



**HAL**  
open science

# Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplâtres.

Véronique Bourgier

## ► To cite this version:

Véronique Bourgier. Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplâtres.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT: . tel-00300702

**HAL Id: tel-00300702**

**<https://theses.hal.science/tel-00300702v1>**

Submitted on 18 Jul 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 437GP

**THESE**  
**présentée par**

*Véronique BOURGIER*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates  
sur les propriétés des phosphogypses  
et la réactivité des phosphoplâtres*

Soutenue à Saint-Etienne, le 30 janvier 2007.

Membres du jury :

Rapporteurs :	Fantozzi Gilbert	Professeur - INSA - Lyon
	Bachiorrini Alessandro	Professeur - Università degli Studi di Udine
Examineurs :	Soustelle Michel	Professeur Emérite - ENSM-SE - St-Etienne
	Caspar Jean-Pierre	Directeur technique - Lafarge Plâtres - Avignon
Directeurs de thèse :	Bilal Essaïd	Maître de Recherche - ENSM-SE SPIN - St-Etienne
	Guilhot Bernard	Directeur de Recherche - ENSM-SE SPIN - St-Etienne
Invité :	Jacquet Alain	Ingénieur de Recherche - Lafarge LCR - St-Quentin Fallavier



• Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche - Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur - Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur - Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche - Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur - Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur - Centre DF  
 O. BOISSIER Professeur - Centre G2I  
 J-C. PINOLI Professeur - Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur - Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur - Centre CMP

• Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
JOYE	Marc	Ing. (Gemplus)	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
SOUSTELLE	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1	Professeur 1ère catégorie
PR 2	Professeur 2ème catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR 1	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé



## JEWELS IN THE POND

*My vision about myself (=PPL gypsum-bond) as told to sukhvinder Singh*

### Chapter One

After reaching Paradeep, I made it a point to go straight to the "Gypsum Pond" (GP) as I wanted to get myself acquainted with it fast.

As I was approaching GP, I could see its length and breadth, such a huge thing. As far as the eye could see there it was, in all its whiteness. Such a magnificent thing and is termed as a waste, a dump ground, I wondered.

On reaching GP, I walked some of its length and breadth, slowly, thoughtfully, saw the ejecting pipeline that brings the acid slurry all the way from the Plant. So it was born there at the Main Plant/Mother Plant (MP) and has been forced out to the land here in all loneliness. While the Phosphoric Acid became the preferred son (PS), the acid slurry was bundled out to be the rejected son (RS), I thought.

While walking these thoughts were engulfing my mind. 'It is discrimination', I shouted.

'Yes, you are right', came back the reply.

'Who has said that?' I looked around.

'It is me, the 'Gypsum Pond'.

### Chapter Two

My curiosity increased as I sat there, close to GP and beckoned him to tell me more about it. And GP responded.

'Yes I was built up alongside Main Plant at a cost of Rs. Six crores. I am occupying 75 Hectares of land and my capacity is to hold 9.2 years of 100% capacity production which means around 110 Lakh MT of Gypsum.'

'That is a huge huge quantity to hold,' I said.

'Yes, but do you know how much I am holding already? No? It is Forty Lakh MT and another five year production shall exhaust my total capacity.'

'Then what will happen?' I said.

'If you do not maintain me and market me well, ensuring removal of 10 Lakh MT of Gypsum annually, you will end up shelling out around Rs.20 crores and 75 Hectares of land for building up another GP.'

'That will be too much expensive and a shame

not to keep you alive,' I said.

'Yes, that is for All to Ponder', GP responded.

### Chapter Three

I really thought all night as I could not erase the words of GP that it is holding 40 Lakh MT of Gypsum but available quantity for marketing is not even 1000 MT, I was told. Why it is so? I was reminded of Ocean where there is water and water everywhere and not a drop to drink. It applied exactly to the GP as well.

Emersed in such thoughts, I approached GP and posed him the same question.

'Yes, you are right. Though I am having 40 Lakh MT of Gypsum but not more than 1000 MT can be taken out for disposal.'

'Is it mismanagement?', I asked.

'I do not know whether it is Miss-management or Mr-management and moreover I am not that lucky to be managed by a Miss. And all these years there always had been Mistery only and the poor fellows have been managing to their best capabilities depending on the resources, manpower, motivation and directions provided to them. So forget the past whether mismanaged or not but now onwards it has to be well managed.'

'Yes,' I said, 'there seems to be no other go'.

### Chapter Four

'Therefore GP, in order to save on the future costs we have to maintain you and ensure that 10 Lakh MT of gypsum is disposed off annually. But how to get that quantify?', I asked.

GP responded: 'Now that you are coming to the crux of the matter, I advise you to subdivide the North and South Ponds and create dykes and rime-dykes. Further you must extend the discharge points reaching these four subponds (after division). One sub pond of South Pond and one sub Pond of North Pond shall be used as Active Ponds and the balance two as the Idle Ponds. From these Idle Ponds Gypsum excavation can be carried out. After exhausting the Gypsum, the switch-over can take place.'

'But all these changes shall be costly,' I said.

'Not much really, may be in the range of 7-10

Lakhs only.'

'That's all? It is very nominal amount considering the advantages it shall offer in terms of huge quantity of Gypsum available for disposal through out the year.' I said.

'Now you have made the point', GP said.

'Where?', I asked, a little confused.

'Arre, you made the point and are asking me?', GP asked perplexed. 'You sardar are very funny people,' said GP, bursting into laughter.

#### Chapter Five

'Ok, GP by making these changes we will start getting marketable Gypsum through out the year. But what we do with it?', I asked.

GP responded : 'Yes, for marketing 10 Lakh MT Gypsum annually which means 85,000 MT per month, marketable Gypsum stocks to that extent must be available at any given time including the months of rainy season (16<sup>th</sup> June to 15<sup>th</sup> October) i.e. four months when Gypsum cannot be taken out from the ponds. Therefore 3-4 months inventory of marketable Gypsum has to be arranged.'

'Is it so simple GP? You are talking of a quantity of around 3 Lakh MT.' I said.

'Yes, I know. But that is that and it has to be carried out. What I suggest is to bag Gypsum, stack it in the open, with tarpaulin covers during the rainy season. Create a silo where dried Gypsum can be transferred and bagging undertaken.'

'Ok, ok what you have proposed appear to be gigantic but at least this will ensure regular supply of marketable Gypsum throughout the year,' I said.

'That's right. Remember 'No pains, No gains'. All these years you ignored me and pampered me yhe 'PS' looking for quick silver all the time. If you traet me well now onwards may be you will get more than what you are looking for,' GP ended philosophically.

#### Chapter Six

On meeting GP, I found him still in philosophical mood.

GP said : 'I keep on staring at the Mother Plant (MP) through-out the days and nights. There

is lot of activity all the time there and very limited here. During night, the MP sparkles in all its glory with all the lights on but for some necessary-ones here and there for me. At the time I feel more lonely, isolated, rejected and dejected. But I console myself with the thought that because of me, MP is running. If I get choked, then MP also has to be shut down. I am not jealous of MP or the PS nor do I compare myself with PS because I am of the view that all these are illusions. The big here is small elsewhere. Shall I tell you a secret? through human beings come to me reluctantly, yet the cattle flock to me during the night.'

'Why so?', I asked.

'They prefer to spend the night in my company as they can enjoy a trouble free sleep.'

'Trouble from whom?', I asked wondering.

'From the bloody mosquitoes. They do not dare to come near to me as a result of which the poor cattle are able to enjoy their sleep.'

'They must be blessing you for that?', I said.

'It seems so,' GP remarked.

#### Chapter Seven

On meeting GP, instead of philosophical I found him in an angry mood.

'These worthy people think I am worthless and neglect me. They prefer to run-after so called worthy things through-out their lives and do they get it and do they take it with them when they are gone? Am I really worthless? It is only their short sightedness as they are not able to exploit the worth in me which cannot be measured at this juncture.'

'What makes you so precious?', I asked sarcastically.

'I do not mind your taunt as I know you are foolish and ignorant and ignorance is bliss for all like you,' GP retorted.

'But tell me, what are the valuables in you?', I persisted.

'There are some known valuables and some unknown valuables, they are :

1.  $P_2O_5$  : 40,000 MT
2. Sulfur : 7,44,000 MT
3. Silica and insolubles : 1,20,000 MT
4.  $FeO_3$  and  $Al_2O_3$  : 20,000 MT

5. CaO : 12,80,000 MT
6. MgO : 4,000 MT
7.  $Na_2O$  and  $K_2O$  : 20,000 MT

These are the maximum quantities (expected) in the total Gypsum quantity estimated to be 40 Lakh MT.

In addition to above there is a vital element very crucial not for PPL but for Our Country.'

'What is that?', I demanded.

GP preferred silence; a patriotic-one.

### Chapter Eight

For a change I found GP in good mood.

'Ok, GP. One thing is clear, you are valuable, we have to maintain you well, we have to keep you alive and by some changes, marketable Gypsum can be made available through-out the year. But you have to guide us as to where to market this huge quantity,' I pleaded.

'Yes, it is in our mutual interest, I guide you in this direction also. Being stationary, I will be able to give some tips only which you have to explore in the fields for getting better mileage. Is it understood?'

'Yes,' I said.

GP proceeded : 'First of all, market the bagged Gypsum in the states of Orissa, Jharkhand and Chhattisgarh to the poor ones, almost free (only recovering the bare essentials like bags cost, handling cost, ...). NPK consumption of these states is 35-50 kg/Hectare which is less than half of the country's average. Imagine the number of non-users in these states. Once they are given the opportunity of using some fertilizers at a notional cost they will be tempted to use further/better grade fertilizers as shall benefited definitely resulting into their prosperity. Give advt. in the Newspaper, radio and word of mouth through your field force/ State Administration that should also ensure such stocks are not charged to the farmers except for the notional cost and transportation charges.'

'Great! that will create a Mountain of Goodwill,' I squeaked.

'That will be a better mountain otherwise you have to create one to accommodate Gypsum,' GP concluded.

### Chapter Nine

I found GP much serene and with a glow on his face; may be due to feeling that he shall be instrumental in bringing smiles on the faces of so many farmers of Orissa/Jharkhand/Chhattisgarh. I did not disturb him for a while but ultimately, being selfish, asked for more.

GP did not get upset and proceeded : 'Secondly, you have to target marketing of Gypsum in those states where the farmers can afford to pay e.g. West Bengal, Bihar, Madhya Pradesh, Uttar Pradesh, Punjab, Haryana, Karnataka, Andhra Pradesh, Maharashtra and so on. Here the dispatches shall be made by rakes alongwith other fertilizers (DAP/NPK/NP). Gypsum shall be sold but not charged. Depending on the market strength/brand equity and gap between the brand leader and PPL, Gypsum shall be given instead of discounts to bridge that gap. In some states it could be 5 :1 or 7 :1 or 10 :1 depending on the perceived gap. By this way you shall be saving on the discounts which you otherwise are forced to give in one form or the other and achieve the marketing of PPL Gypsum as well. And mind you, you are not forcing it on farmers, they need it, they are already consuming it paying a price. Dealers can be asked to sell at the mutually agreed price, State wise.'

'Very clever of you GP,' I exclaimed.

'This is nothing, I have more tricks in my bag,' boasted GP, for a change.

### Chapter Ten

'What else?', I was getting impatient.

'Cement Industry,' GP said.

'That we know already, what is new about it?', I asked.

'Cement Industry need Gypsum throughout the year and they need of low  $P_2O_5$  content. Are you able to ensure both right now? Also has anybody worked systematically on this issue as to how many of these industries are there, what is their Gypsum requirement, from whom they are talking, what Cement Industries can we take into our fold, ... I do not have to go in-depth with you marketing guys, as you should know how to proceed further. Once you change to four subdivided ponds, Gypsum 'upper layer' should be ensured

for Cement Industry as have low  $P_2O_5$  content and the 'lower layer' for Agricultural usage as have high  $P_2O_5$  content. Similar 'Export Potential' of Gypsum for Agricultural usage has not been explored. You are satisfied with one order of Bangla Desh which also you are not able to execute timely. Plaster of Paris Industry is a good user of Gypsum which needs systematic study. NTPC (Madhya Pradesh) had purchased PPL Gypsum sometime back may be to make bricks by mixing it with their waste product; Fly Ash. Many more NTPCs may need it. Ceramic Industry has a demand for Gypsum. Asbestos Sheet manufacturer have a demand for Gypsum. You are able to use Gypsum as a filler instead of sand which was earlier used. Explore the possibility if it can replace sand in construction as well. These are the known uses as on date. There may be many more uses of Gypsum which are presently unknown. Try to know more,' GP concluded, feeling a bit exhausted.

#### Chapter Eleven

'Any thing is left-out, GP?', I implored.

'Yes,' Gp started. 'See you are having so much of surplus land, you have so much of surplus power (Electricity) and you have surplus of Gypsum. Have you explored the possibility of putting up ancillary units here utilizing the above three? All the known user Industries can be approached either directly or through State Government and persuaded to install their units here for mutual benefits. Benefits can be offered in terms of subsidized land, subsidized power and subsidized raw material (Gypsum) ensuring their viability and making it attractive for them. Imagine what it can do to your revenues, your viabilities and what is seen as a problem today, will convert into blessings tomorrow.'

But it is a big exercise and time consuming,' I doubted.

'Yes, it looks a enormous exercise and a long long journey but remember, to cover any journey whether short or long taking the first step is important. And all journeys are made up of these tiny steps, ultimately.' GP advised.

I nodded, in appreciation.

'Also, ensure to create a separate cell for my (GP) Maintenance and Gypsum Marketing deputing suitable personnel to handle this crucial and challenging assignment. Right now it is only for the namesake, whatever exists. More importantly the concept must change from Gypsum disposal to efficient Gypsum Pond Management supported by efficient Gypsum Marketing,' GP concluded.

#### Chapter Twelve

GP had a sad and forlorn look when I met him, maybe he knew we shall be parting soon. GP started speaking slowly and haltingly: 'I have poured out all to you not hiding anything, I had not only been truthful but also a well wisher. I'm sure my survival shall ensure the survival and growth of MP and PS as well. I may have been separated from them by design but I continue to be their part. If you proceed as I have told, studiously and systematically than you will be able to appreciate the worth that lies in me which ultimately shall add to your wealth e.g. wealth of good-will, wealth in terms of savings, wealth in terms of revenues, ... And in the process I shall regain my health, my vigour and shall continue to serve the MP for the years to come.' GP concluded.

I looked at him, it was time to say good-bye and observed tears in his eyes; those were the tears of not sorrow, not happiness but of expectations.

'Do come back to me later, I have many more secrets to tell,' GP implored me while I was retreating farther and farther away from him.

'I cannot promise,' I shouted back.

'Then ensure to send somebody, with the eyes that can see, with the ears that can hear and with the heart that can feel.' GP pleaded, loudly. I became absolutely still absorbing the meaning of what GP had said and was motionless for a long time.

I turned back, looked intently at GP, and then I saw; The Jewels, a lot many of them sparkling and sparkling and whose reflection was there in the sky too, like Stars though there was still a long time for the night to come.

SINGH, Employed by Paradeep Phosphates Limited, India

# Table des matières

<b>Problématiques industrielles</b>	<b>15</b>
<b>1 Etat de l'art</b>	<b>21</b>
1.1 Présentation des gypses synthétiques . . . . .	22
1.2 La fabrication d'acide phosphorique . . . . .	24
1.3 Caractérisation des phosphogypses . . . . .	25
1.3.1 Les éléments stables . . . . .	26
1.3.2 Les éléments radioactifs . . . . .	30
1.3.3 Mise en évidence des impuretés dans les phosphogypses . . . . .	31
1.4 Utilisation des phosphogypses dans l'industrie plâtrière . . . . .	31
1.5 Traitements des phosphogypses pour une utilisation dans l'industrie plâtrière	34
1.6 Récapitulatif . . . . .	38
<b>2 Les ions monohydrogénophosphate et fluorophosphate dans le système <i>CaO - SO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O</i></b>	<b>39</b>
2.1 Elaboration des mélanges et synthèse des solutions solides : <i>CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O - CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> et <i>CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O - CaFPO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> . . . . .	39
2.1.1 Synthèse des produits purs de référence . . . . .	40
Réactions mises en jeu . . . . .	40
Protocole opératoire . . . . .	40
2.1.2 Synthèse des solutions solides <i>CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O - CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> et <i>CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> - <i>CaFPO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> . . . . .	42
Réactions mises en jeu . . . . .	42
Protocole opératoire . . . . .	43

2.1.3	Elaboration des mélanges $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$ . . . . .	43
2.2	Caractérisation des produits obtenus . . . . .	44
2.2.1	Analyse morphologique des produits obtenus . . . . .	44
	Cas des ions $HPO_4^{2-}$ . . . . .	44
	Cas des ions $FPO_3^{2-}$ . . . . .	48
	Récapitulatif . . . . .	49
2.2.2	Analyses par fluorescence X . . . . .	49
2.2.3	Analyses de phase . . . . .	50
	Système gypse - brushite . . . . .	50
	Système gypse - fluorophosphate de calcium dihydraté . . . . .	53
	Récapitulatif . . . . .	54
2.2.4	Analyses par spectrométrie IR . . . . .	54
	Cas des ions $HPO_4^{2-}$ . . . . .	55
	Cas des ions $FPO_3^{2-}$ . . . . .	67
	Récapitulatif . . . . .	68
2.2.5	Analyses par spectrométrie $^{31}P$ RMN . . . . .	69
2.3	Déshydratation des produits étudiés . . . . .	72
2.3.1	Déshydratation du gypse . . . . .	72
2.3.2	Déshydratation de la brushite . . . . .	74
	Analyses thermiques . . . . .	74
	Caractérisation . . . . .	78
	Récapitulatif . . . . .	89
2.3.3	Déshydratation de l'ardéalite . . . . .	89
2.3.4	Déshydratation des solutions solides : cas des ions $HPO_4^{2-}$ . . . . .	92
2.3.5	"Diagramme de phase" du système $CaSO_4 \cdot xH_2O$ - $CaHPO_4 \cdot xH_2O$ à 150°C . . . . .	93
2.3.6	Déshydratation des solutions solides : cas des ions $FPO_3^{2-}$ . . . . .	95
2.3.7	Déshydratation du fluorophosphate de calcium dihydraté . . . . .	96
2.4	Hydratation des produits étudiés . . . . .	97
2.4.1	Hydratation du semihydrate . . . . .	97
	Rappels : Dissolution du gypse . . . . .	97

	Hydratation du semihydrate . . . . .	98
2.4.2	Réactivité vis à vis de l'eau, de la monétite . . . . .	101
	Rappels : Dissolution de la brushite . . . . .	101
	Hydratation de la monétite . . . . .	102
2.4.3	Dissolution du fluorophosphate de calcium dihydraté . . . . .	103
2.4.4	Hydratation de solutions solides avec $HPO_4^{2-}$ calcinées . . . . .	104
	Aspect thermodynamique . . . . .	104
	Aspect cinétique . . . . .	108
	Récapitulatif . . . . .	112
2.4.5	Hydratation de mélanges semihydrate-brushite . . . . .	112
2.4.6	Hydratation de mélanges semihydrate-brushite calcinée à différentes températures . . . . .	113
	Calcination de la brushite à 150°C . . . . .	113
	Calcination de la brushite à différentes températures . . . . .	116
2.4.7	Effet du pH sur l'hydratation des produits obtenus . . . . .	117
	solution solide avec $HPO_4^{2-}$ . . . . .	118
	Mélange gypse + brushite calciné à 150°C . . . . .	121
	Récapitulatif . . . . .	122
2.4.8	Hydratation de solutions solides avec $FPO_3^{2-}$ . . . . .	122
2.4.9	Hydratation de mélange semihydrate-fluorophosphate de calcium di- hydraté . . . . .	123
2.4.10	Hydratation d'un mélange gypse-fluorophosphate de calcium dihydraté calciné à 150°C . . . . .	123
2.4.11	Hydratation de solutions solides avec $HPO_4^{2-}$ et $FPO_3^{2-}$ . . . . .	124
2.5	Récapitulatif . . . . .	124
<b>3</b>	<b>Application aux phosphogypses</b>	<b>127</b>
3.1	Composition chimique élémentaire de phosphogypses . . . . .	128
3.2	Analyses de phase des phosphogypses . . . . .	130
3.3	Etude par spectrométrie infrarouge des phosphogypses . . . . .	131
3.4	Analyses morphologiques des phosphogypses . . . . .	133
3.5	Etude par spectrométrie $^{31}P$ RMN des phosphogypses . . . . .	136
3.6	Etude de la dissolution des phosphogypses . . . . .	137

3.7	Etude de la déshydratation des phosphogypses . . . . .	139
3.8	Etude de l'hydratation des phosphoplâtres . . . . .	141
3.9	Traitements des phosphogypses . . . . .	142
3.10	Récapitulatif . . . . .	143
<b>Conclusion</b>		<b>145</b>
<b>Annexes</b>		<b>150</b>
<b>A Le minerai apatitique</b>		<b>151</b>
A.1	L'apatite . . . . .	151
A.2	Les terres rares des apatites . . . . .	153
<b>B Différents procédés de fabrication d'acide phosphorique</b>		<b>159</b>
B.1	Voie thermique . . . . .	159
B.2	Voie humide . . . . .	160
B.2.1	Voie nitrique . . . . .	160
B.2.2	Voie chlorhydrique . . . . .	161
B.2.3	Voie sulfurique . . . . .	161
	Procédé hémihydrate (HH) . . . . .	163
	Procédé dihydrate (DH) . . . . .	163
	Procédés de recristallisation . . . . .	168
	procédé héli-dihydrate (HDH) . . . . .	168
	procédé de recristallisation hémihydrate (HRC) . . . . .	168
	procédé dihémihydrate (DH/HH) . . . . .	170
	Récapitulatif . . . . .	171
B.3	Produits obtenus . . . . .	172
B.4	Utilisations de l'acide phosphorique . . . . .	173
B.5	Elimination du phosphogypse . . . . .	174
B.5.1	Mise en décharge au sol . . . . .	175
B.5.2	Rejets dans l'eau . . . . .	177
<b>C La radioactivité des phosphogypses</b>		<b>179</b>
	L'uranium . . . . .	180

Le thorium . . . . .	181
Le plomb et le polonium . . . . .	182
Le radium et le radon . . . . .	182
<b>D Utilisations du phosphogypse</b>	<b>185</b>
D.1 Utilisation dans l'industrie plâtrière . . . . .	185
D.1.1 Procédés français Rhône-Poulenc . . . . .	185
D.1.2 Procédé Air Industrie . . . . .	188
D.1.3 Procédé autrichien Donau Chemie . . . . .	191
D.1.4 Procédé allemand Giuliani . . . . .	192
D.1.5 Procédés Salzgitter Industrie-Bau mis en place en Inde . . . . .	193
D.1.6 Récupération des terres rares . . . . .	195
D.2 Utilisation comme retardateur de prise dans le ciment . . . . .	199
D.3 Utilisation en technique routière . . . . .	203
D.3.1 Utilisation en assise de chaussée . . . . .	203
D.3.2 Utilisation en terrassement . . . . .	204
D.4 Utilisation comme amendement et comme ajout aux fertilisants . . . . .	204
D.5 Utilisation dans la fabrication du sulfate d'ammonium . . . . .	205
D.6 Utilisation dans la fabrication du soufre . . . . .	205
D.7 Utilisation dans la fabrication d'acide sulfurique et d'agrégats . . . . .	205
D.8 Utilisation comme charge et pigment . . . . .	206
D.9 Les nouvelles utilisations . . . . .	206
<b>E Base de données</b>	<b>209</b>



# Problématiques industrielles

De nos jours, mener une stratégie de développement durable permet d'augmenter productivité, rentabilité et profitabilité en utilisant, par exemple, des sous-produits provenant d'autres industries.

Ainsi, dans le cadre de la fabrication du plâtre (carreaux, plaques, plâtre de construction et décoration, ...), il est intéressant de remplacer le gypse naturel (surtout dans les pays où les ressources s'amenuisent ou sont inexistantes) par du gypse synthétique. Or, diverses industries conduisent au gypse en tant que sous-produit, qui peut être une nouvelle source de matière première peu coûteuse. Le désulfogypse et le phosphogypse représentent l'essentiel de la production des gypses synthétiques.

Le désulfogypse est un sous-produit de la désulfuration des gaz de combustion, processus qu'utilisent les centrales thermiques alimentées au charbon afin de réduire les émissions de dioxyde de soufre. Il est très pur (> 98% de gypse) et ne contient pas d'impuretés néfastes pour une valorisation dans l'industrie plâtrière.

Le phosphogypse est un sous-produit de la synthèse de l'acide phosphorique (utilisé pour la fabrication d'engrais). En effet, la production de l'acide phosphorique (cf Annexe B) se fait principalement selon la voie humide par attaque sulfurique de la roche phosphatée (minerai apatitique : cf Annexe A) selon une réaction exothermique qui conduit à la formation de phosphogypse :



Pour une tonne de roche phosphatée traitée, une tonne et demi de phosphogypse est générée (soit une production mondiale annuelle de 250Mt), ce qui pose des problèmes de

stockage.

Pour le phosphogypse (contenant 85 à 97% de gypse), il est en revanche nécessaire de connaître la nature et la quantité des éléments secondaires présents avant de l'utiliser comme matière première pour la fabrication de plâtre.

La composition chimique (soit la distribution des impuretés) des phosphogypses dépend :

- du type de la roche phosphatée attaquée (cf Annexe A) : les impuretés de la roche phosphatée (apatitique) se partagent entre l'acide phosphorique et le gypse. Nous ne retrouverons pas les mêmes impuretés dans les phosphogypses selon que la roche phosphatée initiale est d'origine magmatique ou sédimentaire.
- du procédé utilisé (cf Annexe B) : le procédé dihydrate DH conduit à des phosphogypses beaucoup plus impurs que le procédé hémihydrate HH ou les procédés de recristallisation : héli-dihydrate HDH, de recristallisation hémihydrate HRC et dihémihydrate DH/HH.
- de la durée de stockage des phosphogypses : elle influe sur la quantité des impuretés solubles à l'eau des phosphogypses.

Les impuretés du phosphogypse peuvent être réparties en deux classes : les impuretés solubles, groupe où sont également classer les impuretés "syncristallisées" et les dites "insolubles".

**Les impuretés solubles** : Ce sont des sels ou des acides non éliminés lors du lavage.

- le  $P_2O_5$  "soluble" sous forme de  $H_3PO_4$ , ou d'ions  $H_2PO_4^-$  pouvant se combiner avec le calcium pour former du phosphate monocalcique  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ .
- le F "soluble" sous forme d'ions  $SiF_6^{2-}$  et  $F^-$  pouvant se combiner avec les alcalins également présents (ainsi, il est courant de trouver de la malladrite  $Na_2SiF_6$  dans les phosphogypses ou bien, plus rarement, NaF, KF,  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ), ou avec des ions ammonium ( $NH_4F$ ,  $(NH_4)_2SiF_6$ ). On admet que lors de la réaction de fabrication d'acide phosphorique, le fluor est dégagé sous forme d'acide fluorhydrique HF qui réagit alors avec la silice pour former du  $SiF_4$ , lequel s'hydrolyse en acide fluorosilicique  $H_2SiF_6$  en solution (phase désormais peu présente dans les phosphogypses car souvent récupérée lors du procédé de fabrication d'acide phosphorique). Ces composés peuvent

réagir lentement sur le gypse en libérant une certaine acidité.

Pour la fabrication de plaques de plâtre, ces espèces solubles sont réputées gênantes car elles migrent à la surface avec risque d'efflorescences au séchage.

**Les impuretés syncristallisées** : Les ions  $SO_4^{2-}$  peuvent être facilement substitués, dans le réseau cristallin du gypse, par certains ions phosphates, en particulier  $HPO_4^{2-}$  et/ou  $FPO_3^{2-}$  car ils ont les mêmes tailles, masses molaires et charges (les ions  $AlF_5^{2-}$  peuvent également prendre la place des ions  $SO_4^{2-}$  lors du procédé de fabrication de l'acide phosphorique selon Martynowicz et al. [1]).

**Les impuretés "insolubles"** : Elles représentent la majeure partie des impuretés. Ces impuretés très peu solubles sont issues :

1. du minéral sans transformation pendant l'attaque phosphorique (cf Annexe A) : apatite non attaquée, fluorine :  $CaF_2$ , silice, carbone organique (résidu de décomposition des espèces vivantes ayant engendré le phosphate), radioéléments, métaux : Fe, Sn, Mg,... sous des formes difficilement identifiables (phosphates ou sulfates complexes).
2. des réactions secondaires dans le milieu d'attaque :
  - $P_2O_5$  insoluble sous forme de phosphates complexes avec Fe, Al, et alcalins : brushite :  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , monétite :  $CaHPO_4$ , phosphate tricalcique :  $Ca_3(PO_4)_2$ , fluorophosphate de calcium dihydraté :  $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$ , ..., en général, en très faible quantité.
  - fluor : ce sont souvent des composés cocrystallisés ( $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $K_2SiF_6$ , composés complexes du type chukhrovite :  $Ca_4SO_4SiF_6AlF_6OH \cdot 12H_2O$  ou cryolithe :  $Na_3AlF_6$ ). Les impuretés fluorées insolubles ont une importance variable : certaines phases sont inertes ( $CaF_2$ ,  $Na_3AlF_6$ ).
  - impuretés diverses en très faibles concentrations comme des composés organiques : modificateurs de faciès ou floculants introduits lors de la filtration tels que des polyélectrolytes anioniques (comme les polyacrilamides).  
Pour Becker [2], les impuretés organiques du gypse, caractérisées en général par la teneur en carbone organique, sont difficilement identifiables.

Ainsi, pour une valorisation dans l'industrie plâtrière, les critères essentiels que doivent remplir les phosphogypses sont :

- une morphologie adaptée : idéalement il faudrait des cristaux rhombiques et épais (soit

- 40 < Longueur < 200  $\mu m$  et Longueur/largeur > 2), les aiguilles et plaquettes sont néanmoins des formes acceptables pour la fabrication de plâtre de construction.
- de faibles teneurs en phosphore et fluor soit  $\%P_2O_5 < 0.4$  et  $\%F < 0.4$ . En ce qui concerne ces impuretés, évidemment, aucune réglementation n'existe.
  - une faible radioactivité : l'indice de radioactivité I, défini tel que  $I = \frac{[Ra]}{300} + \frac{[Th]}{200} + \frac{[K]}{3000}$  doit être inférieur à 0.5 ; il est en réalité essentiellement dépendant de la teneur en radium d'où  $I \approx \frac{[Ra]}{300}$ . Les teneurs en éléments radioactifs (et en métaux lourds) sont soumises à des normes environnementales sur les matériaux de construction.

Ce travail de thèse, effectué en collaboration avec le groupe Lafarge (c'est-à-dire avec le Laboratoire Central de Recherche de Saint-Quentin Fallavier et le Centre Technique d'Avignon) est la poursuite des recherches menées pendant le DEA [3]. Il consiste donc à étudier l'influence de ces impuretés, en se limitant aux ions majoritairement présents, à savoir les ions monohydrogénophosphates  $HPO_4^{2-}$  et fluorophosphates  $FPO_3^{2-}$ , solubles, syncristallisés et insolubles, sur la réactivité des phosphoplâtres.

L'exposé des travaux de recherche suivra notre démarche expérimentale (Fig 1). Le premier chapitre sera consacré à quelques rappels sur les phosphogypses. Dans le second chapitre, qui constituera le coeur de notre étude, nous chercherons :

- à déterminer le rôle des ions monohydrogénophosphates  $HPO_4^{2-}$  et fluorophosphates  $FPO_3^{2-}$  sur le diagramme de phases  $CaO - SO_3 - H_2O$  à température ambiante (impliquant l'élaboration des mélanges et synthèses des solutions solides :  $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  et  $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaFPO_3 \cdot 2H_2O$ ) ;
- à déterminer l'effet de la température (simulation de la cuisson de gypse en plâtre) sur ce diagramme de phases ;
- à comprendre les différences de réactivité entre les échantillons après cuisson (avec étude de l'influence du pH).

Enfin, dans le troisième chapitre, nous appliquerons tous les résultats du second chapitre pour la compréhension des propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplâtres.

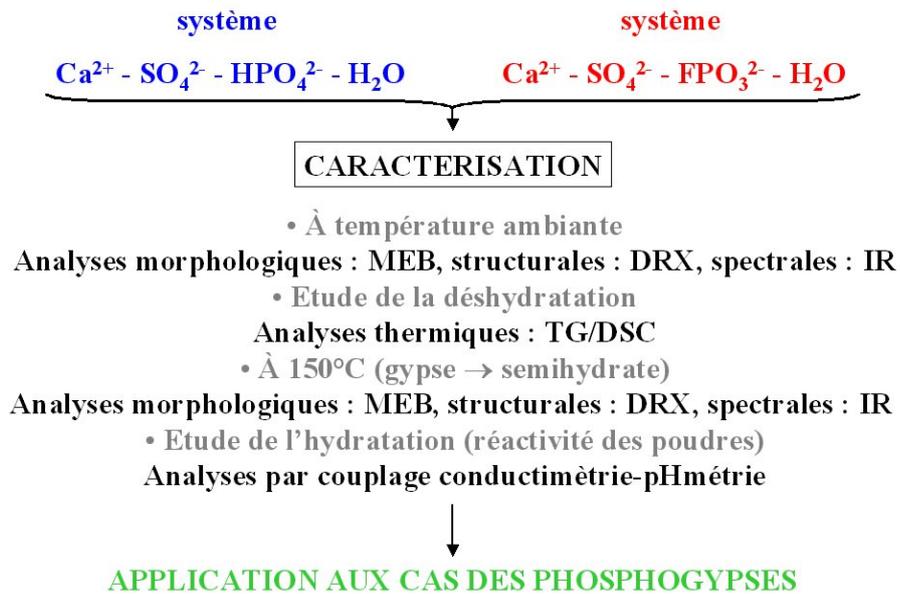


FIG. 1 – Schéma de la démarche suivie.



# Chapitre 1

## Etat de l'art

Quelques auteurs ont étudié les phosphogypses.

Les articles parus traitent :

- de la caractérisation des phosphogypses ;
- des traitements mis au point pour :
  - éliminer les impuretés ,
  - récupérer des éléments à haute valeur ajoutée tels que les terres rares (cf Annexes A et D) ;
- de la valorisation des phosphogypses (cf Annexe D) : ils seront recyclés :
  - comme engrais, pigment, charge de peinture ou papier ;
  - pour la fabrication du sulfate d'ammonium, du soufre, d'acide sulfurique ;
  - pour les assises de chaussées et terrassements ;
  - dans l'industrie cimentière, comme régulateur de prise ;
  - dans l'industrie plâtrière.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons uniquement à l'utilisation des phosphogypses pour la fabrication des plâtres à projeter et des plaques de plâtre.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons rassembler les résultats et conclusions des divers travaux effectués sur les phosphogypses, qui seront nécessaires à la résolution de notre problématique.

## 1.1 Présentation des gypses synthétiques

Les phosphogypses appartiennent à la famille des gypses synthétiques, par opposition à l'autre famille que constituent les gypses naturels.

Les principaux gypses synthétiques ainsi que leurs procédés de fabrication sont présentés dans le tableau 1.1.

gypses synthétiques	réactions de production
réaction du sulfate d'ammonium avec $Ca(OH)_2$	$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
réaction de $CaCl_2$ (industrie de la soude) avec $Na_2SO_4$ (industrie de la rayonne) GYPSE-SOUDE	$CaCl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaCl$
neutralisation des déchets d'acide sulfurique lors de la production du $TiO_2$ à partir d'ilménite ( $FeTiO_3$ ) TITANOGYPSE	$FeOTiO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$ $TiOSO_4 + 2H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2SO_4$ $FeSO_4 (H_2SO_4) + CaCO_3 (Ca(OH)_2) \xrightarrow{H_2O} CaSO_4 \cdot 2H_2O + FeCO_3 (Fe(OH)_2, CO_2)$
réaction de $CaCO_3$ avec du sulfate d'aluminium par le procédé japonais d'activation acide d'argile	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 4SiO_2 + 5H_2O$ $Al_2(SO_4)_3 + m'CaCO_3 + H_2O \rightarrow m'Al_2(SO_4)_3Al(OH)_3 + CO_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $m'Al_2(SO_4)_3Al(OH)_3 + m''CaCO_3 \rightarrow m''Al_2(SO_4)_3Al(OH)_3 + CO_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
réaction des déchets d'acide sulfurique par neutralisation de $CaCO_3$ et de $Ca(OH)_2$ lors de procédé de décapage pour l'obtention du fer, lors de l'affinage des sulfates de cuivre ou de zinc lors de traitements des eaux de drainage minier GYPSE ACIDE	$H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$ ex : $FeSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + Fe(OH)_2$
réaction de composés calciques avec des sulfates de l'eau de mer GYPSE-SEL	$MgSO_4 + CaCl_2 + 2H_2O \rightarrow MgCl_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$
réaction entre la fluorine et l'acide sulfurique pour la production d'acide fluorhydrique FLUOROGYPSE	$CaF_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{200^\circ C} CaSO_4 + 2HF$ $CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$
fabrication de l'acide borique BOROGYPSE	attaque sulfurique de minerais à base de bore (colémanite : $Ca_2B_5O_8 \cdot 5H_2O$ , pandermite : $CaB_6O_{19} \cdot 7H_2O$ , ulexite : $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ )
désulfuration des gaz de combustion de charbon et de fuel DÉSULFOGYPSE	$2SO_2 + 2Ca(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$
fabrication de l'acide phosphorique lors de l'attaque de minerais phosphatés par de l'acide sulfurique PHOSPHOGYPSE	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10H_2SO_4 + 10nH_2O \rightarrow 10CaSO_4 \cdot nH_2O + 6H_3PO_4 + 2HF$ n = degré d'hydratation du sulfate de calcium

TAB. 1.1 – Origine des différents gypses synthétiques (Murakama et al. [4]).

Les gypses synthétiques (essentiellement les désulfogypse et phosphogypse) sont utilisés comme matière première (en substitution du gypse naturel) pour la fabrication de matériaux de construction. Il est intéressant de noter que 57% du gypse est utilisé dans l'industrie plâtrière, 40% dans l'industrie cimentaire. La production de ciment utilise 24% de gypses synthétiques (contre 76% de gypse naturel). La production de plaques de plâtre utilise 31% de gypses synthétiques (contre 69% de gypse naturel). Cependant, le phosphogypse est plus utilisé pour la production de ciment que le désulfogypse (14% et 8% respectivement) et inversement pour la production de plaques de plâtre (3% et 24% respectivement) (Figs 1.1).

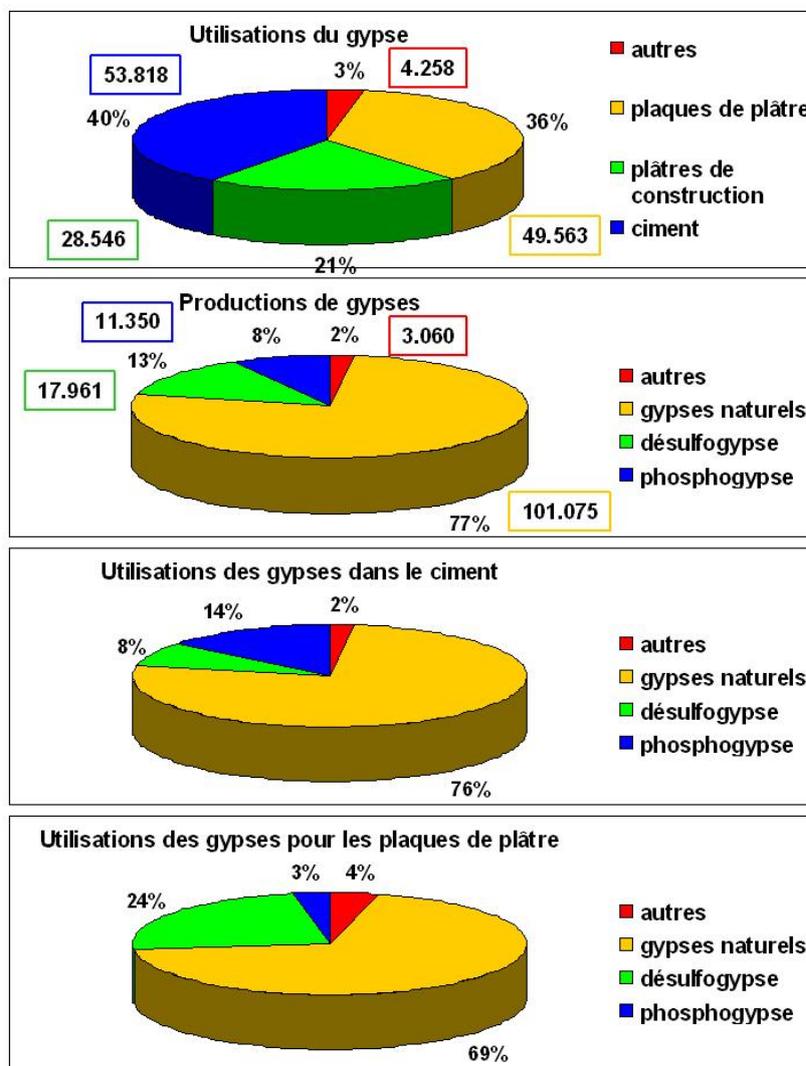


FIG. 1.1 – Productions et utilisations des différents types de gypse dans le monde en 2000 (Caspar et al. [5]).

Actuellement, en France, pays ayant un parc important de centrales nucléaires, une seule usine de fabrication de plâtre (située à Ottmarsheim en Alsace) utilise du désulfogypse, matière première qui est alors importée d'Allemagne.

Il est aussi majoritairement utilisé au Japon, en Grande-Bretagne, aux Etats-Unis et de plus en plus en Europe de l'Est.

En ce qui concerne le phosphogypse, son utilisation dans l'industrie plâtrière reste plus délicate. Pour en déterminer les causes, il est nécessaire de détailler le procédé de fabrication d'acide phosphorique dont il est le sous-produit.

## 1.2 La fabrication d'acide phosphorique

Il existe plusieurs méthodes d'attaque (procédé dihydrate DH, procédé hémihydrate HH, procédés de recristallisation). Ces procédés, détaillés dans l'Annexe B, conduisent à des sulfates de calcium de degrés d'hydratation différents du fait que les conditions opératoires et les valeurs des divers paramètres varient (température, concentration en acide sulfurique).

Aujourd'hui, la France importe (essentiellement d'Afrique du Nord et du Moyen-Orient [6]) quasiment tout l'acide phosphorique (Grande-Paroisse SA à Grand-Quevilly n'en produisant presque plus) nécessaire à la production d'engrais mais possède encore des stocks importants de phosphogypses.

Par contre, bien que la tendance soit à la baisse, il existe encore de nombreuses industries fabriquant de l'acide phosphorique en Europe de l'Ouest, ce qui représente 5% de la production mondiale (Fig 1.2). Par exemple, au sud-ouest de l'Espagne, à Huelva, deux entreprises (Fertiberia) produisent 3 millions de tonnes de phosphogypses annuellement [7]. Il y a aussi Norsk Hydro en Norvège, Kemira aux Pays-Bas et en Finlande, Prayon en Belgique, Donau Chemie en Autriche, ...

Les plus grands producteurs mondiaux d'acide phosphorique sont les Etats-Unis (IMC-Agrico, Cargil Fertilizer, ...) et les pays du maghreb (Groupe Chimique Tunisien et Office Chérifien des Phosphates essentiellement). Les productions des pays de l'ex-Union Soviétique,

des pays du Moyen-Orient (avec Jordan Fertilizer Industry Company notamment), de l'Amérique latine (Fosfertil au Brésil), de l'Inde (Indian Farmers Fertilizer Cooperative, Gujarat State Fertilizer Company, Rashtriya Chemicals and Fertilizers, Fertilisers and Chemicals Tranvancore, ...) sont aussi importantes. D'autres groupes tels que Onoda et Nissan au Japon, l'Office Togolais des Phosphates, les Industries Chimiques Sénégalaises, ... produisent également de l'acide phosphorique (Fig 1.2).

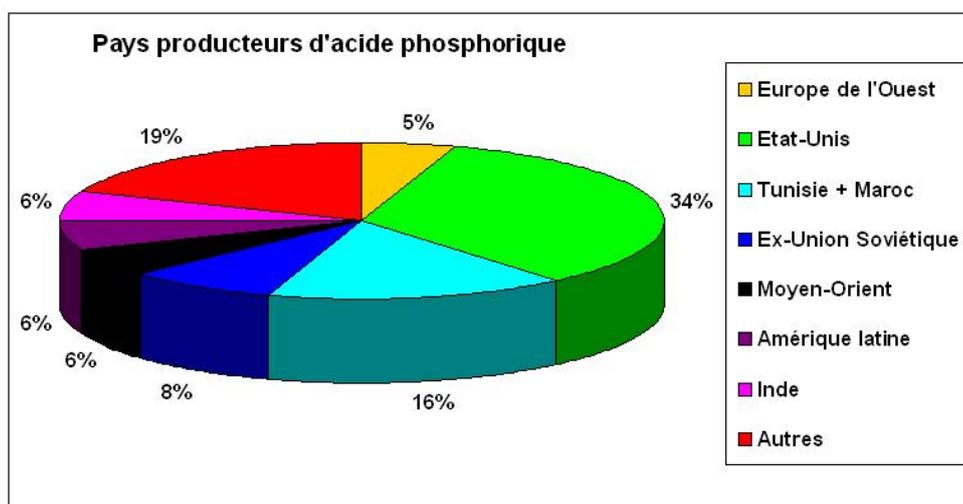


FIG. 1.2 – Pays producteurs d'acide phosphorique (International Fertilizer Industry Association - 2001).

Pour une tonne d'acide phosphorique produite, cinq tonnes de phosphogypses sont simultanément générées. Ces phosphogypses sont essentiellement stockés en piles, ou déversés dans la mer (bien que cette pratique tend à être interdite internationalement).

Ce problème de stockage pour les producteurs d'engrais fait que les phosphogypses deviennent une source de gypse très économique pour l'industrie plâtrière, à condition de maîtriser l'influence de toutes les impuretés qu'ils peuvent contenir.

### 1.3 Caractérisation des phosphogypses

De nombreuses études, ayant pour objectifs de déterminer la nature et la quantité exactes des éléments secondaires contenus dans les phosphogypses, ont été menées. Les phospho-

gypses présentent des compositions chimiques très différentes qui dépendent essentiellement :

- du procédé mis en place pour l’obtention de l’acide phosphorique (cf Annexe B) ;
- de la nature de la roche phosphatée attaquée : l’apatite peut être d’origine magmatique ou sédimentaire (cf Annexe A) ;
- de la durée de stockage.

### 1.3.1 Les éléments stables

Les phases des éléments majeurs et traces dans le gypse peuvent être attribuées à de nombreux procédés tels que la précipitation en une phase minérale assez pure, la co-précipitation, la formation de solutions solides et l’adsorption à la surface de composés organiques ou minéraux. L’acide phosphorique libre, les phosphates n’ayant pas réagi, l’hexafluorosilicate de sodium, le sulfate de sodium, l’acide fluorosilicique et les composés organiques se fixent à la surface des cristaux de gypse.

Selon Rutherford et al. [8], les teneurs en impuretés majeures des phosphogypses varient selon le type de procédé utilisé alors que les concentrations en traces dépendraient directement de la nature de la roche phosphatée initiale.

Eléments	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	
Concentration en ppm	1300	1.10	32	< 1	< 300	191500	< 4	138	< 10	75	195	
Eléments	F	Fe	Hg	K	La	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	
Concentration en ppm	5750	940	0.121	< 1000	< 40	9.2	< 50	1700	< 20	250	2400	
Eléments	Pb	Sb	Se	Si	Sn	Sr	Ti	V	W	Y	Zn	Zr
Concentration en ppm	< 100	< 300	0.405	90000	< 20	550	200	< 50	< 300	19.5	200	< 100

TAB. 1.2 – Exemple de teneurs en métaux et non métaux d’un phosphogypse des USA (Floride) déterminées par ICAP (Carter et al. [9]).

Seuls As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se et Ag sont classés comme éléments toxiques par l’EPA américaine (Agence pour la Protection de l’Environnement) : leur teneur dans les phosphogypses est de toute façon toujours inférieure à la limite tolérée.

Les phosphogypses peuvent contenir des métaux lourds (Carter et al. [9] et Hamdona et al. [10]) tels que du plomb (Garido et al. [11]), du cadmium (Van der Sluis et al. [12]), du mercure (Cossa et al. [13]), du zinc et du cuivre (Al-Masri et al. [14], ...

Silva et al. [15] ont prouvé que cadmium, zinc et cuivre (le cuivre étant la plus abondante de ces trois impuretés (117ppm), le cadmium la plus rare (1ppm)) des phosphogypses syriens sont dans les fines particules, c'est-à-dire dans la fraction granulométrique comprise entre 45 et  $58\mu m$ . Arocena et al. [16] précisent que la plupart des métaux lourds (Cr, Co, Zr, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Cd et V), terres rares, yttrium et baryum se trouvent dans la fraction granulométrique inférieure à  $20\mu m$ .

Van der Sluis et al., Witkamp et al. ([12] et [17]) ont prouvé que les ions  $Cd^{2+}$  peuvent remplacer les ions  $Ca^{2+}$  car ils ont la même charge et le même rayon ionique (respectivement 1.12 et  $1.07\text{\AA}$ ). L'incorporation des  $Cd^{2+}$  augmente quand la concentration en  $H_2SO_4$  augmente mais diminue en présence d'halogénures. Il existe une corrélation entre les rapports en ions cadmium/calcium dans les cristaux et dans la solution qui est :

$$\frac{[Cd^{2+}]}{[Ca^{2+}]}(cristal) = 1.0^{-3} \cdot \frac{[Cd^{2+}]}{[Ca^{2+}]}(solution) \quad (1.1)$$

Les phosphogypses issus de roches phosphatées magmatiques ont des teneurs plus élevées en cadmium que les phosphogypses issus de roches phosphatées sédimentaires.

Les ions ferreux précipitent sous forme de  $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , les ions ferriques en  $Fe_3(H_3O)H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$  ou  $(Fe, Al)_3(K, NH_4)H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ , d'après Lehr et al. [18].

Selon Kruger et al. [19], le sélénium éventuellement présent dans le phosphogypse est contenu dans  $CaSeO_4 \cdot 2H_2O$ .

Pour Santos et al. [20], les terres rares (à l'exception du Ce), Th et Ba sont essentiellement dans une phase résiduelle qui correspond à une petite fraction de roche phosphatée telle que la monazite :  $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$  ou des composés insolubles tels que des sulfates, autres phosphates et silicates.

- 60 à 80% des terres rares (surtout les légères : La à Sm) présentes dans la roche phosphatée se retrouvent dans le phosphogypse : dihydrate ou hémihydrate ;
- les terres rares lourdes (Gd à Lu) migrent dans l'acide phosphorique.

Les phosphogypses d'origine ignée présentent des teneurs élevées en strontium et terres rares (REE - Rare Earth Elements, La et Ce essentiellement mais aussi Pr, Eu, Dy, Er et Lu). Ainsi, des procédés de traitement des phosphogypses d'origine magmatique pour la récupération

d'éléments à haute valeur ajoutée tels que les terres rares ont été mis au point (cf Annexe D).

D'après Rutherford et al. [8], le silicium se trouve dans les phosphogypses sous forme de  $SiO_2$  amorphe, de quartz ou de silicates.

Lehr et al. [18] ont prouvé que les fluorures précipitent sous forme de sels cristallins complexes, dépendant des concentrations en Al, Si, Mg, Na, Ca et sulfates dissous dans l'acide. Les plus communs sont le fluorosilicate de calcium et le fluorure de calcium.

L'aluminium et la silice tendent à former des complexes avec les fluorures et donc à modifier la distribution des espèces ioniques ( $6F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$  ou  $\rightarrow AlF_6^{2-}$ ). Pour de fortes concentrations en aluminium dissous, le fluor précipite sous forme de cryolite :  $(Na, K)_3AlF_6$ .

De la chukhrovite :  $Ca_4(SO_4)(AlF_6)(SiF_6).12H_2O$  (dont la structure a été décrite par Mathew et al. [21]) peut précipiter lorsque la concentration en alcalins est faible.

La présence de magnésium change le mécanisme de précipitation du fluor : la phase  $MgSiF_6.6H_2O$  apparaît. Ce groupe de fluorosilicates cristallise sous forme aciculaire gênant la filtration du sulfate de calcium. Lorsque sont présents à la fois F, Mg, Na et Al, de la ralstonite :  $Na_xMg_xAl_{2-x}(F, OH)_6.H_2O$  (avec x compris entre 0.2 et 1.0 et le rapport molaire F/OH compris entre 3 et 1) est fréquemment formée.

Fluorine :  $CaF_2$  et fluorapatite  $Ca_5(PO_4)_3F$  peuvent être les solides contrôlant la solubilité du fluor dans le phosphogypse.

Les phosphogypses contiennent maintenant de moins en moins de fluor car il est directement récupéré lors du procédé d'obtention de l'acide phosphorique (cf Annexe B).

Burnett et al. [22] ont étudié le système  $PO_4 - SiO_2 - F$  (des fluides des stocks de phosphogypses, à pH=6) et ont montré une interdépendance entre :

- $PO_4^{3-}$  et  $F^-$  car ils sont sûrement associés à la même phase : la fluorapatite carbonatée  $[Ca_5(PO_4, CO_3)_3(F, OH)_2]$  qui reprécipite ;
- $F^-$  et  $SiO_2$  car ils formeraient un hexafluorosilicate alcalin  $(Na, K)_2SiF_6$ .

Van Der Sluis et al. [12] ont démontré que le phosphate dicalcique, le sulfate monosodique et le fluorophosphate peuvent également entrer dans la structure du gypse. Une solution solide existe entre le phosphate dicalcique et le sulfate de calcium car les ions  $HPO_4^{2-}$  remplacent les

ions  $SO_4^{2-}$  dans la structure du gypse car ces deux ions ont les mêmes tailles, masse molaires et charges (règles de diadochie : lois de Goldschmidt). Durant l'acidification, l'introduction des phosphates dans le réseau du gypse diminue quand augmentent :

- la concentration en acide sulfurique,
- la durée d'attaque de la roche phosphatée,
- et la température de réaction,

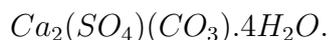
Ils ont aussi établi une dépendance linéaire entre les rapports molaires des phosphates sur les sulfates dans les cristaux et dans la solution, du type :

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}]}(cristal) = 1.4 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{[H_3PO_4]}{[H_2SO_4]}(solution) [12] \quad (1.2)$$

Les ions  $HPO_4^{2-}$  peuvent en effet, selon Freyer et al. [23], être incorporés à la structure du gypse formant ainsi de l'ardéalite  $Ca(SO_4)_{1-x}(HPO_4)_x \cdot 2H_2O$  où  $x \approx 0.5$ .

Martynowicz et al. [1] ont montré qu'à partir des teneurs en Al de la roche phosphatée et des valeurs des coefficients de distribution de l'aluminium, il est possible de connaître la concentration en aluminium durant le procédé hémihydrate et la probabilité de former des cristaux de dihydrate difficilement filtrables. L'applicabilité de différentes roches phosphatées, du point de vue de leur teneur en Al, peut ainsi être déterminée.

Selon Dydo et al [24], la présence de carbonates peut entraîner la formation de rapidcreekite :



#### INCIDENCES DE CES IMPURETÉS SUR LA VITESSE DE CRISTALLISATION DES PHOSPHO-GYPSES

D'après Koopman et al. [25], les lanthanides retardent le taux de croissance des cristaux de gypse sur toutes les faces (préférentiellement celle (011) des aiguilles pour le cérium) exceptées celle (-111). De plus :  $Ce^{3+} \approx La^{3+} \approx Eu^{3+} > Er^{3+}$  car le rayon ionique des lanthanides telles que le cérium (128pm) est plus proche de celui du calcium (126pm) que des lanthanides telles que l'erbium (114pm).

De plus, pour Rutherford et al. [8],  $Ce^{3+}$  et  $Na^+$  forment une solution solide avec l'hémihydrate pendant la cristallisation :  $[NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O + CePO_4 \cdot 0,5H_2O] - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ . Cela sta-

bilise la structure de l'hémihydrate et ralentit la recristallisation du dihydrate.

Lors du procédé de fabrication d'acide phosphorique, la présence :

- de silicium augmenterait la croissance du gypse selon l'axe c et empêcherait la formation d'agrégats car il a tendance à solubiliser le fluor, lequel ne syncristallise plus dans le phosphogypse (selon Lehr et al. [18]).
- des ions  $AlF_5^{2-}$  (substitués aux ions  $SO_4^{2-}$ ) limiteraient la croissance du gypse selon l'axe c et favoriseraient la formation d'agrégats (selon Martynowicz et al. [25], [26], [27] et [28]).

#### INCIDENCES DE CES IMPURETÉS SUR LA MORPHOLOGIE DES PHOSPHOGYPSES

Le rapport Longueur/largeur (L/l) des cristaux de gypse varie en fonction de la nature et la quantité des impuretés présentes.

En effet, Cochechi et al. [29] ont montré que la présence de fluorures (à hauteur de 2.09 – 2.80% en  $F^-$ ) ou de  $SiO_2$  (0.9 – 3.0%) entraîne une augmentation du rapport L/l alors que ce rapport reste inchangé avec les impuretés telles que  $CO_2$  (1.5 – 4.6%) et  $Fe_2O_3$  (0.174 – 0.480%) ou diminue légèrement avec  $Al_2O_3$  (0.15 – 0.40%).

Les phosphates et fluorures pas ou très peu solubles (tels que  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Na_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6$ ) entraînent la persistance des aiguilles et la croissance des cristaux prismatiques en taille et quantité variables, d'après Singh et al. [30].

### 1.3.2 Les éléments radioactifs

Certains éléments radioactifs (cf Annexe C), présents dans la roche phosphatée apatitique initiale, à savoir le radium 226 essentiellement, le thorium 232, l'uranium 238, le plomb 210, le polonium 210 et le potassium 40, peuvent se retrouver dans les phosphogypses.

L'uranium reste préférentiellement dans la phase liquide (l'acide phosphorique). En revanche, l'un de ses produits de décomposition : le radium, a un sulfate ( $RaSO_4$  qui coprécipite avec le baryum) moins soluble que le gypse et il se retrouve donc dans la phase solide (le phosphogypse). La désintégration de ce radium conduit au radon 222, gazeux et à très courte demi-vie.

Rutherford et al. [8] ainsi que Poole et al. [31] ont établi que les phosphogypses issus des phosphates sédimentaires ont des teneurs élevées en radium alors que les phosphogypses d'origine magmatique contiennent plus de thorium.

### 1.3.3 Mise en évidence des impuretés dans les phosphogypses

Hanna et al. [32] ainsi que Ölmez et al. ([33]) ont mis au point une méthode pour différencier le phosphogypse du gypse : ils les analysent par spectrométrie IR. En plus des bandes d'absorption relatives au gypse, les phosphogypses possèderaient une bande supplémentaire à  $840\text{cm}^{-1}$  caractéristique des ions  $H_2PO_4^-$  pour Hanna et al., mais caractéristique des ions  $HPO_4^{2-}$  pour Ölmez et al.

Cependant, cette bande relative aux phosphates n'a pas été observée par Sebbahi et al. [34]. Moussaouiti et al. [35] ont observé l'apparition d'une bande à  $836\text{cm}^{-1}$  qu'ils ont attribué aux ions phosphates et l'augmentation de l'intensité de celle à  $1094\text{cm}^{-1}$  correspondant à la superposition des vibrations de  $SO_4^{2-}$  et  $HPO_4^{2-}$ .

Guilhot et al. [36] ont prouvé qu'il était possible, par spectrométrie IR, de mettre en évidence dans les phosphogypses la présence des ions :

- $HPO_4^{2-}$  syncristallisés (bandes caractéristiques à  $836$  et  $1015\text{cm}^{-1}$ );
- $HPO_4^{2-}$  de la phase brushite (bande caractéristique à  $872\text{cm}^{-1}$ );
- $FPO_3^{2-}$  syncristallisés (bandes caractéristiques à  $766$  et  $1025\text{cm}^{-1}$ ).

Les hauteurs des bandes d'absorption relatives à ces ions sont proportionnelles à leurs concentrations. Il est ainsi possible de doser ces ions.

Les analyses, réalisées par Dydo et al. [35] par microsonde - spectroscopie d'énergie dispersive (EDS), ne mettent pas en évidence la présence de phosphore dans les phosphogypses.

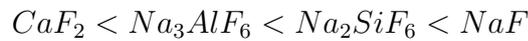
## 1.4 Utilisation des phosphogypses dans l'industrie plâtrière

Le taux d'utilisation des phosphogypses est faible (14%).

Les phosphogypses peuvent être employés comme substitut du gypse naturel pour la fabrication du plâtre mais ils possèdent cependant quelques inconvénients, à savoir :

1. Leur acidité : Elle est due à la présence, dans les phosphogypses d'acides : phosphorique majoritairement, fluorés et sulfuriques ainsi que de sels solubles. Le pH du phosphogypse varie généralement entre 2 et 5,5. Le phosphogypse, de par son acidité, peut conserver des éléments traces dissous (issus de la roche phosphatée). Une réaction acide trop marquée n'est évidemment pas souhaitable pour un plâtre. Il est donc nécessaire d'éliminer par lavage le maximum d'acidité immédiate et même, dans certains cas, de détruire les complexes fluorés et phosphatés du phosphogypse, générateurs d'acidité potentielle.
2. La présence de silice : Sous forme de quartz, la silice n'est pas un handicap dans le plâtre : c'est une charge inerte. Cependant, lors de la mise en œuvre du produit aux différents stades du procédé, le quartz peut donner lieu à des phénomènes d'abrasion néfastes.
3. La présence de matière organique : Les impuretés organiques du gypse, caractérisées en général par la teneur en carbone organique sont difficilement identifiables. Elles peuvent avoir deux inconvénients au niveau de l'application "plâtre" : par leurs propriétés de surface, elles constituent un obstacle à la cristallisation du gypse lors du gâchage du plâtre, gênant ainsi la prise de ce dernier ; et par leur couleur, elles nuisent à l'aspect général du plâtre et à son application. Leur élimination est donc indispensable.
4. La présence d'alcalins : Ils sont présents dans le phosphogypse sous forme de sels solubles qui peuvent amener lors de l'application du plâtre, des phénomènes de cristallisation parasite à la surface (efflorescence). Il convient donc de les éliminer au maximum.
5. La présence de radioéléments et de métaux lourds : Ils sont évidemment à proscrire. Ainsi, dans l'industrie plâtrière, le phosphogypse est utilisé actuellement à hauteur de 30% maximum, mélangé avec du gypse naturel ou du désulfogypse dans le but de diminuer drastiquement l'indice de radioactivité.
6. La présence d'impuretés phosphatées et fluorées : Elles sont responsables de la mauvaise hydratation des phosphoplâtres et leurs teneurs doivent être des plus faibles possibles. Selon Singh et al. [30], l'ordre d'action de différents composés phosphatés et fluorés sur les propriétés telles que la solidité, le temps de prise, la masse volumique et la

résistance à la compression du plâtre est :



7. Leur forte teneur en eau (17 à 25%) ce qui nécessite des quantités d'énergie importantes lors du séchage. Une fois épuré, le phosphogypse nécessite un traitement thermique beaucoup plus important que celui du gypse naturel ; en raison de sa teneur en humidité par rapport au produit sec. L'énergie nécessaire à la fabrication du plâtre à partir du phosphogypse est, en effet, double de celle consommée dans le cas du gypse naturel.
8. Leur habitus cristallins et granulométries variés (différents de ceux des gypses naturels) ainsi que leur coloration souvent prononcée : En effet, l'utilisation de poudres fines implique une forte demande en eau pour le gâchage et une diminution de la fluidité. (La densité des phosphogypses, généralement toujours supérieure à 0.85, est correcte pour leur utilisation dans l'industrie plâtrière.)
9. Le coût élevé de leur transport vers les sites de production.

