques résultats expérimentaux sont présentés pour conclure quant aux coûts relatifs d'un tel procédé. Enfin, la conclusion présente un résumé des résultats de ce travail de recherche et énonce quelques pistes de recherche à poursuivre.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Introduction

Le développement de l'industrie des engrais nécessite une quantité grandissante d'acide phosphorique produite. L'acide phosphorique est produit en traitant les phosphates naturels par l'acide sulfurique entraînant la fabrication de grandes quantités de phosphogypse comme sous-produit de la réaction (voir les différents engrais à base de phosphate en ANNEXE H). En effet, la production d'une tonne d'acide phosphorique engendre environ 5 tonnes de phosphogypse [15]. Ainsi, les unités de fabrication d'acide phosphorique à travers le monde produisent environ 150 millions de tonnes de phosphogypse par an. Une petite partie seulement de cette quantité trouve une utilisation industrielle ou commerciale mais environ 130 millions de tonnes de phosphogypse sont stockées dans le sol ou rejetées dans les eaux de mer ou de surface.

Au Maroc par exemple, l'industrie des phosphates est capitale d'un point de vue économique et social. L'augmentation des traitements des minerais phosphatés dans les complexes des industries chimiques de Safi et de Jorf Lasfar engendre une production importante du phosphogypse et son stockage ou son évacuation cause alors des préoccupations écologiques importantes. En l'absence de valorisation de ce déchet, il est simplement rejeté en mer car cette solution entraîne moins d'impact sur l'environnement par rapport au stockage dans le sol.

Dans des études récentes Gaudry et al. ont suivi l'état de la pollution de la côte atlantique marocaine sur une distance de 40 km au sud de la ville d'El Jadida (voir Figure 2-1)[6]. Ils ont montré que l'environnement de la zone littorale d'El Jadida - Jorf Lasfar – Oualidia subit essentiellement les flux de polluants et de toxiques gazeux, liquides et solides causés par les émissions du complexe phosphatier de Jorf Lasfar et que les effets de ces rejets sur le littoral semblent significatifs. C'est pourquoi, par exemple, le Groupe OCP et le Ministère de l'Environnement marocain se préoccupent depuis quelques années des problèmes de stockage et de valorisation du phosphogypse.

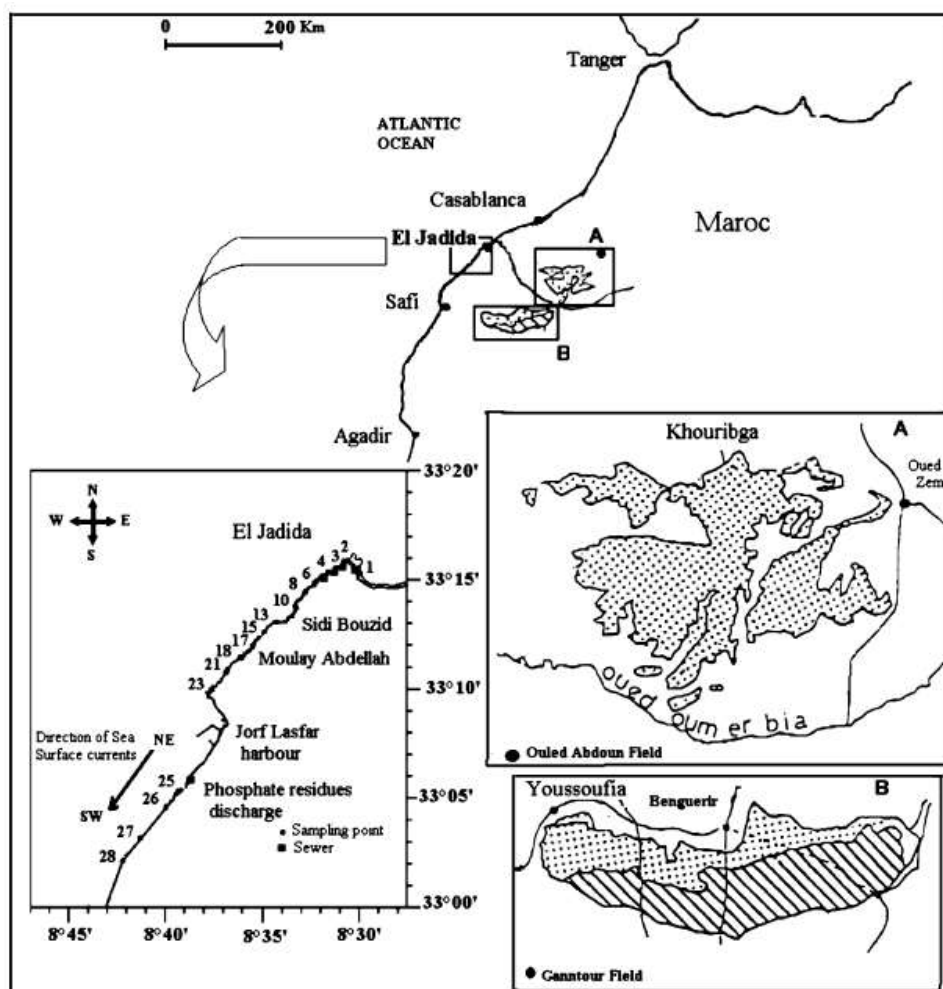
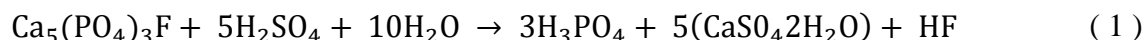


Figure 2-1: Carte des lieux où des minerais de phosphate sont présents et des emplacements de la collection des échantillons d'algues (Gaudry et al. 2007)

Cette revue de littérature commence par l'état de l'art de la production de phosphogypse puis de son utilisation. Ensuite, diverses réactions de décomposition du phosphogypse sont décrites. Pour finir, comme le gaz de synthèse sera utilisé dans une partie de cette étude, sa production est expliquée ainsi que l'utilisation du dihydrogène.

2.2 La production de phosphogypse

Le phosphogypse est un sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique, la principale matière première de l'industrie de l'acide phosphorique étant le minerai de phosphate naturel de calcium. En effet, ce phosphate naturel contient en moyenne 25 à 30% de phosphates P_2O_5 , ce qui s'avère insuffisant pour une commercialisation directe en tant que fertilisant. La réaction entre phosphates naturels par l'acide sulfurique H_2SO_4 est actuellement le procédé de fabrication des phosphates le plus utilisé pour obtenir de l'acide phosphorique. Ce procédé de fabrication a pour objectif d'augmenter la teneur en phosphates du minerai. L'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique produit l'acide phosphorique et conduit à la formation de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), alors appelé phosphogypse, selon la réaction illustrée par l'équation (1) [16].



En général, après une étape de filtration, le phosphogypse est sous la forme d'un sable humide fin, dont les caractéristiques dépendent essentiellement de l'origine du minerai utilisé et du procédé de production utilisé. Le phosphogypse obtenu est alors constitué :

- de sulfate de calcium dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$);
- d'acide phosphorique libre et syncristallisé (H_3PO_4) ;
- de divers acides solubles ;
- de nombreux sels de métaux lourds ;
- d'éléments radioactifs.

La composition chimique du phosphogypse confirme donc l'existence dans ce déchet de substances toxiques en quantités non négligeables. Le phosphogypse utilisé pour les expériences réalisées a été analysé par activation neutronique (NAA) à l'école polytechnique de Montréal, les résultats sont donnés en ANNEXE B. Le Tableau B-1 présente les plages de valeur des concentrations des principaux contaminants que contient le phosphogypse utilisé dans cette étude.

La radioactivité du phosphogypse est due à la présence d'éléments radioactifs naturels dans les phosphates. Aucune mesure de radioactivité n'a été réalisée sur le phosphate utilisé dans cette étude

mais elle devrait être proche de celle du minerai moyen de phosphate marocain qui contient entre 100 et 130 g d'uranium par tonne de minerai. En fait, la fraction fine du phosphogypse a tendance à concentrer les impuretés puisqu'il est possible d'y trouver jusqu'à 6 070 Bq/kg de ^{226}Ra ou bien encore jusqu'à 6 280 Bq/kg de ^{210}Pb [17] (1 becquerel = 1 désintégration par seconde) alors que, pour comparaison, l'activité radioactive d'un sol granitique naturel est d'environ 8 000 Bq/kg.

Quant à l'acidité du phosphogypse, elle est due à la présence de plusieurs acides libres. Cette acidité entraîne une baisse de pH des eaux mises en contact avec le phosphogypse jusqu'à une valeur autour de deux. Cette acidité a d'importantes conséquences dans l'apparition d'impacts environnementaux liés à ce déchet. Par exemple, cette acidité fait baisser le pH des eaux de stockage, des eaux souterraines et marines. De plus, elle augmente la solubilité des composés toxiques, surtout les métaux lourds, contenus dans le phosphogypse qui se propagent alors plus facilement dans le milieu naturel [9].

D'un point de vue toxicologique, les éléments les plus importants à prendre en compte sont Cu, Ni, As, Cd, Pb, Cr, Ag, Mn, Th, U. En effet, une croissance importante de leur concentration dans le milieu marin pourrait affecter la faune et la flore marine et même le plus haut niveau de la chaîne trophique, l'homme [10].

2.3 Les utilisations du phosphogypse

Plusieurs voies de revalorisation du phosphogypse ont déjà été étudiées en tant que remplaçant du gypse naturel [18, 19] :

- Dans l'industrie plâtrière (après traitement pour éliminer les impuretés qu'il contient) ;
- Dans la fabrication du ciment;
- Comme matériaux de construction (briques, panneaux, blocs);
- Dans la construction routière (remblais, assises de chaussée, ...) ;
- En agriculture (engrais, réhabilitation de sols salins, amélioration des sous-sols de sols acides chargés d'aluminium) ;
- Dans l'industrie du papier comme charge ou pigment de couchage.

Cependant, la présence de nombreuses impuretés rend l'utilisation du phosphogypse compliquée et surtout plus coûteuse que les matières premières traditionnelles. En effet, certains composants présents dans le phosphogypse, comme les métaux lourds par exemple, pourraient se répandre dans l'environnement et il est donc nécessaire de laver le phosphogypse avant de l'utiliser[7].

Pour le moment, l'utilisation majoritaire se trouve dans la fabrication du ciment de type Portland[20] qui est un ciment artificiel produit à partir de clinker. Il est utilisé en grande quantité depuis les années 50 environ dans la fabrication du béton armé courant. Le clinker est produit par la cuisson d'un mélange composé d'environ 75 % de calcaire et de 25 % de silice à une température de 1 450 °C pour obtenir une roche artificielle très dure[21]. Le clinker gris est généralement défini par la composition suivante[22] :

- Silicate tricalcique ($\text{SiO}_2 - 3 \text{CaO}$) : 50 à 65 % (Alite)
- Silicate bicalcique ($\text{SiO}_2 - 2 \text{CaO}$) : 15 à 20 % (Belite)
- Aluminate tricalcique ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO}$) : 5 à 15 % (Aluminate)
- Ferroaluminate tétracalcique ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 4 \text{CaO}$) : 5 à 10 % (Ferrite)

En 1991, Ribas [23] publia un brevet sur la coproduction de clinker et de dioxyde de soufre pour la production d'acide sulfurique à partir du sulfate de calcium mais avant cela, d'autres scientifiques s'étaient déjà intéressés à la décomposition du sulfate de calcium. En 1903, Lunge

[23] suggéra pour la première fois que le sulfate de calcium chauffé dans un four avec de l'argile pouvait directement être décomposé en dioxyde de soufre et en ciment clinker. Par la suite, en 1908, Hofman et Mostowitsch [23] publièrent deux études sur les effets de la température sur la vitesse de décomposition du CaSO_4 en présence d'additifs. En 1915, W. S. Mueller [23] étudia la décomposition du CaSO_4 avec additifs à l'échelle laboratoire et le procédé fut finalement implémenté à l'échelle industrielle par H. H. Kuhne [23]. Ainsi, dans les années 20, la technologie Muller-Kuhne [23] se développa en Europe avec Marchon en Angleterre à Whitehaven et Billingham. D'autres pays construisirent ce procédé par la suite comme la France, l'Autriche, l'Afrique du Sud et la Pologne. Cependant, ce procédé requiert un coût d'investissement très élevé et il s'est avéré économiquement viable uniquement pour les industries avec certaines caractéristiques, c'est-à-dire les entreprises avec un besoin important en soufre, situées dans une région avec de grandes quantités de gypse (ou phosphogypse) et de charbon et lorsque le prix du soufre ou de son importation est élevé. De plus, avec ce procédé, certaines entreprises ont connu des difficultés d'opération ou de maintenance [24]. Par ailleurs, le gaz issu de ce procédé ne contenait qu'entre 7 et 10% de SO_2 [25].

Le procédé Muller-Khune est constitué des trois étapes suivantes :

- 1- Le carbone réagit avec un quart de la quantité de CaSO_4 à 900°C - 1000°C suivant la réaction ci-dessous : $4\text{CaSO}_4 + 2\text{C} \leftrightarrow \text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 + 2\text{CO}_2$
- 2- Puis, le sulfure de calcium est décomposé en réagissant avec les trois quarts de CaSO_4 restant pour former CaO et SO_2 à 1200°C suivant la réaction ci-dessous : $3\text{CaSO}_4 + \text{CaS} \leftrightarrow 4\text{CaO} + \text{SO}_2$
- 3- Enfin, la réaction classique de production du clinker a lieu à 1450°C avec le résidu solide mélangé à des additifs et le gaz est lavé et transporté vers les unités de production d'acide sulfurique.

Ces réactions ont toutes lieu dans un long four rotatif. Le matériel est injecté par le haut du réacteur et il est transporté vers le bas par la rotation du four. Le combustible est injecté et brûlé en bas du four là où a lieu la formation du clinker avec l'ajout d'oxyde de fer, de silice et d'alumine. Cette réaction utilise alors la chaleur produite par la combustion. Les gaz de combustion vont monter vers le haut du réacteur et ils sont censés apporter l'énergie requise par la réaction, fortement endothermique, de décomposition du CaS . La décomposition du CaS a lieu à 1100°C - 1200°C alors

que la décarbonatation de CaCO_3 a lieu à 900°C et nécessite beaucoup moins d'énergie. Face à la température élevée de fonctionnement et à l'importance de l'énergie requise à la réaction de décomposition du CaS , la faible efficacité des transferts thermiques dans un four rotatif est un problème majeur. En effet, les échanges de chaleur entre les gaz de combustion et le solide sont peu efficaces. De plus, dans un tel procédé, il est impossible de contrôler précisément les conditions de réduction du CaSO_4 . Il est donc impossible d'optimiser le temps de résidence et la température de fonctionnement. Le temps de résidence utilisé est de 1h20 à 1200°C ce qui est très élevé si on compare aux réactions de combustion par exemple (réactions gaz-solide), qui nécessitent un temps de séjour du solide de quelques secondes. Ainsi, une grande quantité d'énergie est perdue et, par la taille du réacteur et par la quantité de combustible requise ce qui fait que le coût du capital pour l'équipement requis pour ce procédé est très important.

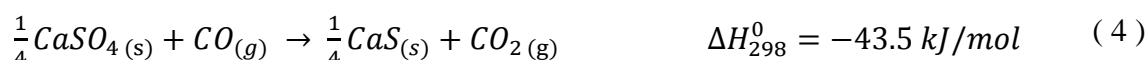
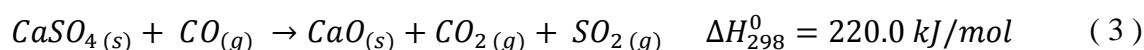
Ce brevet[23] propose un nouveau procédé, basé sur le procédé Muller-Kuhne pour la production de ciment artificiel de type Portland et de SO_2 (pour la production d'acide sulfurique) à partir du gypse. L'amélioration principale du procédé provient du fait que les trois étapes décrites précédemment sont réalisées dans trois fours différents. Ainsi, les conditions de fonctionnement de chaque étape peuvent être optimisées. Le temps de résidence pour la décomposition du CaSO_4 est réduit à 15-20 min permettant l'utilisation d'un plus petit four pour le même débit de produit. Ainsi, le coût d'investissement peut être réduit.

Un autre brevet [26] propose un procédé dérivé du procédé Muller-Kuhne en utilisant la pulpe de papier. Pour que le procédé soit efficace, il est important d'assurer un haut degré de décomposition de l'anhydrite CaSO_4 . Il est également important que la concentration en CaS dans le solide obtenu ne dépasse pas un niveau maximal admissible pour éviter que le solide entre en fusion au cours de la formation du clinker. Sinon celui-ci ne peut alors pas être facilement broyé pour former le clinker de ciment. En conséquence, la qualité du clinker dépend du taux conversion de CaSO_4 en CaO qui n'était pas très élevé avec le précédent procédé Muller-Kuhne. Dans cet autre procédé[26], le gypse est mélangé à des fibres de papier et aux additifs utiles à la formation du clinker (SiO_2 , Fe_2O_3 et Al_2O_3) avant d'être séché et calciné (séchoir à bande et tambour rotatif chauffé à l'aide du gaz obtenu en sortie du procédé). Avant de réaliser ce mélange, le gypse est mis en contact avec de l'oxygène afin de convertir CaS en CaSO_4 . Cette étape est surtout importante pour le gypse issu des unités de désulfurisation. Pour améliorer la cinétique de réaction, le mélange de gypse et de pulpe de papier est pressé pour former des formes compactes comme des briques. Les fibres de

papier ont le rôle de réducteur lors de l'étape de décomposition du CaSO_4 afin d'obtenir un gaz riche en SO_2 et un résidu solide envoyé dans un four rotatif pour constituer le clinker. Finalement, les fibres de papier représentent une source de carbone, dont l'optimum est, d'après cette étude[26], entre 3,4 et 6% de la masse de fibre, pour décomposer CaSO_4 en minimisant la formation de CaS .

2.4 La décomposition du phosphogypse

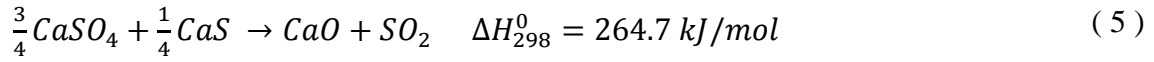
L'étude de la décomposition du phosphogypse revient à étudier la décomposition du sulfate de calcium (CaSO_4). Il existe plusieurs réactions de décomposition du CaSO_4 dépendamment du milieu de réaction (température et espèces chimiques présentes). Les principales réactions de décomposition du CaSO_4 sont les suivantes[27, 28] :



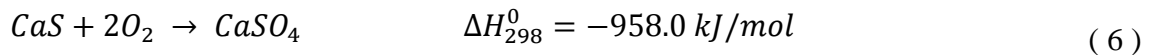
Communément, dans les industries chimiques et métallurgiques, la réaction illustrée par l'équation (2) est réalisée dans un four rotatif en atmosphère inerte dont la température est de 1450°C et requiert donc une grande quantité d'énergie afin de maintenir un four de plusieurs mètres cubes à cette température. Afin de diminuer la consommation énergétique du procédé ainsi que les coûts, il est intéressant d'utiliser des températures moins élevées. Or, en atmosphère réductrice la température requise est seulement de l'ordre de $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ ce qui est réalisable dans un réacteur à lit fluidisé [11]. Dans ce cas, les réactions de décomposition sont illustrées par les équations (3) et (4).

2.4.1 La décomposition du gypse en présence de monoxyde de carbone

Les équations (3) et (4) illustrent en partie la décomposition de CaSO_4 en présence de CO . L'équation (3) montre que cette décomposition mène à la production de SO_2 et de CaO mais, parallèlement la réaction illustrée par l'équation (4) produit CaS et CO_2 . Ces deux réactions sont des réactions gaz-solide mais il existe aussi une réaction solide-solide, si la température est supérieure à 950°C , illustrée par l'équation (5) et produisant à nouveau CaO et SO_2 par la réaction entre CaSO_4 restant et CaS produit. Cependant, les réactions solide-solide sont des réactions lentes donc si le temps de résidence du solide dans le réacteur n'est pas assez important, cette réaction n'aura sûrement pas lieu.



Dans ce projet, les produits recherchés sont CaO et SO₂, il est donc intéressant de maximiser la production de ces deux produits. Dans ce cas, une solution pour augmenter le rendement du procédé serait de décomposer CaS produit tel qu'illustré par l'équation (6) pour produire CaSO₄ qui pourra de nouveau être converti en CaO et SO₂ grâce à CO. Pour cela, il suffit d'ajouter de l'oxygène dans le système.



Dans leur étude, Jae Seung Oh et T. D. Wheelock [29] ont étudié la décomposition de CaSO₄ dans un gaz contenant CO, CO₂, SO₂ et N₂ à 1150°C à l'aide de l'analyse thermogravimétrique. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu dans un tel système mais la composition du gaz produit semblait principalement dépendre du rapport de pression P_{CO}/P_{CO2}. Pour des valeurs de P_{CO}/P_{CO2} < 0,1, CaSO₄ a complètement réagi (selon la réaction (3)) et seul CaO était présent dans le solide. Par contre, pour des valeurs de P_{CO}/P_{CO2} proches de 0,2, CaSO₄ a d'abord été converti rapidement en CaO (selon la réaction (3)) qui à son tour a été converti, moins rapidement, en CaS. Finalement, pour des valeurs de P_{CO}/P_{CO2} ≥ 0,35, CaS a majoritairement été formé par la réaction suivante :



Cependant, cette réaction peut être évitée en retirant rapidement SO₂ du milieu réactionnel ou en ajoutant CO₂.

Min Zheng [28] a étudié la cinétique des réactions entre CaSO₄ (utilisé comme transporteur d'oxygène) et CO dans une combustion à boucle chimique (procédé de combustion utilisé pour la capture de CO₂). Le principe est illustré par la Figure 2-2. Selon ce procédé, CaSO₄ est d'abord réduit par CO en CaS suivant la réaction (4) puis CaS est oxydé par l'air dans le second réacteur pour donner CaSO₄ (réaction (6)). Aussi, CaO et SO₂ peuvent être produits lors de la réduction de CaSO₄ mais notons que le but de cette étude[28] était d'obtenir principalement CaS. Des expériences ont été réalisées sur un équipement d'analyse thermogravimétrique en analysant le gaz de sortie. Les résultats sont présentés pour différentes températures entre 850°C et 1050°C ainsi que pour plusieurs concentrations de CO variant de 5% à 28% (mélangé avec N₂). Les résultats ont

montré que l'augmentation de la température de réaction entraîne l'augmentation de la production de SO_2 (donc de CaO) et que l'augmentation de la concentration de CO provoque l'augmentation du taux de conversion de CaSO_4 alors que la production de SO_2 diminue. Par ailleurs, les températures de fusion de CaSO_4 , CaS et CaO étant respectivement de 1350, 2450 et 2580°C, il est possible qu'ils commencent à se liquéfier à 1050°C surtout CaSO_4 . Dans cette étude[28], il semblerait que la température de frittage de CaSO_4 soit atteinte à 1050°C faisant décroître la réactivité de CaSO_4 avec CO mais favorisant la réaction entre CaSO_4 et CaS (réaction (5)) résultant en la formation de CaO et SO_2 .

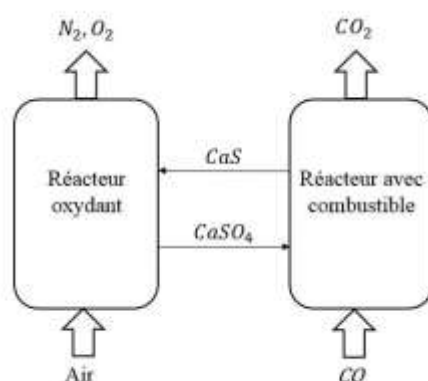
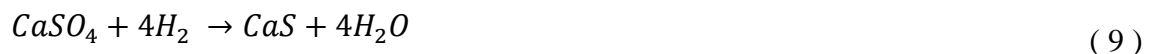


Figure 2-2 : Schéma du procédé de combustion à boucle chimique (CLC) avec CaSO_4 comme transporteur d'oxygène[28]

Pour la décomposition de CaSO_4 , Wheelock et Swift [30] ont réalisé plusieurs expériences dans un réacteur à lit fluidisé à l'échelle laboratoire constitué de deux zones distinctes, la première zone est un environnement de réduction et dans la deuxième zone la réaction se produit dans un milieu oxydant. Ils brevetèrent ce procédé en 1978[31].

Dans la première zone, du gaz naturel (ou tout autre combustible) et une quantité limitée d'oxygène sont injectés pour créer l'atmosphère réductrice (partie basse du réacteur) ainsi que de l'énergie (requis à la décomposition de CaSO_4). Ainsi, les réactions (3) et (4) ainsi que les réactions suivantes ont eu lieu :





Les réactions (4) et (9) non désirées sont favorisées par des conditions de réduction favorables. Dans la zone d'oxydation (partie supérieure du lit), un excès d'air est injecté pour convertir CaS en CaO et SO₂ selon la réaction suivante :



Il n'a pas été noté de changement en fonction de la température au-dessus de 1100°C. En revanche, en dessous de 1100°C le taux de conversion s'est avéré bien plus bas. Un préchauffage des réactifs est souhaitable pour améliorer l'efficacité du procédé mais les réactions d'oxydation du combustible ainsi que les réactions (5) et (10) permettent de maintenir la température du lit autour de 1100-1200°C. Il s'avère aussi que l'invention décrite par le brevet 4,102,989[31] n'est pas restreinte au gaz naturel mais peut aussi être utilisée avec du charbon pulvérisé contenant au moins 25% de matière volatile. Le charbon est injecté dans le réacteur par le bas avec l'air primaire créant l'atmosphère réductrice et CaSO₄ est injecté par le haut du réacteur (voir Figure 2-3). Un cyclone permet la séparation du solide formé contenant CaO (par le bas) et du gaz contenant SO₂ (par le haut).

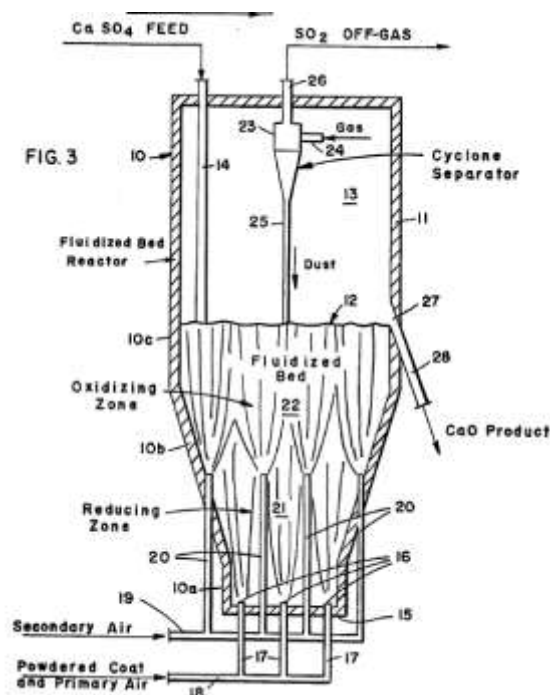


Figure 2-3 : Schéma issu du brevet 4,102,989 [31] du réacteur à lit fluidisé 2 zones avec injection de charbon par le bas pour la décomposition de CaSO_4 (injecté par le haut) en CaO (récupéré par une conduite sur la droite du réacteur, au-dessus de la zone d'oxydation) et SO_2 (présent dans le gaz produit à la sortie du cyclone en haut du réacteur).

Finalement, le Tableau 2-1 résume les principaux résultats de cette section 2.4.1 en précisant les espèces utilisées, les conditions d'opération, la température d'opération et les remarques déduites pour chaque article.

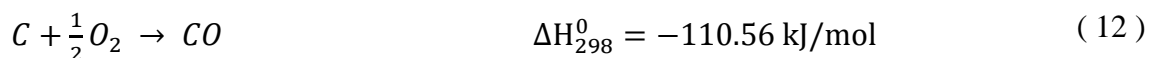
Tableau 2-1 : Principaux résultats issus de la revue de littérature sur la décomposition du gypse en présence de CO. Les températures données représentent les températures de décomposition du gypse (obtenues par expériences dans les articles cités).

| Espèces utilisées | Conditions | T | Espèces produites | Remarques | Auteurs et références |
|--|---|-----------------------|---|--|---|
| Solide : CaSO ₄ Gaz : CO, CO ₂ , SO ₂ et N ₂ | ATG | 1150°C | - P _{CO} /P _{CO2} < 0,1 : CaO - P _{CO} /P _{CO2} ≥ 0,35 : CaS | - P _{CO} /P _{CO2} ≈ 0,2 : produit d'abord CaO puis, plus lentement, CaS. | Jae Seung Oh et T. D. Wheelock [29] (1990) |
| Solide : CaSO ₄ ou gypse | Lit fluidisé à 2 zones (échelle laboratoire) : 1- atmosphère réductrice par combustion partielle de gaz naturel 2- atmosphère oxydante (air) | De 1043°C à 1221°C | - Solide : CaO majoritaire à partir de 1100°C (en dessous, présence de CaS) - Gaz : CO, CO ₂ , SO ₂ , O ₂ | Le taux de conversion de CaSO ₄ en CaO est meilleur que celui obtenu en atmosphère réductrice uniquement et il est moins sensible aux conditions d'opération. | Wheelock et Swift [30] (1975) |

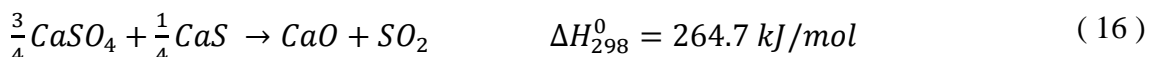
2.4.2 La décomposition du gypse mélangé avec du charbon ou du schiste bitumineux

La seconde idée de procédé étudié dans ce projet consiste à chauffer le phosphogypse mélangé à un combustible solide (charbon ou schistes bitumineux) en injectant une quantité stœchiométrique d'oxygène. La décomposition du charbon ou schiste produirait du monoxyde de carbone qui va réagir avec le phosphogypse pour produire CaO et SO₂.

L'oxydation du carbone contenu dans le combustible (charbon) va avoir lieu selon les réactions suivantes :



Dans leur étude, Shaocong et al.[32] ont utilisé du charbon avec une forte concentration de soufre comme réducteur, c'est-à-dire comme source de CO pour produire SO₂ à partir de la décomposition du phosphogypse. Les principaux constituants du phosphogypse étant (CaSO₄)2(H₂O), (CaSO₄)1/2(H₂O) et CaSO₄, après déshydratation à 350°C, il n'y a plus que CaSO₄. Ainsi, d'après [33], les réactions suivantes peuvent avoir lieu à haute température :



Cependant, une ou plusieurs de ces réactions peuvent avoir lieu et il existe des conditions optimales pour maximiser la production de SO₂. Dans cette étude [32], plusieurs tests ont été réalisés sur des mélanges phosphogypse-charbon de différentes compositions dans une atmosphère inerte (N₂) en augmentant la température jusqu'à 1100°C (dans un four) et le gaz fut analysé afin de déterminer les conditions optimales pour la production de SO₂. Les tests ont montré un optimum pour le rapport molaire C/CaSO₄=1,2 et que, entre 950°C et 1000°C, la production de SO₂ augmentait avec l'augmentation de température mais restait stable entre 1000°C et 1050°C pour redescendre entre 1050°C et 1100°C. De plus, en dessous de 1000°C, le solide contenait encore CaSO₄ et CaS alors qu'à 1000°C, il contenait majoritairement CaO. Ainsi, avec le rapport molaire C/CaSO₄=1,2 et à 1000°C, la réaction (14) semblait prédominante. Dans ces conditions, Z. Shaocong et al.[32] ont obtenu 7,6% vol. de SO₂ et 57,13% vol. de CaO.

Une autre étude réalisée par Ma [33] a effectué des analyses thermogravimétriques (ATG) avec différentes proportions de charbon (à haute teneur en soufre) et de phosphogypse dans une atmosphère inerte avec différents taux de chauffe. Les résultats ont montré que la plus importante perte de masse a eu lieu entre 1000°C et 1150°C. De plus, il semblerait que la production de CaS dépende de la taille des particules de charbon et que plus les particules sont grosses, moins CaS serait produit, c'est-à-dire que la réaction (15) serait favorisée pour de fines particules de charbon.

Suyadal et al. [34] ont étudié la cinétique de décomposition du phosphogypse avec du schiste et de l'air dans un lit fluidisé à l'échelle laboratoire. Plusieurs fractions massiques de schiste dans le solide entrant ont été utilisées entre 0,1 et 0,3 et la température de réaction a été fixée entre 850°C et 1000°C. Le gaz à la sortie du réacteur (temps de résidence de 2,5 min) fut analysé et les résultats ont montré que la décomposition du phosphogypse avait lieu à plus basse température en présence de schiste, ce qui signifie que l'oxydation du schiste entraîne un milieu réducteur (produisant CO) favorable à la décomposition du phosphogypse. Finalement, plus la fraction massique du phosphogypse dans le solide est importante, moins l'énergie d'activation calculée dans cette étude[34] est élevée. Ils ont pu aussi noter que plus la température était élevée, plus SO₂ était produit. Par contre, la quantité de CO présente dans le gaz sortant était plus faible car l'oxydation du schiste devait être complète. La conclusion de cette étude[34] est qu'il est possible de décomposer le phosphogypse en présence de schistes et que l'oxydation du schiste apporterait non seulement l'atmosphère réductrice requise mais aussi une partie de l'énergie nécessaire à la réaction.

Finalement, le Tableau 2-2 résume les principaux résultats de cette section 2.4.2 en précisant les espèces utilisées, les conditions d'opération, la température d'opération et les remarques déduites pour chaque article.

Tableau 2-2 : Principaux résultats issus de la revue de littérature sur la décomposition du gypse en présence d'un combustible solide. Les températures données représentent les températures de décomposition du gypse (obtenues par expériences dans les articles cités).

| Espèces utilisées | Conditions | T | Espèces produites | Remarques | Auteurs et références |
|--|------------------------------------|--------------------|--|--|------------------------------|
| Solide : PG + charbon avec une forte concentration de soufre Gaz : N ₂ | Four | De 950°C à 1100°C | Pour C/CaSO ₄ =1,2 à 1000°C: 7,6% vol. du gaz est SO ₂ et 57,13% vol. du solide est CaO | Production maximale de SO ₂ pour C/CaSO ₄ =1,2 mol/mol et à 1000°C | Shaocong et al.[32] (2011) |
| Solide : PG + charbon avec une forte concentration de soufre (ratio massique PG/charbon=1) Gaz : N ₂ | ATG | De 1043°C à 1221°C | La production de CaS dépend du taux de chauffe et de la taille des particules de charbon : production de CaO maximale pour un charbon de 60 mailles. | - Perte de masse maximale entre 1000°C et 1150°C. - Modèle cinétique proposé en utilisant la méthode Kissinger, FWO, and Coats-Redfern. | Ma [33] (2010) |
| Solide : PG + schiste Gaz : air | Lit fluidisé (échelle laboratoire) | De 850°C à 1000°C | - Production maximale de SO ₂ lorsque la température était maximale | - Plus la fraction massique du PG dans le solide est importante (entre 0,1 et 0,3), moins l'énergie d'activation est élevée | Suyadal et al. [34] (1997) |

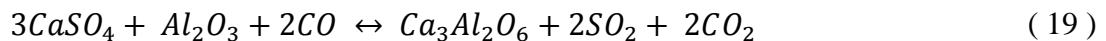
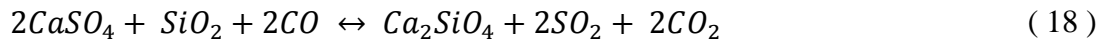
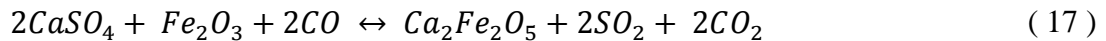
2.4.3 La décomposition du gypse avec ajout d'additifs

Xie et al.[35] ont étudié les effets du temps de réaction et d'additifs sur le taux de conversion et sur la température de décomposition du phosphogypse. Pour cela, ils ont utilisé une atmosphère réductrice composée de 3% volumique de CO et d'azote et ils ont ajouté au phosphogypse diverses quantités de CaCl_2 , Fe_2O_3 et MgO . Les expériences ont été réalisées dans un four à lit fixe. Le taux de conversion de CaSO_4 maximal obtenu était de 84% lorsque le temps de séjour était de 30 min à 1050°C. En présence de 5% CaCl_2 , le taux de conversion était de 94% et la température de décomposition du phosphogypse est abaissée à 750°C. En effet, CaCl_2 semblerait avoir un effet catalytique puisque sa présence a fait décroître l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du phosphogypse. Ensuite, en présence de Fe_2O_3 , la température de décomposition a aussi été abaissée, à 950°C, mais le taux de conversion est resté aux alentours de 84%. Quant à la présence de MgO , elle n'a pas semblé avoir d'effets sur la réaction de décomposition du phosphogypse. Ainsi, la présence de CaCl_2 ou de Fe_2O_3 permettrait à la décomposition du phosphogypse d'avoir lieu à plus basse température que 1000°C en atmosphère réductrice.

D'après Ma et al. [36], en Chine, pendant le siècle dernier, la production de ciment et d'acide sulfurique à partir de la décomposition du phosphogypse a été exploitée par de nombreuses entreprises telles que Lubei Company, Luxi Chemical Engineering Company, Qindao Dongfang Chemical Engineering Limit Company etc. avec des productions de 40 kt/an d'acide sulfurique et 60 kt/an de ciment. Le principal équipement utilisé était un four rotatif fonctionnant à plus de 1300°C. Après séchage et filtration du phosphogypse, sa décomposition a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Le gaz et le solide ainsi produits ont été analysés. La décomposition du gypse pur et du phosphogypse en présence de CO furent comparées à différentes températures allant de 25°C à 1450°C. Il apparaît que le phosphogypse a commencé à se décomposer à plus basse température (1000°C) que le gypse pur (1250°C). Par contre, la décomposition finale du gypse pure était plus avancée que celle du phosphogypse. Ces différences ont dû être provoquées par la présence d'impuretés dans le phosphogypse. L'effet d'additifs a aussi été analysé. Pour cela, plusieurs tests ont été opérés à l'aide de l'ATG en présence de Fe_2O_3 , CaCl_2 (chacun séparément représentant 5% de la masse totale de solide, puis les deux ensembles) et de CO gazeux. Pour comparer, les mêmes additifs ont été ajoutés au phosphogypse mais en atmosphère inerte (avec N_2) avec du carbone. La décomposition débuta à 809°C pour le phosphogypse en atmosphère réductrice. Par contre, cette température s'abaisse à 790°C en présence de CaCl_2 . De plus, l'analyse

par diffractométrie aux rayons X (XRD) du solide a montré que le taux de conversion de CaSO_4 est plus élevé en présence de CaCl_2 . En revanche, la décomposition a très peu avancé avec le carbone en tant que réducteur en atmosphère inerte. Il serait intéressant de refaire ces expériences en présence d'oxygène, auquel cas le carbone pourrait réagir avec l' O_2 et produire CO. Par ailleurs, d'après l'étude cinétique réalisée dans cet article [36], l'énergie d'activation du système serait plus basse en présence de CaCl_2 signifiant que cet additif agit comme un catalyseur pour la réaction de décomposition du phosphogypse.

