

ÉTUDE SUR LA RÉACTIVATION DES SAUMURES NATURELLES DU SUD TUNISIEN

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

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

(Soumis en avril 1998, accepté en juin 1998)

RESUME : Certaines saumures des «sebkhas et chotts» du sud tunisien, ayant des teneurs relativement fortes en magnésium, présentent des difficultés d'exploitation industrielle. Une étude afférente leur traitement ainsi que les suivis de l'évolution par évaporation isotherme à 25°C, des saumures résultantes laissent envisager une solution possible au problème posé.

Mots clefs : saumures, diagramme de solubilité, magnésium

ABSTRACT: Some brines, coming from south Tunisian «sebkhat and chott» are relatively concentrated in magnesium which causes difficulties during industrial exploitation. A study concerning the treatment of these natural solutions and then the isotherm evaporation of resulting mother liquors show that there is a possible solution for the above-mentioned problem.

Key words: Brines, solubility diagram, magnesium.

INTRODUCTION

Une grande partie du sud tunisien est formée de superficies ne présentant au premier abord aucun intérêt, du fait que leurs sols sont impropres à des exploitations agricoles et ne se prêtent pas à la construction urbaine ou industrielle. Ces étendues formées en général, de dépressions fermées et de marécages salés plus ou moins asséchés, sont dénommées sebkhas et chotts figure 1. Ils ont suscité depuis le début du siècle, l'intérêt des scientifiques de différentes spécialités. Les études géologiques entreprises ont mis en évidence leurs origines marines ou continentales, ainsi que l'importance des quantités de saumures qu'elles renferment. Ces dernières sont des solutions aqueuses fortement concentrées en Na^+ , K^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} et Cl^- qui sont les constituants des sels océaniques.

Les caractéristiques des principaux gisements sont rassemblées dans le tableau I.

Ces données expliquent l'intérêt accordé antérieurement par les chercheurs en vue de l'extraction des composés salins susceptibles de se former. Les propriétés de ces derniers laissent envisager leur utilisation dans les industries chimiques et en agriculture où ils servent d'engrais.

La cristallisation de ces sels se fait en général dans des salins où la saumure est soumise à l'évaporation solaire. Cette méthode d'exploitation est tributaire de plusieurs facteurs et plus particulièrement de la composition de la saumure naturelle, des caractéristiques du terrain, et des

conditions climatiques de la région.

L'évaporation au laboratoire des saumures ayant une concentration relativement élevée en magnésium (sebkhat El-Briga et sebkhat El Melah de Zarzis), a mis en évidence des difficultés liées à leur évaporation. Ces dernières sont difficilement surmontables à l'échelle industrielle.