En conclusion, l'utilisation des gypses de synthèse pour la fabrication du plâtre pose un certain nombre de problèmes liés aux impuretés qu'ils contiennent. Ainsi, la présence de ces impuretés peut avoir pour effets :

- une augmentation du temps de prise, voire une hydratation incomplète (d'où la nécessité d'ajouter des adjuvants coûteux) ;
- des résistances mécaniques insuffisantes ;
- l'apparition d'efflorescences, de fissurations et de moisissures ;
- l'inhibition de l'action de certains retardateurs ;
- l'apport d'une certaine radioactivité due à la présence de radium essentiellement ;
- un danger causé par la présence de certains métaux lourds (Cd notamment) ;
- une mauvaise adhérence sur le carton et le papier peint ;
- un risque de corrosion des métaux ;
- une coloration indésirable (grise ou chamois) ;
- l'absence des caractéristiques de finesse (qui rend la mise en œuvre difficile dans le cas de plâtre à enduit) ;
- et donc l'obligation d'utiliser des ajouts dans la formulation de la pâte pour palier à certains effets néfastes des impuretés.

Selon Badowska et al. [37], les caractéristiques essentielles nécessaires aux phosphogypses en vue de leur utilisation comme matière première pour les phosphoplâtres sont :

- une teneur élevée en sulfate de calcium dihydrate avec des cristaux bien formés,
- une teneur très faible en impuretés :  $\%P_2O_5 < 0.2$ ,  $\%Na_2O < 0.04$ , et pH élevé,
- un faible degré d’humidité,
- une composition constante des résidus résultant d’une stabilisation des procédés de fabrication.

Dans la suite de ce mémoire, nous confirmerons ou au contraire réfuterons certaines de ces hypothèses.

La fabrication de plâtre demeure tout de même la voie qui s’impose comme la plus évidente pour la valorisation du phosphogypse. Pour une utilisation comme plâtre, le phosphogypse a pour avantage d’avoir une faible densité, de bonnes résistance au feu et isolation thermique [38].

La technologie d’obtention du plâtre à partir de phosphogypses comprend donc deux phases :

- une phase de purification et de neutralisation (pas toujours indispensable et dont il faudrait apprendre à se passer) ;
- une phase de déshydratation (de toute façon obligatoire).

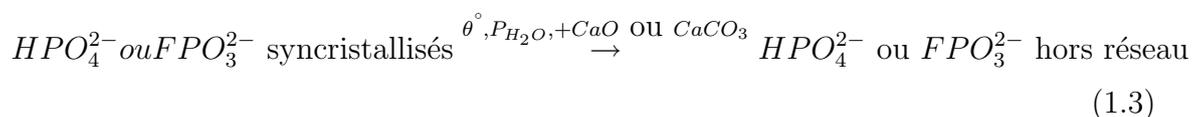
## 1.5 Traitements des phosphogypses pour une utilisation dans l’industrie plâtrière

Le phosphogypse nécessite un traitement afin d’éliminer ou de neutraliser diverses impuretés préjudiciables à l’obtention de plâtre de bonne qualité (traces d’acides, sels acides solubles, sels de sodium et de potassium solubles, matières organiques, radioéléments, métaux lourds, grains de quartz, phosphates et fluorures inattaqués, ...).

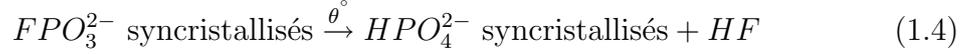
Les procédés détaillés de traitements existants sont présentés dans l’annexe D. Ce sont essentiellement des neutralisations par la chaux (lait de chaux ou carbonate de calcium) ou par des composés potassiques (KOH ou  $K_2CO_3$ ). Beretka et al. ([39], [40] et ([41]) ont mis en évidence l’inconvénient de cette méthode : pour des teneurs élevées en  $P_2O_5$  des phosphoplâtres et un rapport  $CaO/P_2O_5$  compris entre 1 et 2, le temps de prise augmente, la dureté diminue, et toutes les autres propriétés physiques sont sévèrement affectées.

Nous allons répertorier ici les travaux de recherche portant sur la purification des phosphogypses, à savoir :

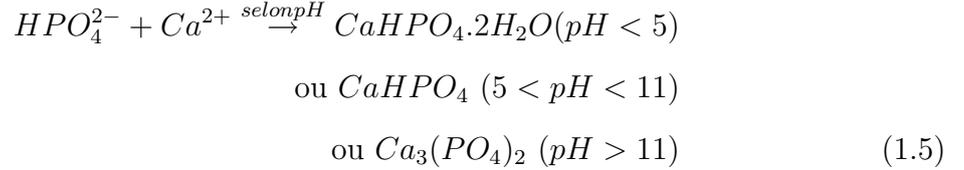
- les traitements thermiques avec combinaison ou non d'autres techniques :
  - La calcination (170-180°C pendant 4.5-5 heures) et le lavage à l'eau aident à l'élimination d'impuretés : phosphates ( $Ca(H_2PO_4)_2$ ) et fluorures ( $Na_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6$  et  $Na_3FeF_6$ ) présents dans les phosphogypses. Pendant la calcination du gypse en hémihydrate ou anhydrite III, le réseau avec les liaisons  $P_2O_5$  ( $HPO_4^{2-}$ ) et F ( $AlF_5^{2-}$ ) est partiellement détruit. Ceci provoque une diminution du pH de ces échantillons traités mais leurs propriétés physico-chimiques sont convenables pour une utilisation comme plaques de plâtre (Singh et al. [42]).
  - Les impuretés phosphatées et fluorées :  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $H_3PO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , NaF et  $Na_2SiF_6$ , présentes dans les phosphogypses peuvent être transformées sous forme insoluble par premièrement calcination du phosphogypse en phosphoplâtre et deuxièmement par neutralisation avec 4% de lait de chaux (Singh et al. [43]).
  - Ölmez et al. [33] ont montré que, par un traitement thermique du phosphogypse à 140-150 ° C pendant 30min et à 130-150 ° C pendant 60min, la plupart des impuretés syncristallisées peuvent être éliminées.
  - L'étude de l'influence des phosphates ( $HPO_4^{2-}$ ) et fluorophosphates ( $FPO_3^{2-}$ ) syncristallisés sur la réactivité du plâtre (retards de prise, variations de pH, ... ), menée par Caspar et al. ([36] et [44]), a permis la mise au point d'un traitement (brevet) par demixtion [45] (température de 140 à 160 ° C pendant 15 à 30mn) avec ajout de chaux (0.5 à 2.5% pour les plâtres à carreaux ou vrac) ou de carbonate de calcium (0 à 3% pour les plâtres à plaques) ayant une granulométrie inférieure à  $200\mu m$ , avant ou pendant la cuisson, avec broyage préalable ou non (granulométrie inférieure à  $200\mu m$ ), sous pression de vapeur d'eau (entre 0 et 133hPa). Ainsi, les ions syncristallisés sont extraits du réseau sans sa destruction. Le mécanisme de demixtion peut se résumer selon le schéma suivant :



ou, selon le procédé de cuisson, s'il est lent :



avec



et



Les impuretés syncristallisées sont fixées sous forme de composés calciques dont les pouvoirs retardateurs peuvent être mieux contrôlés (pH, germes, ...).

- les lavages (simples ou combinés avec d'autres techniques) :
  - Ölmez et al. [33] ont montré que les impuretés solubles à l'eau, contenues dans les phosphogypses, peuvent être éliminées par simple lavage à l'eau et au lait de chaux.
  - Pour éliminer les impuretés fluorées, phosphatées et organiques et produire un phosphoplâtre ayant des propriétés mécaniques convenables, Singh et al. [46] proposent un traitement avec de l'acide sulfurique et de la silice à 70 °C pendant 3 heures suivi d'un lavage à l'eau.
  - Le phosphogypse, purifié par un traitement avec une solution d'acide citrique à 3 – 4% suivi d'un lavage à l'eau, a une solidité inférieure et des temps de prise, masse volumique et résistance à la compression supérieures par rapport au phosphogypse non traité. Les impuretés phosphatées ( $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$ ,  $Ca(HPO_4) \cdot 2H_2O$  et  $Ca_3(PO_4)_2$ ) et fluorées ( $NaF$ ,  $Na_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $Na_3FeF_6$  et  $CaF_2$ ) sont, grâce à ce traitement, éliminées comme acide phosphorique, citrate de sodium, acide fluorhydrique, hydrofluorosilicate et hydrofluoroaluminate solubles dans l'eau (Singh et al. [47]).
- l'élimination de certaines fractions granulométriques :
  - Le phosphogypse peut être purifié par tamisage humide en utilisant un tamis à 300 $\mu m$  et en rejetant la fraction passante riche en impuretés. Les études en laboratoire effectuées pour la purification des phosphogypses par hydrocyclonage, montre que

les impuretés solubles à l'eau ( $P_2O_5$ , F, matières organiques, alcalins,...) peuvent être réduites considérablement par ce traitement (Singh et al. [48]).

- Lutz [49] présente un procédé d'épuration qui s'appuie sur l'élimination de certaines fractions granulométriques. Il a obtenu un effet d'épuration de plus de 75%, rapporté à la matière de départ, par séparation :
  - des gros grains, riches en composés phosphatés et fluorés,
  - et des grains les plus fins comportant surtout des substances organiques et des phosphates syncristallisés,
- Al-Masri, Amin, Ibrahim et Al-Bich [14] affirment qu'il est nécessaire de tamiser le phosphogypse et d'éliminer les fines particules (celles inférieures à  $75\mu m$ ) riches en uranium, cuivre, cadmium et zinc puis de le lessiver à l'eau car le cuivre et le cadmium migrent en solution.
- les autres traitements :
  - Tafu et al. [50] ont également observé que la brushite réagissait avec les ions fluorures en solution pour former de la fluorapatite. Ainsi un traitement par fixation du fluor du phosphogypse par ajout de brushite en milieu neutre, formant ainsi de la fluorapatite, est envisageable.
  - Si la concentration en cadmium pose un problème, l'addition de chlorure lors de l'acidification peut être envisagée. Le chlorure forme alors, avec le cadmium, un complexe non incorporé dans les cristaux de phosphogypse et demeurant dans la solution d'acide phosphorique.

Les traitements classiques utilisés permettent d'éliminer une grande partie des impuretés. Il a donc été prouvé qu'il était aisé d'éliminer les impuretés solubles, beaucoup moins de s'affranchir de celles syncristallisées nécessitant parfois une modification des installations actuelles de production d'acide phosphorique. C'est la solution adoptée au Japon, pays qui, ne disposant pas de gypse naturel, a dû adapter les procédés de fabrication de l'acide phosphorique pour obtenir un phosphogypse utilisable dans la fabrication de plaques de plâtre. L'ensemble des opérations de traitement du phosphogypse entraîne une répercussion non négligeable sur le coût de production du produit fini.

De plus, il est important de noter qu'un procédé mis au point pour un phosphogypse donné peut se révéler totalement inefficace pour un autre.

## 1.6 Récapitulatif

La production d'une tonne d'acide phosphorique selon la voie humide par attaque sulfurique conduit approximativement à la formation de cinq tonnes de phosphogypses, posant des problèmes de stockage et pouvant pourtant être recyclés. Les phosphogypses, matière première peu coûteuse, peuvent être substitué au gypse naturel pour la fabrication du plâtre. Ils contiennent cependant des impuretés néfastes pour leur valorisation dans l'industrie plâtrière. Pour les éliminer, des traitements de purification des phosphogypses ont alors été mis au point. Cependant, cela implique un coût supplémentaire et d'autres alternatives doivent être choisies.

Pour palier au problème de la radioactivité, les phosphogypses sont utilisés en mélange avec du gypse naturel ou du désulfogypse dans une proportion établie suivant la teneur en radioéléments.

Il reste alors à maîtriser l'influence des ions phosphates et fluorures (suivant la quantité et les phases qui les contiennent) sur la morphologie des phosphogypses et la réactivité des futurs phosphoplâtres.

Ce thème a déjà été abordé dans la littérature, essentiellement par Singh et al. (1975-2006) et Soustelle et al. (1974-1982) : travaux confidentiels (ménés à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne en collaboration avec le groupe Lafarge) les plus anciens mais aussi les plus poussés sur lesquels nous nous sommes appuyés pour cette étude.

## Chapitre 2

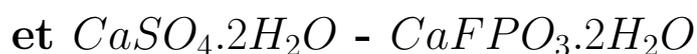
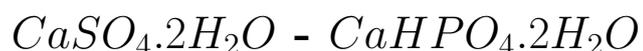
# Les ions monohydrogénophosphate et fluorophosphate dans le système $CaO - SO_3 - H_2O$

Pour une utilisation dans l'industrie plâtrière, les phosphogypses doivent avoir une morphologie adaptée et contenir de faibles teneurs en phosphore et fluor (et évidemment être exempts également de radioéléments). Or, la présence de phosphates et fluorophosphates pourrait être responsable de la formation de cristaux de phosphogypses ayant un faciès non adapté et jouerait un rôle néfaste sur la réactivité des phosphoplâtres.

C'est pour cela que, dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus en détails aux ions monohydrogénophosphates  $HPO_4^{2-}$  et fluorophosphates  $FPO_3^{2-}$  présents dans les phosphogypses. Le but est de savoir caractériser ces impuretés, savoir dans qu'elles phases elles se trouvent dans les phosphogypses (solubles, syncristallisées ou "insolubles"), de les doser et de connaître leurs rôles sur la réactivité des phosphoplâtres.

Pour appréhender ce problème, nous allons réaliser des études sur des gypses auxquels nous aurons incorporé ces impuretés phosphatées et fluorophosphatées.

### 2.1 **Elaboration des mélanges et synthèse des solutions solides :**



Pour comprendre l'influence de ces ions sur les propriétés des phosphogypses et l'hydratation des phosphoplâtres, nous allons les étudier individuellement :

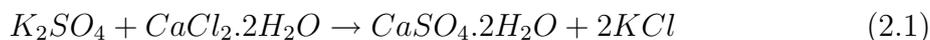
- en élaborant des mélanges de poudres de sulfate de calcium dihydraté avec différents pourcentages de monohydrogénophosphate de calcium dihydraté (ou de fluorophosphate de calcium dihydraté) ;
- en synthétisant des solutions solides de type  $Ca(SO_4)_{1-x}(HPO_4)_x \cdot 2H_2O$  ou  $Ca(SO_4)_{1-x}(FPO_3)_x \cdot 2H_2O$  avec  $0 < x < 1$ .

### 2.1.1 Synthèse des produits purs de référence

Tout d'abord, il a été nécessaire de synthétiser par précipitation du sulfate de calcium dihydraté, du monohydrogénophosphate de calcium dihydraté et du fluorophosphate de calcium dihydraté purs, qui nous serviront de référence tout au long de nos travaux.

#### Réactions mises en jeu

1. On obtient du sulfate de calcium dihydraté :  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  par précipitation de sulfate de potassium par du chlorure de calcium dihydraté en excès.



2. On obtient du monohydrogénophosphate de calcium dihydraté :  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  par précipitation de phosphate de potassium par du chlorure de calcium dihydraté.



3. On obtient du fluorophosphate de calcium dihydraté pur :  $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$  par précipitation de monohydrogénophosphate de sodium avec du chlorure de calcium dihydraté en excès.



#### Protocole opératoire

Les réactifs utilisés, leurs origines, les concentrations des différentes solutions employées ainsi que leurs pH sont répertoriés dans le tableau 2.1. Ils doivent en effet répondre à un certain nombre de conditions afin d'aboutir au produit désiré.

produits	$K_2SO_4$	$K_2HPO_4$	$Na_2FPO_3$	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
origine	Alfa Aesar	Prolabo	Alfa Aesar	Prolabo (>99%)
concentration (g/100mL)	6	5	4.4	50
pH	6.6	9.2	6.2	6.4

TAB. 2.1 – Caractéristiques des réactifs nécessaires à la fabrication des produits purs de référence.

La préparation de gypse pur ne présente pas de difficultés particulières et l'on opère à la température ambiante.

En ce qui concerne la solution de  $K_2HPO_4$ , il est nécessaire d'avoir un pH compris dans un domaine bien déterminé, si l'on veut être certain d'avoir exclusivement des ions  $HPO_4^{2-}$  en solution. Ce domaine est défini par le diagramme de stabilité des différentes formes de l'acide phosphorique (Fig 2.1). Cette représentation permet, en effet, de connaître, la distribution des formes ioniques de toute solution dont on connaît la concentration totale en phosphore et le pH. A partir du bilan ionique de la solution, on peut déterminer quels sont les orthophosphates qui sont en équilibre et leur concentration relative.

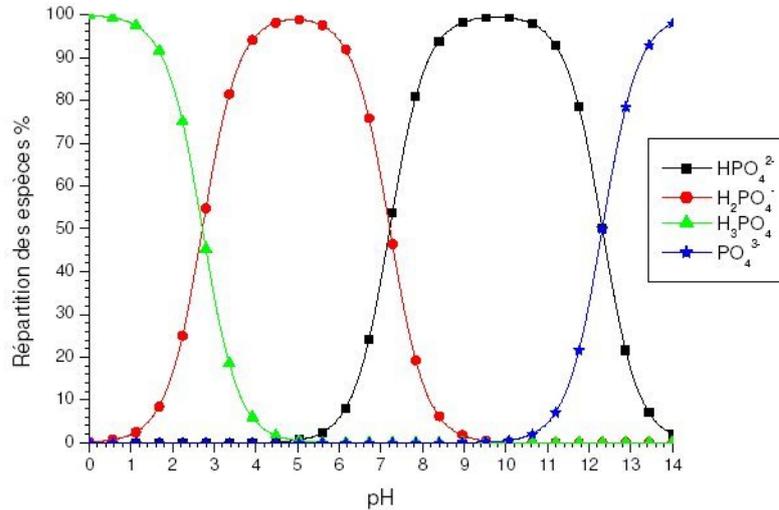


FIG. 2.1 – Diagramme de stabilité des différentes formes de l'acide phosphorique.

Le phosphate de potassium Prolabo, dont le pH est de 9.2 (Tab 2.1), convient donc à la synthèse de  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ .

En ce qui concerne la solution de  $Na_2FPO_3$ , il faut la préparer à  $0^\circ C$  juste avant d'être utilisée et ne doit pas être conservée car les ions  $FPO_3^{2-}$  réagissent avec l'eau suivant la réaction :



Les précipités blancs sont ensuite filtrés sur verre fritté (Pyrex n°4), lavé à l'eau distillée (pour éliminer les KCl et NaCl présents), séché à l'éthanol et conservé à l'étuve à  $40^\circ C$ . Le précipité de fluorophosphate de calcium est gélatineux.

Ces synthèses ont été mises au point par Guilhot et al. en 1974 [36].

### 2.1.2 Synthèse des solutions solides $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$

#### Réactions mises en jeu

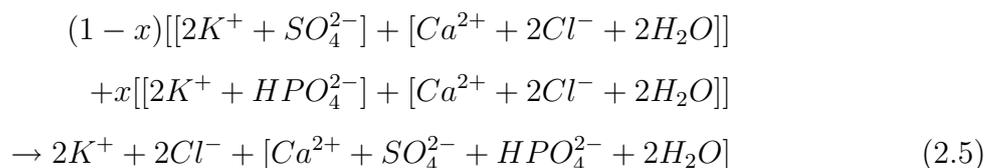
Pour élaborer une solution solide de composition :

solution solide $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$		solution solide $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$	
$Ca^{2+}$	1 mol	$Ca^{2+}$	1 mol
$SO_4^{2-}$	$1-x$ mol	$SO_4^{2-}$	$1-x$ mol
$HPO_4^{2-}$	$x$ mol	$FPO_3^{2-}$	$x$ mol
$H_2O$	2 mol	$H_2O$	2 mol

TAB. 2.2 – Compositions des solutions solides.

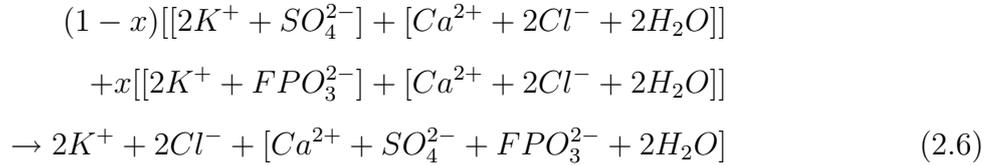
Il est nécessaire de faire coprecipiter

1. un mélange de sulfate et de phosphate de potassium avec du chlorure de calcium dihydraté en excès suivant les deux réactions simultanées suivantes :



avec  $0 < x < 1$ .

2. un mélange de sulfate de potassium et de fluorophosphate de sodium avec chlorure de calcium dihydraté en excès suivant les deux réactions simultanées suivantes :



avec  $0 < x < 1$ .

### Protocole opératoire

Une méthode simple a été mise au point par Guilhot et al. [36].

Les réactifs utilisés et la concentration des solutions sont les mêmes que dans la fabrication des produits purs. Il a été préparé d'une part des mélanges  $K_2SO_4 + K_2HPO_4$  ou  $K_2SO_4 + Na_2FPO_3$  en proportions déterminées et d'autre part les quantités correspondantes (en excès par rapport à la stœchiométrie) de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (cf Annexe E). La qualité des réactifs est, là aussi, primordiale. Le chlorure de calcium est ajouté aux mélanges préalablement agités. Les précipités obtenus sont filtrés assez rapidement sur verre fritté (Pyrex n°4), puis lavés à l'eau distillée et séchés à l'air à 40°C pendant au moins 24h.

Toutefois, l'étape concernant le lavage des échantillons est très délicate. En effet, nos produits finaux contenaient encore certains sous-produits (KCl ou NaCl essentiellement). Il a fallu optimiser ce lavage pour les éliminer.

Nous avons donc utilisé, pour la synthèse d'approximativement 6g de gypse avec des impuretés, un entonnoir filtrant cylindrique d'une contenance de 125mL, de 65mm de diamètre, 13mm de diamètre de tige et 180mm de hauteur. L'échantillon a ensuite été lavé 6 fois avec 100mL d'eau distillée puis avec 100mL d'éthanol.

### 2.1.3 Elaboration des mélanges $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$

Des mélanges de gypse et de brushite ou de gypse et de fluorophosphate de calcium pour différentes proportions ont été préparés.

Ainsi, nous avons obtenu des mélanges et des solutions solides contenant les ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$ .

Il faut désormais caractériser ces produits.

## 2.2 Caractérisation des produits obtenus

Les techniques d'analyses utilisées pour caractériser nos poudres ont été : le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X (FX), la spectrométrie d'émission atomique source plasma à couplage inductif (ICP/AES), la spectrométrie IR, ...

### 2.2.1 Analyse morphologique des produits obtenus

#### Cas des ions $HPO_4^{2-}$

Le sulfate de calcium dihydraté pur obtenu par précipitation se présente sous forme d'aiguilles de dimension  $20/2/0.7\mu m$  approximativement. Le cliché de cet échantillon met en évidence une distribution homogène de la forme et de la taille des cristaux (Fig A 2.2).

Le monohydrogénophosphate de calcium dihydraté pur également obtenu par précipitation a une morphologie en plaquettes parallélépipédiques de dimension  $12/8/0.6\mu m$  (Fig B 2.2).

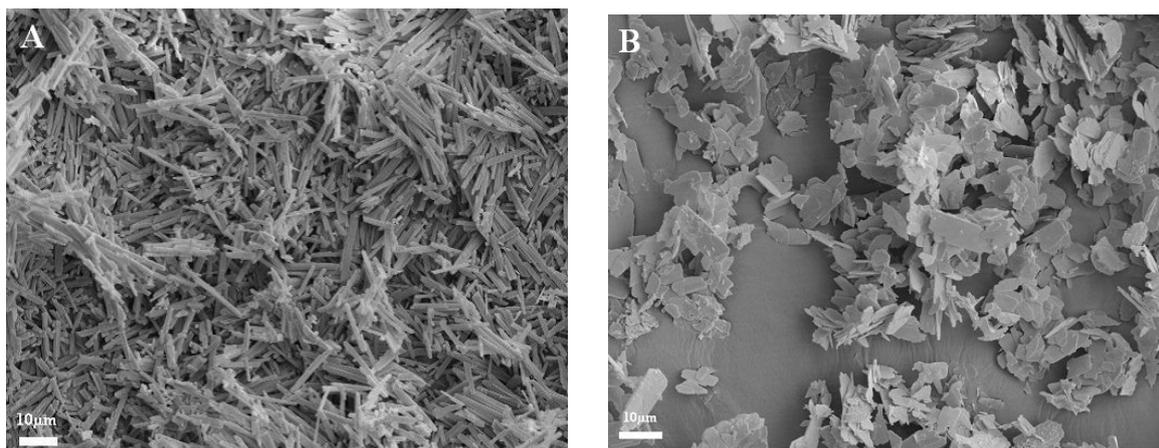


FIG. 2.2 – Photographies du sulfate de calcium dihydraté (Fig A) et du monohydrogénophosphate de calcium dihydraté (Fig B) : solides obtenus par précipitation.

La présence d'ions  $HPO_4^{2-}$  en plus des ions  $SO_4^{2-}$  et  $Ca^{2+}$  entraîne des modifications du faciès des échantillons. Nous pensons que ces ions  $HPO_4^{2-}$  (quantité inconnue) peuvent

entrer dans le réseau du gypse. Les aiguilles sont réunies en agrégats polycristallins. Les cristaux forment des gerbes plus communément appelées "roses des sables" (Fig A 2.3).

Quand le  $\%P_2O_5$  augmente, les aiguilles "s'épaississent" formant ainsi des agglomérats plus compacts. Les forces de cohésion liant les grains entre eux semblent plus fortes (Fig B 2.3).

Quand le rapport  $\frac{P}{S}$  est égal à 1, notre poudre, mal cristallisée, se présente sous la forme de gros grains difformes et compacts (Fig A 2.4). Ce composé existe aussi dans la nature sous le nom d'ardéalite (Dumitras et al. [51]) : sa morphologie est proche de celle de notre échantillon, les agrégats sont néanmoins beaucoup plus petits (Fig B 2.4).

Rinaudo et al. [52] ont aussi synthétisé des échantillons tels que  $\frac{P}{S} > 1$  par précipitation de solutions de  $(NH_4)H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  et  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  avec du  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Ils ont conclu que :

- pour un rapport  $\frac{P}{S}$  compris entre 2.33 et 9, les cristaux sont sous forme d'aiguilles pour un pH de 4.7 - 4.8 ou sous forme de plaquettes pour un pH compris entre 4.8 et 5.4.
- pour un rapport  $\frac{P}{S}$  compris entre 1 et 1.5, ils retrouvent toujours des aiguilles ou des plaquettes avec des agglomérats de lamelles entrelacées partant d'un centre commun dans des directions opposées (comme un "papillon").

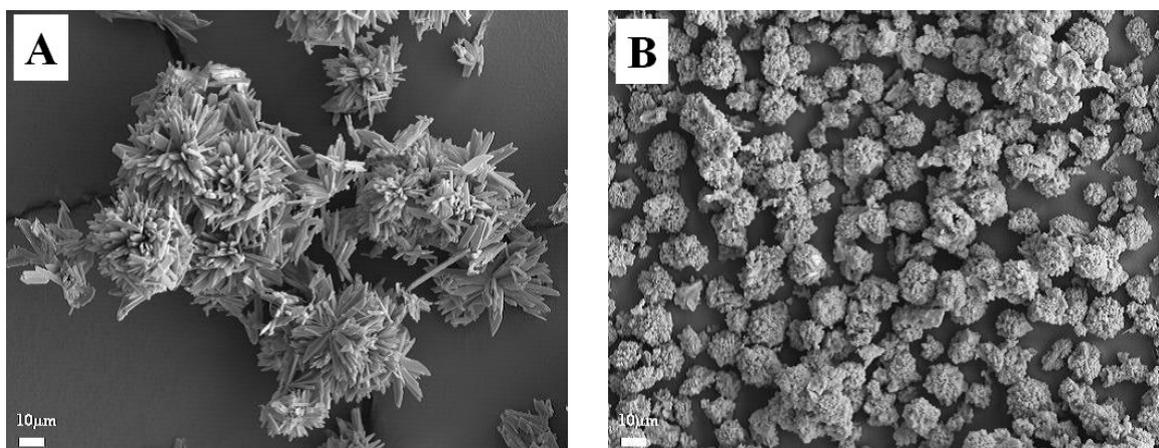


FIG. 2.3 – Photographies de solide obtenu par précipitation contenant  $\frac{P}{S} = 0.008$  (Fig A) et  $\frac{P}{S} = 0.25$  (Fig B).

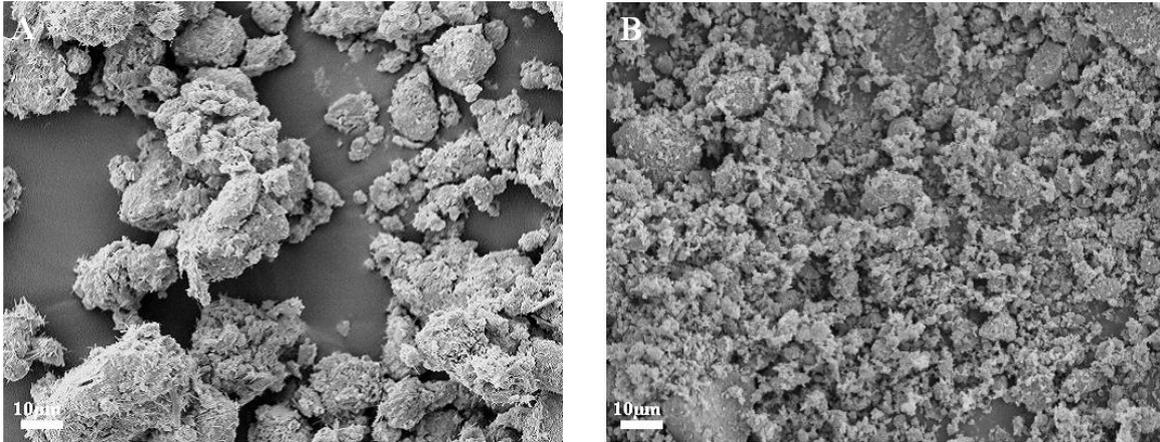


FIG. 2.4 – Photographies de solide obtenu par précipitation contenant  $\frac{P}{S} = 1$  (Fig A) et d'ardéalite naturelle (Fig B).

Lorsque  $\frac{P}{S} = 4$ , la morphologie se rapproche de celle de la brushite. Les plaquettes sont par contre légèrement plus épaisses et moins bien cristallisées (Fig 2.5).

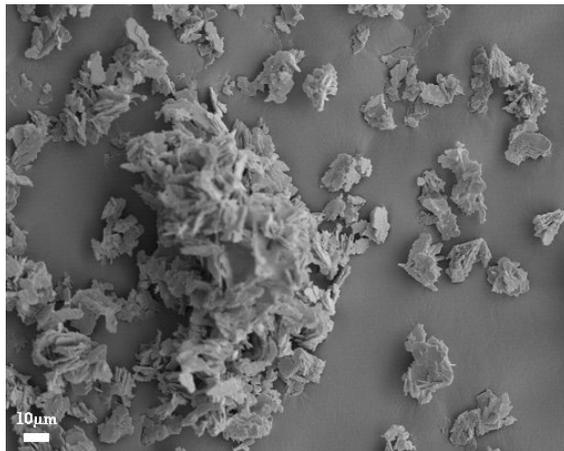


FIG. 2.5 – Photographies de solides obtenus par précipitation contenant  $\frac{P}{S} = 4$ .

## L'ARDÉALITE

Il est ici nécessaire, de donner des précisions sur cette phase.

L'ardéite existe à l'état naturel. Elle a été découverte en 1931 par Halla [53] et Schadler [54] en Roumanie (Grotte Cioclovina). Elle tient son apparition à la décomposition du guano de chauve-souris ayant réagi avec la calcite en présence de gypse, brushite et apatite. Selon Balenzano et al. [55], l'ardéite se présente sous forme d'une fine croûte jaunâtre (de 0.1 à 1.0 mm d'épaisseur); c'est un minéral massique, argileux et poudreux de densité 2.34.

Les compositions chimiques d'ardéalites naturelles ou synthétiques sont récapitulées dans le tableau 2.3. L'ardéalite "la Guangola" est très pure, cependant, des traces de Na, K, Zn et Mn ont également été détectées.

pds. % éléments	ardealite		composé	
	"Cioclovina" (Halla et Schadler)	"la Guangola" [55]	synthétique [56]	stœchiométrique
CaO	31.61	30.60	32.50	32.58
$P_2O_5$	21.85	21.64	20.90	20.61
$SO_3$	21.25	22.99	23.20	23.26
$H_2O$	25.14	24.97	22.90	23.55
insolubles	0.39	-	-	-
total	100.24	100.20	99.50	100.00

TAB. 2.3 – Composition chimique d'ardéalites (Balenzano [55]).

Pour Aslanian et al. ([57] et [58]), l'ardéalite peut être synthétisée par co-précipitation de gypse et de brushite à partir de solutions 0.5M de  $Na_2HPO_4$ ,  $CaCl_2$  et  $(NH_4)_2SO_4$ . La précipitation est effectuée en présence d'une solution à 10%  $KH_2PO_4$ , qui maintient le pH entre 4 et 5 dans laquelle les ions  $HPO_4^{2-}$  sont stables. L'ardéalite synthétique, se présente sous forme de poudre blanche, finement cristallisée, composée de sphérulites et de formes intermédiaires de dimensions inférieures à  $10\mu m$ . L'ardéalite est une phase intermédiaire du système isomorphe gypse-brushite, et non un sel double ou un mélange mécanique comme il était considéré jusqu'à présent. Pour cette raison, Aslanian et al. ont proposé une nouvelle formule de l'ardéalite :  $Ca(SO_4)_{1-x}(HPO_4)_x \cdot 2H_2O$  avec  $x \cong 0,5$  qui reflète sa nature chimique et fait qu'elle est considérée comme un cristal mixte de gypse et de brushite, formé dans le domaine de cristallisation du gypse (et devrait être classer dans le même groupe que le gypse c'est-à-dire celui de l'anhydrite-baryte de la classe des sulfates). Les études expérimentales d'Aslanian et al. permettent de supposer que, dans la nature, l'ardéalite se serait formée à partir de solutions où le rapport  $\frac{P}{S} = 1$  et où le pH est compris entre 4 et 5 [58].

Rinaudo et al. [59] concluait que l'ardéalite ne pouvait être ni une solution solide ni un mélange "mécanique", mais un composé distinct avec des remplacements  $SO_4 - HPO_4$  dans la structure.

### Cas des ions $FPO_3^{2-}$

Le fluorophosphate de calcium dihydraté pur obtenu par précipitation est très mal cristallisé : agrégats difformes et compacts (Fig B 2.6). Cette morphologie est présente dès  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 1$  (Fig A 2.8).

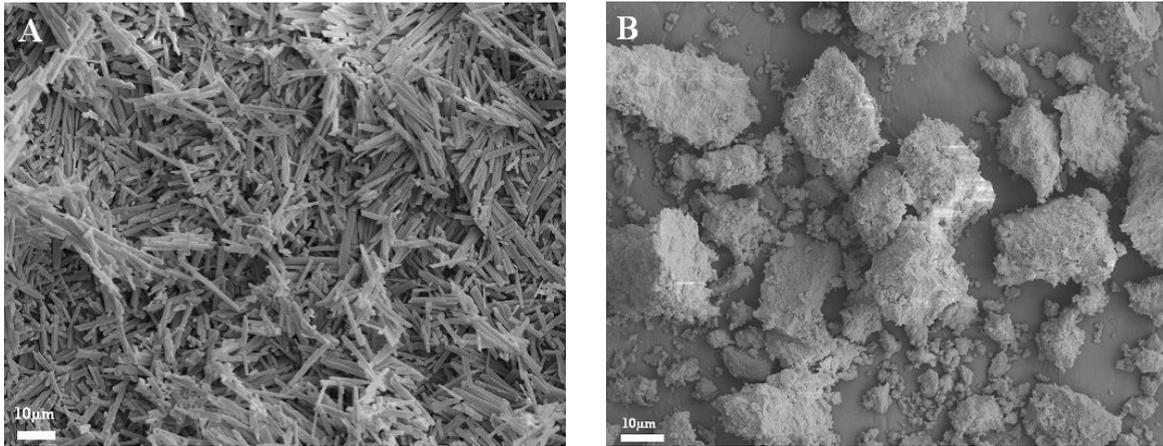


FIG. 2.6 – Photographies du gypse (Fig A) et du fluorophosphate de calcium (Fig B) : solides obtenus par précipitation.

Lorsque des ions  $FPO_3^{2-}$  entrent dans le réseau du gypse, nous retrouvons une morphologie en "rose des sables", composée, comparativement aux produits avec les ions  $HPO_4^{2-}$ , d'aiguilles encore plus fines (Fig A 2.7).

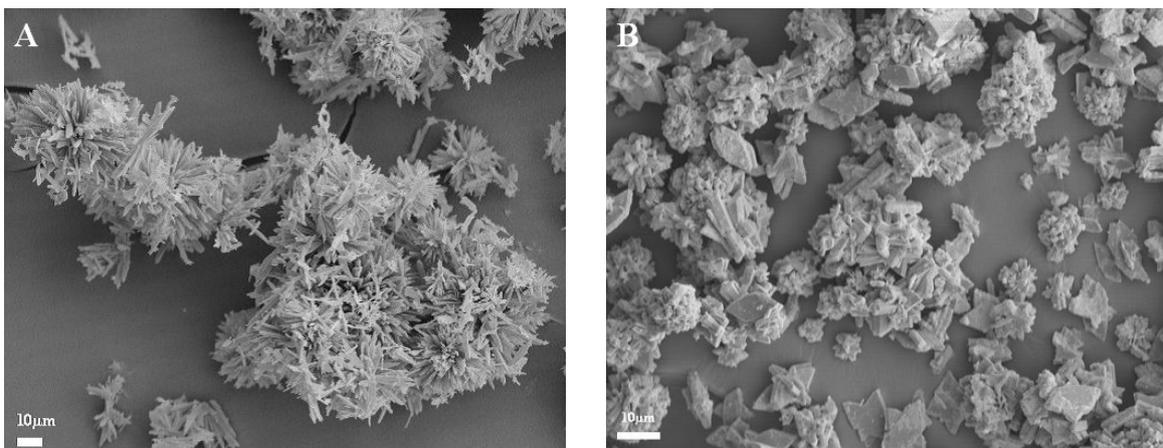


FIG. 2.7 – Photographies de solides obtenus par précipitation contenant  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.008$  (Fig A) et  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.25$  (Fig B).

Quand nous augmentons la teneur en fluorophosphates, les largeurs dans un premier temps et les épaisseurs dans un second temps des cristaux augmentent. Ainsi à  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.25$ , l'échantillon présente des cristaux agglomérés en "rose des sables", dont la largeur est égal à l'épaisseur mais reste 4 à 5 fois plus petite que la longueur, et quelques plaquettes éparses. Les forces de cohésion liant les grains semblent faibles (Fig B 2.7).

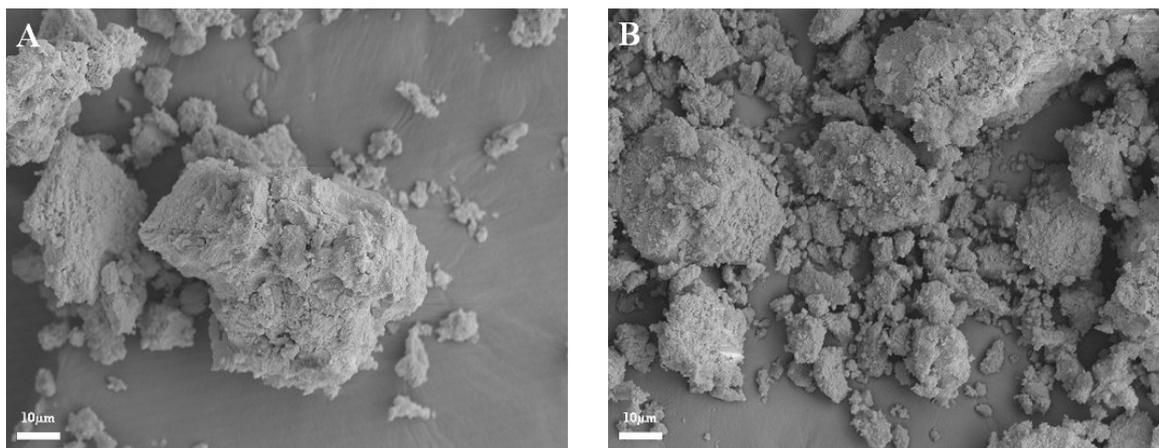


FIG. 2.8 – Photographies de solides obtenus par précipitation contenant  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 1$  (Fig A) et  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 4$  (Fig B).

## Récapitulatif

La présence d'ions  $HPO_4^{2-}$  (pour  $0.008 < \frac{P}{S} < 0.25$ ) ou  $FPO_3^{2-}$  (pour  $0.008 < \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} < 0.25$ ) en plus des ions  $SO_4^{2-}$  et  $Ca^{2+}$  dans le milieu réactionnel engendre la formation d'un précipité dont le faciès a été modifié comparativement au gypse : les aiguilles se sont "épaissies" et agglomérées en "roses des sables".

Dans le but de déterminer la nature des phases présentes en fonction du rapport  $\frac{P}{S}$  ou  $\frac{F}{S}$ , d'autres analyses ont été menées pour caractériser nos produits.

### 2.2.2 Analyses par fluorescence X

Une analyse chimique par fluorescence X a permis de déterminer le  $\%P_2O_5$  des solutions solides synthétisées. Les teneurs s'écartent (par valeurs inférieures) des valeurs théoriques indiquées dans le tableau 2.4 de l'Annexe E (Tab 2.4). Ceci s'explique par les différences de solubilité entre  $K_2SO_4$  et  $K_2HPO_4$  (ou  $K_2SO_4$  et  $Na_2FPO_3$ ), ainsi que par l'étape de lavage où sont redissout et éliminés des ions phosphates. Dans ce qui suit, seront pris en

considération uniquement les valeurs réelles (et non théoriques).

$\%P_2O_5$ désirée	0.298	0.894	1.788	5.960
$\%P_2O_5$ obtenue	0.125	0.357	0.737	2.767

TAB. 2.4 – Exemple de différences entre pourcentages massiques théoriques et expérimentaux de produits obtenus par précipitation contenant des ions monohydrogénophosphates.

Une solution solide contenant 1% d'ions  $HPO_4^{2-}$  a été dissoute dans de l'eau saturée en gypse, agitée pendant 15min, filtrée et la quantité d'ions  $HPO_4^{2-}$  de la phase liquide dosée par chromatographie ionique. L'absence de ces ions dans la phase liquide nous confirme que le phosphate est bien sous forme syncristallisé dans le gypse. La même vérification a été faite pour les ions  $FPO_3^{2-}$ .

### 2.2.3 Analyses de phase

#### Système gypse - brushite

L'étude par diffraction des rayons X des produits obtenus est très difficile vu l'extrême similitude du point de vue cristallographique entre le gypse et la brushite (Fig 2.9). En effet, les pics les plus intenses de la brushite et du gypse sont confondus pour d(020) (soit  $2\theta = 11.7^\circ$  dans notre cas). Pour différencier ces deux phases, il faut s'intéresser aux pics relatifs à d( $\bar{1}20$ ) (soit  $2\theta = 20.7^\circ$ ) pour le gypse et à d(021) (soit  $2\theta = 21.0^\circ$ ) pour la brushite. Les deux pics ne seront discernables que pour des teneurs supérieures à 1% de brushite mélangé au gypse avec un diffractomètre programmé tel que le pas soit de  $0,004^\circ$  à raison de 120 secondes par pas (dans la zone de  $19.5$  à  $21.5^\circ$ ). De nombreux auteurs s'accordent également à dire qu'il est très difficile de caractériser des mélanges pulvérulents à base de gypse et de brushite (0 à 1%) par diffraction des rayons X, Roode et al. [60] affirment que les hauteurs et aires des bandes correspondant à la réflexion (220) à  $2\theta = 34.2^\circ$  (pourtant pic commun avec un pic du gypse) sont proportionnels au pourcentage de brushite présent.

Dénomination	masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	structure cristallographique	paramètres de maille Å
gypse $CaSO_4.2H_2O$ fiche 6-46	172.172	monoclinique	a=5.680 b=15.180 c=6.510 $\beta = 118.400$
brushite $CaHPO_4.2H_2O$ fiche 9-77	172.088	monoclinique	a=6.363 b=15.190 c=5.815 $\beta = 118.500$
ardéalite $Ca_2(SO_4)(HPO_4).4H_2O$ fiche 30-252	344.260	monoclinique	a=5.721 b=30.994 c=6.25 $\beta = 117.200$
ardéalite $Ca(SO_4)_{1-x}(HPO_4)_x.2H_2O$ fiche 46-657	172.119 pour x=0.5	monoclinique	a=5.152 b=30.74 c=6.279 $\beta = 117.94$

TAB. 2.5 – Généralités sur le gypse, la brushite et l'ardéalite.  
fiche JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Par contre, il est plus aisé de mettre en évidence la présence d'ardéalite mélangé au gypse (notamment grâce aux pics de l'ardéalite situés à  $2\theta = 19.4^\circ$  et  $2\theta = 26.7^\circ$ ) (Fig 2.9).

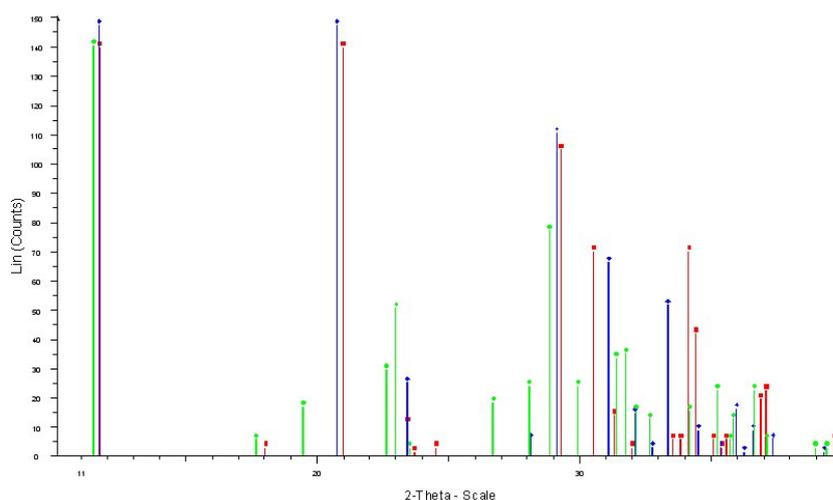


FIG. 2.9 – Diffractogrammes du gypse, de la brushite et de l'ardéalite.

Il est, avec cette technique d'analyse, impossible de mettre en évidence la présence de

brushite (ou d'une autre phase phosphatée) dans les produits dont la teneur en ions monohydrogénophosphates est inférieure à 5%. Seule la phase gypse est présente (Fig 2.10).

Par contre, pour une teneur en ions phosphates de 10%, une nouvelle phase (intermédiaire entre le gypse et la brushite) est mise en évidence par DRX : il s'agit de  $Ca_2(SO_4)(HPO_4).4H_2O$  l'ardéalite. Ainsi, les phases gypse et ardéalite coexistent.

Lorsque la concentration en phosphates augmente, la teneur en ardéalite augmente également au détriment du gypse. La phase gypse n'est plus identifiable en DRX pour  $HPO_4^{2-} = 50\%$  où seule l'ardéalite est présente.

Pour des teneurs en ions  $HPO_4^{2-}$  supérieures, de la brushite apparaît. Les phases ardéalite et brushite coexistent.

La phase brushite devient prépondérante par rapport à l'ardéalite au fur et à mesure que la quantité d'ions  $HPO_4^{2-}$  augmente.

Pour  $HPO_4^{2-} > 97\%$ , seule la phase brushite est mise en évidence par DRX.

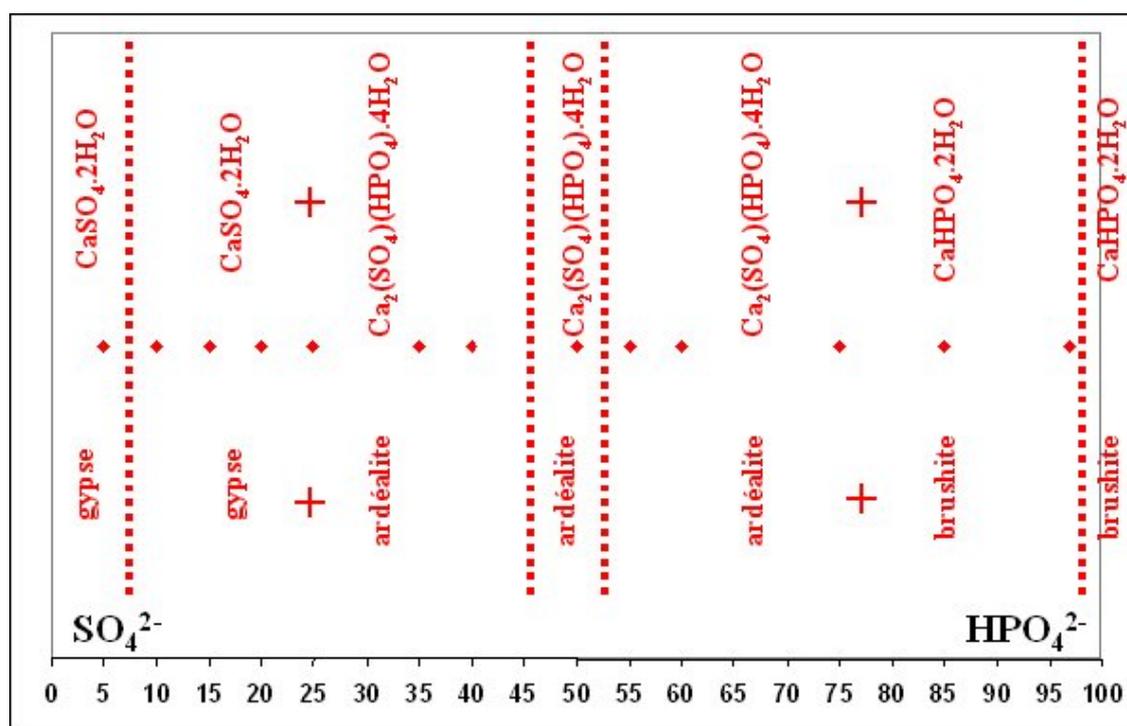


FIG. 2.10 – Phases présentes dans le système  $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  à  $25^\circ C$  (analyses par DRX).

Rinaudo et al. [61] ont également étudié une partie de ce diagramme de phase (pour  $50\% < HPO_4^{2-} < 100\%$ ) par analyse de leurs échantillons par DRX et EDS. Il est similaire à

celui que nous avons obtenu (au même pH) à l'exception de la zone  $65\% < HPO_4^{2-} < 100\%$ . En effet, ils affirment que seule la phase brushite est présente dans ce domaine. Dans notre cas, nous avons de la brushite et de l'ardéalite. C'est seulement pour  $HPO_4^{2-} > 97\%$  que l'ardéalite disparaît.

### Système gypse - fluorophosphate de calcium dihydraté

Les diffractogrammes du gypse et du monofluorophosphate de calcium (pic caractéristique à  $2\theta = 25.9^\circ$ ) sont différents (Fig 2.11).

Dénomination	masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	structure cristallographique	paramètres de maille Å
gypse <i>CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> fiche 6-46	172.172	monoclinique	a=5.680 b=15.180 c=6.510 $\beta = 118.400$
monofluorophosphate de calcium <i>CaFPO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> fiche 29-323	174.079	triclinique	a=6.225 b=8.378 c=5.738 $\alpha = 93.310$ $\beta = 114.750$ $\gamma = 109.070$

TAB. 2.6 – Généralités sur le gypse et le monofluorophosphate de calcium.  
fiche JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

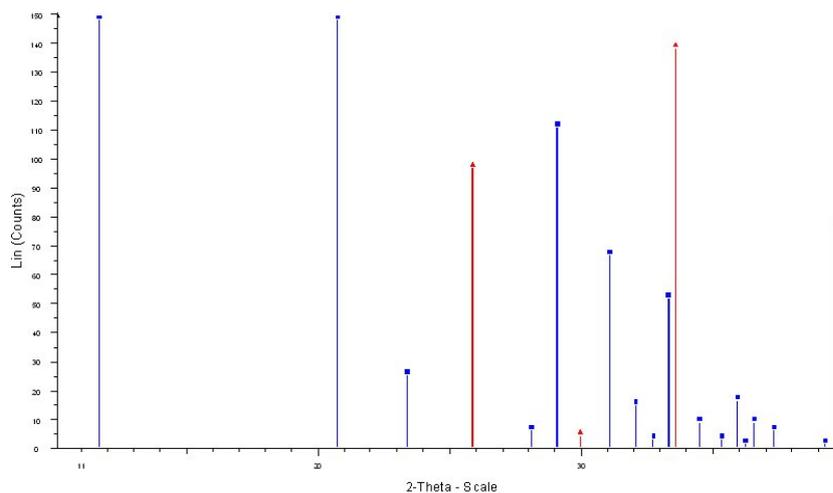


FIG. 2.11 – Diffractogrammes du gypse et du monofluorophosphate de calcium.

Ainsi, il est possible de mettre en évidence par DRX la présence de fluorophosphate de calcium dihydraté dans le gypse à hauteur de 1%.

## Récapitulatif

Pour des faibles teneurs (inférieures à 10%), la présence d'ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés ne peut être mise en évidence par cette technique d'analyse.

Il est aussi impossible de prouver l'existence de brushite ou de fluorophosphate de calcium à des teneurs inférieures à 1% en mélange avec le gypse par DRX.

De ce fait, nous avons poursuivi la caractérisation de nos produits par spectrométrie IR.

### 2.2.4 Analyses par spectrométrie IR

Le spectrogramme IR d'un solide fournit des renseignements divers sur sa structure (géométrie, forces interatomiques, inter et intramoléculaires, ...). En phase solide, le remplacement de certains ions d'un solide pur par des ions étrangers de structure voisine conduit à la formation d'une solution solide. La présence de ces ions perturbe les liaisons existantes et en crée généralement de nouvelles auxquelles seront nécessairement associées des bandes d'absorption qui viendront s'ajouter à celles du solide pur. Des analyses qualitatives peuvent donc être envisagées par spectrométrie IR.

De plus, comme l'intensité des bandes d'absorption d'une espèce moléculaire est proportionnelle à la teneur de cette espèce présente dans le produit considéré, la spectrométrie IR permet ainsi de faire des analyses quantitatives des ions syncristallisés.

La caractérisation et le dosage deviennent possibles lorsqu'on parvient à fabriquer des solutions solides étalons selon Soustelle et al. [36].

PROTOCOLE OPÉRATOIRE : Nous avons utilisé un spectromètre IR muni d'un dispositif appelé ATR Diamant qui permet une analyse directe de nos poudres (pas de dispersion des échantillons dans le KBr).

## Cas des ions $HPO_4^{2-}$

Par spectrométrie IR, il est possible d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques relatives au gypse, à la brushite et à l'ardéalite.

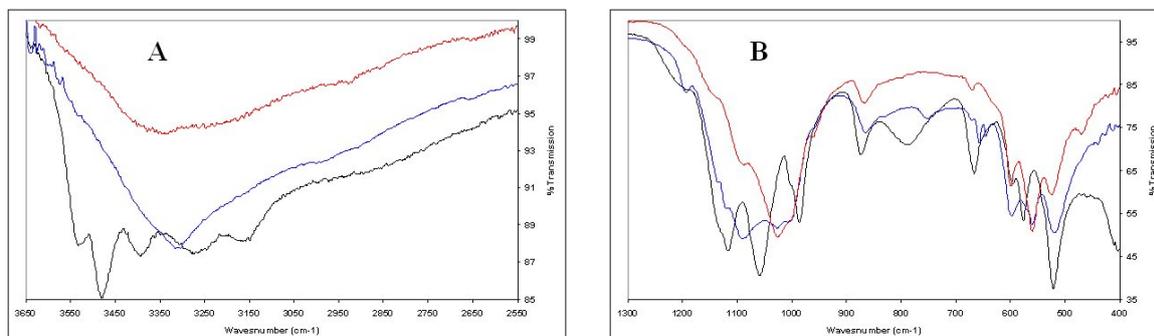


FIG. 2.12 – Comparaison des spectrogrammes IR d'un mélange 50% gypse - 50% brushite, de l'ardéolite synthétique et de l'ardéolite naturelle (grotte Cioclovina Uscata) (Fig A : zone  $3650 - 2550\text{cm}^{-1}$  et Fig B : zone  $1300 - 400\text{cm}^{-1}$ ).

Les spectrogrammes des ardéolites naturelle et synthétique sont très proches mais sont différents de celui correspondant au mélange 50% gypse - 50% brushite (Fig 2.12).

L'attribution des bandes d'absorption de la brushite a été faite par Dumitras et al. [62] s'appuyant sur les travaux de Petrov et al. [63], Berry et al. [64], Tortet et al. ([65] et [66]) et Trpkovska et al. [67] (Tab 2.7).

L'attribution des bandes d'absorption de l'ardéolite (Tab 2.8) a été interprété par Marinca et al. [51] (se basant sur les travaux de Aslanian et al. [58] et Rinaudo et al. [59]) à partir des interprétations des spectrogrammes du gypse et de la brushite.

groupe structurale brushite [62]	mode de vibration brushite [62]	nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) brushite	intensité brushite
$H_2O$	$\nu_3$ élongation asymétrique	3542	vs, sh
$H_2O$	$\nu_3'$ élongation asymétrique	3486	vs, sh
$H_2O$	$\nu_1$ élongation symétrique	3282	vs, b
$H_2O$	$\nu_1'$ élongation symétrique	3166	vs, b
$HPO_4^{2-}$	(P)O-H élongation	2930	s, shd
$HPO_4^{2-}$	(P)O-H élongation	2347	m, b
$H_2O$	$\nu_4$ H-O-H déformation dans le plan	1742	w, b
$H_2O$	$\nu_4'$ H-O-H déformation dans le plan	1650	s, sh
$HPO_4^{2-}$	P-O-H déformation dans le plan	1212	s, b
$PO_4^{3-}$	$\nu_3$ élongation asymétrique	1135	vs, b
$PO_4^{3-}$	$\nu_3'$ élongation asymétrique	1123	vs, b
$PO_4^{3-}$	$\nu_1$ élongation symétrique	1057	s, b
$PO_4^{3-}$	$\nu_1'$ élongation symétrique	986	vs, sh
$HPO_4^{2-}$	P-O(H) élongation symétrique	872	s, sh
$HPO_4^{2-}$	P-O-H déformation hors du plan	795	s, b
$H_2O$	$\nu_2$ H-O-H déformation hors du plan	670	m, sh
$H_2O$	$\nu_2'$ H-O-H déformation hors du plan	662	m, shd
$PO_4^{3-}$	$\nu_4$ (O-P-O) déformation dans le plan	577	s, sh
$PO_4^{3-}$	$\nu_4'$ (O-P-O) déformation dans le plan	521	vs, sh
$PO_4^{3-}$	$\nu_2$ (O-P-O) déformation hors du plan	403	m, sh
groupe structurale gypse	mode de vibration gypse	nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) gypse	intensité gypse
$H_2O$	$\nu_3$ élongation	3540	s, b
$H_2O$	$\nu_3$ élongation	3399	s, b
$H_2O$	$\nu_3$ élongation	3251	s, b
$SO_4^{2-}$	$\nu_3$ élongation	2217	w, b
$SO_4^{2-}$	$\nu_3$ élongation	2118	w
$H_2O$	$\nu_2$ déformation	1682	w
$H_2O$	$\nu_2$ déformation	1620	s, sh
$SO_4^{2-}$	$\nu_3$ élongation	1099	vs, b
$SO_4^{2-}$	$\nu_1$ élongation	1004	w, shd
$SO_4^{2-}$	$\nu_4$ déformation	666	s
$SO_4^{2-}$	$\nu_4$ déformation	594	s

TAB. 2.7 – Positions et attributions des bandes IR d'absorption du gypse et de la brushite (Dumitras et al. [62]).

s = strong, m = medium, w = weak, vs = very strong, sh = sharp, b = broad, shd = shoulder

Comme prévu, le mélange contenant 50% gypse - 50% brushite présente à la fois les bandes caractéristiques du gypse et de la brushite (Tab 2.7). Les vibrations de valence  $OH_2...SO_4^{2-}...H_2O$  du gypse et  $OH_2...HPO_4^{2-}...H_2O$  de la brushite ne sont pas visibles aux mêmes longueurs d'onde. Pour l'ardéalite, on observe des bandes caractéristiques des interférences de ces deux modes de vibration. Cela s'explique par les différences de structures cristallographiques de ces phases (Fig 2.13).

groupe structurale ardealite [51]	mode de vibration ardealite [51]	nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) ardealite	intensité ardealite
$H_2O$	$\nu_3$ élongation asymétrique	mal résolue	vs, shd
$H_2O$	$\nu_3'$ élongation asymétrique	mal résolue	vs, b
$H_2O$	$\nu_1$ élongation symétrique	mal résolue	vs, shd
$HPO_4^{2-}$	(P)O-H élongation	2972	s, shd
$HPO_4^{2-}$	(P)O-H élongation	2322	w, b
$H_2O$	$\nu_4$ H-O-H déformation dans le plan	1708	m, b
$H_2O$	$\nu_4'$ H-O-H déformation dans le plan	1645	s, b
$HPO_4^{2-}$	P-O-H déformation dans le plan	1194	m, shd
$HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}$	$\nu_3$ O-P(S)-O élongation asymétrique	1134	vs, b
$HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}$	$\nu_3'$ O-P(S)-O élongation asymétrique	1092	vs, b
$HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}$	$\nu_3''$ O-P(S)-O élongation asymétrique	1005	vs, sh
$HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}$	$\nu_1'$ O-P(S)-O élongation symétrique	961	m, shd
$HPO_4^{2-}$	P-O(H) élongation symétrique	864	s, sh
$HPO_4^{2-}$	P-O-H déformation hors du plan	824	m, b
$H_2O+SO_4^{2-}$	$\nu_2$ H-O-H + $\nu_4$ O-S-O	672	m, sh
$H_2O+SO_4^{2-}$	$\nu_2'$ H-O-H + $\nu_4'$ O-S-O	637	m, sh
$HPO_4^{2-}+SO_4^{2-}$	$\nu_4$ O-P-O + $\nu_4''$ O-S-O	596	s, b
$HPO_4^{2-}$	$\nu_4$ O-P-O déformation dans le plan	560	s, b
$HPO_4^{2-}$	$\nu_4''$ O-P-O déformation dans le plan	525	s, sh
$HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}$	$\nu_2$ O-P(S)-O déformation hors du plan	424	w, shd

TAB. 2.8 – Positions et attributions des bandes IR d'absorption de l'ardéalite (Marincea et al. [51]).

s = strong, m = medium, w = weak, vs = very strong, sh = sharp, b = broad, shd = shoulder

Il est intéressant de noter que la bande d'absorption relative aux ions monohydrogénophosphates (P-O(H) élongation symétrique) dans la zone  $800-900cm^{-1}$  est située à  $872cm^{-1}$  dans le cas de la brushite et à  $864cm^{-1}$  pour l'ardéalite.

Sakae [56] a représenté la structure cristalline de l'ardéalite (visible sur la figure 2.13) qui est à comparer avec celles du gypse et de la brushite.