Mihara et al.[37] ont étudié l'effet de la présence de SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 sur la décomposition du gypse issu des opérations de désulfurisation dans une atmosphère composée de 2% volumique de CO, 30% volumique de CO_2 et de N_2 par l'analyse thermogravimétrique. Le solide récupéré a été analysé par diffractométrie aux rayons X (XRD) et au microscope électronique à balayage (SEM) pour connaître la composition et l'état des particules. La composition du gaz a été obtenue par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats montrent que la présence de 5% de la masse de solide de Fe_2O_3 a permis d'abaisser considérablement la température, de 1400°C à 900°C , alors que la présence de SiO_2 et de celle de Al_2O_3 n'ont permis qu'une baisse de 1400°C à 1350°C . D'après l'auteur [37], cet abaissement de la température serait dû à la formation de ferrite de calcium, silicate de calcium et d'aluminate de calcium par la réaction entre CaSO_4 et les additifs (voir les trois réactions ci-dessous). De plus, la présence de Fe_2O_3 permettrait d'inhiber la formation de CaS. En effet, dans les expériences réalisées [37], plus la quantité de Fe_2O_3 était élevée, moins CaS était produit. Par contre, ce résultat n'a pas été obtenu avec les deux autres additifs.



Yan et al. [4] ont très récemment étudié la décomposition du phosphogypse en présence d'un catalyseur à base de fer à partir de modélisations sur le logiciel FactSage mais aussi d'expériences par analyse thermogravimétrique. Cette étude [4] conclue que par la présence de FeCl_3 abaisserait la température de décomposition du phosphogypse en atmosphère réductrice à 610°C . Cependant, cette étude s'est essentiellement intéressée à la production de SO_2 sans prendre en compte l'évolution de la production de CaO par rapport à celle de CaS ni la qualité du solide en sortie. Néanmoins, cet article [4] présente des pistes intéressantes à explorer quant à l'utilisation d'un catalyseur à base de fer dans le but de diminuer la température de décomposition du phosphogypse en atmosphère réductrice tout en produisant majoritairement CaO et SO_2 .

Finalement, le gaz SO_2 obtenu peut être utilisé dans la production d'acide sulfurique et le résidu solide contenant CaO et les additifs éventuels pourra être vendu aux usines de cimenterie pour la fabrication du clinker après ajout éventuel d'autres additifs (sable, argile). L'acide sulfurique produit à partir de SO_2 pourra alors être injecté à nouveau dans le même procédé pour la production d'acide phosphorique par l'attaque du minerai de phosphate de calcium.

Pour conclure la section 2.4.3, le Tableau 2-3 résume les résultats obtenus à l'issu des trois articles étudiés concernant l'effet des additifs sur la décomposition du gypse.

Enfin, pour conclure la section 2.4 concernant la revue de littérature sur la décomposition du phosphogypse, le Tableau 2-4 synthétise les facteurs important à prendre en compte pour la décomposition du phosphogypse et les effets principaux étudiés dans la littérature.

Tableau 2-3 : Effets de certaines espèces ajoutées sur la décomposition du gypse d'après la littérature. Les températures données représentent les températures de décomposition du gypse (obtenues par expériences dans les articles cités).

| Espèces ajoutées | Proportion | Gaz | T | Espèces produites | Autres effets | Auteurs et références |
|--------------------------------|-------------------|-------------------------------------|----------|--|--|------------------------------|
| Fe ₂ O ₃ | 5% | 3% vol. CO | 950°C | - | - | Xie et al.[35] (2013) |
| | 5% | CO | 810°C | Non précisé | - | Ma et al. [36] (2012) |
| | 5% | 2% vol. CO+30% vol. CO ₂ | 900°C | CaO+Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | Inhibe la formation de CaS | Mihara et al.[37] (2007) |
| CaCl ₂ | 5% | 3% vol. CO | 750°C | - | Abaisse l'énergie d'activation (effet catalytique) | Xie et al.[35] (2013) |
| | 5% | CO | 790°C | CaS+ SiO ₂ +CaSO ₄ | Taux de conversion de CaSO ₄ plus élevé + effet catalytique | Ma et al. [36] (2012) |
| MgO | 5% | 3% vol. CO | 1000°C | - | - | Xie et al.[35] (2013) |
| SiO ₂ | 5% | 2% vol. CO+30% vol. CO ₂ | 1350°C | CaO+Ca ₂ Si ₂ O ₄ | - | Mihara et al.[37] (2007) |
| Al ₂ O ₃ | 5% | 2% vol. CO+30% vol. CO ₂ | 1350°C | CaO+Ca ₃ Al ₂ O ₆ | - | Mihara et al.[37] (2007) |

Tableau 2-4 : Synthèse des facteurs influençant la réaction de décomposition du phosphogypse d'après la revue de littérature

| Facteurs influençant la réaction | Effets | Optimum (si déterminé) | Auteurs et références |
|---|--|--|---|
| Température | Maximiser la production de CaO | $\geq 1100^{\circ}\text{C}$ | Wheelock et Swift [30] (1975), Ma [33] (2010) et Suyadal et al. [34] (1997) |
| Rapport C/CaSO ₄ | Production maximale de SO ₂ pour C/CaSO ₄ =1,2 mol/mol et à 1000°C Influence la valeur de l'énergie d'activation de la réaction | - Plus le rapport est élevé (entre 0,1 et 0,3), moins l'énergie d'activation est élevée. | Shaocong et al.[32] (2011) et Suyadal et al. [34] (1997) |
| Taux de chauffe | Influence la quantité de CaS produite | - | Ma [33] (2010) |
| Taille des particules de charbon | Influence la quantité de CaS produite | Production de CaS minimale pour un charbon de 60 mailles | Ma [33] (2010) |
| Additifs solides | Abaisse la température de décomposition du PG et l'énergie d'activation | Présence de 5% massique de Fe ₂ O ₃ | Xie et al.[35] (2013), Ma et al. [36] (2012) et Mihara et al.[37] (2007) |
| Composition du gaz entrant | La production de CaO par rapport à CaS dépend de $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ | $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} < 0,1 : \text{CaO}$ | Jae Seung Oh et T. D. Wheelock [29] (1990) |

2.5 La production de gaz de synthèse

Le gaz de synthèse est un gaz formé principalement de CO et de H₂, c'est un des produits de la gazéification. En théorie, le gaz de synthèse peut être formé à partir de n'importe quelle source d'hydrocarbure. De ce fait, les procédés de production de gaz de synthèse existant à l'échelle industrielle utilisent une large gamme de réactifs tels que le gaz naturel, les résidus huileux, le coke de pétrole ou le charbon. Le gaz naturel reste la matière première la plus intéressante économiquement puisque moins d'étapes de purification du gaz sont nécessaires, contrairement au gaz produit à partir de pétrole ou de charbon [13]. De plus, le gaz naturel est encore une ressource abondante.

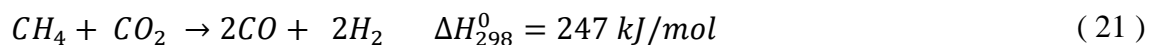
2.5.1 Les procédés de production de gaz de synthèse et leur viabilité dans ce projet

Il existe plusieurs technologies produisant du gaz de synthèse à partir du gaz naturel dont le vaporeformage est la plus utilisée et pour laquelle du méthane (CH₄) et de la vapeur d'eau sont convertis en H₂ et CO en présence d'un catalyseur (nickel [38]) par une réaction endothermique. La réaction décrite par l'équation (20) est la réaction de reformage proprement dite et correspond à un ratio molaire H₂/CO de 3. Elle a lieu à haute température (840-950°C) et à pression modérée (2-3 MPa) [39]. La réaction illustrée par l'équation (22) permet d'optimiser la production de H₂ en convertissant le CO produit par la réaction de reformage. Cette technique est donc adaptée à la production d'hydrogène pour fabriquer NH₃ par exemple. Cependant, il est possible de diminuer le ratio H₂/CO en augmentant la température, en baissant la pression et en réduisant le ratio H₂O/C [40]. L'ajout de CO₂ ou d'une boucle de recyclage du CO₂ peut aussi permettre de contrôler le ratio H₂/CO.

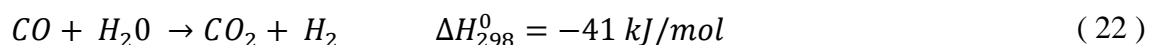
Reformage à la vapeur :



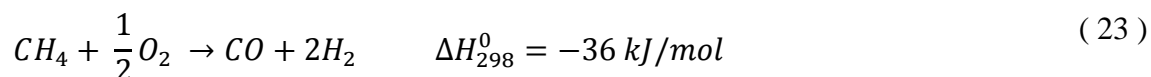
Reformage au CO₂ :



« Water-gas shift » :



Une autre possibilité est l'oxydation partielle, réaction exothermique et sans catalyseur du méthane et de l'oxygène pour produire un mélange de gaz de synthèse [13]. L'équation (23) fait le bilan des réactions d'oxydation mises en jeu, elle a lieu à très haute température (1300-1400°C). Elle permet d'obtenir un ratio H_2/CO de 0,75 environ pour un ratio H/C autour de 1,5. La réaction de conversion du CO en H_2 peut être là aussi utilisée à la suite. Cette technologie existe à l'échelle industrielle, les procédés les plus utilisés étant les procédés Shell et Texaco [39]. Le procédé est décrit dans le brevet n°4,110,359 de 1978 [41]. L'oxydation partielle catalytique existe aussi, mais elle est encore moins utilisée à l'échelle industrielle à cause de son coût plus élevé.

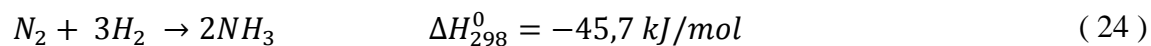


Il existe également le reformage autothermique, qui est une combinaison des deux précédentes techniques, le vaporeformage et l'oxydation partielle, dans un seul réacteur [42]. Ce procédé fut pour la première fois développé par Topsoe à la fin des années 50 [40]. Pour produire un gaz de synthèse riche en CO à partir du reformage autothermique, le ratio H_2O/C doit être plutôt bas. Un ratio de 0,6 a déjà été utilisé dans plusieurs installations pilotes ou même à l'échelle industrielle [38].

2.5.2 L'utilisation du dihydrogène pour la production d'ammoniac

La production d'ammoniac (NH_3) dans le monde a atteint les 130 millions de tonnes en 2010 [43] et c'est encore un des produits chimiques les plus produits. Son utilisation majoritaire est dans l'industrie des engrais mais NH_3 est aussi utilisé dans l'industrie chimique, l'industrie des fibres et plastiques, la fabrication d'explosifs, l'industrie pharmaceutique, les pâtes et papier et la métallurgie.

La synthèse de NH_3 à partir d'hydrogène se fait par la réaction réversible et exothermique suivante (réaction (24)) [44] :



Le procédé Haber impliquant cette réaction sur un catalyseur de fer à haute température et haute pression a été développé au 20^e siècle par l'allemand Fritz Haber [45]. Ce procédé a lieu à une température comprise entre 430 et 480°C et à une pression entre 15 et 30 MPa. Il inclut aussi une boucle de recyclage pour améliorer le taux de conversion. La collaboration entre Haber et Bosch a permis de concevoir un procédé de production de NH_3 à grande échelle pour les industries en 1913 [44]. Désormais, le procédé Haber-Bosch est largement utilisé et maîtrisé à l'échelle industrielle.

2.6 La purification du dioxyde de soufre gazeux et la production d'acide sulfurique

Due à l'existence de normes réglementaires quant à la quantité de soufre pouvant être émise dans l'environnement, l'élimination de l'anhydrite sulfureux SO_2 des fumées a déjà été étudiée et mis en place dans certaines usines. Cette élimination peut être réalisée par des procédés physiques ou chimiques par des espèces gazeuses, liquides ou solides[46]. Cependant, le procédé le plus couramment utilisé car il est efficace et peu coûteux est l'épuration par voie humide avec de l'eau.

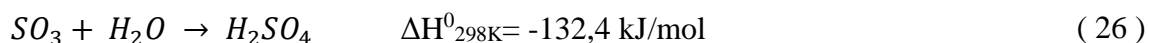
Le procédé de désulfurisation le plus courant est le procédé Claus permettant d'extraire du soufre à partir du sulfure d'hydrogène gazeux H_2S qui est toxique et corrosif. Ce procédé breveté en 1883 par le scientifique Carl Friedrich Claus [47] consiste essentiellement à oxyder H_2S avec l'air ambiant [48]. Le sulfure d'hydrogène subit alors une oxydation partielle à 1100°C pour être transformé en SO_2 et H_2O puis, une oxydation catalytique, sur Al_2O_3 ou TiO_2 , des $2/3$ restant de H_2S par SO_2 formé lors de la première étape est réalisée vers 300°C [48]. Généralement, la purification du gaz consiste à extraire le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone à l'aide d'amines puis à transformer le sulfure en soufre à l'aide du procédé Claus. Pour augmenter le rendement à 99 %, le procédé Sulfreen, qui traite les effluents, est identique au procédé Claus mais l'oxydation catalytique est réalisée à température plus faible avec un catalyseur à base d'alumine[48].

L'entreprise danoise Haldor Topsoe breveta à la fin des années 1980 un procédé de conversion du soufre présent dans les fumées en acide sulfurique (appelé « WSA process »)[49]. Ce procédé permet de récupérer jusqu'à 99% du soufre contenu dans le gaz sous n'importe quelle forme, allant des gaz de combustion au gaz à forte concentration en H_2S ainsi qu'au soufre élémentaire, pour produire de l'acide sulfurique concentré et ce, même en présence d'une grande quantité de CO_2 [49]. Pour produire de l'acide sulfurique à partir de H_2S , le procédé WSA est constitué des cinq étapes suivantes :

- 1- Combustion : H_2S réagit avec O_2 pour former SO_2 et H_2O
- 2- Oxydation : L'anhydrite sulfurique est obtenu par oxydation de l'anhydrite sulfureux SO_2 dans un convertisseur contenant un catalyseur suivant l'équation (25), à $410\text{-}440^\circ\text{C}$ [50]:



- 3- Hydratation : L'absorption de l'anhydride sulfurique SO_3 gazeux a lieu suivant la réaction décrite par l'équation (26) [50] pour former de l'acide sulfurique liquide:



- 4- Condensation pour récupérer H_2SO_4 gazeux
 5- DeNOx avec NH_3 pour éliminer les espèces de type NOx potentiellement présentes dans le gaz.

A partir de SO_2 produit par la décomposition du phosphogypse, seules les étapes 2, 3, 4 et éventuellement 5 énoncées ci-dessus sont intéressantes afin de produire H_2SO_4 . Les principaux avantages du procédé WSA sont des coûts d'exploitation peu élevés, la valeur du produit sulfurique et l'absence de tout effluent secondaire.

Un autre procédé de conversion de SO_2 est commercialisé par Shell Global Solutions, la technologie Cansolv [51]. Ce procédé permet de capter SO_2 présent dans les fumées pour recycler son contenu en soufre en une forme commercialisable (soufre élémentaire ou acide sulfurique). Cette technologie fut commercialisée pour la première fois en 2002[51] et 8 ans après, 15 unités étaient en opération ou en construction. Le gaz à traiter est mis en contact avec une solution aqueuse à base d'amine dans une colonne d'absorption. En sortie, SO_2 se trouve dans la solution aqueuse par absorption qui est pompée vers un échangeur thermique. Par la suite, la solution d'amine est séparée du SO_2 liquide qui est alors transporté vers une unité de conversion (conversion en acide sulfurique par exemple).

Pour conclure, plusieurs technologies existent déjà à l'échelle industrielle pour séparer SO_2 des gaz de combustion pour permettre sa conversion en acide sulfurique. Le dioxyde de carbone présent dans le gaz ne semble pas être un problème pour l'utilisation de ces types de procédé qui peuvent donc être intégrés à la suite de la décomposition du phosphogypse.

En conclusion de ce Chapitre 2, la revue de la littérature montre qu'il existe plusieurs voies pour décomposer le phosphogypse selon les solides ou les gaz utilisés et que les conditions d'opération peuvent être plus ou moins favorables à la production de CaO et SO_2 ou de CaS. Par exemple, la

présence des additifs nécessaires à la production de ciment, aussi présents en petites quantités dans le phosphogypse, influencerait la température de réaction. Un autre facteur important est la température. En effet, seul, CaSO_4 se décompose seulement à partir de 1400°C mais en atmosphère réductrice, il se décomposerait à partir de 900°C et les quantités de CaO et SO_2 produites seraient maximales vers 1100°C . L'atmosphère réductrice nécessaire à la décomposition du phosphogypse peut être créée par la présence d'un combustible solide mais aussi par l'utilisation de gaz de synthèse pouvant être produit par reformage à la vapeur du gaz naturel par exemple. Finalement, il existe plusieurs technologies de nettoyage du gaz produit afin d'utiliser la part de SO_2 présente telle que la technologie Cansolv de Shell. Celles-ci pourraient alors être utilisées à la suite du procédé de décomposition de phosphogypse.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

La suite de ce rapport présente et propose une interprétation de plusieurs résultats obtenus par simulations numériques mais aussi par des expériences. Ce chapitre donne une description des équipements utilisés pour les différentes expériences réalisées.

3.1 L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet la caractérisation d'un matériau en mesurant l'évolution de la masse de l'échantillon étudié en fonction de la température et (ou) du temps. L'échantillon de matériau étudié, ici le phosphogypse ou des mélanges de phosphogypse et de charbon ou de schiste, est placé sur une balance dans l'appareil en atmosphère contrôlée pour être chauffé. La masse initiale de solide à utiliser est d'environ 20 mg. La température et le taux de chauffage sont à choisir en fonction du type de matériau et des réactions présentes. À la fin du test, il est possible de tracer l'évolution de la masse en fonction du temps et/ou de la température sur l'ordinateur relié à l'appareil de mesure par une carte d'acquisition. Les courbes obtenues présentent généralement des paliers de perte de masse correspondant aux plages de température pour lesquelles les réactions ont eu lieu (combustion, décomposition, déshydratation...). L'appareil utilisé est le TGA Q 5000 de TA instruments-WaterLLO du département de génie chimique de l'École polytechnique de Montréal.

3.2 Le réacteur à lit fixe

Afin de déterminer plus précisément le comportement du phosphogypse en atmosphère réductrice et oxydante et d'analyser le gaz produit par les réactions, une série d'expériences a été réalisée dans une enceinte étanche chauffée électriquement entre 800 et 1000°C. La poudre de phosphogypse (1g) est placée dans un tube en alumine de diamètre interne de 1,2 cm et d'une longueur de 50 cm au milieu de l'enceinte, elle est traversée par un débit de gaz introduit par un côté du tube. La température est mesurée avec un thermocouple et un spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR) est relié à la sortie du tube afin de déterminer les différents composants du gaz produit par la réaction de décomposition et leur concentration. Le montage est représenté sur la Figure 3-1. Les résultats de ces expériences sont donnés et analysés dans la section 5.2.2.

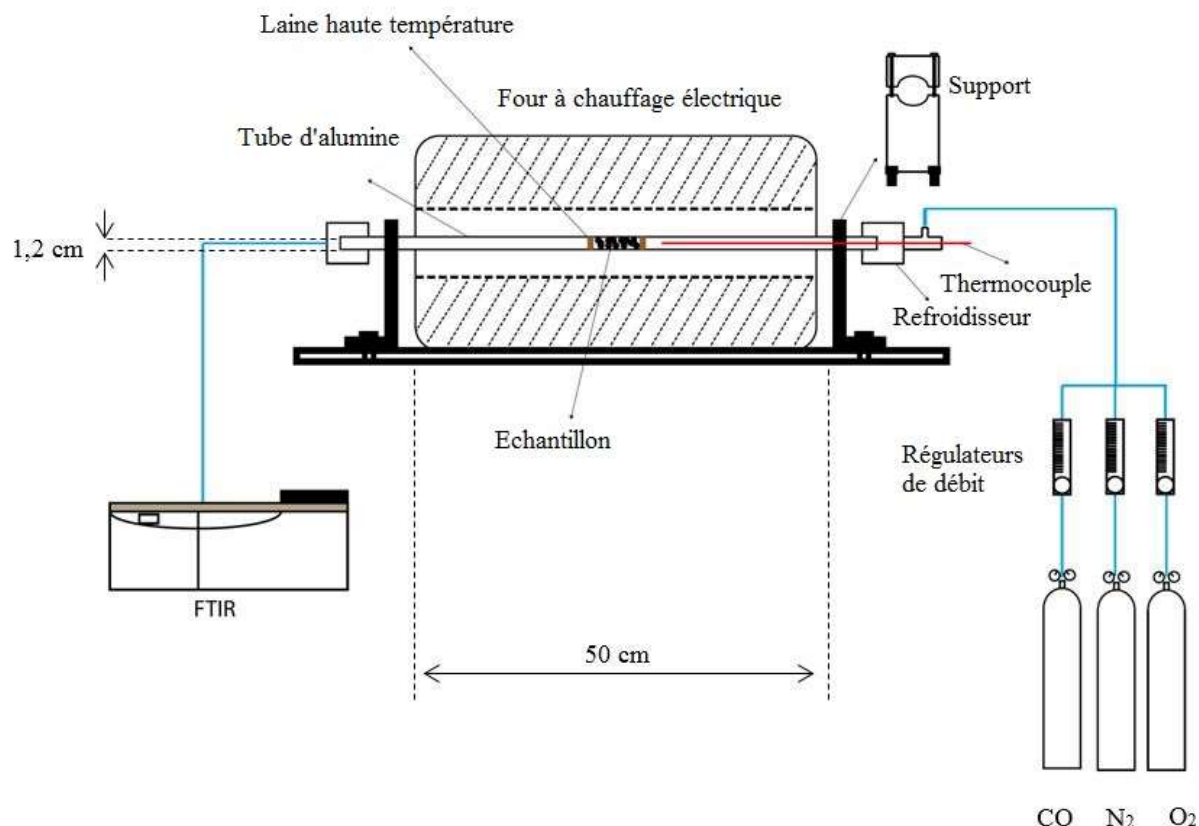


Figure 3-1: Montage expérimental du réacteur à lit fixe

3.3 Les méthodes d'analyse du solide : la spectrométrie photoélectronique X (XPS) et la diffractométrie à rayon X (XRD)

La spectrométrie de photoélectrons X (X.P.S.) est une technique physique d'analyse chimique de surface. Elle consiste à irradier l'échantillon analysé avec des photons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Le résultat de l'excitation est l'émission directe d'un électron issu d'un niveau particulier (photo-ionisation) et celui de la désexcitation de l'élément est l'émission d'un électron Auger. Chaque électron a sa propre énergie de liaison et cinétique. L'analyse XPS consiste à filtrer en énergie et détecter ces électrons permettant finalement de connaître la composition chimique du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. En se basant sur l'intégrale des pics, des analyses semi-quantitatives peuvent être aussi extraites des spectres XPS

normalisés. Les analyses ont été réalisées avec l'appareil VG ESCALAB 3 MKII du département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal.

La diffractométrie à rayon X est une méthode d'analyse utilisant la diffraction des rayons X sur la matière cristalline. Cette méthode consiste à bombarder la matière par des rayons X et à analyser l'intensité des rayons X produits en fonction de l'orientation du faisceau (angle 2θ). Les analyses ont été réalisées avec le diffractomètre rayons X Philips X'PERT qui est équipé d'une source de rayons X interchangeables (Cu ou Co) et de deux détecteurs rayons X du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM²)¹ de l'École Polytechnique de Montréal. Seule la localisation des pics, c'est-à-dire l'angle auquel ils apparaissent, est importante pour l'interprétation des résultats. Les différences d'intensité sont seulement dues à la quantité d'échantillon utilisée (plus il y a de solide, plus l'intensité des pics est importante).

3.4 L'analyse de la composition du gaz par la spectrométrie à transformée de Fourier (FT-IR)

Un spectromètre FT-IR comporte 5 parties:

- Une source lumineuse ;
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre ;
- Un compartiment échantillon ;
- Un détecteur ou capteur photosensible.

Ensuite, un convertisseur analogique numérique interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique afin de l'utiliser sur un système informatique.

Plusieurs méthodes d'examen d'échantillon par FT-IR existent mais celle utilisée dans cette étude est le procédé par transmission (absorption). Un faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon pour mesurer l'énergie produite. La fraction d'énergie lumineuse qui passe à travers l'échantillon

¹ <http://www.cm2.polymtl.ca/Diffracto.php>

se nomme la transmission T . L'intensité de la lumière correspond à I_0 à l'entrée de l'échantillon et à I de l'autre côté. La transmission est donc définie comme $T = I/I_0$ et le pourcentage de transmission (transmittance) $\%T = 100(I/I_0)$. Enfin, l'absorbance est $A = \log(I_0/I)$. En ce qui concerne l'appareil FT-IR, $I_0 = I_{\text{source}}(x)$ est l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et $I = I(x)$ est l'intensité transmise après le passage à travers l'échantillon. Le détecteur effectue la mesure et convertit l'intensité par transformée de Fourier inverse et le spectre est défini soit en transmittance soit en absorbance[52].

Les avantages d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier sont la précision élevée, la rapidité, le traitement informatique des données et le coût raisonnable[52].

3.5 Le réacteur à lit fluidisé

Une série d'expériences a été réalisée dans un réacteur à lit fluidisé à l'échelle laboratoire chauffé à l'aide d'un système à induction. Les résultats sont présentés et interprétés dans la section 6.2.2.

Dans un système à induction, un courant électrique alternatif traverse une bobine électrique qui devient alors la source de courant électrique induit dans la pièce métallique à chauffer placée au centre (voir Figure 3-2). Le courant induit est appelé courant de Foucault. Les pertes d'hystérésis ne se produisent que dans les matériaux magnétiques (tels que l'acier, le nickel...) mais les courants de Foucault se produisent dans tous les matériaux conducteurs (par exemple, cuivre, aluminium ...) placés dans un champ magnétique variable. Ainsi, l'effet Joule va provoquer une production de chaleur. D'après la loi d'Ohm, avec R_1 la résistance de la bobine, R_2 la résistance équivalente à la pièce de métal et I_1 le courant traversant la bobine, la puissance convertie en chaleur est $I_1^2 R_2$ (effet Joule) et l'efficacité électrique est $\eta_e = \frac{R_2}{R_1 + R_2}$. Cependant, le courant est induit à la surface de la pièce de métal mais son intensité diminue dans le cœur de la pièce.[53]

Selon la loi de Faraday, dès qu'un courant circule à travers un conducteur, un champ magnétique est produit autour du conducteur et si le courant change de direction, la direction du champ magnétique change également. Par conséquent, si le courant est alternatif, le champ magnétique est aussi alternatif et il est maximal lorsque le courant est maximal. Si la forme de conducteur est une longue bobine circulaire, le champ magnétique est encore plus fort parce que les effets du courant circulant dans les différentes spires s'ajoutent les uns aux autres. De plus, l'augmentation

de l'intensité du champ magnétique augmente la quantité de chaleur produite et le taux de chauffe de la pièce de métal dépend de la fréquence du courant induit, de son intensité, de la chaleur spécifique du matériel, de sa perméabilité au champ magnétique et à sa résistance.[54]

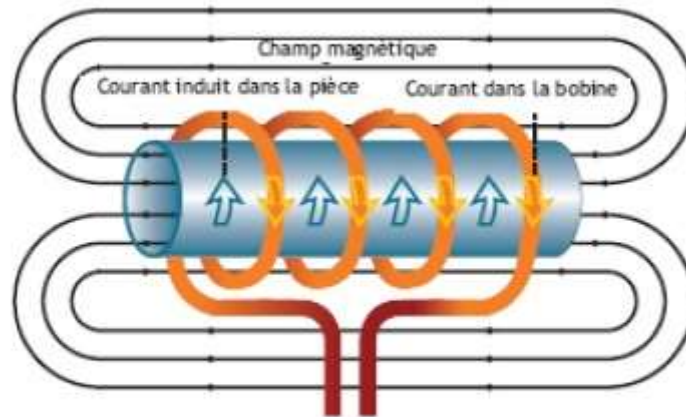


Figure 3-2 : Schéma d'un chauffage à induction. La pièce de métal à chauffer est un bleu au centre de la bobine représentée en orange dans laquelle circule un courant alternatif. Les lignes noires représentent le champ magnétique induit.[55]

Le chauffage à induction possède plusieurs avantages le rendant intéressant pour ce type d'expériences[56] qui sont :

- Fournir des températures très élevées (jusqu'à 1600°C) ;
- Chauffer localement des zones adjacentes à la bobine inductrice ;
- Pas de contact donc pas de risque de contamination du matériel chauffé ;
- Taux de chauffe rapide et contrôlable.

Le montage expérimental est illustré par la Figure 3-3. Sur ce réacteur, à l'intérieur du tube en alumine (matériau choisi pour sa résistance à des températures très élevées) dix barres en inox (supportant des températures s'élevant jusqu'à environ 1400°C) sont fixées sur une plaque et autour du tube en alumine, une bobine en cuivre est placée. Le courant électrique de très haute fréquence

circule dans la bobine induisant un champ électromagnétique dont la direction varie rapidement. Les barres en inox conduisent alors le courant induit par ce champ magnétique. De ce fait, l'effet Joule provoque une libération de chaleur à l'intérieur du tube en alumine. Avant de placer le tube d'alumine (de diamètre intérieur de 7,6 cm, d'épaisseur de 0,32 cm et de hauteur de 30,48 cm), environ 3 g de sable de silice² sont placés à l'entrée en bas du réacteur agissant comme distributeur afin que le débit de gaz entrant soit homogène dans le solide. Ensuite, le tube en alumine est placé autour des barres en inox et environ 45 g de sable sont placés dans le tube atteignant la base des barres. Finalement, le solide (phosphogypse ou mélange phosphogypse et charbon) est placé au-dessus du sable dans le tube. Le débit d'azote issu du bas du réacteur (voir Figure 3-3) permet la fluidisation du solide. Comme les particules de sable sont de plus gros diamètre et plus lourdes que les particules de phosphogypse et de charbon ($\approx 250 \mu\text{m}$ de diamètre pour les particules de sable et $\approx 20 \mu\text{m}$ de diamètre pour les particules de phosphogypse), elles ne sont pas fluidisées et restent stables permettant une bonne distribution du gaz pour la fluidisation du solide. Pour ces expériences, un débit de 1200 ml/min a été utilisé pour fluidiser le solide dans le régime bouillonnant (la définition est donnée en ANNEXE F) à température ambiante (20-25 °C) correspondant à une vitesse de gaz $U_g=4 \text{ mm/s}$ dans le tube d'alumine. En revanche, en augmentant la température du lit jusqu'à 1100°C, avec le même débit, la vitesse du gaz résultante serait presque trois fois plus élevée et le solide risquait d'être entraîné à l'extérieur du réacteur. Pour éviter cela, comme la puissance de chauffe du chauffage à induction est directement gérée par l'ordinateur qui communique par l'intermédiaire du logiciel LabView avec le régulateur de température et le débit des gaz en entrée, le débit de gaz a été automatiquement contrôlé pour que la vitesse U_g reste à $\approx 4 \text{ mm/s}$ durant toute la durée du test. Cependant, lorsque l' O_2 a été injecté dans le réacteur à 1100°C, le débit d'azote a dû être ajusté manuellement en conséquence afin que la somme des deux débits gazeux n'augmente pas la vitesse totale de fluidisation à plus de 4 mm/s. Le gaz résultant des réactions entre le solide et O_2 est collecté en haut du réacteur. La sortie peut alors être connectée soit directement à l'appareil analysant la composition du gaz (FTIR) soit à un sac d'échantillonnage. La conduite reliée au FTIR peut être chauffée pour éviter la condensation du gaz entre le réacteur et l'appareil. Dépendamment de la concentration attendue pour chaque

² $\rho_{\text{sable}}=2,6 \text{ kg/m}^3$

composé chimique, le gaz sortant doit être dilué avec de l'azote avant d'atteindre le FTIR afin de correspondre aux gammes de calibration de l'appareil. Le taux de chauffe de ce réacteur est très rapide, il peut varier entre 0 et 200°C/s.

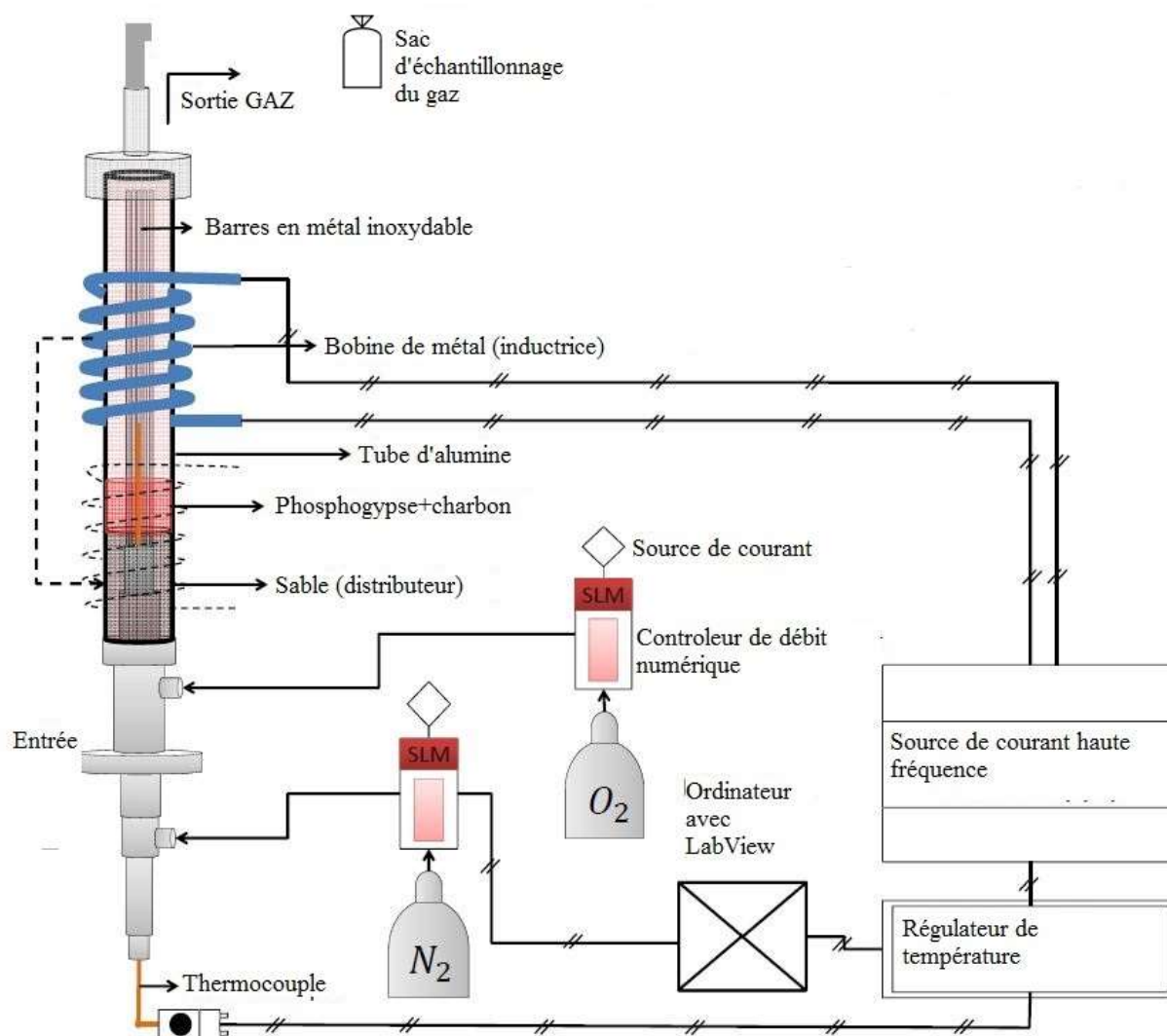


Figure 3-3 : Réacteur à lit fluidisé chauffé par induction (conçu par Mohammad Latifi) utilisé pour les expériences de décomposition du phosphogypse

CHAPITRE 4 DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE DANS L'AIR

4.1 Théorie et simulations

Les simulations ont été réalisées avec le logiciel FactSage³ modélisant des réactions chimiques à l'équilibre. Les simulations sont basées sur le traitement de 100 tonnes par heure de sulfate dihydraté de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), parfois appelé gypse dans les figures et dans le texte.

Le sulfate de calcium CaSO_4 se décompose seul selon la réaction (2) produisant principalement CaO et SO_2 . Les produits de la décomposition de 100 t/h de gypse suivant la température sont présentés sur la Figure 4-1. La décomposition commence à environ 1300°C et atteint un plateau à environ 1560°C. En présence d'une grande quantité d'azote, ou d'air car l'oxygène n'a pas d'influence sur la décomposition du gypse, la décomposition débute aux alentours de 1100°C et la conversion de CaSO_4 est complète vers 1400°C comme l'illustre la Figure 4-3.

La décomposition du gypse seul et dans l'air a donc lieu à haute température ce qui requiert une quantité d'énergie importante (environ 500 000 MJ/h pour 100 t/h de phosphogypse à 1600°C et environ 850 000 MJ/h en présence de 200 t/h de N_2 et à 1400°C) comme l'illustrent la Figure 4-2 et la Figure 4-4.

³ FactSageTM 6.4 développé par Thermfact and GTT Technologies (1976-2013). Toutes les simulations réalisées avec ce logiciel présentent des résultats à l'équilibre par la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs.