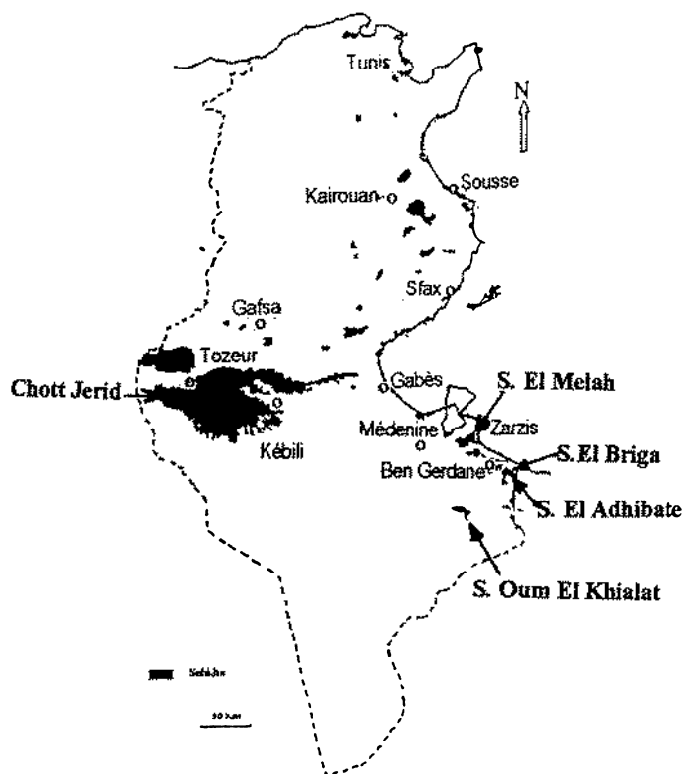


Figure 1 : Situation géographique des sebkhas et chotts du sud tunisien

TABLEAU I : Caractérisation des principaux gisements de saumures du sud tunisien

Situation	Surface Km ²	Réserves totales in situ 10 ⁶ m ³	Réserves récupér. 10 ⁶ m ³	Salinité totale moyennes (g/l)	Teneurs moyennes (g/l)					
					Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl
Chott Jerid	5000	5000	600	330	100	12	9	0.7	12	197
S. El Melah de Zarzis	150	600	160	335	45	50	7.7	0.2	28	200
S. Oum El Khialat	75	50	17	150	43	3.3	0.8	0.4	74	24
Sebkhat El Adhibate	125	245	100	260	82	10	3.5	0.6	28	140
Sebkhat El Briga	22	78	18	330	84	24	6.3	0.4	32	185
Eau de mer Tunis	/			38,69	11,56	1,76	0,50	0,05	3,06	21,76
Eau de mer El Bibane (Ben Gardane)	/			47,97	13,57	1,98	0,45	0,05	3,56	28,36

Il a été constaté plus particulièrement :

- Une décroissance rapide du taux d'évaporation en fonction de l'augmentation de la concentration en magnésium (1).
- Une forte hydratation et un caractère hygroscopique des sels magnésiens cristallisés.
- Des irrégularités par rapport au cheminement théorique prévisible (3).

Ces observations s'expliquent en considérant :

☞ Les propriétés de l'ion Mg^{++} (2). En effet le faible rayon de 0,78 Å de celui-ci ; combiné à sa double charge positive lui confèrent un pouvoir polarisant qui lui donne un caractère de centre coordinateur de molécules polaires. Ainsi avec les molécules d'eau il se forme l'entité $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ qui est la plus stable comparée aux autres complexes pouvant exister dans ces solutions (3).

☞ L'apparition de solutions sursaturées métastables déjà mentionnées dans la littérature (5).

Nous présentons ici les résultats des premiers essais de laboratoire qui ont été réalisés dans le but de contribuer à une solution qui permettrait l'exploitation de ces saumures magnésiennes.

METHODES D'ANALYSES ET REACTIFS UTILISES

Pour les traitements et analyses qui ont été effectués au cours de cette investigation, des produits chimiques de qualité R.P ont été utilisés. Les méthodes d'analyse ont été choisies en fonction des concentrations moyennes des ions et ont fait l'objet d'études préalables sur des solutions synthétiques. Il s'agit de :

- La spectrométrie de flamme pour l'analyse du sodium et du potassium.
- La potentiométrie pour la détermination du chlore.
- La complexométrie pour le dosage du magnésium et du calcium.
- La gravimétrie pour la détermination du sulfate.
- La calcimétrie pour le dosage du carbonate.

RESULTATS ET DISCUSSION

Considérant que la présence de l'ion Mg^{++} dans les saumures est à l'origine des difficultés mentionnées, nous nous sommes proposés d'en diminuer le plus possible la teneur en l'éliminant sous forme d'un composé peu soluble. Après séparation du précipité les saumures résultantes ont été soumises à évaporation à 25°C et suivies au cours de leur évolution.

1/ Caractéristiques des saumures étudiées

Les caractéristiques des saumures naturelles prélevées sur les sites de sebkha El Melah de Zarzis et de sebkha El Briga sont rassemblées dans le tableau II. Les densités ont été mesurées à la température de 25°C

TABLEAU II : Caractéristiques des saumures naturelles de sebkhat El Melah de Zarzis et de sebkhat El Briga.

Origine	Densité	Mg ⁺⁺ (g/l)	Ca ⁺⁺ (g/l)	Na ⁺ (g/l)	K ⁺ (g/l)	Cl ⁻ (g/l)	SO ₄ ⁼ (g/l)
S. El Mellah de Zarzis	1,2393	54,37	0,2	41,95	7,36	208,7	30,74
S. El Briga	1,2205	17,85	0,12	106,00	7,24	195,70	23,25

2/ Traitement des saumures

Les saumures ont été traitées par du carbonate de sodium dans le but de précipiter le magnésium sous forme de carbonate dont la solubilité dans l'eau est de l'ordre de 0,375 g par litre à 20°C (6). Pour optimiser les conditions de la réaction de précipitation du carbonate de magnésium, des essais ont été effectués à 25 °C sur des échantillons de la saumure de 100 ml.

2-1- Détermination de la forme d'utilisation du carbonate de sodium.