Les principales différences entre ces 3 structures se situent dans le mode d'empilement par couches et sont à l'origine des différences de configurations des molécules d'eau. En effet, pour le gypse et la brushite, le mode de d'empilement par couches est contrôlé par l'axe glissant  $a$ , mais pour l'ardéalite, il n'est pas défini par cette symétrie.

La longueur moyenne de la liaison P-O de la brushite est de  $1.540\text{\AA}$ , de  $1.459\text{\AA}$  pour la liaison S-O du gypse.

Dans l'ardéalite, les longueurs des liaisons Ca-eau sont plus longues que les liaisons Ca-O, inversement dans le gypse et la brushite.

Les longueurs des liaisons entre les deux molécules d'eau sont plus courtes dans la brushite que dans le gypse : cette liaison est appelée "liaison hydrogène inter-eau" par Curry et al. [68]. Dans la structure cristalline de l'ardéalite, ces liaisons sont courtes ( $2.93\text{\AA}$  et  $3.04\text{\AA}$ ), inférieures à celles de la brushite ( $3.09\text{\AA}$ ).

Les longueurs des liaisons eau-O dans l'ardéalite varient entre  $2.70$  et  $2.83\text{\AA}$ . Elle sont plus courtes que celles de la brushite ( $2.74$ - $3.09\text{\AA}$ ) et celles du gypse ( $2.816$ - $2.896\text{\AA}$ ).



Nous avons vu par diffraction des rayons X, qu'il était impossible de mettre en évidence la présence d'une quantité inférieure à 1% de brushite dans le gypse. Par spectrométrie IR, si une bande d'absorption de l'impureté à doser est située entre 2 bandes d'absorption du spectrogramme du produit pur, il devient possible de la doser en mesurant la hauteur de cette bande d'absorption. En répétant la mesure pour d'autres teneurs, on établit une courbe d'étalonnage. Des études ont été menées en tenant compte de l'aire des bandes d'absorption mais, contrairement à ce que l'on supposait, les résultats sont beaucoup moins précis (dépendant des bornes d'intégration).

Ainsi, l'analyse des spectrogrammes IR d'échantillons contenant un mélange gypse-brushite (% brushite < 1) démontre que la présence d'une bande d'absorption supplémentaire à  $872\text{cm}^{-1}$  confirme la présence de la brushite (Tab 2.7 et Fig A 2.14). Lorsque l'on s'affranchit des problèmes d'homogénéité du mélange (ce qui a été une de nos difficultés), la hauteur de cette bande d'absorption est proportionnelle à la quantité de brushite introduite (Fig B 2.14). Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) est encore meilleur pour des % $P_2O_5$  plus grands. Certaines autres bandes, de plus faible intensité, relatives à la brushite sont aussi observées. Il s'agit surtout de celles situées à  $1650\text{cm}^{-1}$  ( $H_2O$ ),  $986\text{cm}^{-1}$  ( $PO_4^{3-}$ ) et  $524\text{cm}^{-1}$  ( $PO_4^{3-}$ ). Ces bandes d'absorption, qui permettent de confirmer la présence de la phase brushite dans le système  $CaSO_4 - CaHPO_4 - H_2O$ , ont également été observée par Aslanian et al. [57].

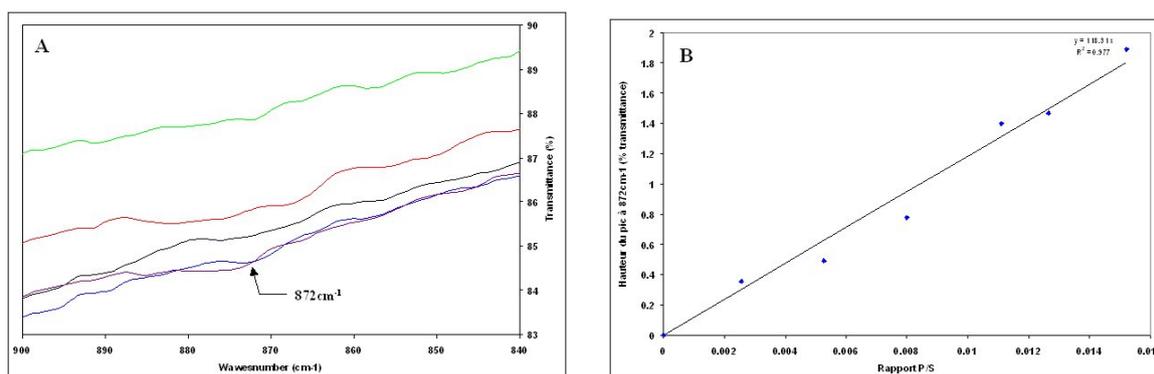


FIG. 2.14 – Fig A : Spectrogrammes infrarouges de la zone  $840-900\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse contenant différents rapports  $\frac{P}{S}$  de brushite. Fig B : Hauteurs de la bande d'absorption située à  $872\text{cm}^{-1}$  en fonction du rapport  $\frac{P}{S}$ .  $\frac{P}{S} = 0, 0.0026, 0.0053, 0.0111, 0.0152$  (Fig A).

Nous allons maintenant nous intéresser aux échantillons synthétisés contenant  $0.0000 < \frac{P}{S} < 0.0309$  (cas des phosphogypses). Les spectrogrammes de ces échantillons sont semblables à celui du gypse, excepté à certaines longueurs d'onde où de nouvelles bandes apparaissent. Nous allons donc nous intéresser à ces bandes d'absorption.

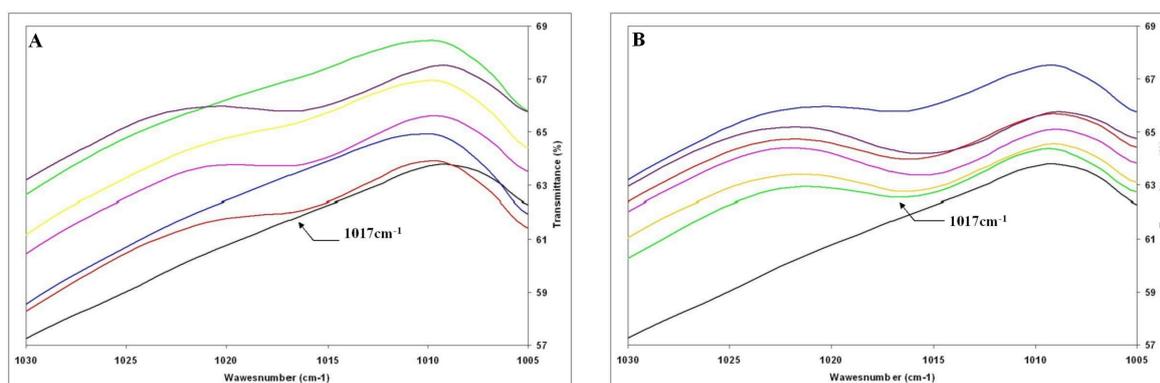


FIG. 2.15 – Spectrogrammes infrarouges de la zone  $1030\text{-}1005\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse synthétique contenant différents rapports  $\frac{P}{S}$ .  
 $\frac{P}{S} = 0, 0.0026, 0.0053, 0.0080, 0.0111, 0.0127, 0.0152$  (Fig A)  
 $\frac{P}{S} = 0, 0.0178, 0.0204, 0.0230, 0.0256, 0.0283, 0.0309$  (Fig B).

Entre 2 bandes d'absorption des ions sulfates à  $1099$  et  $1004\text{cm}^{-1}$ , apparaît à  $1017\text{cm}^{-1}$  (Fig 2.15), une bande d'absorption, n'appartenant ni au gypse, ni à la brushite, et donc caractéristiques des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés qu'il est possible de doser (Fig 2.16).

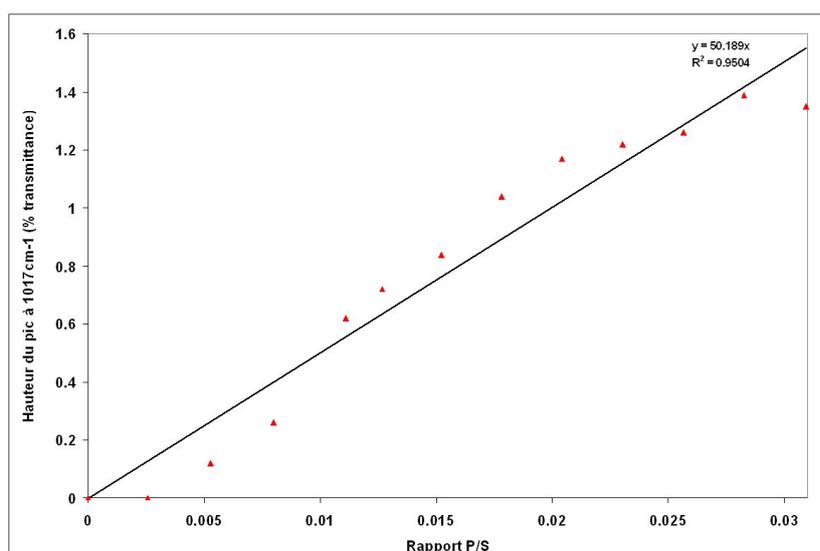


FIG. 2.16 – Hauteurs de la bande d'absorption située à  $1017\text{cm}^{-1}$  en fonction du rapport  $\frac{P}{S}$ .

D'autres bandes caractéristiques des ions  $HPO_4^{2-}$  sont visibles.

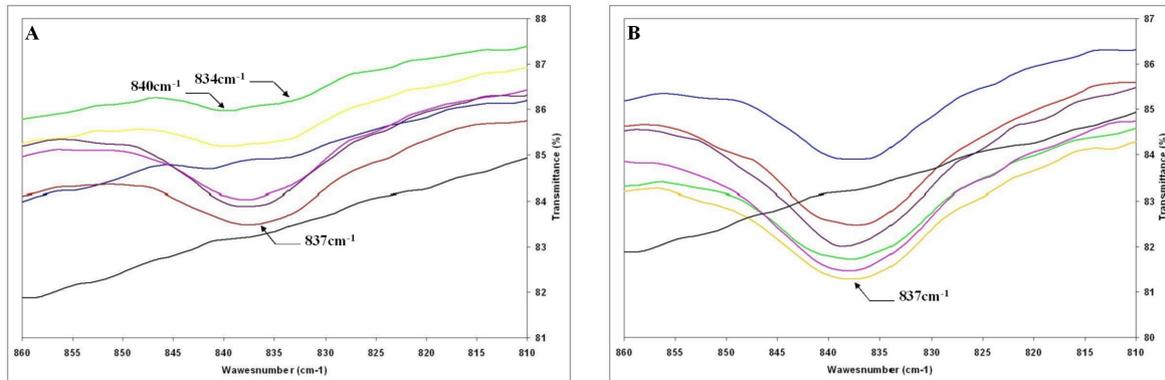


FIG. 2.17 – Spectrogrammes infrarouges de la zone  $860-810\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse synthétique contenant différents rapports  $\frac{P}{S}$ .

$\frac{P}{S} = 0, 0.0026, 0.0053, 0.0080, 0.0111, 0.0127, 0.0152$  (Fig A)

$\frac{P}{S} = 0, 0.0178, 0.0204, 0.0230, 0.0256, 0.0283, 0.0309$  (Fig B).

L'analyse des ces spectrogrammes (Fig 2.17) nous indique que :

- pour  $0.0026 < \frac{P}{S} < 0.0111$ , une double bande apparaît à  $834-840\text{cm}^{-1}$  quand on commence à introduire des ions  $HPO_4^{2-}$  dans le réseau du gypse ;
- pour  $\frac{P}{S} \geq 0.0111$ , l'intensité de la double bande croît progressivement jusqu'à ne former qu'une seule bande d'absorption située à  $837\text{cm}^{-1}$  et dont l'intensité continue d'augmenter.

Cette bande d'absorption est en moyenne deux fois plus intense que celle situé à  $1017\text{cm}^{-1}$  et caractérise donc les ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés. A partir de cette bande, il est possible de construire une droite d'étalonnage telle que :

$$\begin{aligned} \text{hauteur de la bande d'absorption à } 837\text{cm}^{-1}(\% \text{ transmittance}) = \\ 1.1179 \cdot x \%HPO_4^{2-} \text{ syncristallisés } (\% \text{ molaire}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

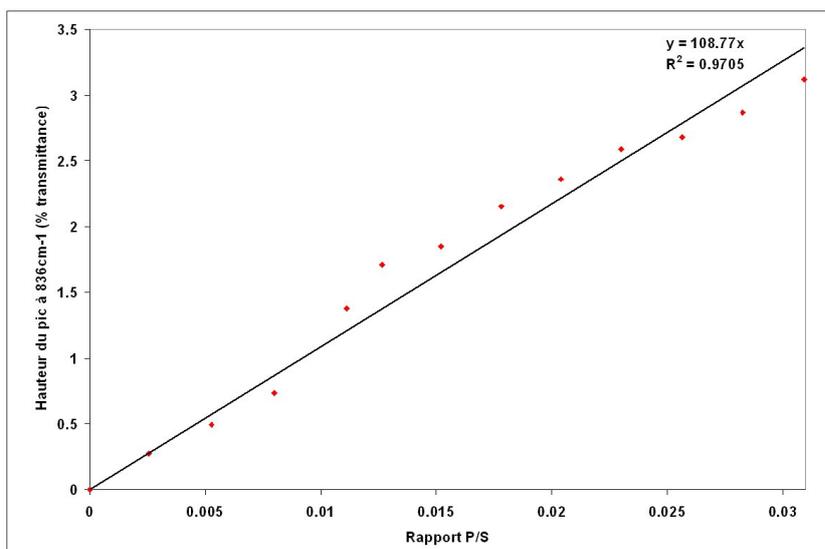


FIG. 2.18 – Hauteurs de la bande d'absorption située à  $836\text{cm}^{-1}$  en fonction du rapport  $\frac{P}{S}$ .

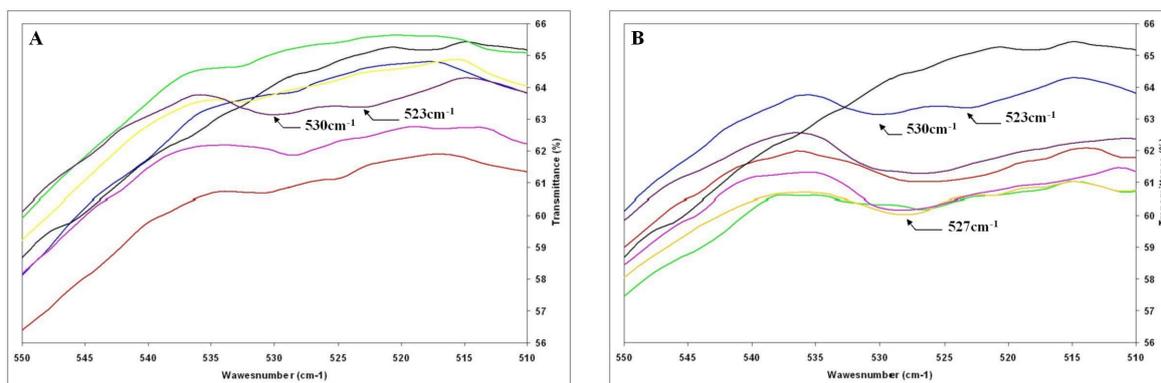


FIG. 2.19 – Spectrogrammes infrarouges de la zone  $550\text{-}510\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse synthétique contenant différents rapports  $\frac{P}{S}$ .

$\frac{P}{S} = 0, 0.0026, 0.0053, 0.0080, 0.0111, 0.0127, 0.0152$  (Fig A)

$\frac{P}{S} = 0, 0.0178, 0.0204, 0.0230, 0.0256, 0.0283, 0.0309$  (Fig B).

Cette nouvelle bande d'absorption, située à  $527\text{cm}^{-1}$ , caractéristique également des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés est la moins intense (comparativement à celles à  $1017$  et  $837\text{cm}^{-1}$ ). Elle est d'abord double ( $523\text{-}531\text{cm}^{-1}$ ) pour de faibles teneurs puis son intensité augmentant, elle ne forme qu'une seule bande à partir de  $\text{HPO}_4^{2-} = 2.25\%$  à  $527\text{cm}^{-1}$  (Fig 2.19). Un lien de proportionnalité entre la hauteur de cette bande d'absorption et la quantité d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés a de nouveau été établi (Fig 2.20).

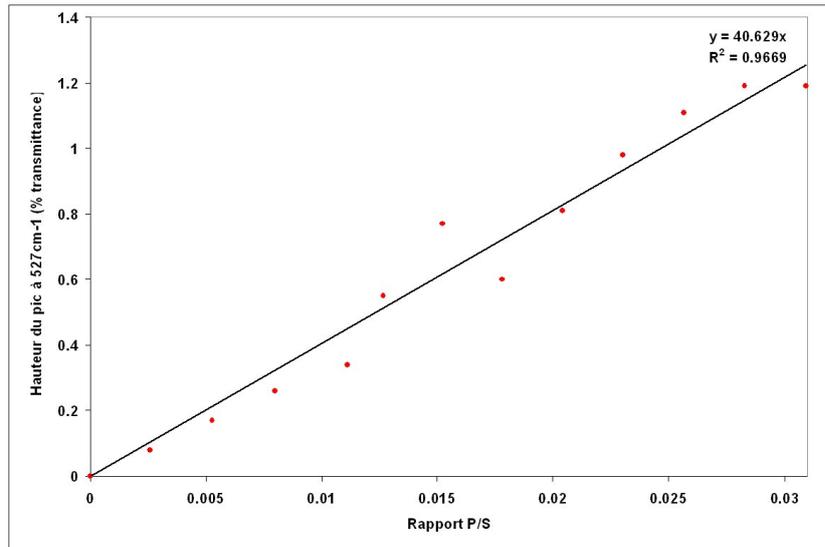


FIG. 2.20 – Hauteurs de la bande d'absorption située à  $527\text{cm}^{-1}$  en fonction du rapport  $\frac{P}{S}$ .

Nous allons maintenant étudier les échantillons contenant  $0.00\% < \frac{\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} < 100.00\%$ .

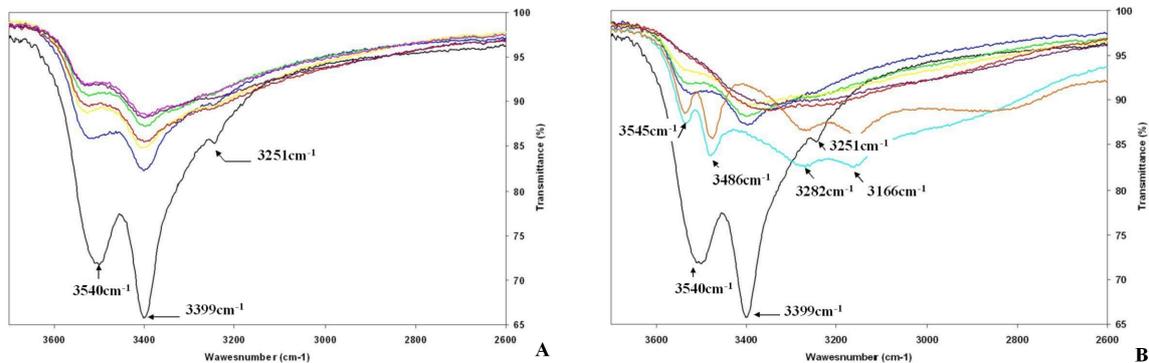


FIG. 2.21 – Spectrogrammes infrarouges de la zone  $3700\text{-}2600\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse contenant  $0.00\% < \text{HPO}_4^{2-} < 100.00\%$ .

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\frac{P}{S} = 0.0526, 0.1111, 0.1364, 0.1494, 0.1522, 0.2500$  (Fig A)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\frac{P}{S} = 0.1111, 0.2500, 0.4287, 0.6666, 1.0000, 1.5000, 4.0000, \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fig B).

En ce qui concerne les bandes d'absorption attribuées à  $\text{H}_2\text{O}$ , il est intéressant de noter :

- que pour  $\frac{P}{S} \geq 0.1522\%$ , la bande située à  $3251\text{cm}^{-1}$  a disparu (Fig 2.21) ;
- que l'intensité des OH stretching à  $3540$  et  $3399\text{cm}^{-1}$  et OH bending à  $1682$  et  $1620\text{cm}^{-1}$ , relatifs au gypse, diminue quand le  $\%P_2O_5$  augmente alors que l'intensité de ceux relatifs à la brushite, soit OH stretching à  $3282$  et  $3166\text{cm}^{-1}$  et OH bending à  $1650\text{cm}^{-1}$ ,

augmente (Fig 2.22).

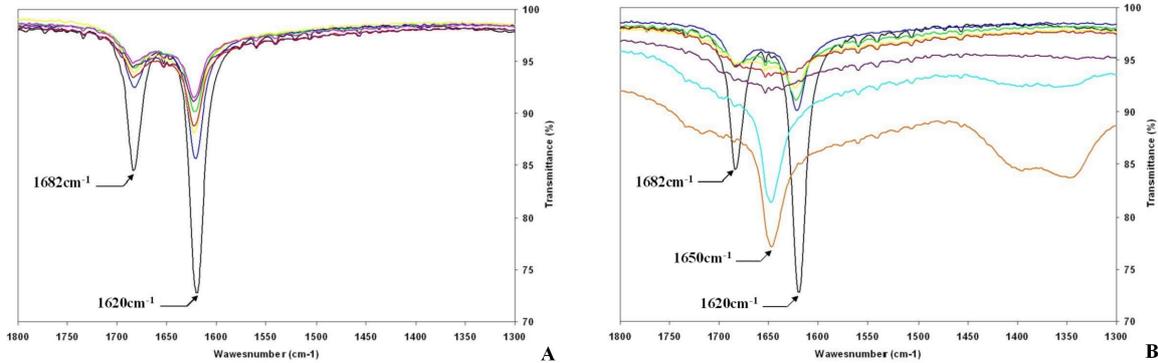


FIG. 2.22 – spectrogrammes infrarouges de la zone  $1800\text{-}1300\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse contenant  $0.00\% < HPO_4^{2-} < 100.00\%$ .

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.0526, 0.1111, 0.1364, 0.1494, 0.1522, 0.2500$  (Fig A)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.1111, 0.2500, 0.4287, 0.6666, 1.0000, 1.5000, 4.0000, CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (Fig B).

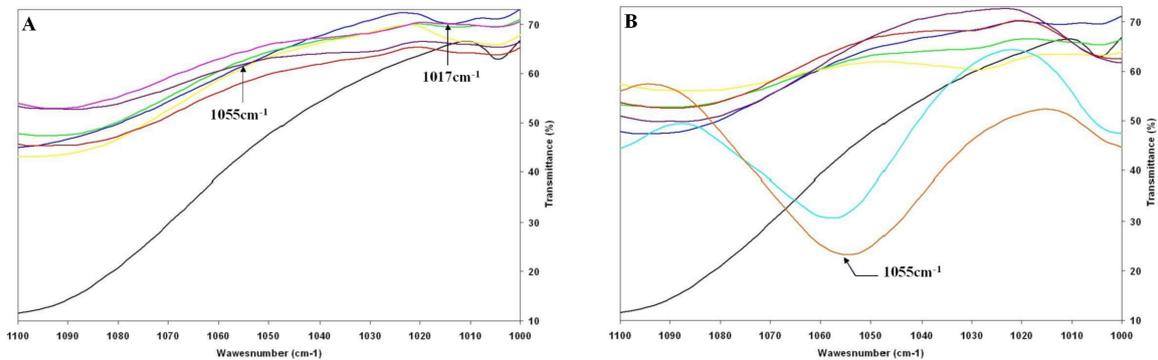


FIG. 2.23 – spectrogrammes infrarouges de la zone  $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse contenant  $0.00\% < HPO_4^{2-} < 100.00\%$ .

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.0526, 0.1111, 0.1364, 0.1494, 0.1522, 0.2500$  (Fig A)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.1111, 0.2500, 0.4287, 0.6666, 1.0000, 1.5000, 4.0000, CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (Fig B).

L'intensité de la bande à  $1017\text{cm}^{-1}$  (Aslanian et al. [57] n'évoquent pas la présence de cette bande d'absorption dans leurs travaux), attribuée aux ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés, croît jusqu'à  $\frac{P}{S} \cong 0.1111$ , limite pour laquelle cette bande se décale et tend à se confondre avec celle relative aux phosphates de la brushite ( $PO_4^{3-}$  stretching à  $986\text{cm}^{-1}$  (Fig 2.23). A partir de  $\frac{P}{S} \cong 0.1111$ , une nouvelle bande d'absorption située à  $1055\text{cm}^{-1}$  apparaît.

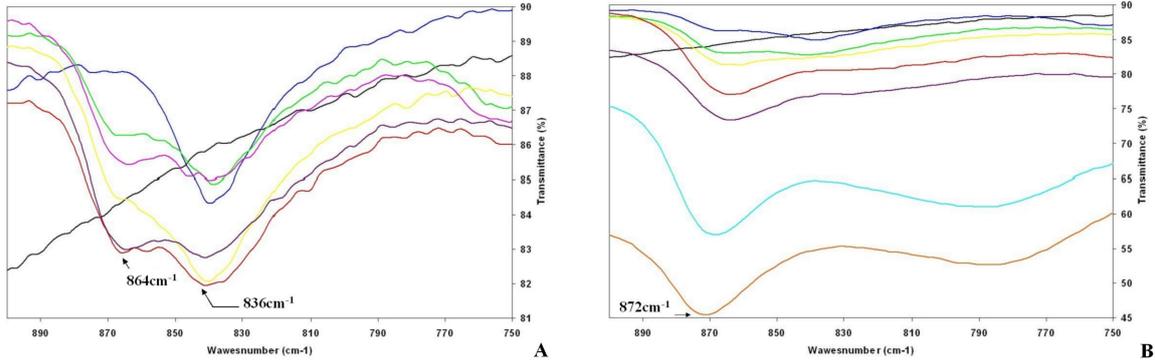


FIG. 2.24 – spectrogrammes infrarouges de la zone  $900\text{-}750\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse contenant  $0.00\% < HPO_4^{2-} < 100.00\%$ .

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.0526, 0.1111, 0.1364, 0.1494, 0.1522, 0.2500$  (Fig A)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.1111, 0.2500, 0.4287, 0.6666, 1.0000, 1.5000, 4.0000$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (Fig B).

La principale bande d'absorption des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés, située à  $836\text{cm}^{-1}$ , voit son intensité augmenter jusqu'à  $\frac{P}{S} \cong 0.1111$  également. Ensuite, quand la teneur en ions phosphates introduits augmente, son intensité diminue et disparaît totalement pour  $\frac{P}{S} \cong 0.4287$ . Simultanément, la bande d'absorption caractéristique de l'ardéalite apparaît pour  $\frac{P}{S} \cong 0.1111$  à  $864\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de cette bande augmente au fur et à mesure que la  $\%P_2O_5$  croît et il se décale progressivement vers des longueurs d'onde plus élevées. En effet, pour  $\frac{P}{S} \cong 4$ , la bande est à  $870\text{cm}^{-1}$  et atteint  $872\text{cm}^{-1}$  pour la brushite pure. Il est donc impossible d'établir une limite entre le passage de la phase ardéalite à la phase brushite par cette technique d'analyse (Fig 2.24).

Pour cette zone spectrale considérée, Aslanian et al. [57] avait seulement mis en évidence deux bandes d'absorption, à savoir :

- l'une à  $850\text{cm}^{-1}$  qui apparaissait pour un rapport  $\frac{P}{S} = 0.080$  mais qui n'avait pas été attribuée ;
- l'autre à  $872\text{cm}^{-1}$  mis en évidence pour un rapport  $\frac{P}{S}$  supérieur à 0.25.

Il serait intéressant d'analyser plus en détails la partie où  $HPO_4^{2-} > 96\%$ .

Contrairement à la zone  $HPO_4^{2-} < 3\%$  où nous observons les bandes d'absorption caractéristiques des ions  $HPO_4^{2-}$  substitués aux ions  $SO_4^{2-}$  dans le réseau du gypse, il nous paraît difficile, compte tenu des observations faites précédemment, de déterminer les bandes d'absorption relatives aux ions  $SO_4^{2-}$  substitués aux ions  $HPO_4^{2-}$  dans le réseau de la brushite. A priori, il n'y aurait en effet pas apparition d'une nouvelle bande d'absorption mais

seulement un décalage de celle située à  $872\text{cm}^{-1}$  relative à la brushite.

Comme nous, Rinaudo et al. [59] concluent que le spectre de l'ardéalite synthétique est différent de celui d'un mélange de gypse et de brushite. Par contre, ils ne donnent aucune indication sur la bande d'absorption située à  $864\text{cm}^{-1}$  que nous avons, dans notre cas, observé.

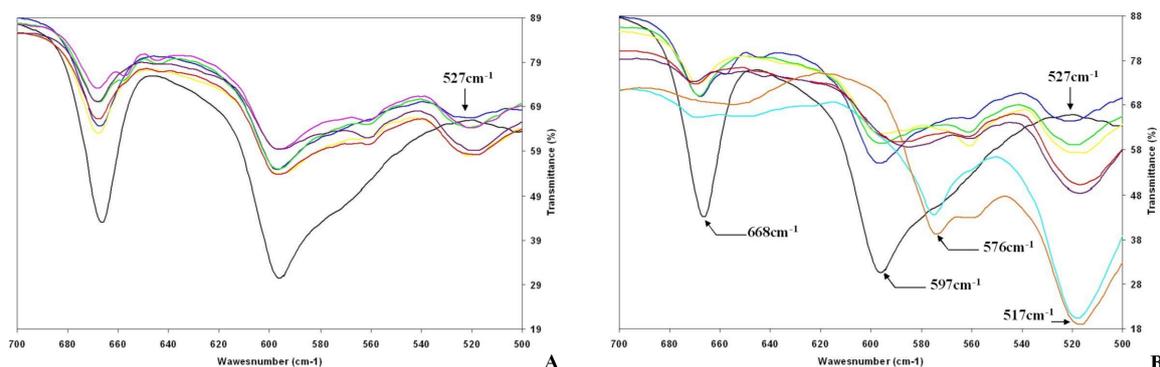


FIG. 2.25 – spectrogrammes infrarouges de la zone  $500\text{-}700\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse contenant  $0.00\% < HPO_4^{2-} < 100.00\%$ .

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.0526, 0.1111, 0.1364, 0.1494, 0.1522, 0.2500$  (Fig A)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.1111, 0.2500, 0.4287, 0.6666, 1.0000, 1.5000, 4.0000$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (Fig B).

Quand on augmente la teneur en  $P_2O_5$ , la troisième bande d'absorption caractéristique des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés situé à  $527\text{cm}^{-1}$  s'intensifie et se décale pour atteindre  $517\text{cm}^{-1}$ , bande attribuée à la brushite pure (Fig 2.25). De plus pour  $\frac{P}{S} = 4$ , les bandes à  $668$  et  $597\text{cm}^{-1}$  n'existent plus, une bande à  $576\text{cm}^{-1}$  est apparue. Les écrits d'Alanaian et al. [57] confirment ces résultats.

### Cas des ions $FPO_3^{2-}$

Il est plus aisé de caractériser le fluorophosphate de calcium dihydraté en mélange avec du gypse par DRX, mais aussi pas spectrométrie IR. En effet, des bandes d'absorption relatives aux ions  $FPO_3^{2-}$  apparaissent entre celles relatives au gypse pour des longueurs d'onde de  $1073$  et  $955\text{cm}^{-1}$  essentiellement. Elles sont néanmoins beaucoup moins intenses que celles relatives aux ions  $HPO_4^{2-}$  et il est ainsi difficile d'établir un lien de proportionnalité entre la hauteur de ces bandes d'absorption et la teneur en fluorophosphate de calcium.

La bande d'absorption caractéristique des ions  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés est située à  $764\text{cm}^{-1}$  (une autre beaucoup moins intense est présente à  $1025\text{cm}^{-1}$ ). Malgré sa faible intensité, sa hauteur est proportionnelle à la teneur en ions  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés dans la structure du gypse.

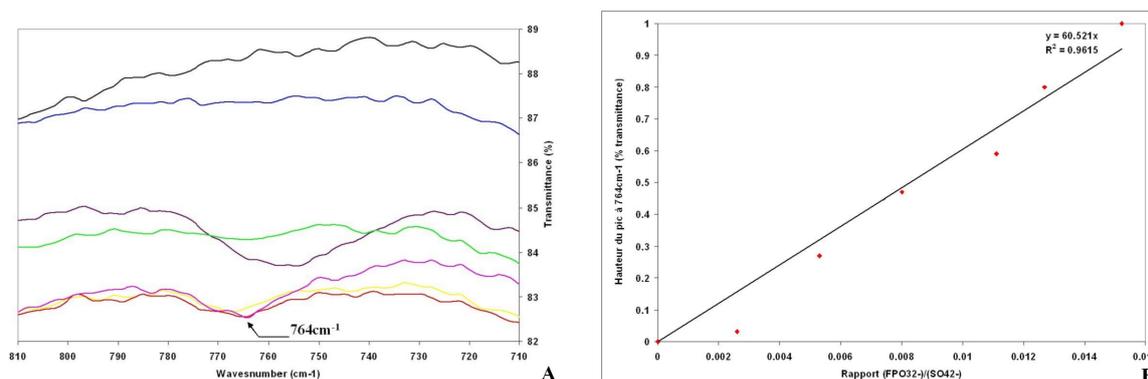


FIG. 2.26 – Fig A : Spectrogrammes infrarouges de la zone  $710\text{-}810\text{cm}^{-1}$  des échantillons de gypse contenant différents rapport de  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés. Fig B : Hauteurs de la bande d'absorption située à  $764\text{cm}^{-1}$  en fonction du rapport  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}}$  dans le mélange gypse-fluorophosphate de calcium.

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0026, 0.0053, 0.0080, 0.0111, 0.0127, 0.0152$  (Fig A).

## Récapitulatif

nature de l'impureté	longueurs d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes d'absorption relatives à ces impuretés									
	1650				986		872	864 (ardéalite)		524
$HPO_4^{2-}$ monohydrogénophosphate de calcium dihydraté										
$HPO_4^{2-}$ syncristallisé			1017						836	
$FPO_3^{2-}$ fluorophosphate de calcium dihydraté		1073								
$FPO_3^{2-}$ syncristallisé			1025			955				764

TAB. 2.9 – Tableau récapitulatif des nombres d'onde correspondants aux bandes d'absorption des impuretés étudiées, observés sur les spectrogrammes IR de gypse.

Ainsi, nous pouvons compléter le diagramme de phase élaboré par diffraction des rayons X de façon plus précise pour des teneurs en phosphates faibles. En effet, il est possible d'introduire dans le réseau du gypse jusqu'à 10% d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés dans le réseau du

gypse. A partir de cette teneur apparaît une nouvelle phase : l'ardéalite alors que les bandes caractéristiques des ions syncristallisés tendent à disparaître (pour  $HPO_4^{2-}=30\%$ , elles ne sont plus visibles). Pour  $HPO_4^{2-}=30\%$ , les phases présentes sont le gypse et l'ardéalite, mais cela ne signifie pas qu'une solution solide avec des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés n'existe pas. Cette étude a permis de montrer que la spectrométrie IR pouvait permettre de prouver la présence des ions syncristallés (non décelables par les autres méthodes de caractérisation), et même de les doser. Nous avons ainsi mis en évidence la présence de lacunes de miscibilité dans les diagrammes de phase  $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  et  $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaFPO_3 \cdot 2H_2O$ .

Nous savons maintenant identifier la phase sous laquelle les ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  se trouvent dans les phosphogypses et les doser.

## 2.2.5 Analyses par spectrométrie $^{31}P$ RMN

PROTOCOLE OPÉRATOIRE : Des analyses par RMN du phosphore ont été menées sur un appareil Bruker Avance WB 300MHz (7.0T) du laboratoire CMRHT (Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température) du CNRS d'Orléans avec l'assistance de D. Massiot et de P. Florian. Les conditions expérimentales utilisées sont répertoriées dans le tableau 2.10.

	"one pulse"
durée de pulsation $\mu s$	15.6
temps mort $\mu s$	10
temps de latence (s)	2
fréquence de résonance (MHz)	121.49
vitesse de rotation du rotor (Hz)	8000
nombre de scan	32832
nombre de points	$2^{12}$
référence 0 Hz	$H_3PO_4$ (85%)

TAB. 2.10 – Conditions expérimentales pour les analyses de la brushite et de la monétite par  $^{31}P$  RMN.

Par cette technique, nous avons analysé

- de la brushite (Fig 2.27) ;
- une solution solide contenant 1% d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés (Fig 2.28) .

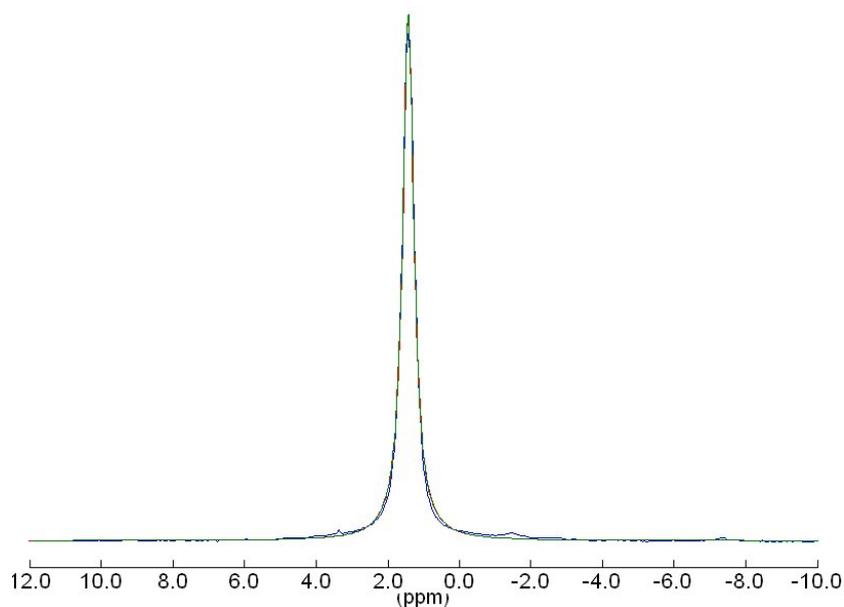


FIG. 2.27 – Déconvolution du spectre de  $^{31}P$  RMN de la brushite.

Le spectre RMN de la brushite révèle la présence d'un seul site de phosphates situé à 1.45ppm (Fig A 2.27).

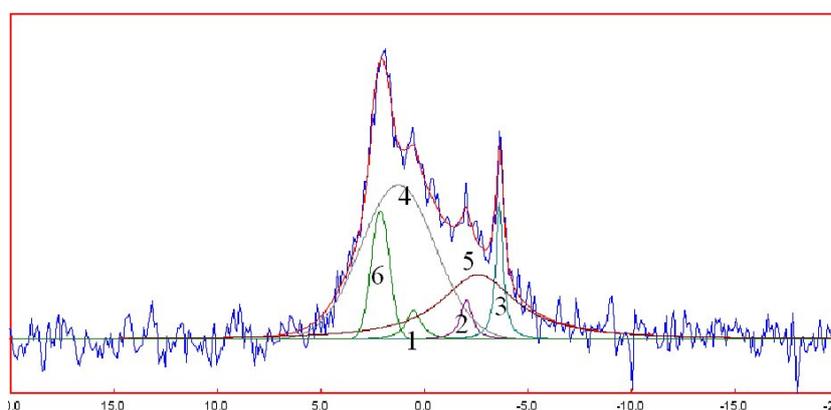


FIG. 2.28 – Déconvolution du spectre de  $^{31}P$  RMN d'une solution solide contenant 1% d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés.

Le spectre RMN d'une solution solide contenant 1% d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés révèle

la présence de 6 sites de phosphates (Fig A 2.28) dont les positions sont répertoriées dans le tableau 2.11 :

numéro du pic	position	%
1	0.50	2.75
2	-2.05	2.83
3	-3.65	6.11
4	1.25	47.68
5	-2.60	30.83
6	2.10	9.80

TAB. 2.11 – Récapitulatif des résultats obtenus par  $^{31}\text{P}$  RMN sur une solution solide contenant 1% d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés.

On ne retrouve pas sur le spectre de la solution solide contenant 1% d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés la présence du pic situé à 1.45ppm caractéristique de la brushite.

Pour fabriquer du plâtre, il est nécessaire de déshydrater la phase gypse. Nous allons donc désormais étudier le comportement thermique des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates dans le système  $\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  ; le but étant évidemment de connaître le devenir de ces impuretés lorsque nous transformerons nos phosphogypses en phosphoplâtres.

## 2.3 Déshydratation des produits étudiés

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement thermique de la brushite, du gypse, de l'ardéalite et des solutions solides synthétisées.

PROTOCOLE OPÉRATOIRE : Les analyses ont été faites à l'aide d'un dispositif de couplage thermogravimétrie/calorimétrie différentielle (TG/DSC). Les échantillons ont été mis dans des creusets en platine d'une contenance de  $100\mu L$ , ont été calcinés sous une atmosphère d'argon de 20 à  $600^{\circ}C$  avec une rampe de  $5^{\circ}C/min$ .

### 2.3.1 Déshydratation du gypse

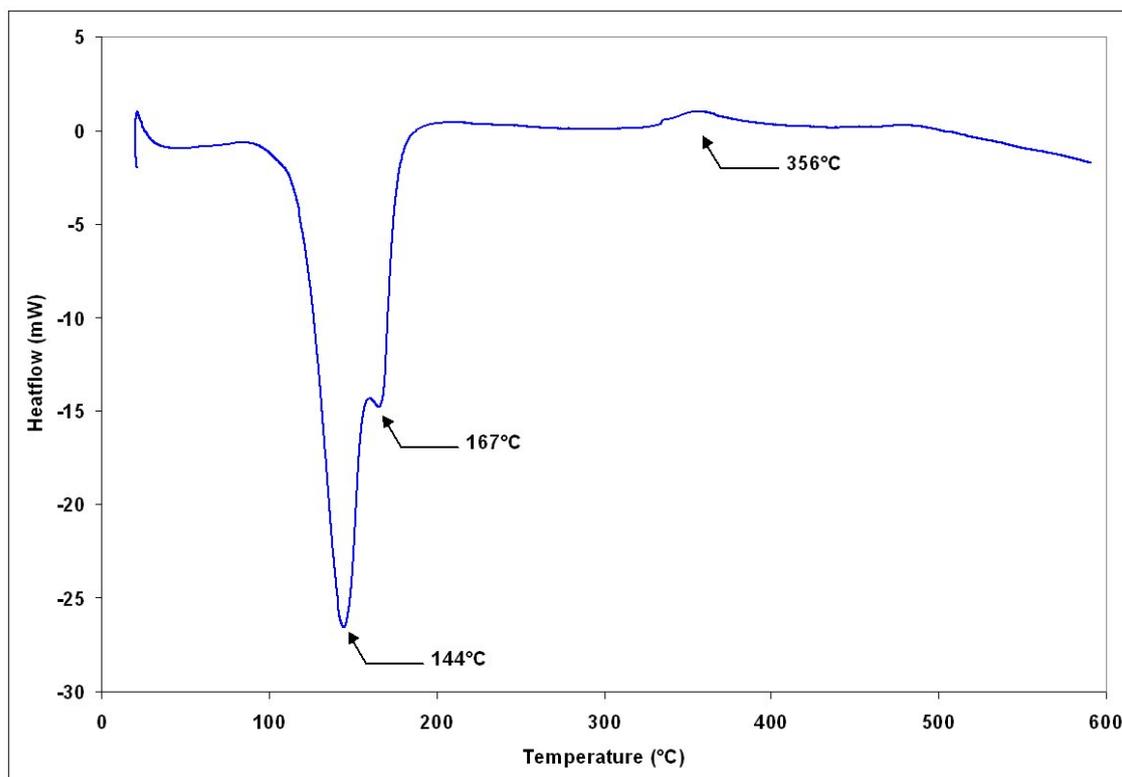
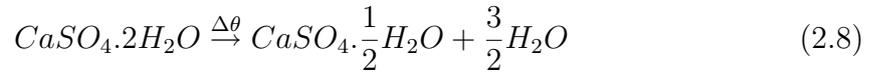


FIG. 2.29 – Courbe DSC du gypse (Merck).

La déshydratation du gypse Merck (Fig 2.29) se déroule en plusieurs étapes, on note :

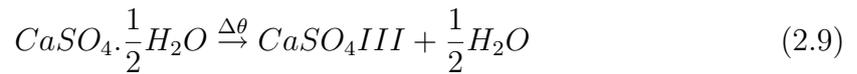
- 2 pics endothermiques : A  $144^{\circ}C$  et à  $167^{\circ}C$  correspondant à la déshydratation du gypse en semihydrate (plâtre) puis en anhydrite III, traduisant une modification de la structure cristalline (*monoclinique* : gypse  $\rightarrow$  *hexagonale* : anhydrite III) :

– 1er pic :



Lors de la cuisson à l'air libre dans un four (réaction topotactique), les grains de  $SH\beta$  obtenus ont, en fait, conservé la forme et les dimensions des cristaux de gypse précurseurs (on dit qu'ils sont pseudomorphes des grains de gypse).

– 2ème pic :



On obtient l'anhydrite III ou anhydrite soluble (instable) qui se réhydrate très rapidement en semi-hydrate au contact de l'eau en phase vapeur (réaction dite de réversion).

– 1 pic exothermique : A 356° C correspondant à une transformation cristallographique (*hexagonale* → *orthorhombique*) :



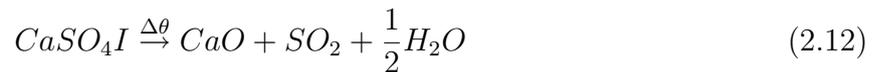
Vers 400° C pour le  $SH\beta$ , l'anhydrite III se transforme en anhydrite II stable (surcuit). L'anhydrite II, phase thermodynamiquement et cristallographiquement bien définie, se réhydrate lentement au contact de l'eau liquide ; et cette réactivité vis-à-vis de l'eau dépend de la température de cuisson.

Vers 1200° C se produit à nouveau une réaction de transformation.



L'anhydrite I, instable à température ambiante, ne se réhydrate que très difficilement.

Au-delà de 1250° C, on obtient la décomposition de l'anhydrite I.



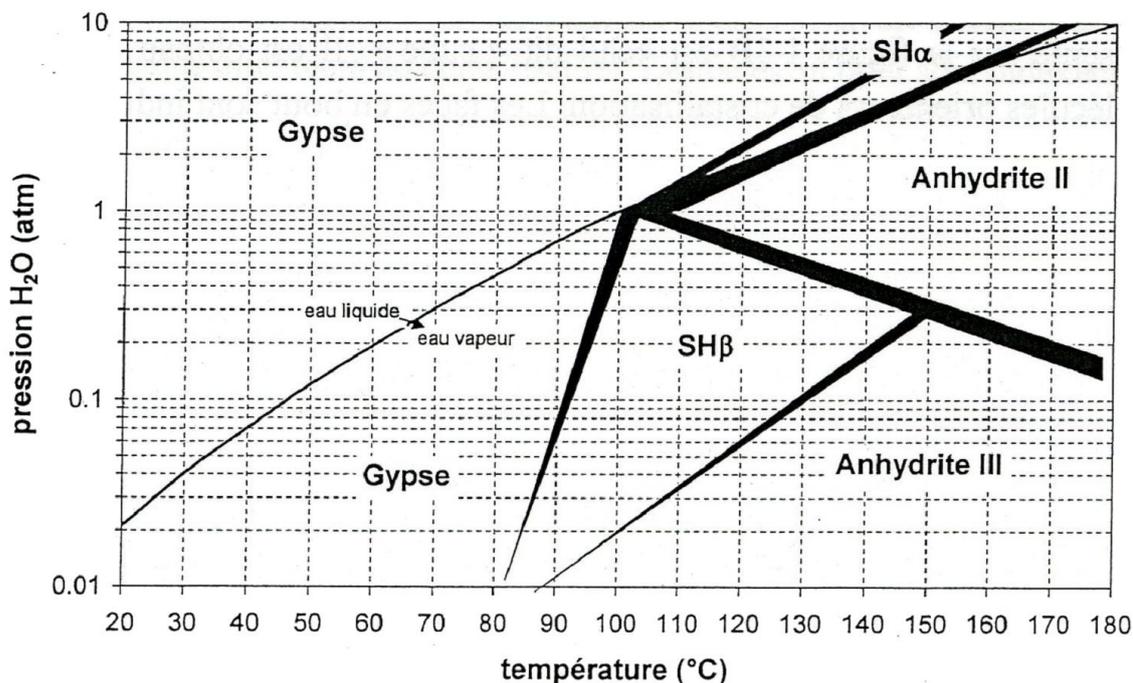


FIG. 2.30 – Diagramme P(T) du système gypse (Caspar et al. [5]).

Nous ne nous étendrons pas plus ici sur la déshydratation du gypse, phénomène à l'origine de nombreux articles et aujourd'hui maîtrisé.

## 2.3.2 Déshydratation de la brushite

### Analyses thermiques

La déshydratation de la brushite Merck est beaucoup moins bien connue. La courbe thermogravimétrique que nous avons obtenue (Figs 2.31) présente :

- trois pics endothermiques : un pic large à 155°C, un pic fin et intense à 199°C et un large à 419°C ;
- un pic exothermique à 562°C.

La courbe thermogravimétrique de la brushite montre deux pertes de masse entre 156 et 199°C et à 415°C approximativement, correspondant à une perte de masse totale de 25.34% (Fig B 2.31), contre 27.56% théoriquement. Sur la courbe DSC (Fig A 2.31), les effets endothermiques visibles à 156 et 199°C sont certainement dus au départ d'eau moléculaire.

Ce départ de l'eau en 2 étapes est en désaccord avec les écrits de Murray et al. [69], Balenzano et al. [70] ou Fiore et al. [71] mais s'accorde avec ceux de Dumitras et al. [62], Joshi et

al. [72], Rinaudo et al. [59], Sivakumar et al. [73] et Lang-Dupont [74].

Dans notre cas, la perte de masse pour la première étape de déshydratation est de 4.11% et peut correspondre à de l'eau faiblement liée. La seconde perte de masse est plus importante et s'élève à 16.42%. La perte cumulée est alors de 20.53% (la valeur théorique étant de 20.9%). Le produit obtenu à 500°C est de la monétite :  $CaHPO_4$ .

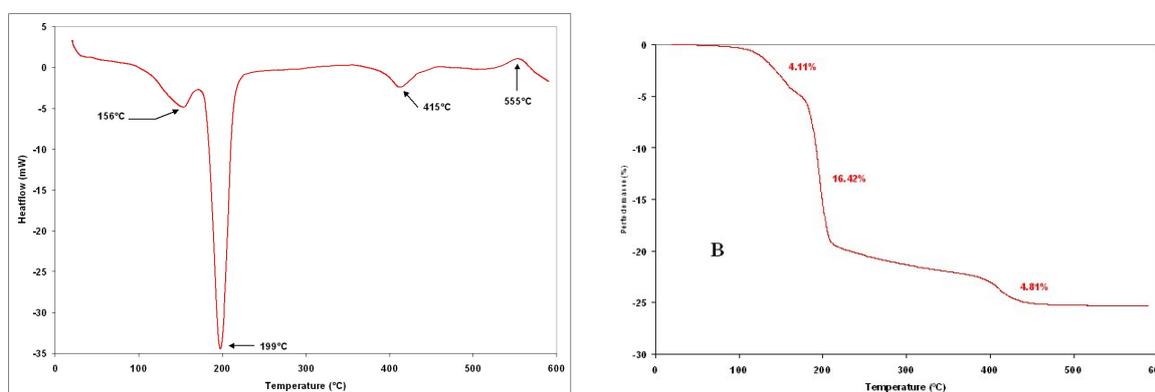
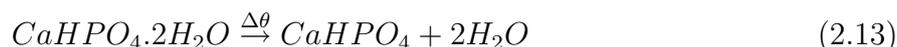
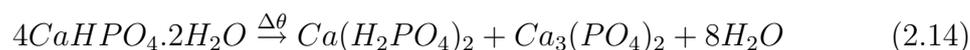


FIG. 2.31 – Fig A : Courbe DSC de la brushite (Merck). Fig B : Perte de masse de la brushite en fonction de la température (courbe ATG(%)).

Dugleux et al. ([75], [76] et [77]) ont décomposé le phénomène de déshydratation de la brushite en monétite en trois étapes ( $\delta m_1 = -0.67\%$ ,  $\delta m_2 = -4.68\%$  et  $\delta m_3 = -13.89\%$ ).

1. La première étape est divisée en deux parties :

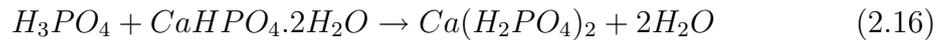
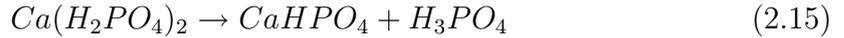
- Première partie : Hydrolyse : réaction superficielle induite par l'eau adsorbée sur les microcristaux, n'aboutissant pas à la formation d'une espèce chimique particulière et correspondant à une déshydratation partielle et probablement hétérogène de chaque microcristal.



Cependant, l'existence de ces composés n'a jamais été mise en évidence expérimentalement (concentrations trop faibles?). Il est important de noter que cette réaction superficielle a souvent lieu car il est impossible d'éliminer complètement les molécules d'eau, même en faisant un vide poussé. La réaction peut alors se propager à l'intérieur des grains. Le phosphate de calcium monocalcique formé pendant le chauffage se dissout

en adsorbant l'eau et provoque une augmentation en acide phosphorique et monérite produits. Cet acide phosphorique et monérite donnent un phosphate de calcium monobasique : une réaction en chaîne commence.

En milieu aqueux :

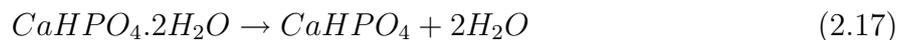


Ces réactions, qui commencent en surface, peuvent se propager à l'intérieur des grains en atmosphère humide. La pression de vapeur d'eau et la quantité d'eau libre accumulée sont des facteurs importants dans la détermination de la quantité de brushite décomposée. (La décomposition est complète à 77°C si la pression de vapeur d'eau est supérieure à 3300Pa.)

– Deuxième partie : Fin de la déshydratation en atmosphère sèche ou légèrement humide par thermolyse : L'eau restant dans le réseau est éliminée vers 150°C. L'énergie thermique est largement suffisante pour directement rompre les liaisons entre les molécules d'eau du réseau et les cristaux.

2. La seconde étape ( $\delta m_2 = -4.68\%$ ) correspond à l'hydrolyse. En chauffant la pression de vapeur d'eau est générée au sommet de l'échantillon, ainsi l'initialisation chimique et les réactions de propagations peuvent avoir lieu, mais seulement une petite quantité d'eau peut être éliminée.
3. La troisième étape ( $\delta m_3 = -13.89\%$ ) correspond à l'élimination de l'eau restant dans le réseau par thermolyse.

D'après les analyses thermogravimétriques de Dugleux et al., la première étape qui correspond à une très faible perte de masse peut être attribuée à la disparition des molécules d'eau adsorbées à la surface des cristaux. Les seconde et troisième étapes peuvent être associées à la perte de l'eau d'hydratation et la formation du phosphate de calcium anhydre :



Nous avons enregistré un autre effet endothermique à environ 415°C, avec une perte de masse de 4.81%. Cela suppose une nouvelle déshydratation, due à la réaction :



Le  $Ca_2P_2O_7$  obtenu est amorphe.

Ce résultat, obtenu par DRX, est le même que celui des travaux de Dumitras et al. [62] et Balenzano et al. [70].

L'effet exothermique, enregistré sur la courbe DSC à environ  $555^\circ\text{C}$  correspond à la recristallisation de ce produit amorphe en  $\beta - Ca_2P_2O_7$ .

Dans le but de connaître la nature des phases apparaissant lors de la déshydratation de la brushite et ainsi vérifier l'hypothèse de Dugleux et al., nous avons chauffé de la brushite à différentes températures pendant 5 heures sous un balayage d'azote et mesuré les pertes de masse (Fig 2.32). Des modes de cuisson différents expliquent les décalages observés entre les courbes représentant les pertes de masse en fonction de la température (Fig A 2.31 : TG/DSC et Fig A 2.32 : isothermes).

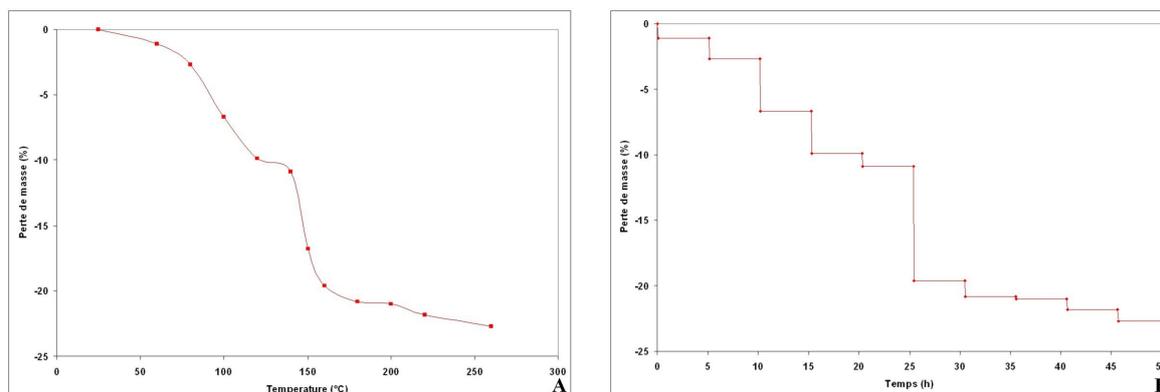


FIG. 2.32 – Fig A : Programme de calcination de la brushite. Fig B : Perte de masse en fonction de la température de calcination.

Nous pensions jusqu'alors qu'il s'agissait d'un système divariant. Lorsque nous chauffons la brushite à  $150^\circ\text{C}$  par exemple, à pression de vapeur d'eau et température constante, le système se stabilise quelque soit la durée du palier. Quand on revient à la température ambiante, le système ne se réhydrate pas (pas de variation de masse), il n'y a pas de phénomène de "réversibilité". Ainsi, nous ne pouvons pas parler, dans notre cas, de divariance. Ce n'est pas un phénomène thermodynamique qui entre en jeu, mais une phénomène cinétique.

Des analyses par DRX et spectrométrie IR vont être réalisées pour confirmer cette hypothèse.

## Caractérisation

### ANALYSES DE PHASE

Ces échantillons, calcinés à différentes températures, ont été analysés par DRX. Pour des températures comprises entre 25 et 250°C, seules les phases brushite et monétite ont été observées. Les phases  $Ca_3(PO_4)_2$  et  $Ca(H_2PO_4).H_2O$  n'ont pas été mises en évidence par DRX.

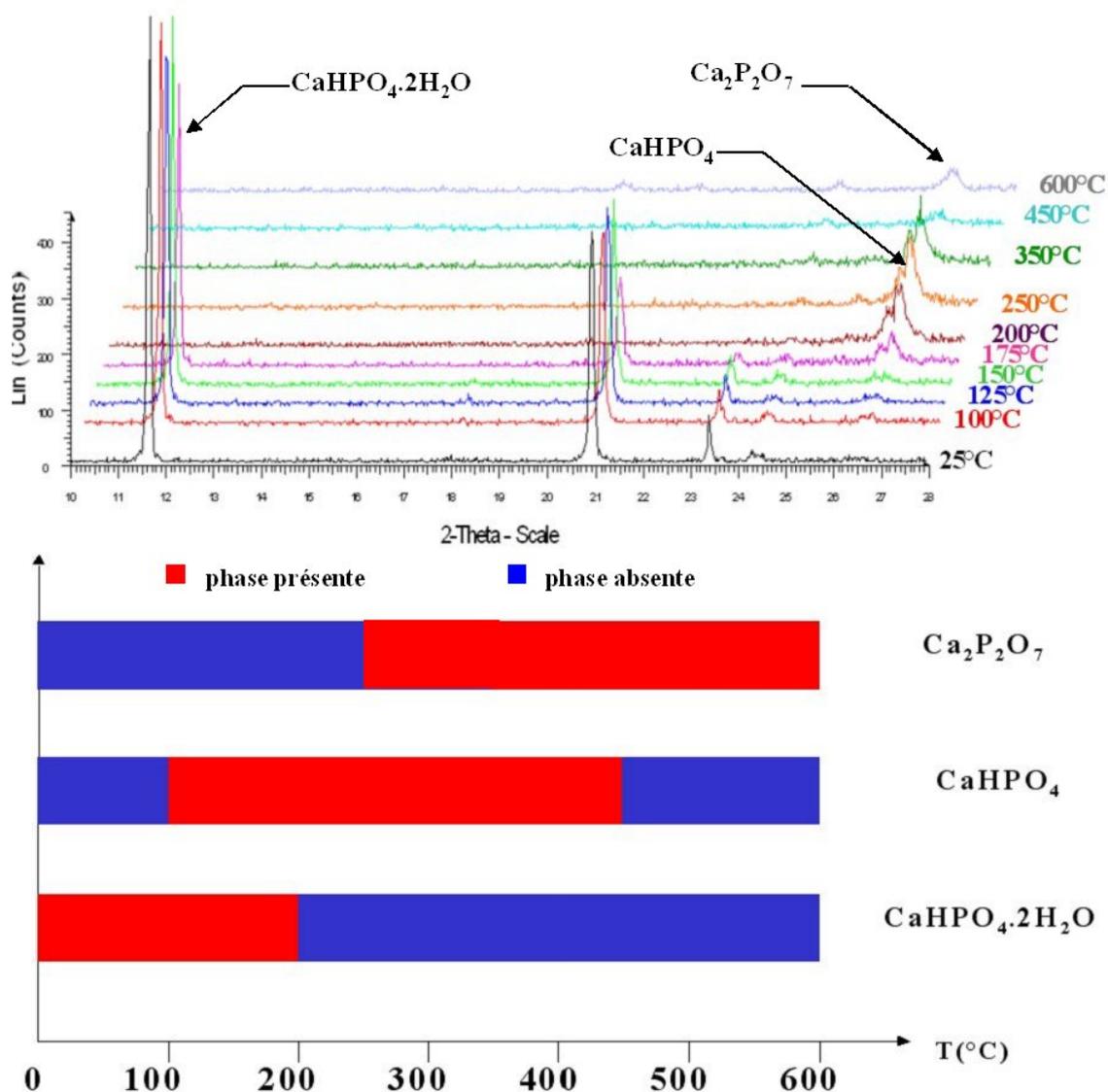


FIG. 2.33 – Résultats de DRX chauffant sur l'échantillon de brushite. Montée en température :  $5.4^{\circ}C.min^{-1}$ ,  $10 < 2\theta < 28$ , pas de 0.02 en montée et 3 en descente avec un délai de 300sec.

D'après Lang-Dupont [74], il est impossible d'obtenir du phosphate de calcium anhydre pur. Avant que la déshydratation soit totale, du pyrophosphate de calcium commence à se former ; il y a toujours superposition des deux réactions. Cette hypothèse est à priori confirmée ici (Fig 2.33).

A partir des résultats de DRX (Figs 2.33), du suivi de perte de masse (Fig B 2.32) et avec les hypothèses suivantes :

- seules les phases brushite  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  et monétite  $CaHPO_4$  sont présentes entre 25 et 220°C,
- à 260°C, seule la monétite est présente,

nous avons établi un tableau donnant les pourcentages de brushite et de monétite suivant les températures de calcination de la brushite (Fig 2.12).

température de calcination de la brushite	% brushite	% monétite
60	95	5
80	88	12
100	70	30
120	56	44
140	52	48
150	26	74
160	14	86
180	8	92
200	7	93
220	4	96

TAB. 2.12 – Composition en monétite et en brushite des échantillons de brushite calcinés à différentes températures.

