

24576  
34/12/98

Mémoire descriptif:

Joint à l'appui de la demande de brevet d'invention

et ayant pour titre : **PROCEDE POUR TRANSFORMER LES DECHETS  
DE PHOSPHOGYPSE**

Déposées par

- 
- : 1. KOSICKA DOBROSLAWA  
2. ZIELINSKI MAREK  
1. UL. SZAMOTULSKA 17 m 22  
PL 91 037 LODZ POLOGNE  
2. UL. BIALOSTOCKA 11 m 22  
PL. 93 355 LODZ  
POLOGNE
- 

24576  
31 DEC 1998

PJ/24/13A  
34/12/98

5

29030  
2/1/15

PROCEDE POUR CONVERTIR DES DECHETS DE PHOSPHOGYPSE

La présente invention concerne un procédé de  
10 conversion de déchets de phosphogypse en une forme  
spécialement adaptée à une utilisation dans la production  
de matériaux de construction, et en tant que matières de  
charge dans les peintures et les émaux.

On connaît le problème de l'augmentation continue des  
15 quantités de déchets de phosphogypse, qui résultent de la  
production de l'acide phosphorique. Si l'on satisfait à la  
demande d'acide phosphorique, qui est un substrat  
nécessaire lors de la production d'engrais ou de  
phosphates, utilisé dans l'industrie des cosmétiques et  
20 des détergents, on ne peut éviter la formation de  
quantités importantes de déchets, connus sous le nom de  
phosphogypse ou de gypse phosphorique, qui présentent une  
réaction très acide, à pH 2 - 2,5 quand on utilise un  
procédé parfois humide, ou encore une réaction assez  
25 acide, un pH 3 - 3,5, dans le cas du procédé au  
semihydrate. Indépendamment du procédé de fabrication, ces  
déchets, quand on utilise des phosphorites en tant que  
matières premières très largement disponibles, contiennent  
essentiellement de 65 à 77 % en poids de sulfate de  
30 calcium et de 20 à 37 % en poids d'eau totale (cristalline  
et non liée), et des composés du phosphore, du fluor, du  
chlore, de la série des lanthanides, des éléments des  
terres rares, et d'autres, selon l'emplacement de  
l'exploitation minière. Une telle variété de composés  
35 chimiques, et même si certains d'entre eux apparaissent en



de petites quantités, et la réaction nettement acide, malgré l'analogie apparente avec le gypse que l'on pourrait imaginer d'après le nom du déchet, rendent pratiquement impossible l'utilisation de ces déchets en de  
5 grandes quantités sans traitement préalable. Simultanément, des quantités croissantes de ces déchets partout dans le monde créent de plus en plus un risque écologique grave.

Des tentatives sont connues, qui tendent à utiliser  
10 les déchets de phosphogypse en s'en servant en tant que matériaux liants, en des quantités allant jusqu'à 2 % de la gâchée humide, lors de la production de matériaux de construction telle que décrite dans la demande de brevet polonais P.277086. D'après le brevet polonais n°152954, on  
15 connaît aussi l'utilisation de petites quantités de déchets de phosphogypse non traités, en tant que minéralisateur dans les matériaux céramiques.

D'après le brevet polonais n°158532, on connaît un procédé pour préparer des granulats étanches à l'eau à  
20 base de gypse, ainsi que d'autres matériaux de construction, dans lesquels les déchets de phosphogypse sont utilisés en tant que l'un des ingrédients de la barbotine, en une quantité limitée à 20 % en poids, il est manifeste que cette utilisation ne peut être considérée  
25 que comme une solution partielle au problème des déchets.

Il existe aussi des procédés connus permettant de récupérer les éléments des terres rares se trouvant dans les déchets de phosphogypse, comme il ressort des brevets polonais n°129444 et 163042. Cependant, ces procédés n'ont  
30 pas d'intérêt pratique pour ce qui concerne la réduction des volumes considérables de déchets.