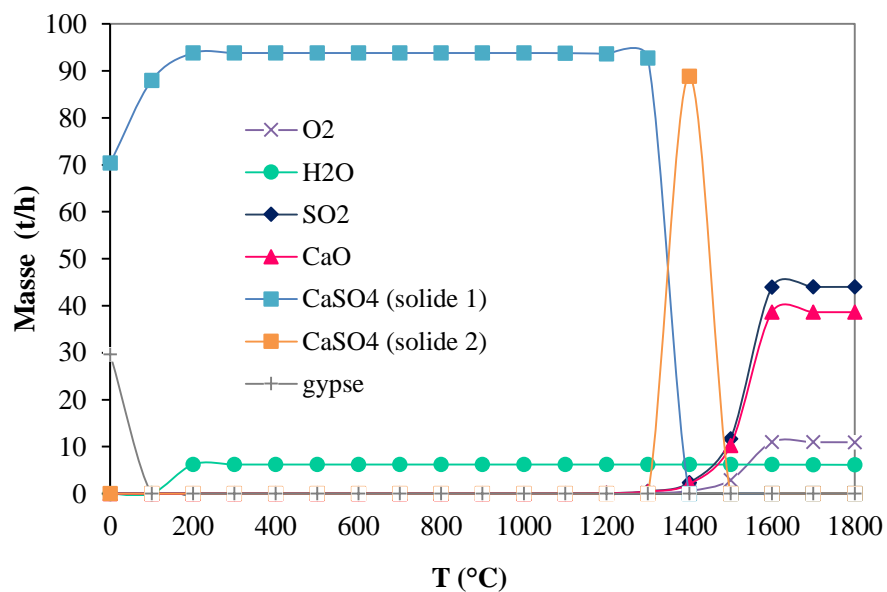


Figure 4-1 : Température de décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d'après les résultats obtenus par FactSage

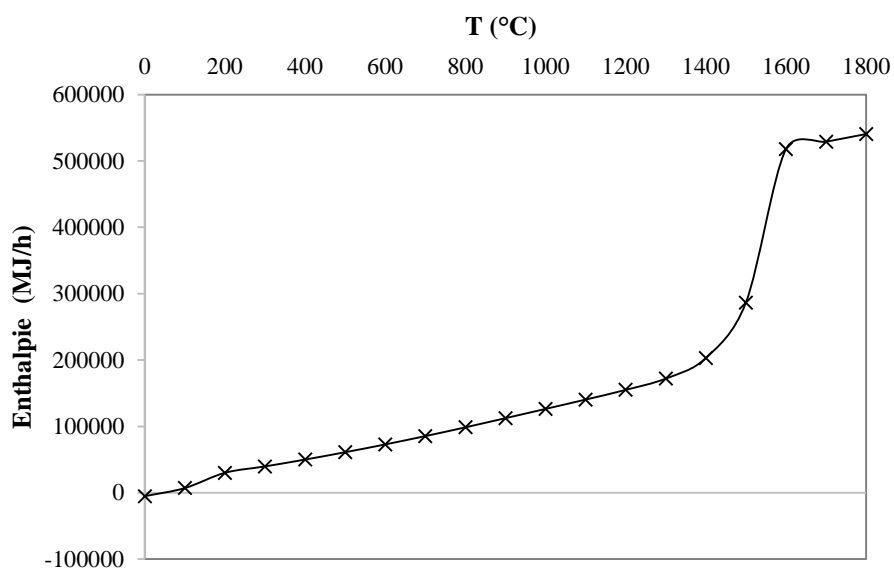


Figure 4-2: Énergie de réaction selon FactSage lors de la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suivant la température

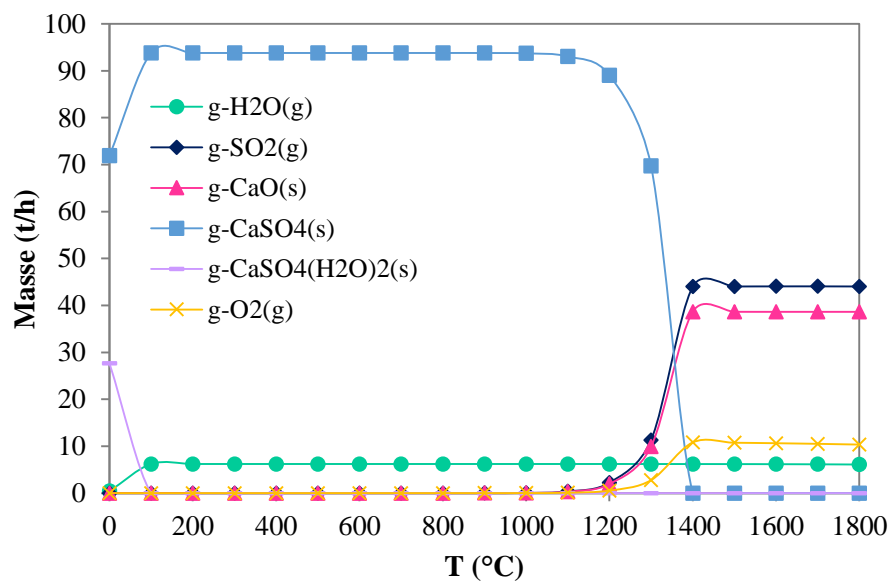


Figure 4-3 : Température de décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 200 t/h d'azote d'après les résultats obtenus par FactSage

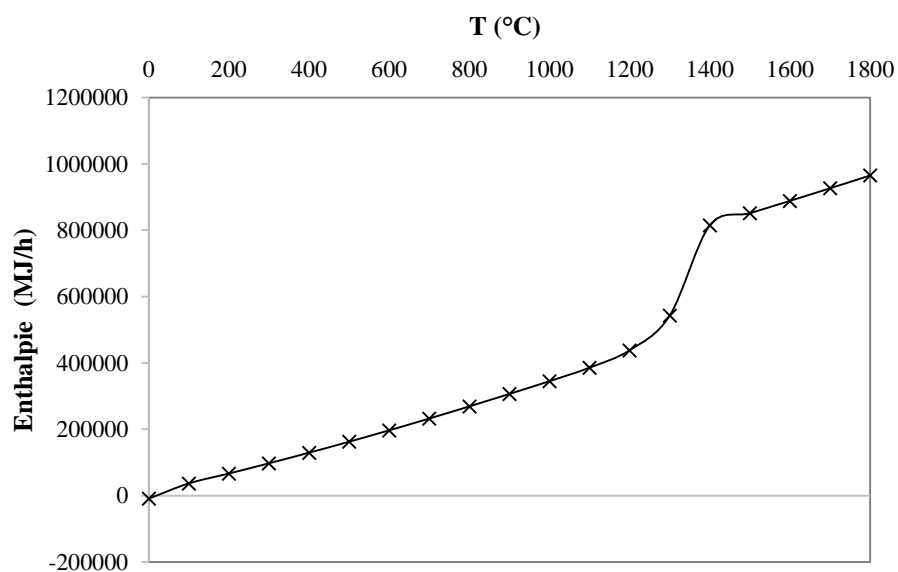


Figure 4-4 : Énergie de réaction selon FactSage lors de la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 200 t/h d'azote suivant la température

4.2 Expériences

Une série d'expériences a été réalisée dans un four à différentes températures pour déterminer la perte de masse en présence d'air selon la température (entre 800°C et 1400°C) afin de connaître la température de décomposition du phosphogypse. Ces expériences ont été réalisées avec un échantillon de 10 g de phosphogypse placé dans un contenant en alumine dans un four chauffé de la température ambiante jusqu'à différentes températures. Dans le Tableau 4-1, le taux de conversion est calculé en supposant que tout le CaSO_4 est converti en SO_2 . Le Tableau 4-1 et la Figure 4-5 montrent que la décomposition du phosphogypse en présence d'air commence à 1200°C et continue jusqu'à 1400°C. À cause de limitations pratiques, l'effet d'une température supérieure à 1400°C n'a pas pu être étudié mais les résultats obtenus semblent confirmer les résultats théoriques obtenus avec FactSage.

Tableau 4-1: Pertes de masse et taux de conversion après la combustion du phosphogypse dans un four à différentes températures

| Température (°C) | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 |
|----------------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Masse initiale (g) | 10,9 | 11,1 | 11,0 | 10,5 | 11,0 | 11,0 | 10,7 |
| Masse finale (g) | 9,0 | 9,2 | 9,1 | 8,7 | 9,0 | 8,8 | 8,3 |
| Δm (g) | 1,89 | 1,87 | 1,84 | 1,83 | 2,00 | 2,24 | 2,42 |
| Conversion | 17% | 17% | 17% | 17% | 18% | 20% | 23% |

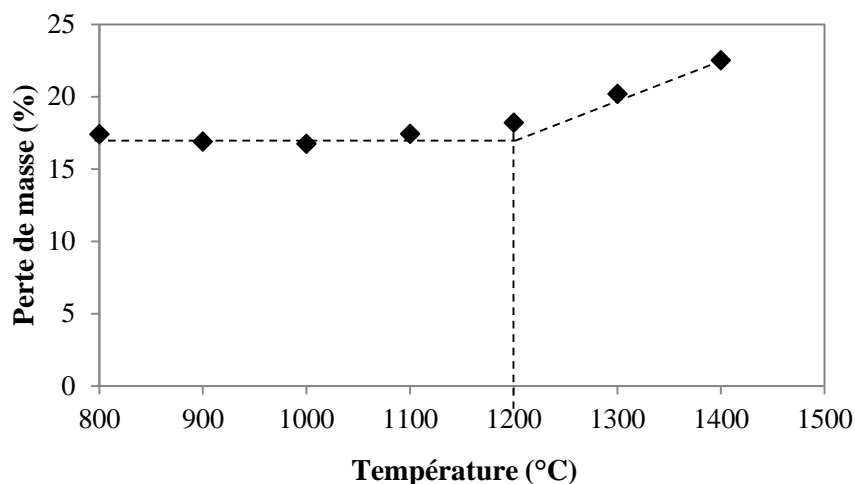


Figure 4-5: Pertes de masse, c'est à dire $(\text{masse du solide placé dans le four à température ambiante, } m_0 - \text{masse du solide récupéré à la fin de l'expérience, } m_f) / m_0 \times 100$, après la combustion du phosphogypse dans un four selon la température finale du four

4.3 Analyse du coût

Généralement, la décomposition à 1450°C du gypse est réalisée dans un four rotatif. Le four est principalement constitué d'un cylindre incliné maintenu en rotation lente autour de son axe par un moteur [11]. L'étude du coût du réacteur a donc été réalisée pour un four rotatif.

Une première idée du dimensionnement du réacteur est donnée dans le cas de 1000 tonnes/jour de phosphogypse à revaloriser dans le cas d'un procédé fermé (« batch ») et d'un procédé opérant en continu dans le Tableau 4-2. Ces résultats sont dans le cas d'un seul réacteur fonctionnant à l'optimum, c'est-à-dire que CaO est obtenu pure dans le solide (pas de CaS) et que les quantités obtenues de CaO et SO₂ sont maximales. Pour la suite, le dimensionnement retenu sera celui du procédé en continu. Le coût des principaux équipements (voir Figure 4-6) a aussi été inclus. Notons que l'étape de broyage n'est pas forcément utile avant le réacteur, dépendamment de la taille des particules du phosphogypse à traiter, mais peut l'être après si il y a formation d'agréats pendant la réaction de formation de CaO. Mais dans ce cas, le coût associé à l'achat du broyeur peut être considéré égal.

Tableau 4-2 : Données de dimensionnement du réacteur dans deux cas : procédé fermé et procédé ouvert (fonctionnement continu)

| FERMÉ | OUVERT |
|---|--|
| Hypothèses: | Hypothèses: |
| <ul style="list-style-type: none"> Débit entrant : 1000 t/j 1 jour = 10 h Densité = 0,796 g/cm³ Temps de résidence = 5 min Durée de décharge = 20 min h = hauteur du lit D = diamètre du lit H = hauteur du réacteur | <ul style="list-style-type: none"> Débit entrant: 1000 t/j 1 jour = 10 h Densité = 0,796 g/cm³ Temps de résidence = 5 min h = hauteur du lit D = diamètre du lit H = hauteur du réacteur |
| Résultats : | Résultats : |
| <ul style="list-style-type: none"> 2,5 cuvées/h Si h = D, D = 4,1 m Si H = 3h, H = 12 m V = 157 m³ | <ul style="list-style-type: none"> 12 cuvées/h Si h = D, D = 2,4 m Si H = 3h, H = 7,1 m V = 31,4 m³ |

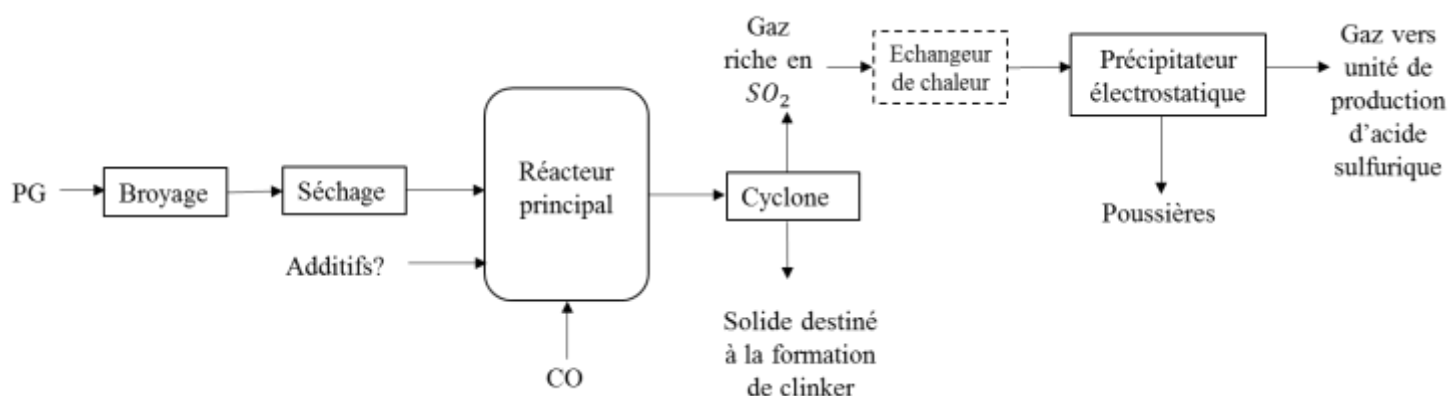


Figure 4-6 : Schéma des étapes prises en compte dans le calcul de l'investissement initial

Le Tableau 4-3 et le Tableau 4-4 résument les débits sortants des produits valorisables de la décomposition de 100 t/h de phosphogypse respectivement à 1400°C et à 1600°C selon les résultats de la simulation FactSage. Selon ces résultats théoriques, le taux de conversion du CaSO_4 est très faible à 1400°C puisque le solide produit contient 89 t/h de CaSO_4 pour 100 t/h de phosphogypse entrant. Par conséquent, les coûts seront analysés dans le cas de la décomposition du phosphogypse réalisée à 1600°C.

Tableau 4-3: Produits valorisables de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ à 1400°C selon les résultats obtenus avec FactSage

| Espèces | Débit sortant (t/h) |
|-----------------------------------|----------------------------|
| SO_2 | 2,3 |
| CaO | 2,0 |
| CaSO_4 | 89 |

Tableau 4-4: Produits valorisables de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ à 1600°C selon les résultats obtenus avec FactSage

| Espèces | Débit sortant (t/h) |
|-----------------------------------|----------------------------|
| SO_2 | 44 |
| CaO | 39 |
| CaSO_4 | 0 |

Le Tableau 4-5 présente le prix utilisé pour chaque produit valorisable obtenu par la décomposition du phosphogypse et le Tableau 4-6 présente l'investissement nécessaire pour construire le réacteur ainsi que les entrants obtenus par la vente des produits (SO_2 et CaO). Le capital a été calculé pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse en continu dans un four rotatif de 30 m³ (diamètre D=2,4 m et longueur L=7 m) en acier inoxydable avec un revêtement en alumine (ou autre réfractaire capable de résister à haute température) fonctionnant à 1600°C (voir détails du calcul

en ANNEXE D). À si haute température, il est important de prendre aussi en compte les coûts associés à la consommation électrique nécessaire pour apporter l'énergie à la réaction. Le Tableau 4-7 présente la consommation électrique ainsi que le coût associé pour la décomposition à 1600°C.

Tableau 4-5 : Valeur monétaire des produits issus de la décomposition de 100 t/h de phosphogypse à 1600°C et leur débit sortant

| Espèces | Prix (\$/kg) | Débit sortant (kg/h) |
|-----------------------|---------------------|-----------------------------|
| SO₂ | 0,11[57] | 44000 |
| CaO | 0,10[58] | 39000 |

Tableau 4-6: Flux monétaires entrant et sortant du procédé de décomposition de 100 t/h de phosphogypse à 1600°C avec un réacteur de 30m³ (D=2,4m et L=7m) (voir détails du calcul capital en ANNEXE D)

| | |
|------------------------------|----------------|
| Capital [59] | -20 000 000 \$ |
| SO₂ (\$/h) | +4840 |
| CaO (\$/h) | +3900 |

Tableau 4-7: Coût de l'électricité pour le fonctionnement du réacteur à 1600°C. L'énergie requise est obtenue par ASPEN PLUS et le prix de l'électricité est basé sur le tarif du kWh à Casablanca au Maroc.

| | |
|--|--------|
| Chaleur échangée (kW) | 68 366 |
| Prix de l'électricité (\$/kWh)[60] | 0,103 |
| Coût de la consommation électrique (\$/h) | -7091 |

Le réacteur est supposé fonctionner en continu 10 heures par jour et 5 jours par semaine et le dioxyde de soufre est supposé être vendu au prix du soufre pour représenter l'économie réalisée par l'entreprise si le dioxyde de soufre est réutilisé directement au lieu d'acheter le soufre pour le

produire. En prenant en compte les coûts associés à l'électricité requise pour chauffer le réacteur, la période de retour sur investissement simple serait environ 5 ans et demi⁴.

Pour résumer ce chapitre, la décomposition du phosphogypse seul peut produire CaO et SO₂ mais les réactions ont lieu à très haute température, c'est-à-dire aux alentours de 1400°C voire de 1600°C pour atteindre une conversion maximale. Un tel procédé requiert une quantité d'énergie très importante pour maintenir une si haute température. Par conséquent, les coûts d'opération sont élevés. Les deux prochains chapitres étudient des procédés moins énergivores et donc plus facilement rentables.

⁴ Il est important de noter que les coûts ont été évalués dans ce rapport de façon grossière et sont basés uniquement sur les bilans de matière et de chaleurs pour donner une estimation et permettre une comparaison. Aucun devis n'a été demandé.

CHAPITRE 5 DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE EN PRÉSENCE DE CO

La conclusion du Chapitre 4 est qu'il est possible de décomposer le phosphogypse dans l'air mais que la réaction nécessite une grande quantité d'énergie pour se dérouler à 1600°C. L'objectif principal du Chapitre 5 est de concevoir un procédé de décomposition du phosphogypse nécessitant une moins grande quantité d'énergie. Dans ce but, l'ensemble du procédé a été simulé sur ASPEN PLUS puis une série d'expériences a été réalisée afin d'étudier les paramètres optimums pour cette décomposition et pour la production de CaO et de SO₂. Dans un premier temps, des tests à l'aide de l'analyse thermogravimétrique ont permis de déterminer les caractéristiques de décomposition du phosphogypse suivant la température dans une atmosphère contrôlée. Par la suite, d'autres tests ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe en environnement réducteur puis en ajoutant une quantité limitée d'oxygène pour analyser l'effet de certains paramètres opérationnels sur les produits formés.

5.1 Théorie et simulations

Le principal objectif de la simulation réalisée sur ASPEN PLUS est d'évaluer la performance du procédé dans son ensemble et d'évaluer l'influence de certains paramètres. Elle est constituée de trois parties : la production de monoxyde de carbone (CO), la production d'ammoniac (NH₃) et la décomposition du phosphogypse. Elle est basée sur un flux d'entrée de 100 kg/h de CaSO₄ à 10% d'humidité (appelé « gypse »). La Figure 5-1 montre l'ensemble du procédé simulé sur ASPEN (voir aussi ANNEXE G). Les trois étapes seront détaillées dans les prochaines sections.

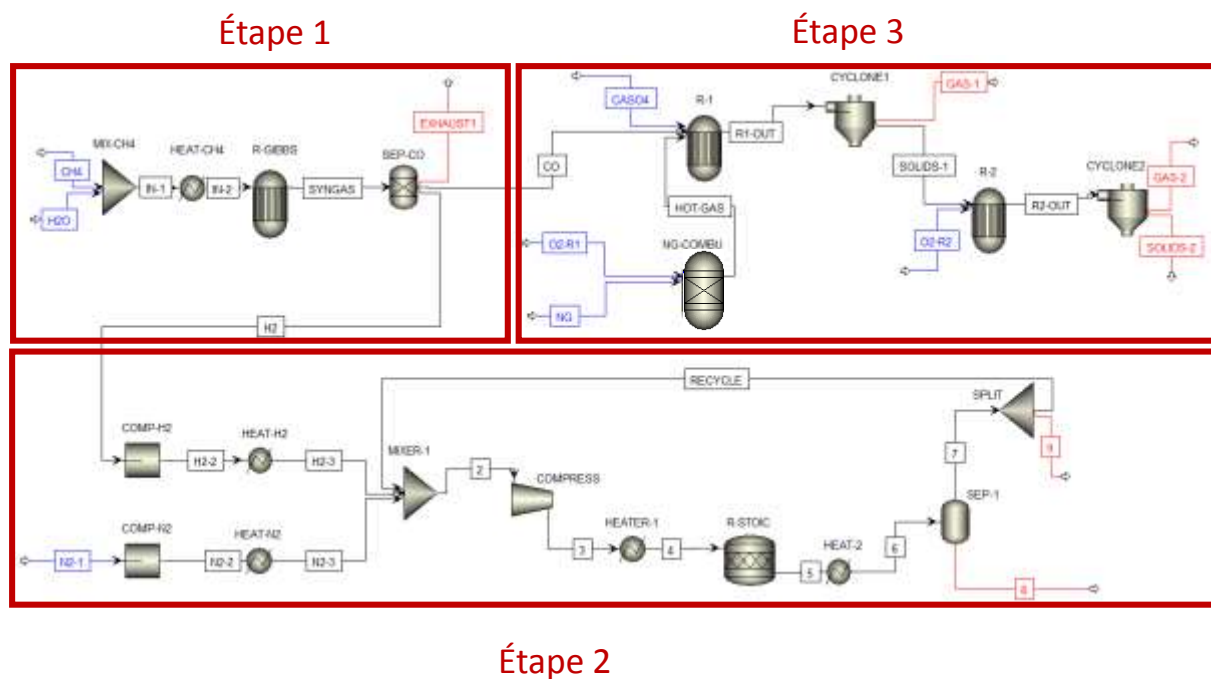


Figure 5-1: Diagramme du procédé sur ASPEN PLUS (voir en plus grand en ANNEXE G)

5.1.1 La production de monoxyde de carbone

Le CO requis pour décomposer le phosphogypse peut être produit à partir du reformage à la vapeur du méthane (CH_4) issu du gaz naturel. D'autres méthodes sont possibles comme la gazéification de la biomasse mais le reformage du méthane a été choisi car c'est un procédé connu et maîtrisé à l'échelle industrielle (Sasol en Afrique du Sud, Exxon aux États-Unis, Shell aux Pays-Bas...). De plus, le prix du gaz naturel est actuellement stable et peu élevé notamment grâce à l'exploitation croissante des gaz de schiste.

La production du CO est simulée sur ASPEN comme première étape du procédé. Le procédé de reformage à la vapeur du méthane est simulé par un réacteur Gibbs à 900°C et 1013 hPa avec deux flux d'entrée, le méthane et l'eau, et une sortie où les trois gaz sont séparés : CO relié à l'étape 3 (décomposition du gypse), le dihydrogène (H_2) relié à l'étape 2 (production de NH_3) et d'autres gaz relâchés avec les gaz de combustion. La Figure 5-2 présente le diagramme du procédé utilisé sur ASPEN pour l'étape 1. Le CH_4 et l'eau sont mélangés à 25°C et à pression atmosphérique puis sont chauffés à 500°C .

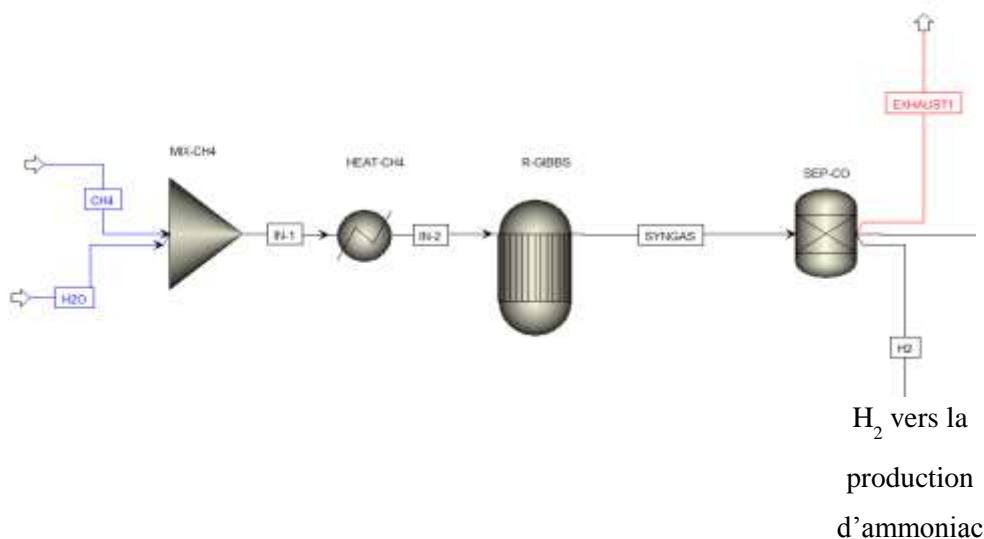


Figure 5-2 : Diagramme du procédé de l'étape 1 (ASPEN) de production de gaz de synthèse

Finalement, cette étape nécessite 10 kg/h de CH_4 et 11,25 kg/h d'eau pour obtenir assez de CO afin de décomposer les 100 kg/h de gypse.

5.1.2 La production d'ammoniac

Le dihydrogène produit par le reformage du méthane (étape 1) est utilisé pour produire NH_3 par le procédé HABER [61] représenté sur le diagramme Figure 5-3. Ce procédé a lieu à 500°C et à 20 MPa et contient une boucle de recyclage de 75%. Comme il a été noté dans la section 2.5.2, le procédé HABER existe déjà à l'échelle industrielle dans plusieurs entreprises.

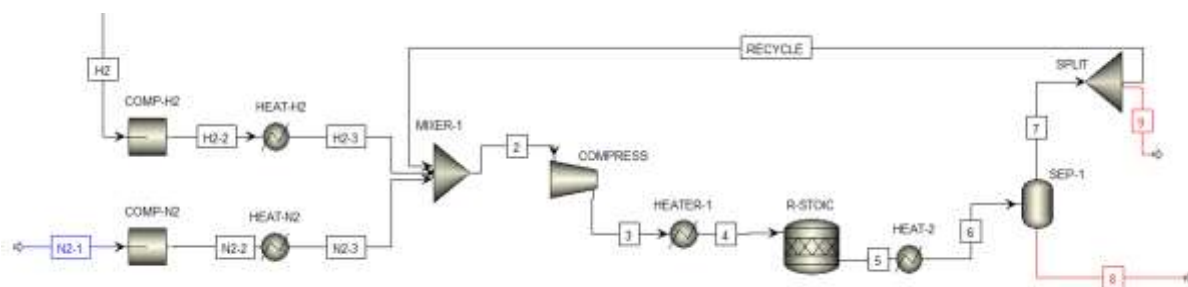


Figure 5-3: Diagramme de l'étape 2 (ASPEN) de production d'ammoniac

Cette étape requiert 8,5 kg/h d'azote (N_2) pour consommer les 3,6 kg/h de H_2 produits par l'étape 1 et environ 9 kg/h de NH_3 est produit.

5.1.3 Décomposition du sulfate de calcium

5.1.3.1 Influence de la température et de la quantité de monoxyde de carbone sur la décomposition du sulfate de calcium

La Figure 5-4 montre les résultats de la simulation sur FactSage de la décomposition de 100 t/h de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ suivant la quantité de CO injecté à 1100°C. Le logiciel FactSage calcule les quantités d'espèces produites à l'équilibre pour chaque quantité de CO injectée (entre 0 et 100 t/h). Les courbes de production de SO_2 et CaO présentées sur la Figure 5-4 atteignent un maximum lorsque 20 t/h de CO réagissent avec 100 t/h de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ à 1100°C. Dans ce cas, la conversion du $CaSO_4$ est maximale. Par la suite, si plus de 20 t/h de CO sont utilisées, les quantités de CaO et SO_2 produites diminuent. Il existe donc un optimum pour l'utilisation du CO lorsque le ratio massique CO sur $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ est égal à 0,2 (CO/PG=0,2 g/g). Théoriquement, à cet optimum le phosphogypse devrait être complètement décomposé en CaO solide et SO_2 et CO_2 gazeux. Si l'atmosphère contient aussi une grande quantité d'azote (plus de 200 t/h pour 100 t/h de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), la température optimale de décomposition s'abaisse à 1000°C.

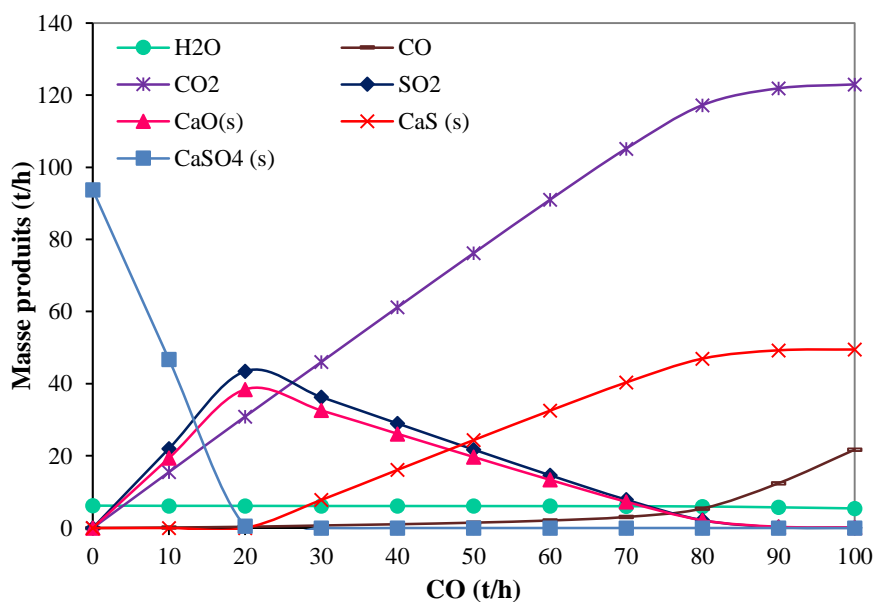


Figure 5-4: Produits de la simulation FactSage pour la décomposition à l'équilibre de 100 t/h de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ selon plusieurs valeurs de CO à 1100°C

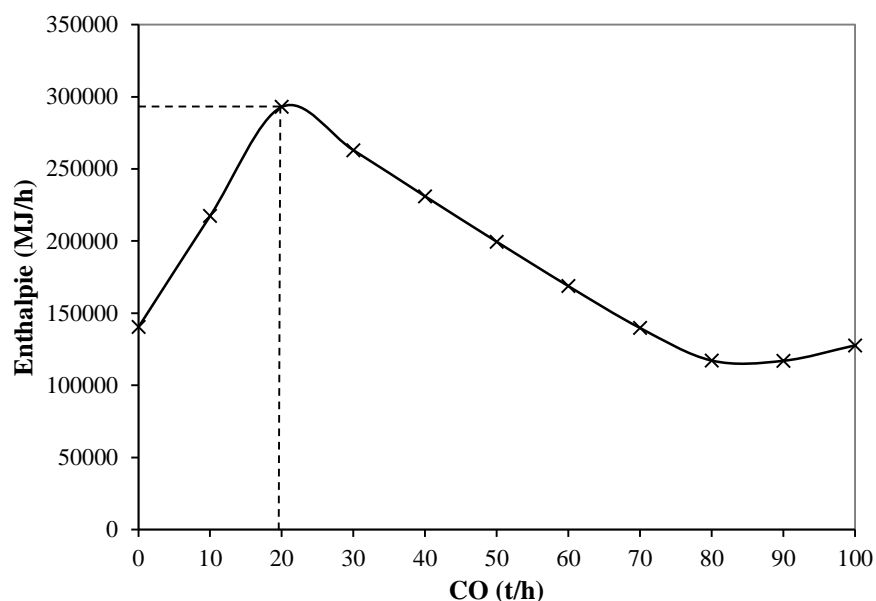


Figure 5-5 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et différentes quantités de CO à 1100°C . La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum (CO/PG=0,2 g/g).

La Figure 5-6 présente les résultats des simulations pour l'optimum de CO à différentes températures entre 25°C (représentant la température ambiante) et 1400°C . Les courbes de production de CaO et SO_2 atteignent un plateau à partir de 1100°C alors que les quantités de CaSO_4 et CaS deviennent nulles.

La température optimale de décomposition du phosphogypse en présence de CO est donc 1100°C . Ce résultat confirme qu'en présence de CO, la décomposition du phosphogypse a lieu à température moins élevée que dans le cas de la décomposition à l'air libre qui est complète à 1560°C .

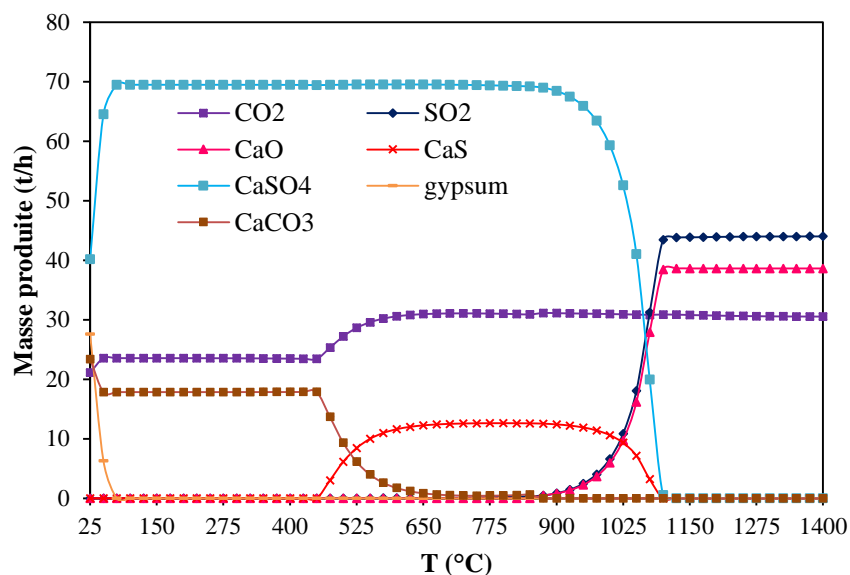


Figure 5-6: Température de décomposition du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 t/h) en présence de CO (20 t/h)

La 3^e étape de la simulation sur ASPEN est la décomposition du gypse à l'équilibre. Elle est composée de deux réacteurs Gibbs : un à 1000°C et 1013 hPa dans une atmosphère réductrice et un autre pour assurer l'oxydation du solide produit à 1100°C et 1013 hPa afin d'éliminer le sulfure de calcium (CaS) formé pendant la réaction de réduction de CaSO_4 . Un autre réacteur apparaît sur le diagramme du procédé mais, en réalité, il est inclus dans le réacteur 1. Il sert à apporter la chaleur de réaction par combustion du gaz naturel car les réactions de décomposition sont endothermiques.

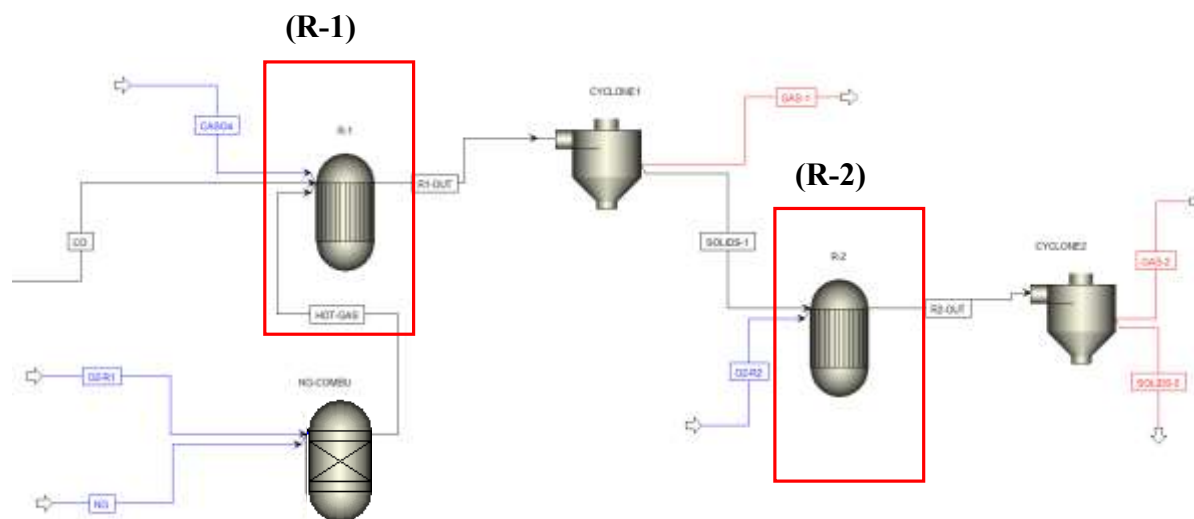


Figure 5-7: Diagramme de l'étape 3 de décomposition du gypse avec CO sur ASPEN

Le réacteur de combustion nécessite 1 kg/h de gaz naturel et 1 kg/h d'oxygène pour chauffer le réacteur 1 à 1000°C. Le réacteur 2 requiert 6190 kg/h d'air, il est suivi d'un cyclone pour séparer la phase solide des gaz.

5.1.3.2 Influence de certains additifs sur la décomposition du sulfate de calcium

La revue de littérature a permis de montrer que certains composés chimiques ajoutés lors de la formation du ciment pouvaient avoir un effet sur la décomposition du sulfate de calcium comme Fe_2O_3 , SiO_2 , CaCl_2 ou Al_2O_3 (voir section 2.4.3). Leur présence permettrait d'abaisser la température à laquelle la décomposition de CaSO_4 débute. D'après la littérature (voir section 2.4.3), le composé le plus intéressant semble être Fe_2O_3 car, en présence de 5% massique de Fe_2O_3 , la température de décomposition de CaSO_4 diminuerait de 100°C et la production de CaS semblerait être diminuée au profit de la production de CaO ce qui correspond aux objectifs de ce projet.

La Figure 5-8 illustre les produits formés par les réactions à l'équilibre entre $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, Fe_2O_3 et N_2 . Chaque point correspond à l'état d'équilibre entre 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, 5t/h de Fe_2O_3 et 200 t/h de N_2 (système fermé). Rappelons que, seul, CaSO_4 commence à disparaître à partir d'environ 1300°C et a complètement réagi à 1400°C (voir Figure 4-1) alors qu'en présence de 200 t/h de N_2 , il commence à disparaître à environ 1100°C et il a complètement réagi à 1400°C. Par contre, en présence de N_2 et de Fe_2O_3 , la décomposition de CaSO_4 débute vers 1000°C et se termine aussi à 1400°C. En présence de Fe_2O_3 , la production de SO_2 débute vers 1000°C alors que celle de CaO commence vers 1200°C. Sans Fe_2O_3 , SO_2 et CaO commencent à être formés à la même température, à 1100°C. En revanche, les quantités maximales produites, obtenues à partir de 1400°C, sont égales dans les deux cas.

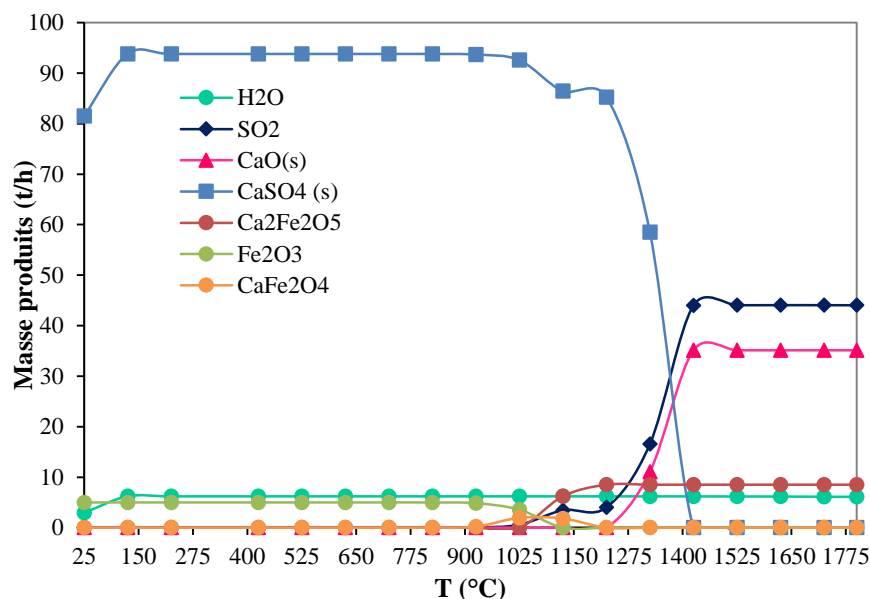


Figure 5-8 : Produits formés à l'équilibre par la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mélangé à 5 t/h de Fe_2O_3 en présence de 200 t/h d'azote (selon FactSage) suivant la température

La Figure 5-9 illustre les produits formés par les réactions à l'équilibre entre $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, Fe_2O_3 et CO (à l'optimum). Rappelons qu'en présence de CO à l'optimum, CaSO_4 commence à disparaître à partir d'environ 900°C et a complètement réagi à 1100°C (voir Figure 5-6 et Figure 5-10). Par contre, en présence de CO et Fe_2O_3 , la décomposition de CaSO_4 débute vers 700°C et se termine aussi à 1100°C. En présence de Fe_2O_3 , la production de SO_2 débute vers 700°C alors que celle de CaO commence vers 900°C. Sans Fe_2O_3 , SO_2 et CaO commencent à être formés à la même température, 900°C. En revanche, les quantités maximales produites, c'est-à-dire à 1100°C sont égales dans les deux cas.