A partir des diffractogrammes, et avec l'aide de Delia Dumitras, nous avons pu déterminer les paramètres de maille exactes de la brushite à température ambiante mais aussi ensuite à différentes températures de calcination (Fig 2.34). Il serait intéressant d'avoir ces mêmes informations pour des températures de calcination plus élevées et, également, sur la monétite.

Température (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
25	5.800	15.144	6.226	116.38	489.9
60	5.814	15.184	6.240	116.37	493.5
80	5.817	15.191	6.250	116.42	494.6
100	5.815	15.196	6.243	116.35	494.3
120	5.814	15.194	6.248	116.43	494.3
140	5.816	15.188	6.248	116.36	494.5

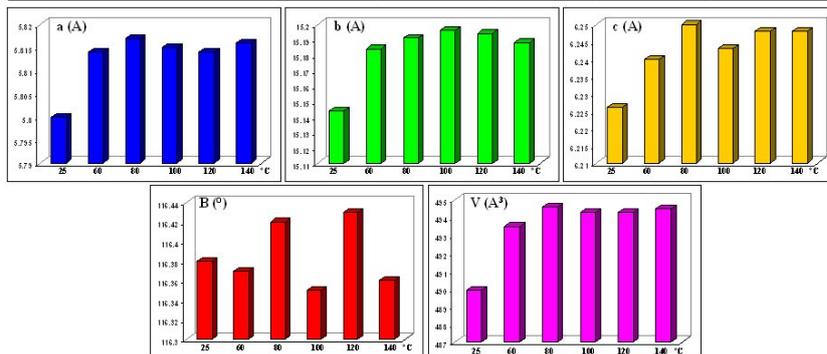


FIG. 2.34 – Paramètres de maille de la brushite calcinée à différentes températures.

Les paramètres de maille (a, b et c) de la brushite augmentent jusqu'à 100°C. Ils diminuent ensuite suite à la perte d'eau avec cependant le volume de la maille qui reste constant, d'où les difficultés d'observer tout changement dans la brushite "déshydratée".

Les changements essentiels ne sont peut-être pas sur la brushite mais sur la monétite. Des analyses complémentaires devront être exécutées pour confirmer cette hypothèse.

## ANALYSES BET

PROTOCOLE OPÉRATOIRE : Les surfaces spécifiques de nos échantillons ont été mesurées à partir des isothermes d'adsorption d'azote (en 5 points) et exploitées avec la méthode BET.

Dans le but de compléter les résultats obtenus par DRX, nous avons mesuré la surface spécifique de certains de ces échantillons (Fig 2.35). Elle est maximale atteignant  $29\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour une brushite calcinée à 160°C, contre  $2\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour la brushite à température ambiante.

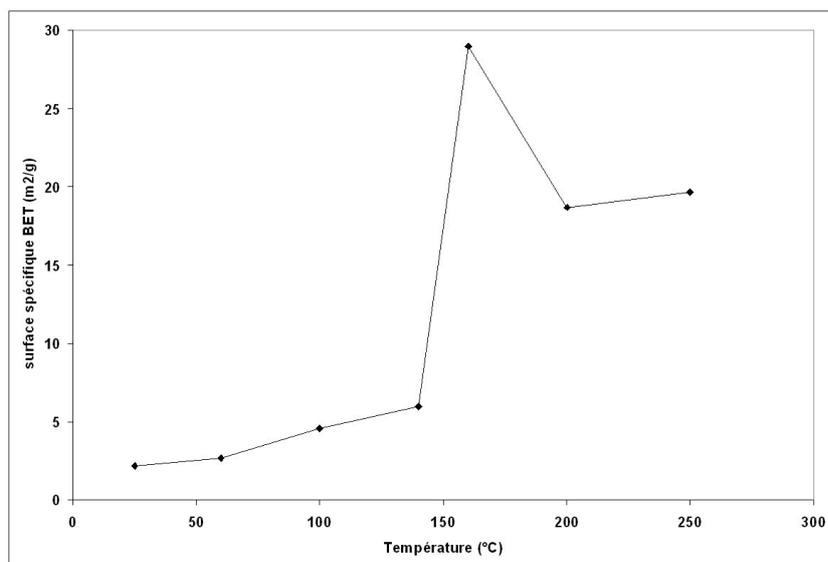


FIG. 2.35 – Surface spécifique BET en fonction de la température de calcination de ces échantillons de brushite.

La connaissance des surfaces BET de ces poudres contribuera à comprendre leurs réactivités vis-à-vis de l'eau.

### ANALYSES PAR SPECTROMÉTRIE IR

Ces échantillons ont également été analysés par spectrométrie IR.

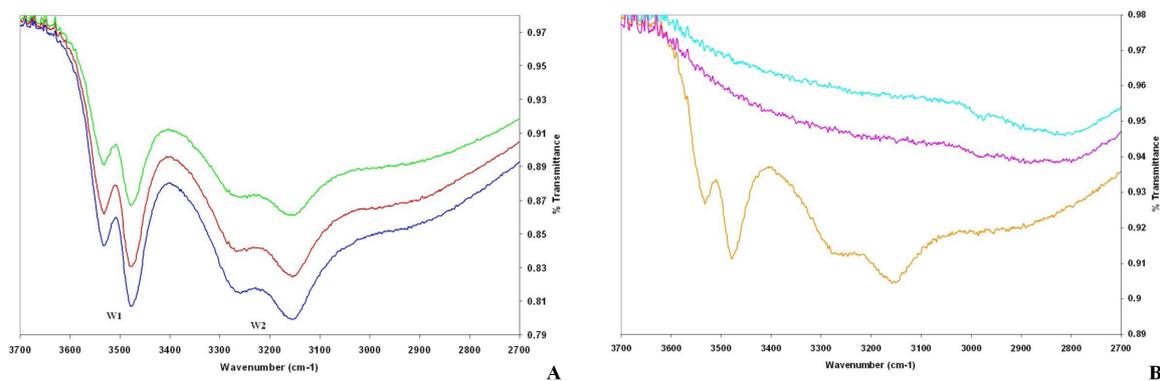


FIG. 2.36 – Spectrogrammes IR (zone 1800-600  $cm^{-1}$ ) sur les échantillons de brushite calcinés.

Brushites calcinées à 60°C, 80°C, 100°C (Fig A), 140°C, 160°C et 200°C (Fig B)

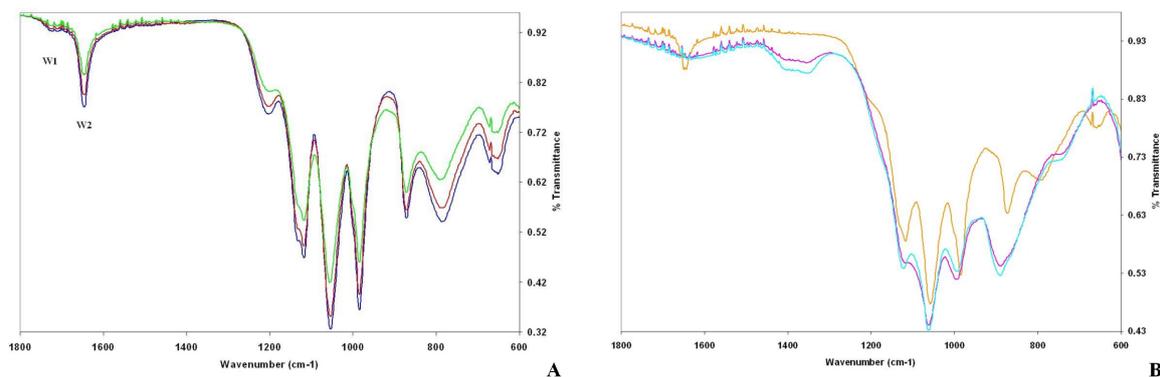


FIG. 2.37 – Spectrogrammes IR (zone  $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ ) sur les échantillons de brushite calcinés.

Brushites calcinées à  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  (Fig A),  $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  (Fig B)

Les spectrogrammes des échantillons de brushites calcinées à  $180^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  sont identiques.

L'allure de la courbe de la brushite calcinée à  $120^\circ\text{C}$  est semblable à celles de brushites calcinées à  $60$ ,  $80$ ,  $100$ ,  $140$  et  $160^\circ\text{C}$ . Seule l'intensité des bandes d'absorption relatives à l'eau diffère, elle est logiquement comprise entre celles des brushites calcinées à  $100^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$ .

Selon Tortet et al. ([65] et [66]), il est possible de distinguer deux types de molécules d'eau ( $W_1$  et  $W_2$ ) existant dans la brushite (Figs 2.36, 2.37 et 2.38). L'eau  $W_1$  est associée aux oxygènes du groupe  $PO - 4$  par des liaisons hydrogènes fortes (petites distances O-H—O,  $2.76$  et  $2.78\text{\AA}$ ), alors que l'eau  $W_2$  présente de plus longues (et plus courtes) liaisons hydrogènes ( $2.83$  et  $3.09\text{\AA}$ ). Les longueurs des liaisons O-H sont inversement proportionnelles aux distances O-H—O. Les distances O-H—O de  $2.76$ ,  $2.78$ ,  $2.83$  et  $3.09$  correspondent respectivement aux longueurs O-H de  $0.98$ ,  $0.97$ ,  $0.93$  et  $0.90$ . Le spectrogramme vibrationnel est significativement perturbé par la formation de ces liaisons H.

Les deux groupes de doublets observés situés à  $3540\text{-}3480$  et  $3280$  et  $3150\text{cm}^{-1}$  peuvent être assimilés au mode de stretching des liaisons O-H dans  $W_2$  et  $W_1$  respectivement. Les modes de bending de ces 2 molécules d'eau se produisent à la même fréquence :  $1650\text{cm}^{-1}$ . L'épaule de faible intensité à  $2930\text{cm}^{-1}$  est assimilé au (P)O-H stretching (longueur O-H de  $1\text{\AA}$ ).

Après chauffage à  $160^\circ\text{C}$ , toutes ces bandes vibrationnelles d'eau disparaissent. Trois faibles bandes à  $3200$ ,  $2820$  et  $2400\text{cm}^{-1}$  sont apparues, attribuées aux trois différents modes de

stretching (P)O-H, existant dans la monétite : ces différents modes sont dus à l'existence de trois liaisons hydrogène de la monétite ([65]). Dans la monétite, seules 3 types de liaisons hydrogènes existent dans la structure, mais le comportement vibrationnel est plus complexe que dans la brushite.

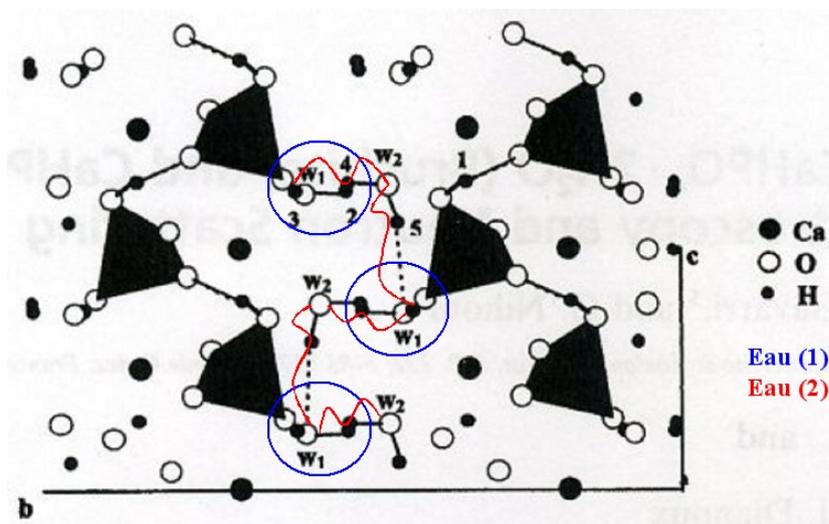


FIG. 2.38 – Structure de la brushite montrant les tétraèdres  $PO_4$  et les liaisons hydrogènes (Tortet et al. [66]).

Les modes de vibrations attribués aux longueurs d'onde des bandes d'absorption caractéristique de la monétite (Figs 2.36 et 2.37) sont récapitulées dans le tableau 2.13.

nombre d'onde IR ( $cm^{-1}$ )	modes de vibration
3447	O-H élongation de l'eau résiduelle
3190, 2849, 2360	(P)O-H élongation
1600-1700(broad)	H-O-H déformation et rotation de l'eau résiduelle
1450-1300 (broad)	P-O-H déformation dans le plan
1170 (sharp), 1131, 1081	P-O élongation
996	P-O élongation
891	P-O(H) élongation
578, 532	O-P-O(H) déformation
420, 404	O-P-O déformation

TAB. 2.13 – Positions et attributions des bandes IR d'absorption de la monétite (Tortet et al. [66]).

A partir de  $160^{\circ}C$ , la bande d'absorption située à  $663cm^{-1}$ , relative aux déformations

dans le plan des molécules (Tab 2.7) et dont l'intensité décroît régulièrement lors de la déshydratation progressive du monohydrogénophosphate de calcium dihydraté initial a complètement disparu (Figs 2.37).

La présence des phases  $Ca_3(PO_4)_2$  et  $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$  (Figs 2.36, 2.37 et 2.39 et Tabs 2.13 et 2.14) n'a toujours pas été prouvée.

Ainsi, l'hypothèse émise par Dugleux et al. [75], [76] et [77] n'a pas été vérifiée. Nos résultats sont en accord avec ceux de Tortet et al. ([66]).

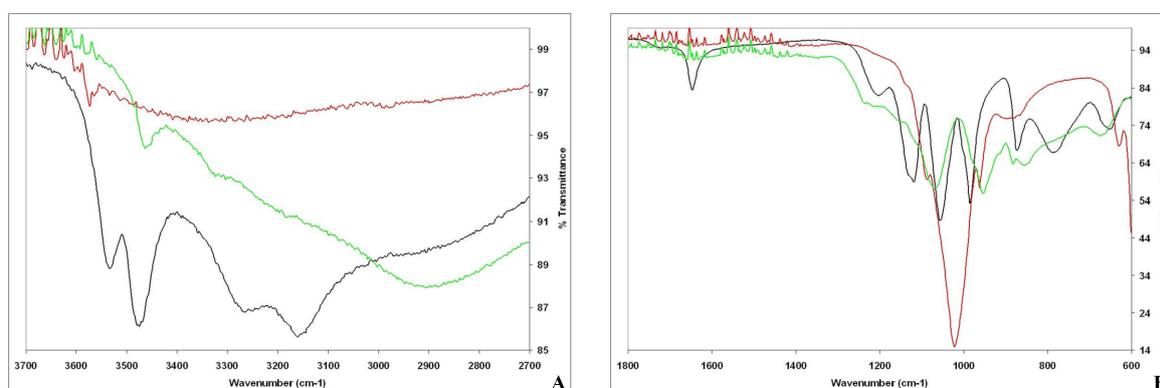


FIG. 2.39 – Comparaison des spectrogrammes IR (Fig A : zone 3700-2700  $cm^{-1}$  et Fig B : zone 600-1800  $cm^{-1}$ ) sur des échantillons de monohydrogénophosphate de calcium dihydraté  $CaHPO_4.2H_2O$ , de phosphate tricalcique  $Ca_3(PO_4)_2$  et de dihydrogénophosphate de calcium monohydraté  $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ .

groupe structurale $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	mode de vibration $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	intensité $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
$H_2O$	$\nu_1, \nu_{OH}$	3461	s, shp
$H_2O$	$\nu_3, \nu_{OH}$	3220	s, br
$H_2O$	$\nu_{OH}$	2934	s, br
$H_2O$	$\nu_{OH}$	2423	m, br
$H_2O$	$\nu_{OH}$	2328	m
$H_2O$	$2\gamma_{OH}$	1700	w, sh
$H_2O$	$\nu_2, \nu_{OH}$	1653	m
$H_2O$	$\delta_{OH}$ déformation dans le plan	1239	s
$H_2O$	$\delta_{OH}$ déformation dans le plan	1225	s, sh
$PO_2$	élongation asymétrique	1158	s
$PO_2$	élongation symétrique	1120	s
$PO_2$	élongation symétrique	1092	s
$P(OH)_2$	élongation asymétrique	975	s, sh
$P(OH)_2$	élongation asymétrique	962	s
$P(OH)_2$	élongation symétrique	914	m, shp
$P(OH)_2$	élongation symétrique	988	m, shp
$H_2O$	$\gamma_{OH}$ déformation en dehors du plan	864	m
$H_2O$	$\nu_L$ mode	675	m
$PO_2$	déformation	570	m, shp
$PO_2$	déformation	545	m, shp
$PO_2$	oscillation	504	s
$PO_2$	oscillation	500	s
$P(OH)_2$	déformation	444	w
groupe structurale $Ca_3(PO_4)_2$	mode de vibration $Ca_3(PO_4)_2$	nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) $Ca_3(PO_4)_2$	intensité $Ca_3(PO_4)_2$
$P - O$	élongation asymétrique	1066	sh
$P - O$	élongation asymétrique	1044	sh
$P - O$	élongation asymétrique	1025	vs, br
$P - O$	élongation asymétrique	972	m, shp
$P - O$	élongation asymétrique	945	sh, br
$O - P - P$	déformation	609	m, shp
$O - P - P$	déformation	555	s
$O - P - P$	déformation	544	sh

TAB. 2.14 – Positions et attributions des bandes IR d'absorption du phosphate monocalcique monohydraté (Xu et al. [78]) et du phosphatate tricalcique (Yin et al. [79]).  
s = strong, m = medium, w = weak, vs = very strong, sh = shoulder, br = broad, shp = sharp

Les résultats IR confirment que seules la brushite et la monétite sont présentes durant la calcination de la brushite jusqu'à 260°C. D'ailleurs, les deux sortes de molécules d'eau ( $W_1$  et  $W_2$ ) sont éliminées ensemble pendant la déshydratation [65].

Tortet et al. [66] ont montré que la monétite évoluait par des transitions ordonnée/désordonnée concernant uniquement ses atomes d'hydrogène, à des températures comprises entre 270 et 290K (soit à -3 et 17°C).

Les structures de la monétite à basse température (A) et à haute température (B) sont représentées par les figures 2.40 (Tab 2.15).

A température ambiante, la monétite présenterait la structure B avec un proton  $H_a$  centré sur une liaison hydrogène symétrique et un autre proton  $H_c$  (et  $H_c'$ ) désordonné sur 2 positions symétriquement centrées (le second atome d'hydrogène de la structure  $H_b$  est sur une liaison hydrogène habituelle) (Figs 2.40) mais également la structure A dans de très faibles proportions.

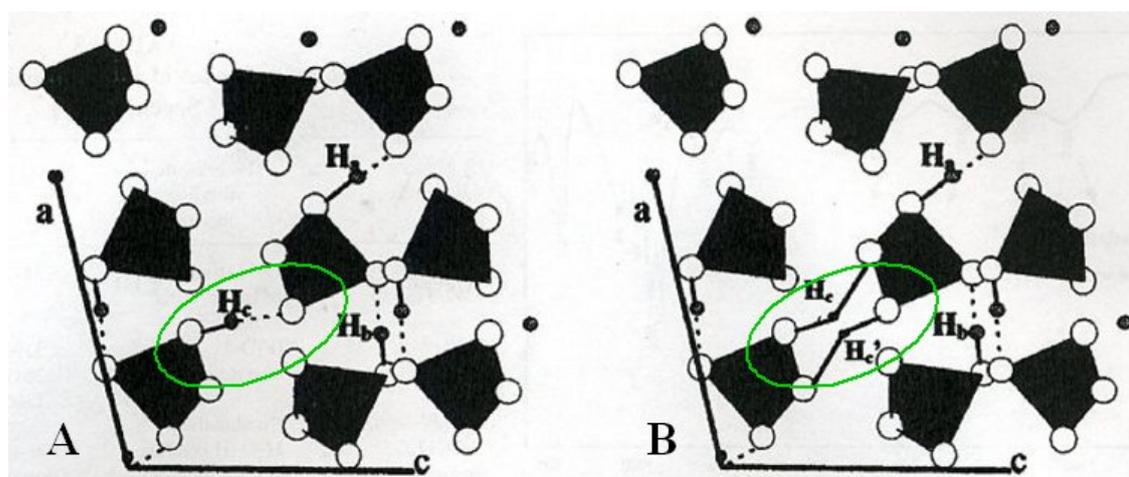


FIG. 2.40 – Structure de la monétite obtenue à basse température (Fig A) et obtenue à haute température (Fig B) montrant les tétraèdres  $PO_4$  et les liaisons hydrogènes (Tortet et al. [66]).

brushite	liaison H	$D_{(OO)}$ (Å)	$d_{(OH)}$ (Å)	nombre d'onde IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
proton acide	$O_1 - H_1 - O_4$	2.68	1.00	2930
eau (1)	$W_1 - H_3 - O_3$	2.76	0.98	3166
	$O_3 - H_2 - W_1$	2.78	0.97	3282
eau (2)	$O_1 - H_4 - W_2$	2.83	0.93	3480
	$W_2 - H_5 - W_1$	3.09	0.90	3541
monetite	liaison H	$D_{(OO)}$ (Å)	$d_{(OH)}$ (Å)	nombre d'onde IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$O_1 - H_b - O_5$	(A) 2.556	1.04	3190 (broad)
		(B) 2.555	0.81	
		ta 2.560	1.04	
	$O_6 - H_c - O_6$	(A) 2.724	1.05	2849 (broad)
		(B) 2.815	1.1	
		ta 2.658	1.15	
	$O_7 - H_a - O_7$	(A) 2.476	1.22	2360 (broad)
		(B) 2.474	1.24	
		ta 2.459	1.23	

TAB. 2.15 – Positions et attributions des bandes IR d'absorption de la monétite (Tortet et al. [66]).

A : monétite à basse température, B : monétite à haute température, ta : monétite à température ambiante

Ainsi, Tortet et al [66] ont montré que la monétite (tout comme la brushite), peut apparaître sous différentes structures.

Il reste tout de même à vérifier si ce phénomène est observable à des températures comprises entre 25 et 300°C.

Nous avons pensé que des analyses par spectrométrie RMN du phosphore pourrait peut-être nous aider à répondre à cette question.

## ANALYSES PAR SPECTROMÉTRIE $^{31}\text{P}$ RMN

Nous avons obtenu le spectre de  $^{31}\text{P}$  RMN de la monétite (Fig 2.41).

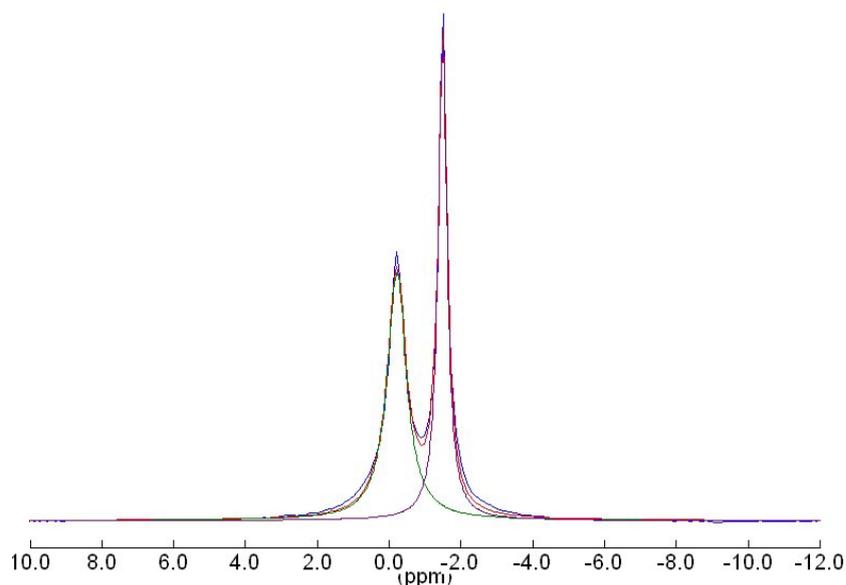


FIG. 2.41 – Déconvolution du spectre de  $^{31}\text{P}$  RMN de la monétite.

La monétite présente 2 sites de phosphates (Fig 2.41), situés à des positions différentes de celui de la brushite. Louati et al. [80] ont détecté, dans la monétite, 3 environnements différents : 2 semblables aux nôtres et 1 supplémentaire (Tab 2.16).

nos résultats		résultats Louati et al. [80]	
position	%	position	%
-1.5	48	-1.6	25
-0.2	52	-0.3	50
		1.4	25

TAB. 2.16 – Comparaisons des résultats de  $^{31}\text{P}$  RMN obtenus par Louati et al. et au cours de notre étude.

Louati et al. [80] ont attribué le pic positionné à -0.3ppm à l'ensemble des pairs  $P(1)O_4$  et les pics à -1.6 et 1.4 ppm aux tétraèdres P(2) et P(2') (Fig 2.42). En effet, les 2 tétraèdres P(2) et P(2') ne seraient pas équivalents suivant celui auquel est rattaché H(3), et 2 groupes différents  $HPO_4^{2-}$  et  $H_2PO_4^-$  se formeraient dans la structure.

Nos résultats ne valident pas leur hypothèse.

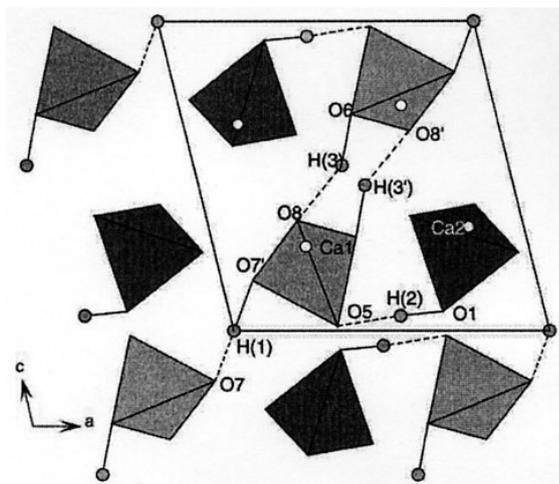


FIG. 2.42 – Structure de la monéite montrant les tétraèdres  $PO_4$  et les liaisons hydrogènes (Louati et al. [80]).

Des analyses par RMN du phosphore sur les échantillons de brushite calcinée entre 60 et 300°C seraient nécessaires pour la compréhension des phénomènes régissant la déshydratation de la brushite en monéite.

### Récapitulatif

La déshydratation de la brushite est monovariante. Pour une calcination de la brushite entre 60 et 220°C, lorsque l'on stoppe la déshydratation à une température donnée, le solide obtenu est un mélange de brushite et de monéite dans des proportions précises dont les caractéristiques sont différentes d'un mélange de brushite pure et de monéite pure. Brushite et monéite ont subi des modifications structurales. Ces interprétations sont en accord avec celles de Boullé [81]. De plus, la surface spécifique est maximale pour un échantillon de brushite calcinée à 160°C.

### 2.3.3 Déshydratation de l'ardéalite

Rinaudo et al. [59] observent 4 pics endothermiques à 135, 165, 190 et 215°C (similaires à ceux que nous avons observés (2.43)), mais ils n'ont pas interprété ces résultats. Ainsi pour déterminer les étapes de la déshydratation de l'ardéalite, nous nous aiderons des connaissances acquises sur les déshydratations de la brushite et du gypse.

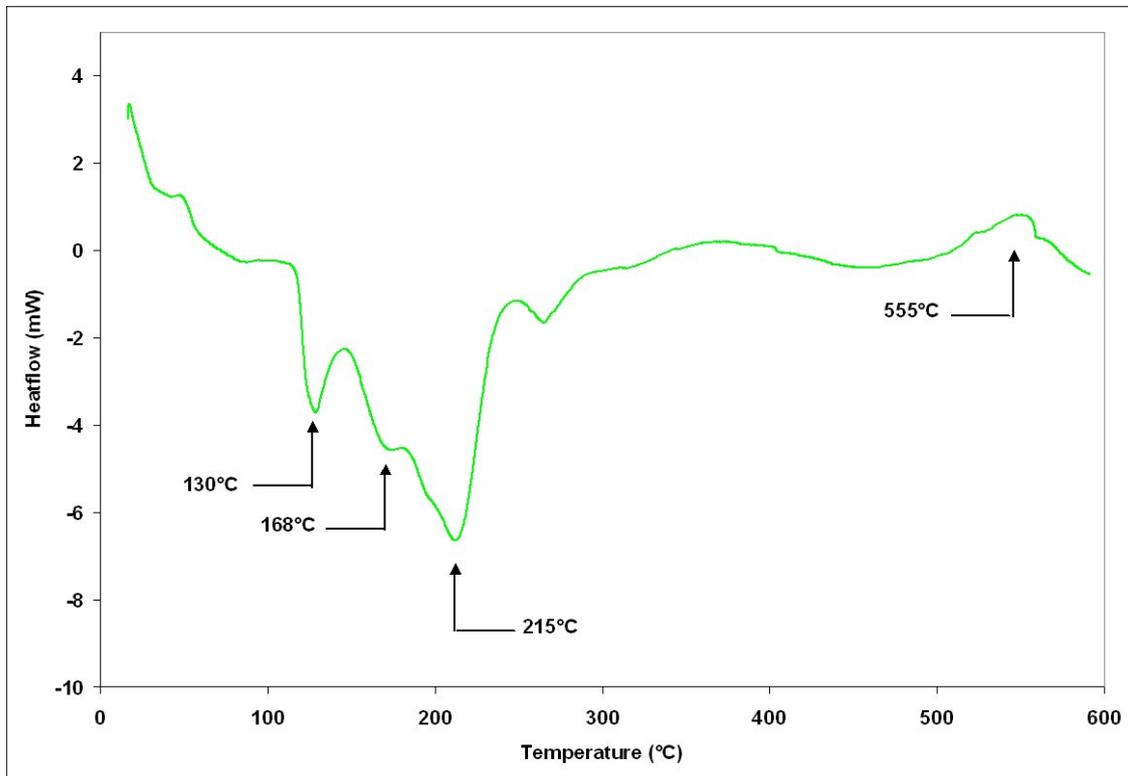
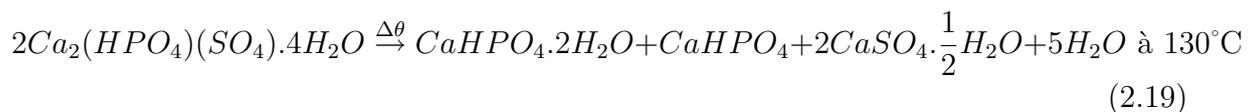


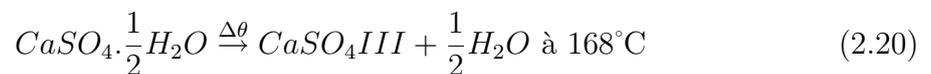
FIG. 2.43 – Courbe DSC de l'ardéalite.

La déshydratation de l'ardéalite se déroule en plusieurs étapes (Fig 2.43 courbe verte) :

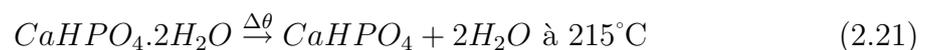
- L'ardéalite disparaît, la brushite (mais aussi un peu de monétite) et la bassanite apparaissent.



- La bassanite se transforme en anhydrite III instable et soluble.

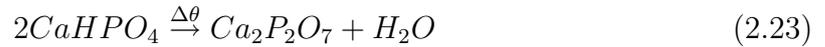


- La monétite remplace définitivement la brushite.



- Deux autres phénomènes se déroulent ensuite conjointement avec apparition de l'anhydrite II stable et du pyrophosphate de calcium amorphe entre 250 et 350°C.





– A 555°C, on observe la transformation exothermique du pyrophosphate de calcium amorphe en  $\beta$ -pyrophosphate de calcium.

Cette explication de la déshydratation de l'ardéalite correspond à celle de Balenzano et al. [55] et est confirmée pas les résultats obtenus par analyses en DRX chauffant (2.44).

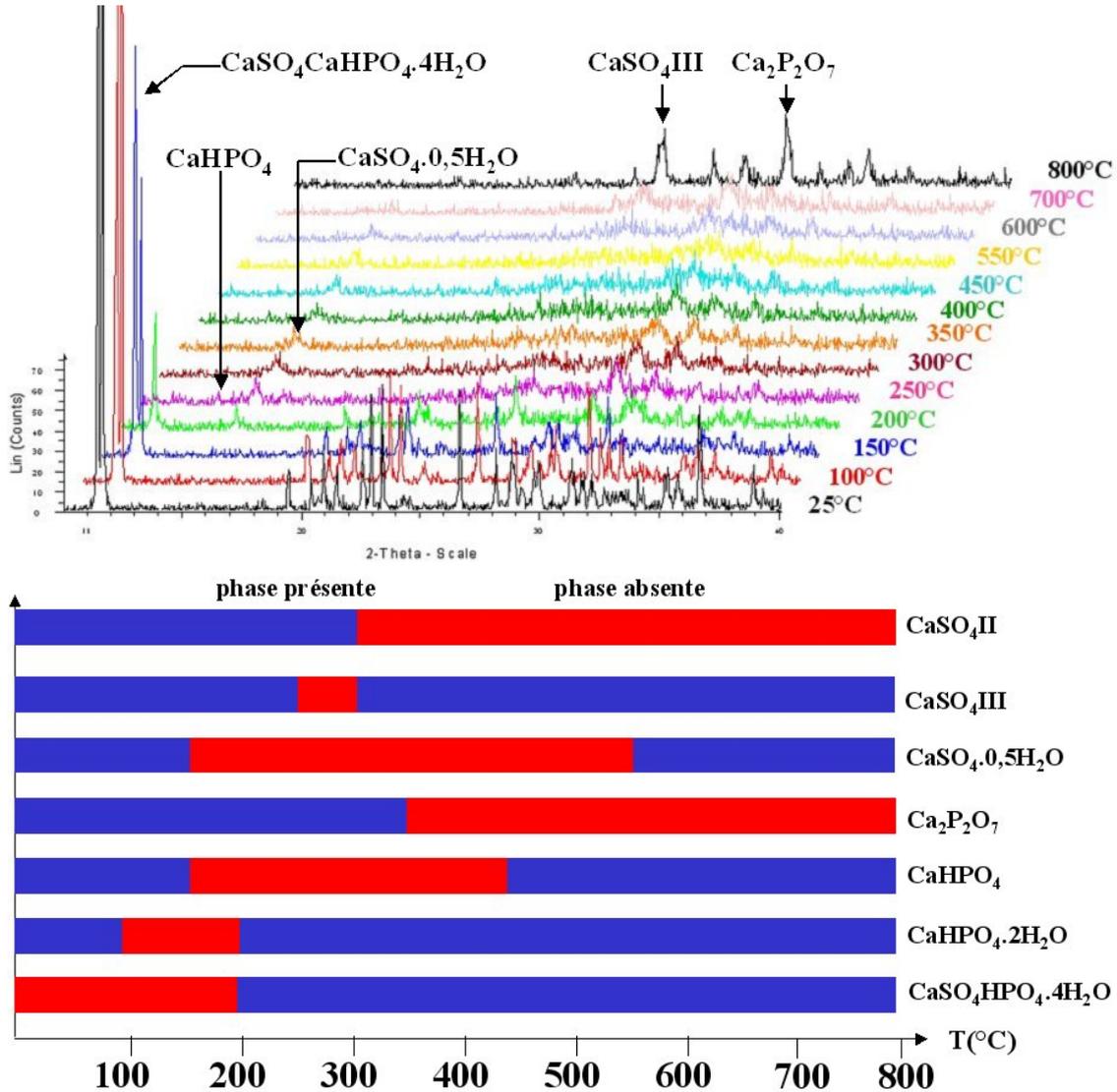


FIG. 2.44 – Résultats de DRX chauffant sur l'échantillon d'ardéalite. Montée en température :  $5.4^{\circ}C.min^{-1}$ ,  $10 < 2\theta < 40$ , pas de 0.02 en montée et 3 en descente avec un délai de 300sec.

La perte de masse totale est de 17.6%, ce qui paraît un peu faible (la perte de masse théorique des 4 molécules d'eau de l'ardéalite étant de 20.9%).

Il est intéressant de noter que les courbes DSC de l'ardéalite synthétique sont différentes et plus difficilement exploitables que celles d'un simple mélange contenant 50% de gypse et 50% de brushite. En effet, pour ce mélange, on retrouve (comme attendu) les pics relatifs à la déshydratation de la brushite et ceux caractéristiques de la déshydratation du gypse de façon distincte et précise.

### 2.3.4 Déshydratation des solutions solides : cas des ions $HPO_4^{2-}$

Les pics endothermiques relatifs à la déshydratation du gypse en semihydrate puis du semihydrate en anhydrite III ne sont, en ce qui concerne le gypse synthétique, pas dissociés (Fig 2.45).

Pour la brushite synthétique, au contraire, le thermogramme présente un doublet large à 147-167°C au lieu d'un pic (Fig 2.46).

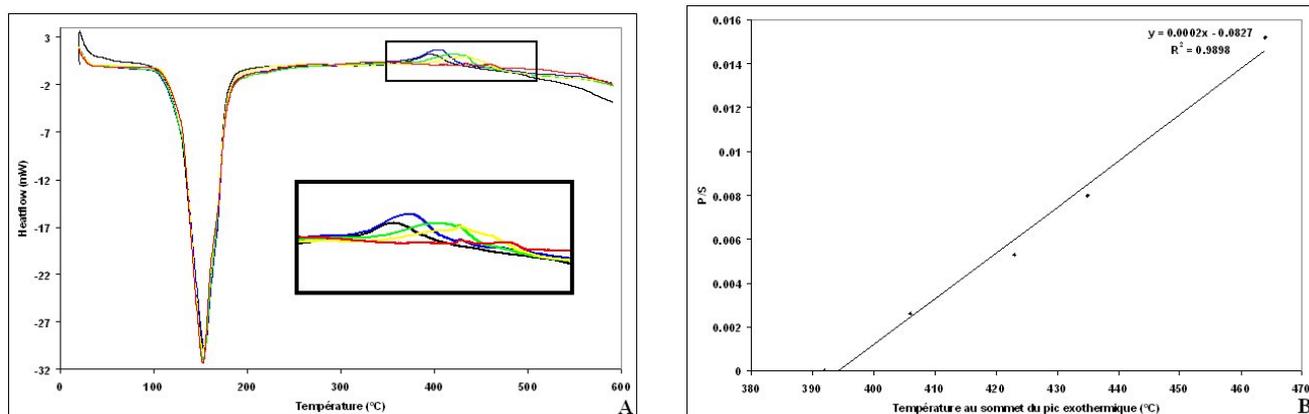


FIG. 2.45 – Fig A : Courbes thermogravimétriques de gypses synthétiques avec  $0.0000 < \frac{P}{S} < 0.0152$ . Fig B : Température au maximum du pic exothermique en fonction du rapport  $\frac{P}{S}$ .  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.0026, 0.0053, 0.008, 0.0152$  (Fig A).

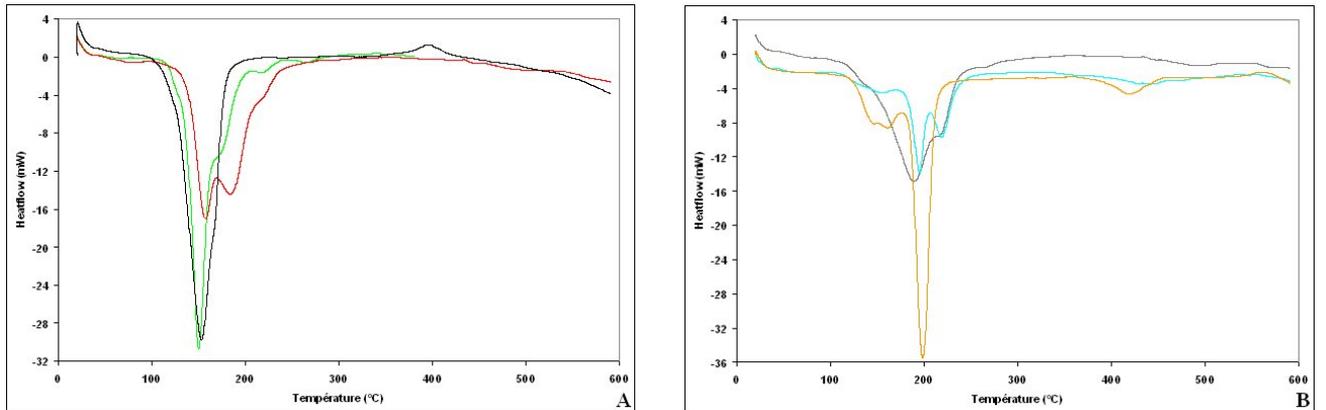


FIG. 2.46 – Courbes thermogravimétriques de gypses synthétiques avec  $0.00\% < HPO_4^{2-} < 100.00\%$ .

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S} = 0.1111, 0.4287$  (Fig A)

$\frac{P}{S} = 0.6666, 4, CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  synthétique (Fig B).

D'après Guilhot et al. [36], les gypses ne contenant que des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés ont un thermogramme ressemblant à celui du gypse. Ici, nous nous apercevons tout de même que le pic exothermique, caractéristique de la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II est décalé vers les hautes températures (Fig B 2.45) et son intensité décroît quand le pourcentage en ions syncristallisés dans le réseau du gypse croît (pour n'être plus visible pour  $\frac{P}{S}=0.0526$ ) (Figs 2.45 et 2.46). Nous pouvons également observé (Fig 2.46) que :

- dès  $\frac{P}{S}=0.1111$ , 2 pics endothermiques apparaissent à 185 et 220°C.
- la courbe thermogravimétrique correspondant à  $\frac{P}{S}=1.5$  est assez similaire à celle de  $\frac{P}{S}=1$  (ardéalite) ;
- la courbe thermogravimétrique correspondant à  $\frac{P}{S}=0.666$  montre que cet échantillon contient majoritairement du gypse et que celle de  $\frac{P}{S}=4$  contient majoritairement de la brushite.

### 2.3.5 "Diagramme de phase" du système $CaSO_4 \cdot xH_2O - CaHPO_4 \cdot xH_2O$ à 150°C

Connaissant désormais les produits de déshydratation du gypse, de la brushite, de l'ardéalite et des intermédiaires, nous avons pu tracer approximativement un diagramme de phase du système  $CaSO_4 \cdot xH_2O - CaHPO_4 \cdot x2H_2O$  à 150°C (Fig 2.47) à partir des analyses DRX des échantillons calcinés (sous balayage d'azote et pendant 5 heures) ayant servi à tracer le diagramme de phase du système  $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  à 25°C (Fig 2.10).

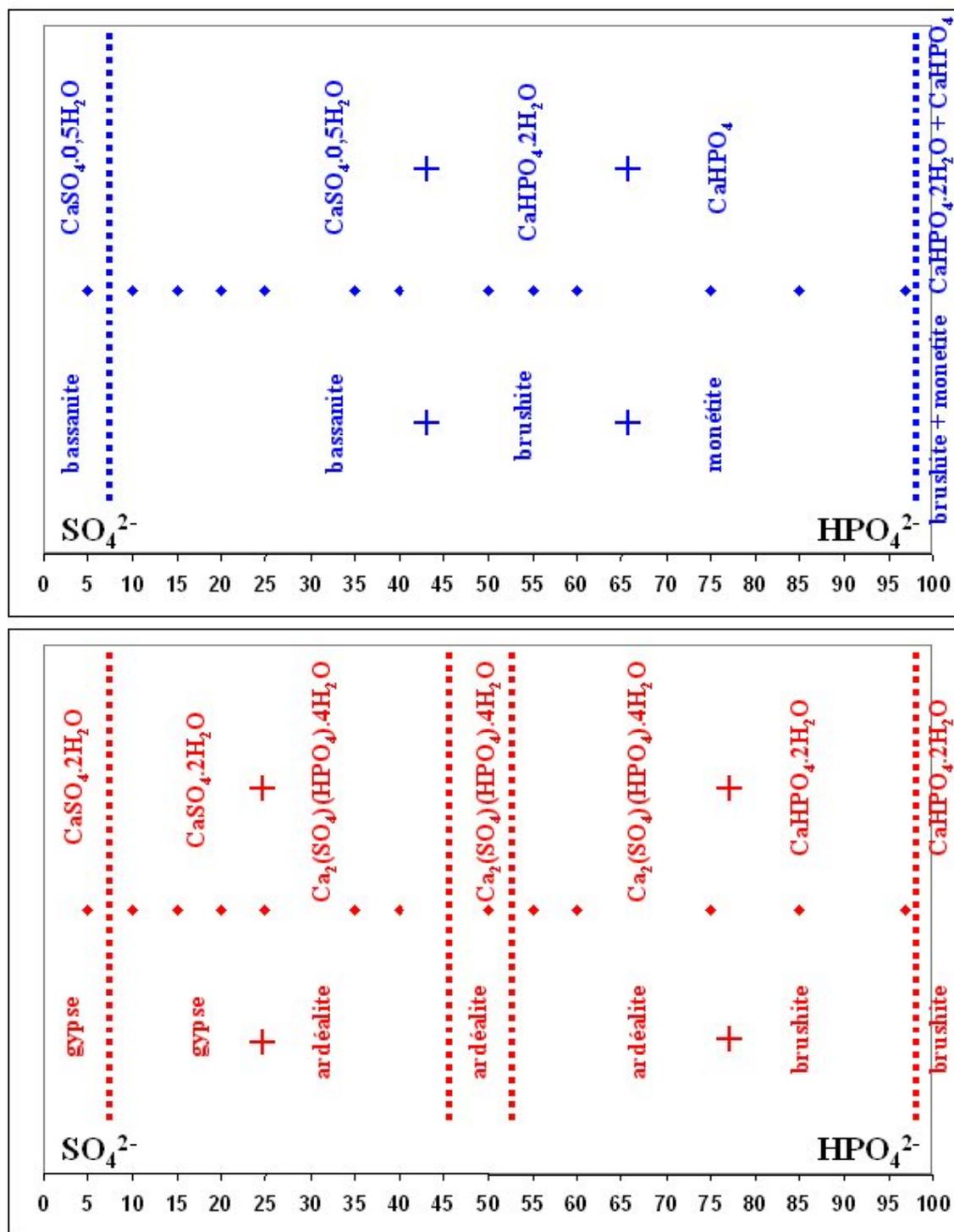


FIG. 2.47 – Phases, déterminées par DRX, présentes dans le système  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 25°C pour rappel (en bas) et dans le système  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 150°C (en haut).

Il est nécessaire de subdiviser la seconde partie  $7\% < \frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} < 97\%$ , où sont présentes à la fois les phases bassanite, brushite et monétite, de ce diagramme en 2 sections :

- de  $7\% < \frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} < 55\%$ , la phase prépondérante est la bassanite, avec présence de monétite et de brushite,
- de  $55\% < \frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} < 97\%$ , la phase prépondérante est la monétite, avec présence de brushite et de bassanite,

Pour des teneurs  $0\% < \frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} < 7\%$ , par DRX, seule la bassanite est visible. Cependant les ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés sont toujours présents après calcination (confirmation par spectrométrie IR).

### 2.3.6 Déshydratation des solutions solides : cas des ions $FPO_3^{2-}$

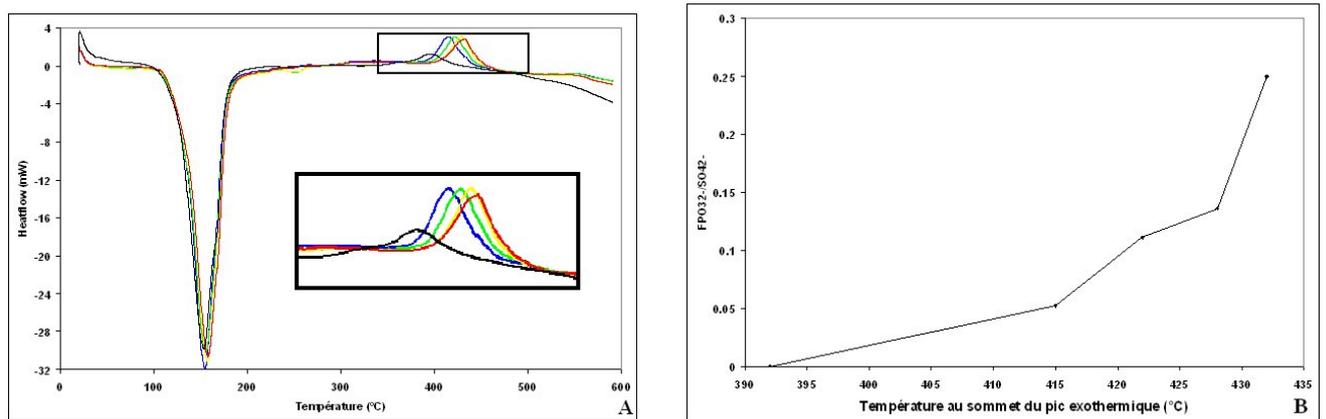


FIG. 2.48 – Fig A : Courbes thermogravimétriques de gypses synthétiques avec  $0.00\% < FPO_3^{2-} < 100.00\%$ . Fig B : Température au maximum du pic exothermique en fonction du rapport  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} =$ .

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O, \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0526, 0.1111, 0.1364, 0.2500.$$

Comme pour les ions  $HPO_4^{2-}$ , les pics exothermiques observés sur les thermogrammes des échantillons synthétiques contenant une petite quantité d'ions  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés sont décalés vers les hautes températures (mais il n'y a pas de proportionnalité entre le rapport  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}}$  et la température au sommet de ce pic exothermique), par contre, ils sont beaucoup plus intenses (Figs 2.48). De la même manière que Guillot et al. [36], nous n'avons pas observé de pic supplémentaire situé à 120°C obtenu au laboratoire de Lafarge.

Nous n'avons pas fait d'autres analyses par TG/DSC pour des teneurs en fluor plus élevées, pour des questions de sécurité.

### 2.3.7 Déshydratation du fluorophosphate de calcium dihydraté

La déshydratation du fluorophosphate de calcium dihydraté, qui s'amorce dès 110°C, implique un dégagement de HF, gaz très agressif. C'est pour cette raison qu'aucun essai n'a été réalisé par TG/DSC.



Le pyrophosphate de calcium obtenu ici est amorphe, il se transforme ensuite en  $\beta - Ca_2P_2O_7$  vers 600°C.

A ce stade de notre étude, nous connaissons les mécanismes de déshydratation de nos échantillons de gypse contenant les impuretés  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  sous différentes formes.

## 2.4 Hydratation des produits étudiés

Nos produits ont tous été calcinés (atmosphère de diazote, à 150°C pendant 5 heures, 24 heures de réversion à température ambiante si nécessaire) afin d'obtenir du semihydrate (contenant les impuretés phosphatées et fluorophosphatées). Nous allons désormais étudier, par conductimétrie couplée à la pH-métrie, l'hydratation de ces plâtres : étape importante pour connaître leur réactivité.

Nous allons tout d'abord aborder l'hydratation du semihydrate et de la monétite avant d'appréhender l'hydratation des systèmes plus complexes, à savoir  $\text{CaO-SO}_4\text{-HPO}_4\text{-}x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaO-SO}_4\text{-FPO}_3\text{-}x\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.4.1 Hydratation du semihydrate

Nous allons tout d'abord faire un rappel des phénomènes régissant la dissolution du gypse.

#### Rappels : Dissolution du gypse

Un minéral immergé dans l'eau se dissout.



$$K = (A)_{eq}^x \cdot (B)_{eq}^y \quad (2.26)$$

La thermodynamique dit si l'évolution est possible ou non.

$$\Delta G_{diss} = RT \cdot \ln \frac{(A)^x \cdot (B)^y}{K} = RT \cdot \ln \beta \quad (2.27)$$

$$\text{Avec } \beta = \frac{(A)^x \cdot (B)^y}{K} \quad (2.28)$$

Pour :

–  $\beta < 1$  : la solution est sous-saturée par rapport à  $(A_xB_y)_{solide}$

$$\Delta G_{diss} < 0 : \text{dissolution} \quad (2.29)$$

possible jusqu'à  $\beta = 1$  soit  $\Delta G_{diss} = 0$ ;

–  $\beta > 1$  : la solution est sur-saturée par rapport à  $(A_x B_y)_{solide}$

$$\Delta G_{diss} > 0 : \text{précipitation.} \quad (2.30)$$

Le phénomène de dissolution du gypse est connu : il se dissout rapidement dans l'eau (en moins d'une minute) jusqu'à atteindre l'équilibre de solubilité (Fig 2.49).

Dans le cas du gypse :

$$\beta = \frac{(SO_4^{2-}) \cdot (Ca^{2+})}{K_{gypse}} \quad (2.31)$$

Avec  $K_{gypse} = 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}^2$

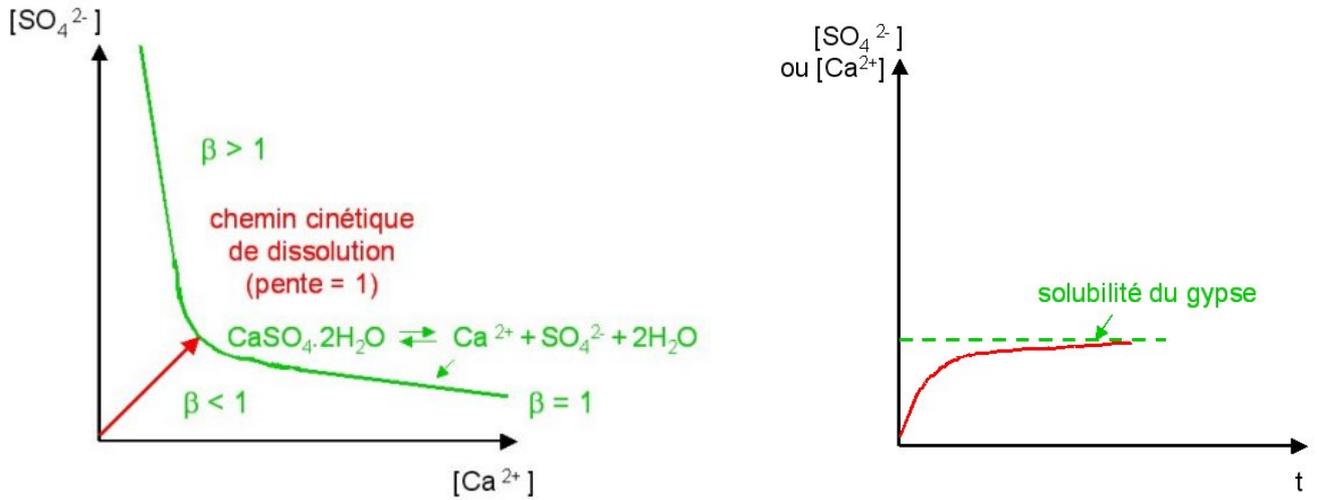
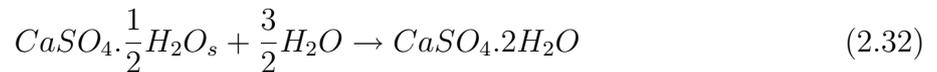


FIG. 2.49 – Courbes expliquant le phénomène de dissolution du gypse (Michaud [82]).

### Hydratation du semihydrate

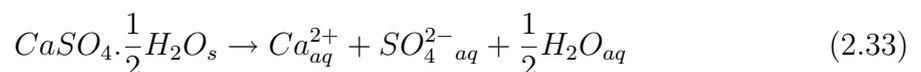
Nous allons maintenant appréhender l'hydratation du plâtre.

C'est de par sa stoechiométrie, la réaction inverse de la déshydratation du gypse :



Elle n'est réalisable que dans l'eau liquide et on admet désormais le schéma réactionnel proposé par Le Chatelier selon lequel l'hydratation procède par deux réactions successives qui deviennent rapidement simultanées :

– la dissolution du semihydrate



– la précipitation du gypse



La force motrice de l'hydratation du semihydrate est la différence qui sépare sa solubilité de celle du gypse. La dissolution de semihydrate conduit à une solution dont la concentration ionique est très supérieure à celle que donne le gypse dans les mêmes conditions. On dit que la solution de semihydrate est sursaturée par rapport à celle du gypse et on définit son degré de sursaturation par :

$$\alpha = \frac{C}{C_s} \quad (2.35)$$

Avec C la concentration de la solution de semihydrate et  $C_s$  la concentration à saturation de la solution de gypse.

La conductimétrie est un moyen d'analyse de l'hydratation du semihydrate. En effet, la solution d'hydratation du semihydrate est le siège de variations des concentrations des ions  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  qui peuvent être suivies par mesure de la conductivité de la suspension.

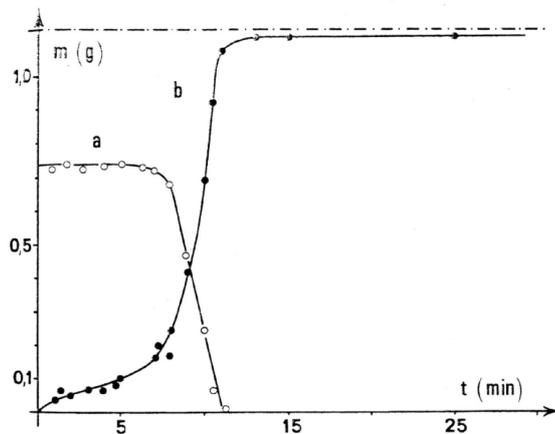


FIG. 2.50 – Cinétiques de disparition de l'hémihydrate (a) et d'apparition du gypse (b) au cours de l'hydratation d'une suspension d'hémihydrate de densité  $50\text{g.L}^{-1}$ , à  $25^\circ\text{C}$  (Amathieu [83]).

– La dissolution du plâtre est extrêmement rapide. La concentration en solution atteint la "solubilité apparente" de l'hémihydrate telle que nous la trouvons dans la littérature. Cette valeur de concentration correspond à une compétition entre les vitesses de dissolution de l'hémihydrate d'une part, de cristallisation du gypse d'autre part, et ne traduit donc pas un équilibre au sens thermodynamique du terme. La dissolution suit une

cinétique d'ordre 2 par rapport aux concentrations. Le gypse cristallise comme l'atteste la diminution de la concentration dès les premiers instants. Il s'agit d'une nucléation hétérogène, les germes homogènes n'étant susceptibles d'apparaître qu'au bout de 2 à 3 minutes pour la sursaturation maximale 4.90 ( $\beta = \frac{K_{SH}}{K_{gypse}}$  avec  $K_{SH} = 1, 25 \cdot 10^{-4} (\text{mol/L})^2$ ) obtenue.

- Pendant 3 minutes, la concentration en  $Ca^{2+}$  (ou  $SO_4^{2-}$ ) reste constante, ce qui laisse supposer un régime stationnaire en solution (période de latence). Cette hypothèse est inexacte car la concentration en ions libres  $Ca^{2+}$  diminue immédiatement en solution, ce qui traduit l'apparition de gypse dès les tous premiers instants (germination du gypse). La quantité de gypse formée reste faible, de l'ordre de 5 à 10% de la masse précipitable (Fig 2.50). La solution n'est que peu sous-saturée par rapport à l'hémihydrate qui ne se dissout donc pratiquement pas au cours de cette phase.
- Ensuite s'amorce une décroissance des concentrations en  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  en solution. La germination et la croissance des cristaux de gypse existent déjà à ce stade. La quantité de gypse augmente très rapidement.

Entre 5 et 15 minutes, la diminution rapide de la conductivité traduit une croissance rapide des cristaux de gypse vraisemblablement encore accompagnée d'un phénomène de germination au voisinage du plateau initial. La vitesse de cristallisation passerait par un maximum vers 10min30s, point d'inflexion de la courbe, temps pour lequel il n'existe plus d'hémihydrate en suspension. La solution n'est donc plus alimentée en ions sulfate et calcium.

Comme les concentrations en solution diminuent très vite entre 5 et 10min30s, cela signifie que la vitesse de dissolution de l'hémihydrate n'est plus assez grande pour compenser entièrement la cinétique de cristallisation du gypse.

- L'hydratation est terminée au bout de 15 à 20 minutes. Elle aboutit au palier terminal de la courbe conductimétrique lequel traduit l'équilibre de solubilité du gypse.

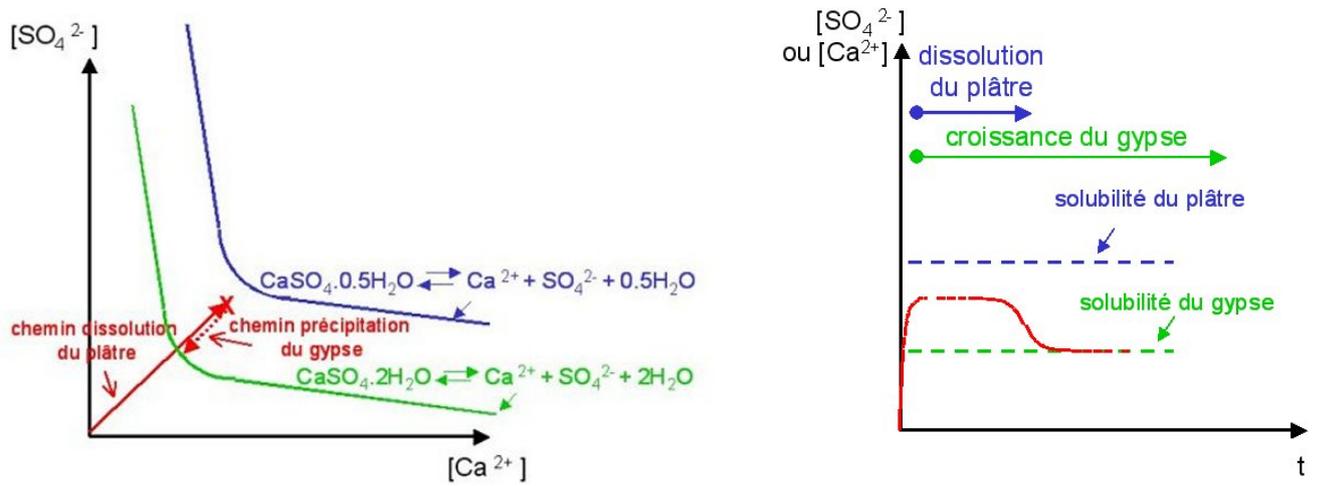


FIG. 2.51 – Courbes expliquant le phénomène d’hydratation du semihydrate (Michaud [82]).

## 2.4.2 Réactivité vis à vis de l’eau, de la monétite

### Rappels : Dissolution de la brushite

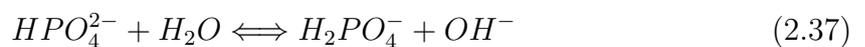
La brushite est 8 fois moins soluble que le gypse (cf Annexe E).

Dans l’eau, le phosphate dicalcique dihydraté a tendance à s’hydrolyser. Le processus de cette hydrolyse a été étudié et décomposé par Lerch et al. [84]. Elle comprend plusieurs réactions successives et parallèles :

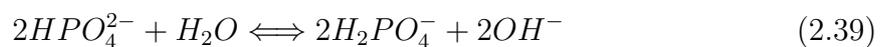
- Dispersion rapide et partielle du phosphate dans l’eau :



- Hydrolyse rapide des ions  $HPO_4^{2-}$  :



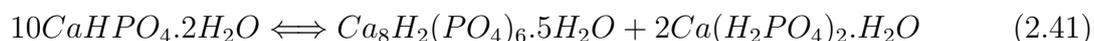
- Réaction de dismutation lente et concurrente



- Précipitation des ions  $PO_4^{3-}$  :



Le phosphate calcique apatitique qui précipite est le phosphate octocalcique, globalement la réaction d'hydrolyse se résume ainsi :



Il apparaît en solution du phosphate monocalcique monohydraté qui entraîne une baisse de pH. En effet ce phosphate est acide. Sa dissolution dans l'eau est incongruente et laisse du  $H_3PO_4$  ainsi qu'un résidu soit de  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , soit de  $CaHPO_4$  d'après Brown et al. [85].