Carbonate de sodium en solution :

Un échantillon de saumure a été traité, sous agitation mécanique par 100 ml d'une solution de carbonate de sodium à 77,5 g/l. Le précipité formé est un produit gélatineux et difficilement filtrable, son séchage à l'air, ne permet pas d'obtenir un produit sec. Il est à signaler que la saumure résultante est diluée et qu'elle nécessite par conséquent des surfaces supplémentaires pour son évaporation.

Carbonate de sodium à l'état solide :

A un échantillon de saumure maintenu en agitation 7,75 g de carbonate de sodium en poudre ont été ajoutés par petite portion. Il a été constaté que le précipité résultant de la réaction, est bien cristallisé et se prête mieux à la filtration et au séchage à l'air.

Aussi l'utilisation, du carbonate de sodium sous forme de poudre, a été retenue pour le traitement envisagé des saumures.

2-2- Etude du mode d'agitation du mélange réactionnel.

L'agitation a été appliquée à des échantillons de 100 ml de saumure et des quantités variables de Na₂CO₃. Trois modes d'agitations ont été étudiés à savoir : l'agitation mécanique, l'agitation magnétique et l'agitation mixte (mécanique et magnétique). Pour l'ensemble des essais, un temps d'agitation de deux heures a été fixé.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III et représentés sur la figure 2. On remarque que l'agitation mixte est la plus appropriée. Elle permet en effet d'obtenir une élimination plus poussée (94%) du magnésium.

TABLEAU III : Elimination du magnésium en fonction du mode d'agitation

Masse Na ₂ CO ₃ en g par litre de saumure	Teneur en magnésium dans le filtrat en g/l			Taux d'élimination du magnésium		
	Mécanique	Magnétique	Mixte	Mécanique	Magnétique	Mixte
0	17,8	17,8	17,8	0,00	0,00	0,00
20	16,1	14,3	13,8	9,55	19,66	22,47
40	14,0	10,3	9,7	21,35	42,13	45,51
60	11,8	6,8	5,3	33,71	61,8	70,22
80	10,0	5,9	3,4	43,82	66,85	80,9
100	8,7	3,4	1,6	51,12	80,90	91,01
120	6,7	2,2	1,0	62,36	87,64	94,38
140	4,8	1,5	0,9	73,03	91,57	94,94

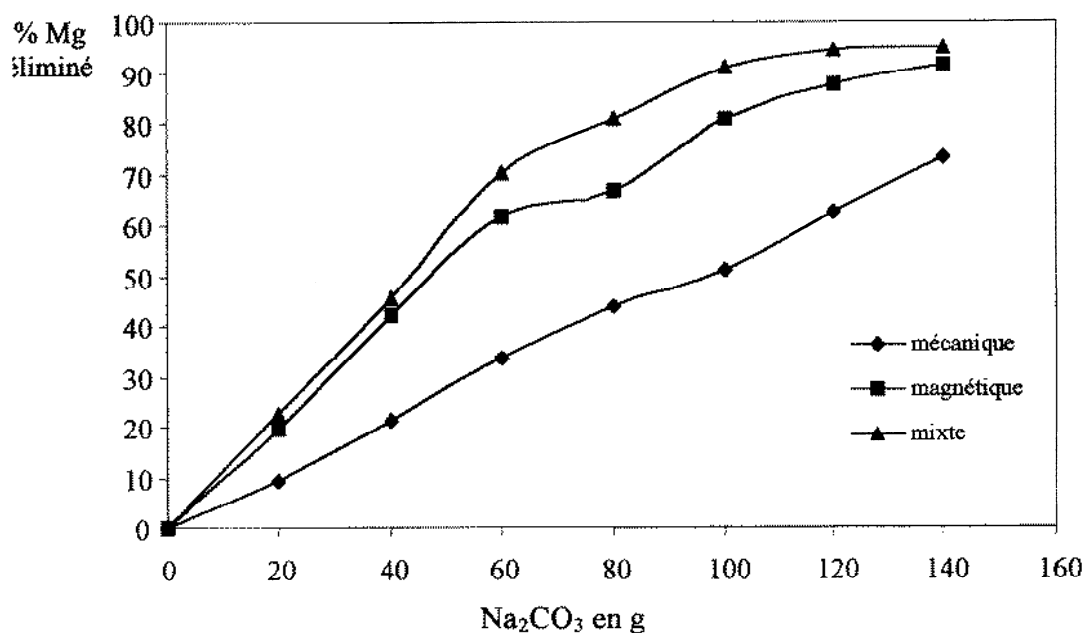


Figure 2 : Taux d'élimination du magnésium éliminé en fonction du mode d'agitation et de la quantité de carbonate de sodium ajouté

2-3- Le temps d'agitation

Cette détermination a pour objet de minimiser le temps de séjour nécessaire à la précipitation du carbonate de magnésium sans pour autant affecter le rendement de la réaction. Sur la figure 3 nous représentons la variation des teneurs du magnésium dans le filtrat en fonction du temps d'agitation. Nous remarquons que la plus grande quantité du magnésium précipite au cours des deux premières heures, au-delà de cette limite l'élimination devient très faible.