Finalement, il semblerait d'après les résultats obtenus par FactSage que la présence de 5% en masse de Fe_2O_3 mélangé au gypse provoque une diminution de 100 à 200°C de la température de décomposition de CaSO_4 commençant par produire $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et SO_2 . Par contre, la présence de Fe_2O_3 ne semble pas influencer la production de CaO. Quant à la production de CaS, en présence de Fe_2O_3 , elle débute à 525°C par la décomposition de CaCO_3 alors qu'en l'absence de Fe_2O_3 elle commence à 425°C pour disparaître complètement dans les deux cas à 1100°C, quand SO_2 et CaO sont maximum. Pour conclure, en théorie Fe_2O_3 n'aura pas d'influence sur le résultat de l'équilibre entre CaSO_4 et CO à 1100°C.

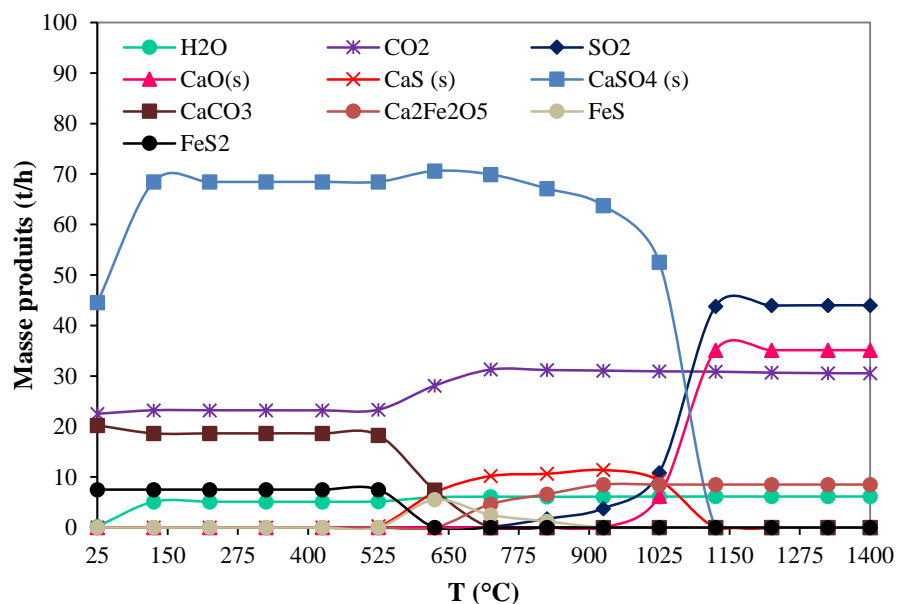


Figure 5-9 : Produits formés à l'équilibre par la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mélangé à 5 t/h de Fe_2O_3 en présence de 20 t/h de CO (selon FactSage) suivant la température

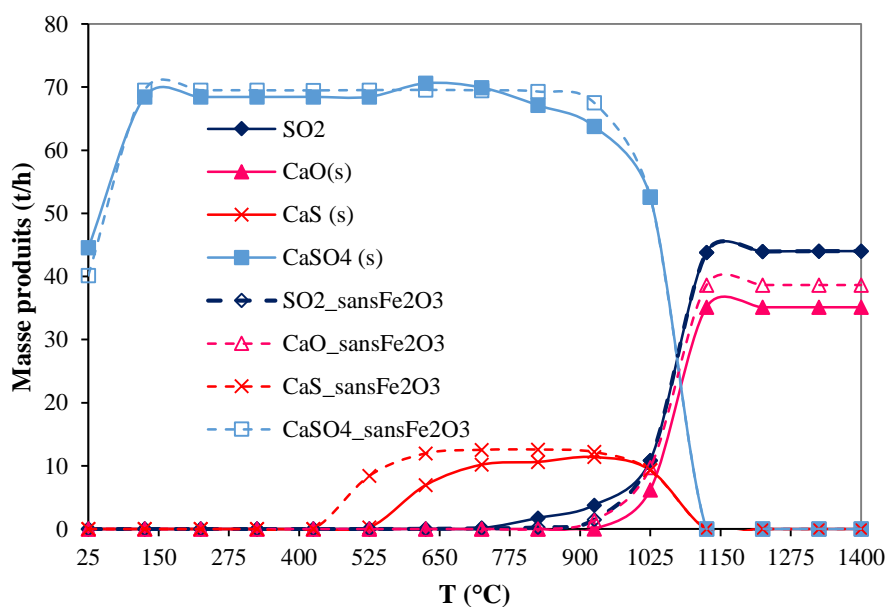


Figure 5-10 : Produits formés à l'équilibre par la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mélangé à 5 t/h de Fe_2O_3 (en trait plein) puis ceux de la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en présence de 20 t/h de CO suivant la température (selon FactSage)

Finalement, la Figure 5-11 montre l'effet de quatre additifs utilisés pour la production de clinker sur certains produits de la décomposition du gypse en milieu réducteur (avec la valeur optimale de CO et l'additif représentant 5% de la masse totale de solide). Les résultats ont été obtenus par la simulation FactSage (à l'équilibre). Par souci de clarté, comme l'intérêt principal de cette figure est de comparer les quantités de CaO, CaS et SO₂ produites ainsi que le taux de décomposition de CaSO₄, toutes les espèces produites ne sont pas représentées. Une comparaison avec la Figure 5-6 montre que CaCl₂ n'a pas d'effet notable sur les espèces produites. En revanche, en présence de Fe₂O₃ ou d'Al₂O₃, la production de SO₂ commence vers 700°C et 600°C en présence de SiO₂. Par contre, avec ces trois composés, la quantité de maximale de CaO produite (après 1100°C) est moins importante que celle produite par le gypse seul.

Pour conclure, l'additif le plus intéressant semble être l'oxyde de fer Fe₂O₃ puisqu'il permet à la décomposition de CaSO₄ de commencer à une température plus basse (voir Tableau 5-1). Par contre, le taux de conversion de CaSO₄ n'atteint 100% qu'à 1100°C, avec ou sans additifs. Par ailleurs, il est important de remarquer que la présence de CaCl₂ peut conduire à la formation de HCl, gaz très corrosif, qui peut compliquer l'utilisation du gaz produit par la suite (voir Tableau 5-1).

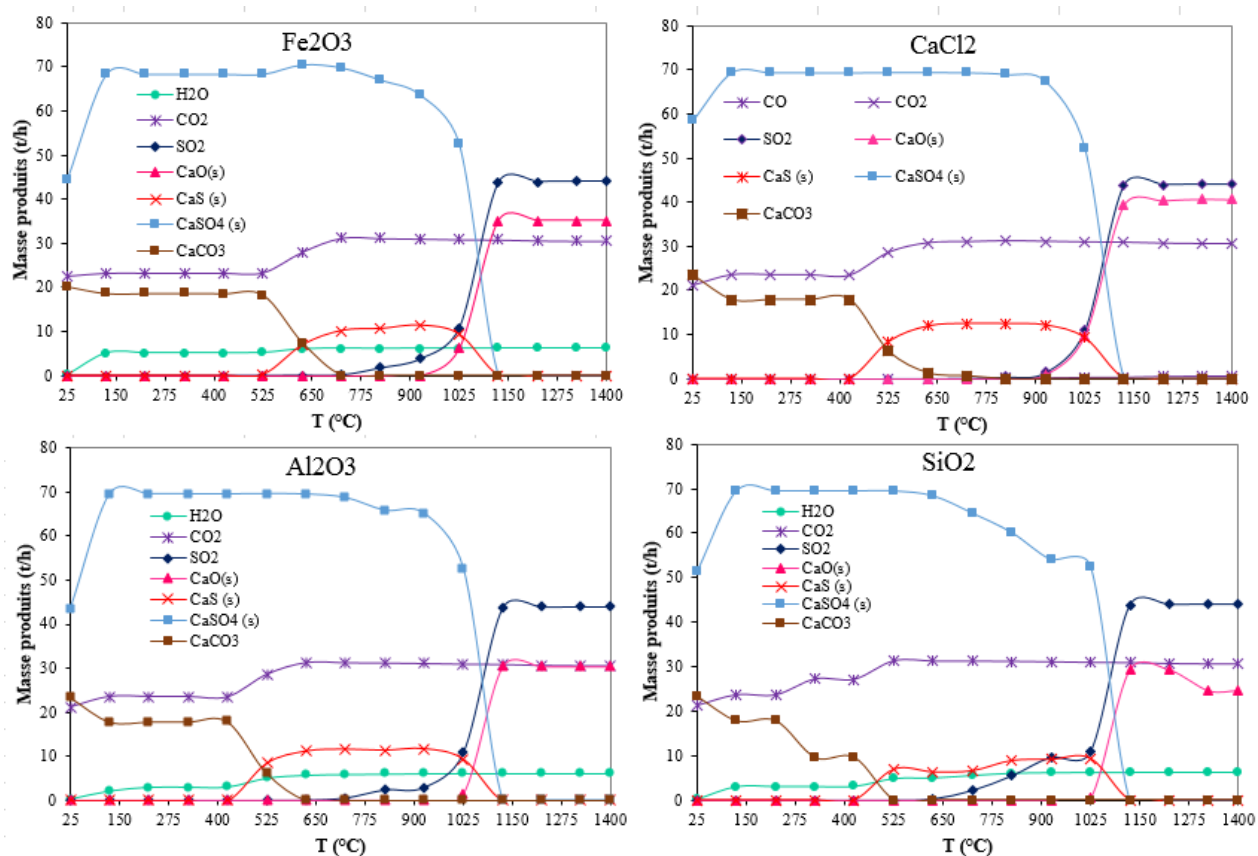


Figure 5-11 : Effets de la présence d'additifs (Fe₂O₃, CaCl₂, Al₂O₃ et SiO₂) sur la décomposition de 100 t/h de CaSO₄·2H₂O avec 20 t/h de CO avec FactSage. Évolution des quantités produites de H₂O(g), CO₂(g), SO₂(g), CaO(s), CaS(s), CaSO₄(s) et CaCO₃(s) suivant la température.

Tableau 5-1 : Effets des additifs d'après les résultats sur FactSage avec 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, 20 t/h de CO et 5 t/h d'additif

| Espèces | Proportion | Espèces majoritairement produites à 1100°C | Production de SO_2 | Production de CaO | Production de CaS |
|-------------------------|-------------|---|-----------------------------|------------------------|---|
| Fe_2O_3 | 5% massique | Solide : CaO, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Gaz : SO_2 , CO_2 , H_2O , CO | T=700°C Max 44 t/h | T=900°C Max 35 t/h | Entre T=500°C et 1100°C \leq CaO après 1025°C |
| CaCl_2 | 5% massique | Solide : CaO, $\text{CaO}(\text{CaCl}_2)_4$ Gaz : SO_2 , CO_2 , H_2O , HCl, CO | T=900°C Max 44 t/h | T=900°C Max 41 t/h | Entre T=400°C et 1100°C \leq CaO après 1025°C |
| SiO_2 | 5% massique | Solide : CaO, Ca_2SiO_4 Gaz : SO_2 , CO_2 , H_2O , CO | T=600°C Max 44 t/h | T=1000°C Max 25 t/h | Entre T=400°C et 1100°C \leq CaO après 1100°C |
| Al_2O_3 | 5% massique | Solide : CaO, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Gaz : SO_2 , CO_2 , H_2O , CO | T=700°C Max 44 t/h | T=1000°C Max 30 t/h | Entre T=400°C et 1100°C \leq CaO après 1100°C |

Plusieurs auteurs ont étudié la décomposition de CaSO_4 en présence de CO_2 [29, 37]. En effet, CO_2 étant présent dans les produits de la réaction entre CaSO_4 et CO (voir réactions (3) et (4)), il semble intéressant d'étudier l'effet de la présence de CO_2 dans l'atmosphère de décomposition du gypse. La Figure 5-12 illustre les quantités des principales espèces produites par la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 20 t/h de CO pour quatre débits de CO_2 correspondant aux ratios massiques CO_2/CO de 1, 5, 10 et 50. Pour le ratio $\text{CO}_2/\text{CO}=1$, la présence de CO_2 ne semble pas présenter d'effet significatif sur la décomposition du gypse. Cependant, pour $\text{CO}_2/\text{CO}=5$, la présence de CO_2 diminue la quantité de CaS présente entre 1000°C et 1100°C puis pour $\text{CO}_2/\text{CO}=10$, la production de SO_2 débute vers 700°C et celle de CaO vers 800°C au lieu de 900°C.

Enfin, avec un excès de CO_2 , CaS n'est plus du tout produit à partir de 900°C au lieu de 1100°C . De plus, la production de SO_2 débute vers 550°C et celle de CaO vers 650°C .

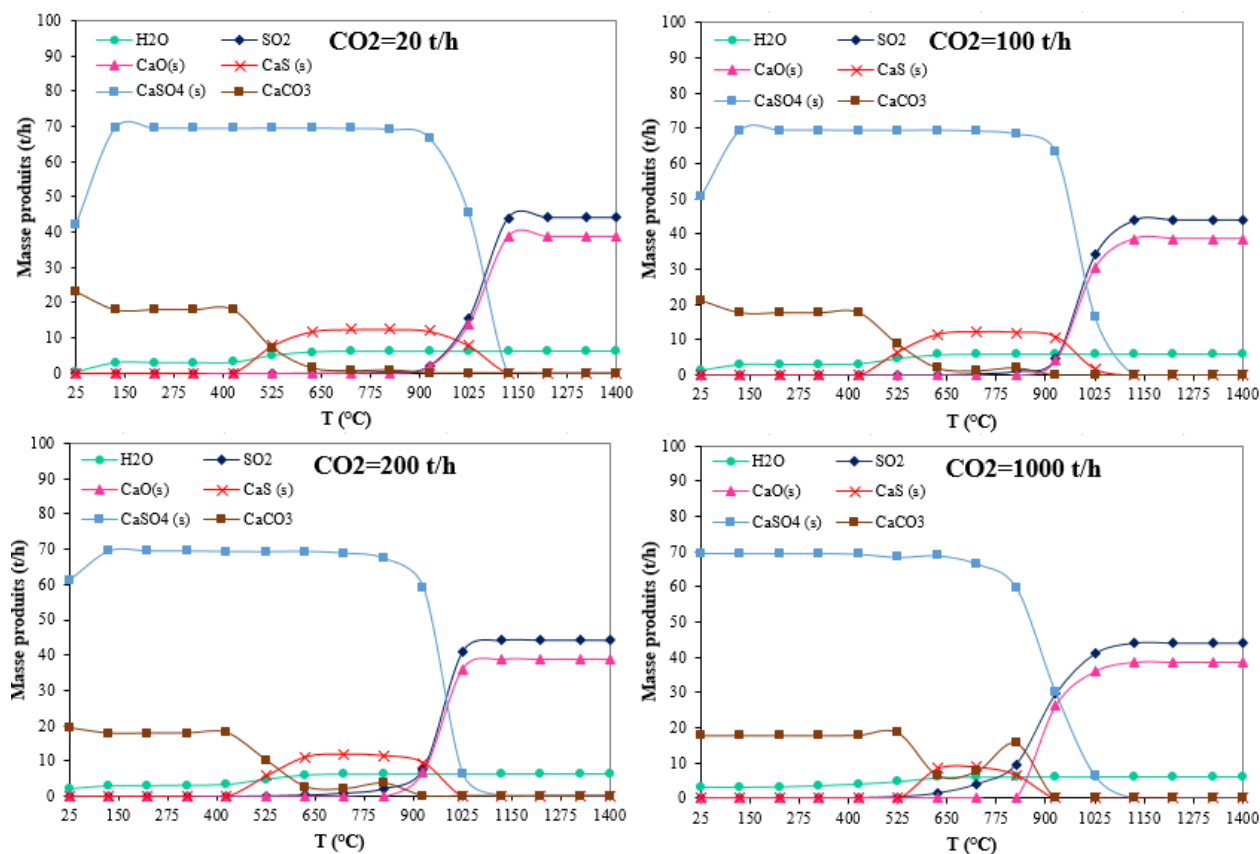


Figure 5-12 : Effets de la présence de CO_2 sur la décomposition de 100 t/h de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec 20 t/h de CO avec FactSage. Évolution des quantités produites de $\text{H}_2\text{O(g)}$, $\text{SO}_2(\text{g})$, CaO(s) , CaS(s) , $\text{CaSO}_4(\text{s})$ et $\text{CaCO}_3(\text{s})$ suivant la température pour 4 quantités de CO_2 (20, 100, 200 et 1000 t/h).

Pour conclure, l'utilisation d'une grande quantité de CO_2 semble favorable à la production de CaO et de SO_2 à partir de la décomposition du phosphogypse même si le taux de conversion de CaSO_4 n'est de 100% qu'à partir de 1100°C en théorie. En revanche, la quantité de CO_2 introduite ne sera pas consommée mais ajoutée à la quantité de CO_2 produite par les réactions entre CaSO_4 et CO . Ainsi, il pourrait être intéressant de recycler la quantité de CO_2 présente dans le gaz produit afin d'éviter une trop grande consommation de CO_2 et surtout un rejet trop important de CO_2 dans l'environnement. Cependant, pour cela il serait nécessaire de séparer SO_2 de CO_2 .

5.1.4 Résultats obtenus par la simulation avec ASPEN

Plusieurs tests ont été réalisés sur les paramètres des réacteurs pour déterminer les conditions optimales d'opération. L'objectif est d'obtenir des valeurs maximales de quantité de SO_2 et de CaO au total. Dans un premier temps, il a fallu déterminer les quantités nécessaires d'entrants sachant que celle du phosphogypse (caractérisé par CaSO_4 à 10% d'humidité) a été fixée à 100 kg/h en optimisant les quantités de SO_2 et de CaO . Puis, la température des réacteurs 1 et 2 est importante à déterminer car c'est aussi un paramètre déterminant concernant les taux de conversion pour les différentes réactions mises en jeu.

5.1.4.1 Réacteur 1 : réduction

Premièrement, après plusieurs tests réalisés sur la simulation modifiant la quantité de CO produite par l'étape 1, il a été noté qu'une quantité de moles de CO équivalente à celle de CaSO_4 est nécessaire pour convertir tout le CaSO_4 . Autour de 16 kg/h de CO sont produites par la réaction entre 10 kg/h de CH_4 et 11,3 kg/h de vapeur d'eau.

Afin de déterminer la température optimum de la décomposition de CaSO_4 en milieu réducteur (dans le réacteur 1), le taux de conversion a été calculé pour des températures comprises entre 900°C et 1600°C. Il est intéressant d'obtenir le plus haut taux de conversion possible tout en minimisant la température de fonctionnement. En effet, une température trop importante nécessite des matériaux plus résistants et plus coûteux. La Figure 5-13 montre que CaSO_4 est converti à 100% à partir de 1100°C, confirmant les résultats obtenus avec FactSage. L'évolution des rendements chimiques des composés SO_2 , CaO , CO_2 et CaS suivant la température du réacteur 1 (entre 900 et 1600 °C) est illustrée sur la Figure 5-14. Pour CaO , SO_2 et CO_2 produits, le rendement chimique devient maximal à partir de 1100°C, il est alors autour de 35% pour SO_2 et CaO et 30% pour CO_2 . Quant à CaS , il n'est plus présent dans les produits à partir de 1100°C alors qu'en dessous de cette température son rendement chimique est d'environ 5%.

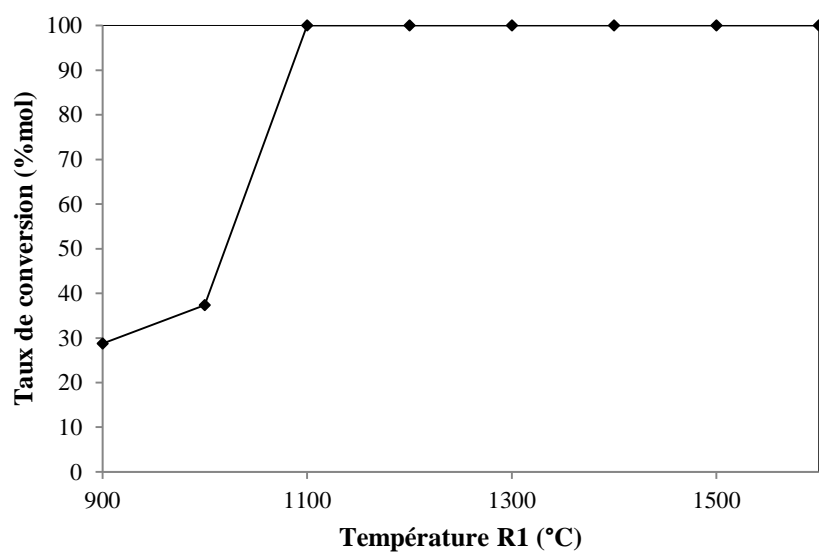


Figure 5-13: Taux de conversion du CaSO_4 en fonction de la température du réacteur 1 (décomposition de CaSO_4 en milieu réducteur) sur ASPEN

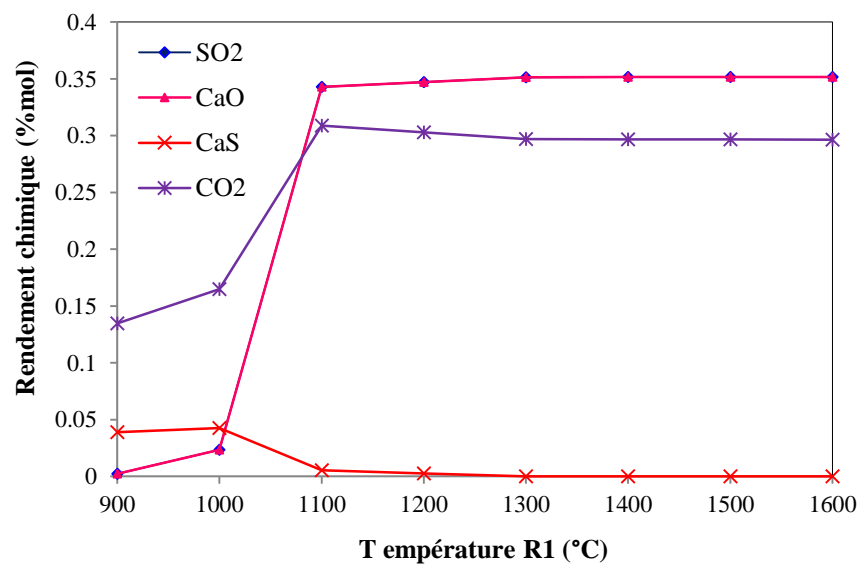


Figure 5-14: Rendements chimiques des différents composants selon la température du réacteur 1 (décomposition de CaSO_4 en présence en milieu réducteur) sur ASPEN

D'après ces premiers résultats, il semble intéressant de fixer la température du réacteur 1 à 1100°C. Cependant, en ajoutant un second réacteur à la suite du réacteur 1 afin d'oxyder ce qu'il reste de

CaS après la réaction à 1000°C, les quantités de SO₂ et de CaO produites au total sont plus importantes. La quantité de SO₂ totale est obtenue en ajoutant celle présente en sortie du réacteur 1 à celle produite par le réacteur 2. La quantité totale de CaO produite se trouve à la sortie du réacteur 2. Il est donc nécessaire de connaître le couple de température ($T_{\text{réacteur1}}$, $T_{\text{réacteur2}}$) optimisant le procédé soit d'après la simulation sur ASPEN (1000°C, 1100°C). Cependant, ce résultat est à confirmer expérimentalement. De plus, les quantités supplémentaires associées de CaO et SO₂ produites ne seront peut-être pas suffisantes pour couvrir les coûts associés à la mise en place d'un second réacteur.

5.1.4.2 Réacteur 2 : oxydation

Le réacteur 2 sert à l'oxydation du CaS, 6190 kg/h d'air est injectée avec la phase solide produite par le réacteur 1, ainsi tout le CaS restant est consommé. La température du réacteur 1 a été fixée à 1000°C afin d'obtenir le taux de conversion de CaSO₄ le plus important en produisant CaS. Les rendements chimiques de SO₂, CaO et CaSO₄ ont été calculés pour différentes températures du réacteur 2 entre 900°C et 1400°C. Comme l'illustre la Figure 5-15, lorsque la température du réacteur 2 est supérieure à 1100°C, les rendements chimiques de CaO et de SO₂ sont maximums, environ 55% pour CaO et 45% pour SO₂, et CaSO₄ n'est pas présent.

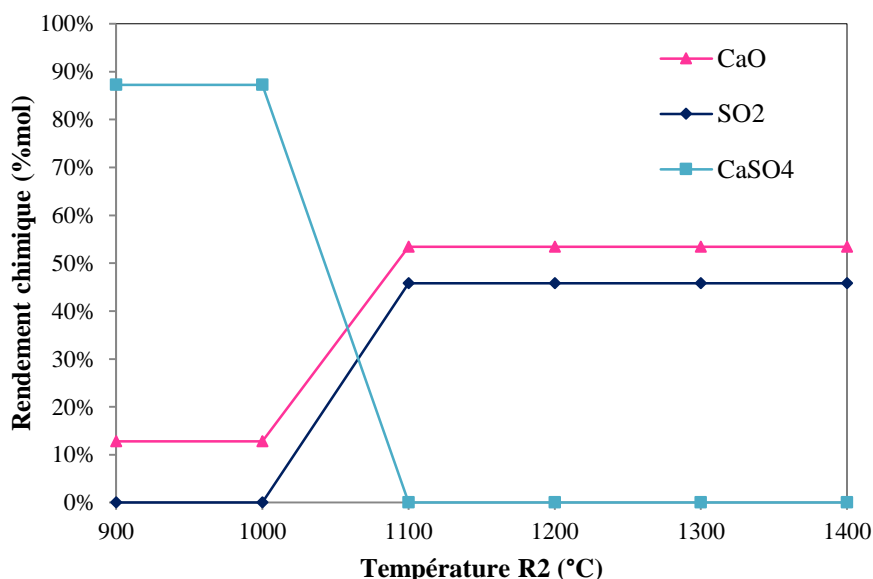


Figure 5-15: Rendements chimiques des différents composants suivant la température du réacteur 2 (oxydation) sur ASPEN

Finalement, la simulation sur ASPEN a été réalisée avec un réacteur à 1000°C puis avec un réacteur à 1100°C donnant les résultats présentés dans le Tableau 5-2. Puis la température du réacteur 1 (milieu réducteur) a été fixée à 1000°C et celle du réacteur 2 (milieu oxydant) à 1100°C donnant les résultats présentés dans le Tableau 5-3.

Tableau 5-2 : Quantités de SO₂, CaO, CaSO₄ et CaS produites en sortie du réacteur 1 par la décomposition de 100 kg/h de CaSO₄ à 10% d'humidité avec ASPEN

| Réacteur 1 | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------|
| (kg/h) | T=1000°C | T=1100°C |
| SO₂ | 5,88 | 45,66 |
| CaO | 5,15 | 39,97 |
| CaSO₄ | 62,67 | 0 |
| CaS | 11,95 | 0,80 |

Tableau 5-3 : Quantités de SO₂, CaO, CaSO₄ et CaS produites en sortie du réacteur 2 (placé à la suite du réacteur 1) par la décomposition de 100 kg/h de CaSO₄ à 10% d'humidité avec ASPEN

| Réacteur 2 (réacteur 1 à 1000°C) | | |
|---|-----------------|--------------|
| (kg/h) | T=1100°C | TOTAL |
| SO₂ | 39,72 | 45,60 |
| CaO | 40,38 | 40,38 |
| CaSO₄ | 0 | 0 |
| CaS | 0 | 0 |

Pour conclure, la présence du réacteur 2 n'ajouterait que 0,41 kg/h de CaO (soit environ ≈1% de la masse de CaO produite) et éliminerait 0,8 kg/h de CaS sans avoir d'effet significatif sur la production totale de SO₂. D'après ces résultats, il n'est pas avantageux d'ajouter un second réacteur, un seul réacteur fonctionnant à 1100°C devrait suffire pour décomposer CaSO₄.

5.2 Expériences

5.2.1 Les résultats de l'analyse thermogravimétrique

Afin de déterminer les températures de décomposition du phosphogypse en atmosphère réductrice (CO) puis oxydante (air ou O₂), des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur différents échantillons. Des échantillons de 20 mg de phosphogypse ont tout d'abord été placés dans l'ATG en atmosphère réductrice en injectant du monoxyde de carbone (CO) à 4 débits différents (10, 20, 40 et 80 ml/min) avec un taux de chauffe de 20°C/min de la température ambiante (environ 25°C) à 1000°C. Pour comparer les deux milieux de décomposition du phosphogypse, un test similaire a été réalisé en atmosphère oxydante en introduisant de l'air au lieu de CO (voir Figure 5-16 ci-dessous).

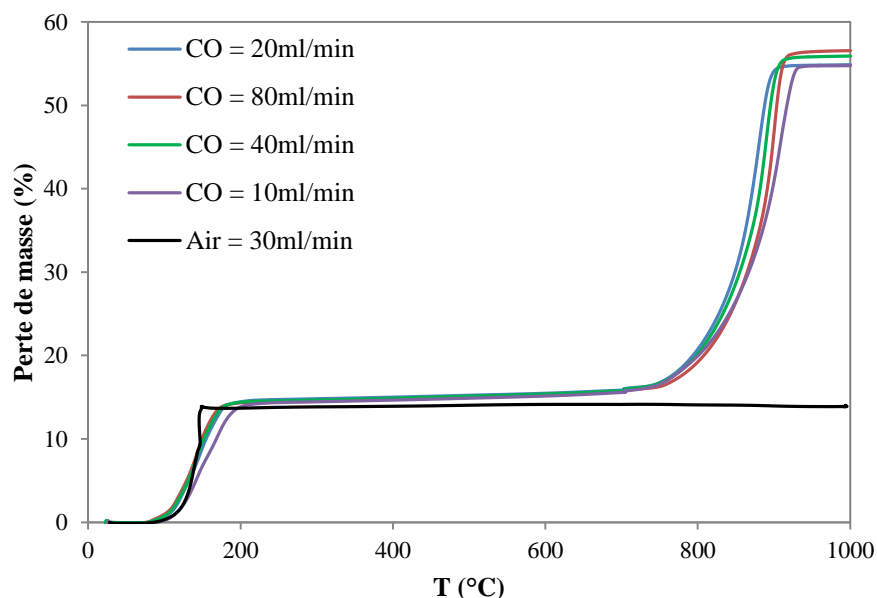


Figure 5-16 : Perte de masse du phosphogypse en fonction de la température mesurée par l'ATG pour différentes quantités de CO introduite dans l'appareil avec un taux de chauffe de 20°C/min
 (Perte de masse à l'instant t (%))= $\frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100$

Ces courbes illustrent une perte de masse d'environ 15% confirmant l'évaporation de l'eau entre 110°C et 200°C selon les réactions (27) et (28) données ci-dessous ainsi que la décomposition du gypse en milieu réducteur entre 750°C et 950°C qui n'a pas lieu en milieu oxydant. La décomposition thermique du sulfate de calcium déshydraté a lieu selon deux réactions en série, proche de la température de décomposition, l'anhydrite étant finalement obtenue (CaSO_4), selon les réactions chimiques suivantes[62]:



On peut aussi en déduire que plus le débit de CO est important, plus la perte de masse est importante, autour de 55% pour un débit de 20 ml/min et 58% pour 80 ml/min. En revanche, en présence d'air, aucune autre réaction que l'évaporation de l'eau n'a lieu avant 1000°C.

Sur la Figure 5-17, les courbes illustrent l'effet de la présence de Fe_2O_3 mélangé au phosphogypse sur le profil de perte de masse en fonction de la température et en présence de CO. Les conditions d'opération sont les mêmes pour les deux courbes, c'est-à-dire que l'atmosphère était composée de 10 ml/min de CO et le taux de chauffe était de 20°C/min. Dans le cas de la courbe grise, l'échantillon placé dans l'ATG était composé de 20mg de phosphogypse alors que, pour la courbe noire, le solide d'une masse totale de 20mg était composé de 90% de phosphogypse et 10% de Fe_2O_3 . La perte de masse finale du phosphogypse seul est de 59% alors que celle du phosphogypse mélangé à Fe_2O_3 est de 52%. Ces deux courbes suivent la même tendance et il est normal que la perte de masse soit environ 10% plus faible avec Fe_2O_3 puisque le fer ne va pas réagir. D'ailleurs, le premier pallié est plus important pour l'échantillon constitué uniquement de phosphogypse puisque ce pallié correspond à l'évaporation de l'humidité contenue dans le phosphogypse. Par contre, la perte de masse ne débute pas à la même température dans les deux cas. En effet, la courbe noire montre qu'en présence de Fe_2O_3 , la perte de masse a débuté vers 700°C alors qu'elle a commencé vers 800°C pour le phosphogypse seul. Ces résultats confirment donc les résultats obtenus par la simulation avec FactSage (voir section 5.1.3.2) montrant que la décomposition du

gypse ou du phosphogypse débute à plus basse température en présence de Fe_2O_3 (aux alentours de 100°C de moins).

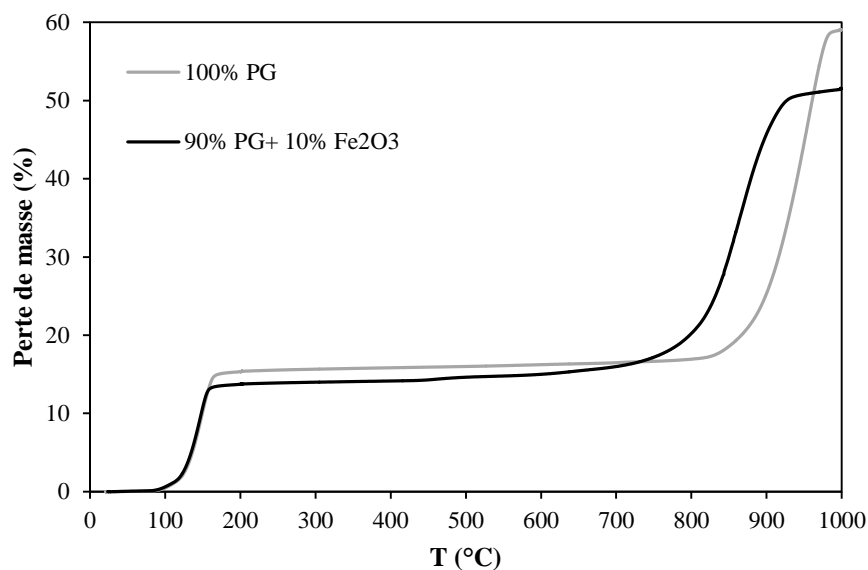


Figure 5-17 : Perte de masse du phosphogypse en fonction de la température mesurée par l'ATG avec 10 ml/min de CO introduit dans l'appareil avec un taux de chauffe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (entre 20° et 1000°C)

Finalement ces résultats montrent que la présence de CO abaisse la température de décomposition du phosphogypse à environ 1000°C . De plus, l'ajout de Fe_2O_3 pourrait permettre d'abaisser cette température de 100°C et donc de réduire l'énergie requise par la réaction de décomposition du gypse ou phosphogypse. Cependant, il est important de remarquer que l'ATG possède certaines limites. En effet, il correspond à un système ouvert puisque le gaz traverse l'enceinte chauffée dans laquelle repose le solide mais n'y reste pas, et cela pendant tout le temps de chauffe, alors que les simulations réalisées avec FactSage représentent un système fermé à une température précise. Ainsi, selon le taux de chauffe utilisé, la valeur du débit de gaz et les vitesses de réaction, les résultats peuvent être différents à cause de ce paramètre. De plus, seule la surface des particules de solide en contact avec le gaz va réagir. Le transfert sera meilleur dans le cas d'expériences dans un réacteur à lit fluidisé, par exemple, pouvant alors mener à des résultats différents.

5.2.2 Décomposition du phosphogypse en réacteur à lit fixe

Afin de déterminer plus précisément le comportement de 1g de phosphogypse en atmosphère réductrice et oxydante et d'analyser le gaz produit par les réactions, une 2^e série d'expériences a été réalisée dans un réacteur à lit fixe (détails du montage dans la section 3.2). Une série de neuf tests a été effectuée en injectant du CO dilué avec l'azote (N₂) pendant 6000 s (temps nécessaire pour que la réaction soit complète) puis deux autres tests ont été réalisés pendant 6000 s en injectant de l'oxygène (O₂) à la place du CO après 4000 s.

5.2.2.1 En milieu réducteur

Les trois premiers tests en milieu réducteur ont été réalisés à différentes températures (800°C, 900°C et 1000°C) avec une faible concentration de CO fixée à 150 ppm dans de l'azote dans le but de déterminer l'influence de la température sur la composition du solide et du gaz en sortie. La spectrométrie photo électronique X permet de déterminer la composition chimique du produit solide récupéré dans le tube après refroidissement du réacteur et le spectromètre à transformée de Fourier (FT-IR) fournit les composés chimiques du gaz produit.

5.2.2.1.1 *Les résultats de la spectrométrie photo électronique X (XPS) et de la diffractométrie à rayon X (XRD)*

Les résultats de l'analyse XPS (principe expliqué dans la section 3.3) sont présentés dans le Tableau 5-4 ci-dessous. Ils montrent que le taux de conversion en CaSO₄ et le rendement chimique par rapport au CaO augmentent lorsque la température augmente de 800 à 1000°C. Une température de 1000°C a donc été choisie pour continuer les expériences afin d'avoir une meilleure conversion et un meilleur rendement chimique.

Tableau 5-4: Caractéristiques de la phase solide produite après 6000s selon la température du réacteur

| T (°C) | Gaz entrant: %CO | CaSO₄ (%mol) | CaO (%mol) | Taux de conversion CaSO₄ (%) | Rendement chimique CaO (%) |
|-------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--|---|
| 800 | 0.015% | 92 | 8 | 8 | 0,6 |
| 900 | 0.015% | 88 | 12 | 12 | 1,4 |
| 1000 | 0.015% | 85 | 15 | 15 | 2,3 |

D'après les résultats de l'analyse XPS (voir Tableau 5-5), le fait d'augmenter la concentration de CO de 4 à 33% augmente le taux de conversion en CaSO₄. Cependant, au-dessus de 8% de CO, le rendement chimique en CaO décroît à cause de la formation de CaS. Ainsi, plus la quantité de CO présente dans le gaz est importante, meilleure est la conversion de CaSO₄ mais la réaction produit aussi CaS qui devra donc être décomposé à son tour en CaO et SO₂. Il semblerait donc que 8% de CO soit la quantité optimale à utiliser afin de maximiser les productions de CaO et SO₂. La possibilité de convertir CaS produit en CaO et SO₂ est étudiée dans la section 5.1.4.2. Notons qu'il est possible d'estimer une incertitude liée aux résultats de l'analyse XPS d'environ 10%.

Tableau 5-5 : Composition de la phase solide produite après 6000s à 1000°C selon la concentration en CO du gaz en entrée

| Gaz entrant: %CO | CaSO₄ (mole%) | CaO (mole%) | CaS (mole%) | Taux de conversion CaSO₄ (%) | Rendement chimique CaO (%) | Rendement chimique CaS (%) |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|--|---|---|
| 4% | 45 | 55 | 0 | 55 | 30 | 0 |
| 8% | 9 | 80 | 11 | 91 | 73 | 10 |
| 11% | 9 | 71 | 20 | 91 | 65 | 18 |
| 14% | 14 | 69 | 17 | 86 | 59 | 14 |
| 17% | 7 | 64 | 29 | 93 | 60 | 27 |
| 33% | 0 | 84 | 16 | 100 | 84 | 16 |

Les résultats de l'analyse XRD du solide récupéré à la fin des expériences sont illustrés par la Figure 5-18 et Figure 5-23 mais il est difficile de différencier les pics issus de la présence de CaSO_4 et ceux de CaS car ils se superposent (voir ANNEXE B et section 3.3).