Le phosphate de calcium dihydraté acquiert un optimum de stabilité à pH 5.5, l'hydrolyse devient de plus en plus sensible à mesure qu'il s'élève.

En ce qui concerne l'aspect cinétique, la dissolution du phosphate dicalcique dihydraté est lente et suit une équation de premier ordre suggérant une réaction de contrôle par la diffusion, selon Djabri [86].

### Hydratation de la monétite

Des études ont été menées par Lang-Dupont [74] sur ce sujet. Elle a conclu que : "Quelque soit la masse de l'échantillon et la température à laquelle s'effectue la réhydratation (de  $CaHPO_4$ ), la quantité d'eau fixée après séchage est toujours, au maximum (pour un échantillon finement pulvérisé), de l'ordre de 9% ( $0.66 H_2O$  pour une molécule  $CaHPO_4$ ). Il est possible de répéter l'expérience, une ou plusieurs fois, sur le même produit ; on enlève puis fixe à nouveau toujours la même quantité d'eau que l'on peut considérer comme zéolithique. Seule l'eau libre est susceptible d'être fixée par le phosphate de calcium anhydre."

Les solubilités de la brushite et des produits issus de sa déshydratation varient (Fig 2.52).

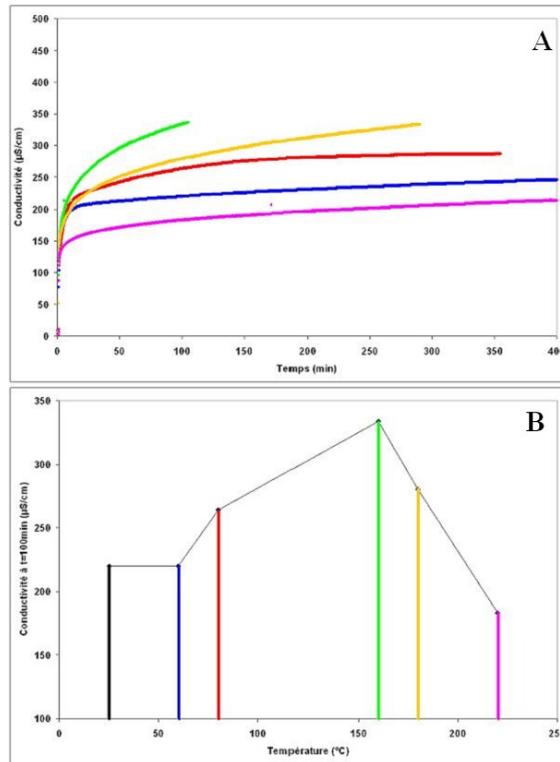


FIG. 2.52 – Fig A : Courbes conductimétriques (E/P=100) des échantillons de brushite calcinés à différentes températures. Fig B : Conductivité à 100 minutes en fonction de la température.

brushite à 25°C, brushite calcinée à 60°C (ces deux courbes sont confondues), brushite calcinée à 80°C, brushite calcinée à 160°C, brushite calcinée à 180°C et brushite calcinée à 220°C

### 2.4.3 Dissolution du fluorophosphate de calcium dihydraté

La dissolution du fluorophosphate de calcium n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie. Sa solubilité a été évaluée : elle est approximativement 4 fois plus élevées que celle du gypse. Les ions fluorophosphates réagissent avec l'eau selon la réaction 2.42 :



Après avoir abordé la dissolution du fluorophosphate de calcium dihydraté, du monohygénophosphate de calcium dihydraté et du sulfate de calcium dihydraté ainsi que l'hydratation du semihydrate et de la monétite, nous avons désormais les bases pour étudier l'influence des ions  $HPO_4^{2-}$  soit syncristallisés dans le gypse, soit en phase brushite (et/ou monétite). Seule l'étude de l'influence des ions  $HPO_4^{2-}$  est primordiale, celle des ions  $FPO_3^{2-}$

devient inutile compte tenu de ce que nous avons appris sur leur déshydratation et hydratation conduisant aux ions  $HPO_4^{2-}$ .

#### 2.4.4 Hydratation de solutions solides avec $HPO_4^{2-}$ calcinées

Lors de la synthèse de ces solutions solides, l'étape du lavage était très importante. En effet, les acides minéraux et les sels associés (notamment KCl,  $K_2SO_4$  et NaCl) accélèrent la dissolution du semihydrate.

##### Aspect thermodynamique

Dans 30mL d'eau distillée, nous avons introduit 1.5g de solution solide (E/P=20), de composition initiale :  $Ca^{2+}$ ,  $(1 - y_i)SO_4^{2-}$  et  $y_iHPO_4^{2-}$ . Nous considérerons que chaque partie du produit initial passe en solution à un moment ou à un autre (on parlera ici de dissolution congruente) puis reprécipite sous forme d'une solution solide de composition finale :  $Ca^{2+}$ ,  $(1 - y_f)SO_4^{2-}$  et  $y_fHPO_4^{2-}$ . En réalité, il s'agit d'une succession de précipitations et redissolutions. Le calcul des concentrations en phase liquide et des quantités de  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $HPO_4^{2-}$  en solution solide s'effectue à l'aide des relations suivantes (nous raisonnons en nombres de moles, seule grandeur conservative dans notre cas où il y a échange de molécules entre deux phases) :

##### 1. Equilibres dans la solution liquide :

L'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  se dissocie en solution. L'application de la loi d'action de masse aux équilibres de dissociation des trois acidités donne les constantes de dissociation :



$$\frac{N_{(H^+)}N_{(H_2PO_4^-)}}{N_{(H_3PO_4)}} = K_1 \quad (2.44)$$



$$\frac{N_{(H^+)}N_{(HPO_4^{2-})}}{N_{(H_2PO_4^-)}} = K_2 \quad (2.46)$$



$$\frac{N_{(H^+)}N_{(PO_4^{3-})}}{N_{(HPO_4^{2-})}} = K_3 \quad (2.48)$$

avec  $K_1 = 10^{-2.16}$ ,  $K_2 = 10^{-7.21}$  et  $K_3 = 10^{-12.32}$ .

Quatre formes peuvent être individualisées selon le degré de dissociation :  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$  (Fig 2.1).

2. Equilibres dans le solide : nous exprimerons la conservation des sites du solide, ce qui revient à écrire l'électroneutralité de la phase solide :

$$N_{Ca^{2+}}^{sol. sol.} = N_{HPO_4^{2-}}^{sol. sol.} + N_{SO_4^{2-}}^{sol. sol.} \quad (2.49)$$

Cette relation est valable pour le solide initial et pour le solide final.

3. Equilibres interphases :

$K_{x1}$  :

$$Ca_{sol. liq.}^{2+} + HPO_4^{2-} sol. liq. = Ca_{sol. sol. G}^{2+} + HPO_4^{2-} sol. sol. G \quad (2.50)$$

$K_{x2}$  :

$$Ca_{sol. liq.}^{2+} + SO_4^{2-} sol. liq. = Ca_{sol. sol. G}^{2+} + SO_4^{2-} sol. sol. G \quad (2.51)$$

Avec :

$$K_{x2} = \frac{x_{Ca^{2+}}^{sol. sol. G} \cdot x_{SO_4^{2-}}^{sol. sol. G}}{x_{Ca^{2+}}^{sol. liq.} \cdot x_{SO_4^{2-}}^{sol. liq.}} \quad (2.52)$$

$$K_{x1} = \frac{x_{Ca^{2+}}^{sol. sol. G} \cdot x_{HPO_4^{2-}}^{sol. sol. G}}{x_{Ca^{2+}}^{sol. liq.} \cdot x_{HPO_4^{2-}}^{sol. liq.}} \quad (2.53)$$

$$K_{x1} = \frac{x_{Ca^{2+}}^{sol. sol. B} \cdot x_{HPO_4^{2-}}^{sol. sol. B} \cdot x_{Ca^{2+}}^{sol. sol. G} \cdot x_{HPO_4^{2-}}^{sol. sol. G}}{x_{Ca^{2+}}^{sol. liq.} \cdot x_{HPO_4^{2-}}^{sol. liq.} \cdot x_{Ca^{2+}}^{sol. sol. B} \cdot x_{HPO_4^{2-}}^{sol. sol. B}} \quad (2.54)$$

Et :

$$K_p = \text{constante de partage} = \frac{x_{Ca^{2+}} \text{ sol. sol. G} \cdot x_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. sol. G}}{x_{Ca^{2+}} \text{ sol. sol. B} \cdot x_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. sol. B}} \quad (2.55)$$

Or :

$$K_{SG} = C_{Ca^{2+}} \text{ sol. liq.} \cdot C_{SO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} \quad (2.56)$$

$$K_{SB} = C_{Ca^{2+}} \text{ sol. liq.} \cdot C_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} \quad (2.57)$$

Et :

$$x_{Ca^{2+}} \text{ sol. liq.} \approx \frac{N_{Ca^{2+}} \text{ sol. sol.}}{N_{H_2O}} = \frac{N_{Ca^{2+}} \text{ sol. sol.} \cdot V_M}{V_E} \approx C_{Ca^{2+}} \text{ sol. liq.} \cdot V_M \quad (2.58)$$

De même :

$$x_{SO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} = C_{SO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} \cdot V_M \quad (2.59)$$

$$x_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} = C_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} \cdot V_M \quad (2.60)$$

D'où :

$$K_{X2} = \frac{0,5 \cdot 0,5}{K_{SG} \cdot V_m^2} \quad (2.61)$$

$$K_{X1} = \frac{0,5 \cdot 0,5}{K_{SB} \cdot V_m^2} \cdot K_P \quad (2.62)$$

4. Equations de conservation des espèces :

$$N_{SO_4^{2-}} \text{ sol. sol. f} + N_{SO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} = N_{SO_4^{2-}} \text{ sol. sol. i} \quad (2.63)$$

$$N_{Ca^{2+}} \text{ sol. sol. f} + N_{Ca^{2+}} \text{ sol. liq.} = N_{Ca^{2+}} \text{ sol. sol. i} \quad (2.64)$$

$$N_{H_3PO_4} \text{ sol. liq.} + N_{H_2PO_4^-} \text{ sol. liq.} + N_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. liq.} + N_{PO_4^{3-}} \text{ sol. liq.} \\ + N_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. sol. f} = N_{HPO_4^{2-}} \text{ sol. sol. i} \quad (2.65)$$

## 5. Electroneutralité de la solution liquide

$$\begin{aligned}
 N_{H^+}^{\text{sol. liq.}} + 2N_{Ca^{2+}}^{\text{sol. liq.}} &= N_{OH^-}^{\text{sol. liq.}} + 2N_{SO_4^{2-}}^{\text{sol. liq.}} \\
 + N_{H_2PO_4^-}^{\text{sol. liq.}} + 2N_{HPO_4^{2-}}^{\text{sol. liq.}} + 3N_{PO_4^{3-}}^{\text{sol. liq.}} &
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

Les inconnues sont :

$$N_{Ca^{2+}}^{\text{sol. sol. f}}, N_{SO_4^{2-}}^{\text{sol. sol. f}}, N_{HPO_4^{2-}}^{\text{sol. sol. f}},$$

$$N_{Ca^{2+}}^{\text{sol. liq.}}, N_{SO_4^{2-}}^{\text{sol. liq.}},$$

$$N_{H_3PO_4}^{\text{sol. liq.}}, N_{HPO_4^{2-}}^{\text{sol. liq.}}, N_{H_2PO_4^-}^{\text{sol. liq.}}, N_{PO_4^{3-}}^{\text{sol. liq.}},$$

$$N_{OH^-}^{\text{sol. liq.}} \text{ et } N_{H^+}^{\text{sol. liq.}}$$

Nous avons 11 équations dans lesquelles nous avons exprimé chacune des inconnues en fonction du nombre de mole de  $H^+$  dans la solution liquide. Le système est alors résolu numériquement. Ainsi, nous pouvons déterminer, par exemple, le pH final de la solution liquide en fonction de la composition initiale de la solution solide (Fig 2.53).

Ce système d'équations, mis au point par Guilhot et al. [36], ne tient pas compte de la phase ardéalite, intermédiaire entre le gypse et la brushite. En effet, les simulations ont été réalisées avec une constante de partage de 2.27, c'est-à-dire  $Kp = \frac{17}{7}7.5$  où  $0.075 < x_{HPO_4^{2-}} < 0.17$  correspond à la zone de démixtion entre le gypse et la brushite.

Cependant, compte tenu du manque de données thermodynamiques concernant l'ardéalite, nous ne pouvons actuellement pas améliorer ce système d'équations.

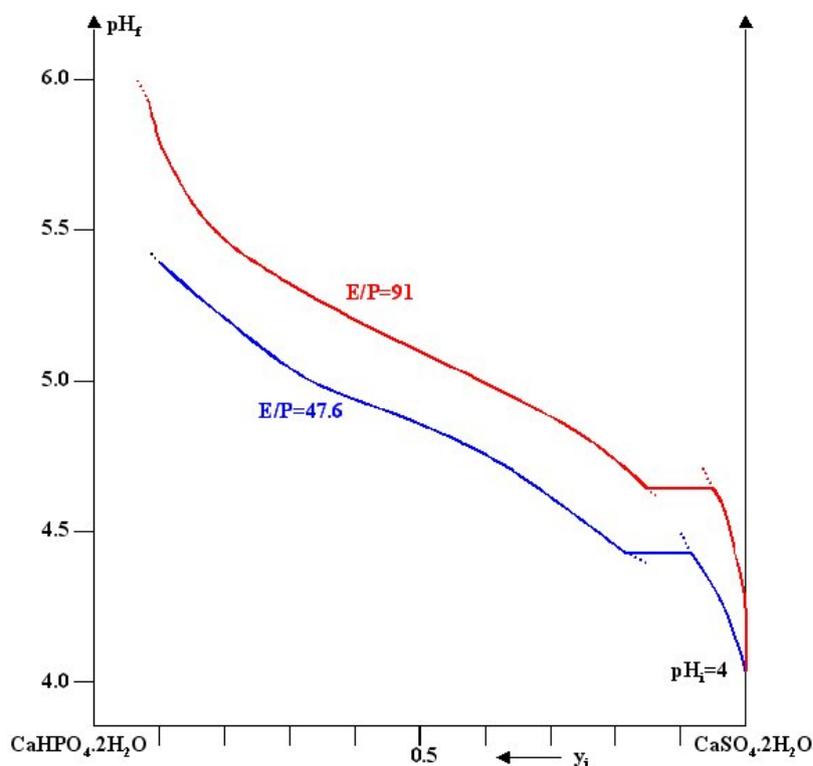


FIG. 2.53 – Valeurs du pH de la solution liquide à l'équilibre en fonction de la composition initiale de la solution solide - Courbes théoriques (Guilhot et al. [36]).

### Aspect cinétique

La réactivité des solutions solides avec des ions  $HPO_4^{2-}$  a été étudiée à l'aide d'un couplage conductimétrie-pH-métrie, le rapport eau/phosphoplatre utilisé est de 20 (E/pp=20 pour toutes les expériences du rapport menées en conductimétrie) (Figs 2.54).

La durée de prise augmente (passant de 13 minutes pour  $\frac{P}{S} = 0.0026\%$  à 85 minutes pour  $\frac{P}{S} = 0.0526\%$ ) (Fig A 2.54) avec la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés dans le semihydrate. L'allure des courbes pH-métriques est aussi singulière (Fig B 2.54).

La surface spécifique du gypse synthétique est de  $2.2m^2.g^{-1}$ . Une solution solide avec  $\frac{P}{S}=0.0152$  a une surface spécifique de  $3.5m^2.g^{-1}$  et de 4.6 pour  $\frac{P}{S}=0.0526$ . Les analyses morphologiques de ces échantillons (cf paragraphe 2.2.1) avaient démontrées que le gypse synthétique a un faciès aciculaire et que les solutions solides se présentent sous forme de "roses des sables" constituées d'aiguilles qui "s'épaississent" quand la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$

syncrystallisés augmente.

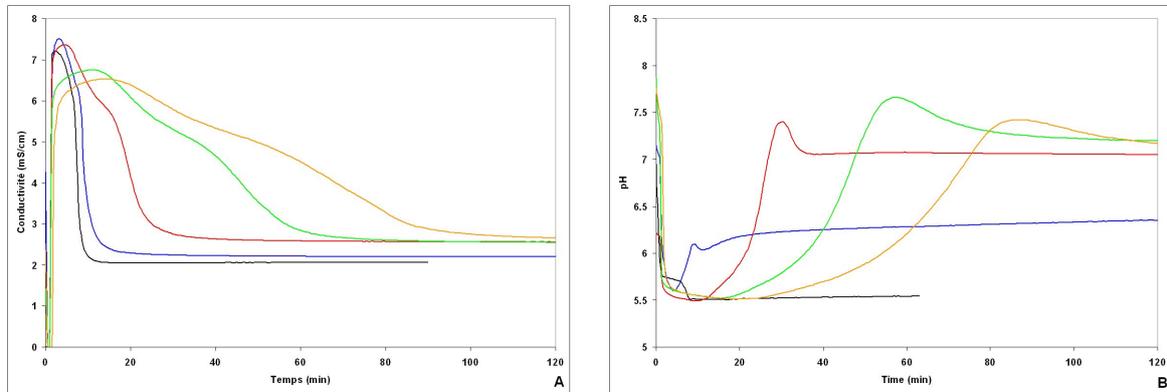


FIG. 2.54 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant des ions  $HPO_4^{2-}$  obtenus par précipitation et calcinés.

$\frac{P}{S} = 0, 0.0026, 0.0152, 0.0408$  et  $0.0526$ .

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes, nous avons fait des prélèvements à différentes échéances pour  $\frac{P}{S} = 0.0526\%$ . Ces échantillons ont été filtrés. La phase liquide a été analysée par chromatographie ionique (Fig 2.55), la phase solide par spectrométrie IR (Fig 2.56).

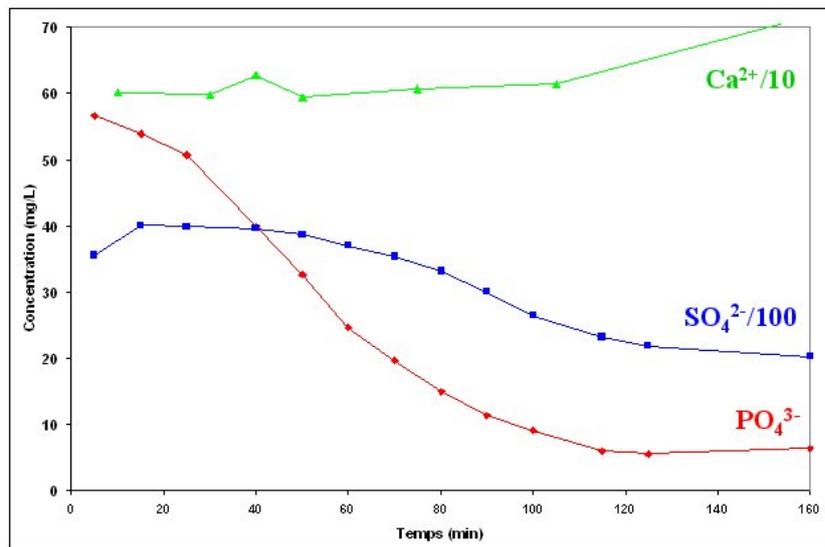


FIG. 2.55 – Teneurs en phosphates, sulfates/100 et calcium/10 des échantillons prélevés lors de l'hydratation d'une solution solide calcinée à  $150^\circ C$  et contenant  $\frac{P}{S} = 0.0526\%$ .

L'allure de la courbe relative à la concentration en ions sulfates dans la phase liquide est semblable à la courbe conductimétrique (Figs 2.55 et 2.54 A).

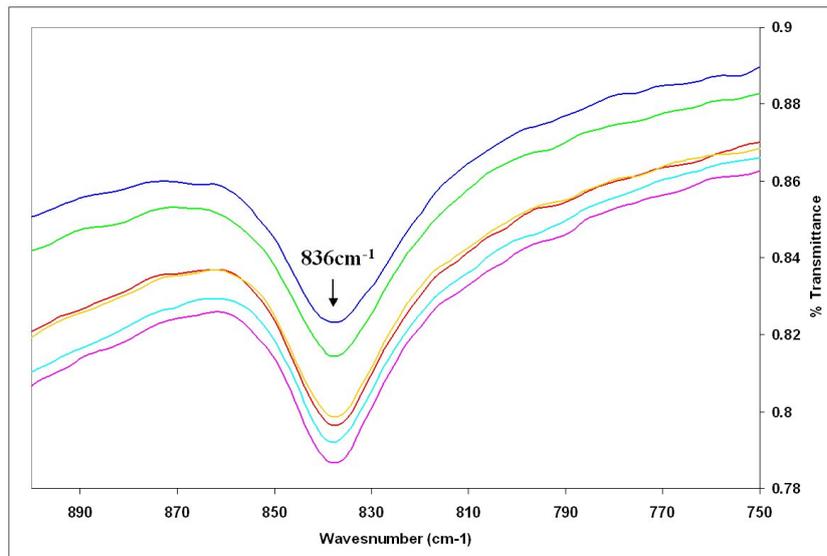


FIG. 2.56 – Spectrogrammes IR des échantillons prélevés lors de l’hydratation d’une solution solide calcinée à  $150^{\circ}\text{C}$  et contenant  $\frac{P}{S} = 0.0526\%$ .  
 $t=5\text{min}$ ,  $t=25\text{min}$ ,  $t=60\text{min}$ ,  $t=90\text{min}$ ,  $t=125\text{min}$ ,  $t=160\text{min}$ .

La bande d’absorption, caractéristique des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés, est visible sur tous les spectrogrammes quelque soit le moment du prélèvement (Fig 2.56). Ces analyses confirment le fait que nous avons bien une succession de dissolution/précipitation de solution solide avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

De plus, pour des prélèvements effectués à 5 et 15 minutes, il y a un léger renflement qui apparaît à  $872\text{cm}^{-1}$ . Nous avons précédemment observé cette bande d’absorption pour la brushite mais aussi légèrement décalée vers de plus faibles longueurs d’onde pour des échantillons dont  $\frac{P}{S} \geq 4$ .

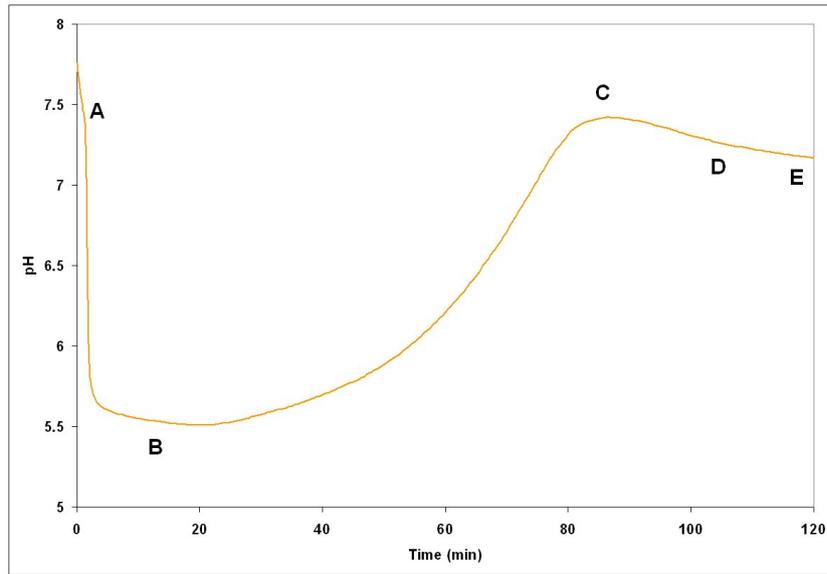


FIG. 2.57 – Courbe pH-métrique de l'échantillon avec  $\frac{P}{S}=0.0526\%$  obtenu par précipitation et calciné.

La mise en solution des ions  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés se fait en même temps (dissolution congruente). Tout d'abord, le semihydrate entre en contact avec l'eau (pH=7). Une partie des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés se transforme alors à ce pH en ions  $H_2PO_4^-$  en consommant des ions  $H^+$  de la solution (Fig 2.1) suivant la réaction :



Ainsi, le pH augmente (partie OA de Fig 2.57).

$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  ne précipite pas car il est très soluble ( $18.3g.L^{-1}$ ).

Le pH ayant augmenté, l'équilibre  $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$  se déplace vers  $HPO_4^{2-}$ .  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , peu soluble ( $0.31g.L^{-1}$ ) est alors en quantité suffisante pour précipiter. Au cours de la précipitation, il entraîne des ions  $SO_4^{2-}$  qui sont légèrement en excès dans la solution et de la brushite avec des ions  $SO_4^{2-}$  syncristallisés précipitent également. La bande d'absorption située à  $870cm^{-1}$  témoigne de la présence de ces phases. La perte d'ions  $HPO_4^{2-}$  qui en résulte pour la phase liquide engendre une augmentation de la teneur en ions  $H^+$  d'où une baisse du pH (partie AB).

Au point B, la limite de solubilité du sulfate de calcium saturé en ions  $HPO_4^{2-}$  syncris-

tallisés est atteinte. Les premiers cristaux de cette phase précipitent donc. Le pH augmente car les ions  $SO_4^{2-}$  sont remplacés par des ions  $HPO_4^{2-}$  passant en solution et abaissent le rapport  $\frac{H^+}{SO_4^{2-}}$  du milieu (partie BC).

La phase gypse avec des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés précipitent en entraînant les ions  $HPO_4^{2-}$  résiduels, d'où une augmentation de la teneur en ions  $H^+$  dans la solution et une baisse du pH (partie CD).

Au point E, deux phases solides (gypse avec  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés et brushite avec  $SO_4^{2-}$  syncristallisés) et une phase liquide avec  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $H^+$  et  $OH^-$  sont en présence. Ces trois phases ne sont pas à l'équilibre, il se produit alors des phénomènes de dissolution et recristallisation relativement lents car il s'agit de phases gypse et brushite peu solubles par rapport au semihydrate initial. La composition du produit final est différente de celle du produit initial car une partie des ions (différente pour  $SO_4^{2-}$  et  $HPO_4^{2-}$ ) est restée en solution.

De plus, sur la figure 2.54, nous constatons que lorsque la teneur initiale en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés augmente, la durée pendant lequel les phases gypse saturé en  $HPO_4^{2-}$  et brushite saturée en  $HPO_4^{2-}$  précipitent simultanément augmente, ce qui n'est pas surprenant car la quantité de chacune des phases qui précipitent augmente.

## Récapitulatif

Les ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés dans le semihydrate sont responsables du retard dans la prise et nous connaissons désormais le mécanisme à l'origine de ce retard (en accord avec les hypothèses à l'initiative de l'équipe de Guilhot et al. [36]). Mais quel rôle jouent ces ions  $HPO_4^{2-}$  quand ils sont dans la phase brushite et/ou monétite ?

### 2.4.5 Hydratation de mélanges semihydrate-brushite

La teneur en brushite, à 25°C, mélangée avec du semihydrate et hydratés simultanément, n'influence pas ou très peu le temps de prise. Les analyses IR du produit final de l'hydratation d'un de ces mélanges : semihydrate et brushite montrent que nous sommes en présence d'une solution solide (avec des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés donc).

## 2.4.6 Hydratation de mélanges semihydrate-brushite calcinée à différentes températures

### Calcination de la brushite à 150°C

Nous avons calciné un mélange de gypse et de brushite à 150°C, sous une atmosphère d'azote et pendant 5 heures. A cette température de calcination, la brushite se transforme en un mélange contenant 74% de brushite et 26% de monétite ayant des propriétés différentes de celles de la brushite et de la monétite seules.

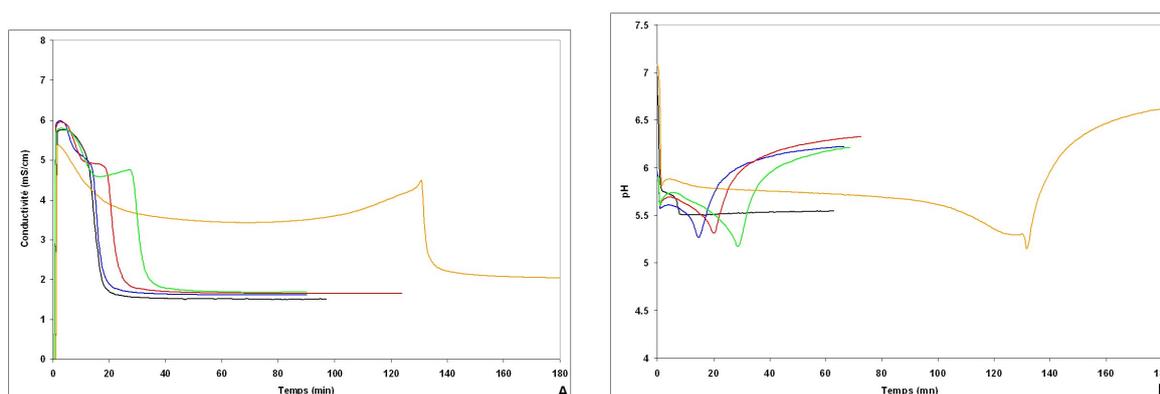


FIG. 2.58 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant du semihydrate et de la brushite.

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $\frac{P}{S}$  =, 0.0053, 0.008, 0.0127, 0.0526.

L'augmentation de la teneur en brushite calcinée à 150°C provoque une augmentation du temps de prise (Fig A 2.58). Il semblerait que la germination soit bloquée. L'allure des courbes pH-métriques est singulière (Fig B 2.58).

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes, nous avons fait des prélèvements à différents temps pour  $\frac{P}{S} = 0.0526$ . Ces échantillons ont été filtrés. La phase liquide a été analysée par chromatographie ionique (Fig 2.59), la phase solide par spectrométrie IR (Fig 2.60).

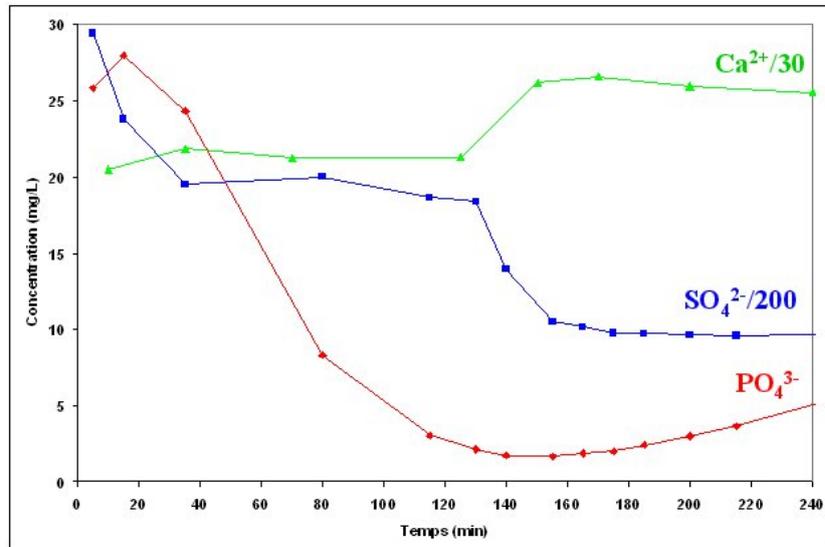


FIG. 2.59 – Teneurs en phosphates, sulfates/200 et calcium/30 des échantillons prélevés lors de l'hydratation d'un mélange semihydrate et 5.00% de brushite calcinée à 150°C ( $\frac{P}{S} = 0.0526$ ).

L'allure de la courbe relative à la concentration en ions sulfates dans la phase liquide est semblable à la courbe conductimétrique (Figs 2.59 et 2.58 A).

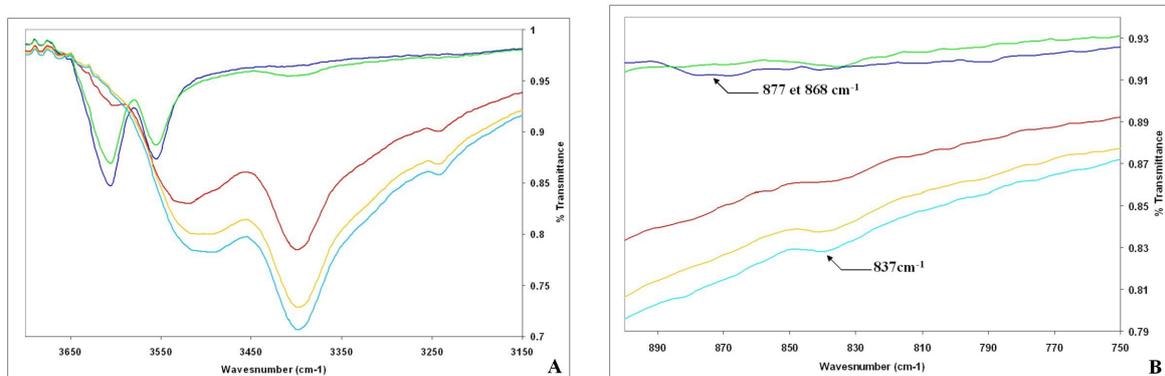


FIG. 2.60 – Spectrogrammes IR des échantillons prélevés lors de l'hydratation d'un mélange gypse-brushite, calciné à 150°C et contenant  $\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = 5.00$  ( $\frac{P}{S} = 0.0526$ ).  
 $t=5min$ ,  $t=15min$ ,  $t=80min$ ,  $t=130min$  et  $t=215min$ .

Les spectrogrammes IR montrent la présence de semihydrate pour les prélèvements effectués à 5 et 15 min (les bandes d'absorption caractéristiques de l'eau à 3555 et 3604 $cm^{-1}$  sont visibles) (Fig A 2.60). De plus, pour un prélèvement effectué à 5 min, la bande d'absorption située à 870 $cm^{-1}$  démontre que cet échantillon contient encore de la brushite. Tous les

autres spectrogrammes présentent une bande d'absorption à  $837\text{cm}^{-1}$ , synonyme d'existence d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés dans le gypse.

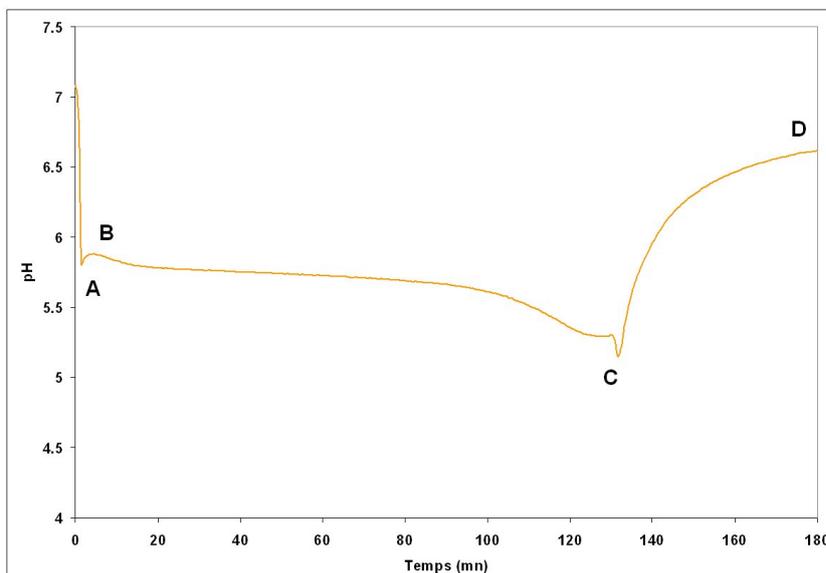


FIG. 2.61 – Courbe pH-métrique d'un mélange gypse-brushite avec  $\frac{P}{S}=0.0526\%$  calciné à  $150^\circ\text{C}$ .

Tout d'abord, le semihydrate se dissout et le pH diminue (partie OA de Fig 2.61).

Ensuite, les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  commencent à être libérés des phases brushite et monétite dont la solubilité est assez voisine (cf Annexe E) (Fig 2.59), et se transforment en ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en consommant des ions  $\text{H}^+$ . Le pH augmente (partie AB).

Il y a ensuite précipitation de la phase gypse avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Le pH décroît (partie BC). (La brushite avec des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  syncristallisés ne précipite pas car le semihydrate se dissout plus rapidement que les brushite et monétite et la limite de solubilité de la phase gypse avec des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés est atteinte rapidement.)

Le pH augmente car le système solide est saturé en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  qui repassent alors en solution (partie CD).

#### RÉCAPITULATIF

Les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  de la brushite calcinée à  $150^\circ\text{C}$  (74% monétite et 26% brushite) sont

donc à l'origine d'un retard de prise important. Mais qu'elle est l'influence de la température de calcination de la brushite ?

### Calcination de la brushite à différentes températures

Nous allons étudier la réactivité d'un mélange semihydrate (98%) avec 2% de brushite calcinée à différentes températures par conductimétrie et pH-métrie.

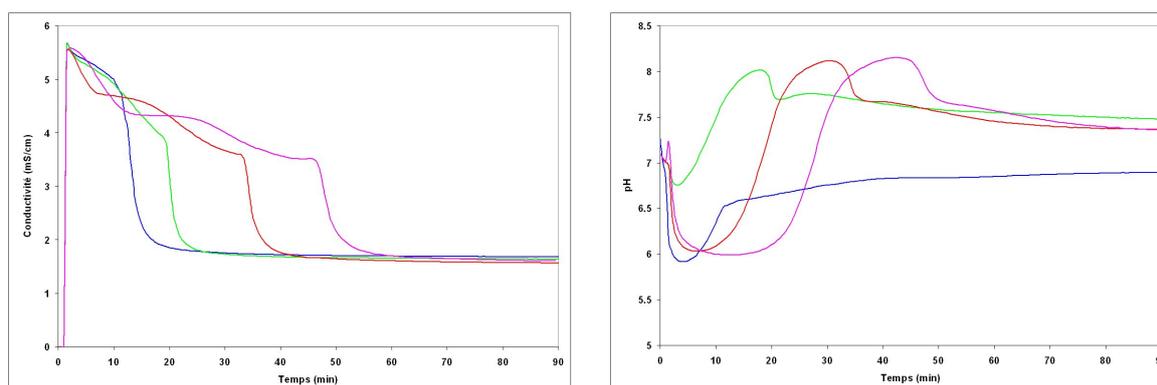


FIG. 2.62 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant un mélange semihydrate 98% - brushite calcinée à différentes températures 2%. non calcinée, T=60°C, T=100°C et T=140°C.

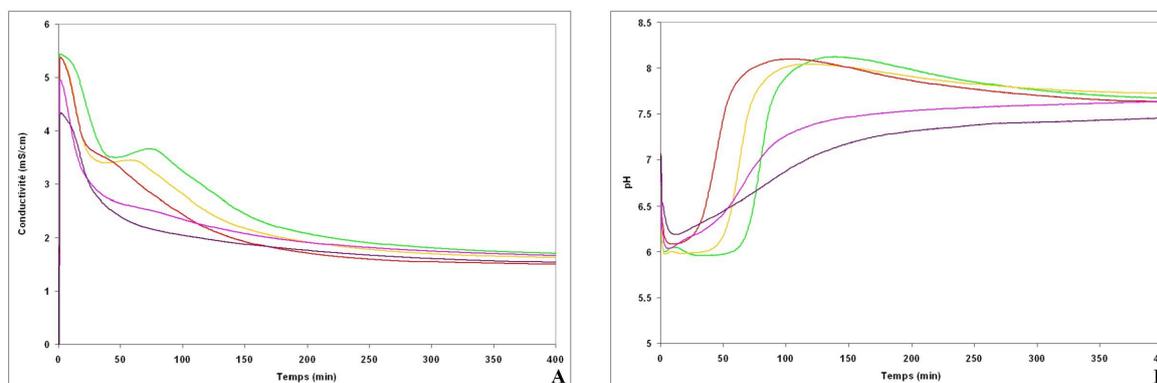


FIG. 2.63 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant un mélange semihydrate 98% - brushite calcinée à différentes températures 2%. T=160°C, T=180°C, T=200°C, T=220°C et T=260°C.

Le temps de prise est maximal pour l'hydratation de 98% de semihydrate avec 2% de brushite calcinée à 160°C (soit un mélange de 86% monétite et de 4% de brushite) (Figs 2.62 et 2.63). Compte tenu de ce que nous avons observé concernant la déshydratation de la brushite et les dissolutions de la brushite et monétite (Fig 2.52), il apparaît normal qu'en

fonction de la température de calcination, elle ne joue pas le même rôle sur l'hydratation du plâtre. Pour des températures de calcination de la brushite supérieures à 280°C, les courbes conductimétriques se confondent avec celle du semihydrate sans adjuvant.

#### RÉCAPITULATIF

La température de calcination de la brushite (et donc le pourcentage de brushite et de monétite présent) influe sur la réactivité du plâtre qui en contient.

### 2.4.7 Effet du pH sur l'hydratation des produits obtenus

Examinons maintenant l'influence du pH de la solution liquide initiale sur ces systèmes, à savoir :

- une solution solide avec des ions  $HPO_4^{2-}$  ;
- un mélange de gypse et de brushite, calciné à 150°C.

Pour cela, nous avons :

- acidifié l'eau de gâchage avec de l'acide sulfurique :  $H_2SO_4$  (des résultats similaires ont été obtenus avec de l'acide chlorhydrique :  $HCl$ ) ;
- ajouté de la chaux :  $Ca(OH)_2$  pour obtenir une eau de gâchage basique (des essais avec de la soude :  $NaOH$  ont également été menés accentuant les effets observés).

0.4cm

Nous balayerons ainsi, par pH croissant, le diagramme de stabilité des différentes formes de l'acide phosphorique (Fig 2.1).

solution solide avec  $HPO_4^{2-}$

PH ACIDE

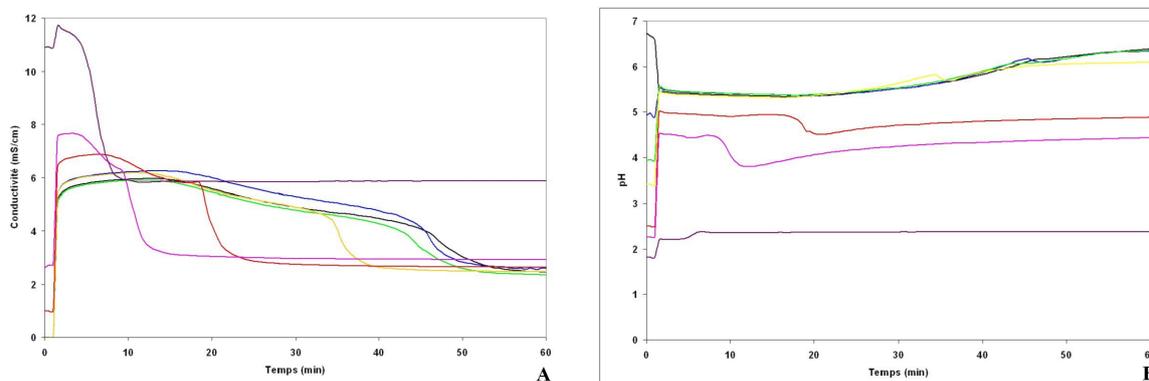
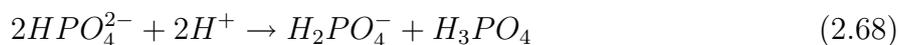


FIG. 2.64 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH acide d'une solution solide calcinée à 150°C et contenant  $\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = 4.00\%$  ( $\frac{P}{S} = 0.0417$ ).  
 pH=7.00, pH=4.95, pH=4.00, pH=3.45, pH=2.55, pH=2.30, pH=1.90.

Le temps de prise est considérablement réduit quand on abaisse le pH de l'eau de gâchage, c'est-à-dire lorsque l'on déplace l'équilibre vers les ions  $H_2PO_4^-$  et l'acide phosphorique (Figs 2.64). Le mécanisme est le même que celui présenté auparavant. Cependant, la forte augmentation de pH observée au début de l'hydratation correspond à la réaction qui consomme des ions  $H^+$  :



La résolution du système d'équation présenté dans le paragraphe traitant de l'hydratation des solutions solides avec  $HPO_4^{2-}$  calcinées, a permis de montrer qu'il est possible d'abaisser fortement la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés dans le produit final en abaissant le pH initial de la solution aqueuse servant à hydrater le semihydrate. En effet, une faible addition d'acide sulfurique peut jouer de façon considérable sur cette teneur (Fig 2.65). Ce dernier point n'avait jamais été vérifié expérimentalement. Les résultats expérimentaux obtenus avec l'acide sulfurique (similaires à ceux obtenus avec de l'acide chlorhydrique) sont en adéquation avec ceux du modèle mathématique (Fig 2.64).

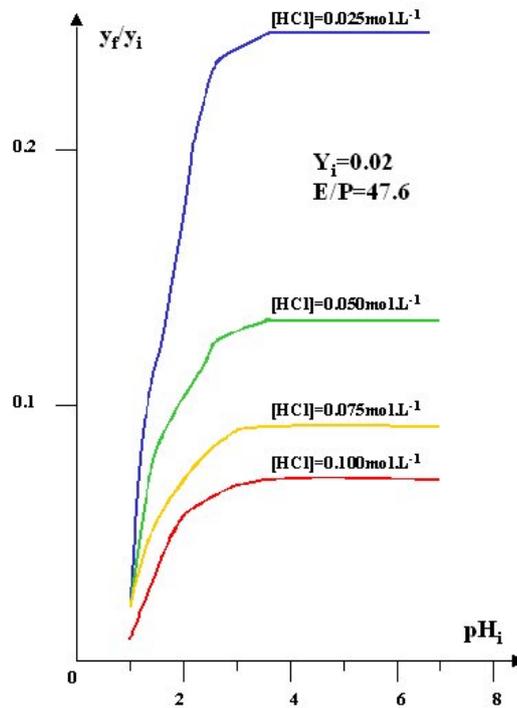


FIG. 2.65 – Influence de l'addition d'acide chlorhydrique sur la composition à l'équilibre de la solution solide - Courbes théoriques (Guilhot et al. [36]).

$y_i$  : composition initiale de la solution solide et  $y_f$  : composition finale de la solution solide.

### PH BASIQUE

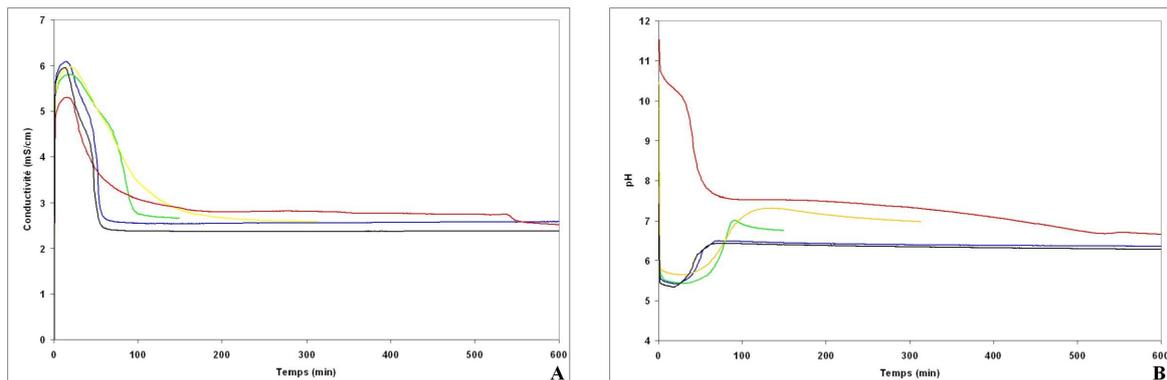


FIG. 2.66 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH basique d'une solution solide calcinée à 150°C et contenant  $\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = 4.00\%$  ( $\frac{P}{S} = 0.0417$ ).  
 pH=7.00, pH=8.50, pH=9.80, pH=10.55, pH=11.50.

Le temps de prise augmente considérablement quand le pH de l'eau de gâchage croît,

c'est-à-dire quand on déplace l'équilibre vers les ions  $PO_4^{3-}$ . La chute de pH observée en début d'hydratation correspond à la réaction qui produit des ions  $H^+$  :



La figure 2.67 présente un récapitulatif de l'influence du pH sur le temps de prise d'une solution solide calcinée à  $150^\circ\text{C}$  avec  $\frac{P}{S} = 0.0417$ . Dans ce cas, le temps de prise diminue à pH acide, augmente à pH basique.

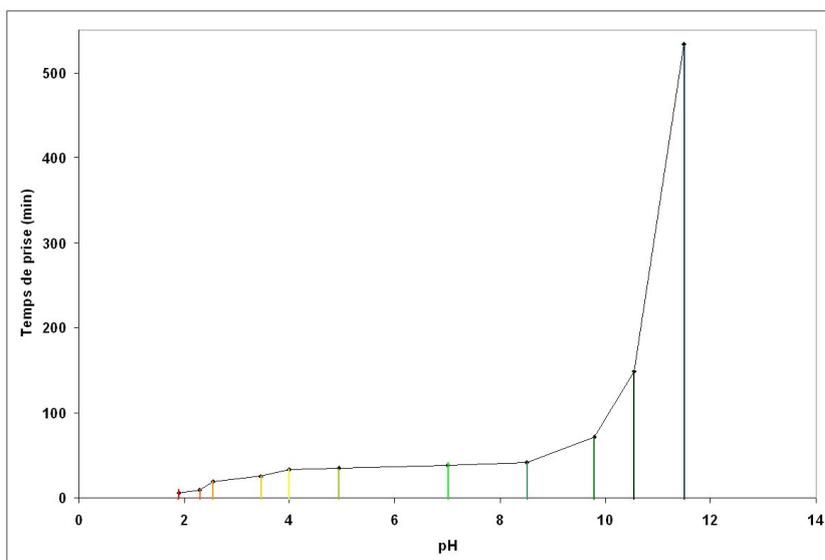


FIG. 2.67 – Influence du pH de l'eau de gâchage sur le temps de prise.

## Mélange gypse + brushite calciné à 150°C

### PH ACIDE

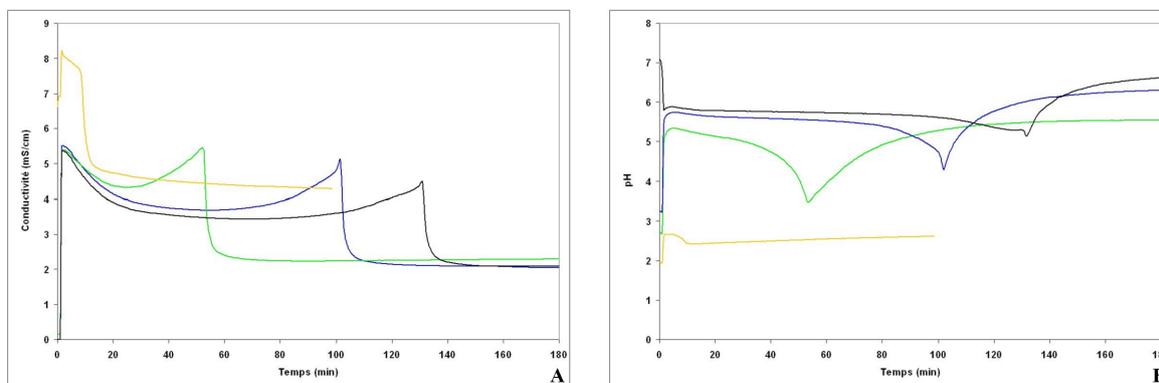


FIG. 2.68 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH acide d'un mélange de gypse 95.00% et de brushite 5.00%, calciné à 150°C.

pH=7.00, pH=3.30, pH=2.75, pH=2.00.

Il est intéressant de noter que l'allure des courbes est la même quelque soit le pH. Seul le temps attribué à la germination diminue quand le pH diminue (Figs 2.68).

### PH BASIQUE

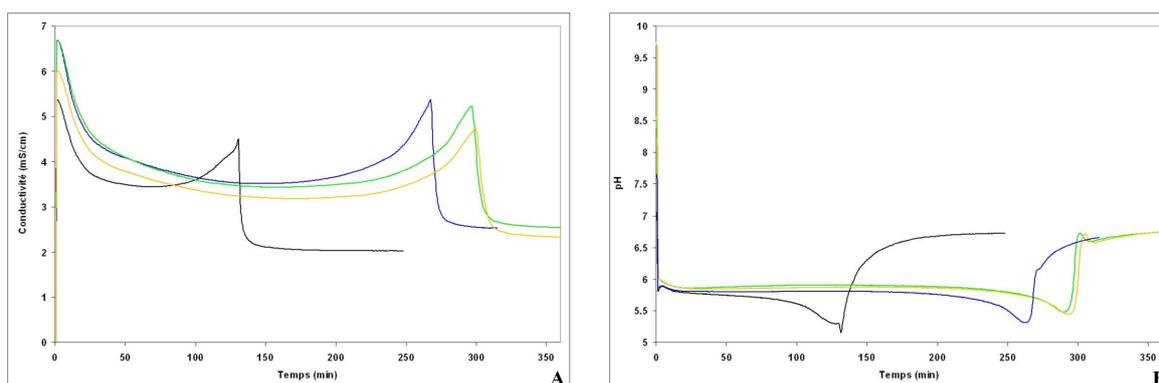


FIG. 2.69 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH basique d'un mélange de gypse 95.00% et de brushite 5.00%, calciné à 150°C.

pH=7.00, pH=7.80, pH=8.60, pH=9.75.

L'allure des courbes est toujours conservée. La durée de l'étape de germination augmente quand le pH augmente.

Le phosphate dicalcique est susceptible de réagir avec la chaux pour former une hydroxyapatite.

La figure 2.70 présente un récapitulatif de l'influence du pH sur le temps de prise d'un mélange gypse et brushite (5%) calciné à 150°C. Dans ce cas, le temps de prise diminue à pH acide, augmente à pH basique.

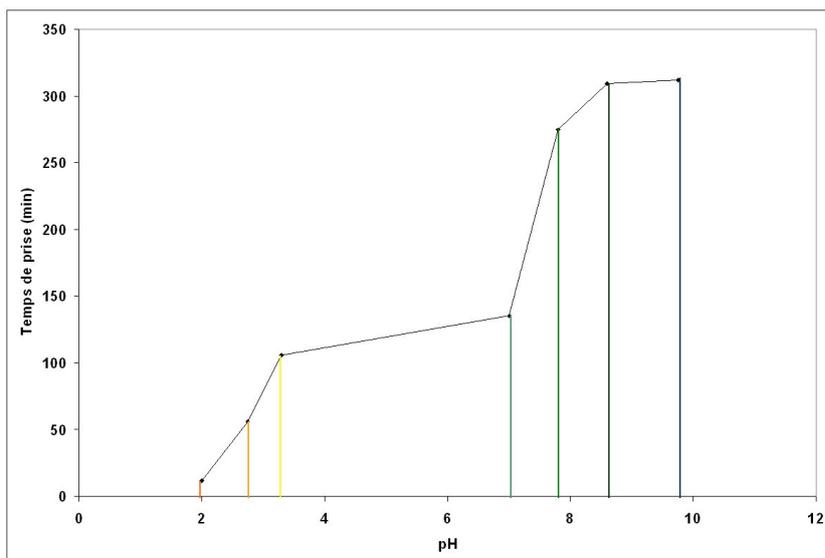


FIG. 2.70 – Influence du pH de l'eau de gâchage sur le temps de prise.

## Récapitulatif

Nous pouvons affirmer qu'à pH acide, le temps de prise diminue alors qu'il augmente pour des pH basiques (l'ajout de  $Ca(OH)_2$  renforce l'action des phosphates).

### 2.4.8 Hydratation de solutions solides avec $FPO_3^{2-}$

Les ions  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés se transforment en ions  $HPO_4^{2-}$  avec dégagement de HF lors de la déshydratation à 150°C (sous atmosphère de diazote, pression de vapeur d'eau non contrôlée). On est alors ramené à un système de semihydrate avec des ions monohydrogénophosphates de calcium syncristallisés qui, comme nous l'avons étudié précédemment, sont à l'origine d'effet retard à l'hydratation.

Par contre, si la cuisson est rapide ("flash"), les ions  $FPO_3^{2-}$  ne seront pas modifiés. Nous obtiendrons ainsi un plâtre très réactif (Fig 2.71).

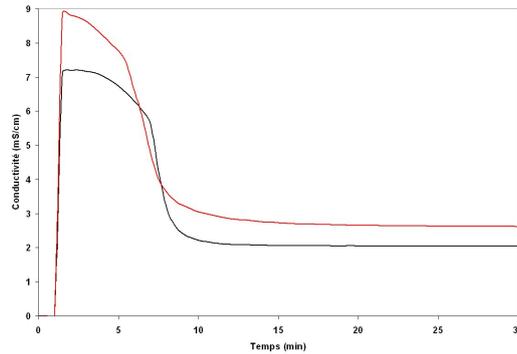


FIG. 2.71 – Courbes conductimétriques d'échantillons contenant des ions  $FPO_3^{2-}$  obtenus par précipitation et calcinés.

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O, \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0111.$$

## 2.4.9 Hydratation de mélange semihydrate-fluorophosphate de calcium dihydraté

Le fluorophosphate de calcium non calciné en mélange avec du semihydrate, augmente le temps de prise (Fig 2.72).

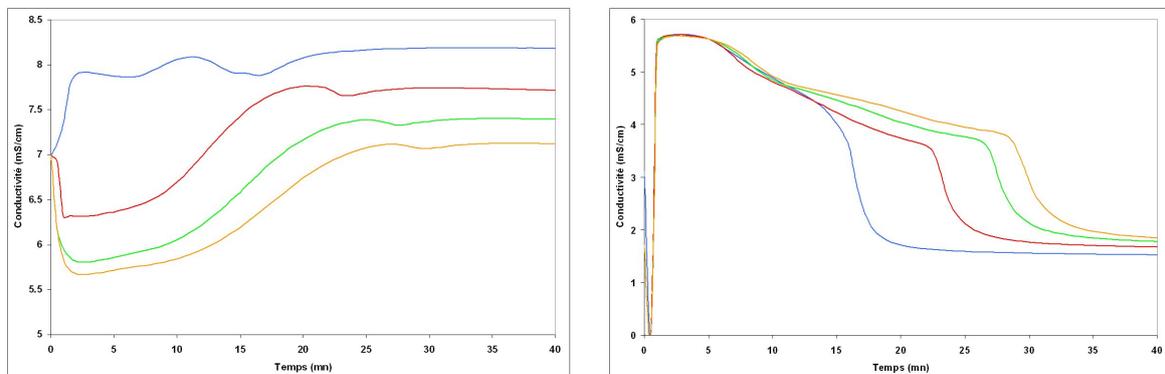


FIG. 2.72 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de mélanges semihydrate-fluorophosphate de calcium non calciné.

$$\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0026, 0.008, 0.0127, 0.0152.$$

## 2.4.10 Hydratation d'un mélange gypse-fluorophosphate de calcium dihydraté calciné à 150°C

Le fluorophosphate de calcium calciné à 150°C (déshydraté en phosphate de calcium amorphe) en mélange avec du semihydrate, n'a aucune influence sur le temps de prise.

### 2.4.11 Hydratation de solutions solides avec $HPO_4^{2-}$ et $FPO_3^{2-}$

Nous avons également synthétisé des échantillons contenant à la fois des ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés. L'allure des courbes conductimétriques et pH-métriques relatives à ces échantillons sont visibles sur la figure 2.73.

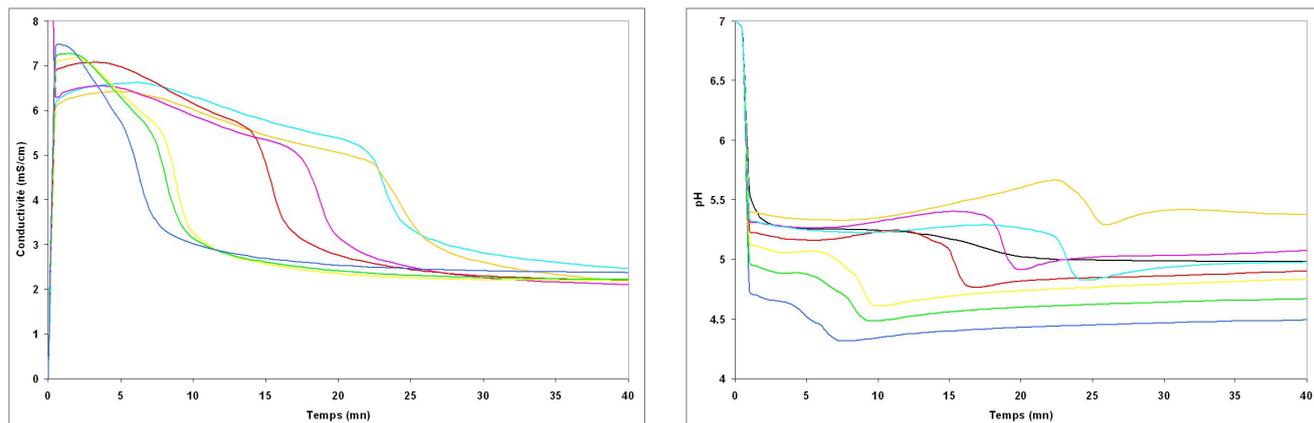


FIG. 2.73 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant des ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  obtenus par précipitation et calcinés.

$$\frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0026 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0152, \quad \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0053 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0127, \quad \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.008 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0111, \quad \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0111 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.008, \quad \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0127 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0053, \quad \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0152 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0026, \text{ et } \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0152 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0111,$$

Les effets sur les temps de prise liés aux ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés sont combinés : les ions  $HPO_4^{2-}$  retardent et les ions  $FPO_3^{2-}$  avancent la prise du plâtre.

## 2.5 Récapitulatif

La synthèse de solutions solides avec des ions  $HPO_4^{2-}$  ou  $FPO_3^{2-}$  et l'élaboration de mélange gypse-brushite et gypse-fluorophosphate de calcium nous ont permis de connaître le rôle des ions monohydrogénophosphate et fluorophosphate dans le système  $CaO-SO_3-H_2O$ .

Nous pouvons désormais :

- identifier sous quelles formes ces impuretés se trouvent (à l'intérieur ou à l'extérieur du réseau du gypse) ;
- quantifier ces impuretés.

La déshydratation des produits élaborés a été étudiée et les phases formées sont connues. Le fluorophosphate de calcium se transforme, à 150°C, en une phase de monohydrogénophosphate de calcium anhydre amorphe avec dégagement d'acide fluorhydrique. A 150°C, la brushite se déshydrate en un mélange de "brushite" et de "monétite" (74-26% respectivement) ayant des propriétés différentes des phases brushite et monétite seules. Il reste cependant encore quelques interrogations concernant les mécanismes de déshydratation de la brushite. Nous avons également pu faire l'ébauche d'un diagramme de phase du système  $CaO - SO_3 - P_2O_5 - H_2O$ .

Une calcination à 150°C a transformé nos produits à base de gypse en semihydrate. L'étude de leurs hydratations a montré que les ions  $HPO_4^{2-}$  retardaient considérablement le temps de prise lorsqu'ils sont sous forme syncristallisés et surtout lorsqu'ils proviennent de la phase brushite calcinée à 150°C (soit plus exactement au mélange 74% monétite et 26% brushite). Les ions  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés ont pour effet de diminuer les temps de prise, au contraire, le fluorophosphate de calcium dihydraté fait augmenter les temps de prise. Le pH influe sur le temps de prise. Il y a un retard à l'hydratation pour pH basique et inversement pour un pH acide.



# Chapitre 3

## Application aux phosphogypses

Les connaissances acquises sur les ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates du système  $CaO - SO_3 - H_2O$  vont être utilisées pour comprendre les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplâtres.