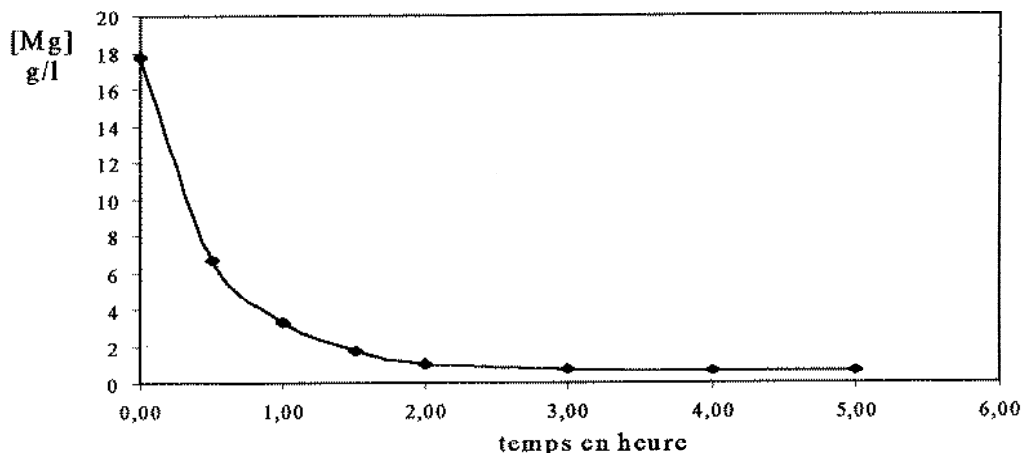


Figure 3 : Détermination du temps d'agitation

Pour le traitement des saumures il a été retenu l'utilisation du carbonate de sodium sous forme de poudre avec une agitation mixte et un temps de séjour de deux heures.

3/ Caractérisation du précipité avant et après calcination à 900°C

Les composés obtenus par l'action du carbonate de sodium sur les saumures ainsi que ceux résultants de leur calcination ont été caractérisés par analyse chimique, par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge.

3-1- Produit séché:

- Les analyses chimiques des différents éléments ont conduit à la formule :



- Le spectre IR met en évidence les bandes correspondantes aux entités CO_3 et H_2O .

- Le spectre de diffraction des rayons X correspond à la fiche JCPDS 20-669 de la nesquehonite $\text{MgCO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

3-2- Produit calciné :

- L'analyse chimique ainsi que le spectre de diffraction X (fiche JCPDS 30-794) montrent qu'il s'agit de l'oxyde de magnésium qui titre 60,12% en Mg.

4/ Suivi de l'évaporation des saumures à 25°C

Les résultats des analyses chimiques pour les saumures en cours d'évolution sont exprimés, dans les tableaux ci-après, en pourcentage molaire par rapport aux ions K_2^{2+} , Mg^{2+} et SO_4^{2-} .

4-1- Saumure de sebkhat El Mellah de Zarzis

Saumure naturelle :

Le suivi de son évolution par évaporation naturelle a permis de constater la précipitation du NaCl jusqu'à la densité de 1,270 environ.

A partir de ce moment il se produit un blocage de l'évaporation dépendant particulièrement du taux hygrométrique et de la faible tension de vapeur de ces solutions magnésiennes. Il a été possible de débloquent l'évaporation en soumettant le système à une ventilation artificielle. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV et correspondent au cheminement ① figure 4.

TABLEAU IV : Pourcentage molaire des ions au cours de l'évolution, à 25°C
de la saumure prélevée de sebkhat El Melah de Zarzis .