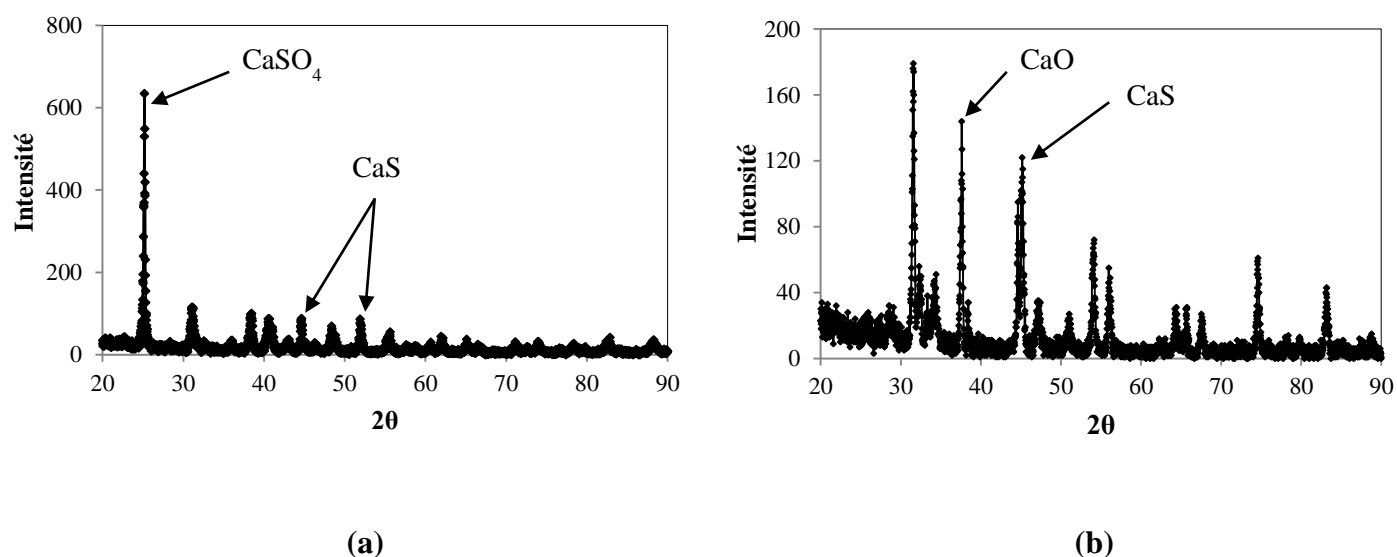


Figure 5-18: Analyse XRD du solide produit: (a) après l'expérience dans le four (avec air) à 1400°C et (b) après l'expérience avec 30% CO à 1000°C

5.2.2.1.2 Les résultats de la spectrométrie à transformée de Fourier (FT-IR)⁵

Pour montrer comment la composition du gaz produit par la décomposition du gypse évolue selon la quantité de CO introduite dans le système, CO, en tant que gaz réactif, a été mélangé à de l'azote, gaz porteur, et leurs débits respectifs ont été ajustés de façon à obtenir une concentration de CO de

⁵ Notons qu'il s'est avéré que la proportion de SO_2 dans le gaz à analyser était bien plus élevée que la gamme de concentration pour laquelle l'appareil était calibré. Les résultats peuvent être comparés entre eux et l'évolution dans le temps peut être analysée mais les valeurs ne pourront pas être utilisées.

4, 8, 11, 14, 17 et 33% du volume de gaz total (voir Tableau 5-6). Le gaz entre en continu et passe à travers le tube en alumine placé dans le four chauffé jusqu'à 1000°C.

Tableau 5-6 : Les débits des gaz entrants dans le réacteur à lit fixe

| Débits des gaz (ml/min) | | Débit total de gaz (ml/min) | [CO] (%vol.) | Masse de CO ⁶ (g) |
|----------------------------|----------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------|
| CO | N ₂ | | | |
| 10 | 250 | 260 | 4 | 0,27 |
| 20 | 250 | 270 | 8 | 0,54 |
| 30 | 250 | 280 | 11 | 0,81 |
| 40 | 250 | 290 | 14 | 1,08 |
| 50 | 250 | 300 | 17 | 1,35 |
| 100 | 200 | 300 | 33 | 27 |

Comme l'illustre la Figure 5-19, l'augmentation de la concentration de CO de 4 à 8% augmente la quantité de SO₂ produit alors qu'une concentration de CO plus élevée que 8% diminue la quantité de SO₂ produite par la réaction ce qui confirme les données trouvées dans la littérature [28]. Il semble donc exister expérimentalement aussi une concentration de CO optimale qui maximise la production de SO₂ par la réaction de décomposition du phosphogypse en atmosphère réductrice.

⁶ Calculé avec $\rho=0,268$ g/L à 1000°C

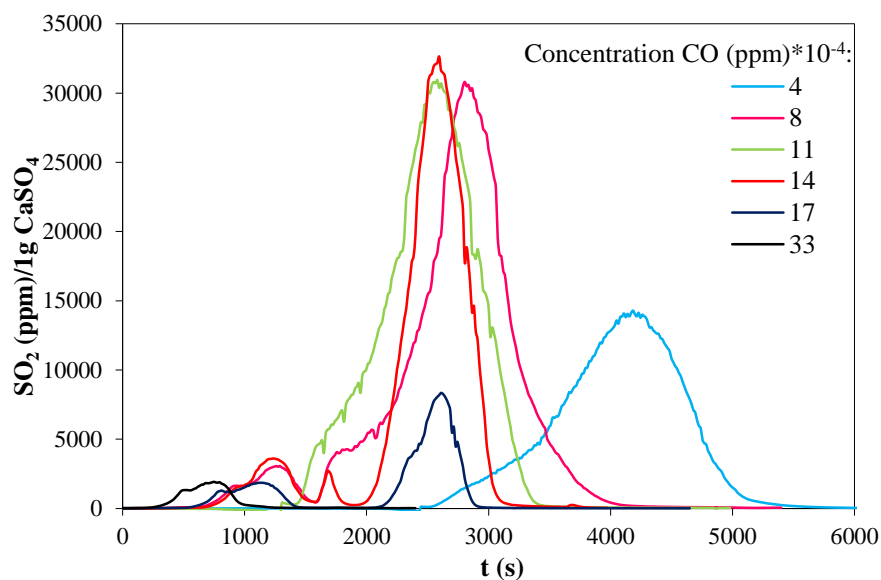


Figure 5-19: La concentration de SO_2 produit (donnée par le FTIR) par la réaction en fonction du temps ($\text{N}_2=250 \text{ ml/min}$ et $T=1000^\circ\text{C}$)

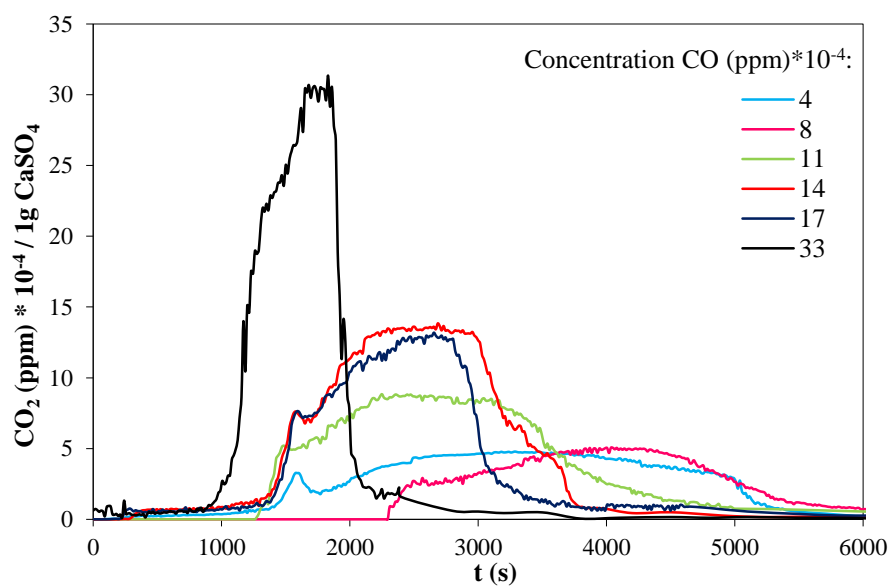
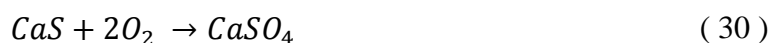
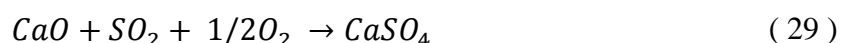


Figure 5-20: La concentration de CO_2 produit par la réaction en fonction du temps

5.2.2.2 Avec injection d'oxygène

L'objectif de cette série d'expériences est de trouver une façon de décomposer la quantité de CaS produite afin de maximiser la production de CaO et de SO₂. Pour analyser les effets de la combinaison d'une atmosphère réductrice puis oxydante sur la production de CaS, CaO et SO₂, le phosphogypse a d'abord été décomposé avec CO à 1000°C puis, l'entrée de CO a été fermée et de l'oxygène pur a été injecté dans le tube. Comme pour chaque test, la composition du gaz en sortie a été analysée à chaque étape en utilisant le FT-IR. Quant à la composition du solide, elle a été analysée à la fin par analyse XPS. Les quantités de SO₂ et CO₂ produites par la réaction sont illustrées par la Figure 5-21 et la Figure 5-22 et les résultats de l'analyse XPS sont présentés dans le Tableau 5-7. La courbe rouge sur la Figure 5-21 et la Figure 5-22 correspond aux résultats de la décomposition du phosphogypse uniquement en présence de CO alors que la bleue est obtenue dans le cas où CO est injecté en premier à une concentration de 4% (dilué dans N₂) jusqu'à 4000s puis CO est remplacé par de l'oxygène jusqu'à 6000s. Concernant la courbe bleue, le premier pic de production de SO₂ correspond à la réaction entre CaSO₄ et CO selon la réaction (3). Quant au second pic de la courbe bleue, il correspond à la réaction entre CaS et O₂ selon la réaction (10).

Les résultats de l'analyse XPS présentés dans le Tableau 5-7 montrent que, en réalité, bien que l'injection d'O₂ à la suite de l'étape de réduction élimine le CaS du solide restant, CaSO₄ est produit à nouveau durant l'oxydation par les réactions suivantes ci-dessous. Il serait intéressant d'étudier l'effet de la présence de CO₂ lors de l'injection d'O₂ sur le taux de conversion de CaSO₄.



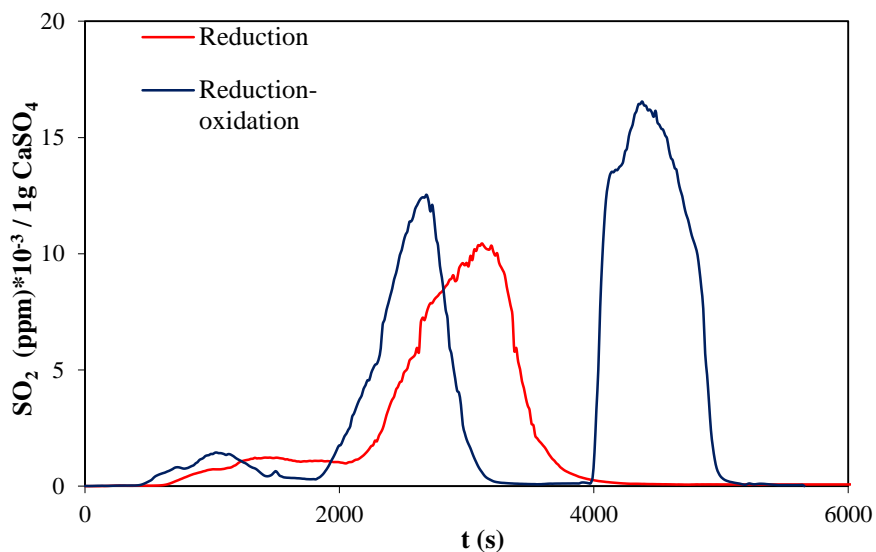


Figure 5-21: Concentration de SO₂ en fonction du temps donnée par le FTIR pour la réaction de décomposition de 1g de phosphogypse à T=1000°C. La courbe rouge présente les résultats dans le cas d'un environnement réducteur (CO uniquement). La courbe bleue présente les résultats pour un environnement réducteur jusqu'à 4000s puis avec injection d'oxygène à la place du CO à partir de 4000s.

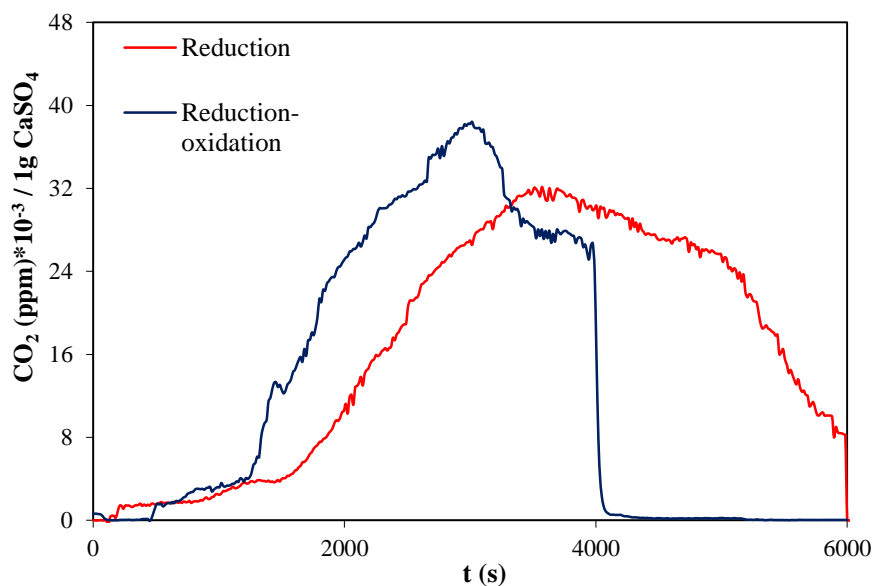


Figure 5-22: Concentration de CO_2 en fonction du temps donnée par le FTIR pour la réaction de décomposition de 1g de phosphogypse à $T=1000^\circ\text{C}$. La courbe rouge présente les résultats dans le cas d'un environnement réducteur (CO uniquement). La courbe bleue présente les résultats pour un environnement réducteur jusqu'à 4000s puis avec injection d'oxygène à la place du CO à partir de 4000s.

Tableau 5-7 : Composition du solide analysé par XPS en noir et obtenue à partir de la simulation ASPEN PLUS en vert

| T (°C) | Atmosphère | CaSO_4 (%mol) | CaO (%mol) | CaS (%mol) | Taux de conversion CaSO_4 (%) | Rendement chimique CaO (%) | Rendement chimique CaS (%) |
|-----------|-------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|--|---|---|
| 1000 | Réductive | 16,9 | 68 | 15 | 83,1 | 57 | 12 |
| 1000 | Réductive- oxydative | 56,3 | 44 | 0 | 43,7 | 19 | 0 |
| 1000 | Réductive- oxydative | 77,4 | 12,8 | 0 | 22,6 | 2,6 | 0 |
| 1100 | Réductive- oxydative | 0 | 50,3 | 0 | 100 | 50,3 | 0 |

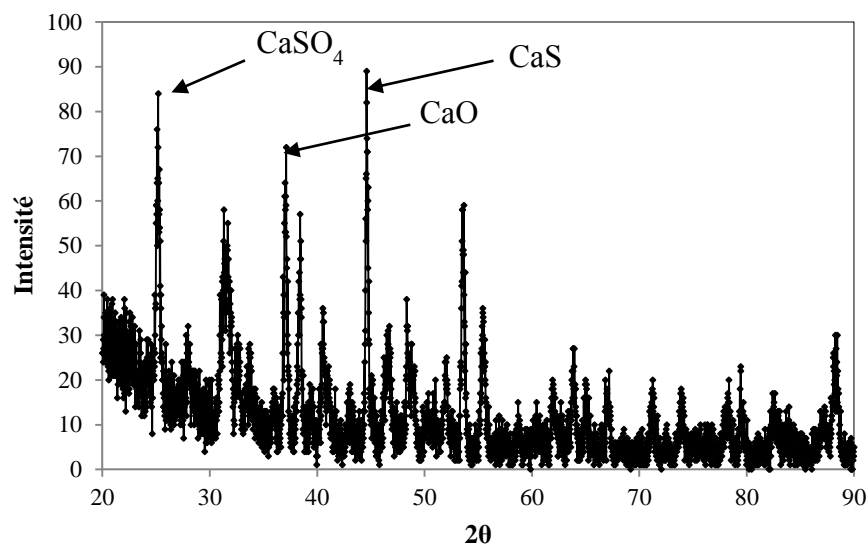


Figure 5-23: Analyse XRD du solide produit après la décomposition de 1g de phosphogypse avec CO puis O₂ à 1000°C.

Pour conclure, la température optimale pour la production de CaO et SO₂ à partir du phosphogypse en présence de CO est 1100°C et il existe une quantité optimale de CO correspondant au rapport massique CO/PG=0,2. Si, malgré tout, le solide produit contient aussi CaS, il est possible de convertir CaS à nouveau en CaO et SO₂ par un second réacteur en atmosphère oxydante. La combinaison de deux phases, une phase en environnement réducteur puis une phase avec présence d'O₂, semble favoriser la production de SO₂. Par ailleurs, le CO étant tellement cher (≈ 1200 \$/kg⁷), il ne serait pas avantageux pour une entreprise de l'acheter pour produire CaO et SO₂ à partir du phosphogypse. En revanche, il peut être intéressant pour certaines entreprises d'intégrer la décomposition du phosphogypse en présence de CO dans un procédé global dans lequel CO serait issu de la production de gaz de synthèse. Ce procédé permettrait alors aussi de produire NH₃ à partir de H₂ (aussi issu du gaz de synthèse) constituant une nouvelle source de revenus et la matière première requise serait alors un combustible, moins cher que CO directement (voir section 5.1).

⁷ <http://www.norlab-gas.com/15m7/gases-cylinders/carbon-monoxide-co.html>

CHAPITRE 6 DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE EN PRÉSENCE D'UN COMBUSTIBLE SOLIDE

La décomposition du phosphogypse par CO a l'avantage de réduire la température d'opération de 1600°C à 1100°C et, ainsi, la consommation énergétique nécessaire pour maintenir le réacteur à cette température. Cependant, maintenir le réacteur à 1100°C requiert encore une quantité importante d'énergie rendant le procédé difficilement rentable. Pour enrayer ce problème et réduire le coût d'opération du procédé de décomposition du phosphogypse, un nouveau procédé produisant CO ainsi que l'énergie requise à la réaction est étudié dans ce chapitre. En effet, le monoxyde de carbone peut être produit par différents procédés comme le reformage du gaz naturel ou la gazéification (oxydation partielle) du charbon ou de la biomasse. Le combustible choisi peut alors être directement mélangé avec le phosphogypse. Pour commencer, l'étude a été réalisée avec le charbon, combustible le plus facilement disponible au laboratoire et le moins coûteux. Par la suite, les résultats expérimentaux de la décomposition avec le charbon seront comparés avec ceux obtenus avec le schiste (les compositions sont données en ANNEXE A). Tous les résultats théoriques sont obtenus à partir du carbone donc ils pourront être appliqués aux schistes en tenant compte des ajustements nécessaires avec la teneur en carbone et la capacité calorifique des schistes.

La gazéification du charbon provoquée par la présence d'une quantité d'O₂ légèrement en dessous de la quantité stœchiométrique dans le réacteur où les deux solides, phosphogypse et charbon, sont présents, peut conduire à la production de CO et H₂ (gaz de synthèse). La quantité de CO produite peut être contrôlée par la quantité d'O₂ introduite dans le réacteur. D'autre part, la gazéification du charbon peut produire assez d'énergie pour fournir la quantité de chaleur nécessaire à la décomposition du phosphogypse avec CO. Toutefois, une quantité d'O₂ optimale doit être déterminée pour produire la quantité requise de CO sinon la réaction produira CaS au lieu de CaO et SO₂.

6.1 Théorie et simulations sur FactSage

L'injection d'O₂ sous stœchiométrie dans le réacteur gazéifiera le charbon produisant ainsi CO et l'énergie nécessaire pour la décomposition de phosphogypse. Cependant, il faut prendre en considération les réactions entre solides (réactions (5), (14) et (15)) car elles affectent la production de SO₂ et CaO. En effet, en l'absence d'O₂, le phosphogypse peut réagir avec le carbone

contenu dans le charbon et produire SO_2 , CaO , et CaS . Selon la réaction (15), réaction entre CaSO_4 et C produisant CaS et CO , une quantité excessive de charbon provoquerait la production de CaS alors que, d'après la réaction (14), utiliser la quantité de charbon correspondante à la quantité stœchiométrique de carbone résulterait en la production de SO_2 , CaO et CO_2 (voir Figure 6-3).

Notons que toutes les simulations dans cette partie ont été réalisées à l'aide de FactSage avec du carbone pour lequel l'enthalpie et l'entropie ont été ajustées pour représenter le carbone contenu dans le charbon⁸ et du gypse de formule chimique $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$. La quantité de carbone associée pourra être déduite selon la teneur en carbone du charbon (ou autre combustible) utilisé (cf. caractéristiques du charbon en ANNEXE A). La simulation par FactSage montre que la décomposition du gypse par les réactions entre solides est complète après 1100°C (voir Figure 6-1), à plus de 1100°C les quantités de CaO et SO_2 augmentent par la décomposition du CaS . La décomposition du phosphogypse semble possible sans présence d'oxygène, uniquement par les réactions entre solides mais ce procédé présente plusieurs inconvénients : (i) il requiert une quantité importante d'énergie ($\approx 3 \times 10^5$ MJ/h pour 100 t/h de gypse, voir Figure 6-2), (ii) les réactions entre solides sont en général lentes, et (iii) le solide produit contient CaO mais aussi une quantité non négligeable de CaS . Ainsi, l'apport d'oxygène permettrait d'apporter l'énergie requise et augmenterait le rendement chimique de CaO grâce au CO présent (voir résultats du Chapitre 5). Pour déterminer si ces réactions entre solides vont modifier les résultats, il faut déterminer si leur temps de réaction est du même ordre de grandeur que celui des réactions entre C et O_2 puis CaSO_4 et CO et vérifier si toutes les réactions ont eu lieu simultanément ou si la gazéification du charbon a eu lieu dans un premier temps et ce n'est qu'après que CaSO_4 a réagi seulement avec CO produit. Pour cela, les deux cas ont été simulés par FactSage afin de comparer les résultats et d'obtenir les quantités optimales de charbon et d'oxygène à utiliser.

⁸ $\Delta H_{298\text{K}}=2200$ J et $S_{298\text{K}}=6$ J/(mol-K)

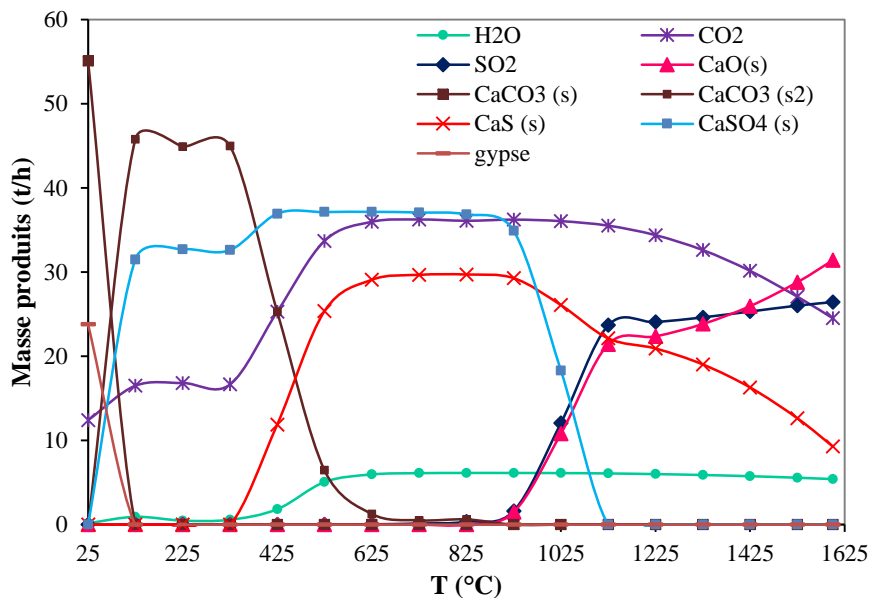


Figure 6-1: Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 10 t/h de C à différentes températures (entre 25°C et 1600°C)

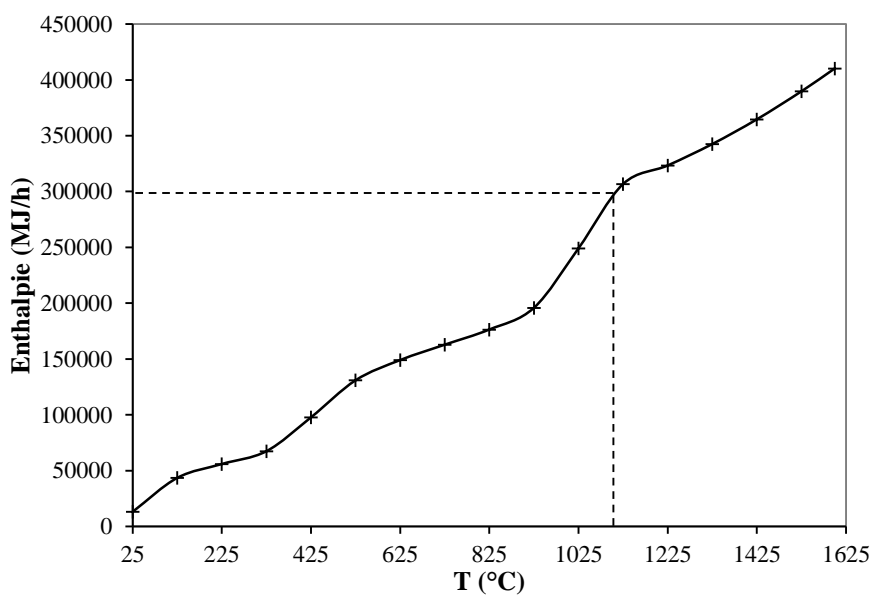


Figure 6-2: Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 10 t/h de C à différentes températures (entre 25°C et 1600°C). La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à 1100°C.

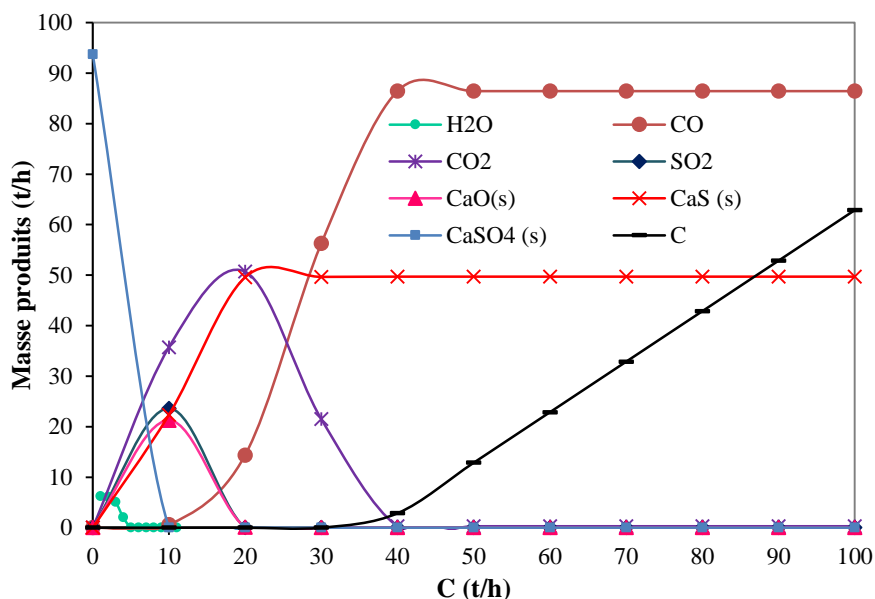


Figure 6-3: Produits selon FactSage de la réaction entre C et 100 t/h de gypse à 1100°C selon la quantité de C injectée (entre 0 et 100 t/h)

Les quantités optimales de charbon et d'oxygène à utiliser doivent respecter deux critères : (i) maximiser la production de SO_2 et CaO , et (ii) $\Delta H \leq 0$. En effet, lorsque $\Delta H = 0$, la production d'énergie par la réaction de gazéification du charbon (globalement exothermique) compense l'énergie requise par la réaction de décomposition du phosphogypse (globalement endothermique), ainsi en régime permanent, aucune autre source d'énergie n'est requise. Finalement, l'optimisation du procédé a été réalisée en deux étapes : (i) déterminer le ratio PG/C pour maximiser la production de SO_2 et CaO en sortie, et (ii) déterminer la quantité requise d' O_2 pour obtenir $\Delta H \leq 0$.

6.1.1 Réactions rapides entre solides

De nombreuses simulations ont été réalisées sur FactSage à $T=1100^\circ\text{C}$ et $P=1\text{atm}$ afin d'optimiser le procédé. Seulement certains résultats permettant de comprendre le comportement de la réaction de décomposition sont présentés ici. La Figure 6-3 illustre les produits de la réaction entre 100 t/h de gypse et plusieurs valeurs de carbone, allant de 0 à 100 t/h, à 1100°C. D'après ces résultats, la production de CaO et SO_2 présente un optimum pour $C=10$ t/h dans le cas des réactions entre solides. La Figure 6-4 présente les produits formés par la réaction de décomposition du gypse dans

le cas d'un ratio massique PG/C=10 t/t pour différentes valeurs d'O₂ montrant que la production maximale de CaO et SO₂ est obtenue avec O₂=10 t/h. En revanche, la Figure 6-5, représentant l'enthalpie de réaction de ces mêmes réactions, montre qu'à cet optimum (PG/C=10 t/t et O₂=10 t/h) la réaction est globalement endothermique ($\Delta H \approx 2,2 \times 10^5$ MJ/h). Les Figure 6-6 et Figure 6-8 montrent que pour PG/C=5 t/t, la production maximale de CaO et SO₂ est obtenue avec O₂=40 t/h et que pour PG/C=3,33 t/t O₂=10 t/h. Parallèlement, les Figure 6-7 et Figure 6-9 montrent que pour PG/C=5 t/t et O₂=40 t/h, la réaction est exothermique ($\Delta H \approx -1 \times 10^5$ MJ/h) alors que pour PG/C=3,33 t/t et O₂=10 t/h, la réaction est à nouveau endothermique ($\Delta H \approx 3 \times 10^5$ MJ/h). Ainsi, les paramètres à utiliser sont PG/C=5 t/t (correspondant à CaSO₄/C=0,35 mol/mol) et O₂=40 t/h permettant d'obtenir 42 t/h de SO₂, 38 t/h de CaO et un taux de conversion du gypse de 100% sans production de CaS à partir de 100 t/h de phosphogypse. Ces résultats sont synthétisés dans le Tableau 6-1.

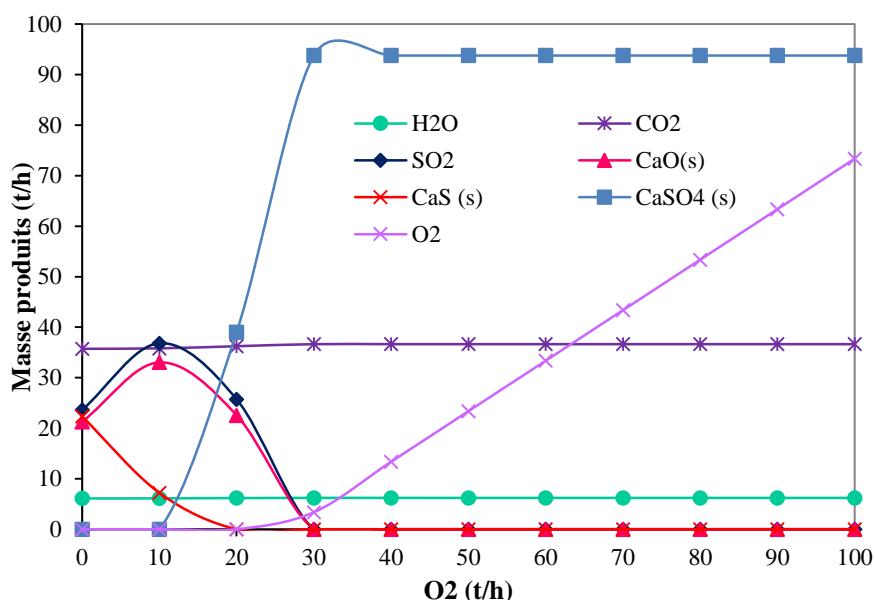


Figure 6-4: Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 10 t/h de C (PG/C=10 t/t) et différentes valeurs d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C.

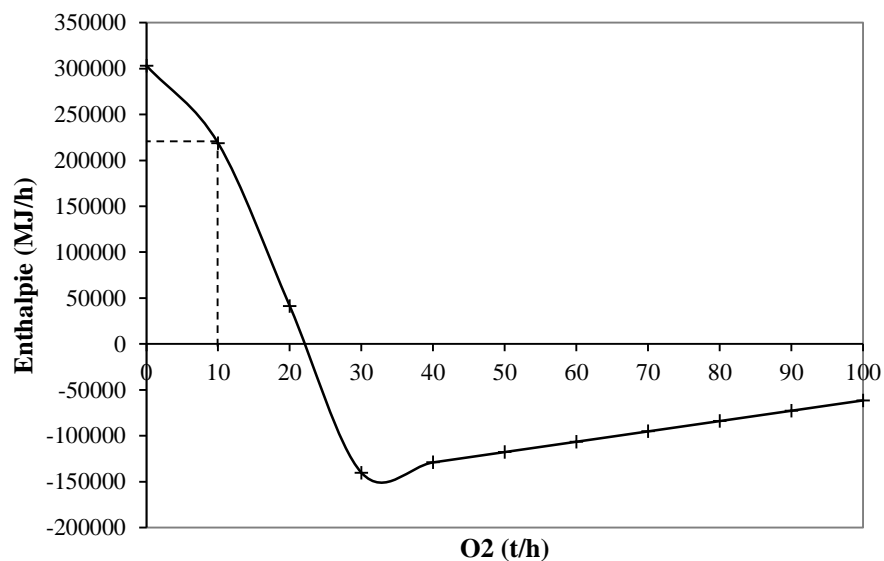


Figure 6-5 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 10 t/h de C avec différente quantité d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum.

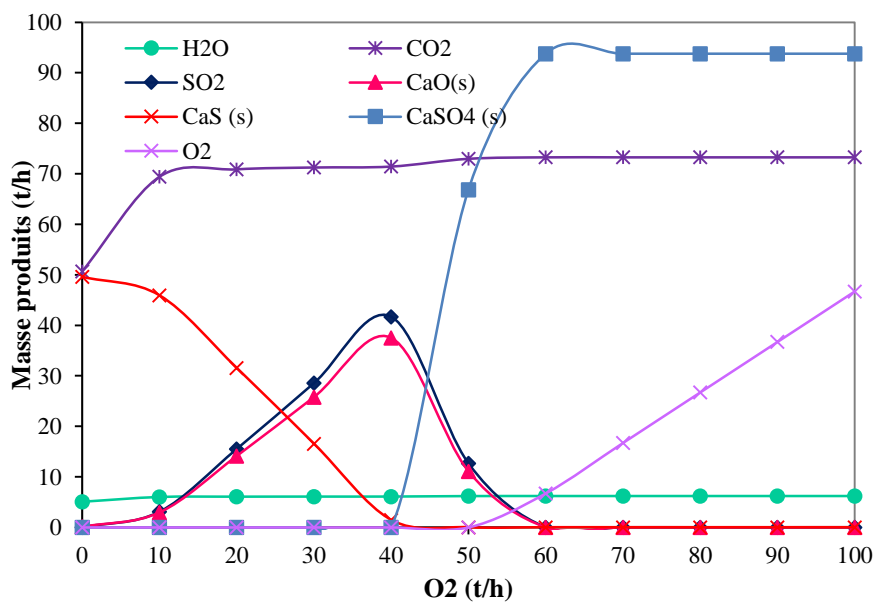


Figure 6-6 : Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 20 t/h de C (PG/C=5 t/t) et différentes valeurs d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C.

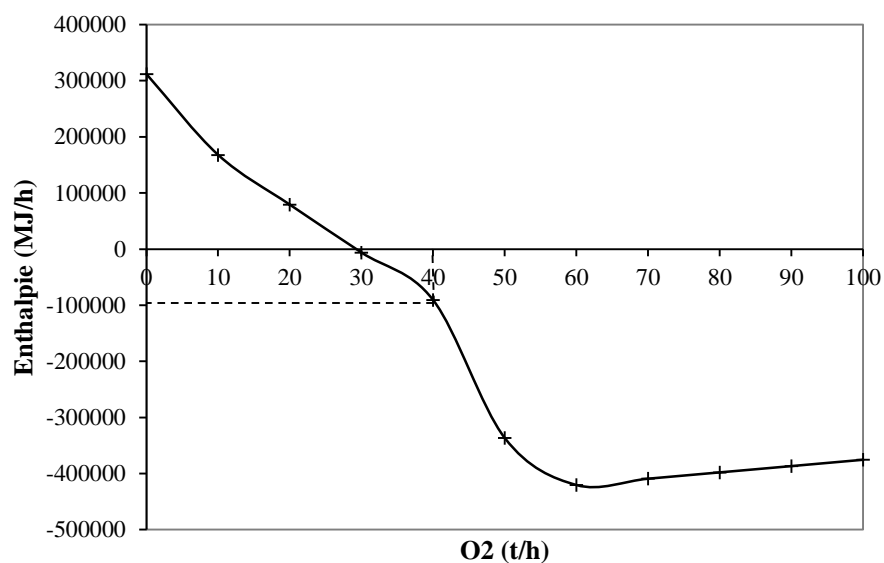


Figure 6-7 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 20 t/h de C avec différente quantité d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum.

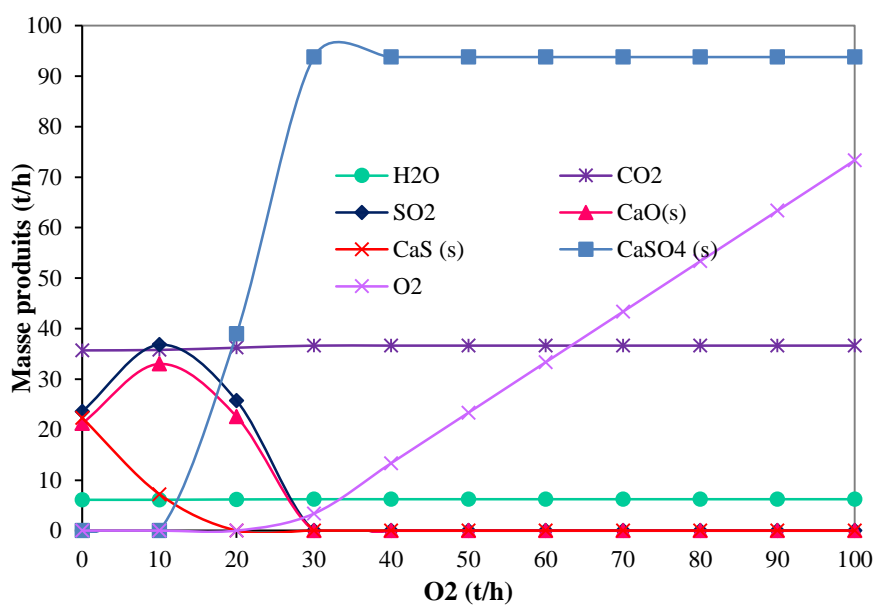


Figure 6-8 : Produits selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse avec 30 t/h de C (PG/C=3,33 t/t) et différentes valeurs d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C.