Au cours de ces trois années de thèse, une soixantaine d'échantillons de phosphogypses, fournis par le laboratoire Lafarge d'Avignon, a été analysée. Nous avons choisi pour illustrer cette partie l'exemple de 5 échantillons de phosphogypses (Tab 3.1).

référence	entreprise	origine	procédé	roche phosphatée	localité
pg09	Fosfertil	yard	DH Prayon	Brésil	Brésil
pg12	Cubatao	yard	DH Prayon	Brésil	Brésil
pg27	FACT3	yard	DH Prayon, 1977	Maroc	Kochi, Inde
pg29	SIL1	yard	HDH Hydro Agry, 1999	Jordanie	Tuticorin, Inde
pg40	HIL1	pond	DH Prayon Mark IV, 2000	Togo ou Jordanie	Dahej, Inde

TAB. 3.1 – Composition chimique (majeurs) de 5 échantillons de phosphogypses.

Ces phosphogypses ont été caractérisés par des :

- analyses chimiques par fluorescence X, ICP/AES, ...
- analyses morphologiques au MEB,
- analyses de phase : DRX,
- analyses spectrales : spectrométries IR et  $^{31}P$  RMN,
- analyses thermiques : TG/DSC

Ensuite l'hydratation des phosphoplâtres (obtenus à partir de la déshydratation de ces phosphogypses) a été étudiée à l'aide d'un couplage conductimétrie-pH-métrie.

Le but de ce travail de caractérisation des phosphogypses est de connaître la nature et la quantité des impuretés qu'ils contiennent, d'étudier l'influence de ces impuretés sur leurs propriétés afin d'établir une classification.

### 3.1 Composition chimique élémentaire de phosphogypses

Nous avons regroupés dans les tableaux 3.2 et 3.3 les valeurs des teneurs en éléments rencontrés dans les phosphogypses pg09, pg12, pg27, pg29 et pg40.

% majeurs	pg09	pg12	pg27	pg29	pg40
CaO	38.20	33.50	30.92	29.93	30.08
SO <sub>3</sub>	ND	ND	43.93	46.33	44.53
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.03	0.22	0.09	0.05
K <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.01	0.03	0.01
TiO <sub>2</sub>	0.47	0.11	0.02	0.02	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tot	1.06	0.33	1.23	0.24	0.51
F tot <sup>2</sup>	0.34	0.88	0.94	0.62	0.45
SiO <sub>2</sub>	0.48	0.48	0.61	5.20	3.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	0.19	0.04	0.06	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.35	0.18	0.19	0.24
MgO	0.07	0.02	0.00	0.17	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CO <sub>2</sub> tot <sup>3</sup>	0.24	0.04	0.37	0.49	0.35
C orga <sup>3</sup>	0.11	0.01	0.08	0.11	0.04
H <sub>2</sub> O <sup>4</sup>	18.39	20.50	21.58	20.48	21.10

TAB. 3.2 – Composition chimique (majeurs) de 4 échantillons de phosphogypses.

Tous les échantillons ont été analysés par FX à l'exception de <sup>1</sup> : ICP/AES, <sup>2</sup> : potentiomètre à électrode spécifique, <sup>3</sup> : doseur carbone-soufre LECO SC 144 DRPC, <sup>4</sup> : perte au feu à 600°C.

ppm traces	pg09	pg12	pg27	pg29	pg40	ppm traces	pg09	pg12	pg27	pg29	pg40
Ba <sup>1</sup>	162	239	64	98	53	Sn	9	0	0	0	0
Cd	0	0	1	1	3	Sr <sup>1</sup>	4603	5953	600	918	464
Ce	1727	2774	37	33	132	Th <sup>1</sup>	44	58	4	2	2
Co	8	2	4	0	0	U	9	31	4	2	1
Cr <sup>1</sup>	3	2	12	4	14	V <sup>1</sup>	12	1	7	2	2
Cu <sup>1</sup>	2	5	4	57	32	W	7	11	6	11	3
Cs	0	0	0	0	0	Y <sup>1</sup>	125	106	135	27	77
Ga	28	27	0	0	1	Zn <sup>1</sup>	27	6	49	47	44
Hf	11	16	0	0	1	Zr	16	49	9	8	20
La <sup>1</sup>	1079	1392	58	16	68	total	8035	10687	998	1232	927
Mo	0	0	0	1	1	terres rares	2931	4272	230	76	277
Nb <sup>1</sup>	8	11	2	3	3	métaux lourds	133	134	96	134	128
Ni	0	2	0	0	0						
Pb	153	0	2	2	4						
Sc <sup>1</sup>	2	2	0	0	0						

TAB. 3.3 – Composition chimique (traces) de divers échantillons de phosphogypses.

Tous les échantillons ont été analysés par FX à l'exception de <sup>1</sup> : ICP/AES, <sup>2</sup> : potentiomètre à électrode spécifique, <sup>3</sup> : doseur carbone-soufre LECO SC 144 DRPC, <sup>4</sup> : perte au feu à 600°C.

Les roches magmatiques présentent des teneurs élevées en strontium, en terres rares (La et Ce) et en thorium (cf Annexe A). Ainsi, nous pouvons avancer que les échantillons pg09 et pg12 sont issus d'une roche phosphatée magmatique. En revanche, les échantillons pg27, pg29 et pg40 sont issus d'une roche phosphatée sédimentaire.

Nous pouvons également estimer le pourcentage de roche phosphatée magmatique et sédimentaire utilisé en mélange pour la fabrication de l'acide phosphorique.

Il est possible de différencier les phosphogypses issus d'une roche phosphatée sédimentaire de ceux issus d'une roche phosphatée magmatique suivant leur rapport Sr/Ca. En effet, une "frontière" a pu être dressée pour un rapport Sr/Ca de 0.0057 [3] :

- pour Sr/Ca < 0.0057 : le phosphogypse est d'origine sédimentaire ;
- pour Sr/Ca > 0.0057 : le phosphogypse est d'origine magmatique.

Les échantillons d'origine sédimentaire (pg27, pg29 et pg40) ont généralement des teneurs en  $SiO_2$  supérieures à celles des phosphogypses d'origine magmatique ; exception faite des phosphogypses élaborés à partir de roches phosphatées de la péninsule de Kola en Rus-

sie, qui ont également de fortes teneurs en  $Na_2O$  car elles sont constituées de néphéline :  $(Na, K)AlSiO_4$  [3].

De plus,  $SiO_2$  peut être utilisé pendant la phase de concentration de l'acide phosphorique (cf Annexe B) pour la neutralisation du fluor (et du sodium) pour former les composés :  $H_2SiF_6$  et  $Na_2SiF_6$ .

Les teneurs en métaux lourds sont variables suivant les échantillons : elles sont importantes pour pg09, pg12, pg29 et pg40, faibles pour pg27.

Les teneurs en  $P_2O_5$  total et F total peuvent atteindre des valeurs importantes (1.233% de  $P_2O_5$  et 0.94% de F pour pg27), rendant les phosphogypses qui les contiennent inexploitable dans l'industrie plâtrière.

Néanmoins, il est nécessaire de connaître la nature des phases phosphatées auxquelles appartiennent ces impuretés, sous quelle forme elles se trouvent dans les phosphogypses (solubles, syncristallisées, "insolubles") et dans quelles proportions. C'est pourquoi nous avons poursuivi les caractérisations par DRX et spectrométrie IR.

## 3.2 Analyses de phase des phosphogypses

Sebbahi et al. [34] ont mis en évidence, par analyses en DRX, une seule phase : le gypse dans les phosphogypses marocains (Jorf Lasfar). Luther et al. [87] ont trouvé du gypse et de la silice dans les phosphogypses canadiens (Alberta).

La brushite s'avère être absente des échantillons de phosphogypse d'Afrique du Sud selon Roode et al. [60] mais présente dans les phosphogypses indiens d'après Singh ([88] et [38]). Hanna et al. [32] ont identifié, dans des phosphogypses égyptiens (Abu-Zaabal Fertilizers, Caire), quatre phases : gypse, anhydrite (phase exacte non spécifiée), quartz :  $SiO_2$  et kaolinite :  $Al_2Si_2O_5$ .

Des analyses structurales (DRX), menées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, ont mis en évidence la présence de nombreuses phases outre celle du gypse dans la soixantaine d'échantillons de phosphogypses que nous avons étudié ([3]), à savoir :

- quartz :  $SiO_2$
- bassanite :  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
- anhydrite II :  $CaSO_4$
- malladrite :  $Na_2SiF_6$
- calcite :  $CaCO_3$
- calcite, dolomite :  $(Ca, Mg)CO_3$
- clinocllore :  $(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$
- spinel- $MgAl_2O_4$  :  $MgAl_2O_4$
- ardéalite :  $Ca(SO_4)_{0.5}(HPO_4)_{0.5} \cdot 2H_2O$
- chukhrovite :  $Ca_4AlSi(SO_4)F_{13} \cdot 12H_2O$
- nitrammite :  $NH_4NO_3$

Hormis la phase "ardéalite" qu'il a été parfois possible de mettre en évidence dans certains phosphogypses, la présence d'aucune autre phase contenant du phosphore n'a été détectée avec cette technique d'analyse.

Les 5 échantillons brésiliens et indiens que nous avons sélectionné d'étudier contiennent les phases suivantes :

- pg09 : gypse, bassanite et anhydrite III ;
- pg12 : gypse ;
- pg27 : gypse, quartz, anhydrite II, malladrite et chukhrovite ;
- pg29 : gypse, quartz, anhydrite II, malladrite et chukhrovite ;
- pg40 : gypse, quartz et chukhrovite.

Pour poursuivre nos investigations, nous avons choisi de caractériser nos échantillons de phosphogypses par spectrométrie IR.

### 3.3 Etude par spectrométrie infrarouge des phosphogypses

Les 5 échantillons de phosphogypse ont été analysés par spectrométrie IR.

Les spectrogrammes IR des phosphogypses sont différents de celui du gypse pur dans la zone  $900-680 \text{ cm}^{-1}$ . La figure 3.1 montre les bandes supplémentaires observables, les nombres

d'onde (en  $cm^{-1}$ ) correspondants sont reportés dans le tableau 3.4.

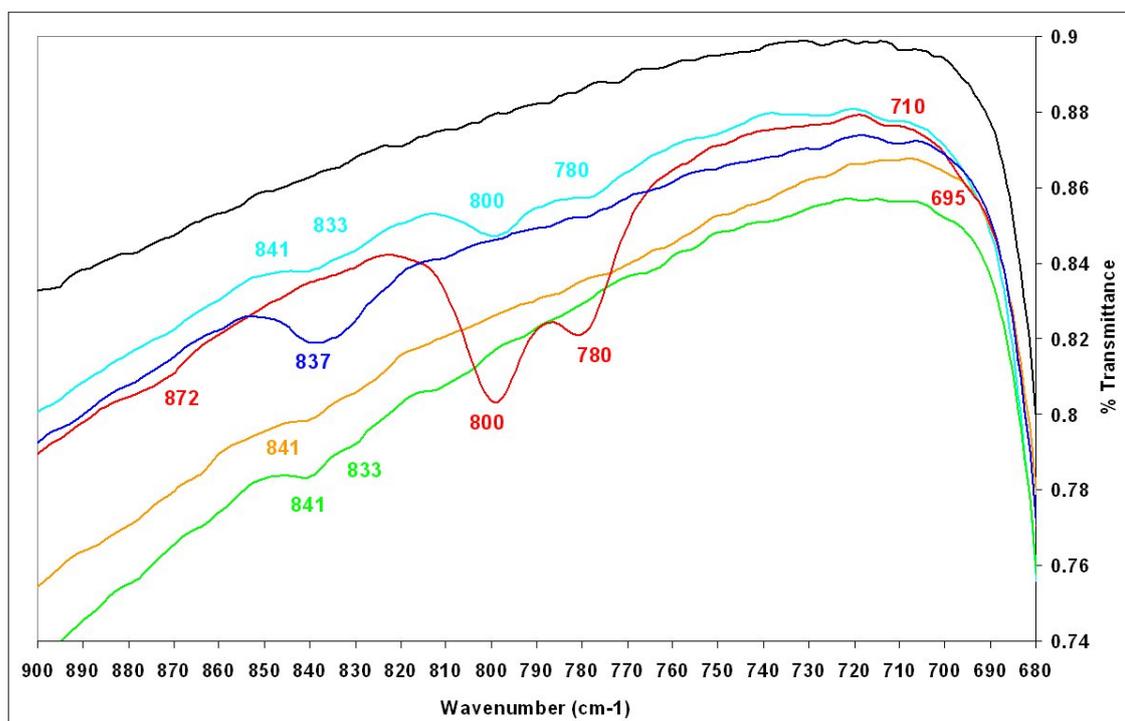


FIG. 3.1 – Spectrogrammes IR dans la zone  $680-900cm^{-1}$  du gypse et des phosphogypses pg27, pg29, pg09, pg12 et pg40.

bande $cm^{-1}$	695	710	764	780	800	837	872
nature de l'impureté et forme sous laquelle elle se trouve	$SiO_2$	$Na_2SiF_6$	$FPO_3^{2-}$ sync.	$SiO_2$	$SiO_2$	$HPO_4^{2-}$ sync.	$HPO_4^{2-}$ brushite
pg09						*	
pg12						*	
pg27		*				**	
pg29	(*)	*		**	**		(*)
pg40	(*)		*	*		*	
						0.26%	
						0.11%	
						0.52%	
						0.00%	
						0.19%	

TAB. 3.4 – Bandes visibles sur les spectrogrammes des phosphogypses (hormis celles relatives au gypse pur).

\*\* = bande très visible sur le spectrogramme IR, \* = bande visible sur le spectrogramme IR, (\*) = bande peu visible sur le spectrogramme IR.

## CAS DES IONS $HPO_4^{2-}$ ET $FPO_3^{2-}$

La nature et la forme des impuretés auxquelles les bandes d'absorption observées correspondent ont été établies grâce aux résultats des études menées précédemment. De plus, La quantité d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés contenue dans ces échantillons de phosphogypses a pu être déterminée à partir de la droite d'étalonnage présentée dans le chapitre 2 (Fig 2.18).

Ainsi, nous pouvons conclure :

- que les échantillons pg09, pg12 et pg40 contiennent respectivement environ 0.26%, 0.11% et 0.19% de phosphates syncristallisés ;
- qu'approximativement 42% des impuretés phosphatées de l'échantillon pg27 sont présentes sous formes syncristallisées ;
- que l'échantillon pg29 ne contient pas d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés mais de la brushite  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  en très faible quantité.

Le signal IR obtenu pour les ions  $FPO_3^{2-}$  étant trop faible (13 fois moins sensible que  $HPO_4^{2-}$ ), il n'a pas été possible de doser les ions  $FPO_3^{2-}$ , cependant, on ne peut pas conclure qu'ils soient absents.

## CAS DES AUTRES IMPURETÉS

Les résultats obtenus par spectrométrie IR et par fluorescence X sont en adéquation. En effet, toutes les bandes d'absorption relatives à la présence de silice sont visibles pour l'échantillon pg29 (phosphogypse ayant une teneur élevée en  $SiO_2$  : 5.20%) alors qu'elles ne sont pas discernables pour l'échantillon pg27 (phosphogypse ayant une faible teneur en  $SiO_2$  : 0.61%).

De plus, la phase malladrite ( $Na_2SiF_6$ ) a été mise en évidence dans les phosphogypses pg27, pg29 et pg40, échantillons ayant de fortes teneurs en fluor et sodium. Ces résultats confirment ceux obtenus par DRX, excepté pour l'échantillon pg40 où la malladrite n'avait pas été détectée.

## 3.4 Analyses morphologiques des phosphogypses

Dès lors, nous savons identifier et quantifier les impuretés syncristallisées ( $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$ ) dans les phosphogypses. Nous allons maintenant vérifier l'influence de ces ions sur la morphologie des phosphogypses. Les échantillons sélectionnés précédemment ont ainsi été analysés au MEB.

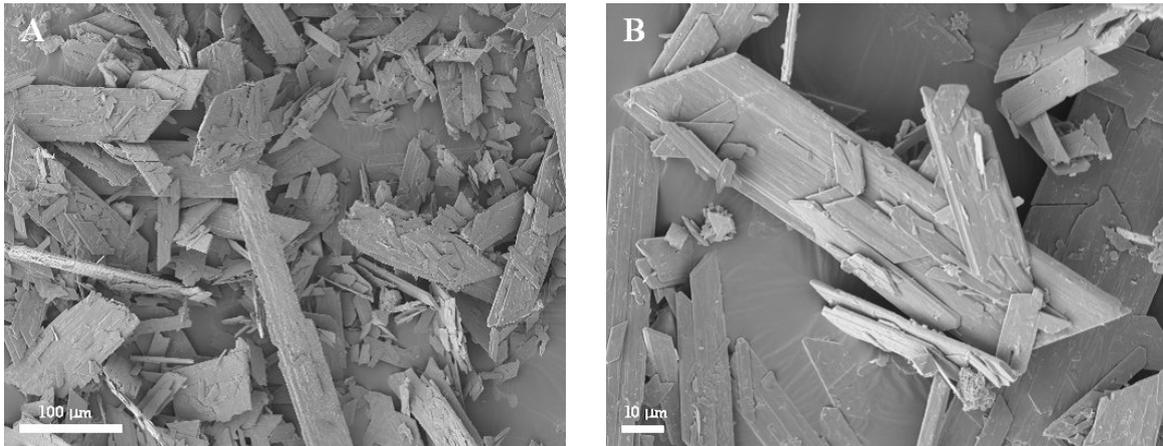


FIG. 3.2 – Photographies de l'échantillon pg09 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).

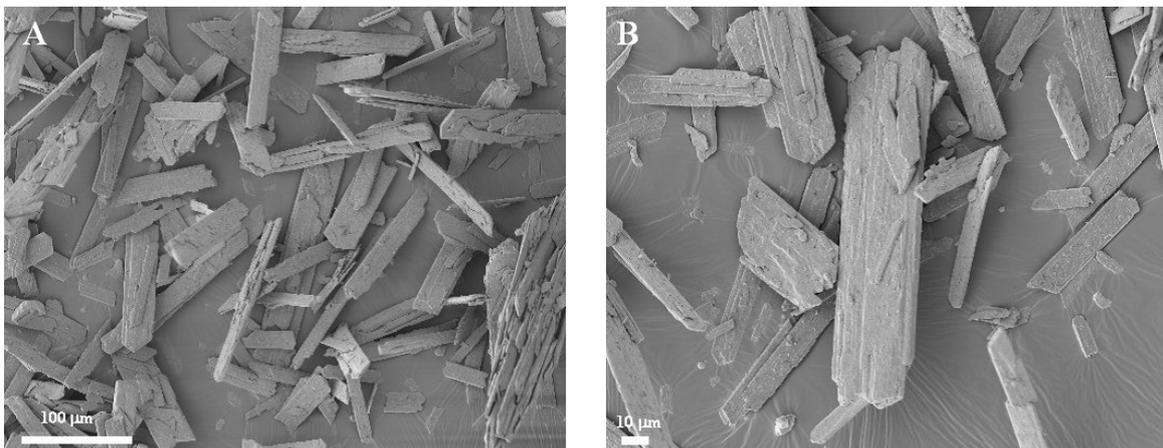


FIG. 3.3 – Photographies de l'échantillon pg12 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).

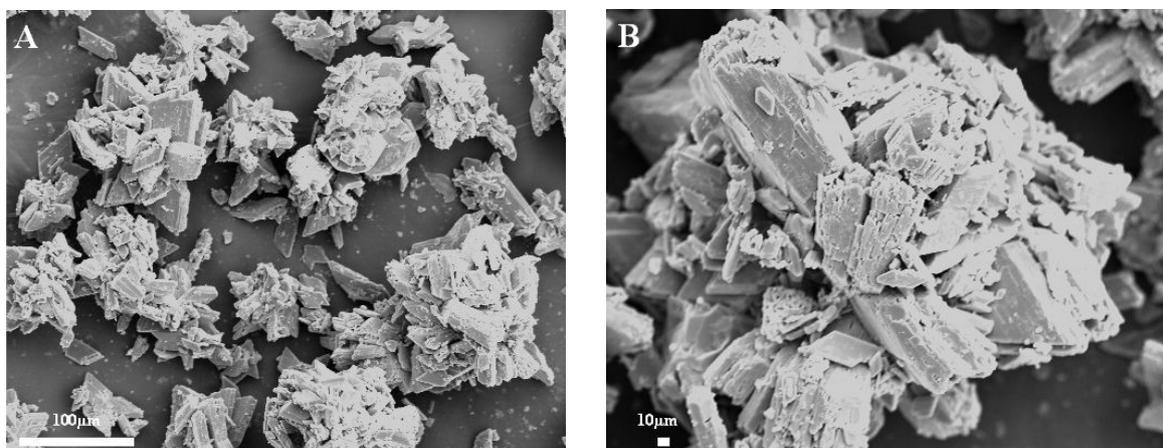


FIG. 3.4 – Photographies de l'échantillon pg27 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).

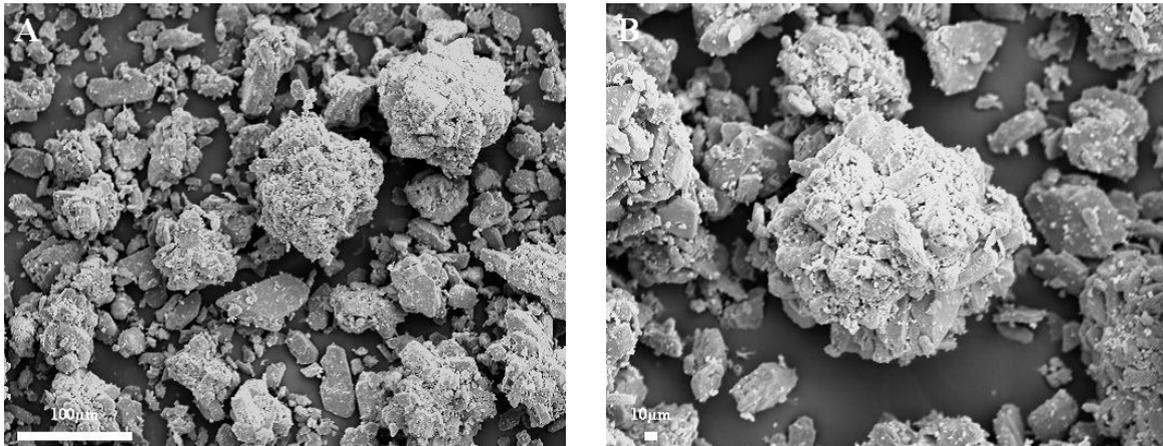


FIG. 3.5 – Photographies de l'échantillon pg29 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).

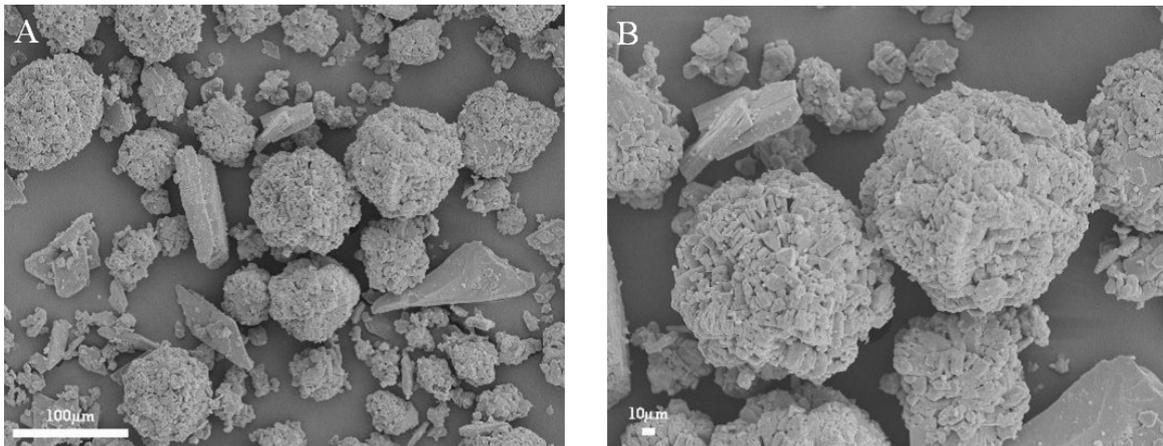


FIG. 3.6 – Photographies de l'échantillon pg40 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).

Un examen de ces photographies de phosphogypses nous a permis de classer nos échantillons en 4 groupes.

- groupe 1 : les aiguilles : cas de l'échantillon pg09
- groupe 2 : les plaquettes :cas de l'échantillon pg12
- groupe 3 : les "oursins" : cas de l'échantillon pg27 qui contient 0.52% d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés
- groupe 4 : autres agglomérats : cas des échantillon pg29 et pg40.

Il existe une relation entre la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés et la forme des cristaux de phosphogypses : une morphologie en "oursin" apparaît avec la présence d'ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés dans le réseau du gypse (cas de l'échantillon pg27).

Dans le groupe 4, les 2 échantillons pg29 et pg40 n'ont pas tout à fait la même morphologie.

Pour le phosphogypse pg40, les forces de cohésion liant les grains entre eux semblent plus faibles que pour le phosphogypse pg29, ce qui peut s'expliquer par une recristallisation de pg40 sur le tas alors que les cristaux de pg29 ont été formés pendant le processus.

En effet, le phosphogypse humide mis en tas est une matière, qui présente la particularité de pouvoir subir de multiples transformations physiques. Il a été constaté que les cristaux les plus petits disparaissent progressivement. En réalité, ils se dissolvent dans le liquide d'imprégnation du tas pour recristalliser, par la suite, sur les cristaux les plus gros. Grâce à cet apport, ces derniers grossissent d'autant plus et tendent à se souder en agglomérats macroscopiques, conférant au "tas" de nouvelles propriétés physiques.

D'autres facteurs peuvent également influencer sur la morphologie des échantillons tels que la nature du procédé d'attaque, la composition et les caractéristiques de la roche phosphatée, la présence de matières organiques jouant le rôle de modificateurs de faciès, ...

Suite aux résultats d'analyses faites au MEB, Foucault et al. [89] affirment que le faciès cristallin des phosphogypses dépend essentiellement de la composition et des caractéristiques minéralogiques (granulométrie, surface spécifique) de la roche phosphatée, et de la nature du procédé d'attaque de cette roche par l'acide sulfurique (température, concentration en  $P_2O_5$  et en ions sulfates).

### **3.5 Etude par spectrométrie $^{31}P$ RMN des phosphogypses**

L'échantillon de phosphogypse pg07, dont la composition chimique est donnée un peu plus loin dans ce chapitre (paragraphe : Traitement des phosphogypses) a été analysé par spectrométrie  $^{31}P$  RMN (Fig 3.7).

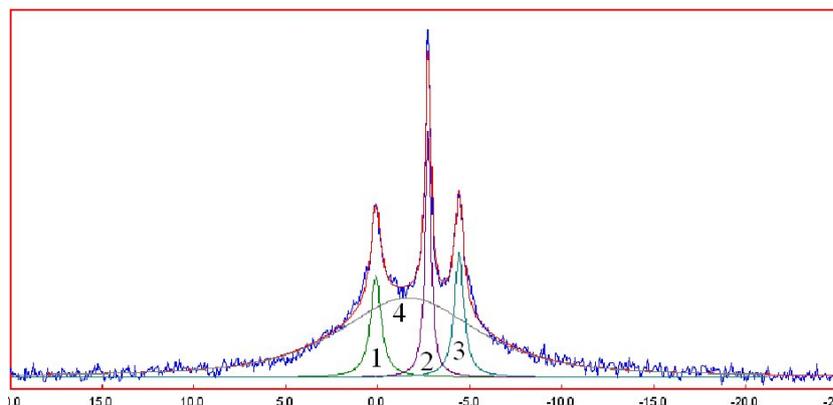


FIG. 3.7 – Déconvolution du spectre de  $^{31}\text{P}$  RMN d'un phosphogypse.

Le spectre RMN du phosphogypse pg07 révèle la présence de 4 sites de phosphates (Fig A 3.7) dont les positions sont répertoriées dans le tableau 3.5 :

numéro du pic	position	%
1	0.10	7.95
2	-2.70	10.52
3	-4.40	8.63
4	-1.65	72.91

TAB. 3.5 – Récapitulatif des résultats obtenus par  $^{31}\text{P}$  RMN sur le phosphogypse pg07.

On ne retrouve pas sur le spectre de l'échantillon de phosphogypse pg07 la présence du pic situé à 1.45ppm caractéristique de la brushite.

Par contre, en comparant les résultats obtenus pour une solution solide contenant 1% d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés avec ceux obtenus pour ce phosphogypse, il semblerait que le pic situé approximativement à -2.70ppm soit commun aux deux.

Néanmoins, d'autres analyses devront être menées pour confirmer et approfondir ces résultats.

## 3.6 Etude de la dissolution des phosphogypses

La dissolution de phosphogypses dans l'eau (rapport E/pg=20) suivie par conductimétrie nous apporte des éléments supplémentaires pouvant confirmer la présence ou l'absence de

semihydrate dans certains échantillons (Fig 3.8).

Les analyses faites sur les 5 phosphogypses sélectionnés illustrerons ce phénomène.

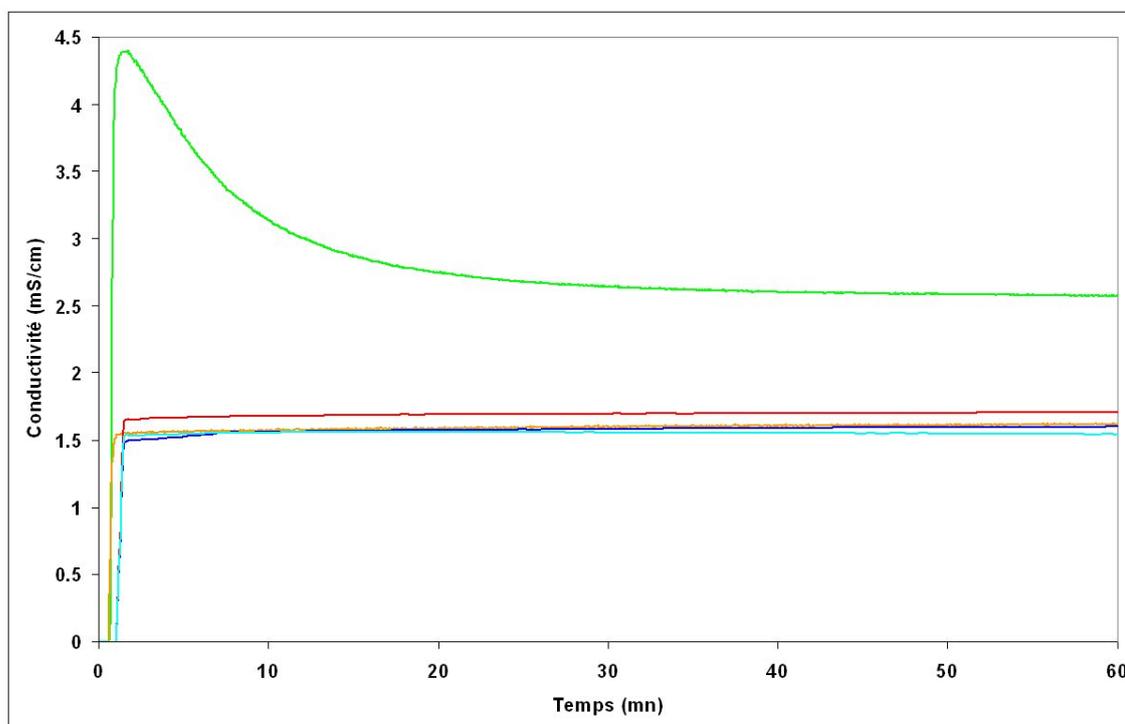


FIG. 3.8 – Courbes conductimétriques des phosphogypses pg09, pg12, pg27, pg29 et pg40.

Après examen des courbes conductimétriques, on constate qu'il est possible de différencier certains phosphogypses. On peut, en effet, les classer en deux catégories :

1. les phosphogypses présentant une réactivité en 2 étapes (cas de pg12, pg27, pg29 et pg40) :
  - augmentation rapide de la conductivité, correspondant à la dissolution du phosphogypse ;
  - stabilisation de la conductivité, au bout de 5min approximativement car l'équilibre de solubilité du phosphogypse est atteint.
2. les phosphogypses présentant une réactivité en 3 étapes (cas de pg09) :
  - augmentation rapide de la conductivité : dissolution ;
  - diminution progressive de la conductivité ;
  - stabilisation de la conductivité au bout de 30min.

Les résultats du chapitre 2 concernant l'hydratation du gypse et du semihydrate (Figs 2.49 et 2.51), démontrent que ce phosphogypse contient du semihydrate.

Le diffractogramme de l'échantillon pg09 montrait également la présence de bassanite. La perte au feu donne des informations sur la présence de la phase semihydrate (ou anhydre) contenue dans les échantillons de phosphogypses. L'échantillon pg09 contient en effet 18.39% d'eau contre 20.50% pour pg12, 21.58% pour pg27 et 20.48% pour pg29 (le départ des 2 molécules d'eau du gypse entraîne une perte de masse théorique de 20.9%).

Une étude de la déshydratation de ces phosphogypses par TG/DSC peut confirmer ces résultats.

### 3.7 Etude de la déshydratation des phosphogypses

Les analyses thermiques conduites par Sebbahi et al. ([34]) et Roode et al. ([60]) démontrent que le phosphogypse se déshydrate d'une manière analogue au gypse : pics endothermiques et exothermiques observés aux mêmes températures, vitesses de déshydratation et pertes de masses identiques. Ces conclusions sont en contradiction avec celles tirées des études effectuées au laboratoire de l'Ecole des Mines (Guilhot et al. [36] et celles de cette thèse).

En effet, compte tenu de ce qui a été présenté dans le chapitre 2 sur la déshydratation des solutions solides avec  $HPO_4^{2-}$  (Fig 2.45) et  $FPO_3^{2-}$  (Fig 2.48), nous pouvons désormais confirmer que, lorsque le pic exothermique (relatif à la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II) est :

- étalé et fortement décalé vers les hautes températures, ceci est provoqué par la présence des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisées (Figs 2.45) ;
- intense et fortement décalé vers les hautes températures, ceci est provoqué par la présence des ions  $FPO_3^{2-}$  syncristallisées (Figs 2.48).

Pour illustrer nos propos, nous avons repris l'exemple de l'échantillon pg27, riche en éléments secondaires (notamment en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisées). Le thermogramme de ce phosphogypse (Fig A 3.9) présente un pic exothermique étalé et décalé vers les hautes températures (à 440°C au lieu de 360°C pour le gypse Merck), caractéristique de la présence des ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés.

A partir de la droite d'équation (Fig 2.45) :

$$\text{Température au sommet du pic exothermique (}^{\circ}\text{C)} = 4719 \cdot \frac{P}{S} + 394.65$$

et pour une température de transformation d'anhydrite III en anhydrite II à  $440^{\circ}\text{C}$ , nous trouvons une teneur de 1% en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  syncristallisés. Cette valeur est très supérieure à celle mesurée par spectrométrie IR (0.52%).

Cette méthode ne peut en aucun cas servir pour doser la teneur en ions syncristallisés car ce décalage du pic exothermique peut être dû à la présence d'autres impuretés. En effet, le thermogramme de l'échantillon pg29, ne contenant pas d'impuretés phosphatées syncristallisées, présente un pic exothermique étalé et décalé vers les hautes températures (Fig B 3.9).

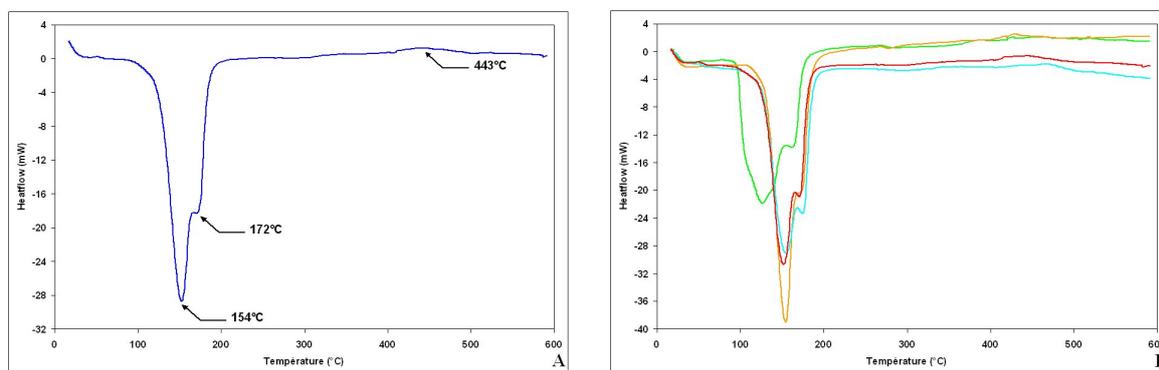


FIG. 3.9 – Courbes thermogravimétriques de l'échantillon pg27 (Fig A) et des échantillons pg09, pg12, pg29 et pg40 (Fig B).

L'allure du thermogramme de l'échantillon de phosphogypse pg09 est particulière. Cela peut s'expliquer par la présence de semihydrate (mise en évidence par DRX, conductimétrie et perte au feu).

A partir de  $110^{\circ}\text{C}$ , on observe le départ du fluor des phosphogypses sous forme d'acide fluorhydrique (responsable de la corrosion prématurée des fours).

### 3.8 Etude de l'hydratation des phosphoplâtres

Pour illustrer le phénomène d'hydratation des phosphoplâtres, nous avons choisi 2 échantillons. Nous récapitulons dans le tableau 3.6 quelques données concernant ces 2 phosphogypses.

phosphogypse	% $P_2O_5$ tot.	estimation % $P_2O_5$ sync.	% F tot.
pg09	1.06	0.26	0.34
pg29	0.24	0.00	0.62

TAB. 3.6 – Récapitulatif de quelques données concernant les échantillons pg09, pg12, pg27 et pg29.

Ces échantillons de phosphogypses ont été calcinés sous une atmosphère d'azote, à une température de  $150^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. Après 24 heures maintenus à température pour une possible réversion de l'anhydrite III en semihydrate, la réactivité de ces phosphoplâtres a été étudiée.

L'hydratation de ces phosphoplâtres (rapport E/pp = 20) a été suivie par conductimétrie et pH-métrie (Fig 3.10).

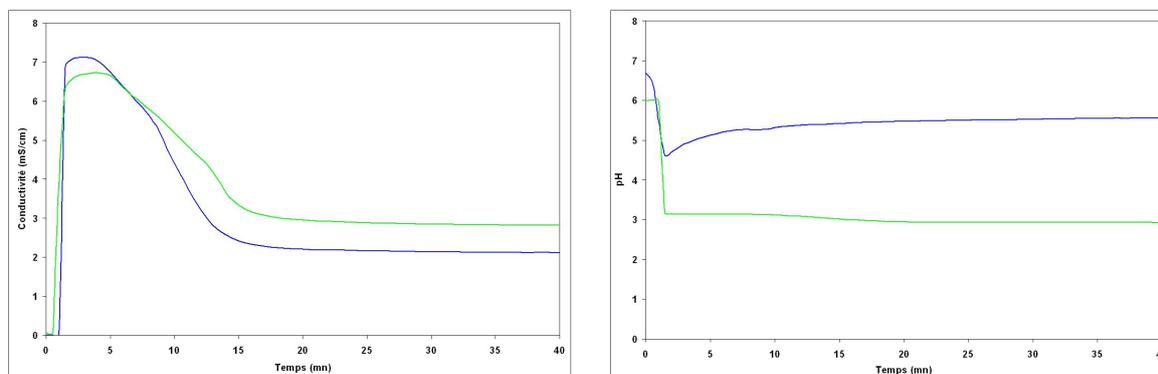


FIG. 3.10 – Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) des phosphoplâtres pp09 et pp29.

L'allure des courbes conductimétriques de ces échantillons de phosphoplâtre (Fig 3.10) rappelle celle des échantillons de solutions solides synthétisés avec des ions  $HPO_4^{2-}$  (Fig 2.54).

La composition de la solution solide dont l'allure de la courbe conductimétrique se rapproche au maximum de celle de nos échantillons de phosphoplâtre est :

$$\begin{aligned}
 & - 0.0011 < \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} < 0.0127 \text{ ou bien } \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0127 \text{ et } \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0053 \text{ pour pp09;} \\
 & - \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} \approx 0.0026 \\
 & \text{ou bien entre : } \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.008 - \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0111, \text{ et } \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.0111 - \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.008 \\
 & \text{(avec } \frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-}} > \frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} \text{) pour pp29;}
 \end{aligned}$$

D'autres facteurs, qui n'ont ici pas été pris en compte, peuvent influencer sur la durée de la prise des plâtres. Ainsi le pH et la présence d'autres impuretés peuvent accélérer ou retarder la prise des phosphoplâtres et ainsi modifier les résultats de conductimétrie.

Cette technique d'analyse nous a tout de même permis de mettre en évidence, qualitativement, l'existence d'ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés dans les phosphogypses.

### 3.9 Traitements des phosphogypses

L'étude de la réactivité de ces phosphogypses et des produits synthétisés, nous permet d'affirmer qu'un traitement de neutralisation des phosphogypses allonge les temps de prise des phosphoplâtres obtenus. De plus, il avait été prouvé dans des études menées ultérieurement que :

- la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés dans un phosphogypse diminuait considérablement en traitant le phosphoplâtre correspondant par de l'acide sulfurique dilué à un pH convenable ([36], [42], [90]) ;
- une faible addition d'acide chlorhydrique pouvait aussi avoir un effet bénéfique [36].
- le lavage à l'eau de l'échantillon pg07 (Gresik before washing, Indonésie) qui a conduit à l'obtention de l'échantillon pg08 (Gresik after washing, Indonésie) a eu pour conséquence de diminuer sa concentration en métaux lourds, en  $P_2O_5$ , mais aussi en alcalins (Tab 3.7).

% majeurs	pg07	pg08	% traces	pg07	pg08	% traces	pg07	pg08
CaO	38.60	36.20	Ba <sup>1</sup>	76	79	Pb	0	0
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.07	Cd	2	1	Sc <sup>1</sup>	0	0
K <sub>2</sub> O	0.05	0.05	Ce	21	18	Sn	0	0
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	Co	0	0	Sr <sup>1</sup>	1040	979
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tot	0.64	0.20	Cr <sup>1</sup>	7	4	Th <sup>1</sup>	0	0
F tot <sup>2</sup>	0.67	0.25	Cu <sup>1</sup>	2	1	U	0	0
SiO <sub>2</sub>	3.03	2.46	Cs	9	0	V <sup>1</sup>	3	1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.03	Ga	27	26	W	10	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.37	Hf	3	0	Y <sup>1</sup>	39	36
MgO	0.01	0.00	La <sup>1</sup>	22	19	Zn <sup>1</sup>	10	3
MnO	0.00	0.00	Ni	0	0	Zr	0	0
H <sub>2</sub> O <sup>4</sup>	16.67	20.46				total (traces)	1271	1173

TAB. 3.7 – Composition chimique (majeurs et traces) des 2 échantillons de phosphogypse. Tous les échantillons ont été analysés par FX à l'exception de <sup>1</sup> : ICP/AES, <sup>2</sup> : potentiomètre à électrode spécifique, <sup>3</sup> : doseur carbone-soufre LECO SC 144 DRPC, <sup>4</sup> : perte au feu à 600°C.

Une solution serait d'inclure dans le procédé de fabrication d'acide phosphorique une nouvelle étape de lavage du phosphogypse avec une solution diluée d'acide sulfurique (recyclée idéalement).

### 3.10 Récapitulatif

L'étude des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates du système  $CaO-SO_3-H_2O$  dans le chapitre 2 nous a permis d'acquérir des connaissances de base que nous avons pu appliquer au cas des phosphogypses et phosphoplâtres.

Ainsi, la composition chimique contrôlée au moyen de diverses techniques d'analyse nous a renseignée notamment sur les teneurs en phosphore et fluor totaux des phosphogypses. Dès lors nous savons que certains phosphogypses qui possèdent de fortes teneurs en impuretés ne pourront pas être utilisés pour la fabrication de plâtre.

De plus, nous pouvons déterminer l'origine sédimentaire ou magmatique (ou mélange des deux) des phosphogypses. Les analyses par DRX des phosphogypses ont permis de mettre en évidence la présence de gypse évidemment mais aussi d'autres phases à base de silicium, sodium, fluor, ... mais pas de phosphore.

C'est uniquement par spectrométrie IR que nous avons :

- montré l'existence des ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  dans les phosphogypses ;
- déterminé la nature des phases où étaient impliqués ces ions ;
- dosé ces ions.

Les photographies MEB des échantillons de phosphogypses attestent du lien qu'il existe entre morphologie et teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  ou  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés ("rose des sables"). Nous avons également classé les phosphogypses en 4 groupes suivant leur morphologie (aiguilles, plaquettes, "oursins" et autres agglomérats).

Le décalage du pic exothermique (relatif à la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II) observé sur les thermogrammes des phosphogypses est également attribué à la présence de ces ions syncristallisés.

Les ions  $HPO_4^{2-}$  sont également à l'origine du retard de prise des phosphogypses surtout lorsque leur pH est élevé.

# Conclusion

Avec comme objectif l'emploi de phosphogypses dans l'industrie plâtrière, nous avons mené des travaux de recherche en laboratoire afin de résoudre les problèmes liés à deux impuretés : les ions monohydrogénophosphates  $HPO_4^{2-}$  et fluorophosphates  $FPO_3^{2-}$ .

Ces ions peuvent se substituer aux ions sulfates du gypse pour former des solutions solides. La quantité maximale d'ions monohydrogénophosphates solubles dans le réseau du gypse est d'environ 10% et ils entraînent une cristallisation du gypse en "roses des sables" plutôt qu'en cristaux aciculaires. Lorsque la teneur en ions  $HPO_4^{2-}$  augmente, une nouvelle phase apparaît : l'ardéalite  $Ca(SO_4)_{1-x}(HPO_4)_x \cdot 2H_2O$  avec  $0.42 < x < 0.54$  puis la brushite :  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (ou  $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$  quand la teneur en ions  $FPO_3^{2-}$  croît).

La déshydratation des phases pures (brushite et fluorophosphate de calcium dihydraté) et solutions solides a été étudiée. Il a été montré qu'en présence d'ions  $HPO_4^{2-}$  ou  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés, la transformation de l'anhydrite III en anhydrite II se produit à des températures plus élevées que pour un gypse pur. Lors de la calcination de la brushite à 150°C, il n'y a ni déshydratation totale, ni passage par une phase sous-hydratée mais obtention d'un mélange de deux phases : la brushite (24%) et la monétite (76%) ayant des propriétés différentes de la brushite et de la monétite seules. Des analyses complémentaires sont encore à réaliser pour affiner ces interprétations. A cette même température, la déshydratation du fluorophosphate de calcium dihydraté provoque un dégagement d'acide fluorhydrique (gaz responsable de la corrosion prématurée des fours) et l'apparition d'une phase de phosphate de calcium amorphe.

La réactivité de nos échantillons après calcination (sous forme de plâtre) a pu être interprétée à partir des résultats obtenus par couplage de la conductimétrie avec la pH-métrie

et ponctuellement des mesures d'extraction de solution et analyse du solide résiduel au cours de l'hydratation.

Nous avons pu conclure que :

- les ions  $HPO_4^{2-}$  appartenant aux produits de déshydratation de la brushite (soit un mélange brushite et monétite) entraînent un retard à l'hydratation (ce retard est maximal pour une température de calcination de la brushite à 160°C) ;
- les ions  $FPO_3^{2-}$  appartenant à la phase fluorophosphate de calcium dihydraté augmentent la durée d'hydratation ;
- les ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés entraînent un important retard à l'hydratation ;
- les ions  $FPO_3^{2-}$  syncristallisés accélèrent les temps de prise s'ils sont issus d'une cuisson "flash", ou bien se transforment en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés (avec dégagement d'acide fluorhydrique) pour un mode de calcination plus lent et on est alors ramené au cas précédent.

Ainsi, l'impureté la plus néfaste est la brushite calcinée à 160°C. Si l'on abaisse ou augmente cette température de calcination, l'effet retard à l'hydratation diminue. Industriellement, il serait donc préférable de calciner les phosphogypses contenant cette impureté à une température la plus basse possible. Les ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés dans le gypse représentent aussi un obstacle important pour une utilisation, dans l'industrie du plâtre, des phosphogypses qui contiennent cet élément secondaire.

Ces retards sont accentués si l'on opère à pH basique. Ainsi, les traitements de neutralisation à la chaux (ou carbonate de calcium) des phosphogypses contenant des impuretés phosphatées sont néfastes.

Ainsi la présence des ions monohydrogénophosphates  $HPO_4^{2-}$  et fluorophosphates  $FPO_3^{2-}$ , syncristallisés ou appartenant aux phases brushite, ardéalite ou fluorophosphate de calcium dihydraté, a pu être montré. Nous pouvons les quantifier et nous connaissons leurs influences sur la réactivité des phosphoplâtres. De plus, en modifiant le pH de l'eau de gâchage, nous pouvons assurer une hydratation complète tout en contrôlant le temps de prise (en fonction des besoins de l'industrie plâtrière). A pH basique, la prise est retardée, et inversement à pH acide.

Ces travaux ont donc permis de mettre en place des méthodes de caractérisation des phosphogypses et de comprendre certains phénomènes observés en usine tels que des fins de prise très longues, la corrosion rapide des fours, ...

Néanmoins, les phénomènes régissant la déshydratation de la brushite ne sont à ce jour pas tous élucidés. En effet, les modifications des structures cristallines des phases brushite et surtout monétite obtenues après calcination de la brushite entre 60 et 300°C sont encore inconnues. Des caractérisations par RMN du phosphore des produits issus de la déshydratation de la brushite ont été ébauchées donnant quelques résultats prometteurs qu'il faudrait approfondir.



# Annexes



# Annexe A

## Le minerai apatitique

### A.1 L'apatite

L'apatite (couleur : blanche, verte, bleu violacé ou incolore ; éclat : vitreux à résineux), appartenant au système hexagonal, à clivages imparfaits, de formule générale  $M_{10}(YO_4)_6X_2$  constitue un important groupe de minéraux (17 selon Fleischer [91]).

- M =  $Ca^{2+}$  substitutions possibles par  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $REE^{3+}$  ;
- Y = P substitutions possibles par  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$  ;
- X =  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  (Dutra, Formoso [92]).

Différentes variantes sont connues parmi lesquelles la fluorapatite (la plus courante), la carbonato-hydroxyapatite, la carbonato-fluorapatite, l'hydroxyapatite.

Les apatites peuvent être d'origine :

- sédimentaire. Ce sont des roches exogènes (formées à la surface du globe) et qui représentent 5% en volume de la croûte terrestre et en couvrent 75% de la surface. Elles sont très variées car leur genèse dépend de nombreux facteurs : nature initiale des matériaux désagrégés et altérés, types d'altération, mode de transport, zone de dépôt, modalités de la diagénèse. Elles constituent le plus souvent des dépôts stratifiés en lits successifs.
- magmatique (ou ignée ou éruptive). Ce sont alors des roches résultant de la cristallisation d'un magma. Elles forment l'essentiel des croûtes continentales et océaniques. Elles sont endogènes (formées à l'intérieur du globe) et représentées fondamentalement par les granites d'une part, les basaltes de l'autre, auxquels s'ajoutent des roches très variées mais moins fréquentes.

L'apatite est un minéral accessoire, en petits cristaux souvent pyramidés, des roches riches en calcium (carbonatites, calcaires métamorphiques) et des roches magmatiques alcalines (granites, syénites, pegmatites et laves équivalentes). On le trouve sous forme compacte mamelonnée ou à structure radiée dans les phosphorites ; sous forme cryptocristalline, c'est la collophanite, brun jaunâtre, dans les roches sédimentaires, en nodules, oolites, épigénie de débris d'os et de dents, et dans la gangue de minerais de fer oolitique.

Le minerai typique de phosphore est un concentré calcio-phosphaté avec environ 35 à 38% de  $P_2O_5$  et 3 à 4% de F, les principales impuretés étant :

- la silice, généralement sous la forme de grains de quartz ;
- les argiles ;
- les phosphates d'aluminium ;
- les oxydes et les hydroxydes de fer.

Les autres éléments souvent présents dans les apatites sont les terres rares (quelquefois en teneurs significatives), Sr, Ba, Mg, Zn et les radioéléments. La radioactivité naturelle varie selon le type de la roche. La concentration en radioéléments de tout concentré phosphaté (issu de l'enrichissement du minerai) est en général de 100 à 300% plus élevée que celle de la roche originale [93].

Pour les minerais phosphatés d'origine sédimentaire présentant généralement de hautes concentrations en uranium et de basses en thorium, la radioactivité a pour origine la série de désintégration de l'U-238. Pour le minerai phosphaté d'origine ignée présentant de hautes concentrations en thorium et de basses en uranium, la source de radioactivité serait plutôt la série de désintégration du Th-232.

Plus de 75% des apatites extraites de par le monde sont destinées à la fabrication de l'acide phosphorique, importante composante chimique de l'industrie des engrais (intermédiaire entre la roche phosphatée et les principaux produits tels le diammonium phosphate DAP, monoammonium phosphate MAP, ou encore superphosphate triple TSP ; utilisés en agriculture).

Pays(localité)	$P_2O_5$	F	$CO_2$	$SiO_2$	CaO	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	MgO	$Na_2O$
Australie(1)	31.3	3.2	1.5	13.5	44	1.4	1.5	0.3	1.5
Brésil(2, 3, 4)	35.3	1.3	7.3	0.8	53.6	0.2	0.3	1.4	-
	35.7	2.6	1.1	0.6	48	0.6	2.6	0.1	0.1
	40.3	2.6	0.2	0.8	52.9	0.2	0.8	0.1	0.3
Chine(5)	33.5	3.4	1	12	46	0.8	1	0.1	0.2
Egypte(6)	30	3.1	2.8	2.1	45	1.5	1.5	1	-
Finlande(7)	36.8	2.6	4.3	2.7	51.6	0.3	0.6	1.1	0.3
Iraq(8)	31.4	3.8	2.8	2	54.2	0.4	0.3	0.6	-
Jordanie(9)	30.8	3.5	6.6	6.4	50.4	0.3	0.2	0	0.5
Maroc(10)	32	3.9	5.6	2.3	51.8	0.4	0.2	0.5	0.9
Pérou(11)	30.5	2.9	4.6	2.5	46.7	0.7	0.8	0.6	1.7
Afrique du Sud(12)	36.5	2.5	4.5	1	52	0.2	0.7	2	0.3
Sénégal(13)	36.7	3.7	1.8	5	50	1.1	0.9	0	0.3
Tunisie(14)	29.6	-	6.8	2.8	50.4	0.4	0.4	0.7	-
Russie(15)	39.1	2.9	2	2	50.5	0.9	0.5	0.1	0.6
Etats-Unis(16)	31.2	3.7	3.8	9	46.7	1.1	1.5	0.5	0.5

TAB. A.1 – Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés de diverses origines [2].

(1) Duchess, (2) Jacupiranga, (3) Araxá, (4) Catalão, (5) Yunan, (6) Abu Tartur, (7) Silinarvi, (8) Akashat, (9) Russeifa, (10) Khouribga, (11) Sechura, (12) Palabora, (13) Taiba, (14) Moulares Lavé, (15) Kola, (16) Floride.

## A.2 Les terres rares des apatites

Malgré la dénomination qui leur a été affectée, les terres rares ne sont ni terres ni rares. Le cérium, la plus abondante d’entre elles, est aussi répandu que le zinc ou l’étain ; alors que le thullium, la plus ”rare”, se situe au niveau de l’argent.

Les terres rares sont généralement divisées en deux catégories :

- les terres cériques (légères : l) : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium et europium ;
- les terres yttriques (lourdes : L) : gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium et yttrium.

Toute la spécificité des terres rares tient dans une structure électronique tout à fait particulière, en ce sens que, si le nombre d’électrons de valence est toujours de trois, le passage du La au Lu se traduit par le remplissage progressif des sept cases quantiques d’une couche 4f interne, écrantée par les couches saturées  $5p^6$  et  $5s^2$  pour une configuration électronique

$4f^i5d^16s^2$  ( $0 \leq i \leq 14$ ). La position des niveaux électroniques 4f est, de ce fait, très peu sensible aux effets du champ cristallin et il en résulte des propriétés physiques uniques, l'ion terre rare trivalent ayant un comportement d'ion libre dans la plupart des cas. En revanche, les terres rares ont des propriétés chimiques très voisines liées à la similitude de leur configuration électronique externe, ce qui explique les difficultés rencontrées lorsque l'on veut les séparer.

Elles trouvent leur application dans l'industrie moderne. Leurs propriétés chimiques sont utilisées en métallurgie, catalyse (utilisation dans de nombreuses réactions catalytiques telles que le craquage des fractions lourdes de pétrole, la synthèse de monomères tels que le styrène à partir d'éthylbenzène ou encore la polymérisation à haute sélectivité de monomères tels que le butadiène), dans les verres et les céramiques. Leurs propriétés optiques sont mises à profit dans les écrans de télévision, les éclairages fluorescents et la radiographie médicale. Enfin, leurs propriétés électriques et magnétiques en font des constituants importants de matériaux pour l'électronique et l'électrotechnique.

Dans les roches phosphatées, les terres rares sont généralement présentes en tant qu'éléments accessoires à hauteur de 1% en substitution isomorphe avec le calcium. Les minéraux du groupe de l'apatite, dont la variété la plus commune est la fluorapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ , contiennent la majeure partie des terres rares, de l'uranium et du strontium dans les carbonatites dépourvues de minéralisations spécifiques de ces éléments.

Les terres rares sont présentes dans les apatites en tant qu'éléments accessoires, habituellement, à des teneurs inférieures à 2% de  $(REE)_2O_3$  [92]. Les teneurs les plus élevées sont de 19.2% en  $(REE)_2O_3$  dans les apatites du complexe granitique peralcalin de Pejarito et supérieures à 16% à Illmaussaï [94]. Dans des roches alcalines riches en carbonatites, sont référencées des teneurs en  $(REE)_2O_3$  pouvant aller jusqu'à 12% [95].

Les apatites de carbonatites se caractérisent par des teneurs élevées en Sr et un rapport Sr/Mn très important (en moyenne, d'au moins 50), contrairement aux apatites des gneiss et des pegmatites granitiques. Hogarth [96] cite des valeurs de 20 dans les fluorapatites de Oka (Québec, 0.5% de Sr) et d'au moins 100 dans les fluorapatites de Gatineau (Québec,

1.5% de Sr) (Tab A.2).

Oxydes et F	1	2	3	4	5	6
$La_2O_3$	0.771	-	0.13	-	0.12	0.05
$Ce_2O_3$	1.5	-	0.23	-	0.34	0.18
$Pr_2O_5$	0.246	1.47	0.02	0.48	-	-
$Nd_2O_3$	0.503	-	0.08	-	0.16	-
$Sm_2O_3$	0.058	-	0.01	-	-	-
$Eu_2O_3$	0.02	-	-	-	-	-
$Gd_2O_3$	0.09	-	-	-	-	-
$Tb_2O_3$	0.07	-	-	-	-	-
$Dy_2O_3$	0.003	-	-	-	-	-
$Y_2O_3$	0.075	-	0.02	-	0.02	0.01
$ThO_2$	0.03	0.13	-	-	-	-
MnO	0.048	0.01	0.03	-	0.01	0.01
SrO	0.906	0.21	0.50	4.72	2.92	0.52
CaO	51.76	53.63	54.24	51.04	52.33	55.01
$Na_2O$	0.07	0.25	0.14	-	0.19	-
$SiO_2$	1.79	1.02	0	-	0.02	0.25
$P_2O_5$	37.19	40.24	42.80	40.20	40.09	40.76
$CO_2$	0.19	0.82	-	0	1.6	0.34
F	2.65	1.87	2.02	3.40	3.57	3.10

TAB. A.2 – Composition d'apatites de carbonatites [96].

1 - apatite silicieuse (Oka, Québec), 2 - carbonato-fluorapatite (Kovdor, CEI), 3 - fluorapatite (Sallantva, CEI), 4 - fluorapatite riche en strontium (Nkombwa Hill, Zambie), 5 - carbonato-fluorapatite riche en strontium (Gatineau, Québec), 6 - fluorapatite (Rangwa, Kenya)

La teneur en terres rares (forte prédominance des terres rares légères), bien que présentant des valeurs très variables, est toujours élevée dans les apatites de carbonatites. Habituellement, elle est inférieure à 1%. Néanmoins, elle atteint 8.3% dans les fluorapatites de Chernigov, situées en Ukraine (Hogarth [1989]). Les fluorapatites de Oka (Québec) présentent également des teneurs en lanthanides conséquentes ([97] et [96]).

Les apatites, principalement celles associées aux complexes carbonatitiques, peuvent être des minéraux fortement concentrés en terres rares. Les teneurs en lanthanides les plus élevées ont été trouvées dans des apatites de carbonatites, les plus faibles dans des apatites d'origine sédimentaire. Le rapport La/Yb est toujours plus important dans des apatites d'origine ignée (Tab A.3).

Localisation	Pays	REE	La/Yb
Oka (C)	Québec, Canada	2.4%	310
Oka	Québec, Canada	3%	270
Gatineau Park (C)	Québec, Canada	0.5%	170
Perkins (C)	Canada	0.8%	450
Chernigov	Ukraine	8.3%	550
Kaiserstuhl (C)	Allemagne	0.8%	140
Floride	Etats-Unis	323ppm	5.28
Durango	Mexique	9095ppm	59.4
Araxá (C)	Minas Gerais, Brésil	6347ppm	91.4
Araxá	Minas Gerais, Brésil	5792ppm	50.9
Tapira (C)	Minas Gerais, Brésil	1448ppm	90.1
Tapira	Minas Gerais, Brésil	1499ppm	57.6
Jacupiranga (C)	SãoPaulo, Brésil	1327ppm	98.2
Jacupiranga	SãoPaulo, Brésil	1345ppm	95.3
Angico dos Dias (C)	Bahia, Brésil	7483ppm	187
Angico dos Dias	Bahia, Brésil	7483ppm	140
Irecê	Bahia, Brésil	91.7ppm	8.78
Patos de Minas	Minas Gerais, Brésil	279ppm	11.97
Catalão	Goiás, Brésil	5585ppm	344
Igarassu	Pernambuco, Brésil	1473ppm	10.68
Itaiaia	Ceará, Brésil	209.8ppm	0.54

TAB. A.3 – Teneurs en terres rares et rapport La/Yb dans des apatites de divers pays ([92] et [96]).

C : carbonatite

Dutra et Formoso [92] ont présenté les teneurs en terres rares de 22 échantillons d'apatite et de roches phosphatées (5 échantillons de pegmatite, 10 échantillons d'apatites associées à des carbonatites et des roches alcalines, 3 échantillons de sédiments ou de roches sédimentaires, 3 échantillons de roches sédimentaires de diagenèse avancée ou de métamorphisme de bas degré, 1 échantillon d'apatite associée à de la martite), desquelles 20 étaient du Brésil, 2 des Etats-Unis et du Mexique (Tab A.4).

Cette étude permet de tirer certaines conclusions :

- toutes les apatites de carbonatites présentent des teneurs en éléments terres rares supérieures à 1000ppm ;
- les teneurs les plus élevées ont été recensées dans les complexes carbonatitiques d'Angico dos Dias (7483ppm), d'Araxá (6347ppm) et de Catalão (5585ppm) ;
- la valeur la plus élevée du rapport  $S(REE)_I/S(REE)_L$  a été trouvée dans les apatites

- de Catalão (31.4); la plus faible à Itataia (1.74), ce qui confère à ce gisement des caractéristiques de sédiments marins ;
- le rapport La /Yb de Catalão (344) est le plus élevé (celui d'Itataia, dans la région de Ceará, étant le plus faible) ;
  - les teneurs en yttrium oscillent entre 72 et 360ppm dans les apatites des carbonatites brésiliens ;
  - les apatites, associées à des oxydes de fer telles celles de Durango (Mexique), peuvent présenter des teneurs en lanthanides élevées (dans ce mode d'occurrence, concentration des terres rares uniquement dans l'apatite).