Selon la demande de brevets polonais n°290377, des liants à base d'anhydrite sont préparés par pastillage de déchets bruts de phosphogypse, qui sont ensuite calcinés à  
35 des températures de 743, 843 et 997°C pendant une heure,



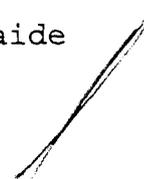
pour être désintégrés après refroidissement à la température ambiante.

5 Selon le brevet polonais n°163643, on peut produire du gypse à partir de déchets de phosphogypse par addition de petites quantités, inférieures à 1 % en poids, de déchets de mélantérite, ce après quoi, on les grille avec de la chaux calcinée et du chlorure de baryum à une température de 450 à 500°C.

10 On connaît aussi dans la littérature des procédés permettant de produire des matériaux liants et des matériaux de construction isolants, par utilisation de déchets de phosphogypse, où ces déchets sont d'abord traités à sec ou par voie humide pour neutraliser les sels des acides phosphoriques, les composés du sodium et les fluorures qui y sont contenus, de façon que la déshydratation et la cristallisation du gypse se déroulent sans problèmes. Dans les procédés par voie humide, la consommation d'eau peut aller jusqu'à 10 tonnes par tonne de déchets de phosphogypse, tandis que, dans les procédés 20 à sec, il est nécessaire d'utiliser de grandes quantités d'additifs tels que la chaux calcinée ou encore le calcaire en poudre. Comme il ressort de la littérature, ces procédés présentent l'inconvénient que les matériaux de construction contenant les déchets de phosphogypse traités comme ci-dessus sont caractérisés par un degré 25 élevé d'absorption.

D'après le brevet polonais n°108676, on connaît un procédé de conversion de déchets de phosphogypse en craie et en sulfate d'ammonium par un traitement à l'état gazeux 30 avec de l'ammoniac ou du dioxyde de carbone, le procédé étant mis en oeuvre en présence d'au moins 10 % en poids de carbonate de calcium pour maintenir le pH entre 7,5 et 8.

35 D'après le brevet polonais n°119292, on connaît un procédé pour blanchir les déchets de phosphogypse à l'aide



d'ozone, pour obtenir un degré de blancheur du phosphogypse allant jusqu'à 75 %, de façon à lui permettre d'être utilisé dans les opérations de blanchiment du papier.

5 Un inconvénient important de ces procédés de l'état actuel de la technique est qu'ils sont très longs, qu'ils consomment de l'énergie, et très souvent de grandes quantités d'eau, ce qui simultanément créent d'autres déchets qui sont dangereux pour l'environnement.

10 On connaît aussi, d'après les brevets polonais n°170069, P.299472 et P.299473, et d'après la demande de brevet polonais P.303058, la préparation de matériaux du type céramique, ayant de très bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance aux agents chimiques. Dans ces  
15 procédés, les déchets de phosphogypse sont utilisés en tant qu'additifs minéraux, après avoir été chauffés pendant au moins 1 heure à une température de 167 à 177°C.

D'une manière imprévue, on a découvert que les déchets de phosphogypse, indépendamment du procédé de  
20 production qui permet de les obtenir, peuvent être utilisés dans une technique sans déchet, grâce à un chauffage qui les convertit en des matières premières pouvant être utilisées en tant que composants de matériaux de construction, matériaux de remblayage et de  
25 stabilisation des excavations vides dans les mines, et de même en tant que matières de charge dans les peintures, les émaux ou les résines synthétiques.

Le procédé permettant de convertir des déchets de phosphogypse en une forme pouvant être utilisée dans la  
30 production de matériau de construction et en tant que matières de charge dans les peintures et émaux selon la présente invention consiste à chauffer des déchets, de phosphogypse sous agitation continue, sans former de déchets de préférence dans un lit fluidisé, à partir de la  
35 température ambiante en maintenant un gradient thermique



0,05 à 0,33 °C par seconde, jusqu'à ce que l'on arrive à une teneur en groupes sulfate  $\text{SO}_4^{-2}$  inférieure à 0,23 % en poids, telle que déterminée à la température ambiante par une méthode quantitative connue quelconque.