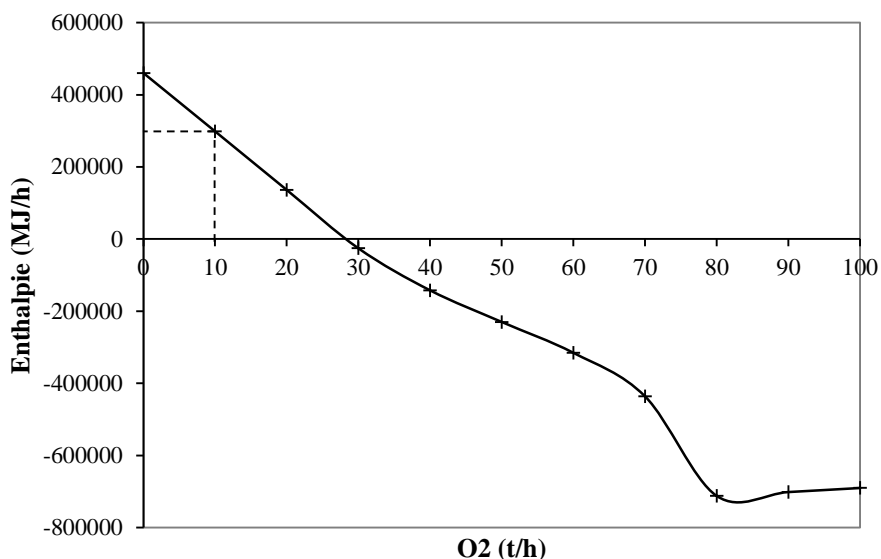


Figure 6-9 : Enthalpie selon FactSage de la réaction entre 100 t/h de gypse et 30 t/h de C avec différente quantité d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C. La ligne en pointillé représente l'enthalpie de réaction à l'optimum.

Tableau 6-1 : Synthèse des résultats obtenus à l'aide des deux figures ci-dessus : les quantités maximales de SO₂ et CaO produites ainsi que l'enthalpie de réaction (à partir de la décomposition de 100 t/h de (CaSO₄)₂(H₂O) à 1100°C à l'équilibre).

| Pour 100 t/h de (CaSO ₄) ₂ (H ₂ O) : | C=10 t/h Optimum O ₂ =10 t/h | C=20 t/h Optimum O ₂ =40 t/h | C=30 t/h Optimum O ₂ =10 t/h |
|---|--|--|--|
| CaO (t/h) | 33 | 38 | 33 |
| SO ₂ (t/h) | 38 | 42 | 38 |
| ΔH (MJ/h) | ≈225000 | ≈-100000 | ≈300000 |

D'après les résultats obtenus à l'aide de FactSage et présentés dans le Tableau 6-1, pour décomposer 100 t/h de (CaSO₄)₂(H₂O) avec C=20 t/h et O₂=40 t/h, les quantités de CaO et SO₂ obtenues sont maximales et la réaction est globalement exothermique.

6.1.2 Réactions lentes entre solides

La section précédente présentait les valeurs de PG/C massiques et la quantité d'O₂ optimum dans le cas où toutes les réactions auraient lieu simultanément. Cependant, n'ayant pas d'information à ce stade sur les cinétiques de réaction, il est fort probable que les réactions entre solides soient plus lentes que les réactions solide-gaz. D'autant plus que la littérature mentionne des temps de réaction entre CaSO₄ et C de l'ordre de 13 min minimum (voir [33]). Si c'est le cas, la simulation doit être réalisée en deux étapes :

- 1- La réaction entre le charbon et l'oxygène (gazéification) menant à la production de gaz de synthèse et de l'énergie;
- 2- La réaction entre CO produit lors de la première étape et le phosphogypse à 1100°C.

L'étape 2 correspond à la décomposition du phosphogypse en présence de CO et a donc déjà été étudiée dans le Chapitre 5. Il en résultait que les quantités de CaO et SO₂ produites à partir de 100 t/h de phosphogypse étaient maximales à 1100°C pour 20 t/h de CO. L'objectif de la première étape est donc de produire à partir de C et O₂ cet optimum de CO ainsi que l'énergie nécessaire à la réaction à 1100°C soit $\approx 3 \times 10^5$ MJ/h pour 100 t/h de phosphogypse. Afin de déterminer quelle quantité d'oxygène est requise pour produire la quantité optimale de CO, la réaction entre 20 t/h de C et plusieurs valeurs d'O₂ entre 0 et 100 t/h a été simulée sur FactSage. Les résultats sont illustrés par la Figure 6-10 et la Figure 6-11. Ils montrent que pour 20 t/h de C (soit 1667 kmol/h), il existe deux valeurs d'O₂ (10 t/h et 40 t/h) pour lesquelles ≈ 20 t/h de CO est produit (voir Figure 6-10). En revanche, il n'y a qu'une seule valeur d'O₂ pour laquelle l'énergie produite est suffisante ($\Delta H \leq - 3 \times 10^5$ MJ/h) qui est ≈ 40 t/h. La Figure 6-10 montre aussi que tout le carbone est consommé sans excès d'oxygène entre O₂ ≈ 30 t/h (soit 937,5 kmol/h) et O₂ ≈ 50 t/h (soit 1562,5 kmol/h) qui correspond à la quantité stœchiométrique. L'optimum (≈ 40 t/h soit 1250 kmol/h) se trouve donc à $\approx 80\%$ de la stœchiométrie par rapport à l'air soit $\approx 20\%$ en dessous.

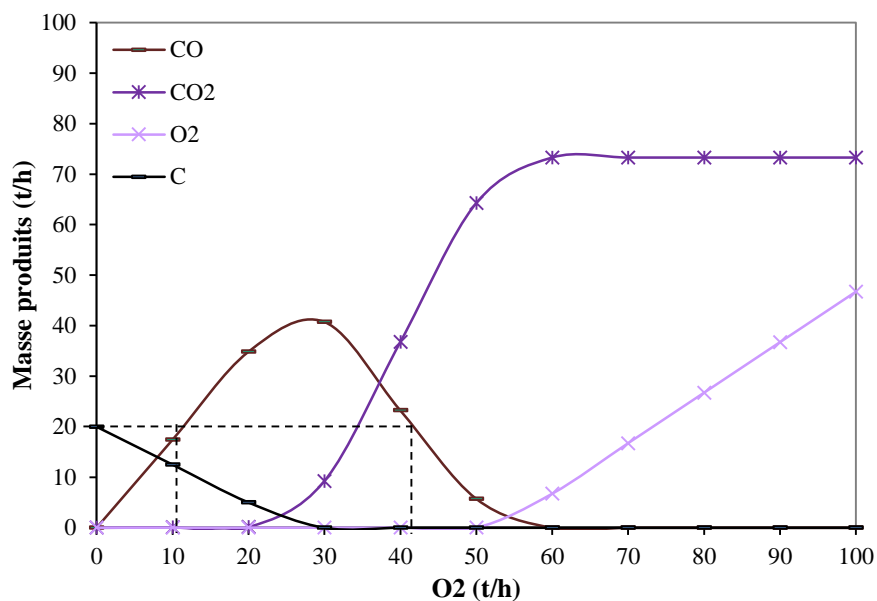


Figure 6-10: Produits selon FactSage de la réaction entre 20 t/h de C et différentes quantités d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C.

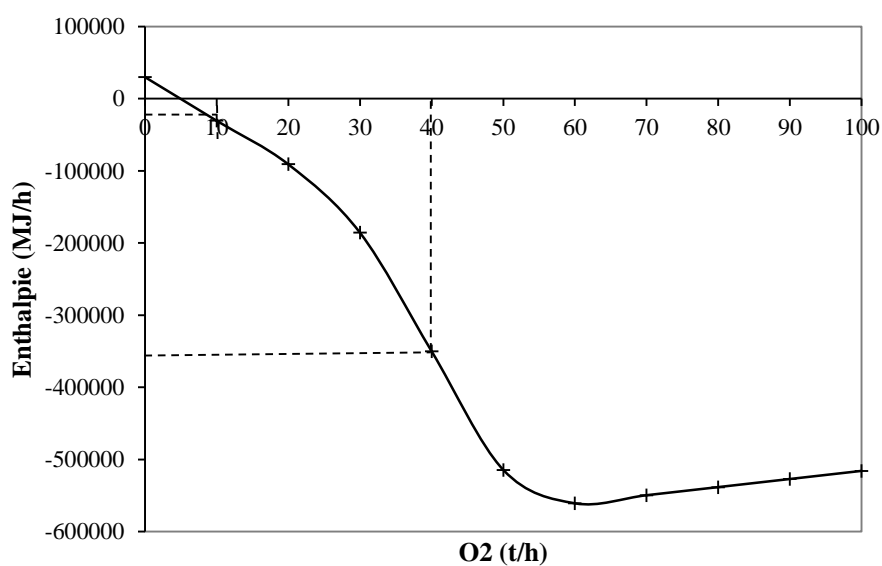


Figure 6-11: Enthalpie de réaction selon FactSage pour 20 t/h de C et différentes quantités d'O₂ (entre 0 et 100 t/h) à 1100°C.

Finalement, en réalisant la simulation en deux étapes, on obtient les mêmes résultats que si toutes les réactions sont simulées en même temps c'est-à-dire que l'optimum est atteint pour $PG/C=5$ et $O_2=40$ t/h sur la base de 100 t/h de phosphogypse avec les mêmes quantités maximales de CaO et SO_2 produites.

Pour conclure, la réalité semble concorder avec ce qu'on pouvait prévoir intuitivement, c'est-à-dire que les réactions entre solides sont plus lentes que les réactions solides-gaz. Par conséquent, elles ne vont pas interférer dans le processus de décomposition du phosphogypse en présence de charbon. Le schéma présenté sur la Figure 6-12 illustre les résultats théoriques obtenus pour décomposer 100 t/h de phosphogypse.

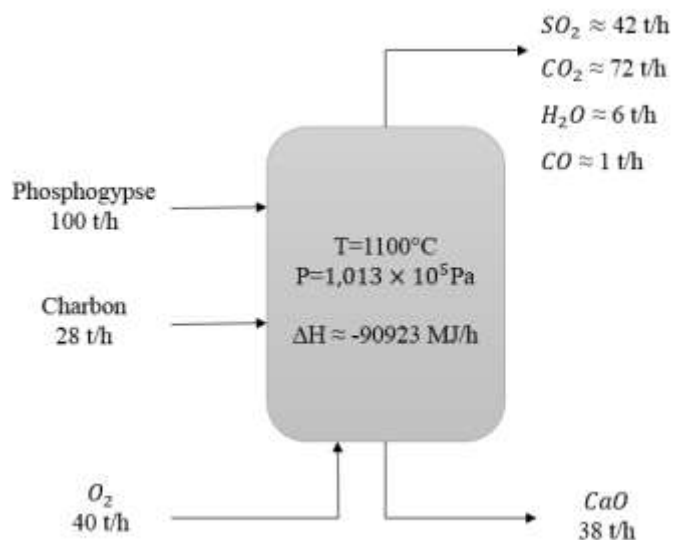


Figure 6-12 : Schéma du procédé résumant les résultats obtenus avec FactSage pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse aux conditions optimales obtenues

6.2 Expériences

Dans le but de déterminer les quantités optimales de charbon et d'oxygène à utiliser en présence du phosphogypse, une première série d'expériences a été réalisée dans un réacteur à lit fluidisé. Parallèlement, des expériences ont été réalisées avec l'ATG pour différentes quantités de charbon mélangé au phosphogypse avec et sans oxygène. Les mêmes expériences ont été réalisées avec du schiste⁹ à la place du charbon.

6.2.1 L'analyse thermo gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur plusieurs mélanges charbon/phosphogypse selon le pourcentage de charbon présent dans le mélange solide (composé de 0, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 % massique de charbon) avec un échantillon d'une masse totale de 20 mg et la méthode utilisée est la suivante :

- 1- Rampe de 25°C à 200°C à 200°C/min avec un débit de N₂ égal à 20 ml/min
- 2- Isotherme à 200°C pendant 2 min avec un débit de N₂ égal à 20 ml/min
- 3- Rampe de 200 à 1000°C à 200°C/min avec un débit de N₂ égal à 20 ml/min
- 4- Isotherme à 1000°C pendant 1 min avec un débit de O₂ égal à 15 ml/min¹⁰ (correspond à \approx 20 mg d'O₂).

La Figure 6-13 représente la perte de masse du solide selon la température pour différents mélanges (composés de 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 100% massique de charbon) dans le cas de la pyrolyse, c'est-à-dire dans un environnement uniquement composé d'azote durant toute la durée du test, avec une variation plus lente de température (20°C/min au lieu de 200°C/min) pour laisser le temps aux réactions de pyrolyse d'avoir lieu. Cette figure permet de comparer la perte de masse de la pyrolyse du charbon avec celle des mélanges charbon-phosphogypse. Ainsi, si la perte de masse est plus

⁹ Le schiste utilisé provient du Maroc. Les caractéristiques sont données en ANNEXE A.

¹⁰ L'isotherme a été limitée à un temps très court pour des raisons de limitation de l'instrument utilisé. De plus, cet instrument ne pouvait pas travailler à plus de 1000°C.

importante en présence de phosphogypse que pour le charbon seul, cela signifie que des réactions entre solides ont eu lieu. Dans le cas de la pyrolyse, la perte de masse maximale ($\approx 63\%$) est obtenue pour le mélange composé de 10% massique de charbon (correspondant à $\approx 7\%$ de C) et 90% massique de phosphogypse. En revanche, la perte de masse du charbon seul à la fin de la pyrolyse est seulement d'environ 38% prouvant que des réactions ont eu lieu entre solides à partir de 900°C environ. La Figure 6-14 représente la perte de masse du solide selon la température pour les différents mélanges. La perte de masse maximale ($\approx 67\%$) est obtenue pour le mélange composé de 40% massique de charbon (correspondant à $\approx 30\%$ de C¹¹) et 60% massique de phosphogypse. Sur les deux figures, le premier palier (entre 5 et 15% de perte de masse) correspond à la perte de l'eau (à 200°C). Dans le cas de la pyrolyse, d'autres réactions causant une perte de masse débutent aux alentours de 425°C. Pour le charbon seul, il n'y a pas d'autres paliers alors que lorsqu'il est mélangé au phosphogypse, un troisième palier débute aux alentours de 900°C. L'azote étant un gaz inerte, on peut conclure que ce sont les réactions entre le phosphogypse et le charbon qui causent cette troisième perte de masse. La courbe présentée sur la Figure 6-14 confirme que jusqu'à 1000°C, le phosphogypse seul ne réagit ni avec l'azote ni en présence d'oxygène et que seule l'eau s'évapore à 200°C ($\approx 15\%$ de perte de masse sont associés à l'eau présente dans les 20 mg de phosphogypse). En revanche, en présence de charbon, une deuxième perte de masse a lieu aux alentours de 425°C (comme dans le cas de la pyrolyse puisque les conditions sont similaires) correspondant à la pyrolyse du charbon et la perte de masse la plus importante (entre 17% et 67%) a lieu à 1000°C avec l'injection d'oxygène.

L'augmentation de la perte de masse jusqu'à 40% massique de charbon est due aux réactions entre solides et surtout à la décomposition du phosphogypse par CO produit par la réaction entre C et O₂ à 1000°C. En effet, la Figure 6-15 montre une augmentation importante de la perte de masse à partir du point d'injection de l'oxygène qui ne peut pas être due seulement à la combustion du charbon puisque la perte de masse est presque toujours supérieure au pourcentage de charbon inséré. En revanche, lorsque la masse de charbon constitue plus de 40% du solide, la perte de masse finale décroît de 67% à 42% (pour 60% de charbon) ce qui peut être dû à la formation de CaS par les réactions entre solides. En effet, la quantité d'O₂ injectée étant fixée à 15 ml (soit ≈ 20

¹¹ Le charbon utilisé comporte 72% massique de carbone (voir ANNEXE A).

mg) et le temps de résidence étant aussi fixe, tout le charbon n'est pas consommé à chaque test. D'autre part, si un excès d'oxygène est utilisé, CaSO_4 peut être reformé à partir de CaS et O_2 .

Par ailleurs, en dessous de 500°C , la perte de masse est de moins en moins élevée en augmentant le pourcentage de charbon car elle est essentiellement due à la déshydratation du phosphogypse (dont le pourcentage diminue lorsque celui de charbon augmente). De plus, au-dessus de 500°C , d'après la réaction (15) ($\text{CaSO}_4 + 4\text{C} \rightarrow \text{CaS} + 4\text{CO}$), un excès de charbon peut conduire à la production de 1 mole de CaS et 4 moles de CO (soit 184 g au total) en consommant 4 moles de C par mole de CaSO_4 alors que, d'après la réaction (14) ($2\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$), seulement une masse de 142 g est produite par mole de CaSO_4 . Ainsi, la perte de masse pour les faibles concentrations de charbon à $\approx 500^\circ\text{C}$ est plus faible, comme le montrent les réactions (14) et (15) entre solides.

De plus, des tests ont été réalisés avec un mélange phosphogypse-charbon contenant 10% de masse de charbon pour déterminer l'influence du temps de réaction et du taux de chauffe. D'après les résultats présentés sur la Figure 6-16, on peut conclure que le taux de chauffe (20 ou $200^\circ\text{C}/\text{min}$) n'a aucune influence sur les réactions entre le charbon, l' O_2 et le phosphogypse puisque les deux courbes ont la même allure et la perte de masse est à peu près égale. En revanche, le temps de résidence du solide dans l'appareil a un impact sur la perte de masse obtenue. En effet, d'après la Figure 6-17, la perte de masse est plus importante après 12 min à 1000°C avec $1\text{ml}/\text{min}$ d' O_2 qu'après 1 min à 1000°C avec $15\text{ml}/\text{min}$ d' O_2 . À la fin, approximativement la même quantité d' O_2 est introduite mais la perte de masse semble atteindre sa valeur maximale au bout de 5 min à 1000°C . Ensuite elle semble diminuer de 53% à 49%. Cette diminution de perte de masse peut être due à la formation de CaS à la place de CaO . Dans ce cas, cela signifie que CaO serait un produit intermédiaire dans la formation de CaS à partir de phosphogypse, comme le confirment les données trouvées dans la littérature (voir [29]), et que la composition du produit obtenue peut varier en fonction du temps de résidence.

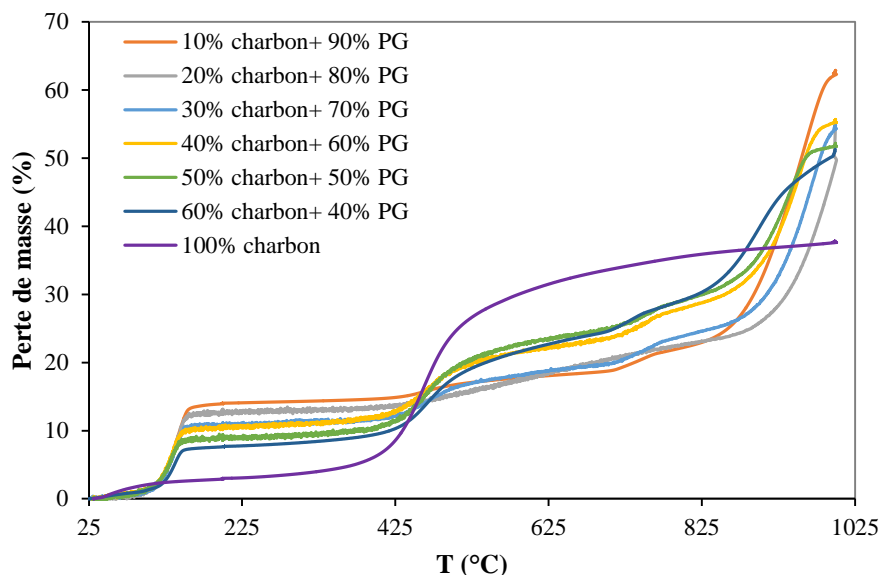


Figure 6-13: Résultats de l'ATG pour la pyrolyse du charbon et des mélanges avec le phosphogypse avec la méthode: (i) 25-200°C, 20°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 20°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec N₂. Les pertes de masse totales pour 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 100 % massique de charbon sont respectivement 63, 56, 55, 56, 52, 51 et 38 %.

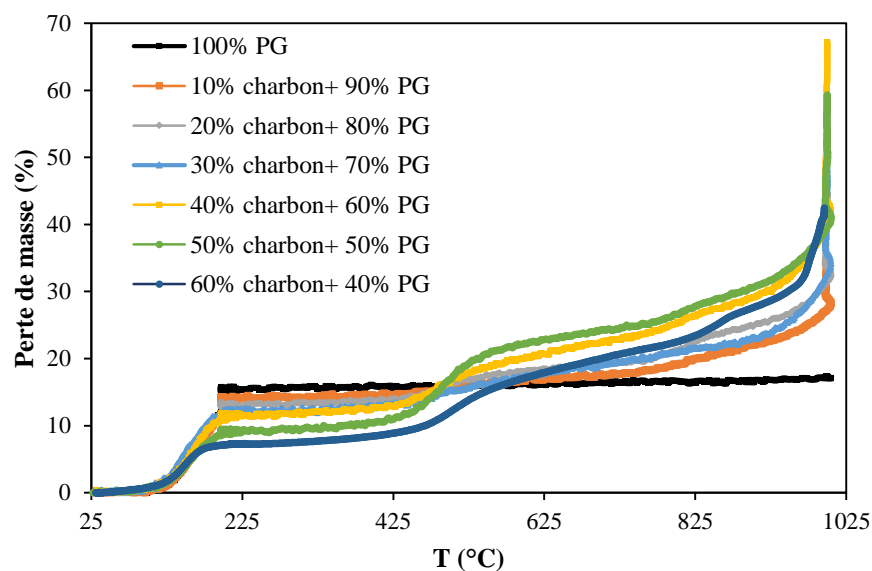


Figure 6-14 : Résultats de l'ATG pour le phosphogypse et les mélanges avec le charbon avec la méthode: (i) 25-200°C, 200°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 200°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec O₂. Les pertes de masse totales

pour 0, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 % massique de charbon sont respectivement 17, 49, 51, 53, 67, 59 et 42 %.

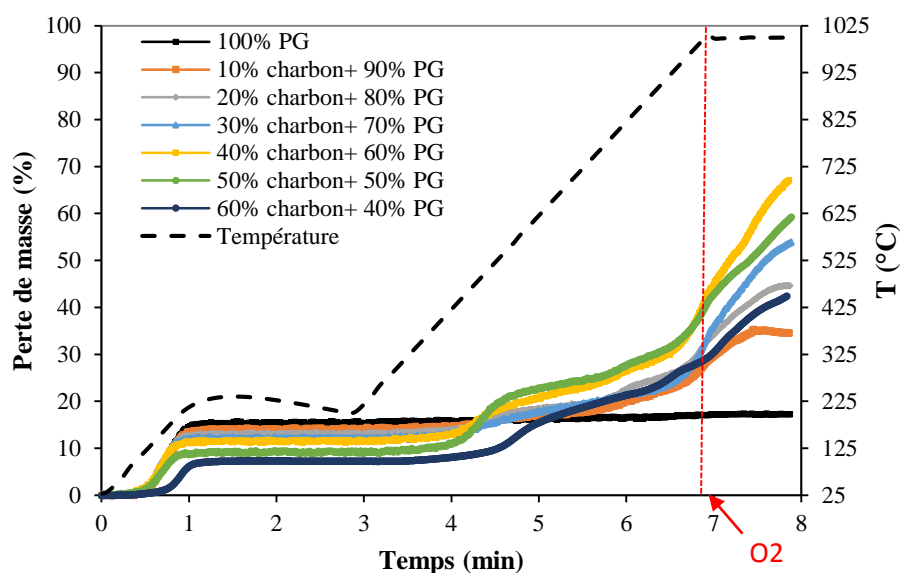


Figure 6-15: Résultats de l'ATG pour le phosphogypse et les mélanges avec le charbon avec la méthode : pertes de masse et profil de température selon le temps. La ligne en pointillés rouge représente le moment où N₂ est remplacé par O₂ (à 1000°C). (Les pertes de masse totales pour 0, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 % massique de charbon sont respectivement 17, 49, 51, 53, 67, 59 et 42 %.)

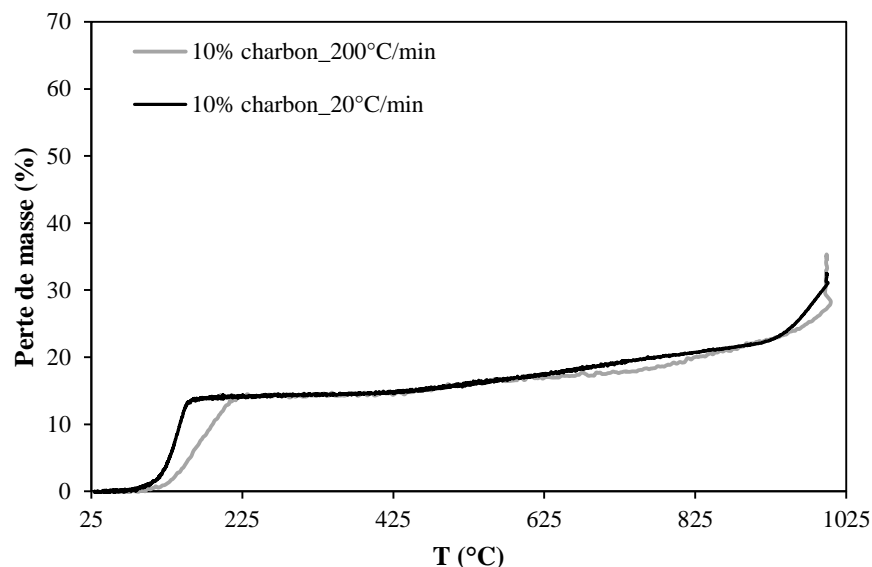


Figure 6-16 : Résultats de l'ATG pour le phosphogypse mélangé avec le charbon (10% m) avec la méthode: (i) 25-200°C avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec O₂. Le taux de chauffe est de 200°C/min pour la courbe en gris clair et 20°C/min pour la courbe noire. Les pertes de masse totales sont $\approx 35\%$ pour le test à 200°C/min et $\approx 33\%$ pour le test à 20°C/min.

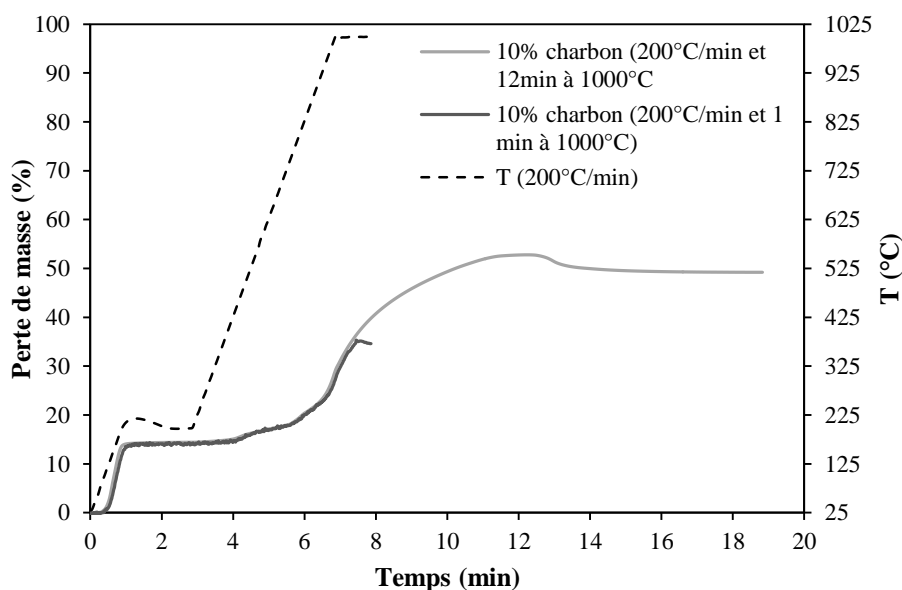


Figure 6-17 : Résultats de l'ATG pour le phosphogypse mélangé avec le charbon (10% m) avec la méthode: (i) 25-200°C, 200°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 200°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min (courbe en gris foncé) et 12 min

(courbe en gris clair) avec O₂. Les pertes de masse totales sont $\approx 35\%$ pour le test avec O₂ pendant 1min et $\approx 53\%$ pour le test avec O₂ pendant 12 min.

La Figure 6-18 illustre les résultats de l'ATG pour du schiste¹² et des mélanges schiste-phosphogypse avec la même méthode que pour le charbon, alors que la Figure 6-19 illustre les résultats de l'ATG pour la pyrolyse des mélanges schiste-phosphogypse. Les courbes de perte de masse en fonction de la température ont à peu près la même allure que celle avec le charbon sauf que la perte de masse finale est moins élevée car la teneur en carbone du schiste est bien plus faible que celle du charbon. D'après la Figure 6-18, en pyrolyse la perte de masse maximale est obtenue pour 50% massique de schiste et avec oxygène à 1000°C, d'après la Figure 6-19, la perte de masse maximale est obtenue pour 70% massique de schiste. Le Tableau 6-2 présente quelles proportions de charbon et de schiste ont permis d'obtenir la perte de masse maximale avec l'ATG ainsi que la valeur de cette perte de masse.

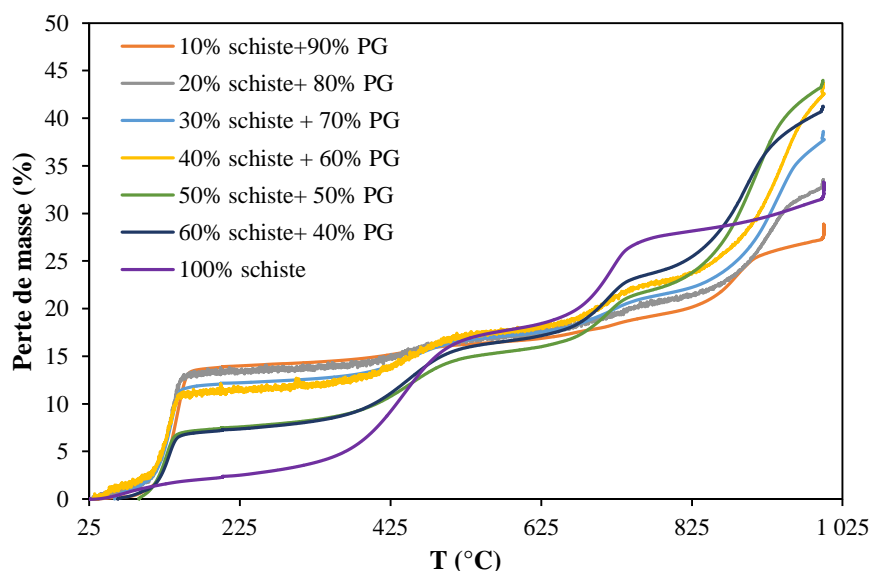


Figure 6-18: Résultats de l'ATG pour la pyrolyse du schiste et des mélanges avec le phosphogypse avec la méthode: (i) 25-200°C, 20°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 20°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec N₂. Les pertes de masse totales

¹² Voir composition ANNEXE A.

pour 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 100 % massique de schiste sont respectivement 29, 34, 39, 44, 44, 41 et 33 %.

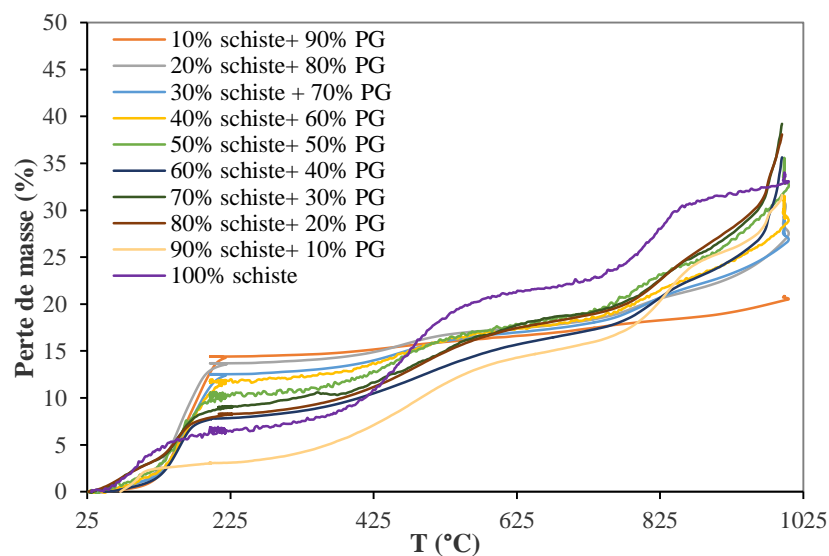


Figure 6-19: Résultats de l'ATG pour le phosphogypse et les mélanges avec le schiste avec la méthode: (i) 25-200°C, 200°C/min avec N₂, (ii) Isotherme à 200°C, 2 min avec N₂, (iii) 200-1000°C, 200°C/min avec N₂, et (iv) Isotherme à 1000°C, 1 min avec O₂. Les pertes de masse totales pour 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 % massique de schiste sont respectivement 21, 29, 27, 29, 33, 36, 39, 38, 32 et 34 %.

Tableau 6-2 : Tableau récapitulatif des pertes de masse maximales obtenues avec l'ATG pour les mélanges de phosphogypse et charbon ainsi que pour les mélange de phosphogypse et schiste (détails donnés dans les figures et les commentaires es paragraphes précédents)

| | Pyrolyse | Avec injection d'O ₂ à 1000°C |
|---|---|---|
| Perte de masse maximale avec charbon | 10% massique de charbon : perte de masse de 63% | 40% massique de charbon : perte de masse de 67% |
| Perte de masse maximale avec schiste | 50% massique de schiste : perte de masse de 44% | 70% massique de schiste : perte de masse de 39% |

Ces résultats donnent une idée du comportement des mélanges solides charbon-PG et schiste-PG pour différentes compositions, avec et sans oxygène jusqu'à 1000°C et révèlent l'existence d'un optimum de la quantité de C utilisée ainsi que pour le temps de résidence. Cependant, il faut noter que l'ATG est un système semi-ouvert puisqu'il fonctionne en continu pour les gaz et en batch pour le solide. Par conséquent, une partie du CO produit par la réaction entre C et O₂ quitte probablement l'enceinte du réacteur avant d'avoir réagi avec le phosphogypse. Ceci peut expliquer l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la simulation théorique avec FactSage qui a été réalisée pour un système fermé. Par ailleurs, les résultats peuvent être différents de ceux obtenus avec un réacteur à lit fluidisé dans lequel les transferts sont de meilleure qualité et plus rapides.

6.2.2 Réacteur à lit fluidisé

6.2.2.1 Méthode

Les expériences ont été réalisées avec le montage décrit dans la section 3.5 et avec la méthode ci-dessous:

- 1- Rampe de 25°C à 200°C à raison de 50°C/s ;
- 2- Isotherme de 2 min à 200°C (pour permettre à l'eau de s'évaporer complètement) ;
- 3- Rampe de 200°C à 1100°C à raison de 50°C/s ;
- 4- Isotherme de 12 min à 1100°C.

Le temps des étapes 1 à 3, le solide est fluidisé par l'azote uniquement mais à l'étape 4, à 1100°C, de l'oxygène est mélangé à l'azote. À la fin du test, l'alimentation électrique du chauffage est arrêtée et la température décroît jusqu'à la température ambiante en environ 20 min et le réacteur peut alors être vidé et nettoyé. Des sacs d'échantillonnage ont été utilisés afin de collecter le gaz en sortie du réacteur pendant les 12 min à 1100°C. Ainsi, la composition du gaz a été déterminée à l'aide du FTIR et celle du solide par l'analyse chimique de surface XPS.

Tableau 6-3 : Propriétés des entrants pour les 3 expériences réalisées dans le réacteur à lit fluidisé (illustré par la Figure 3-3). Les masses totales des réactifs O₂ et CO ont été calculées pour un temps de résidence de 12 min.

| <i>Entrants</i> | <i>% massique de charbon</i> | | |
|---|------------------------------|-----|-----|
| | 10 | 20 | 0 |
| <i>PG (g)</i> | 7,15 | 6,4 | 8 |
| <i>Charbon (g)</i> | 0,85 | 1,6 | 0 |
| <i>O₂ (ml/min)</i> | 70 | 130 | 0 |
| <i>CO (ml/min)</i> | 0 | 0 | 100 |
| <i>Masse d'O₂ (g)¹³</i> | 1,2 | 2,2 | 0 |
| <i>Masse CO (g)¹⁴</i> | 0 | 0 | 1.4 |

¹³ Calculée avec $\rho(\text{O}_2)=1,43 \text{ kg/m}^3$

¹⁴ Calculée avec $\rho(\text{CO})=1,184 \text{ kg/m}^3$

6.2.2.2 Résultats

Trois expériences ont été réalisées dans le réacteur à lit fluidisé avec (voir détails des entrants Tableau 6-3) :

- 1- 10% massique de charbon¹⁵ mélangé à du phosphogypse et de l'oxygène tel que $O_2/C \approx 2$;
- 2- 20% massique de charbon mélangé à du phosphogypse et de l'oxygène $O_2/C \approx 2$;
- 3- Phosphogypse seul avec CO tel que $CO/PG \approx 0,2$

Les résultats obtenus après les expériences réalisées dans le réacteur à lit fluidisé sont donnés dans le Tableau 6-5 et le Tableau 6-6. Les bilans de masse ont été réalisés à partir des résultats de l'analyse XPS du solide présentés dans le Tableau 6-4, c'est-à-dire des fractions massiques de chaque composé dans le solide récupéré après l'expérience¹⁶. Tout d'abord, sachant que l'atome de calcium Ca reste sous la forme solide, la masse de Ca solide entrante est égale à la masse de Ca solide sortante qui peut alors être calculée par l'Équation 6-1.

Équation 6-1

$$m_{Ca,e} = \frac{M_{Ca}}{M_{gypse}} \times m_{PG} = m_{Ca,s}$$

Ensuite, la masse totale de solide sortant peut être obtenue par l'Équation 6-2.

Équation 6-2

$$m_s = \frac{m_{Ca,e}}{\frac{M_{Ca}}{M_{CaSO_4}} \times w_{CaSO_4} + \frac{M_{Ca}}{M_{CaS}} \times w_{CaS} + \frac{M_{Ca}}{M_{Ca(OH)_2}} \times w_{Ca(OH)_2} + \frac{M_{Ca}}{M_{CaO}} \times w_{CaO}}$$

Ainsi, pour chaque espèce i , la masse, le nombre de moles et la fraction molaire peuvent être facilement calculés respectivement par l'Équation 6-3, l'Équation 6-4 et l'Équation 6-5.

¹⁵ Le charbon utilisé contient 72% massique de C (voir ANNEXE A).

¹⁶ Notons que, pour des raisons pratiques, il a été difficile de récupérer tout le solide produit après la réaction. En effet, une petite partie est tombée et une petite partie est restée collée aux barres de métal.