Réf.	densité	%Mg	% K ₂	% SO ₄	Phases solides en équilibre
Z ₁	1,2380	84,68	3,61	11,73	/
Z ₂	1,2410	84,57	3,79	11,64	NaCl
Z ₃	1,2720	84,67	3,81	11,52	NaCl
Z ₄	1,2920	84,87	3,77	11,96	NaCl
Z ₅	1,3140	84,83	3,84	11,34	NaCl
Z ₆	1,3447	86,93	1,99	11,08	NaCl + MgSO ₄ .KCl .2,75 H ₂ O
Z ₇	1,3460	90,84	0,45	8,71	NaCl + MgSO ₄ .KCl .2,75 H ₂ O

Saumure traitée

La saumure traitée a été suivie dans les mêmes conditions (sans avoir recours à la ventilation). Les résultats des analyses chimiques des solutions et des sels prélevés au cours de cette évolution sont répertoriés dans le tableau V et représentés sur la figure 4 cheminement ②.

TABLEAU V : Pourcentage molaire des ions au cours de l'évolution, à 25°C
de la saumure prélevée de sebkhat El Melah de Zarzis et traitée

Réf.	densité	% Mg	%K ₂	%SO ₄	Solide
ZT1	1,0820	18,11	20,40	61,49	Saumure juste après traitement
ZT2	1,1065	15,21	20,58	64,21	MgCO ₃
ZT3	1,1122	9,91	22,24	67,85	NaCl+MgCO ₃
ZT4	1,2130	4,97	23,37	71,67	«
ZT6	1,2285	3,24	23,72	73,04	NaCl+MgCO ₃ faible
ZT7	1,2370	3,09	24,05	72,86	NaCl + Na ₂ SO ₄ , 10 H ₂ O
ZT8	1,2770	1,65	23,45	74,9	«
ZT9	1,2875	0,76	25,07	74,18	«
ZT10	1,2950	0,72	26,08	73,2	«
ZT11	1,2920	0,92	29,42	69,66	«
ZT12	1,2990	0,97	30,91	68,13	«
ZT13	/	1,50	35,04	63,46	«
ZT14	/	0,382	36,63	62,99	«

On assiste au début de l'évaporation de la saumure à une précipitation d'un composé carbonaté jusqu'à la densité d=1,1122. En évoluant entre les densités d = 1,1122 et d = 1,2130 le produit qui précipite est constitué d'un mélange de chlorure de sodium et de carbonate de

magnésium. L'existence de ce dernier composé est déduite des déterminations analytiques effectuées sur le mélange.

Le cheminement est constitué de deux branches AB et BC, la première ne devrait pas exister si tout le magnésium contenu dans la saumure de départ avait été précipité lors du traitement. Cette anomalie du cheminement peut s'expliquer en considérant qu'au cours de l'évaporation le produit de solubilité de $MgCO_3$ dans la saumure est toujours atteint. On devrait s'attendre aussi à ce que ce paramètre varie en fonction de la modification du milieu au cours de l'évaporation.

A partir de la densité $d=1,2370$, commence la cristallisation du sulfate de sodium et le cheminement de la saumure devient conforme aux prévisions théoriques.