5 Dans une variante du procédé permettant de convertir les déchets de phosphogypse selon l'invention, le traitement thermique est mis en oeuvre avec un gradient thermique de 0,11 à 0,26°C par seconde, et, après que l'on a atteint successivement les intervalles de températures  
10 de 107-117°C, 277-287°C et éventuellement 327-337°C, on procède à un chauffage isotherme pendant 5 à 12 minutes dans ces intervalles, la totalité de l'opération étant de préférence mise en oeuvre dans un lit fluidisé.

La conversion des déchets de phosphogypse selon la  
15 présente invention, par chauffage à haute température, de préférence dans un lit fluidisé, permet, en raison de la progression de la déshydratation et de la composition thermique, de former des structures quasi complexes, dont on suppose qu'elles sont plus compliquées et simultanément  
20 ordonnées, essentiellement des sels et oxydes de calcium anhydres, ainsi que des éléments des terres rares et des traces de phosphore. Le procédé est mis en oeuvre exclusivement par une technique par voie sèche, par opposition aux techniques utilisées actuellement par voie  
25 humide, avec lavage en plusieurs étages, ou encore par opposition avec les procédés faisant appel à un lavage à plusieurs étages, à un séchage et à un chauffage des déchets lavés à des températures encore plus élevées que 427°C.

30 Il ressort des essais effectués que les déchets de phosphogypse convertis selon la présente invention peuvent être utilisés, même en des quantités allant jusqu'à 30 %, pour remplacer le ciment dans la fabrication des gâchées de béton à faible résistance mécanique, tout en conservant  
35 ses qualités fonctionnelles. Ainsi, l'exploitation des



ressources naturelles utilisées dans la production du ciment peut être réduite, et simultanément on peut utiliser de grandes quantités de déchets de phosphogypse, qui autrement sont inutiles et dangereux pour l'environnement. En outre, au contraire des déchets de phosphogypse bruts, les déchets de phosphogypse convertis peuvent, sans aucun risque pour l'environnement naturel, être utilisés comme matériau de remblais pour stabiliser des excavations en cours d'exploitation.

On suppose que la présence des lanthanides dans les déchets de phosphogypse bruts, et qui se retrouvent en totalité dans les déchets de phosphogypse convertis, peut avantageusement assurer la formation de quasi complexes ayant une structure stable et ordonnée. On suppose que cette modification de la structure améliore les possibilités d'utilisation des déchets de phosphogypse convertis, en tant que matières de charge pour peinture, émaux, résines synthétiques et mastics, quand la structure du produit présente une grande importance pour les qualités de performances.

L'invention sera mieux expliquée en regard des exemples ci-après.

Exemple 1 On chauffe à l'état fluidisé, à une vitesse moyenne de montée en température de 0,14 °C/s, des déchets de phosphogypse bruts contenant 0,48 % en poids de groupes  $\text{SO}_4^{-2}$ , comme le détermine une analyse gravimétrique du  $\text{BaSO}_4$ , en une quantité de 110 kg à une température de 25°C dans une colonne de fluidisation. Après environ 25 mn de chauffage, on prélève un échantillon de 10 g et, après l'avoir refroidi dans un récipient étanche à l'air jusqu'à une température de 27°C, on détermine par la méthode mentionné ci-dessus la teneur en groupes  $\text{SO}_4^{-2}$ . L'échantillon contient 0,17 % en poids de groupes  $\text{SO}_4^{-2}$ . L'opération telle que réalisée donne 84,3 kg de déchets de phosphogypse convertis.