Équation 6-3

$$m_{i,s} = w_i * m_s$$

Équation 6-4

$$n_{i,s} = \frac{m_{i,s}}{M_i}$$

Équation 6-5

$$x_i = \frac{n_{i,s}}{\sum_i n_{i,s}}$$

Finalement, en considérant que tout le soufre S contenu dans le phosphogypse se retrouve soit dans la phase solide sous forme de CaSO_4 ou CaS soit dans la phase gazeuse sous forme de SO_2 , il est possible de calculer la masse sortante de S puis de SO_2 par l'intermédiaire des équations ci-dessous :

Équation 6-6

$$m_{S,e} = \frac{M_S}{M_{gypse}} \times m_{PG} = m_{S,s}$$

Équation 6-7

$$m_{S,solide} = \frac{M_S}{M_{\text{CaSO}_4}} \times m_{\text{CaSO}_4} + \frac{M_S}{M_{\text{CaS}}} \times m_{\text{CaS}}$$

Équation 6-8

$$m_{S,gaz} = m_{S,e} - m_{S,solide}$$

Équation 6-9

$$m_{\text{SO}_2,s} = \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_S} \times m_{S,gaz}$$

Tableau 6-4 : Résultats bruts de l'analyse XPS pour les 2 expériences réalisées dans le réacteur à lit fluidisé avec les conditions décrites ci-dessus (voir Tableau 6-3)

| Charbon | CaSO₄ | CaO | CaS | Ca(OH)₂ |
|----------------|-------------------------|------------|------------|---------------------------|
| (%m) | (%m) | (%m) | (%m) | (%m) |
| 0 | 50 | 44 | 6 | 0 |
| 10 | 54 | 29 | 13 | 4 |
| 20 | 24 | 28 | 35 | 13 |

Tableau 6-5 : Résultats de l'analyse XPS du solide restant après les 3 expériences réalisées dans le lit fluidisé avec les conditions décrites ci-dessus (voir Tableau 6-3) calculées à partir des données du Tableau 6-4

| Charbon | CaSO₄ | CaO | CaS | Ca(OH)₂ | Taux de conversion de CaSO₄ | Rendement chimique en CaO | Rendement chimique en CaS |
|----------------|-------------------------|------------|------------|---------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| (%m) | (%mol) | (%mol) | (%mol) | (%mol) | (%) | (%) | (%) |
| 0 | 47 | 43 | 10 | 0 | 75 | 32 | 8 |
| 10 | 35 | 45 | 16 | 4 | 65 | 29 | 11 |
| 20 | 13 | 37 | 36 | 13 | 88 | 33 | 32 |

Tableau 6-6 : Bilan de masse après les 3 expériences réalisées dans le lit fluidisé avec les conditions décrites Tableau 6-3 en utilisant les résultats de l'analyse XPS (données Tableau 6-5)

| Charbon | Solide en entrée | | CaSO₄ | CaO | CaS | Ca(OH)₂ | Solide en sortie | SO₂ |
|----------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|------------|------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| (%m) | PG (g) | Charbon ¹⁷ (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) |
| 0 | 8 | 0 | 1,88 | 1,66 | 0,22 | 0 | 3,75 | 1,90 |
| 10 | 7,15 | 0,85 | 1,97 | 1,04 | 0,49 | 0,13 | 3,63 | 1,30 |
| 20 | 6,4 | 1,6 | 0,68 | 0,77 | 0,98 | 0,36 | 2,79 | 1,19 |

Les simulations sur FactSage ont montré que le taux maximum de conversion de CaSO₄ en CaO et SO₂ serait obtenu pour CO/PG=0,2 en l'absence de charbon et pour O₂/C=2 avec du charbon

¹⁷ Le charbon utilisé contient 72% massique de carbone (voir composition ANNEXE A)

(PG/C=5). Donc, en l'absence de charbon, la quantité optimale de CO pour décomposer 8 g de phosphogypse a été calculée à 1,4 g. En plaçant 8 g de phosphogypse et 1,4 g de CO dans le réacteur à lit fluidisé durant 12 min à 1100°C, $\text{SO}_2 \approx 1,9$ g et $\text{CaO} \approx 1,7$ g sont produits (selon la réaction (3)) mais $\approx 1,9$ g de CaSO_4 n'a pas réagi. Expérimentalement, davantage de CO semble nécessaire pour la décomposition complète du phosphogypse puisque les résultats théoriques sont obtenus pour un système fermé à l'équilibre. De plus, $\text{CaS} \approx 0,2$ g a aussi été formé par la réaction (4).

Les expériences en présence de charbon ont été réalisées avec $\text{O}_2/\text{C} \approx 2$ et $\text{PG}/\text{C} \approx 12$ (pour 10% massique de charbon) et $\text{PG}/\text{C} \approx 5,6$ (pour 20% massique de charbon). Plus de SO_2 et CaO sont produits lorsque $\text{PG}/\text{C} \approx 12$ que pour $\text{PG}/\text{C} \approx 5,6$ mais le taux de conversion est meilleur pour $\text{PG}/\text{C} \approx 5,6$ car plus de CaS et Ca(OH)_2 sont produits. D'autre part, plus de CaS et Ca(OH)_2 sont produits en présence de charbon et d'oxygène qu'en présence de CO ce qui signifie que Ca(OH)_2 est produit par la présence de charbon dans le solide qui en fait une source d'hydrogène H. La production de CaS peut venir de la réaction (4) avec l'excès de CO produit (comme O_2 est à la stœchiométrie, il ne devrait pas y avoir d'excès d' O_2 ni de charbon et plus PG/C est petit, plus la quantité de C est élevée donc plus la quantité de CO produite est importante).

Pour conclure, les résultats de la simulation montrent que la décomposition du phosphogypse par oxydation du charbon est faisable et produit CaO et SO_2 . L'optimum théorique (42 t/h de SO_2 et 38 t/h de CaO) étant obtenu à 1100°C avec le rapport massique $\text{PG}/\text{C}=5$ et $\text{O}_2=40$ t/h sur la base de 100 t/h de phosphogypse. Cependant, les premiers résultats expérimentaux montrent que même en lit fluidisé, la réalité est un peu différente puisque tous les équilibres ne sont pas établis avant que le gaz sorte du réacteur. Ainsi, si le procédé s'avère économiquement viable et suscite toujours de l'intérêt, avant de concevoir le procédé, il est nécessaire de réaliser une série d'expériences en lit fluidisé à l'échelle laboratoire puis dans un réacteur pilote afin de déterminer expérimentalement les valeurs optimales de charbon et d'oxygène (ou d'air) à utiliser.

6.3 Analyse du coût

Pour le calcul des coûts, le réacteur est supposé fonctionner en continu en utilisant de l'air (source d'oxygène) avec un débit entrant de 100 t/h de phosphogypse mélangé au charbon contenant 72% massiques de carbone. Les résultats correspondent au cas optimum (valeurs optimales de C et O₂ pour maximiser CaO et SO₂) avec un réacteur à lit fluidisé en acier inoxydable de 30m³ (diamètre D=2,4 m et hauteur H=7 m) fonctionnant à 1100°C [59]. Les coûts des principaux équipements et traitements sont en annexes (préparation du phosphogypse et séparation des principaux produits). Ces coûts sont considérés comme étant égaux aux coûts utilisés dans la section 4.3.

Tableau 6-7: Produits valorisables de la décomposition de 100 t/h de (CaSO₄)₂(H₂O) mélangées à ≈30 t/h de charbon à 1100°C avec ≈40 t/h d'O₂ selon les résultats obtenus avec FactSage (un débit positif est un débit entrant et un débit négatif est un débit sortant)

| Espèces | Débit (t/h) |
|-----------------------|--------------------|
| SO₂ | 43 |
| CaO | 39 |
| Charbon | -28 |

Le Tableau 6-8 présente le prix utilisé pour chaque produit valorisable obtenu par la décomposition du phosphogypse et le Tableau 6-9 présente l'investissement nécessaire pour construire le réacteur ainsi que les entrants obtenus par la vente des produits (SO₂ et CaO) et le coût associé à l'achat du charbon. Le capital a été calculé pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse en continu dans un réacteur à lit fluidisé de 30 m³ (diamètre D=2,4 m et hauteur H=7 m) en acier inoxydable fonctionnant à 1100°C (voir détails du calcul en ANNEXE D). Dans ce cas, grâce à la présence de charbon, les coûts associés à la consommation électrique nécessaire pour apporter l'énergie sont négligés.

Tableau 6-8 : Valeur monétaire des produits issus de la décomposition de 100 t/h de $(\text{CaSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ mélangées à ≈ 30 t/h de charbon à 1100°C avec ≈ 40 t/h d' O_2

| Espèces | Prix (\$/kg) | Débit sortant (kg/h) |
|---------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| SO_2 | 0,11[57] | 43000 |
| CaO | 0,10[58] | 39000 |
| Charbon | 0,066[63] | - |

Tableau 6-9: Flux monétaires entrant et sortant du procédé de décomposition de 100 t/h de phosphogypse mélangé à ≈ 30 t/h de charbon à 1100°C avec ≈ 40 t/h d' O_2 dans un réacteur de 30m^3 ($D=2,4\text{m}$ et $H=7\text{m}$) (voir détails du calcul capital en ANNEXE D) (les valeurs positives correspondent aux débits entrants et les valeurs négatives aux débits sortants)

| | |
|--|---------------|
| Capital [59] | -7 500 000 \$ |
| SO_2 (\$/h) | +4730 |
| CaO (\$/h) | +3900 |
| Charbon (\$/h) | -1833 |

Le réacteur est supposé fonctionner en continu 10 heures par jour et 5 jours par semaine et le dioxyde de soufre est supposé être vendu au prix du soufre pour représenter l'économie réalisée par l'entreprise si le dioxyde de soufre est réutilisé directement au lieu d'acheter le soufre pour le produire. En prenant en compte ces coûts d'opération, la période de retour sur investissement simple serait environ 5 mois et demi ce qui est bien plus court que le procédé de décomposition du phosphogypse seul. Ce résultat va dépendre, d'une part de l'économie réalisée par la production du soufre donc du prix du soufre et, d'autre part, du prix du combustible utilisé (charbon ou autre). En effet, si l'utilisateur possède un autre combustible type schiste ou biomasse disponible à un coût plus faible que le charbon, il serait intéressant de réviser ces résultats.

Cependant, il est important de noter que c'est une étude préliminaire des coûts pour comparer les deux processus et avoir une idée de la sensibilité des coûts totaux. Les frais de fabrication, comme les salaires des opérateurs, les frais d'entretien et de réparation (2 à 10% du CAPEX), fournitures d'exploitation (10-20% de la maintenance), les frais de laboratoire (10-20% de la main-d'œuvre d'exploitation), les frais de brevets et redevances, les frais généraux (60% des salaires directs) et les taxes, et les autres frais, tels que les coûts administratifs (25% des frais généraux), ne sont pas détaillés lors de cette étape. Cependant, le facteur de Lang (voir explications en ANNEXE D) permet d'obtenir une estimation du capital initial.

Finalement, le Tableau 6-10 présente le coût d'investissement initial et la période de retour sur investissement (en mois) pour les deux procédés considérés, c'est-à-dire la décomposition du phosphogypse seul dans un four rotatif à 1600°C et la décomposition avec du charbon et de l'oxygène à 1100°C dans un réacteur à lit fluidisé, en considérant une incertitude 20% du capital. Puis le Tableau 6-11 présente les mêmes résultats pour une incertitude de 40% du capital. Ces résultats permettent de comparer la viabilité des deux procédés en prenant compte l'incertitude liée aux hypothèses réalisées pour le calcul des coûts. Ces résultats montrent que, même avec une erreur de 40%, le procédé à 1100°C serait économiquement plus intéressant que le procédé à 1600°C. Les mêmes calculs de temps de retour sur investissement simple ont été réalisés pour trois tarifs de soufre différents, c'est-à-dire les prix minimum et maximum entre 1900 et 2010 et pour un prix moyen. Les résultats sont donnés dans le Tableau 6-12 et montrent que le procédé à 1100°C en présence de charbon est toujours rentable et aurait un temps de retour sur investissement compris entre 4 et 13 mois selon le prix du soufre. En revanche, le procédé à 1600°C ne serait pas rentable si le prix du soufre est peu élevé (0,02 \$/t), il commencerait à être rentable pour un prix de 0,08 \$/tonne de soufre et serait au minimum de 18 mois pour un prix de 0,2 \$/tonne de soufre.

Pour conclure sur ces deux derniers chapitres (5 et 6), le Tableau 6-13 résume les principaux avantages et inconvénients de chaque procédé. Le choix du procédé dépend des besoins de l'entreprise. En effet, si l'entreprise a un besoin important en ammoniac, le procédé proposé dans le Chapitre 5 semble intéressant, sinon le procédé étudié dans le Chapitre 6 pourrait être une alternative plus rapide à mettre en place.

Tableau 6-10 : Calcul du temps de retour sur investissement (simple) en considérant une incertitude de + ou – 20% du capital total

| | | Marges | |
|--|------------|---------------|-------------|
| <i>Procédé à 1100°C avec charbon</i> | | +20% | -20% |
| Capital (\$) | 7 500 000 | 9 000 000 | 6 000 000 |
| Période de retour sur investissement (mois) | 5,5 | 6,6 | 4,4 |
| <i>Procédé à 1600°C</i> | | | |
| Capital (\$) | 20 000 000 | 24 000 000 | 16 000 000 |
| Période de retour sur investissement (mois) | 61 | 73 | 49 |

Tableau 6-11 : Calcul du temps de retour sur investissement (simple) en considérant une incertitude de + ou – 40% du capital total

| | | Marges | |
|--|------------|---------------|-------------|
| <i>Procédé à 1100°C avec charbon</i> | | +40% | -40% |
| Capital (\$) | 7 500 000 | 10 500 000 | 4 500 000 |
| Période de retour sur investissement (mois) | 5,5 | 15,9 | 6,8 |
| <i>Procédé à 1600°C</i> | | | |
| Capital (\$) | 20 000 000 | 28 000 000 | 12 000 000 |
| Période de retour sur investissement (mois) | 61 | 85 | 36 |

Tableau 6-12 : Analyse de sensibilité du temps de retour sur investissement simple par rapport au prix du soufre

| | Prix du soufre (\$/t) | | |
|--|------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| <i>Procédé à 1100°C avec charbon</i> | Min 0,02[1] | Moy 0,11[57] | Max 0,2[1] |
| Capital (\$) | 7 500 000 | 7 500 000 | 7 500 000 |
| Période de retour sur investissement (mois) | 13 | 5,5 | 3,5 |
| <i>Procédé à 1600°C</i> | | | |
| Capital (\$) | 20 000 000 | 20 000 000 | 20 000 000 |
| Période de retour sur investissement (mois) | - | 61 | 18 |

Tableau 6-13 : Synthèse des principaux avantages et inconvénients des deux procédés étudiés

| | Avantages | Inconvénients |
|--|--|--|
| Procédé tel que simulé sur ASPEN PLUS (Chapitre 5) | <ul style="list-style-type: none"> - Production de NH₃ en même temps que CaO et SO₂ revalorisant aussi H₂ - 2 étapes sur 3 déjà maîtrisées à l'échelle industrielle | <ul style="list-style-type: none"> - Mise en place plus complexe et investissement de départ important - Dépendance au prix du gaz naturel - Energie à apporter au réacteur de décomposition du phosphogypse pour le maintenir à 1100°C |
| Procédé avec présence d'un combustible solide et d'air (Chapitre 6) | <ul style="list-style-type: none"> - Mise en place relativement facile - Rentable en quelques mois - Faible consommation d'électricité | <ul style="list-style-type: none"> - Dépendance au prix du combustible - Présence de polluants gazeux (par exemple CO₂) - Conditions optimales d'opération plus compliquées |

CONCLUSION

Le phosphogypse est un déchet formé en grande quantité lors de la production d'acide phosphorique. Le rejet sans traitement de ce déchet pratiqué dans plusieurs unités de production d'acide phosphorique constitue non seulement une menace environnementale à cause des impuretés qu'il contient mais aussi une perte économique. Il est donc nécessaire écologiquement de trouver une autre voie d'élimination et de valorisation. En effet, le phosphogypse contient majoritairement du sulfate de calcium qui peut être facilement valorisé et qui possède donc une valeur économique intéressante à exploiter. Des recherches sont donc à poursuivre afin de trouver les meilleures voies de valorisation de ce déchet.

Le phosphogypse est aussi une source de calcium et de soufre, produits possédant une valeur économique intéressante. Dès lors, il est intéressant d'étudier la possibilité de décomposer le phosphogypse pour produire des espèces chimiques valorisables. Le présent travail de recherche a étudié la décomposition du phosphogypse dans l'objectif de production d'oxyde de calcium et de dioxyde de soufre de façon théorique à l'aide de modélisations numériques complétées par des expériences. L'oxyde de calcium pourra être vendu aux producteurs de ciment et le dioxyde de soufre pourra être réutilisé au sein de l'usine productrice d'acide phosphorique dans l'étape de production d'acide sulfurique économisant ainsi l'achat de soufre.

Le traitement thermique du phosphogypse a été étudié dans diverses conditions, d'abord dans l'air, puis en présence de monoxyde de carbone et, enfin, mélangé à du charbon ou du schiste. Les simulations théoriques ont montré que le phosphogypse seul ne pouvait produire des quantités intéressantes de CaO et de SO_2 qu'à très hautes températures, 1600°C , engendrant ainsi des coûts d'opération très importants. En effet, d'après l'étude économique réalisée, si le prix du soufre est très bas, le procédé ne s'avère pas rentable. Pour réduire ces coûts d'opération, la décomposition du phosphogypse a été étudiée en environnement réducteur, avec CO , réduisant la température d'opération à 1100°C . Ce procédé permet de produire des quantités intéressantes de CaO et SO_2 mais requiert une quantité optimale de CO permettant une complète conversion. Si les conditions ne sont pas exactement à l'optimum, CaS sera aussi produit et nécessitera d'être converti à nouveau ou séparé de CaO . De plus, l'ajout d'espèces utilisées dans la production du clinker, telles que Fe_2O_3 , permettrait de réduire de 100°C la température de décomposition du phosphogypse. Ce procédé est économiquement viable dans la mesure où CO est produit sur place. Cependant, ceci

nécessite non seulement l'installation d'un réacteur pour décomposer le phosphogypse mais aussi l'installation d'un procédé de production de CO. Un procédé innovant a été présenté dans cette étude comprenant une étape de production de gaz de synthèse, une étape de production d'ammoniac à partir de H_2 présent dans le gaz de synthèse puis une étape de décomposition du phosphogypse à l'aide de CO présent dans le gaz de synthèse. La vente ou l'utilisation des produits formés (CaO , SO_2 et NH_3) permettrait de rendre ce procédé économiquement viable. D'après les résultats obtenus par simulation, l'ajout d'une grande quantité de CO_2 avec CO, voir le recyclage du CO_2 présent dans le gaz produit par la décomposition du phosphogypse, inhibe la production de CaS et abaisse la température à laquelle les espèces désirées (CaO et SO_2) sont produites.

Cependant, un procédé plus simple a aussi été étudié, la décomposition du phosphogypse mélangé à un combustible solide type charbon ou schiste, dépendamment de ce que l'utilisateur peut se procurer le plus facilement. En effet, les expériences et les simulations ont confirmé que le combustible solide mélangé au phosphogypse peut, en présence d'oxygène à $1100^\circ C$, permettre la décomposition du phosphogypse en CaO et SO_2 . Avec une quantité précise d' O_2 , légèrement en dessous de la quantité stœchiométrique, la gazéification du combustible permet, non seulement de fournir la quantité d'énergie pour que la réaction soit globalement autothermique mais aussi la quantité de CO requise pour la décomposition du phosphogypse à $1100^\circ C$. En revanche, les quantités de combustible et d' O_2 utilisées doivent être optimisées afin d'atteindre deux objectifs simultanément : produire la quantité de CO optimale à la production de CaO et SO_2 et fournir l'énergie requise par les réactions de décomposition du phosphogypse à $1100^\circ C$. Des simulations théoriques montrent ici qu'il est possible de maximiser la production de CaO et SO_2 et d'obtenir une complète conversion du phosphogypse par ce procédé. Cependant, les résultats montrent aussi que la composition du solide produit est très sensible aux conditions d'opération. De plus, plusieurs expériences réalisées dans un réacteur à lit fixe puis dans un réacteur à lit fluidisé montrent que les résultats réels ne sont pas exactement ceux obtenus par la théorie. En effet, la décomposition du phosphogypse est un procédé complexe dans lequel de nombreuses réactions sont impliquées. De plus, le phosphogypse contient un nombre non négligeable d'impuretés qui peuvent être favorables ou non à la décomposition de $CaSO_4$ en CaO .

Pour conclure, deux procédés de décomposition du phosphogypse se révèlent ici efficaces et économiquement viables. En effet, l'étude économique préliminaire réalisée montre que, pour le procédé de décomposition du phosphogypse mélangé à un combustible, le temps de retour sur

investissement serait d'environ 1 an. Par ailleurs, en ce qui concerne le procédé complet comprenant la production de CO, chaque étape existe déjà à l'échelle industrielle et s'est déjà avérée efficace. L'aspect novateur du procédé proposé est d'intégrer toutes ces étapes en un seul procédé global au sein d'une industrie existante. Dès lors, le choix du procédé dépend des besoins de l'entreprise concernée. En effet, le procédé avec utilisation du combustible peut être plus simple à mettre en place mais le second procédé permet de produire de l'ammoniac en parallèle de l'oxyde de calcium et du dioxyde de soufre. Pour la suite, plus de simulations pourraient être réalisées en simulant un système ouvert et en utilisant les autres modules proposés par le logiciel FactSage comme les diagrammes d'équilibre de phases. Mais surtout, plus de travail de recherche expérimentale devrait être réalisé pour déterminer les conditions optimales de fonctionnement réelles, la cinétique de réaction, les effets des additifs en lit fluidisé et la composition optimale du solide produit afin d'apporter les modifications nécessaires au procédé comme l'ajout éventuel d'un second réacteur. Par ailleurs, il sera nécessaire de choisir le type de réacteur à utiliser (four rotatif ou lit fluidisé) en fonction de la taille et des caractéristiques physiques des particules de solide. Si le phosphogypse est réellement bien fluidisé sans problèmes de renardage ou d'aggrégation, le choix se dirigera vers un réacteur à lit fluidisé. Sinon, l'utilisation d'un four rotatif sera une meilleure solution. Ainsi, les coûts pourront être évalués de façon plus complète et précise. Il sera aussi possible à cette étape d'analyser la qualité de CaO afin de confirmer qu'il est favorable à la vente malgré les impuretés présentes dans le matériel initial (telles que le fluor ou le phosphore présent dans le phosphogypse). Par ailleurs, il serait intéressant d'évaluer l'impact environnemental dû à la décomposition thermique du phosphogypse en étudiant le sort des contaminants présents dans le phosphogypse car ceux-ci (métaux, acides,...) pourraient se retrouver dans les gaz ou le solide sortants et donc être aussi relâchés dans l'environnement. Si l'objectif s'avère être la mise en place industrielle de ce procédé, il serait intéressant de réaliser des expériences dans un réacteur pilote, entre l'échelle laboratoire (utilisé ici) et l'échelle industrielle, afin de tester l'optimisation retenue en fonctionnement continu et de la rectifier éventuellement avant de réaliser un investissement plus conséquent.

RÉFÉRENCES

- [1] G. d. Canada. (2013, Février 2014). *Ressources naturelles Canada. Archivée - Soufre*. [En ligne]. Disponible: <http://www.rncan.gc.ca/mines-materiaux/marches/annuaire-mineraux-canada/2009/8471>
- [2] S. Hassen et al. Study of the valorization of phosphogypsum in the region of Gafsaas filler in paper, Mahdia, Tunisia [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/28/1/012018>
- [3] M. J et I.-O. D, " Phosphogypsum Conversion to Calcium Carbonate and Utilization for Remediation of Acid Mine Drainage.," vol. Technol 3:129., 2012.
- [4] B. Yan et al., "Reaction mechanism for iron catalyst in the process of phosphogypsum decomposition," vol. 52, n°. 49, p. 17383-17389, 2013.
- [5] P. Zhang et H. El-Shall. Recent technological breakthroughs in phosphate processing, 8307 Shaffer Parkway, Littleton, CO 80127-4102, United States [En ligne].
- [6] A. Gaudry et al., "Heavy Metals Pollution of the Atlantic Marine Environment by the Moroccan Phosphate Industry, as Observed through their Bioaccumulation in *Ulva Lactuca*," *Water Air Soil Pollut*, vol. 178, n°. 1-4, p. 267-285, 2007/01/01 2007.
- [7] S. El Issiouy et al. Thermal treatment of moroccan phosphogypsum, [En ligne].
- [8] L. Yang et al., "Utilization of phosphogypsum for the preparation of non-autoclaved aerated concrete," vol. 44, p. 600-606, 2013.
- [9] M. Zairi et M. Rouis, "Impacts environnementaux du stockage du phosphogypse à Sfax (Tunisie)." vol. 219, p. pp 29-40, 1999.
- [10] C. Cardenas-Escudero et al., "Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO2 sequestration," vol. 196, p. 431-435, 2011.
- [11] Z. MIAO et al., *Experimental Studies on Decomposing Properties of Desulfurization Gypsum in a Thermogravimetric Analyzer and Multiatmosphere Fluidized Beds* vol. 51. Washington, DC, ETATS-UNIS: American Chemical Society, 2012.
- [12] K. Aasberg-Petersen et al., "Chapter 4 - Synthesis gas production for FT synthesis," dans *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. Volume 152, S. André et D. Mark, Éd.: Elsevier, 2004, p. 258-405.

- [13] D. J. Wilhelm et al., "Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook," vol. 71, n°. 1–3, p. 139-148, 2001.
- [14] B.-T. C. Company. (Juillet 2013). *1902 - 1924 The Haber-Bosch process and the era of fertilizers*. [En ligne]. Disponible: http://www.basf.com/group/corporate/en_GB/about-basf/history/1902-1924/index
- [15] R. Perez-Lopez et al., "Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes," vol. 148, n°. 3, p. 745-750, 2007.
- [16] Resp. (2006, 18/06). *Phosphogypse* [En ligne]. Disponible: http://ofrir.lcpc.fr/cycle_ap/Lire_article.php?table=article&identifiant=3741
- [17] P. M. Rutherford et al., "Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product," vol. 180, n°. 3, p. 201-209, 1996.
- [18] S. Mangin et al., "LE PHOSPHOGYPSE-UTILISATION D'UN SOUS-PRODUIT INDUSTRIEL EN TECHNIQUE ROUTIERE," n°. SPECIAL VII, 1978.
- [19] H. Sfar Felfoul et al., "Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse. L'exemple de la Tunisie," n°. 849, p. 186-191, 2001.
- [20] M. Murat et F. Sorrentino, "Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement," vol. 26, n°. 3, p. 377-385, 3// 1996.
- [21] G. C. Bye, *Portland cement: composition, production and properties*: Thomas Telford, 1999.
- [22] P. C. o. Engineering. (21/12/2013). *Composition of cement*. [En ligne]. Disponible: <http://www.engr.psu.edu/ce/courses/ce584/concrete/library/construction/curing/Composition%20of%20cement.htm>
- [23] R. S. Ribas, "Calcium sulfate process for the coproduction of Portland cement clinker and concentrated sulfur dioxide adequate to manufacture sulfuric acid," éd: Google Patents, 1991.
- [24] H. K. A. F. D. Sabry, "Process for recovering sulphuric acid from natural gypsum or phospho-gypsum," éd: Google Patents, 1979.
- [25] K. D. Kühle et K. R. Knösel, "Process for the production of cement clinker and waste gases containing sulphur dioxide," éd: Google Patents, 1988.

- [26] H. B. ohle, "Process and apparatus for producing SO₂-containing gas and cement clinker from waste gypsum," éd: Google Patents, 1997.
- [27] T. D. Wheelock et D. R. Boylan. (1960). Reductive Decomposition of Gypsum by Carbon Monoxide. [En ligne]. 52, p. 215-218. Disponible: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50603a023>
- [28] Min Zheng et al. (2011). Kinetic Model for Parallel Reactions of CaSO₄ with CO in Chemical-Looping Combustion. [En ligne]. Disponible: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie102252z#showRef>
- [29] J. S. Oh et T. Wheelock, "Reductive decomposition of calcium sulfate with carbon monoxide: reaction mechanism," vol. 29, n° 4, p. 544-550, 1990.
- [30] W. M. Swift et T. D. Wheelock, "Decomposition of calcium sulfate in a two-zone reactor," vol. 14, n° 3, p. 323-327, 1975.
- [31] T. D. Wheelock, "Simultaneous reductive and oxidative decomposition of calcium sulfate in the same fluidized bed," éd: Google Patents, 1978.
- [32] Z. Shaocong et al., "Reductive decomposition of phosphogypsum with high-sulfur-concentration coal to SO₂ in an inert atmosphere," vol. 89, n° 12, p. 2736-41, 2011.
- [33] L. Ma et al., "Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction," vol. 49, n° 8, p. 3597-3602, 2010.
- [34] Y. Suyadal et al., "Thermochemical Decomposition of Phosphogypsum with Oil Shale in a Fluidized-Bed Reactor: A Kinetic Study," vol. 36, n° 7, p. 2849-2854, 1997/07/01 1997.
- [35] L. G. Xie et al., "Effects of Additives on the Reductive Decomposition of Phosphogypsum in the Co Atmosphere," vol. 726, p. 331-339, 2013.
- [36] L. Ma et al., "Thermal and kinetic analysis of the process of thermochemical decomposition of phosphogypsum with CO and additives," vol. 51, n° 19, p. 6680-6685, 2012.
- [37] N. Mihara et al., "Reductive decomposition of waste gypsum with SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ additives," vol. 9, n° 1, p. 21-26, 2007.
- [38] K. Aasberg-Petersen et al., "Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes," vol. 3, n° 2, p. 423-459, 2011.
- [39] B. C et al. (2004-2005). Comment produire de l'hydrogène? [En ligne]. n°50/51, p. pp31-33. Disponible: <http://www.google.ca/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&ved=0C>

- [EMQFjAD&url=http%3A%2F%2Fwww.cea.fr%2Fcontent%2Fdownload%2F3096%2F14677%2Ffile%2F033baudouin.pdf&ei=igPfUZraGK3K4AOZIYDADg&usg=AFQjCNFXl6TiH-qhulKmxfsr7VCjyoUHw&sig2=LOmNo2NkBpfRlCF3IGGZjg&bvm=bv.48705608,d.dmg](http://www.cea.fr/content/download/3096/4677/file/033baudouin.pdf&ei=igPfUZraGK3K4AOZIYDADg&usg=AFQjCNFXl6TiH-qhulKmxfsr7VCjyoUHw&sig2=LOmNo2NkBpfRlCF3IGGZjg&bvm=bv.48705608,d.dmg)
- [40] X. Song et Z. Guo, "Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas," vol. 47, n°. 5, p. 560-569, 2006.
- [41] C. P. Marion, "Production of cleaned and purified synthesis gas and carbon monoxide," éd: Google Patents, 1978.
- [42] J. P. Jonchère. (2003). Mémento de l'Hydrogène. Fiche 3.1. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES COMBUSTIBLES FOSSILES. [En ligne]. Disponible: http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/fiche_3_1.pdf
- [43] I. Mundi. (2011, Juillet 2013). *Ammonia: Estimated World Production, By Country*. [En ligne]. Disponible: http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/nitrogen/nitrogen_t12.html
- [44] J. M. Modak, "Haber process for ammonia synthesis," vol. 7, n°. 9, p. 69-77, 2002.
- [45] G. Marnellos et M. Stoukides, "Ammonia synthesis at atmospheric pressure," vol. 282, n°. 5386, p. 98-100, 1998.
- [46] H. Kettner, "The removal of sulfur dioxide from flue gases," vol. 32, n°. 3, p. 421, 1965.
- [47] B. G. Goar, *Sulfur recovery technology*, 1986.
- [48] S. c. d. France. (Janvier 2014). *Soufre*. [En ligne]. Disponible: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine../thio/textthio.htm>
- [49] J. Kristen. (2007). The process principles. [En ligne]. Disponible: http://www.topsoe.com/business_areas/gasification_based/~media/PDF%20files/WSA/Topsoe_%20WSA_process_principles.ashx
- [50] C. Hervé, "Acide sulfuriqueHSO," vol. base documentaire : TIB319DUO, n°. ref. article : j6095, 1992.
- [51] S. G. S. I. BV. (2010). Cansolv Technologies Inc. SO₂ scrubbing system. [En ligne].
- [52] A. EL HAJJI et S.ZAYDOUN. Chapitre III. La spectroscopie infrarouge [En ligne]. Disponible:

- <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master%20de%20Sciences%20Analytiques-M9%20Spectr.%20UV-visible/Word/Master%20Sc%20Anal%20Cours%20IR.pdf>
- [53] A. T. Chester, *Basics of induction heating* vol. Vol. 1, 1960.
- [54] K. Berggren et D. H. Stiele. (2012). *Induction Heating: A Guide to the Process and Its Benefits*. [En ligne]. Disponible: http://www.efdi-induction.com/~media/Articles/InductionHeating_July2012.ashx
- [55] ResinSystem. (Octobre 2013). *Décapage par induction*. [En ligne]. Disponible: <http://www.resin-system.com/preparation-de-surface/decapage-induction/>
- [56] A. International. (2001). "Theory of Heating by Induction," dans *Practical Induction Heat Treating* [En ligne], Disponible: <http://www.asminternational.org/content/ASM/StoreFiles/ACFAA5C.pdf>
- [57] BAIINF. (2013). [En ligne]. Disponible: <http://www.baiinfo.com/en/Sulfur>
- [58] I. MUNDI. *Lime Prices*. [En ligne]. Disponible: http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/lime/lime_t5.html
- [59] G. D. Ulrich. et P. T. Vasudevan., *Chemical Engineering. Process Design and Economics. A practical guide.*, 2004.
- [60] A. M. d. D. d. Investissements. *Tarifs Electricité*. [En ligne]. Disponible: <http://www.invest.gov.ma/index.php?Id=34503>
- [61] N. M. R. Sotudeh, A. Kiashemshaki, M. Hamdi. *Process Simulation Using ASPEN PLUS. Training Course* [En ligne].
- [62] M. V. Borrachero et al., "The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials," *J Therm Anal Calorim*, vol. 91, n°. 2, p. 503-509, 2008/02/01 2008.
- [63] EIA. *Coal News and Markets* [En ligne]. Disponible: http://www.eia.gov/coal/news_markets/
- [64] U. L. Département de géologie et de génie géologique. (Janvier 2014). *Laboratoire d'analyse par activation neutronique*. [En ligne]. Disponible: <http://www.ggl.ulaval.ca/recherche-et-innovation/laboratoires/laboratoire-danalyse-par-activation-neutronique/>
- [65] S. El Issiyouy et al., "Thermal treatment of moroccan phosphogypsum," vol. 3, p. 01030, 2013.

- [66] C. Forum. *Chemical Engineering Plant Cost Index 2013*. [En ligne]. Disponible: <http://www.cheresources.com/invision/topic/17758-chemical-engineering-plant-cost-index-2013/>
- [67] S. C. d. France. (Juillet 2013). *CARBONATE DE CALCIUM*. [En ligne]. Disponible: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/caco/textcaco.htm>
- [68] I. N. d. R. e. d. Sécurité, "Fiche toxicologique. Dioxyde de soufre," S. t. e. m. d. l'INRS, Édit., éd, 2006.
- [69] J.-L. Vignes. (2011, Juillet 2013). *DIOXYDE DE SOUFRE*. [En ligne]. Disponible: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/so2/cadso2.htm>
- [70] S. c. d. France. (Juillet 2013). *ACIDE SULFURIQUE*. [En ligne].
- [71] Z. Jesse et al., "Fluidized Beds," dans *Multiphase Flow Handbook*: CRC Press, 2005, p. 5-1-5-93.
- [72] E. E. D. H. e. M. d. Fluides". (2008, Juillet 2013). *Etude des transferts radiatifs aux parois dans un lit fluidisé*
Application à la fluoration de l'uranium. [En ligne]. Disponible: http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0708/beiep/12/html/lit_fluidise.htm
- [73] Y. Farrie, "Conversion catalytique de la glycérine en acroléine dans un lit fluidisé," Génie chimique, École Polytechnique de Montréal, 2011.
- [74] S. Khalil, "Techniques de fluidisation," vol. base documentaire : TIB446DUO, n°. ref. article : j3390, 2002.

ANNEXE A CARACTÉRISATION DU CHARBON ET DU SCHISTE UTILISÉS

Le Tableau A-1 présente les résultats de l'analyse CHNS du charbon et la teneur en chlore (Cl). Le charbon utilisé est du charbon pulvérisé avec des particules de 60 µm de diamètre et son pouvoir calorifique inférieur (mesurée à l'aide d'une bombe calorifique) se situe entre 12 158 et 12 543 BTU/lb soit environ 28 000 kJ/kg¹⁸.

Tableau A-1 : Caractérisation du charbon

| Espèces présentes | %m. min | %m. max |
|--------------------------|----------------|----------------|
| C | 71,5 | 72 |
| H | 4,8 | 5,0 |
| N | 1,7 | 1,8 |
| S | 1,3 | 2,2 |
| O | 8,5 | 8,9 |
| Cl (ppm) | 369 | 407 |

Certaines expériences avec l'ATG ont été réalisées avec du schiste provenant du Maroc et contenant 17,7% massique de kérogène avec une capacité calorifique d'environ 6 kJ/kg et la composition donnée ci-dessous:

Tableau A-2 : Composition du schiste marocain utilisé dans les expériences

| Espèces présentes | %m. |
|--------------------------|------------|
| C | 17,5 |
| H | 1,3 |
| N | 0,7 |
| S | 2,3 |
| O | 1,6 |

¹⁸ Valeur prise en compte dans le logiciel FactSage

ANNEXE B CARACTÉRISATION DU PHOSPHOGYPSE UTILISÉ

Le phosphogypse utilisé pour les expériences réalisées a été analysé par activation neutronique (NAA du laboratoire Slowpoke) à l'école polytechnique de Montréal, les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous. L'analyse par activation neutronique est une méthode d'analyse élémentaire qui permet de connaître la concentration des éléments chimiques dans un échantillon solide. Elle consiste à soumettre l'échantillon étudié à un flux de neutrons. Après irradiation, les radio-isotopes peuvent être identifiés et quantifiés avec précision.[64]

Tableau B-1 : Composition du phosphogypse Marocain (NAA)

| Élément | Concentration (ppm) | Élément | Concentration (ppm) | Élément | Concentration (ppm) | Élément | Concentration (ppm) |
|-----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|
| U | 3,48 | V | 6,15 | Cd | 1,91 | Ni | 13,6 |
| Ti | 129 | Cl | 20,8 | Au | <0,005 | Ag | 1,96 |
| Sn | <24 | Al | 865 | Hf | 0,282 | Sc | 0,223 |
| I | <0,5 | Ca | 242291 | Ba | 82,3 | Rb | <0,8 |
| Mn | 0,954 | S | 167001 | Br | 0,185 | Fe | 137 |
| Mg | <88 | Se | 1,34 | As | 0,432 | Zn | 13,3 |
| Cu | <8 | Mo | <0,3 | Sb | 0,197 | Co | <0,1 |
| In | <0.01 | Hg | 0,303 | W | <0,6 | K | <5700 |
| Si | <6100 | Th | 0,908 | Zr | 49,2 | La | 61,8 |
| Na | 1457 | Cr | 9,37 | Cs | <0,06 | | |

Le Tableau B-2 présente la composition chimique du phosphogypse situé au même endroit que le phosphogypse utilisé dans les expériences réalisées dans ce projet[65] et le Tableau B-3 présente sa granulométrie.