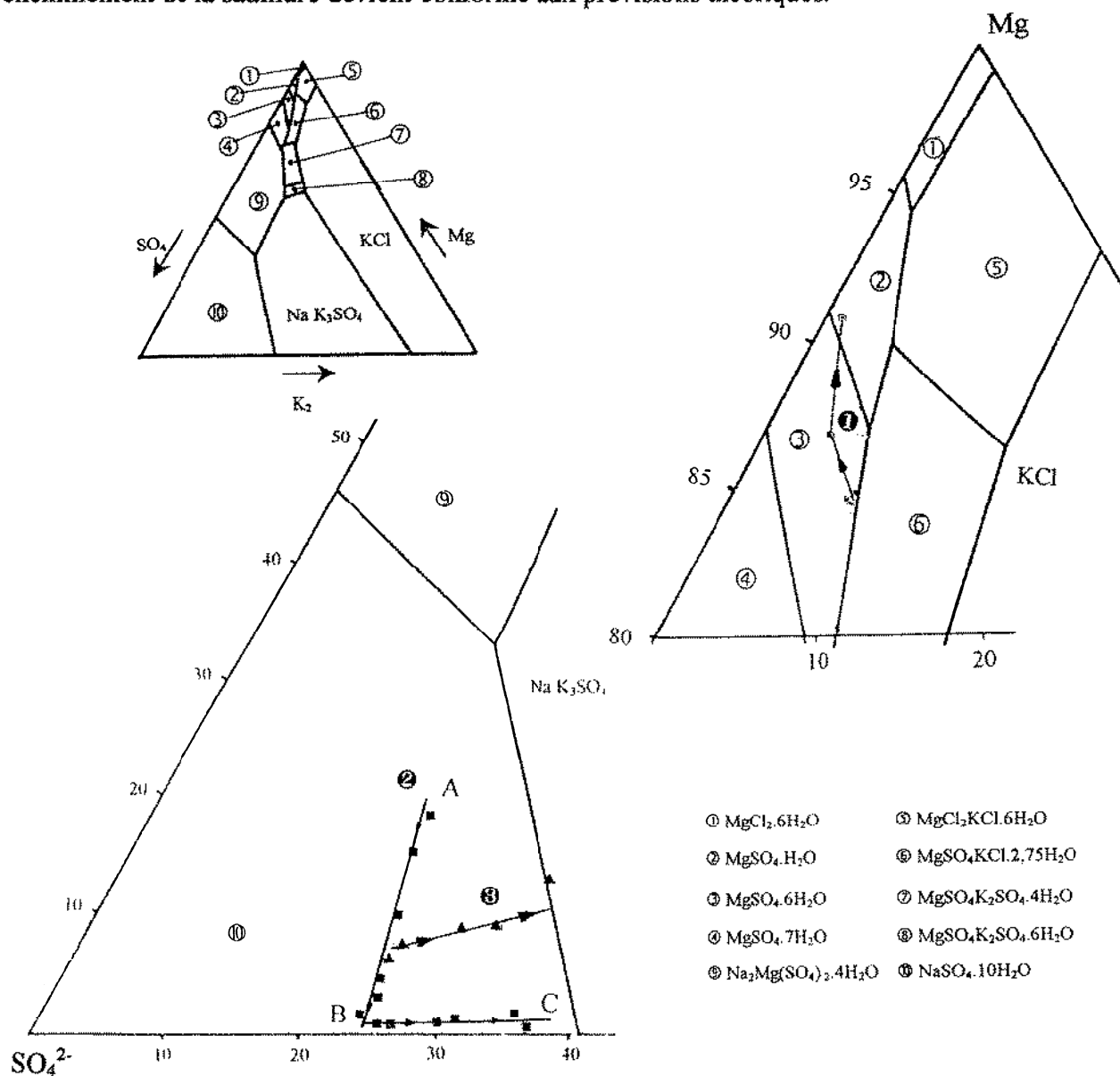


Figure 4 : Cheminement dans le quinaire $Na^+, K^+, Mg^{2+} / Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$, (isotherme à 25°C) des saumures de sebkhat El Melah de Zarzis

Saumure traitée et neutralisée

Considérant les observations précédentes nous avons effectué le suivi d'une saumure traitée et neutralisée par de l'acide sulfurique. L'élimination des ions CO_3^{2-} dissous, a été poursuivie jusqu'à un pH de 4,00. Les résultats sont consignés dans le tableau VI et correspondent au cheminement ③ sur la figure 4. Il est à noter que la position de la saumure finale laisse supposer, conformément aux prévisions théoriques, le début de la cristallisation de la glasérite ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$).

TABLEAU VI : Pourcentage molaire des ions au cours de l'évolution à 25°C,
de la saumure prélevée de sebkhah El Melah de Zarzis, après traitement et neutralisation

Réf.	densité	% Mg	%K2	%SO4	Solide
ZTN1	1,2850	6,34	23,20	70,45	Saumure traitée et neutralisée pH=7
ZTN2	1,2810	7,5	23,7	68,78	NaCl
ZTN3	1,2886	9,08	30,38	60,54	NaCl + Na ₂ SO ₄ , 10 H ₂ O
ZTN4	1,2532	8,80	27,5	63,7	«
ZTN5	/	13,1	32,1	54,79	NaCl + Na ₂ SO ₄ , 10 H ₂ O + K ₃ Na(SO ₄) ₂

4-2 - Saumure de sebkhah El Briga

Nous avons étudié l'évolution de la saumure naturelle et celle d'un échantillon traité et neutralisé par l'acide sulfurique.

Saumure naturelle

Un volume de deux litres de saumure prélevé sur site, a été soumis à une évaporation à 25°C. Les solides et liquides en cours d'évolution ont été séparés et analysés régulièrement. Les résultats ont permis d'établir le cheminement consigné dans le tableau 7 et représenté en projection classique sur la figure 5 cheminement ①

TABLEAU VII : Pourcentage molaire des ions au cours de l'évolution, à 25°C
de la saumure prélevée de sebkhah El Briga