Exemple 2

On place par lots 10 kg d'anhydrite dans un malaxeur contenant 2 kg d'eau, puis on ajoute 0,2 kg de chlorure de sodium en tant qu'accélérateur de liaison, et 0,04 kg de phosphate monobasique de sodium en tant qu'agent moussant. Après malaxage, on ajoute 5 kg de sable à fine granulométrie en tant que granulats fin, et la totalité de la gâchée, après malaxage, est coulée dans des moules marqués de 4x4x16 cm. En procédant comme ci-dessus, on remplace l'anhydrite par des quantités correspondantes des déchets de phosphogypse convertis obtenus comme dans l'exemple 1, puis la gâchée obtenue est coulée dans des moules marqués comme ci-dessus. En procédant comme ci-dessus dans un autre essai, la totalité de l'anhydrite est remplacée par des quantités correspondantes de déchets de phosphogypse brut (non converti), et la gâchée est obtenue est coulée dans des moules marqués d'une manière analogue. Après 28 jours de stockage, toutes les éprouvettes sont soumises à des essais selon la norme PN-85/B-04500 pour déterminer la résistance à la compression. La résistance moyenne à la compression des éprouvettes étudiées est de 11,18 MPa avec l'anhydrite, 10,83 MPa dans le cas des déchets de phosphogypse non convertis, et elle n'est que de 1,24 MPa quand on utilise des déchets de phosphogypse bruts non convertis.

Exemple 3

A une solution contenant 3,8 kg d'eau et 0,012 kg de borax, on ajoute par lots 7 kg de gypse industriel et, après malaxage, la gâchée obtenue est coulée dans des moules marqués (4x4x16 cm). Après la prise, les éprouvettes sont séchées à 55°C. En procédant comme ci-dessus, on prépare des éprouvettes dans lesquelles on utilise au lieu de gypse industriel les déchets de phosphogypse convertis obtenus dans l'exemple 1, ainsi que des déchets de phosphogypse bruts. Les gâchées obtenues

sont coulées dans des moules marqués. Le temps de prise de la gâchée utilisant les déchets de phosphogypse convertis est comparable à celui de la gâchée contenant le gypse industriel, tandis que le temps de prise de la gâchée utilisant les déchets de phosphogypse bruts est nettement plus long. Les éprouvettes utilisant les déchets de phosphogypse convertis et bruts sont séchées à une température de 55°C, ces derniers exigeant un temps de prise qui est de 10 mn plus long. Au bout de 28 jours de stabilisation, toutes les éprouvettes sont soumises à un essai de résistance à la compression. La résistance moyenne des éprouvettes préparées à partir du gypse industriel est de 21,7 MPa, et celle des éprouvettes obtenues avec les déchets de phosphogypse convertis est de 19,93 MPa, tandis que la résistance à la compression de toutes les éprouvettes fabriquées avec les déchets de phosphogypse non convertis est inférieure à 4 MPa.

#### Exemple 4

On prépare et on coule dans des moules marqués une gâchée ayant un volume total de 10 dm<sup>3</sup>, contenant 3 kg d'eau, 6 kg de ciment 250, et un appoint de sable. Puis on prépare une gâchée dans laquelle 1,8 kg de ciment sont remplacés par les déchets de phosphogypse convertis obtenus dans l'exemple 1, et on la coule dans des moules marqués. Au bout de 28 jours, toutes les éprouvettes sont soumises à des essais. La résistance moyenne à la compression des éprouvettes ne contenant que du ciment est de 55,1 MPa, et leur pouvoir absorbant moyen est de 12,9 %, tandis que la résistance moyenne à la compression des éprouvettes dans lesquelles 30 % en poids du ciment ont été remplacés par des déchets de phosphogypse convertis est de 51,6 MPa, le pouvoir absorbant moyen étant de 11,85 %.