Lithologie	Localisation	Etat	REE (ppm)	$S(REE)_I/S(REE)_L$
Apatite En Pegmatite	Camisão	Bahia	1028	14.8
Apatite En Pegmatite	Camisão	Itambé	1154	16.7
Apatite En Pegmatite	Camisão	Capim Grosso	1792	29.2
Apatite En Pegmatite	Camisão	Monteiro Paraiba	828	15.7
Apatite En Pegmatite	Camisão	Limoeiro Minas Gerais	307	2.3
Apatite de carbonatite	Jacupiranga	São Paulo	1327	18.2
Apatite de carbonatite	Tapira	Minas Gerais	1448	17.8
Apatite de carbonatite	Angico dos Dias	Bahia	7483	23.1
Apatite de carbonatite	Catalão	Goiás	5585	31.4
Apatite Cristalline de carbonatite	Araxá	Minas Gerais	6347	23.4
Apatite de carbonatite dolimitique	Jacupiranga	São Paulo	1973	17
Apatite microcristalline de carbonatite	Araxá	Minas Gerais	5792	15.8
Carbonatite	Angico dos Dias	Bahia	2706	36.3
Apatite décomposée en carbonatite	Jacupiranga	São Paulo	1345	18
Apatite en carbonatite	Araxá	Minas Gerais	4843	16.9
Apatite	Tapira	Minas Gerais	1499	13.8
Apatite	Irecê	Bahia	92	8.8
Apatite	Patos de Minas	Minas Gerais	279	8.3
Apatite	Igarussú	Pernambuco	1473	6.8
Apatite	Itataia	Ceará	210	1.7
Apatite	Durango	Mexique	9095	25.9
Apatite	Floride	Etats-Unis	352	6.8

TAB. A.4 – Teneurs de REE et rapport  $S(REE)_I/S(REE)_p$  dans des apatites, des roches phosphatées et des carbonatites du Brésil [92].

Les apatites, minéraux concentrés de terres rares, sont des sources potentielles de ces éléments, qui ne peuvent être récupérés en tant que sous-produits de l'industrie de l'acide

phosphorique que si les voies chlorhydriques ou nitriques de traitement de la roche phosphatée sont celles suivies. En effet, lors de la production d'acide phosphorique par la méthode chlorhydrique ou nitrique, les lanthanides passent majoritairement en solution rendant ainsi leur récupération possible. Par la voie sulfurique favorable à la formation de phosphogypse, les lanthanides se réfugient en grande majorité dans le phosphogypse (70% par la méthode dihydrate, quasi totalité par la méthode hémihydrate). Les éléments "lourds" (Gd à Lu) vont aller préférentiellement dans la solution d'acide phosphorique. Des éléments tels que  $Ce^{3+}$ , en présence de  $Na^+$ , forment même une solution avec l'hémihydrate [8].

## Annexe B

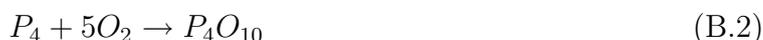
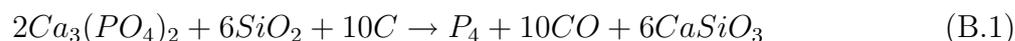
# Différents procédés de fabrication d'acide phosphorique

Deux voies, à savoir la voie humide et la voie thermique, sont envisageables pour produire de l'acide phosphorique à partir de la roche phosphatée. Le procédé voie humide, de loin le plus répandu, sera ici explicité plus en détail.

De nombreuses entreprises productrices d'acide phosphorique répertoriées de par le monde, les plus connues étant : Norsk Hydro (Norvège), Prayon (Belgique), Fertiberia (Espagne), Grande Paroisse SA (France), IMC-Agrico et Cargill Fertilizer (Etats-Unis), Donau Chemie (Autriche), Onoda et Nissan (Japon), le Groupe Office Chérifiens des phosphates (Maroc), l'Office Togolais des Phosphates, la Société Industrielle d'engrais au Sénégal, Tunisie, Jordanie,...

### B.1 Voie thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique, par réduction de phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique. Le phosphore obtenu est oxydé en  $P_2O_5$  puis hydraté en acide. Les réactions sont les suivantes :



Dans la réaction (B.1), on obtient du phosphate blanc qui est l'une des formes allotropiques du phosphore et qui a été notée  $P_4$  bien qu'à la température de réaction la dissociation en  $P_2$  soit déjà effective ; cependant on condense les vapeurs de phosphore et le produit final de la réaction est la molécule  $P_4$ . La réaction (B.2) s'effectue par combustion du phosphore blanc liquide, à  $60^\circ\text{C}$ , dans un courant d'air sec ( $30^\circ\text{C}$ ) en grand excès (30 à 35%) afin d'éviter la formation d'anhydride phosphoreux  $P_4O_6$ . La réaction est fortement exothermique et la température atteint  $1\,300^\circ\text{C}$ .

L'acide "thermique" obtenu lors de la réaction (B.3) représente de 5 à 10% de la production totale d'acide phosphorique. On obtient un acide très pur (de concentration élevée). Il se forme également, en raison de la présence de fer dans le minerai, du ferrophosphore  $Fe_2P$  (stœchiométrie approximative). Cette voie donne un acide de très haute pureté et ne conduit pas à la formation de phosphogypse mais reste très onéreuse et est de ce fait peu à peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification par extraction liquide-liquide.

## B.2 Voie humide

Le phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau, les phosphates naturels doivent être traités pour que les plantes puissent absorber le phosphore contenu. Le traitement consiste à attaquer la roche phosphatée par un acide fort (en général sulfurique même si les acides chlorhydriques ou nitriques peuvent également être usités). La teneur en l'acide phosphorique est exprimée en pourcentage de  $P_2O_5$ .

### B.2.1 Voie nitrique

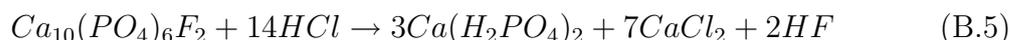
L'acide nitrique peut être utilisé pour solubiliser la roche phosphatée selon la réaction ci-dessous :



## B.2.2 Voie chlorhydrique

La voie chlorhydrique ([98] et [99]) pour la production d'acide phosphorique se déroule en trois étapes : dissolution de la roche phosphatée, contact liquide-liquide (extraction, purification, lavage) et concentration de l'acide ; et peut être schématisée par les réactions suivantes selon les quantités en acide utilisées :

- mélange de phosphate monocalcique et de chlorure de calcium :



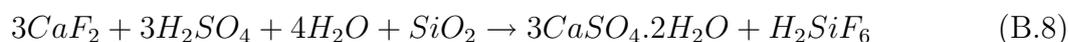
- mélange d'acide phosphorique et de chlorure de calcium :



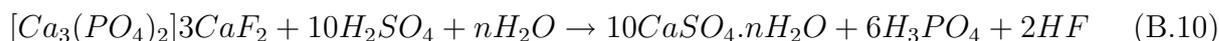
L'avantage de ces deux voies (nitrique et chlorhydrique) est qu'elles n'engendrent pas la fabrication conjointe de phosphogypses.

## B.2.3 Voie sulfurique

L'acide phosphorique, ou plus correctement acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ , peut être issu de l'attaque sulfurique de roches naturelles constituées principalement de fluorophosphates de calcium, de fer et d'aluminium (cf Annexe A). A ce titre, on peut dire que  $H_3PO_4$  est le plus important des dérivés de l'acide sulfurique. Les réactions, se déroulant en milieu hétérogène, principales, toutes exothermiques, sont les suivantes :

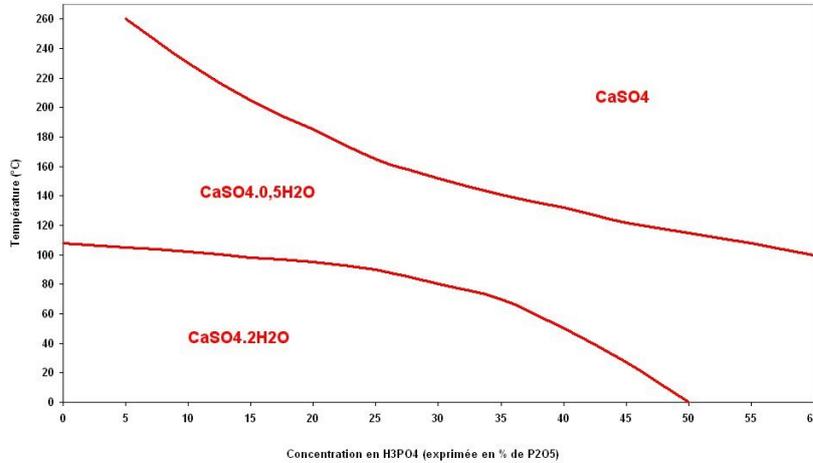


Ou correctement :



où n est le degré d'hydratation du sulfate de calcium

Selon les techniques d'attaque usitées, on conduit soit à la précipitation de dihydrate  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  appelé également phosphogypse dans ce cas bien précis, soit à la précipitation

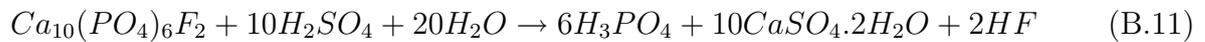


- n = 0 : formation d'anhydrite  $CaSO_4$  (50-55 % en  $P_2O_5$  à 120-130°C)
- n = 0.5 : formation d'hémihydrate  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$   $\alpha$  ou  $\beta$  (42-45 % en  $P_2O_5$  à 20-100°C)
- n = 2 : formation de dihydrate  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (phosphogypse) (30-32 % en  $P_2O_5$  à 68-78°C)

FIG. B.1 – Diagramme de Nordengren [2].

d'hémihydrate  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ , qui présente deux formes de cristaux :  $\alpha$  et  $\beta$ .

Soit pour n = 2 :



Poids moléculaire 310 + 294 + 108 → 516 + 196

Etat solide + liquide → solide + liquide

Poids de gypse / poids de minerai = 1.5

Poids de gypse / poids de  $P_2O_5$  = 5

Les autres éléments, présents initialement dans le minerai, passent en solution à l'état de sels et précipitent partiellement avec le sulfate de calcium, séparé de l'acide phosphorique par filtration. La quantité de phosphogypse formée est considérable (équivalente à plus de la moitié de la production de gypse naturel).

## Procédé hémihydrate (HH)

Il reste un procédé difficile à maîtriser car la forme hémihydratée du sulfate de calcium a tendance à se réhydrater ; le phénomène de la prise du plâtre rendant l'exploitation plus difficile. L'acide obtenu est constitué à plus de 40% de  $P_2O_5$ , le taux d'impuretés du phosphogypse étant assez élevé.

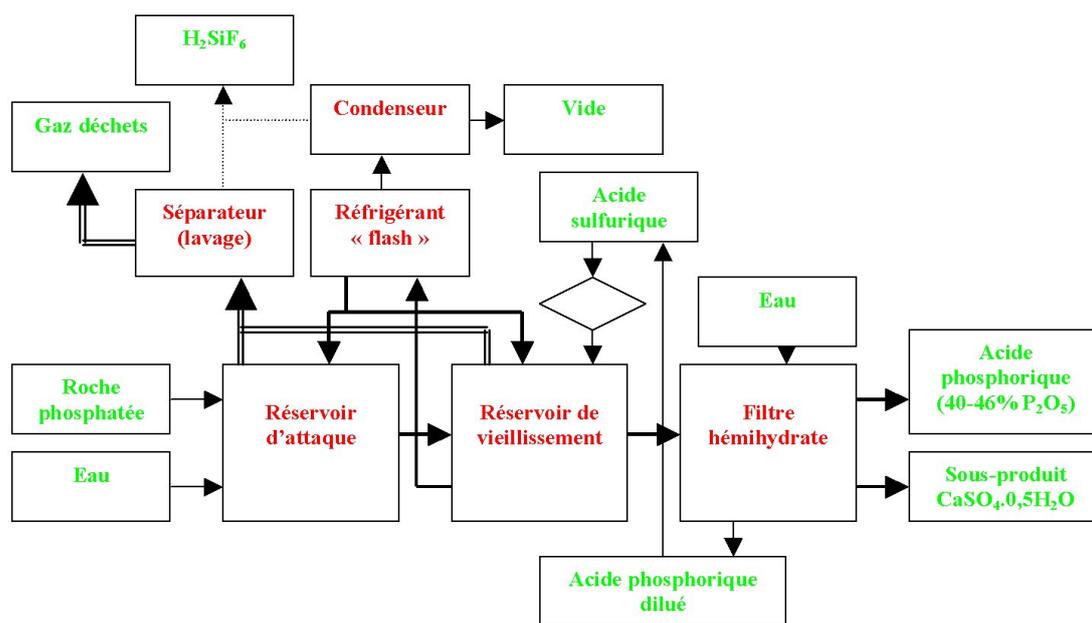


FIG. B.2 – Schéma du procédé hémihydrate (HH).

## Procédé dihydrate (DH)

Il conduit à un acide avec une teneur de 28 à 32% en  $P_2O_5$ , dont la concentration ultérieure fournit des acides titrant entre 46 et 54% en  $P_2O_5$ . Comparativement au procédé précédemment décrit, les avantages sont multiples :

- dépenses de capitaux et coûts de production et de maintenance moins élevés ;
- possibilité d'utiliser des roches humides et pas de limitation sur la qualité de ces roches ;
- meilleure capacité de traitement de diverses roches phosphatées ;
- production de plus d'acide.

Mais le phosphogypse obtenu est assez impur (avec des teneurs en  $Mn_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  supérieures aux autres procédés, composés fluorés : 1,5 à 2,5% et composés phosphatés à hauteur de 0.8%). La production d'acide phosphorique par

le biais de ce procédé, qui est le plus utilisé, comprend cinq étapes successives : broyage du phosphate, attaque sulfurique, filtration du gypse, concentration de l'acide, récupération de  $H_2SiF_6$  et purification.

1. Matières premières : les phosphates utilisés sont issus des gisements de fluoroapatites carbonatées, de chloroapatites ou d'hydroxyapatites. L'acide sulfurique provient du procédé de contact et a une concentration massique comprise entre 70 et 98%.
2. Attaque du phosphate par de l'acide sulfurique concentré : l'attaque du phosphate a lieu à pression atmosphérique dans une cuve non compartimentée équipée d'un agitateur central unique et refroidie par air. On y introduit le phosphate brut (broyé sec ou en pulpe, avec une granulométrie de l'ordre de 200  $\mu$ m), l'acide sulfurique concentré et l'acide orthophosphorique recyclé issu du lavage du gâteau de gypse formé. L'air assure simultanément le refroidissement du milieu réactionnel et l'entraînement des composés fluorés formés.

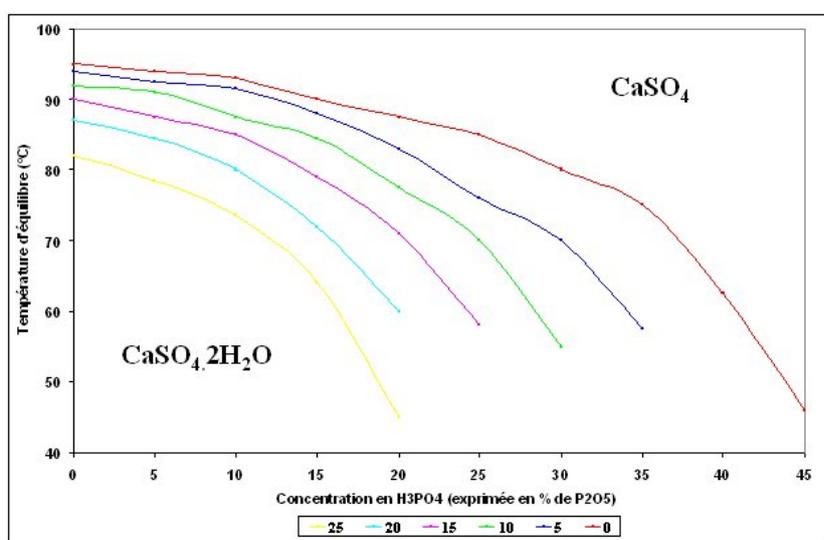
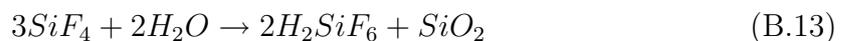


FIG. B.3 – Dépendance de l'équilibre sulfate de calcium/ $\alpha$ -hémihydrate avec la concentration en acide sulfurique.

La température de travail est de 80 °C, ce qui correspond à un procédé conduisant à la fabrication d'un acide de teneur comprise entre 28 et 32% en  $P_2O_5$  et à la formation de gypse  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Si la température de la cuve augmentait, on aurait alors formation de l'hémihydrate comme le montre la figure 2.

La technologie utilisée doit être performante afin d’assurer :

- un rendement optimal en évitant toute perte pouvant se produire soit par précipitation de gypse à la surface des grains de phosphate dont l’attaque est alors stoppée (cas lorsque la concentration en acide sulfurique est trop élevée), soit par syncrystallisation entre le gypse et le phosphate bicalcique (cas lorsque la concentration en acide phosphorique est trop faible) ;
  - la fonction de remise en suspension de la masse de gypse après un arrêt prolongé ;
  - la fonction de refroidissement (constante de la température) et le traitement du courant gazeux sortant de la cuve pour éliminer le fluor avant rejet vers l’atmosphère ;
  - la bonne dispersion de l’acide sulfurique afin d’éviter tout surplus de concentration ;
  - la dispersion des mousses provoquées par le dégagement de dioxyde de carbone  $CO_2$ .
3. Filtration : opération essentielle dans le procédé, la quantité de solide à extraire étant très importante (de 4 à 5 t/t de  $P_2O_5$  produite). La rétention de liquide dans le gâteau de gypse est considérable (de 25 à 35% massiques), ce qui implique un lavage méthodique. D’autre part, l’augmentation constante des capacités de production des unités a nécessité l’installation de filtres sous vide à table circulaire horizontale possédant des surfaces de filtration très importantes.
4. Concentration : afin de passer d’une gamme de 28 à 32% à une gamme de 40 à 54%, il est nécessaire de concentrer l’acide par une technique usuelle d’évaporation sous pression réduite. Au cours de cette concentration, les composés fluorés dégagés avec la vapeur d’eau (essentiellement  $SiF_4$  et HF) peuvent être récupérés sous forme d’ $H_2SiF_6$ .



5. Décoloration, purification : l’acide obtenu par voie humide est beaucoup moins pur que l’acide “thermique”. Il peut contenir des impuretés organiques et surtout minérales avec la présence d’éléments tels que Fe, V, Cu, Mn, Al, Pb, Cr,... On procède donc, si nécessaire, à des opérations de purification pouvant aller d’une simple décoloration-clarification à des opérations plus complexes de précipitation de certaines impuretés (tel l’arsenic sous forme de sulfure) ou d’extraction liquide-liquide en utilisant, par exemple, un solvant tel le tri(n-butyl)phosphate TBP qui extrait l’acide phosphorique sous forme moléculaire préférentiellement aux impuretés de type cationique, voire même anionique.

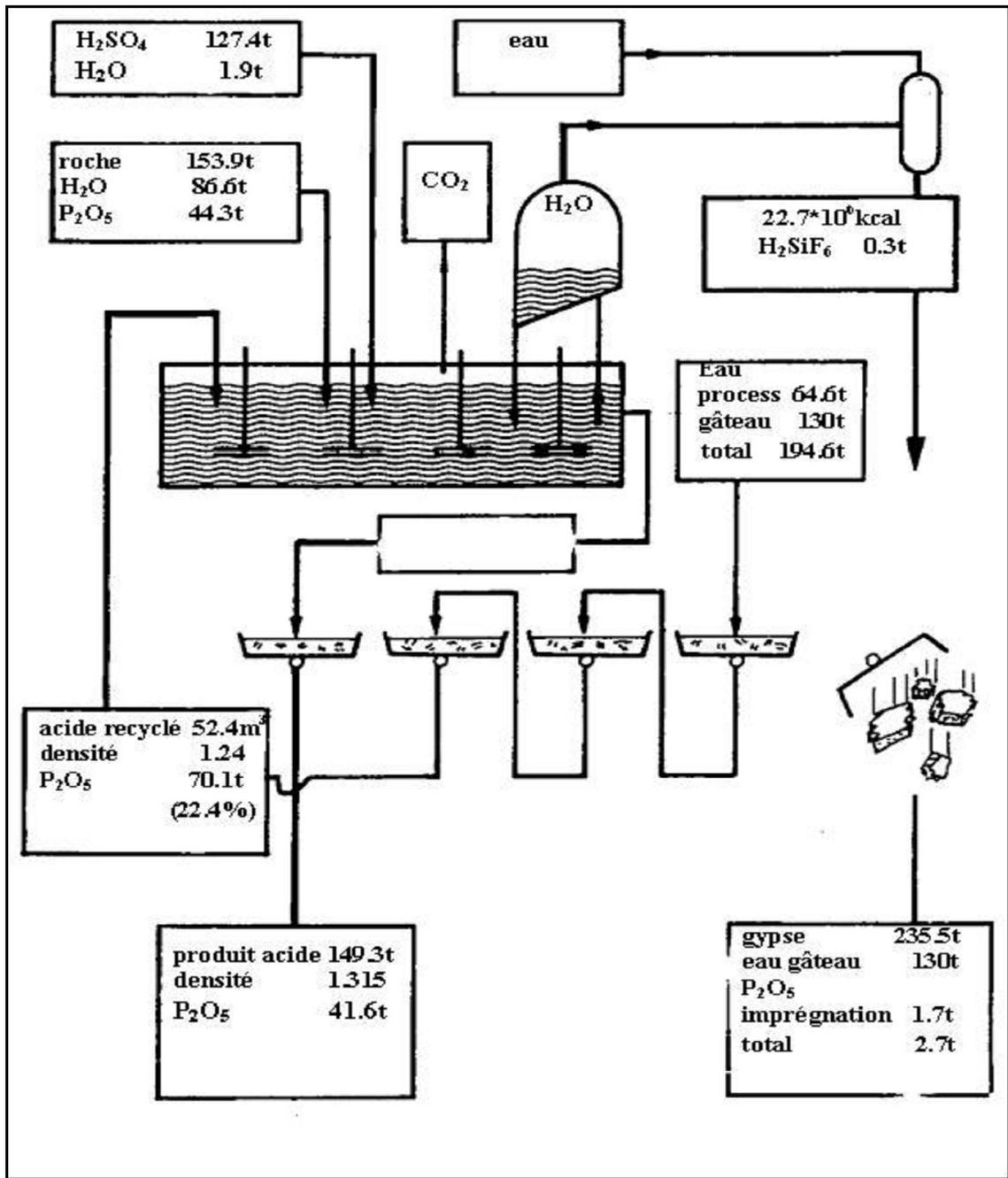


FIG. B.4 – Bilan matière d'une unité de production d'acide phosphorique (capacité de production : 1000t de  $P_2O_5$  par jour) selon le procédé dihydrate [2].

Matière première :  $P_2O_5$  (28.8%),  $SO_3$  (3.8%), CaO (49.7%),  $SiO_2$  (3.3%),  $CO_2$  (6.5%), F (3.6%),  $Al_2O_3$  (0.6%),  $Fe_2O_3$  (0.5%), MgO (0.6%),  $Na_2O$  (1%).

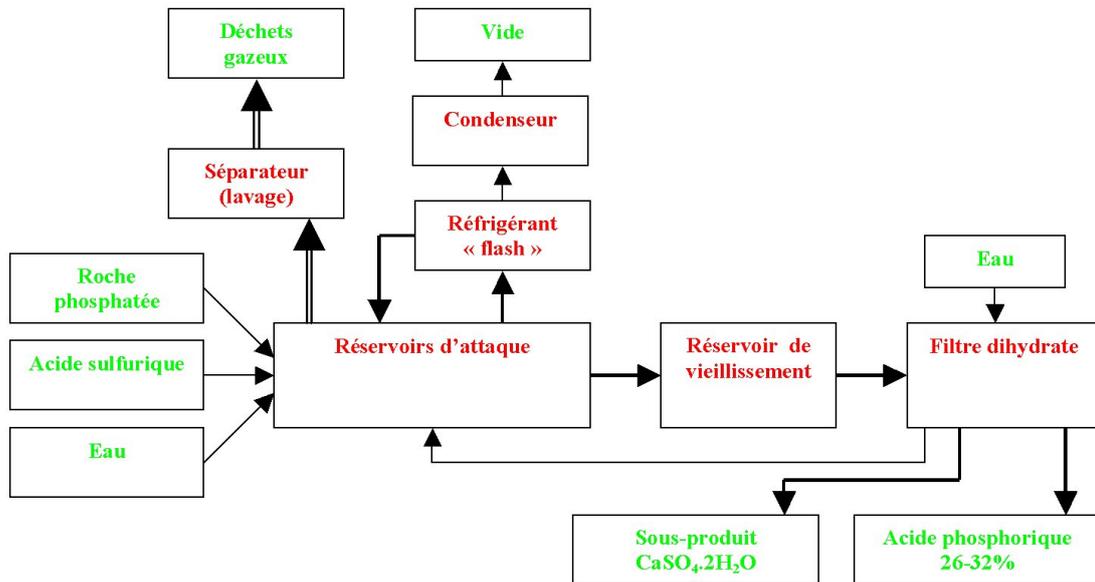


FIG. B.5 – Schéma du procédé dihydrate (DH).

## Procédés de recristallisation

**procédé héli-dihydrate (HDH)** Il permet après double cristallisation et double filtration d'obtenir un acide concentré tout en éliminant le solide formé sous forme de dihydrate. Le gâteau de phosphogypse obtenu est alors relativement "propre".

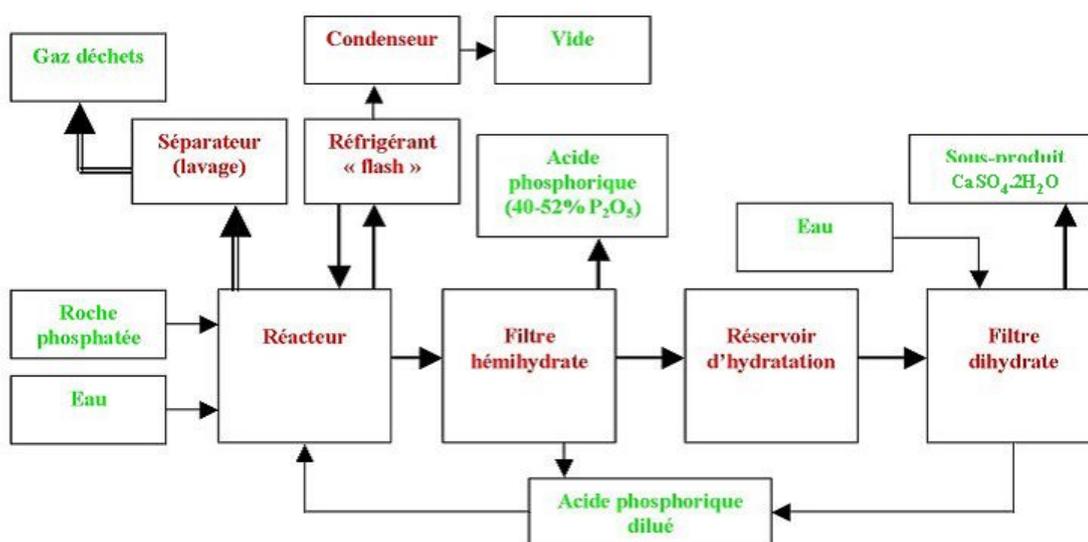


FIG. B.6 – Schéma du procédé héli-dihydrate (HDH).

**procédé de recristallisation hélihydrate (HRC)** Il diffère peu du procédé dihydrate. On se place dans des conditions hélihydrates, les réacteurs opérant sous ces conditions conduisant à la réhydratation d'hélihydrates en dihydrates.

L'acide n'est pas plus concentré que celui obtenu avec le procédé dihydrate mais le phosphogypse obtenu est plus pur.

Une optimisation avantageuse de ce procédé peut être obtenue par relavage et remise sous forme de mortier du gypse, suivi d'une seconde étape de filtration appelée aussi "procédé de repulpage".

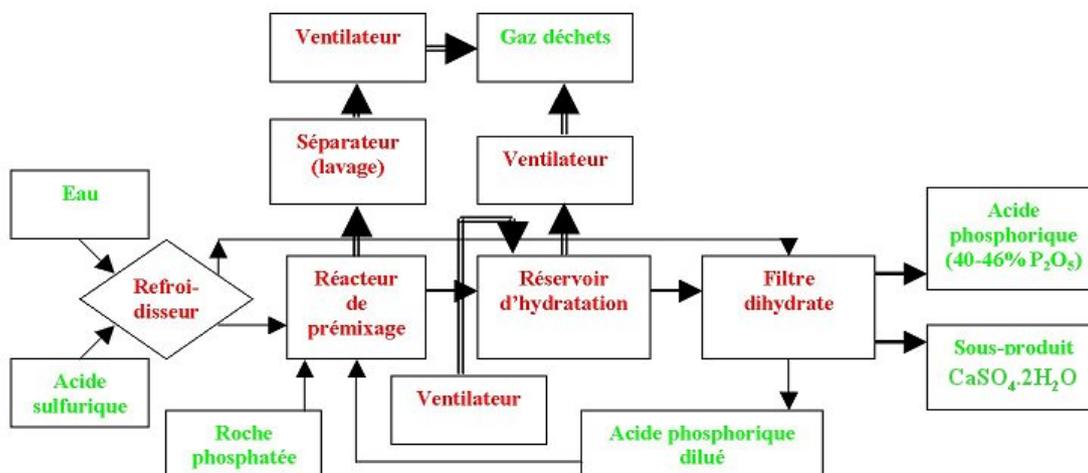


FIG. B.7 – Schéma du procédé de recristallisation hémihydrate (HRC).

Une optimisation supplémentaire du procédé HRC peut être faite par remise sous forme de boue et lavage du gypse, suivi d'une seconde étape de filtration : c'est le procédé de "repulpage". Une grande partie de l'acide libre, qui n'avait pas été éliminé lors de la première étape de filtration, peut alors l'être avec ce procédé et son efficacité peut alors être améliorée de 1% (cela dépend tout de même de la quantité en acide libre).

Le gypse issu du premier filtre est remis sous forme de boue dans un réservoir puis pompé vers un second filtre où l'eau est retirée du gypse.

Le gypse est alors lavé avec de l'eau froide provenant de l'entreprise.

Le liquide obtenu avec le second filtre est utilisé dans le premier filtre pour laver le gypse.

Le procédé de "repulpage" est en fait une étape additionnelle du lavage à contre-courant du gypse utilisant l'eau entrant dans l'usine.

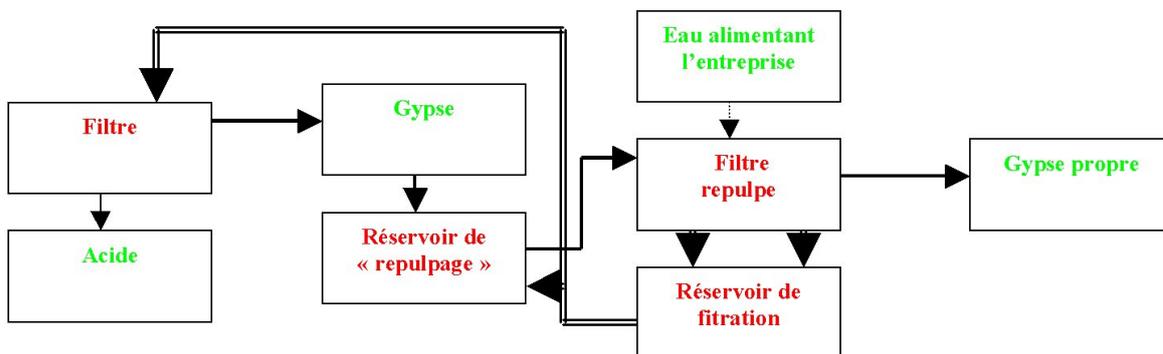


FIG. B.8 – Schéma du procédé de “repulpage”.

**procédé dihémihydrate (DH/HH)** Il consiste en une digestion sous conditions dihydrates et en une recristallisation sous conditions hémihydrates. Le phosphogypse produit peut être directement utilisable comme retardateur dans le ciment ou comme matière première du plâtre après addition de chaux (qui bloque les impuretés comme  $P_2O_5$  et F) et réhydratation naturelle.

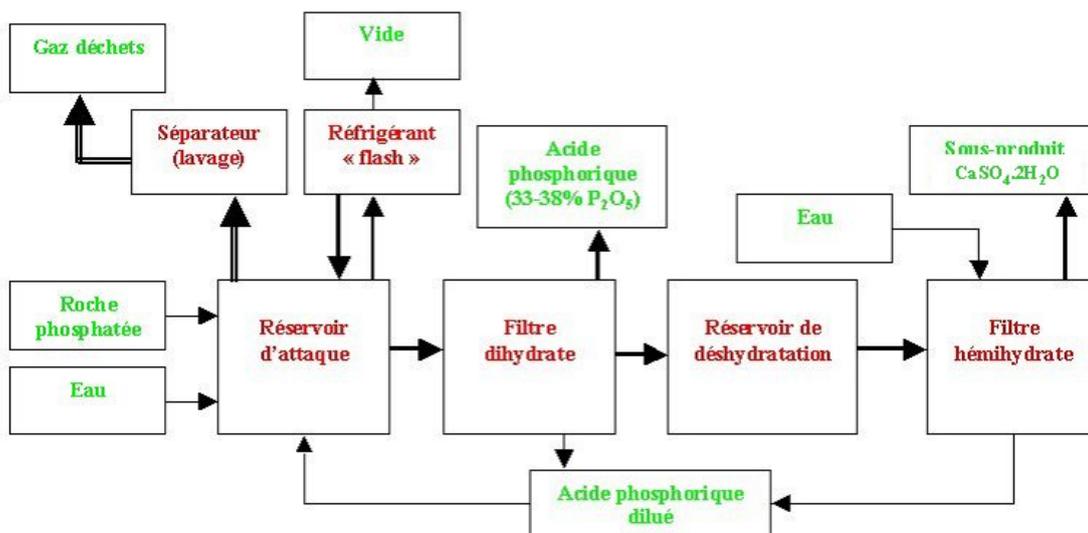


FIG. B.9 – Schéma du procédé dihémihydrate (DH/HH).

## Récapitulatif

Il est désormais possible de comparer les différentes méthodes de fabrication de  $H_3PO_4$  par voie humide à partir d'acide sulfurique.

Avantages	Inconvénients
<b>Procédé DH</b>	
Un seul étage de filtration	Teneurs en acide de 26-32% en $P_2O_5$
Installation simple	Vapeur d'eau pour évaporation requise
Utilisation de n'importe quelles roches (même broyées et humides)	Acide présentant de forts taux en F et Al
Méthode éprouvée	Rendement en $P_2O_5$ de 94-96%
Facilité de l'opération d'arrêt	Roches broyées requises
Matériaux de construction de moindre qualité requis	Stockage d'acide (30%) et évaporation requis
Coûts de maintenance faibles	
Facilité de transport dans les terrils de gypse	
<b>Procédé HH</b>	
Un seul étage de filtration	Nombre de roches traitées restreintes
Production d'un acide de haute teneur en $P_2O_5$ (40 à 48%)	Aire de filtration conséquente requise (acide à 48% en $P_2O_5$ )
Pas d'intermédiaires de stockage	Faible rendement en $P_2O_5$ (90-94%)
Possibilité d'utiliser des roches non broyées	Production d'hémihydrate impur
Facilité d'opération	Hautes teneurs en alliages requises
	Arrêt de la production pour entretien
<b>Procédé HRC</b>	
Un seul étage de filtration	Roches finement broyées requises
Méthode éprouvée pour des roches sédimentaires	Nécessité de diluer l'acide sulfurique
Produit un gypse pur	Recristallisation nécessaire
Rendement en $P_2O_5$ élevé (97%)	Nécessité de dissolution des impuretés solubles
Teneur en acide : 30-32% en $P_2O_5$	Stockage d'acide (32%) et évaporation requis
Consommation en acide sulfurique faible	Précipitation avant et après évaporation
Taux de filtration faibles	Matériaux de construction sophistiqués requis
<b>Procédé HDH</b>	
Production d'un acide de haute teneur en $P_2O_5$ (40 à 54%)	Deux étages de filtration, utilisation limitée
Production d'un acide pur (faibles teneurs en $SO_4$ ; Al et F)	Nombre de roches traitées limitées
Précipitation limitée	Arrêt de la production pour entretien
Rendement élevé en $P_2O_5$ (98.5%)	Recristallisation nécessaire
Production d'un gypse pur	Coûts de production élevés
à suivre	

suite	
Avantages	Inconvénients
Procédé DH/HH	
Utilisation de n'importe quelles roches	Deux étages de filtration, utilisation limitée
Méthode éprouvée	Coûts de production élevés
Production d'hémihydrate pur	Vapeur pour conversion requise
Rendement élevé en $P_2O_5$ (98%)	Stockage d'acide (35%) et évaporation requis
Teneur en acide élevé (32-36.5% en $P_2O_5$ )	Impossibilité de traiter des roches impures
Consommation en acide sulfurique faible	Réhydratation finale de l'hémihydrate en gypse requise
Gypse pouvant être utilisé directement pour les plaques de plâtre ou comme retardateur de prise du ciment, après ajout de chaux et réhydratation naturelle dans les piles de stockage	Roches broyées requises
	Arrêt de la production pour entretien
	Matériaux de construction sophistiqués requis
Procédé de repulpage	
Gypse pur	Coûts de production élevés
Rendement élevé	

TAB. B.1 – Récapitulatif des avantages et inconvénients des différents procédés de production d'acide phosphorique [2].

### B.3 Produits obtenus

Les solutions d' $H_2SiF_6$  obtenues (de 15 à 20%) constituent des matières premières éventuelles pour la fabrication de composés tels  $AlF_3$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $Na_2SiF_6$  ou encore  $K_2SiF_6$ .

D'après l'équation-bilan B.11, on constate que l'on obtient essentiellement 2 phases principales : l'une liquide (solution de  $H_3PO_4$ ) et l'autre solide (phosphogypse). L'acide phosphorique ainsi produit présente des concentrations pouvant aller de 28 à 54% en  $P_2O_5$  (soit 38 à 75% en  $H_3PO_4$ ).

Le phosphogypse est considéré comme un effluent pratiquement intransportable. Il est éliminé par filtration (exemple : filtre Ugeco de Rhône-Poulenc), lavé puis enfin généralement placé dans une aire de mise au rebut. Il se présente alors sous la forme d'un sable très fin, humide et de couleur jaunâtre. Sa morphologie cristalline dépend de nombreux facteurs qui sont essentiellement la surface spécifique, les impuretés du minéral ainsi que les conditions d'attaque. On peut toutefois distinguer quatre formes cristallines aux propriétés distinctes : cristaux aciculaires, tabulaires, compacts et en agrégats polycristallins.

Pour une tonne d'acide phosphorique, 5 tonnes de phosphogypse sont approximativement

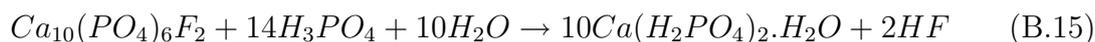
produites. Les caractéristiques chimiques et minéralogiques du phosphogypse dépendent de la nature du minerai phosphaté, du procédé voie humide utilisé, de l'âge de la pile de stockage, des contaminants éventuels du phosphogypse, de l'efficacité du site de production,... Sa teneur en  $P_2O_5$  est généralement inférieure à 2%.

## B.4 Utilisations de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est essentiellement destiné à la fabrication d'engrais (90%).

### 1. Superphosphates : engrais solides.

- Superphosphate triple (TSP) (45%  $P_2O_5$ ) : de plus en plus utilisé, obtenu suite à l'attaque du phosphate naturel par de l'acide phosphorique selon la réaction ci-dessous :



La réaction entre le phosphate naturel et l'acide phosphorique dure entre 20 et 60 minutes sur une bande transporteuse de grande largeur (jusqu'à 2m) avançant à la vitesse de quelques cm/s. Les gaz fluorés sont captés et HF éliminé par lavage à l'eau. Après stockage, la réaction se produit lentement (mûrissement) pendant plusieurs jours.

- Superphosphate concentré (25%  $P_2O_5$ ) : obtenu suite à l'attaque sulfurique et phosphorique de la roche phosphatée.

### 2. Engrais binaires NP : obtenus après neutralisation de $H_3PO_4$ par $NH_3$ .

- Phosphate d'ammonium diammonique (DAP)  $(NH_4)_2HPO_4$  : phosphate solide le plus concentré disponible sur le marché, principale source de  $P_2O_5$  de l'agriculture mondiale (particulièrement chinoise, relativement peu étendue en France).
- Phosphate d'ammonium monoammonique (MAP)  $NH_4H_2PO_4$ .

L'acide phosphorique est également utilisé :

- dans la fabrication de sels phosphatés, de polyphosphates, de savons et de détergents, de produits pharmaceutiques, de ciment dentaire, de boissons gazeuses, de gélatine, d'additifs alimentaires, d'inhibiteurs de corrosion, d'agents de protection contre le feu, de cire et de produits à polir, de produits chimiques de traitement des eaux ;
- en tant qu'agent acidifiant et aromatisant ;

- en tant qu’agent séquestrant, complexant pour métaux et stabilisant dans la transformation des aliments ;
- en tant qu’agent liant dans les matériaux réfractaires ;
- dans le polissage électrolytique, la lithographie, la photogravure, l’impression, le nettoyage des pièces métalliques ;
- dans le raffinage du sucre et la désinfection des surfaces dures à l’acide ;
- pour ignifuger des tissus et des bois, réduire l’opacité dans la fabrication du verre, teindre des textiles, nettoyer des chaudières, coaguler des latex à caoutchouc ;
- en tant que catalyseur et réactif de laboratoire.

## B.5 Élimination du phosphogypse

Le phosphogypse n’est pas une matière bien dangereuse et l’on ne connaît pas de législation particulière en visant l’évacuation, dans un pays quelconque (hormis en Floride, aux Etats-Unis) ; il obéit à la législation générale sur l’évacuation des produits chimiques.

Au sens de la directive européenne 91/156/CEE soit “toute substance ou tous objets dont le détenteur se défait ou dont il a l’intention ou l’obligation de ce défaire”, le phosphogypse est indéniablement un déchet. Mais l’administration a admis dans certaines circonstances que le sulfate de calcium recristallisé n’était plus un déchet et ce suite à l’argumentation suivante :

1. Il n’y a pas d’obligation légale de s’en défaire.
2. Le détenteur ne s’en défait pas car :
  - il organise sa production d’acide phosphorique pur assurer au sulfate de calcium divers traitements maîtrisés, dont plusieurs phases de cristallisation afin d’en faire un produit marchand ;
  - ce produit résultant d’une fabrication continue présente une composition constante estimée non dangereuse par l’administration et conforme aux exigences des clients (il se substitue dans leurs usages à des produits naturels tel le plâtre de Paris) ;
  - ce produit est employé directement par les industries utilisatrices, lesquelles le consomment en alternative à des produits naturels.
3. Le détenteur n’a pas l’intention de s’en défaire car il dispose d’une autorisation de

fabrication et d'une ou plusieurs applications directes.

### B.5.1 Mise en décharge au sol

Le stockage du phosphogypse est la solution la plus souvent retenue, pour les entreprises continentales, pour évacuer ce sous-produit de la fabrication d'acide phosphorique : elle est simple, bien connue jusque dans ses aspects écologiques, sans imprévus et d'un coût intéressant (quoique généralement supérieur au rejet en mer). Il importe dès lors de bien choisir le terrain quant à ses caractéristiques :

1. géographiques : le plus près possible de l'usine et si possible en contrebas ;
2. physiques :
  - la portance du terrain doit permettre d'y former un tas de phosphogypse aussi haut que possible, on vise environ 60m ;
  - la perméabilité doit être minimale, l'idéal étant une bonne couche d'argile totalement imperméable, celle-ci peut éventuellement être rapportée si elle n'existe pas naturellement ;
3. chimiques : un terrain basique est idéal car il a la capacité de neutraliser les infiltrations acides éventuelles.

Il existe deux méthodes de décharge :

- Voie sèche : Le phosphogypse, sous forme solide, est conduit par des transporteurs à courroie de l'émissaire de l'unité d'acide phosphorique au lieu de décharge, au moyen de bandes transporteuses ou de camions. On a recourt à cette solution plus coûteuse principalement lorsqu'on craint la contamination de l'eau. En soi, la technique est simple mais les conditions locales et, parfois, les distances à franchir de l'usine au point de décharge peuvent compliquer passablement sa mise en œuvre et rendre impératif le concours de spécialistes et l'emploi de matériels éprouvés.
- Voie humide : Le phosphogypse déchargé du filtre est repulpé dans l'eau de procédé et la suspension résultante est pompée vers des bassins de décantation où le phosphogypse se dépose tandis que l'eau de procédé déborde vers un bassin de refroidissement avant d'être recyclée vers le procédé. De ce fait, on peut facilement atteindre de plus grandes distances que par voie sèche et le recyclage de l'eau de procédé permet de récupérer la partie soluble du  $P_2O_5$  qui reste dans le phosphogypse. Par contre, s'il n'existe pas

de captation du fluor dans l'usine, les eaux de procédé sont très acides et fluorés. Cela demeure la méthode la plus courante.

Les problèmes liés au stockage du gypse sont divers et nombreux :

- Pollution atmosphérique (composés fluorés, autres éléments toxiques,...) ;
- Exhalation de gaz radon (produit de décomposition isotopique du radium) ;
- Inhalation de poussières radioactives ;
- Erosion et stabilité des tas de stockage : toutefois, le phosphogypse humide mis en tas est une matière qui a encore la capacité de se transformer physiquement et ce, pour le mieux. En effet, on peut constater que les plus petits des cristaux de gypse disparaissent progressivement ; en fait, ils se dissolvent dans le liquide d'imprégnation du tas pour recristalliser ensuite sur les plus gros cristaux. Grâce à cet apport, ceux-ci grossissent et tendent à se souder en ensembles macroscopiques qui confèrent au tas de nouvelles propriétés physiques. Dans la masse, ces ensembles constituent des plaquettes dont la perméabilité est beaucoup moindre que celle du gypse avec sa granulométrie d'origine ; en fait, les couches inférieures du tas sont pratiquement imperméables et cela a été démontré sur des tas de phosphogypse en service depuis plus de 20 ans. En surface, les dits ensembles macroscopiques se soudent en écailles qui durcissent et s'opposent à l'érosion par le vent et l'eau sans s'opposer à la revégétation naturelle grâce aux graines apportées par le vent et les oiseaux.
- Pollution des eaux souterraines due à la perméabilité, à la solubilité et à la mobilité des anions, des éléments traces, des radioéléments,... La dissolution du gypse dans l'eau de percolation est évidente à la fois diminuée et ralentie par les phénomènes de recristallisation et d'agglomération explicités ci dessus. L'acidité résiduelle du phosphogypse par exemple sera facilement retenue par un sol argileux ou neutralisée par un sol basique ; encore faudra-t-il prévoir des tranchées de retenue sur le pourtour du tas pour récolter puis neutraliser l'excédent. Les industriels ont mis en place d'énormes moyens (système membranaire, sonde,...) pour empêcher toute contamination du sol et de l'eau.
- Coût élevé...

Dans un souci esthétique et aussi pour se protéger de l'érosion due au vent et à la pluie, on recommande généralement la revégétation des terrils de gypse qui peut se faire naturellement ou de façon accélérée en déposant quelques dizaines de cm de terre et en plantant des espèces adaptées tels aulnes et bouleaux si le terril n'est pas trop acide, sinon des moyens très

énergétiques et coûteux sont nécessaires : placement d'une feuille imperméable couverte par une couche de terre de 45cm dans laquelle on a planté herbe, buissons et arbres.

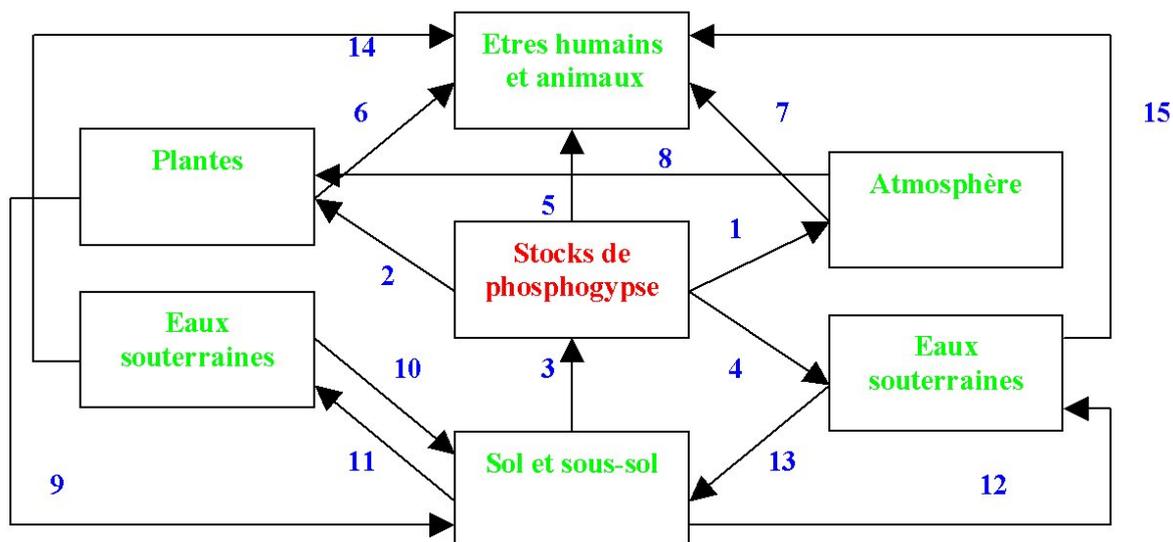
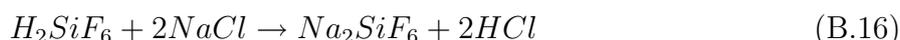


FIG. B.10 – Schéma résumant les nuisances écologiques liées au stockage des phosphogypses [8] .

- 1.Exhalation de Rn-222 et émission de F (gaz), émission des poussières ;
- 2.Incorporation directe d'éléments trace et de radionucléides ;
- 3.Lixiviation des  $SO_4^{2-}$  et F, acidité éléments trace et radionucléides ;
- 4.Erosion des stocks ;
- 5.Radiation gamma des stocks ;
- 6.Ingestion d'éléments trace et radionucléides ;
- 7.Inhalation de Rn-222, F (gaz) et poussières ;
- 8.Précipitation de poussières ;
- 9.Absorption d'éléments trace et radionucléides ;
- 10.Percolation ou infiltration ;
- 11.Erosion des stocks ;
- 12.Erosion du sol ;
- 13.Ruissellement ;
- 14.Eau potable ;
- 15.Ingestion de  $SO_4^{2-}$  et  $F^-$ , acidité, éléments trace et radionucléides.

## B.5.2 Rejets dans l'eau

Lorsque le phosphogypse est pulpé dans l'eau et la suspension déversée dans un grand flux d'eau salée, il s'y dissout très rapidement car la solubilité du gypse y est élevée (3.5 à 4 g/L suivant la salinité) et rapide. De plus, le fluor soluble principalement présent sous forme  $H_2SiF_6$  est précipité sous forme de  $Na_2SiF_6$  par le sel marin suivant la réaction :



Les différents acides sont dilués dans le flux marin au point de ne plus être mesurables à quelques dizaines de mètres du point de déversement. Le sort des métaux lourds et des éléments radioactifs est identique. Les insolubles tels que  $SiO_2$  ou les composés à sulfate très

peu solubles tels radium et strontium, sont présents en quantité minimes et sous forme de particules très petites, de sorte qu'à défaut d'être dissous, ils sont rapidement dispersés et ne s'accumulent pas à un endroit précis. Donc, pour une usine située près de ce flux, il s'agit de la solution la plus simple car la distance de pompage de la suspension de gypse est courte et le gypse disparaît définitivement.

Cependant la décharge de concentrés de phosphogypse (valable uniquement pour les entreprises implantées en bordure de mer ou d'estuaire), dans un lieu où le courant est faible, représente une forte menace de pollution pouvant entraîner un déséquilibre de la faune et de la flore ; et dans le cas où la quantité rejetée serait vraiment importante, cela peut engendrer des problèmes de dépôt et de colmatage. De plus, l'acidification locale est aussi à craindre (mais qui dit perte d'acide, dit mauvais rendement de production, ce que l'opérateur ne pourra accepter). Ainsi, les inconvénients vis-à-vis des exigences sanitaires, économiques et touristiques des régions littorales et de la navigation sont notables. C'est pourquoi, tout rejet de phosphogypse dans les corps d'eau (rivières et mers) n'est aujourd'hui plus vraiment envisageable (possibilité adoptée, depuis un certain nombre d'années, dans les pays où les lois de protection de l'environnement étaient quasi inexistantes). Les responsables industriels ont, de ce fait, été amenés à étudier de façon plus approfondie toute possibilité de valorisation des phosphogypses et de réduction des rejets.

## Annexe C

# La radioactivité des phosphogypses

Pendant le procédé de fabrication de l'acide phosphorique :

- l'uranium, le thorium et le plomb-210 passent dans la phase liquide : l'acide phosphorique
- le radium et le polonium-210 migrent dans la phase solide : le phosphogypse ([100], [8] et [101]).

Hull et Burnett [102] ainsi que Silva et al. [103] sont en accord avec ces affirmations excepté pour le plomb-210, qui selon eux, irait dans le phosphogypse. Plus précisément, Mazilli et al. [104] affirment que 100% du plomb-210, 90% du radium-226, 80% du thorium-232 et 230, et 78% du polonium-210 se retrouvent dans le phosphogypse brésilien.

Ceci s'explique par des différences de solubilité des complexes contenant ces radioéléments en milieu acide.

Les éléments radioactifs sont essentiellement présents dans les particules fines ( $< 20\mu m$ ) [105].

L'étude de l'activité des radioéléments naturels dans trois phosphogypses tunisiens de différents âges (frais, depuis 10 ans et 50 ans en tas) a montré une diminution des concentrations en uranium-238 (48% de moins), en actinium-228 (58% de moins) et en thorium-232 (58% de moins) dans les échantillons anciens. Cette réduction est due très probablement au lessivage par des procédés naturels, principalement par l'eau de pluie. La concentration en radium-226 est, quant à elle, indépendante de l'âge du phosphogypse [106].

	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{210}\text{Po}$	$^{235}\text{U}$	$^{231}\text{Pa}$	$^{227}\text{Ac}$	$^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{228}\text{Th}$
Concentration en Bq/kg	150	150	400	800	250	800	7	14	14	9	24	9

TAB. C.1 – Exemple de concentration en radioéléments d’un phosphogypse des Pays-Bas [107].

## L’uranium

L’uranium, dont l’industrie connut un essor réellement important lors de la seconde guerre mondiale (fabrication de la bombe atomique basée sur la réaction de fission fraîchement découverte), est un élément polyvalent aux réactions de solubilité complexes, dépendantes du potentiel redox. La proportion des isotopes naturels de U dans la nature est la suivante : U-238 (99.27%), U-235 (0.72%) et U-234 (0.0056%). Quatre états d’oxydation sont connus : +III, +IV, +V et +VI (états d’oxydation +IV et +VI les plus stables).

Les teneurs en uranium de la roche phosphatée varient généralement de 3 à 399 ppm selon son origine : L’uranium est donc présent en tant qu’élément trace dans les apatites. Il peut soit substituer le Ca en tant qu’U(IV), soit être adsorbé sous la forme d’U(VI) en tant qu’ion uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) à la surface des cristaux d’apatite.

Pour les minerais phosphatés d’origine sédimentaire, la radioactivité a pour origine la série de désintégration de l’U-238 (celle de l’U-235 ne constituant pas une source d’inquiétude car il est beaucoup moins abondant dans la nature).

Pour doser ces éléments radioactifs pouvant être présents dans les phosphogypses, de nouvelles méthodes d’analyse ont été mises au point ou adaptées. Ainsi, il est possible d’utiliser la méthode de spectroscopie gamma pour déterminer la concentration en uranium [108]. Les minéraux à base d’uranium ayant résister à l’attaque sulfurique et se retrouvant dans le phosphogypse (à hauteur de > 90% [31]) sont des oxydes de fer ou de titane et des phosphates de fer ou d’aluminium polymorphes [102]. 21% de l’uranium existerait dans les phosphogypses en tant que sulfates solubles [15].

L’uranium est présent sous forme de complexes qui ne sont pas les mêmes suivant les conditions de pH et redox. Il peut être sous forme de  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$  adsorbée à la surface du gypse pour un pH compris entre 4 et 7.5, d’ions uranile  $\text{UO}_2^{2+}$  pouvant remplacer deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réseau du gypse ou fluorures (ou sulfates ou phosphates [15] d’uranile pour des pH

inférieurs à 5. De plus, l'uranium (IV) et  $Ca^{2+}$  ont le même rayon (0.097 et 0.099nm respectivement) [109].

L'uranium formerait des complexes avec à la fois  $PO_4^{3-}$  et  $F^-$  [22].

Élément chimique	formule	Rayonnement	Demi-vie
Uranium 238	$^{238}U$	alpha	4 800 000 000 ans
Thorium 234	$^{234}Th$	bêta - gamma	24 jours
Protactinium 234	$^{234}Pa$	bêta - gamma	1 minute
Uranium 234	$^{234}U$	alpha - gamma	345 000 ans
Thorium 230	$^{230}Th$	alpha - gamma	76 000 ans
Radium 226	$^{226}Ra$	alpha - gamma	1 600 ans
Radon 222	$^{222}Rn$	alpha	3,8 jours
Polonium 218	$^{218}Po$	alpha	3 minutes
Plomb 214	$^{214}Pb$	bêta - gamma	27 minutes
Bismuth 214	$^{214}Bi$	bêta - gamma	20 minutes
Polonium 214	$^{214}Po$	alpha	microsecondes
Plomb 210	$^{210}Pb$	bêta - gamma	22 ans
Bismuth 210	$^{210}Bi$	bêta - gamma	5 jours
Polonium 210	$^{210}Po$	alpha	138 jours
Plomb 206	$^{206}Pb$		stable

TAB. C.2 – Chaîne de désintégration de l'uranium 238 [110].

## Le thorium

Le radioélément thorium apparaît dans l'état d'oxydation (+IV) et forme des composés solubles avec les hydroxydes, les fluorures et les phosphates. Ses composés chlorurés, nitrates ou sulfatés sont relativement solubles. Th(IV) substitue probablement le Ca dans la structure de l'apatite (similarité de leurs rayons ioniques : 0.102 et 0.89nm respectivement).

Le thorium coprécipite facilement avec des minéraux tels que les oxydes de fer ou de manganèse.

Le Th-232, abondant isotope de Th des phosphates d'origine ignée, se distribue principalement en solution quel que soit le processus voie humide suivi.

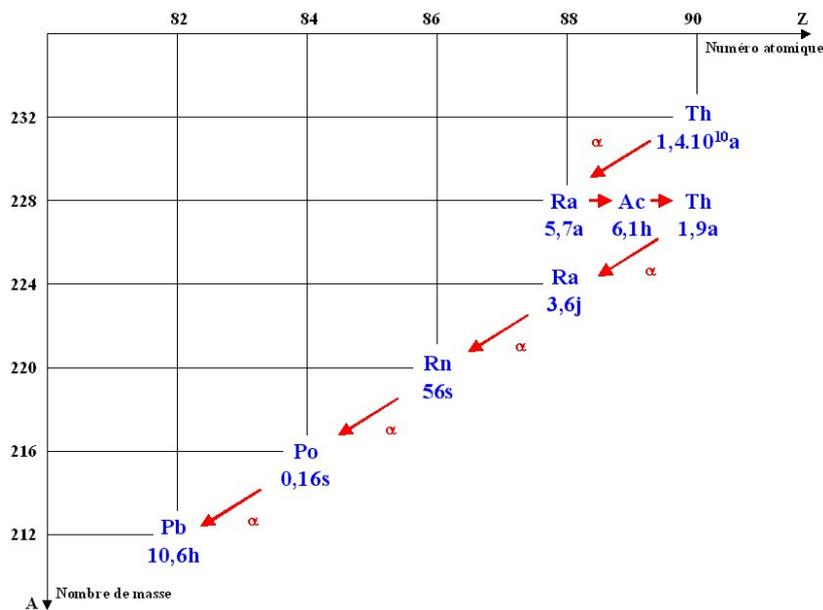


FIG. C.1 – Série de désintégration du Thorium 232.

Le thorium forme des complexes peu solubles avec les fluorures, les hydroxides (formation de  $Th(OH)_4$  pour des pH supérieurs à 5) et les phosphates ou relativement solubles avec les chlorures, nitrates, et sulfates [8]. Le thorium est présent en quantité beaucoup plus importante dans les échantillons d'origine magmatique [3].

### Le plomb et le polonium

Le  $^{210}\text{Po}$  des phosphogypses syriens (427Bq/kg en moyenne), en concentration plus importante dans les petites particules, est relativement faible par rapport aux autres phosphogypses. Il est présent dans les phosphogypses sous forme de sulfate de polonium quadrivalent et insoluble (80%) et de sulfate de polonium simple (20%). De plus, approximativement 58% du polonium a été trouvé à l'intérieur du réseau du gypse [100]. On trouve le plomb et le polonium avec des sulfates ou des carbonates [8].

### Le radium et le radon

Il s'agit d'un métal très rare, radioactif. Ra-226 et Ra-228 sont ses principaux isotopes. Lorsque le traitement de la roche phosphatée est chlorhydrique ou nitrique, le comportement du Ra est sensiblement identique à celui de l'uranium (passage en solution par solubilisation).

Lorsque le traitement est sulfurique, le Ra se distribue principalement dans le phosphogypse (à 90% alors que l'uranium reste à 95% dans l'acide phosphorique [111]). Le Ra-226, issu de la série de désintégration de l'U-238, constitue d'ailleurs la majeure source de radioactivité du phosphogypse obtenu par dissolution de roches phosphatées d'origine sédimentaire. Cet isotope pose un problème écologique car il conduit par désintégration à au Rn-222, gaz noble, inerte et à très courte durée de vie (3.82 jours). Une fois libéré de la structure cristalline, le Rn-222 est libre de diffuser à travers les pores du phosphogypse accueillant le Ra-226 et d'atteindre l'atmosphère. Certaines restrictions environnementales ont de ce fait été imposées aux phosphogypses notamment vis à vis de leur radioactivité. Les résidus renfermant du radium doivent être contenus pour éviter toute contamination des eaux de surface (à cause de la solubilité du radium) ou de l'atmosphère (à cause de l'exhalation du gaz radon). L'élimination du radium du phosphogypse reste néanmoins difficile et d'un coût relativement prohibitif. Le Ra-226 du phosphogypse peut être éliminé par traitements avec des sels d'ammonium, par concentration hydrocyclone.

Une nouvelle procédure expérimentale avec un compteur à scintillation liquide a permis de déterminer la concentration en  $^{226}\text{Ra}$  d'un phosphogypse provenant d'Huelva en Espagne (roches phosphatées sénégalaise, togolaise ou marocaine). Elle s'élève à 1178Bq/kg [112]. Le radium [102], présentant des comportements chimiques similaires au calcium dans ce système, pourrait :

- précipiter comme nouvelle phase ou bien en solution solide avec  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,
- être incluse dans des éléments organiques,
- être en solution solide dans de la radiobarite ( $\text{Ra} - \text{BaSO}_4$ ) ou  $\text{Ra} - (\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$  (Rutherford [8] rejette les deux hypothèses précédentes préférant celle-ci),
- être originaire des particules du minerai phosphaté ayant survécues à l'attaque sulfurique [8].