Réf.	densité	%K ₂	% Mg	% SO ₄	Phases solides en équilibre
BN ₀	1,2240	8,66	68,68	22,65	Saumure prélevée
BN ₁	1,2280	7,05	66,06	26,89	NaCl
BN ₂	1,2295	7,00	68,14	24,86	NaCl
BN ₃	1,2350	7,14	68,64	24,22	NaCl
BN ₄	1,2430	7,00	67,90	25,11	NaCl
BN ₅	1,2490	6,80	69,00	24,21	NaCl + Ast*
BN ₇	1,2900	7,25	69,62	23,13	NaCl + Ast
BN ₈	1,2930	8,03	69,95	22,02	NaCl + Ast,
BN ₉	1,2990	8,32	74,17	17,51	NaCl + MKS2,75**
BN ₁₀	1,3040	5,97	81,76	12,29	NaCl + MKS2,75

Ast. * : Na₂ SO₄ Mg (SO₄)₂ , 4 H₂O

**MSK2,75 : Mg SO₄KCl. 2,75 H₂O

On notera qu'après le dépôt de chlorure de sodium la saumure évolue dans le domaine de l'astrakanite ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et ensuite dans celui de la kainite ($\text{KClMgSO}_4\cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$) ce qui est conforme au cheminement théorique compte tenu de l'élimination des sels cristallisés au fur et à mesure de l'évaporation.

Saumure traitée et neutralisée :

Un volume de deux litres de saumure traitée selon le protocole précédemment décrit a été neutralisé par de l'acide sulfurique pour éliminer l'excès de carbonate dissous.

TABLEAU VIII : Pourcentage molaire des ions au cours de l'évolution, à 25°C
de la saumure de sebkhah El briga, traitée et neutralisée

Réf.	densité	%Mg	% K ₂	% SO ₄	Phases solides en équilibre
BTN ₁	1,2375	10,46	22,33	67,21	NaCl
BTN ₂	1,2533	9,92	22,74	67,33	NaCl
BTN ₃	1,2440	11,34	22,13	66,53	NaCl
BTN ₄	1,2830	9,59	23,71	66,69	NaCl + NS 10*
BTN ₅	1,3140	10,22	27,89	61,89	NaCl + NS 10
BTN ₆	1,3220	11,97	30,51	57,20	NaCl + NS 10
BTN ₇	1,3250	17,80	29,70	52,50	NaCl + NS 10 + GI**