Tableau B-2 : Composition chimique du phosphogypse provenant des unités industrielles de production d'acide phosphorique de JorfLasfar situé à 30 km au sud de la ville d'Eljadida [65]

| Eléments | % mass. |
|------------------------------------|----------------|
| H₂O | 3,5 |
| SO₃ | 42,9 |
| CaO | 30,5 |
| SiO₂ | 9,5 |
| CO₂ | 4,5 |
| Fe₂O₃ | 0,9 |
| Al₂O₃ | 2,8 |
| P₂O₅ | 0,5 |
| MgO | 0,3 |
| F | 0,15 |

Tableau B-3 : Granulométrie du phosphogypse en sortie du procédé de production d'acide phosphorique (avant broyage)

| | |
|---|-------|
| Diamètre médian (μm) | 31,08 |
| Diamètre à 10% (μm) | 6,48 |
| Diamètre à 90% (μm) | 97,82 |
| Cumule à 40 μm (%) | 59,66 |
| Diamètre moyen (μm) | 42,63 |

ANNEXE C DÉTAILS DES PIQUES DE DIFFRACTION (XRD)

Les quatre figures ci-dessous présentent les résultats des analyses XRD mentionnées dans la section 5.2.2. Les pics de diffraction obtenus sont illustrés dans la partie haute de chaque figure et en dessous, les pics de référence pour certaines espèces chimiques sont représentés.

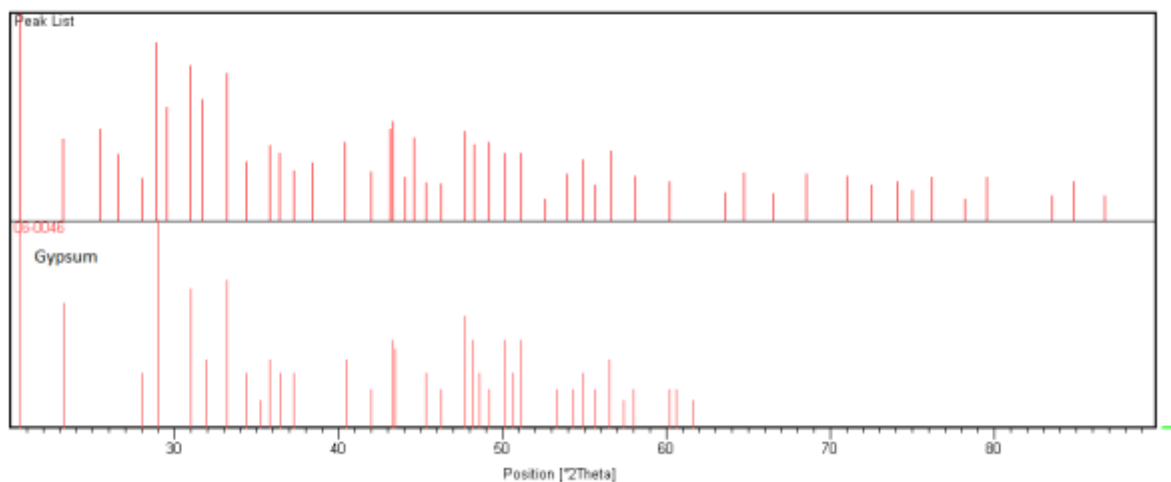


Figure C-1 : Analyse XRD du phosphogypse (en haut) comparée aux pics de diffraction du CaSO₄ (gypsum)

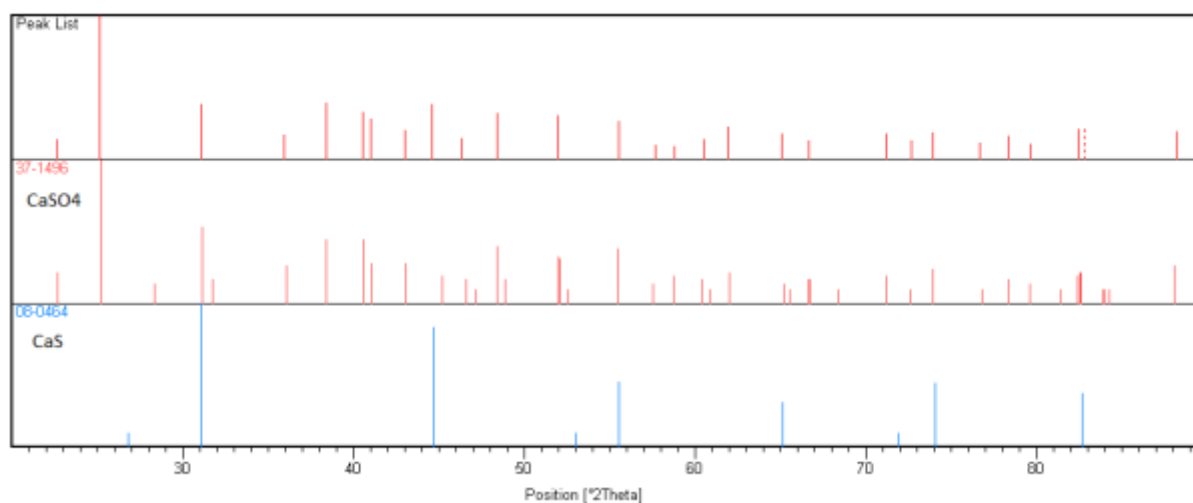


Figure C-2 : Analyse XRD du solide récupéré après la décomposition d'environ 1g de phosphogypse dans un four à 1400°C (avec de l'air) (en haut) comparée aux pics de diffraction de CaSO_4 et CaS .

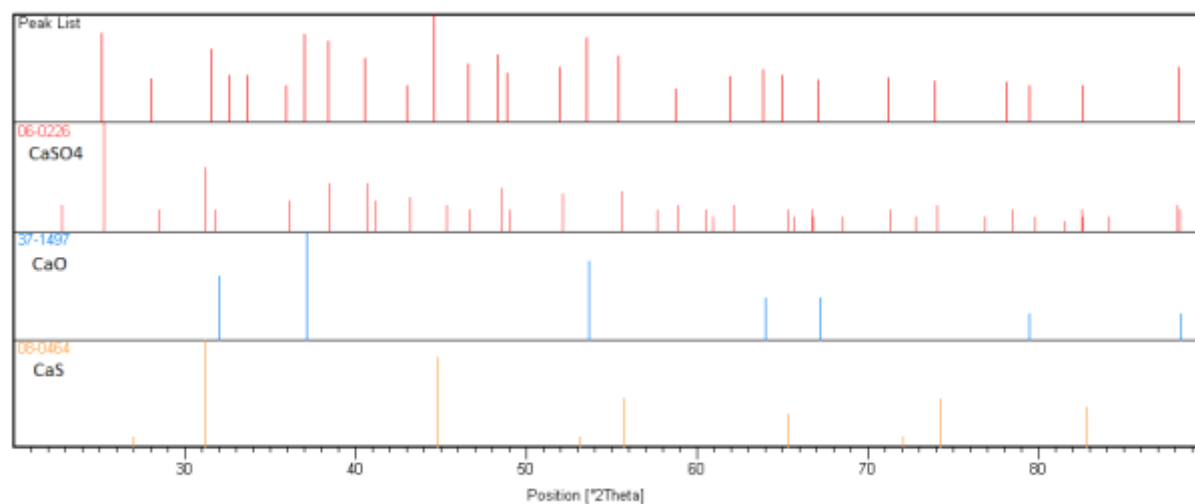


Figure C-3 : Analyse XRD du solide récupéré après décomposition d'environ 1g de phosphogypse dans un réacteur à lit fixe avec $\text{CO}=11\%$ massique du gaz entrant et injection d'oxygène à la fin du test à 1000°C (en haut) comparée aux pics de diffraction de CaSO_4 , CaO et CaS (de bas en haut)

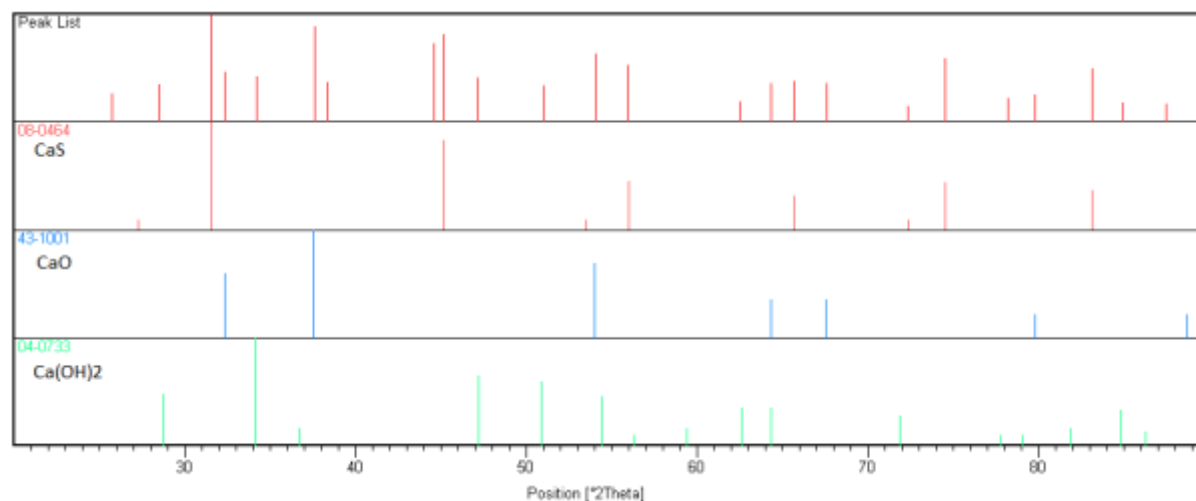


Figure C-4 : Analyse XRD du solide récupéré après décomposition d'environ 1g de phosphogypse dans un réacteur à lit fixe avec CO=30% massique du gaz entrant à 1000°C (en haut) comparée aux pics de diffraction de CaS, CaO et Ca(OH)₂ (de bas en haut)

ANNEXE D DÉTAILS DU CALCUL DU CAPITAL (CAPEX)

Le capital fixe (aussi appelé CAPEX pour « Capital Expenditures ») a été estimé pour chaque réacteur en suivant les huit étapes décrites ci-dessous. Il s'agit d'un coût fixe, car il représente un équipement réel qui ne peut être facilement converti pour un autre actif et il doit être payé indépendamment du fait que l'équipement est en cours d'utilisation ou non. L'évaluation du coût du capital nécessite de connaître le type de matériel, sa taille et son matériau de construction. Ensuite, pour évaluer le capital total, les coûts d'installation doivent être ajoutés.

Pour cela, les étapes de calcul sont les suivantes:

- 1- Un prédimensionnement doit être fait de connaître le volume du réacteur et le matériel requis en ce qui concerne la température et la pression. Le prix d'achat (C_P) de chaque équipement doit être trouvé à partir du graphique des coûts correspondant [59].
- 2- En utilisant les indices de l'inflation, les prix doivent être ajustés à la date à laquelle l'estimation des coûts s'appliquera.
- 3- Les facteurs des modules de base (F_{BM}^{cs}) doivent être trouvés selon le matériel utilisé afin d'obtenir le prix des modules de base (présent sur les graphiques des coûts) : $C_{BM}^{cs} = F_{BM}^{cs} + C_P$
- 4- Si le procédé opère à haute température et haute pression, des facteurs de modules actuels doivent être utilisés pour calculer le coût des modules actuels: $C_{BM}^a = F_{BM}^a + C_P$
- 5- Enfin, le coût total des modules est la somme du coût des modules actuels pour chaque équipement.
- 6- Des frais autres (urgence) doivent être ajoutés représentant 18% du coût total des modules C_{TBM}^a et le capital total sera $C_{TM}^a = C_{TBM}^a(1+0,18)$. Ce coût représente le capital fixe nécessaire pour installer un module dans une usine existante où les équipements auxiliaires existent et sont adéquats. Si un procédé non conventionnel est impliqué, le capital du total doit être multiplié par un facteur connu sous le nom de son auteur, le facteur de Lang qui est généralement compris entre 3 et 5. Ce facteur permet d'obtenir une estimation rapide mais représentative du coût d'investissement total.
- 7- Si l'estimation est réalisée pour une nouvelle usine, le coût total des modules C_{TM}^{cs} doit être multiplié par 0,3 et ajouté au capital total.

Dans cette étude, certaines hypothèses ont été fixées pour calculer le capital:

- Tous les prix sont basés sur un indice du coût de l'installation de la CE de 400 (« CE Plant Cost Index ») (Janvier 2004) et converti en la valeur correspondante en 2013 avec un nouvel indice du coût de l'installation de la CE de 569[66];
- Seuls les principaux équipements sont pris en compte, c'est-à-dire un broyeur, un séchoir, le réacteur de décomposition du phosphogypse, un cyclone et un précipitateur électrostatique (installés dans une usine existante) ;
- La matière première est le phosphogypse de densité $0,796 \text{ g/cm}^3$;
- Le taux d'alimentation est de 100 t/h;
- Le réacteur opère 10 h/j;
- Le temps de résidence est de 5 min;
- Le mode d'opération est continu.

Tableau D-1 : Calcul du capital (CAPEX) pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse avec de l'air, à 1600°C dans un four rotatif en inox avec un revêtement résistant aux très hautes températures

| | | Prix d'achat des équipements principaux (\$US) | | | |
|---|---|--|---------|------------------------------|------------------------------|
| Équipements | Taille et matériel | 2004 | 2013 | F ^a _{BM} | C ^a _{BM} |
| Four rotatif | V=30 m ³ | | | | |
| | Inox avec revêtement | 200 000 | 140 598 | 21 | 2 952 548 |
| Séchoir | V=30 m ³ | | | | |
| | Briques avec revêtement | 100 000 | 70 299 | 4 | 281 195 |
| Broyeur | Débit de | | | | |
| | 30kg/s de solide pour broyage fin | 40 000 | 28 120 | 2,1 | 59 051 |
| Multi-cyclones | Débit de | | | | |
| | 70m ³ /s de gaz (acier au carbone) | 50 000 | 35 149 | 3 | 105 448 |
| ESP | Débit de | | | | |
| | 70m ³ /s de gaz | 400 000 | 281 195 | 2,3 | 646 749 |
| C^a_{TBM} (\$US) | | | | | 4 044 991 |
| Autres frais (\$US) | | | | | 728 098 |
| Facteur de Lang | | | | | 4 |
| Capital total (\$US) | | | | | ≈ 20 000 000 |

Tableau D-2 : Calcul du capital (CAPEX) pour la décomposition de 100 t/h de phosphogypse en atmosphère réductrice (CO ou charbon/schiste), à 1100°C dans un réacteur à lit fluidisé en inox

| | | Prix d'achat du réacteur (\$US) | | | |
|---|--|--|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Équipement | Taille | 2004 | 2013 | F^a_{BM} | C^a_{BM} |
| Réacteur à lit fluidisé | V=30 m ³ | 70 000 | 49 209 | 10 | 492 091 |
| Séchoir | V=30 m ³ Briques avec revêtement | 100 000 | 70 299 | 4 | 281 195 |
| Broyeur | Débit de 30kg/s de solide pour broyage fin | 40 000 | 28 120 | 2,1 | 59 051 |
| Multi-cyclones | Débit de 70m ³ /s de gaz (acier au carbone) | 50 000 | 35 149 | 3 | 105 448 |
| ESP | Débit de 70m ³ /s de gaz | 400 000 | 281 195 | 2,3 | 646 749 |
| C^a_{TBM} (\$US) | | | | | 1 584 534 |
| Autres frais (\$US) | | | | | 285 216 |
| Facteur de Lang | | | | | 4 |
| Capital total (\$US) | | | | | ≈ 7 500 000 |

ANNEXE E LES PRODUITS VALORISABLES ISSUS DE LA DÉCOMPOSITION DU PHOSPHOGYPSE

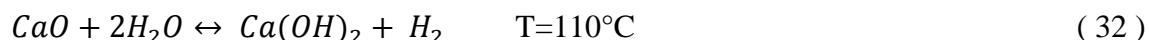
1. Le carbonate de calcium et l'oxyde de calcium

L'extraction du carbonate de calcium (CaCO_3) est la 2^e industrie extractive au monde, en tonnages, après celle du sable et des graviers. Il est présent dans le calcaire (à plus de 50%) représentant 20% des roches sédimentaires et généralement extrait à ciel ouvert. Le CaCO_3 est la principale source de calcium mais il se trouve aussi dans le gypse [67].

i. La production d'oxyde de calcium

L'oxyde de calcium (CaO) peut être produit à partir du calcaire par transformation du CaCO_3 en Ca(OH)_2 (voir équations (32) et (33)). Il peut aussi être produit à partir du gypse (naturel ou phosphogypse) comme il est présenté dans la partie précédente.

La chaux hydratée (ou portlandite, Ca(OH)_2) peut être obtenue à partir de l'oxyde de calcium extrait du phosphogypse comme indiqué par l'équation (32).



Le CaCO_3 peut aussi être produit synthétiquement par précipitation du lait de chaux purifié mélangé à CO_2 selon la réaction suivante:



Dans ce cas, le produit obtenu étant plus pur que le produit naturel, il est surtout utilisé par l'industrie papetière dans le blanchiment des papiers et comme matériau de couchage[67].

ii. L'utilisation de l'oxyde de calcium

L'oxyde de calcium, communément appelé « chaux vive », est généralement obtenu par calcination du calcaire, entre 900 et 1400°C. L'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2), appelé chaux « éteinte », est obtenu par ajout d'eau à la chaux vive dans des hydrateurs (voir équation (32)). La quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation d'une tonne de CaO est 0,3 m³ et entre 0,3 et 0,4 m³ est évacuée en vapeur. Par ailleurs, cette chaux est un enduit intéressant, car, par carbonatation à l'air libre (par

l'intermédiaire du CO_2 atmosphérique) elle devient du carbonate de calcium (CaCO_3), ou calcaire, retrouvant sa solidité initiale. Ainsi, la chaux « éteinte » enduite sur les murs crée une couche de calcaire.

Le principal domaine d'utilisation du calcaire est la construction. Par exemple, aux États-Unis, en 2009, le calcaire a été utilisé à 82 % dans la construction, 10 % dans la fabrication du ciment, 2 % dans celle de la chaux, 2 % en agriculture. D'autres utilisations existent comme source de CO_2 dans le procédé Solvay, dans la sidérurgie, dans l'amendement agricole, dans les procédés de désulfurisation, dans les industries papetières, etc. [67]

Le CaO lui-même est utilisé dans plusieurs domaines : la sidérurgie, la métallurgie, le secteur de la construction, le traitement des eaux, le traitement des effluents gazeux, l'amendement agricole, la chimie, l'obtention de pH basiques, les sucreries et l'industrie des pâtes et papiers.

2. Le dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre (SO_2) est un gaz incolore, plus lourd que l'air, d'odeur piquante et très irritante, très soluble dans l'eau et dans plusieurs composés (alcools, acides acétiques...). À température ordinaire et sans humidité, il est assez peu réactif et plutôt stable. Il peut se dissocier en soufre ou trioxyde de soufre (SO_3) à des températures supérieures à 2000°C [68]. Par contre, le SO_2 est toxique pour l'environnement et pour l'homme. En effet, des concentrations de SO_2 et de fines particules en suspension dans l'air supérieures à $500 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour chacun des polluants peuvent causer de graves problèmes respiratoires. Le SO_2 est aussi une des causes provoquant les smogs et les pluies acides menant à l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts. Les pluies acides participent aussi à la détérioration du calcaire des bâtiments et des statues en pierre ainsi qu'à l'attaque de l'acier par la formation de sulfate de fer soluble dans l'eau [69]. Les émissions de SO_2 relâchées dans l'environnement par les industries doivent donc être contrôlées.

i. La production de dioxyde de soufre

Le SO_2 peut être produit de différentes façons à partir de sources différentes. Le procédé le plus classique est celui de la combustion du soufre fondu, entre 900 et 1100°C , selon la réaction ci-dessous :



Il existe aussi trois autres principaux procédés de production de dioxyde de soufre [50] :

- le grillage de sulfures métalliques comme la pyrite (sulfure de fer), la blende (sulfure de zinc), la galène (sulfure de plomb) à 800-1000°C ;
- la décomposition d'acides résiduels dans un four à 1000°C ;
- la combustion de sulfure d'hydrogène (H₂S) (réaction très exothermique).

Ensuite, la purification et le séchage du gaz dépendent de l'utilisation et du procédé de production utilisé. Dans le cas de la combustion du soufre, le mélange gazeux en sortie a une teneur de 8 à 12 % en volume de SO₂ et sa purification n'est pas nécessaire [70]. Le traitement consiste principalement en la filtration et le séchage de l'air requis pour la combustion. Quant au soufre, il peut provenir d'extraction minière (selon le procédé Frasch) ou de la récupération à partir de procédés de désulfuration du gaz ou des fuels [50]. Après les trois autres procédés cités ci-dessus, les gaz subissent plusieurs procédés de lavage et d'épuration.

ii. L'utilisation du dioxyde de soufre

Le SO₂ trouve de nombreuses applications dans l'industrie [68]. Il est utilisé:

- Dans la fabrication de l'acide sulfurique ;
- En tant qu'agent de blanchiment dans la fabrication de la pâte à papier ainsi qu'agent de blanchiment du sucre et de certaines fibres ;
- En tant qu'agent de réduction ;
- En tant qu'antichlore dans l'industrie textile ;
- En tant qu'agent antiparasitaire et antiseptique dans l'industrie alimentaire, dans le stockage des grains et dans le traitement des vins ;
- En tant qu'extracteur dans le raffinage du pétrole ;
- En tant qu'agent réfrigérant ;
- Dans la fabrication de produits chimiques (sulfites, composés thionyles ...).

Sa plus grande utilisation est celle qui nous intéresse, c'est-à-dire la production d'acide sulfurique H₂SO₄. L'acide sulfurique possède de nombreuses applications et fait partie des produits chimiques

les plus utilisés. En 2009, 200 millions de tonnes d'acide sulfurique ont été produites dans le monde [70]. À partir des gaz anhydres obtenus par les différentes voies décrites dans la section précédente, la fabrication de l'acide sulfurique nécessite deux grandes étapes : la conversion du SO_2 en SO_3 puis l'absorption du SO_3 dans l'acide (voir détails section 2.6).

Le domaine d'utilisation le plus important de l'acide sulfurique est l'industrie des engrais phosphatés [70] (voir Tableau E-1).

Tableau E-1: Répartition des secteurs d'utilisation de l'acide sulfurique en 2008 dans le monde (Source : ICIS PentaSul)

| Domaine d'utilisation | Pourcentage en 2008 |
|------------------------------|----------------------------|
| Engrais phosphatés | 56% |
| Chimie minérale | 11% |
| Agroalimentaire | 10% |
| Lixiviation minérale | 7% |
| Produits pétroliers | 6% |
| Pigments | 2% |
| Pâtes à papier | 2% |
| Caoutchouc/plastiques | 1% |

ANNEXE F LES CARACTÉRISTIQUES D'UN LIT FLUIDISÉ

L'invention du lit fluidisé est attribuée au chimiste allemand Fritz Winkler, qui l'avait appliqué en 1926 à la combustion de charbon réduit en poudre. Un lit de particules solides est fluidisé lorsqu'un gaz ou un liquide s'écoule à travers à une vitesse telle que le poids soutenu des particules est pris en charge par la force de traction imposée par le fluide. Le lit de particules obtient alors les propriétés d'un fluide [71].

1. Principe de fonctionnement

L'hydrodynamique du lit fluidisé dépend des caractéristiques des particules utilisées c'est-à-dire de leur masse volumique, leur taille, leur forme et de l'état de leur surface. De ce fait, certaines particules sont plus facilement fluidisables que d'autres. En 1973, Geldart proposa de classer les particules selon le diagramme donné sur la Figure F-1 ci-dessous. Cette classification est valable aux conditions atmosphériques.

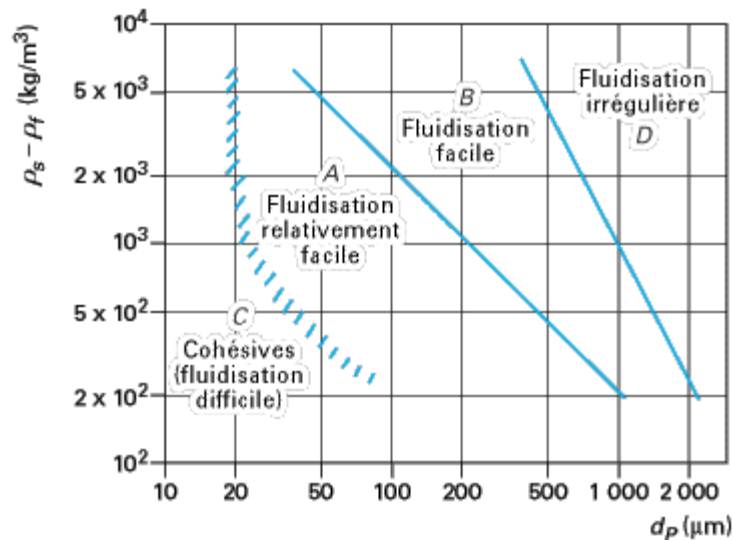


Figure F-1 : La classification des particules selon Geldart [72] ©ENSEEIH-TE-BEI EP 2007/2008

Cette classification, très utilisée dans la littérature, classe les particules en quatre catégories [73] :

- Groupe C : poudres fines (comme la farine) qui fluidisent difficilement à cause des forces interparticulaires dominantes ;

- Groupe A : poudres assez fines qui fluidisent facilement avec de petites bulles ;
- Groupe B : particules (comme le sable) qui fluidisent très facilement avec de grosses bulles ;
- Groupe D : particules de diamètre important dont la fluidisation nécessite une vitesse plus élevée, avec des bulles d'une forme aplatie et irrégulière.

2. Les différents états d'un lit fluidisé

Pour un ensemble de particules donné, l'état de fluidisation change en fonction de la vitesse du fluide. La transition d'un lit fixe à un lit fluidisé a lieu lorsque la différence de pression dans le lit atteint la valeur donnée par l'Équation F-1, c'est-à-dire le poids du lit.

Équation F-1

$$\Delta P = (\rho_p - \rho_g)(1 - \varepsilon)gH$$

Avec :

- ρ_p et ρ_g la masse volumique, respectivement, des particules et du gaz ;
- ε la porosité moyenne des particules ;
- H la hauteur d'expansion du lit.

Cette équation est généralement précise dans le cas d'un lit à colonne cylindrique aux murs verticaux. Une déviation de plus de 5% de la valeur signifie un problème de fluidisation dû aux phénomènes de renardage (canaux creusés par le gaz dans le lit de particules). L'observation de la différence de pression entre la base et la partie supérieure du lit indique l'état de la fluidisation ainsi que la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} . Cette différence de pression va avoir tendance à augmenter jusqu'à atteindre un palier (voir Figure F-2). La vitesse du gaz traversant le lit au premier point du palier correspond alors à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} .

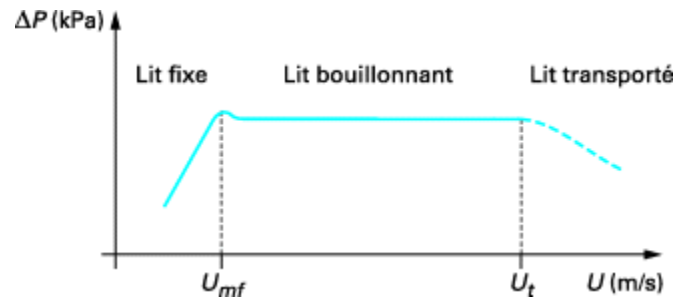


Figure F-2 : Évolution de la perte de charge totale d'un lit de particules en fonction de la vitesse de fluidisation. *Source : S. Khalil, "Techniques de fluidisation," vol. base documentaire : TIB446DUO, n°. ref. article : j3390, 2002.[74]*

Le lit de particules passera par trois états de fluidisation au fur et à mesure de l'augmentation de la vitesse du gaz. Ces trois états sont illustrés par la Figure F-3.

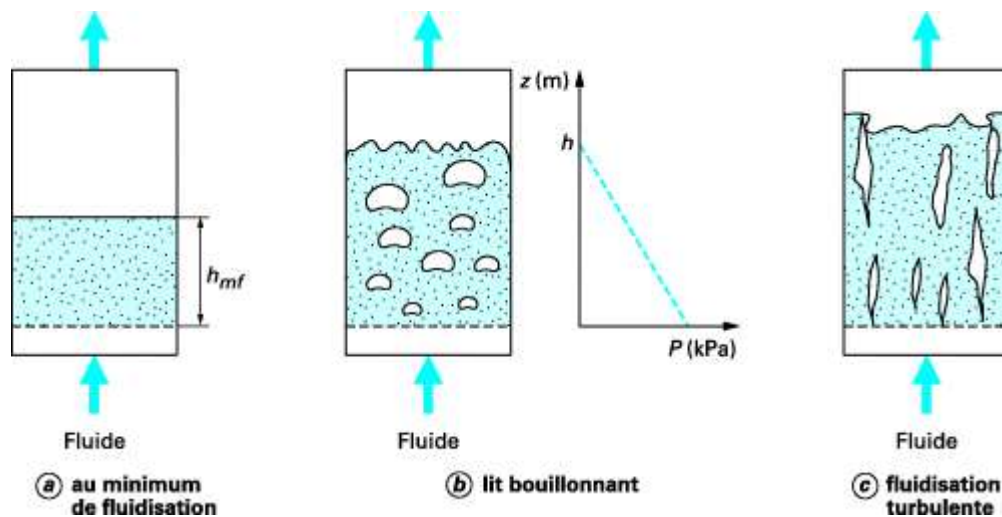


Figure F-3 : Les différents états d'un lit de particules avec l'augmentation de la vitesse de fluidisation. *Source : S. Khalil, "Techniques de fluidisation," vol. base documentaire : TIB446DUO, n°. ref. article : j3390, 2002.[74]*

On observe qu'à vitesse nulle, les particules sont immobiles et qu'elles se mettent en suspension lorsque la vitesse du gaz atteint la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} (figure a). À une vitesse légèrement supérieure à U_{mf} , vitesse alors appelée vitesse de bullage, des bulles apparaissent. Le

lit entre dans la zone appelée « fluidisation bouillonnante » (figure b). En augmentant encore la vitesse du gaz, les bulles causent davantage de turbulence dans l'écoulement, leur forme devient irrégulière et le lit est dans la zone dite de « fluidisation turbulente » (figure c). Si la vitesse du gaz continue d'augmenter, le lit va être entraîné par le gaz, il sera « transporté ».

3. Les avantages d'un réacteur à lit fluidisé

Un lit fluidisé en tant que réacteur chimique a de nombreux avantages tels qu'une importante surface de contact entre un fluide et des particules, un meilleur taux de transfert de chaleur et une uniformité de température. Ainsi, l'utilisation d'un lit fluidisé permet d'éviter les problèmes liés au gradient thermique présent dans un lit fixe. De plus, la phase solide peut être facilement renouvelée si besoin même en fonctionnement. Il existe des réacteurs à lit fluidisé gaz-solide mais aussi liquide-solide et même gaz-solide-liquide. En ce qui concerne son utilisation, il existe les réacteurs à lit fluidisé stationnaires (SFB) (ou à lit fluidisé fixe (FFB)) ou bien les réacteurs à lit fluidisé circulant (CFB) dans lesquels les particules sont entraînées par le gaz jusqu'à la sortie puis sont injectées à nouveau dans le lit. [71].

Il existe de nombreux domaines d'applications industrielles :

- Le craquage des hydrocarbures ;
- Les synthèses catalytiques ;
- Torréfaction et calcination de minerai ;
- Procédés métallurgiques;
- Combustion, gazéification et incinération;
- Procédés biochimiques et environnementaux;
- Procédés pharmaceutiques et agroalimentaires;
- Le chauffage et le refroidissement de gaz ou de solides, en passant soit par un contact direct ou par des échangeurs immergés ;
- Le séchage.

ANNEXE G SCHEMA DE PROCÉDÉ SUR ASPEN PLUS

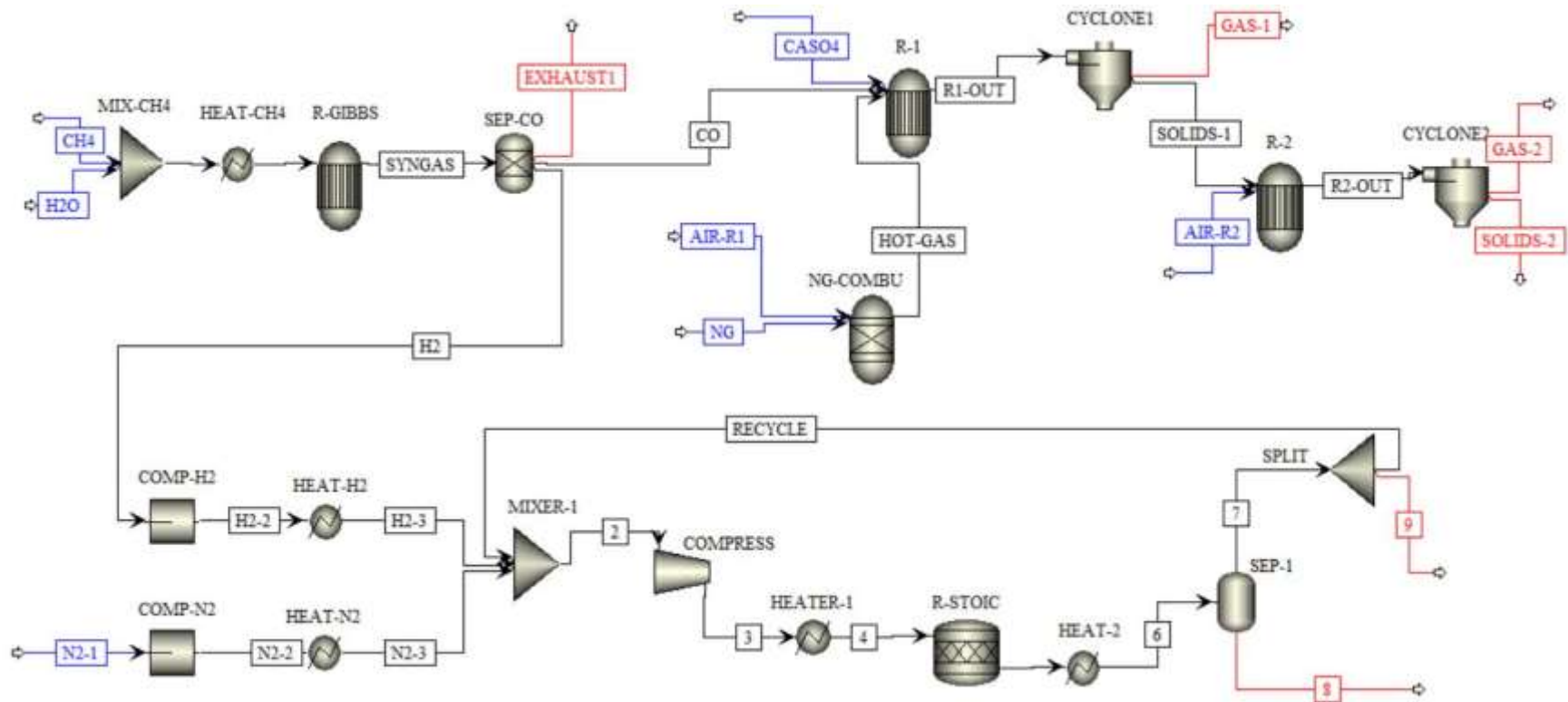


Figure G-1 : Schéma du procédé complet simulé sur ASPEN PLUS avec deux réacteurs (R-1 et R-2) pour décomposer le gypse

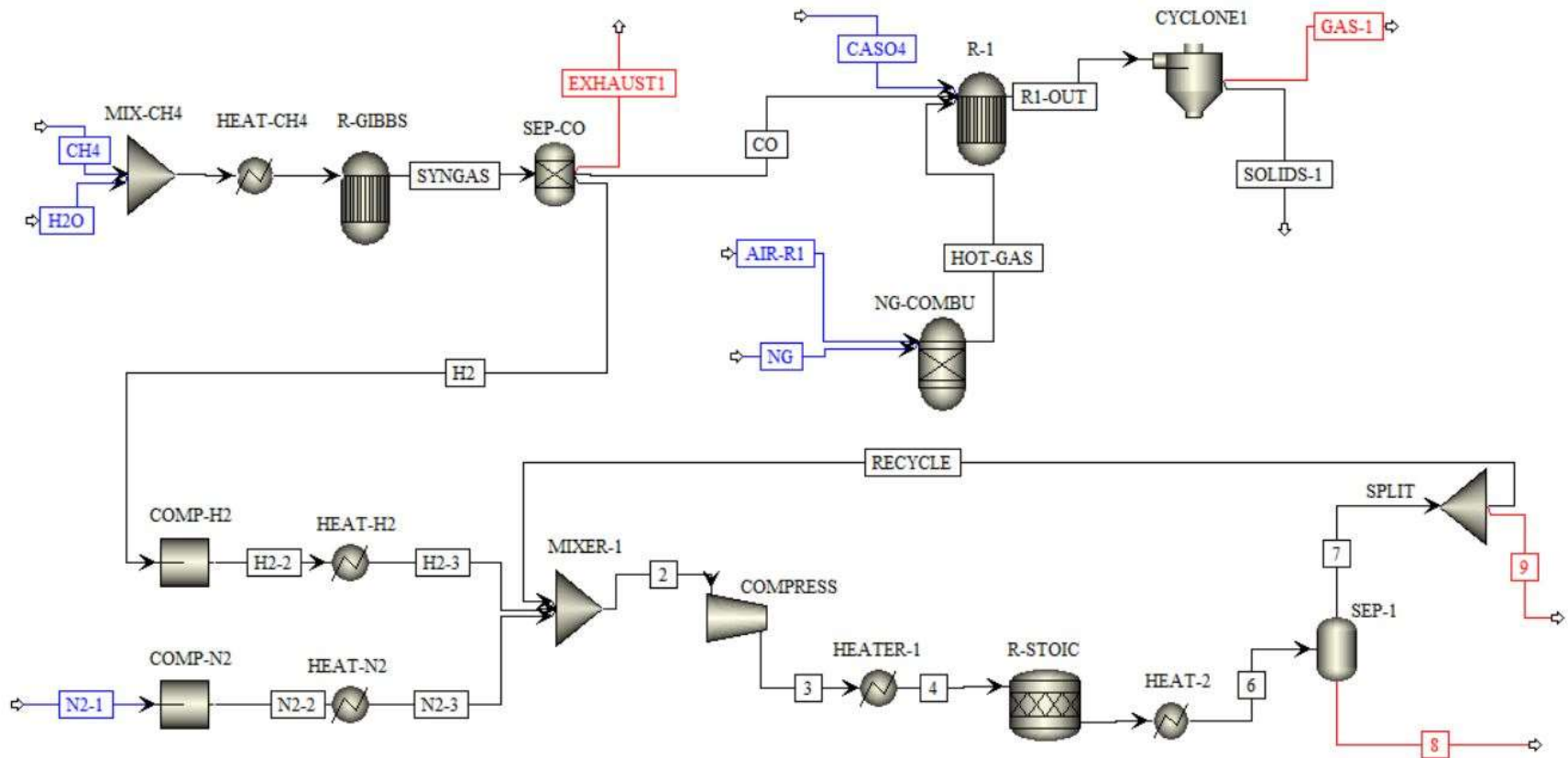


Figure G-2 : Schéma du procédé complet simulé sur ASPEN PLUS avec un seul réacteur (R-1) fonctionnant à 1100°C pour décomposer le gypse

ANNEXE H SCHÉMA DES DIFFÉRENTES VOIES DE PRODUCTION D'ENGRAIS A BASE DE PHOSPHATE