#### Exemple 5

100 kg de déchets de phosphogypse non convertis,

contenant 0,47 % en poids de groupes  $\text{SO}_4^{-2}$  - cette quantité étant déterminée à une température de 20°C, par addition d'une solution de chromate de baryum dans de l'acide chlorhydrique, puis après un traitement plus poussé par titrage avec du thiosulfate de sodium en présence d'amidon à 20°C - sont convertis pour prendre un état fluidisé dans une colonne de fluidisation, et chauffés à une vitesse moyenne de montée en température de 0,1°C /s, puis la température est maintenue à 15°C pendant 7 mn, puis on chauffe encore à raison de 0,12°C/s et on maintient la température de 287°C pendant 5 mn. Un échantillon du produit analysé par la méthode ci-dessus présente une teneur en groupes  $\text{SO}_4^{-2}$  de 0,158 %. On prélève de la colonne de fluidisation 35 kg de déchets de phosphogypse non convertis. Le reste est soumis à un chauffage plus poussé à raison de 0,23°C/s, puis on procède à un chauffage isotherme à une température de 337°C pendant 10 mn. On obtient 41,3 kg de déchets de phosphogypse convertis, qui contiennent 0,087 % en poids de groupes  $\text{SO}_4^{-2}$ , cette quantité étant déterminée comme ci-dessus.

#### Exemple 6

On mélange 6 kg des déchets de phosphogypse convertis de l'exemple 5, contenant 0,158 % de groupes  $\text{SO}_4^{-2}$ , à 4 kg d'eau pour préparer une gâchée convenant au transport pneumatique et au remblayage des espaces vides dans les excavations minières.

#### Exemple 7

A une composition homogénéisée au préalable, contenant 5,5 kg de la résine alkyde 65-60 d'OILCHEM, 1,5 kg de blanc de titane, 1,5 kg d'huile de tournesol et 0,92 kg d'éthanol, on ajoute sous agitation constante 0,5 kg de déchets de phosphogypse convertis contenant 0,87 % de groupes  $\text{SO}_4^{-2}$ , tels qu'obtenus dans l'exemple 5, puis 0,5 kg d'une solution à 10 % de naphténate de cobalt. La peinture obtenue est utilisée pour revêtir le bouclier

de protection d'un tour et, au bout de 24 heures, on obtient une couche brillante de 85  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Dans les 7 jours, le revêtement atteint ses pleines qualités de performance. Les essais selon -PN-76/C-81521 confirment  
5 que le pouvoir d'absorption du revêtement est de 0,52 %.

Exemple 8

On prépare une composition contenant 1,75 kg de la résine alkyde de l'exemple 7, 0,35 kg de blanc de titane, 0,2 kg d'huile de tournesol, 0,68 kg de xylène et 1 kg  
10 d'alumine hydratée. Puis on ajoute 1,2 kg des déchets de phosphogypse convertis contenant 0,87 % en poids de groupes  $\text{SO}_4^{-2}$ , obtenus dans l'exemple 5. On agite l'ensemble pour obtenir une peinture alkyde incombustible mate et très épaisse, pouvant aussi être utilisée en que  
15 mastic pour les fenêtres. On applique cette peinture sur une surface, et, au bout de 7 jours, le revêtement soumis à un essai présente un pouvoir d'absorption de l'eau de 0,84 % en poids.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au  
20 exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisations, sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de conversion de déchets de phosphogypse en une forme spécialement adaptée à une utilisation en tant que matières premières pour la production de matériaux de construction et en tant qu'additifs de charge pour peintures, émaux et résines synthétiques, caractérisé en ce que la conversion ne forme aucun déchet et s'effectue par chauffage, sous agitation continue, à partir de la température ambiante à une vitesse de montée en température de 0,05 à 0,33°C/s jusqu'à ce que la teneur en groupes  $\text{SO}_4^{-2}$  tombe en dessous de 0,23 % en poids, telles que déterminée par une méthode quantitative connue quelconque.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération de chauffage est mise en oeuvre avec un gradient de température de 0,10 à 0,26°C/s, tandis que, après que l'on a atteint successivement les intervalles de température de 107-117, 277-287 et éventuellement 327-337°C, on procède à des chauffages isothermes dans ces intervalles pendant 5 à 12 minutes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'opération de chauffage est mise en oeuvre dans un lit fluidisé.

(ONZE PAGES)  
(TROIS CENT SOIXANTE CINQ LIGNES.)

KOSICKA DOBROSLAWA &  
ZIELINSKI MAREK  
PAR PROCURATION  
SABA & CO. CASABLANCA