*NS 10 : $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

** GI : $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$

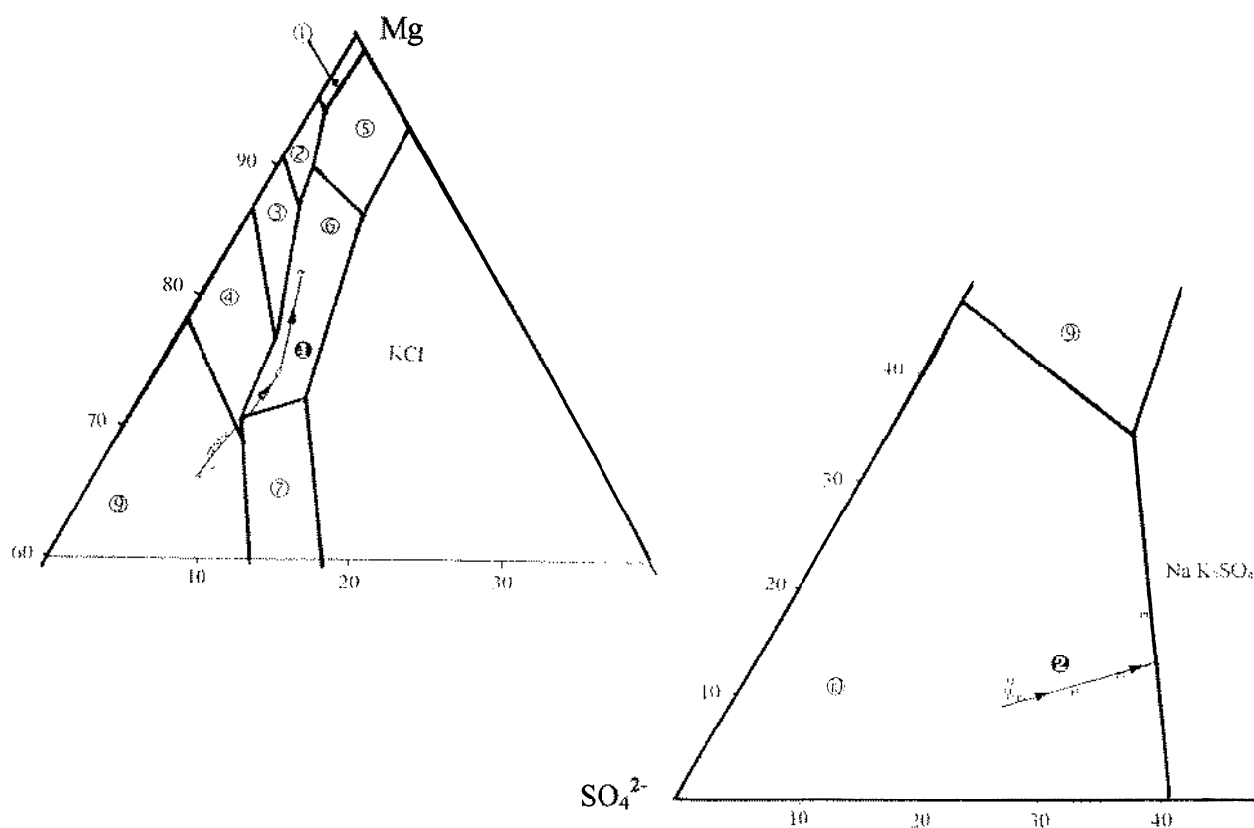


Figure 5 : Cheminement dans le quinaire Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O ,
(isotherme à 25°C), des saumures de sebkhah El Briga

Le suivi de l'évolution de cette saumure a permis le tracé du cheminement ● de la figure 5 à partir des résultats mentionnés dans le tableau VIII. La cristallisation de la mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) a lieu après la précipitation du chlorure de sodium.

Le dernier prélèvement qui a été possible, (étant donné la réduction du volume) montre que la saumure est alors en équilibre avec les trois sels : la halite (NaCl), la mirabilite et la glasérite qui cristallisent simultanément.

CONCLUSION

La présente étude a permis de confirmer l'hypothèse de l'influence de l'ion Mg^{++} , sur le comportement des saumures à forte concentration en magnésium. En effet la réduction du taux de ce dernier, conduit à des solutions salines qui évoluent, lorsqu'elles sont soumises à évaporation, conformément au cheminement théorique.

Ceci s'explique aisément en considérant que le traitement a permis de s'éloigner de la zone magnésienne du système quinaire (7). Ainsi à l'échelle industrielle, l'évolution par évaporation solaire de la saumure résultante, serait beaucoup plus aisée.

Cependant on notera :

- Qu'il est nécessaire de neutraliser les saumures traitées pour obtenir de la mirabilite mélangée seulement à du chlorure de sodium. En effet dans le cas où cette précaution est omise, le carbonate de magnésium co-précipite et souille le produit salin.

- Qu'à l'échelle industrielle, ce traitement nécessite une source de carbonate de sodium dont la proximité aurait un impact sur le coût des produits finaux. Dans le cas où ce produit n'est pas disponible d'autres solutions sont à envisager pour solutionner le problème que nous avons abordé.

Ces premiers résultats de laboratoire, sur la réactivation des saumures ayant des taux élevés en magnésium, ont montré que cet élément est bien la cause des problèmes qui limitent l'exploitation éventuelle de ces réserves. Néanmoins ce travail dont les résultats laissent envisager de nouveaux espoirs de mise en valeur de ces richesses naturelles, est à compléter par des études aussi bien à l'échelle du laboratoire que sur pilote, pour la mise au point de procédés rentables.

Remerciements : Les auteurs remercient Monsieur F. Manaï, Technicien Supérieur de l'équipe de Valorisation des Substances minérales du Laboratoire de Génie des Procédés de l'Institut National de Recherche Scientifique et Technique, pour sa contribution.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. M'nif *Thèse de doctorat de spécialité* Université de Tunis, 1984

[2] A. Michel, J. Benard, *Chimie Minérale Masson et Cie Paris*, 1964, p.251

- [3] C. Balarew, *Cryst Res. Technol.* **1987** 22, p.1241
- [4] R. Berthon, A. Aubry, *Revue de Chimie Minérale*, **1970**, 7, p.231
- [5] J. D'ans, *Untersuchungen über metastabile Löslichkeiten in Systemen der Sazeeanischer Salzablagerungen Kali* **1944** 38, 42-49, 69-73, 86-92, 181-185.
- [6] R. C. Weast, M.J. Astle, W.H. Bayer, *Hand Book of Chemistry and Physics* 65 th Edition CRC Press **1984-1995**
- [7] W.F. McIlhenny, P.E. Muehlberg, H.G. Smith, *Chem. Geol.*, **1969** 4 p. 9-35