Il est à priori possible de prédire la distribution en  $^{226}\text{Ra}$  à partir de celle en Ba (et de façon moins précise à partir de celle en Sr) [105]. Les facteurs déterminant le taux d'exhalation du radon-222 du phosphogypse sont la concentration en radium-226 et sa répartition, le coefficient d'émanation, la pression atmosphérique et le coefficient de diffusion du radon (dépendant de la température et du taux d'humidité); mais aussi la nature du tas de phosphogypse (fissure et crôte) [8].



# Annexe D

## Utilisations du phosphogypse

### D.1 Utilisation dans l'industrie plâtrière

#### D.1.1 Procédés français Rhône-Poulenc

Ce procédé possède 4 étages et fut utilisé pour l'implantation d'une fabrique de plâtre à partir de phosphogypse en Roumanie :

1. Elimination des impuretés solubles : Elle repose sur plusieurs opérations :
  - remise en suspension et lavage dans l'eau du phosphogypse brut ;
  - élimination des graviers par tamisage humide ;
  - filtration sous vide.
2. Purification par flottation : Après remise en suspension du phosphogypse traité, on opère une purification par flottation. La flottation est un procédé de purification de solides qui repose sur la plus ou moins grande facilité avec laquelle les solides sont mouillés par l'eau. Dans la flottation, on introduit de l'air sous forme de très petites bulles dans une suspension de phosphogypse dans l'eau. Dans ces conditions, les constituants qui sont le moins mouillés (matières organiques, fines particules de phosphogypse) ont tendance à s'accrocher aux bulles d'air et à être entraînés à la surface du liquide. Une mousse produite artificiellement au sein du liquide par un agent de flottation maintient les particules en surface pendant le temps nécessaire à leur séparation. Les particules facilement mouillées par l'eau sont moins sensibles à l'action de l'air et se déposent au fond des cellules. L'ajout d'un adjuvant de flottation aux matières organiques et aux fines particules de phosphogypse permet de " s'accrocher " aux bulles d'air. Une batterie de cellules de flottation est constituée par un certain nombre de cellules identiques,

fonctionnant en série. Donc, dans chaque cellule, on réalise un brassage énergique de la suspension en présence d'air et d'agent de flottation, ce qui provoque la formation d'une mousse persistante qui surnage et est évacuée par trop-plein. Le résidu non flotté sert d'alimentation pour la cellule suivante.

3. Traitement à la chaux - Filtration : La purification par flottation est complétée par un traitement à la chaux. Ce traitement a pour but de neutraliser l'acidité phosphorique libre restante. La vitesse de dissolution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est plus lente que la vitesse de neutralisation, et il importe pour la qualité du plâtre de ne pas avoir d'excès de chaux dans le phosphogypse filtré. Cette condition est réalisée lorsque le pH après le traitement est inférieur à 4. Enfin, le phosphogypse après traitement à la chaux est essoré sur un filtre sous vide. En bref, le traitement consiste à extraire des impuretés solubles par lavage poussé à l'eau et à éliminer par tamisage humide les particules grossières ; on élimine également par cyclonage et tamisage les particules les plus fines souvent plus chargées en impuretés. Le lavage peut être complété par une neutralisation à l'aide de chaux, puis par un essorage sur un filtre sous-vide ou une centrifugation. Les eaux acides effluentes doivent être neutralisées et/ou clarifiées.

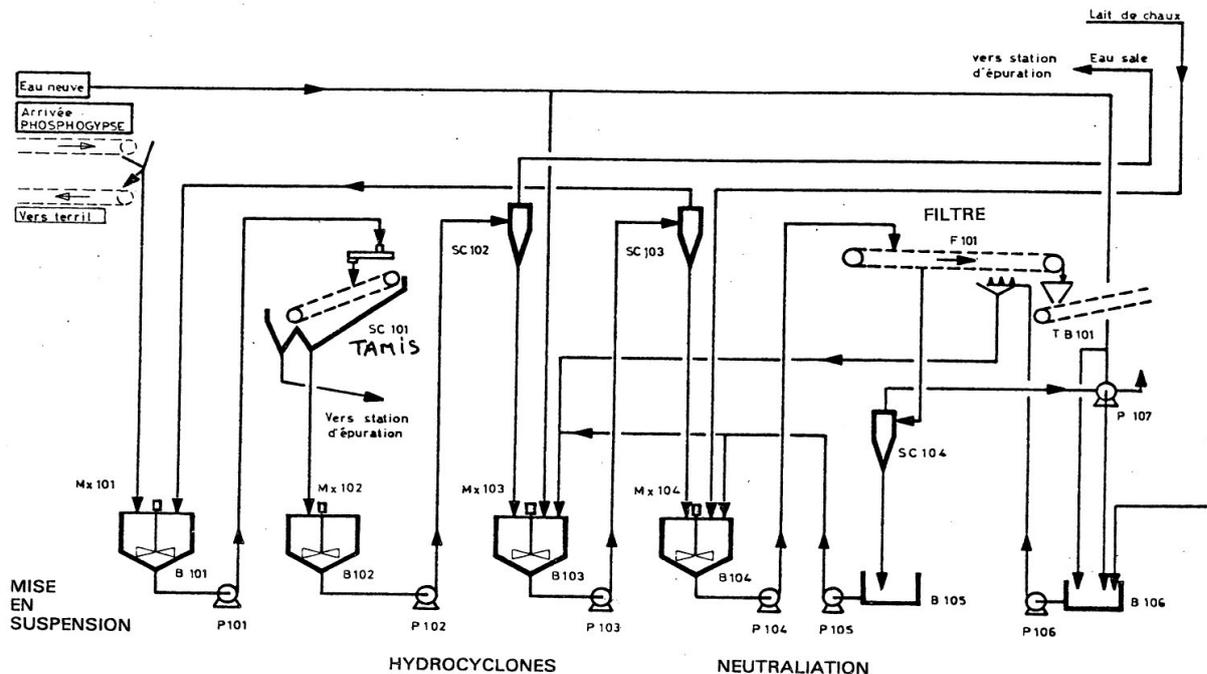


FIG. D.1 – Épuration du phosphogypse - Procédé Cdf Chimie - Section épuration.

4. Séchage - Calcination - Broyage : La calcination se fait en présence d'une forte tension de vapeur d'eau et conduit à la transformation de phosphogypse en hémihydrate puis en anhydrite III. Une des caractéristiques du procédé Rhône-Poulenc est la réalisation du séchage et de la calcination dans un même appareil breveté : le réacteur contacteur flash LEA. Le principe de l'appareil est basé sur l'écoulement "puits-tourbillons". Le gâteau de phosphogypse filtré est introduit par gravité dans l'axe d'une "tête de mélange flash" où un écoulement "puits-tourbillons" constitué par les gaz chauds, crée la dispersion flash en même temps qu'il assure le contact entre gaz chauds et phosphogypse et les réactions physico-chimiques recherchées. Au moment de l'impact gaz-produit, la coïncidence des trajectoires permet à la microparticule, ainsi créée par le gaz lui-même, de subir une vaporisation flash partielle. La particule finale a ainsi, pendant le bref instant de la vaporisation, une autoprotection par sa propre vapeur. Ceci entraîne, pour l'appareillage, une simplicité de réalisation, peu d'entretien et une conduite facilitée.

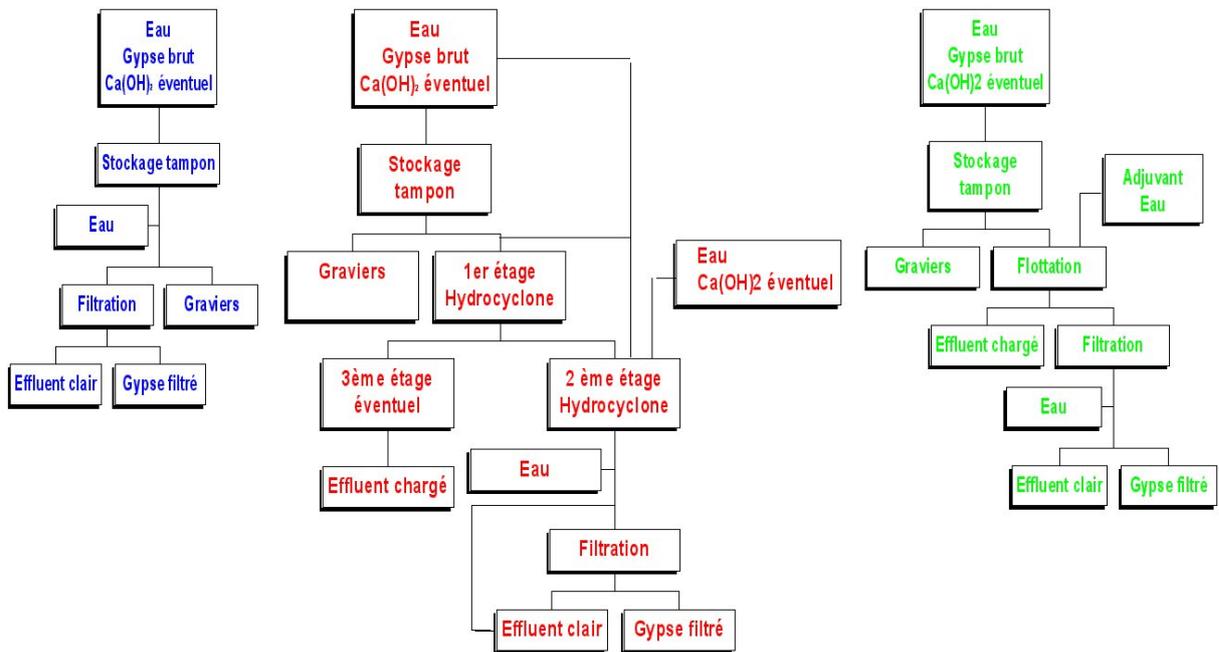


FIG. D.2 – Procédé Rhône-Poulenc de filtration-purification.

1. Lavage simple, 2. Hydrocyclonage et 3. Flottation.

En France, Rhône-Poulenc a construit 2 usines de traitement du gypse, l'une aux roches de Condrieu qui utilise un appareillage type LEA réalisant le chauffage et la calcination du gypse récupéré en un seul stade, l'autre à Grand-Quevilly près de Rouen fabriquant le

produit par un procédé comprenant 2 stades.

Le procédé LEA est caractérisé par l'emploi d'une très haute température d'attaque et présente les avantages d'un coût d'investissement et d'entretien réduit, d'un bon rendement thermique et d'une très bonne souplesse ; dans le procédé à 2 stades, on réalise le séchage par contact direct en co-courant puis la calcination par chauffage indirect en lit fluidisé. Pourtant, aujourd'hui, ces ateliers sont fermés depuis 1980 à cause des problèmes de rentabilité (45 kg de fuel nécessaire par t de plâtre contre 35 kg pour le gypse naturel).

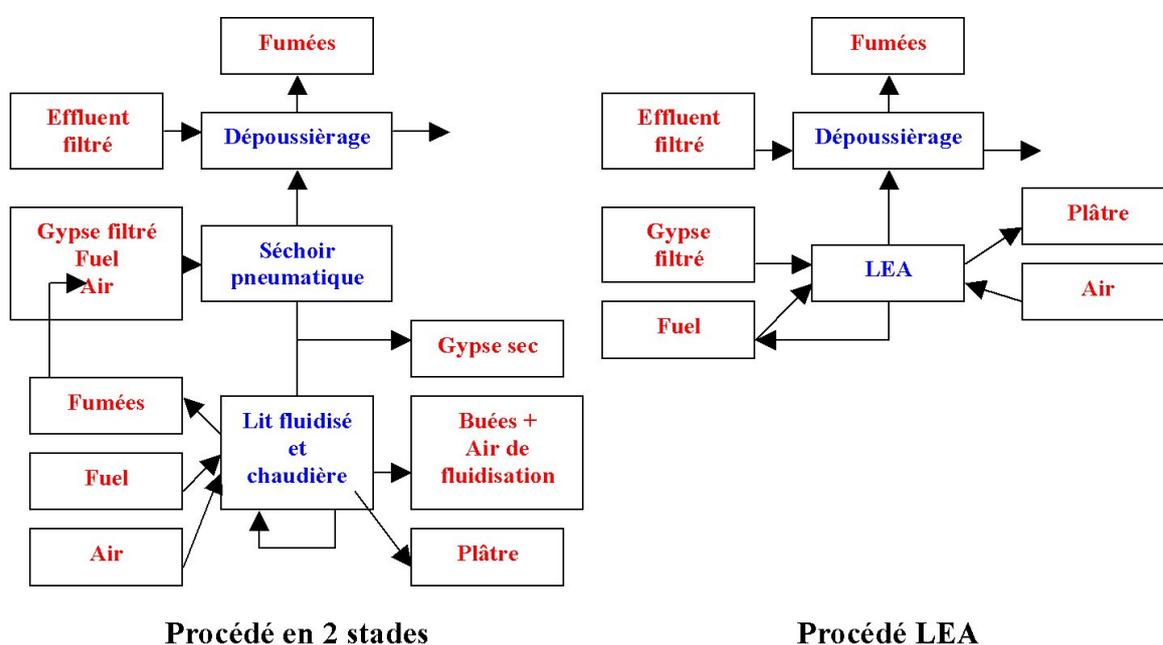


FIG. D.3 – Schémas récapitulatifs des procédés Rhône-Poulenc de fabrication de plâtre à partir de gypse résiduel.

### D.1.2 Procédé Air Industrie

Ce procédé se déroule en fait en 2 étapes :

#### 1. Traitement de purification

Le traitement d'épuration du phosphogypse est entièrement effectué en phase aqueuse et à pression atmosphérique.

Le phosphogypse brut, à la décharge du filtre de l'atelier d'acide phosphorique, est totalement remis en suspension dans de l'eau. Le passage de la pulpe ainsi obtenue sur un crible de conception spéciale permet d'éliminer les grains les plus gros constitués en majeure partie de quartz et de phosphate non attaqué. Le passant du crible est envoyé par pompage vers le réacteur de lavage. L'agitation mécanique énergique entretenue dans ce réacteur a pour effet de faire passer dans l'eau les traces d'acide, les sels solubles et les matières organiques adsorbés sur les grains de phosphogypse. Le phosphogypse ainsi lavé est séparé de la majeure partie de l'eau, entraînant les impuretés extraites (traces d'acides, sels solubles et matières organiques) dans des batteries d'hydrocyclones. Suivant l'état du phosphogypse à épurer, ce traitement peut être répété une ou deux fois. La pulpe de gypse propre récupérée à la sousverse des hydrocyclones du dernier étage de lavage est dirigée vers le réacteur de neutralisation dans lequel est ajoutée de la chaux destinée à neutraliser, lors de leur libération ultérieure, les sels acides syncristallisés dans le réseau du phosphogypse dans le but d'obtenir un plâtre de pH final neutre. Après transit dans un bac tampon, le phosphogypse épuré et neutralisé est essoré sur un filtre à bande travaillant sous vide. L'eau sale, entraînant les impuretés extraites du phosphogypse, récupérée à la susverse des premières batteries d'hydrocyclones est dirigée vers une station de traitement où elle est neutralisée et clarifiée. Elle peut être alors soit recyclée, soit rejetée en milieu naturel sans risque de pollution.

## 2. Traitement thermique

A la décharge du filtre, le gâteau de phosphogypse épuré, neutralisé et essoré, retient 15 à 18% d'humidité. Le phosphogypse est constitué par la phase dihydrate du sulfate de calcium. Pour le transformer en plâtre, il est d'abord nécessaire de le sécher puis de le cuire afin d'obtenir la phase hémihydrate du sulfate de calcium qui constitue la phase principale des plâtres.

Dans l'industrie plâtrière utilisant le gypse naturel comme matière première, les traitements thermiques sont presque toujours effectués dans les fours rotatifs ou dans des fours marmites. Ces technologies, bien adaptées au traitement du gypse naturel peu humide et grossièrement broyé, sont par contre difficilement transposables au traite-

ment du phosphogypse à cause de son extrême finesse et de son humidité élevée qui le rendent colmatant et difficilement manutentionnable.

Dans ce procédé, tous les échanges thermiques sont effectués au cours de transfert du produit dans des courants de gaz, à température et humidité rigoureusement contrôlées, à l'intérieur de colonnes de séchoirs pneumatiques à courant ascendant. Cette technologie de traitement thermique, dans laquelle chaque grain est en contact intime avec le gaz, permet, en développant au maximum la surface d'échange entre le produit et la source de chaleur, de tirer le meilleur profit de l'état de division du phosphogypse qui constitue un avantage du point de vue thermodynamique. De ce fait, les temps de séjour nécessaires pour le séchage du phosphogypse ou pour sa transformation en plâtre sont très courts (de l'ordre de la seconde) et les températures requises sont plus basses que dans les procédés conventionnels.

L'installation thermique se compose de trois séchoirs pneumatiques montés en série. Le phosphogypse épuré, humide, provenant de la section épurante, est d'abord débarrassé de son eau d'humidité par entraînement dans un courant d'air chaud à l'intérieur d'un premier séchoir pneumatique. En haut de ce premier séchoir, le phosphogypse sec, séparé dans les cyclones, peut être dirigé vers les silos de stockage ou vers l'étage de calcination constitué par un second séchoir pneumatique. Dans ce second étage, le phosphogypse sec, traité par un courant de gaz chauds à température et humidité rigoureusement contrôlées, est transformé en un mélange des phases hémihydrate et anhydrite III. Le produit calciné récupéré à la pointe des cyclones du second étage est finalement soumis à un traitement de stabilisation cristallographique dans le troisième étage par mise en contact avec un courant de gaz tièdes et humides. Ce traitement permet d'obtenir, à la sortie du dernier étage, le plâtre sous la forme hémihydrate (pure et stable). Le dernier étage assure également le transport du produit vers les silos de stockage. Après un broyage ultime, le plâtre tombe par gravité dans les silos de stockage.

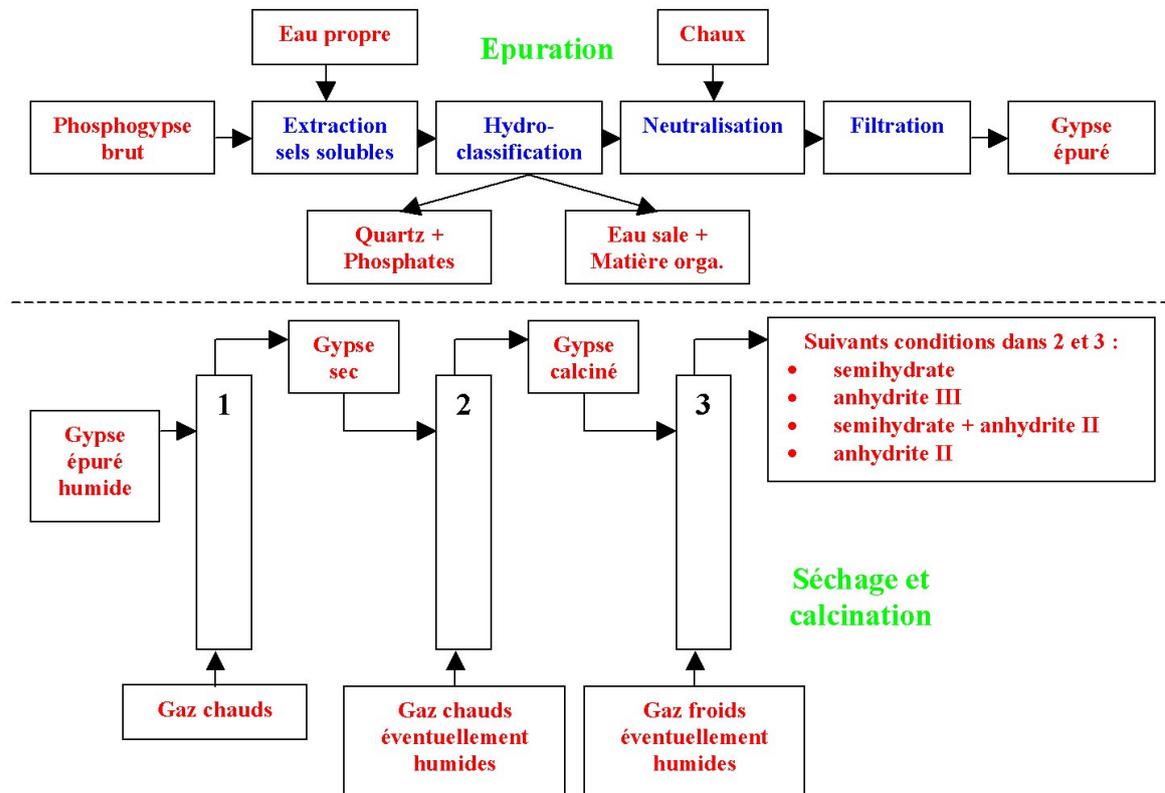


FIG. D.4 – Procédé Air Industrie de fabrication de plâtre à partir de gypse résiduel.

### D.1.3 Procédé autrichien Donau Chemie

Les impuretés (principalement des fluosilicates de sodium et des cristaux de sulfate de calcium contenant du  $P_2O_5$ ) sont séparées par un système de lavage et d'hydrocyclones. Le phosphogypse est séché dans un filtre suivi d'un séchoir centrifugeur. Il est ensuite calciné dans un four. L'énergie de chaleur est fournie par une vapeur de 16 bars provenant d'une usine d'acide sulfurique.

Donau Chemie a optimisé son système de calcination en utilisant la quantité de chaleur provenant de l'étape de concentration d'une usine d'acide phosphorique. La masse finale récupérée est d'environ 85% de la masse initiale des solides.

Les cristaux de sulfate de calcium ont une pureté de 96%.

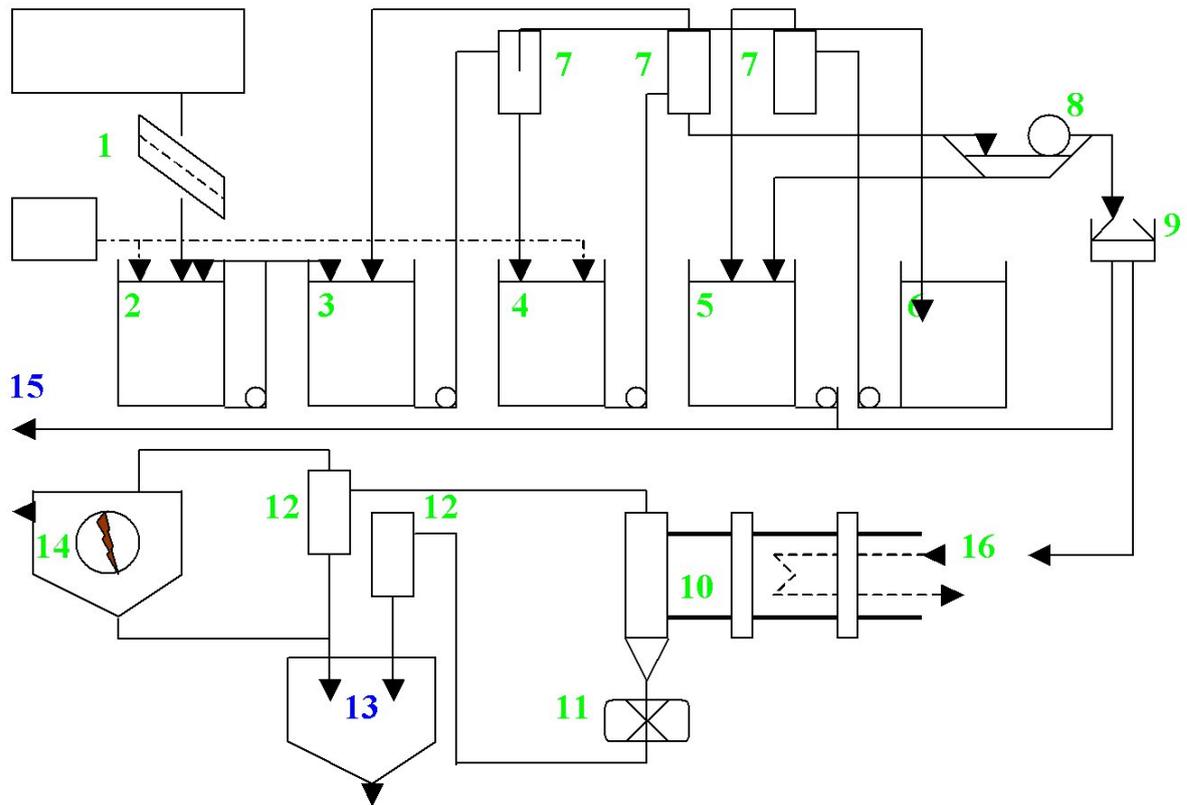


FIG. D.5 – Procédé Donau Chemie de fabrication de plâtre à partir des phosphogypses.  
 1 : grille, 2 : réservoir tampon, 3 : réservoir de lavage, 4 : réservoir de lavage, 5 : réservoir d’eaux usées, 6 : réservoir de lavage, 7 : hydrocyclone, 8 : tambour filtrant, 9 : séchoir centrifuge, 10 : four à calciner, 11 : broyeur, 12 : cyclone, 13 : silo de produit fini, 14 : filtre, 15 : eaux usées et 16 : barre.

#### D.1.4 Procédé allemand Giulini

Ce procédé permet d’obtenir un hémihydrate  $\alpha$  (aboutissant à un plâtre plus dense et plus résistant).

L’étape de purification de ce procédé est constituée d’un lavage et d’une flottation. Après purification, le phosphogypse est envoyé en suspension dans un autoclave à 120°C et à un pH compris entre 1 et 3. La déshydratation et la recristallisation ont lieu dans l’autoclave, libérant les impuretés cocrystallisées (principalement les phosphates) qui se dissolvent dans la phase liquide. La taille et la forme des cristaux d’hémihydrates (qui se forment dans l’autoclave) sont importantes et sont contrôlées par des additifs. La suspension est retirée conti-

nuellement de l'autoclave et envoyée vers un filtre où les cristaux sont lavés et contiennent 10 à 20% d'eau. Le filtrat contient du  $P_2O_5$  qui peut retourner à la fabrication d'acide phosphorique. Le traitement des cristaux après filtration dépend du produit fini désiré. Les blocs destinés à la construction sont produits en ajoutant au gâteau une quantité contrôlée d'eau et en versant le produit obtenu dans des moules dans lesquels le produit se solidifie, passant de l'hémihydrate au dihydrate. Pour la production de poudre de plâtre sec, les cristaux doivent être séchés puis broyés. Après quoi, la poudre est stockée pour une utilisation future.

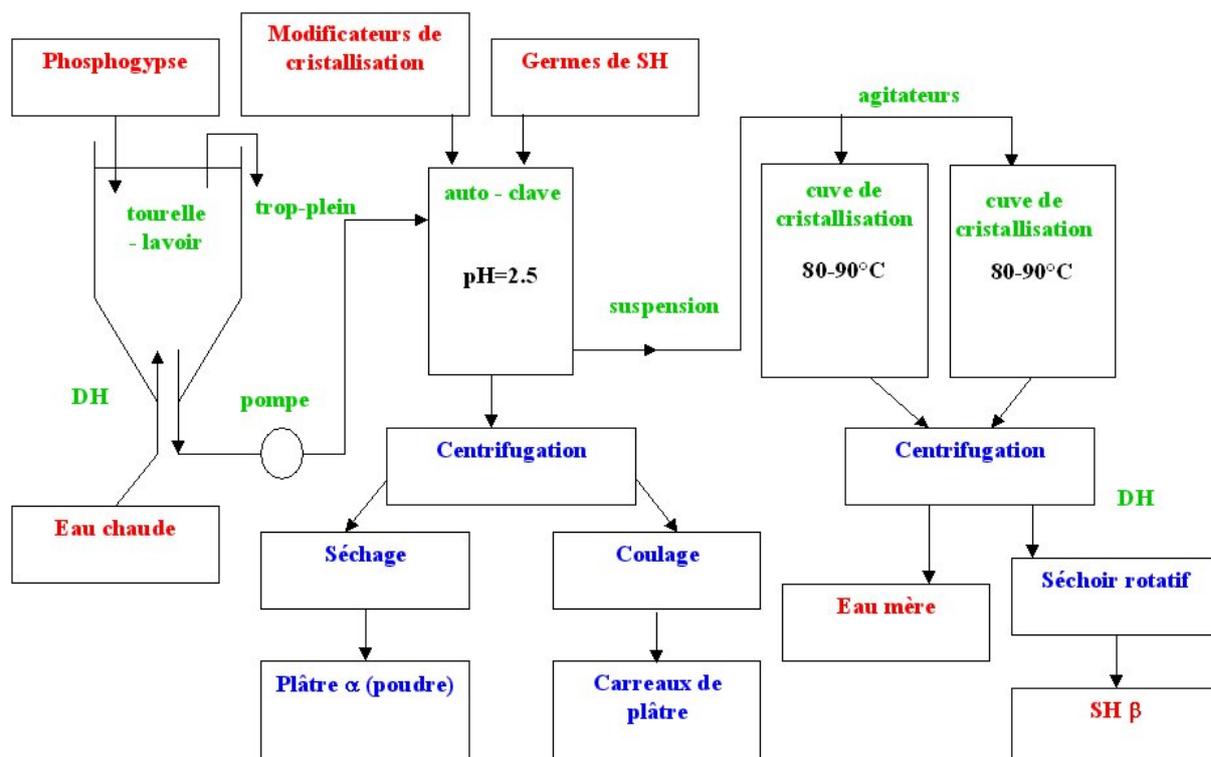


FIG. D.6 – Procédé Giulini de fabrication de plâtre à partir des phosphogypses.

### D.1.5 Procédés Salzgitter Industrie-Bau mis en place en Inde

L'emploi de phosphogypse comme matière première est une adaptation de techniques déjà développées dans les pays industrialisés. Cependant, dans la plupart des cas, le traitement du phosphogypse s'est révélé trop coûteux et la plus grande partie des usines de traitement ont progressivement arrêté leur production. Le problème peut cependant être considéré différemment à condition :

- qu'il n'y ait pas de gypse naturel à proximité immédiate ;

- que le marché local ou régional s'étende à la fabrication du ciment ;
- que la qualité du sous-produit soit adaptée, ce qui implique que le traitement du phosphate soit conçu pour permettre également la transformation ultérieure du phosphogypse en plâtre ;
- que le procédé de purification et de cuisson ne soit pas trop coûteux en énergie et éventuellement en eau propre. La société Salzgitter Industrie-Bau a développé deux exemples de réalisation pratique en Inde.

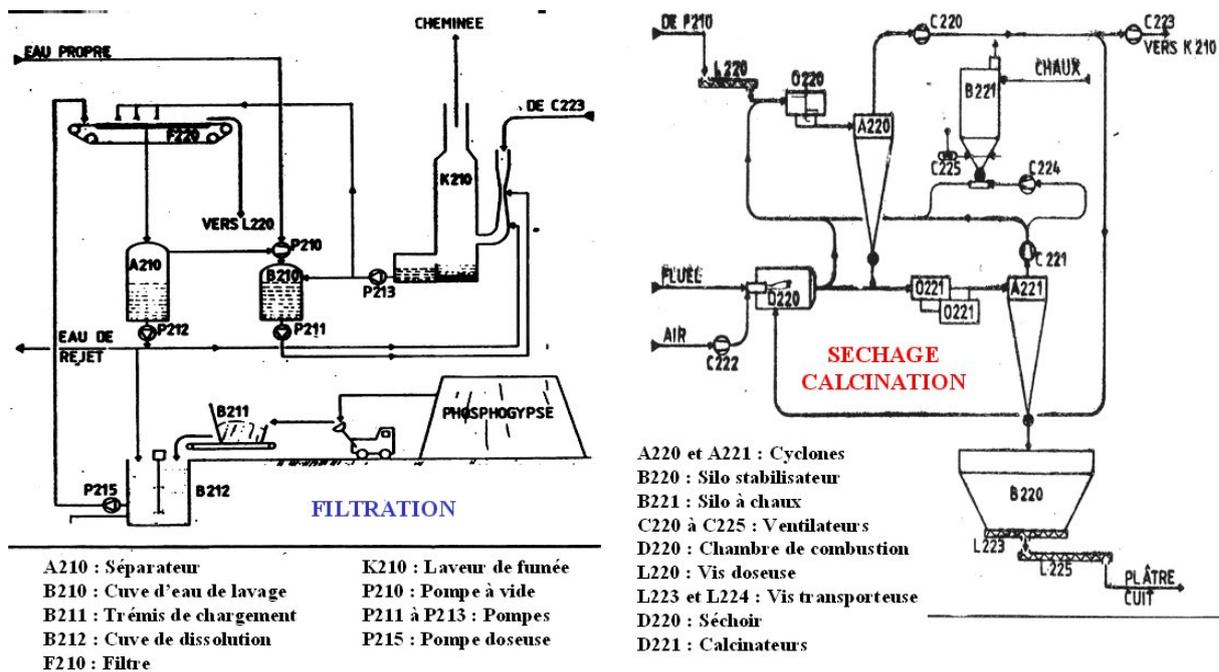


FIG. D.7 – Procédé Salzgitter Industrie-Bau (filtration et séchage-calcination) de fabrication de plâtre à partir des phosphogypses.

Dans ce cas, au vu de l'implantation des usines d'engrais produisant le phosphogypse, il semble que les deux premières conditions évoquées ci-dessus soient réunies, au moins dans la région de Calcutta.

Il s'agit d'un filtre à bande pour la filtration et un procédé Flash qui ont été retenus pour le séchage et la calcination du phosphogypse. Dans le procédé Flash, l'appareillage utilisé est, en effet, un matériel standard simple et facile à entretenir : gaine de circulation de gaz, dispositifs de traitement de poussières. Tous ces équipements statiques sont relativement bon marché et plus robustes à l'usage que les pièces mécaniques en mouvement des fours rotatifs.

Cependant, des modifications ont été introduites par rapport à un procédé Flash classique :

- séchage et calcination sont indépendants ;
- séchoir et calcinateur sont à sélection centripète, ce qui augmente le temps de rétention et homogénéise la température moyenne gaz-gypse dans l'appareil ;
- deux calcinateurs sont utilisés pour répartir la température de calcination graduellement ;
- la calcination s'opère en atmosphère de vapeur d'eau élevée (850g vapeur/kg gaz sec).

Afin de réduire la consommation énergétique, les mesures suivantes ont été adoptées :

- séchage du phosphogypse avec le gaz de sortie de la section de calcination ;
- limitation des fumées à leur valeur théorique ;
- limitation de la température des fumées à environ 100°C, réduction des pertes de chaleur, limitation de l'excès d'air de combustion et de l'introduction d'air secondaire.

Au niveau de la filtration, il y a lavage du phosphogypse et lavage des fumées de séchage-calcination. Le lavage des fumées dans un venturi permet de récupérer une quantité d'énergie par condensation des buées au contact de l'eau de lavage. L'eau chaude ainsi produite est utilisée pour le lavage du phosphogypse sur le filtre. La température du dernier filtrat est de 65°C, ce qui abaisse sa viscosité, augmente le temps d'essorage et réduit la vapeur d'eau libre. De plus, le gypse se trouve déjà à une température de 55°C avant séchage. En pratique, dans le Sud de l'Inde est essentiellement réalisé des carreaux, plaques, dalles et moellons. La fabrication de moellons de format analogue à celui de la brique traditionnelle est un choix intéressant décidé à la suite d'une étude de faisabilité sur place (moellon 46 à 60% moins cher que la brique). Il s'agit de blocs de mélange sable, plâtre, cendres volantes moulés dans des machines simples représentant un investissement limité.

### **D.1.6 Récupération des terres rares**

Un topo sur les terres rares est fait dans l'Annexe A.

Au cours des traitements pour la purification et/ou la neutralisation des phosphogypses, il est également possible de récupérer des éléments à haute valeur ajoutée tels que les terres rares (procédé viable lorsque le minerai apatitique est d'origine magmatique). Il est possible

de récupérer les terres rares des phosphogypses par lavage à l'acide sulfurique mais ce procédé n'est pas rentable [113]. Un procédé à 2 étapes (lixiviation du phosphogypse avec de l'acide sulfurique et séchage) a été mis au point, produisant un solide contenant 20-25% de  $Ln_2O_3$  (cristaux de sulfate de calcium hémihydrate riche en lanthanides) à partir de phosphogypse contenant 0.5% de  $Ln_2O_3$  [114].

Pour récupérer les terres rares initialement contenues dans le phosphogypse, plusieurs méthodes ont été testées par divers auteurs :

- l'extraction par solvant utilisant un solvant organique ne s'est pas non plus révélée efficace, le rendement de l'extraction étant inversement proportionnel à l'acidité de la solution lessivée, et la concentration (de 10 à 15%) en acide sulfurique étant trop élevée ;
- la précipitation en tant qu'hydroxydes, oxalates ou sulfates est une méthode très efficace, mais qui a été rejetée à cause des problèmes environnementaux posés par les larges volumes de déchets engendrés (Méthode de Jarosinski, Kowalczyk et Mazanek : [115] et [114]) ;
- la cristallisation est la méthode qui a été finalement adoptée. Lorsque la solution est concentrée par évaporation, le sulfate de calcium hémihydrate cristallise en un composé contenant normalement les terres rares présentes initialement dans la solution originelle (Méthode de Koopman et Witkamp : [116] et [25]).

*Méthode de Jarosinski, Kowalczyk et Mazanek (Pologne-1993)*

En Pologne, Jarosinski, Kowalczyk et Mazanek (1993) [115] ont mené des recherches concernant la lixiviation sulfurique du phosphogypse, issu du traitement d'apatites d'origine ignée de la péninsule de Kola (Russie).

Ces études reprennent les travaux de Kijkowska, Kowalczyk, Mazanek, Mikolajczyk et Pawlonska-Kosinska (1989) [114] qui portait sur la récupération de 50% des lanthanides du phosphogypse (contenant initialement 0.5 – 0.6% de  $Ln_2O_3$ ) sous une forme modérément concentrée (25% en  $Ln_2O_3$ ). Le procédé se déroulait en deux étapes : la première consistait en un lavage du phosphogypse avec une solution d'acide sulfurique à 10% (qui peut être recyclé par retour à la section de fabrication de l'acide phosphorique), et la seconde correspond à l'évaporation de l'eau et à la filtration des cristaux solides riches en lanthanides ; le phosphogypse ainsi purifié pouvant trouver de nombreuses applications dans les industries de construction.

La technologie proposée ici par Jarosinski et al. diffère selon la nature du phosphogypse :

- lorsque le phosphogypse est hémihydrate (approche A), une conversion en dihydrate est nécessaire (lixiviation à froid). Après lixiviation avec  $H_2SO_4$  à 10%, l'extraction des métaux lourds est finalisée avec une solution de NPPA (Nonyl Phenyl Phosphoric Acid) 0.5M diluée dans le kérosène. Les sulfates de terres rares sont précipités par une solution d' $H_2SO_4$  8M, qui casse les complexes NPPA-REE. Le phosphogypse lixivié peut ensuite être calciné pour produire du  $\beta$ -hémihydrate (plâtre).
- lorsque le phosphogypse est dihydrate (approche B), la lixiviation est menée à 50-60 ° C. Les terres rares du lixiviat sont récupérées après concentration de l'acide par évaporation. La purification du phosphogypse est menée via sa recristallisation en anhydrite (utilisation en tant que ciment anhydrite).

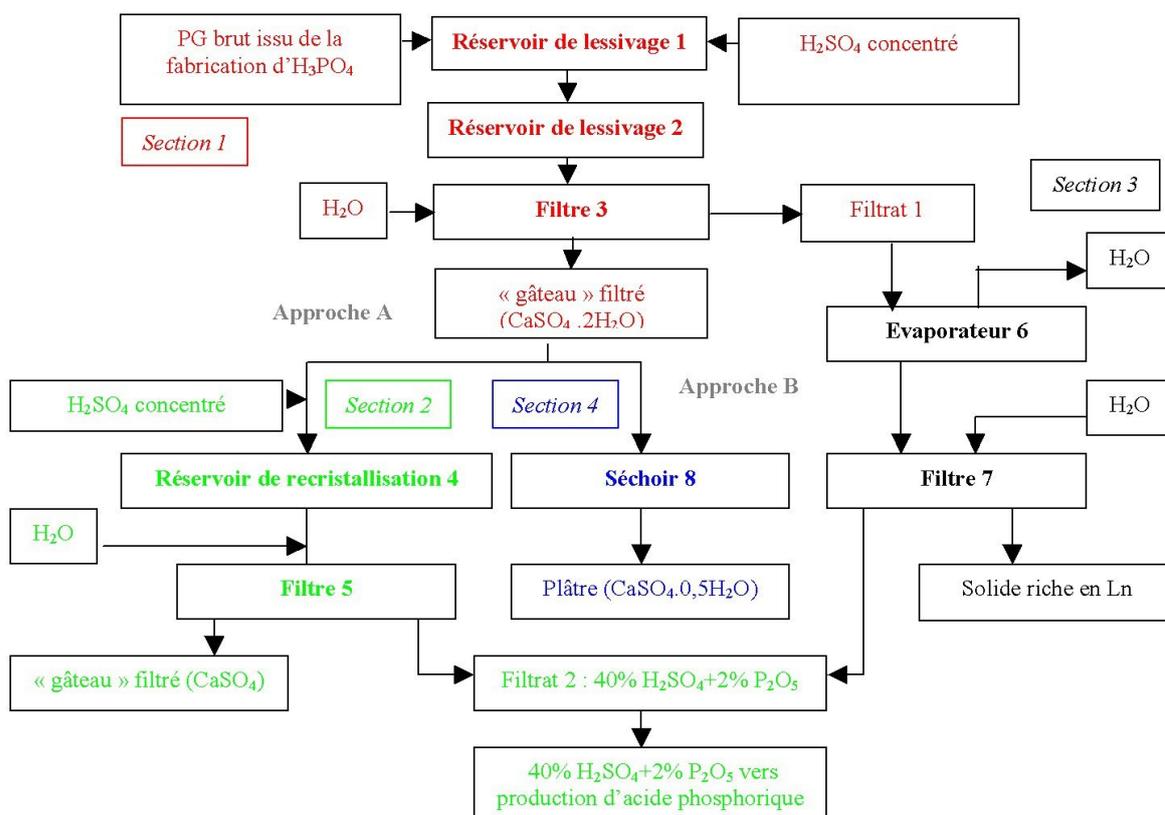


FIG. D.8 – Purification de phosphogypses issus de la péninsule de Kola avec récupération des terres rares.

APPROCHE A		APPROCHE B	
<i>section 1</i>		<i>section 1</i>	
Lessivage du PG (réservoirs 1 et 2)		Lessivage des terres rares (réservoirs 1 et 2)	
Température	20 ° C	Température	40 ° C
Concentration $H_2SO_4$	5 à 10%	Concentration $H_2SO_4$	10 à 15%
Rapport massique solide/liquide	$\frac{1}{2}$	Rapport massique solide/liquide	$\frac{1}{2}$
Temps de lessivage	6 h	Temps de lessivage	6 h
Rendement de récupération des REE	80%	Rendement de récupération des REE	52%
Filtration du PG		Filtration du PG	
Température	20 ° C	Température	30 ° C
Vide	60 à 70%	Vide	60 à 70%
Humidité du "gâteau" filtré	40%	Humidité du "gâteau" filtré	45%
<i>section 4</i>		<i>section 2</i>	
<i>Déshydratation du dihydrate</i>		<i>Cristallisation de l'anhydrite</i>	
Température à l'entrée du four	600 ° C	Température	50 ° C
Température à la sortie du four	160 ° C	Concentration $H_2SO_4$	45 à 60%
Temps de résidence dans le four	2 h	Rapport massique solide/liquide	1/1
Eau contenue	<8%	Temps de recristallisation	2 h
		<i>Filtration de l'anhydrite</i>	
		Température	50 ° C
		Vide	70%
		Humidité du "gâteau" filtré	25%
		<i>Calcination de l'anhydrite</i>	
		Température moyenne	450 ° C
		Température à l'entrée du four	600 ° C
		Température à la sortie du four	160 ° C

TAB. D.1 – Technologie de traitement de phosphogypses, obtenus suite à une lixiviation sulfurique d'apatites de la péninsule de Kola.

*Méthode de Koopman et Witkamp (Pays-Bas-2000)*

En introduisant une résine échangeuse d'ions pendant le procédé de recristallisation de l'acide phosphorique intermédiaire, les lanthanides qui étaient dissoutes dans le sulfate de calcium hémihydrate peuvent être récupérées à partir de l'acide avant qu'elles s'incorporent à nouveau dans le gypse.

Avec 250g de résine par kg d'acide phosphorique, les lanthanides sont éliminées à 53%. Le résultat diminue : la concentration en lanthanides dans le gypse est abaissée à 34%. L'efficacité de l'extraction est influencée par la réaction de recristallisation. Les lanthanides qui sont les plus facilement enlevées du gypse sont les moins extraites [116].

Bien que la résine d'acide sulfonique ait une préférence pour les lanthanides trivalentes, les ions calcium sont aussi extraits.

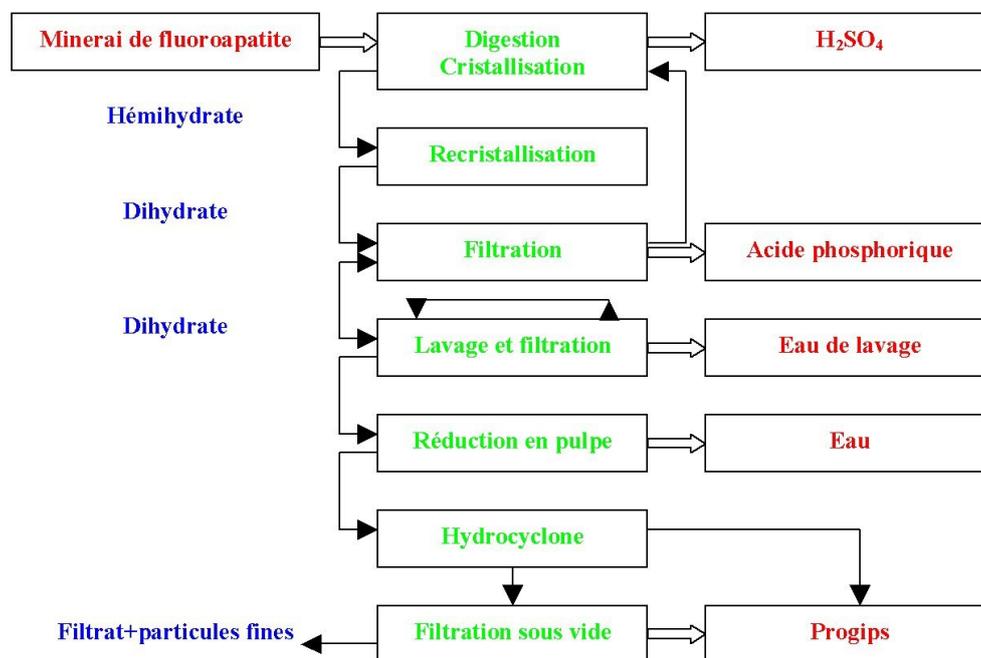


FIG. D.9 – Schéma du procédé Nissan pour la production d'acide phosphorique par le procédé HDH amélioré à l'aide du procédé récent Progips.

## D.2 Utilisation comme retardateur de prise dans le ciment

En France, compte tenu des procédés de fabrication de l'acide phosphorique, les conditions technico-économiques rendent le phosphogypse impropre à l'utilisation en cimenterie. Le phosphogypse, sans impuretés (comme le fluor et les phosphates) et peu humide est utilisé dans le ciment, à hauteur de 2 à 6%, pour en retarder la prise et prolonger ainsi son ouvrabilité. De plus, il accroît la résistance du matériau final. Il réagit à deux composés (l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite tétracalcique) présents dans le ciment qui devraient normalement s'hydrater très vite (mécanisme de la prise) et former des composés à hydrolyse lente propres à empêcher la réaction appelée prise instantanée. Tous les types de phosphogypse contiennent différentes quantités de sulfates de calcium dihydrate, hémihydrate et anhydre. Les rapports dans lesquels se trouvent ces sulfates de calcium peuvent avoir un effet sur

le comportement de déshydratation du ciment, leurs solubilités relatives dans l'eau étant radicalement différentes l'une de l'autre. La forme dihydrate reste la forme la plus adaptée à la fabrication de ciment.

Les spécifications sont :

- moins de 0.05% de  $P_2O_5$  co-cristallisé et soluble ;
- moins de 0.05% de F soluble.

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la possibilité de remplacer le gypse naturel par du phosphogypse pour la fabrication du ciment ; généralement, à condition de lui faire subir un traitement de purification :

Mehta et Brady [117] : Quand il est ajouté directement dans le clinker, le phosphogypse s'avère être un retardateur de prise du ciment élaboré. Par rapport aux ciments fabriqués avec du gypse naturel, la résistance à la compression est similaire à des temps courts mais supérieures aux temps longs.

Didamony, El-Afi et Elwan [118] : Le phosphogypse peut être utilisé directement dans la production du ciment Portland ordinaire(OPC). La présence de phosphogypse dans les pâtes de ciment n'affecte pas le temps de prise, mais améliore le taux d'hydratation ainsi que les résistances mécaniques notamment la dureté à 90 jours du ciment.

Romanescu et Dimitrescu [119] : Le phosphogypse humide utilisé comme régulateur de prise mène à une augmentation du temps de prise et à une diminution de 20 à 30% des résistances mécaniques du ciment surtout à court terme. L'élimination des éléments solubles du phosphogypse par lavage et neutralisation à un pH de 6-7 rend l'utilisation du PG comme additif pour le broyage du ciment possible. Dans le cas de ciment de qualité supérieure, le phosphogypse utilisé en tant que régulateur de prise est conditionné par la présence de  $P_2O_5$  syncristallisé (trouvé sous forme de  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) qui impose une préparation supplémentaire par repos thermique pour l'éliminer.

Ölmez et Erdem [120] et [33] : Le phosphogypse non traité retarde le temps de prise de

l'OPC et réduit sa résistance. Les phosphogypses, lavés avec du lait de chaux, pourraient être utilisés pour contrôler l'hydratation de l'OPC. La résistance à 90 jours de l'OPC préparé avec du phosphogypse est supérieure à celles de l'OPC avec du gypse naturel, ce qui est un énorme avantage. Les phosphogypses lavés uniquement à l'eau peuvent être utilisés dans l'OPC pour lesquels les résistances ne sont pas importantes.

Singh, Rhesi, Garg [121] en 1992 : Le phosphogypse peut être purifié et les impuretés réduites par un traitement avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 10-20% suivi d'un lavage à l'eau. Le phosphogypse purifié est approprié pour une utilisation dans l'industrie cimentière (ses caractéristiques mécaniques sont quasiment similaires à celles d'un ciment produit à partir de gypse naturel). En 1987, ils avaient également montré que le temps de prise du ciment est retardé avec l'augmentation de la concentration en phosphates, fluorures et acide humique. Il est nettement prolongé avec l'addition d'un mélange de ces impuretés. Les phosphates et fluorures solubles affectent le développement de la résistance à une plus grande échelle que les impuretés peu ou pas solubles. Cependant la résistance est considérablement diminué quand les impuretés sont ajoutées sous forme de mélange.

Jarosinsky [122] : Selon le procédé de transformation de phosphogypse en anhydrite II avec une solution d'acide sulfurique, les impuretés sont éliminées à un taux en dessous des normes. L'ajout de 1-1.5% en  $K_2SO_4$  dans l'anhydrite apporte des changements sur les propriétés mécaniques du

Erdogan, Demirbas, Genc [123] : Le phosphogypse non traité retarde le temps de prise des OPC et réduit leurs résistances. Le PG pouvant être utilisé pour contrôler le temps de prise de l'OPC doit être lavé avec du lait de chaux.

Altun et Sert [124] : Le phosphogypse humide peut être utilisé comme retardateur de prise à la place du gypse naturel dans l'OPC. La résistance à la compression à 28 jours la plus élevée a été trouvée dans l'échantillon contenant 3% en poids de phosphogypse.

Potgieter et Strydom [125] et [126] : Les impuretés présentes dans le phosphogypse peuvent être successivement traitées pour le rendre utilisable en tant que retardateur de

prise dans le ciment avec les mêmes performances que le gypse naturel. Ceci est probablement dû à une réduction majeure surtout des impuretés phosphatées et fluorées solubles durant le broyage humide du phosphogypse avec le lait de chaux. En 2003, il complète en disant : En considérant que de longs temps de début et de fin de prise peuvent être tolérés, le phosphogypse, lavé avec des solutions acides ou basiques diluées, pourrait être utilisé en tant que retardateur de prise. Le broyage du phosphogypse avec de petites quantités de chaux hydratées semble avoir des effets bénéfiques sur les propriétés mécaniques du ciment final. Il est surprenant que la méthode la plus courante de lavage avec une solution de lait de chaux qui est souvent recommandée ne donne pas de résultats prometteurs en terme de réduction du retard de temps de prise. A partir de cette observation et compte tenu des résultats obtenus avec le broyage du phosphogypse avec 1.25% de chaux "éteinte", on peut conclure que les phosphates responsables du retard des temps de prise sont probablement sous forme copécipités soit incorporés dans la structure du cristal du gypse plutôt que sous forme de phosphates solubles dans l'eau. Cependant, un traitement consistant à combiner broyage avec ajout de chaux éteinte est recommandé pour rendre le phosphogypse approprié comme substitut du gypse naturel en tant que retardateur de prise dans le ciment.

Büyükkoc, Aksöz, Onat [127] : Ils ont vérifié s'il était possible d'utiliser le phosphogypse contenant un maximum de 0,55% de  $P_2O_5$  et 1% de F comme retardant dans le ciment Portland. Ils ont observé que le phosphogypse est effectivement un retardant mais ils n'ont pas constaté des influences nuisibles sur le développement des résistances : les déchets de phosphogypse vieillis pouvant ainsi être considérés comme ressources de gypse qui ne nécessitent d'aucun ultérieur traitement.

Dans la littérature, nous nous apercevons ainsi qu'il existe des divergences d'opinion entre les auteurs. Nous avons surtout la confirmation que tous les phosphogypses sont très différents et qu'à chacun d'entre eux correspond un traitement spécifique.

Les débouchés qui vont suivre ne constituent qu'une partie infime de la quantité de phosphogypse produit.

## D.3 Utilisation en technique routière

C'est dans ce domaine, compte tenu des tonnages de matériaux utilisés, que les recherches récentes se sont développées sous l'impulsion des ministères de l'industrie, de l'environnement et de l'équipement. Les phosphogypses possèdent des propriétés chimiques, physiques et mécaniques qui les rendent utilisables comme sous-bases pour les chaussées, parkings et autres constructions similaires.

Deux voies essentielles de recherche sont suivies :

- utilisation du phosphogypse en assise de chaussée ;
- utilisation du phosphogypse en terrassement.

### D.3.1 Utilisation en assise de chaussée

Trois techniques ont été étudiées :

1. technique du grave laitier : L'idée a été lancée par la mise sur le marché d'un gypse sodé : le gypsonat, commercialisé par Lambert industrie et utilisable en remplacement de la chaux comme activant à une dose comparable au grave laitier ce qui permettrait d'éliminer au maximum 4% du phosphogypse. On a cherché à utiliser le phosphogypse dans cette technique à des doses maxima. L'activation sulfatique étant plus lente que l'activation calcique ou sodique, l'étude a porté sur des mélanges sulfate-soude et sulfate-chaux en vue d'obtenir un activant qui donne une prise suffisante à court terme puis une croissance des résistances à long terme. Les études entreprises ont montré en particulier dans le cas de l'activant phosphogypse soude beaucoup plus séduisant que phosphogypse chaux des améliorations sensibles des caractéristiques qui permettent d'entrevoir des dosages en phosphogypse nettement plus importants (7 à 8 fois plus que dans le gypsonat) avec l'avantage de pouvoir utiliser du phosphogypse brut, ce qui demande peu d'investissement de la part des producteurs qui n'ont plus à réaliser que des dépôts.
2. technique des cendres volantes : Cette technique est employée depuis le début des années 70 suivant 2 utilisations : associées à la chaux, les cendres volantes constituent un excellent liant ; utilisées avec de la chaux et du gypse elles fournissent un mélange utilisable en couche de fondation (91% de cendres, 4% chaux et 5% de gypse). Dès 1977, ce mélange ternaire (le phosphogypse remplaçant le gypse naturel) était retenu

dans le catalogue des structures types de chaussées neuves. Les études ont montré qu'en remplaçant le gypse par le phosphogypse, on obtenait une amélioration sensible des performances et qu'il était possible d'utiliser des dosages en phosphogypse bien plus élevés.

3. technique des graves-ciment : Le liant est alors constitué d'un mélange de laitier moulu et de phosphogypse additionné de soude permettant ainsi de réaliser un " ciment " sans clinker. Les études du liant ont permis d'établir 2 formulations : l'une à forte teneur en phosphogypse (50%) dont les performances suffisent en technique routière, l'autre à plus faible teneur (20 à 30%) mais dont les performances mécaniques sont très élevées et qui peut être utilisée dans des bétons non armés.

### **D.3.2 Utilisation en terrassement**

Son emploi dans ce domaine a fait l'objet de nombreuses recherches compte tenu des volumes considérables de matériaux mis en œuvre. Ces études ont porté sur la définition des caractéristiques géothermiques et de la compressibilité du produit, l'étude d'un terril à Wattrelos et d'un remblais à expérimental à Thumeries, ainsi que des expérimentations en grandeur nature du comportement mécanique de la pollution. Il ressort de ces travaux que l'emploi du phosphogypse en terrassement est sujet à caution, compte tenu de sa granulométrie très fine et de sa solubilité d'une part et de sa tendance à la fissuration d'autre part. A cela, s'ajoute un point de vue économique peu favorable car ce procédé ne peut être envisagé que dans un rayon de quelques dizaines de kilomètres autour des lieux de production sous peine de voir le coût du transport devenir prohibitif. On peut aussi envisager d'étendre ces techniques au domaine du génie civil et la construction des plates-formes industrielles et commerciales comme c'est le cas au Portugal.

## **D.4 Utilisation comme amendement et comme ajout aux fertilisants**

Le phosphogypse peut être utilisé comme amendement (Agrigyps, mis au point par CDF Chimie AZF) afin de combattre, par exemple, les effets de la salinité et de l'alcalinité des sols inondés par l'eau de mer.

Il peut également être utilisé comme engrais simple (apport essentiel de soufre) ou comme

matière de charge pour ajuster le pH des engrais.

## **D.5 Utilisation dans la fabrication du sulfate d'ammonium**

Le remplacement du gypse synthétique par le gypse naturel dans la réaction de double décomposition du sulfate de calcium par le carbonate de calcium (insoluble et précipitant) et le sulfate d'ammonium (servant d'engrais, de nos jours peu utilisés) n'est pas nouveau, la première usine utilisant ce procédé ayant initié sa production en France en 1942. Certaines impuretés peuvent poser problème. Il est donc nécessaire de les éliminer par épuration du phosphogypse.

Par ailleurs, il est également possible de produire du sulfate de potassium par réaction du phosphogypse et du chlorure de potassium (pouvant aussi servir d'engrais).

## **D.6 Utilisation dans la fabrication du soufre**

Par réduction de sulfates par du charbon, on obtient du sulfure de calcium pouvant être décomposé en hydrogène sulfuré par l'acide conduisant au soufre par oxydation.

Dans le cas où l'on utilise des sulfates résiduels, ceux-ci sont réduits non plus par le charbon mais par les produits issus de la combustion incomplète du fuel. Ce traitement se fait dans une installation comportant deux réacteurs en lit fluidisé. Un rendement de 38% peut être atteint. L'inconvénient majeur de l'utilisation du phosphogypse est sa granulométrie trop fine, 25% ne pouvant être retenus dans le lit fluide. Cette technique séduisante n'est utilisable qu'en cas de pénurie grave car ce procédé est trop " gourmand " énergétiquement (nécessité de travailler à haute température :950°C).

## **D.7 Utilisation dans la fabrication d'acide sulfurique et d'agréats**

Par grillage en milieu réducteur, on peut transformer le sulfate de calcium en agrégats fondus, dont le contenu n'est pas facilement libéré par lixiviation à l'eau tandis que le  $SO_2$

dégagé est alimenté à une fabrication d'acide sulfurique. En effet, le principe du procédé est de transformer  $CaSO_4$  en  $CaO$  et  $SO_2$  (réactions de Müller-Kühne), puis de transformer  $SO_2$  en  $SO_3$  pour produire de l'acide. Ce procédé a été étudié en Floride il y a une dizaine d'années. S'il se développait, il pourrait être intéressant car, outre le recyclage de la valeur  $SO_4$ , il fournit un agrégat non polluant susceptible de multiples utilisations comme fondation d'ouvrages dans des régions qui ne disposent pas de ressources naturelles en agrégats solides. Il convient ensuite de combiner  $CaO$  avec de la silice pour produire un clinker. Le coût élevé de l'énergie et le coût relativement bas du soufre rendent actuellement cette filière non économique.

## D.8 Utilisation comme charge et pigment

L'industrie papetière utilise des pigments minéraux comme charge et comme agent de couchage. Diverses opérations (épuration du phosphogypse, ozonisation, broyage, tamisage) permettent d'obtenir un phosphogypse d'une blancheur acceptable en tant que charge ; en revanche, l'obtention en tant que pigment est difficile étant donné la granulométrie nécessaire beaucoup plus faible. De nombreux tests et pilotes ont été réalisés ; mais, seule l'usine de Sii-linjarvi (Kemira Chemicals Oy, Finlande) a développé le procédé.

Le phosphogypse peut être également utilisé comme charge minérale dans les peintures : il est tout d'abord soumis à l'action d'acide sulfurique dilué dans un broyeur à boulets, ce qui a pour résultat d'éliminer les impuretés gênantes et d'élever le pouvoir absorbant du produit final vis à vis des huiles, puis, il est séparé de la liqueur acide, séché à  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ) et est ensuite calciné à une température variant de  $750$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) pour éviter la coloration que provoqueraient les impuretés carbonées aux températures extérieures ; mais aussi dans les verres, plastiques, colles, céramiques...

## D.9 Les nouvelles utilisations

Le phosphogypse peut participer à la synthèse de produits chimiques de haute valeur commerciale tels  $CaS$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ , ...

La découverte de nouveaux liants hydrauliques tels la Ducleite (par Dussel C. en 1986)

ou encore le Gypcement (par Couturier J.), trouvant de nombreuses applications dans des domaines très variés, a permis d'envisager de nouvelles utilisations du phosphogypse.



# Annexe E

## Base de données

Dans cette annexe sont répertoriées les données dont nous avons eu besoin dans ce mémoire.

Solubilité :

phase	solubilité $g.L^{-1}$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2.41
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	3.2
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$3.1 \cdot 10^{-1}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2 \cdot 10^{-2}$
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	18.3
$CaHPO_4$	$3.0 \cdot 10^{-1}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2 \cdot 10^{-2}$
$Ca_2P_2O_7$	"insoluble"
$Ca_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	"lentement soluble"
$SiO_2$	0.14
$CaCO_3$	0.35
$Ca_4AlSi(SO_4)F_{13} \cdot 12H_2O$	2.27
$(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$	2.55
$NH_4F$	1000
$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	648
$(NH_4)_2SiF_6$	185
$NaF$	42
$KF$	
$Na_2SiF_6$	7.5
$Na_3AlF_6$	0.41
$K_2SiF_6$	1.7
$MgF_2$	0.076
$CaF_2$	0.0146

TAB. E.1 – Solubilités de quelques phases dans l'eau à 25°C.

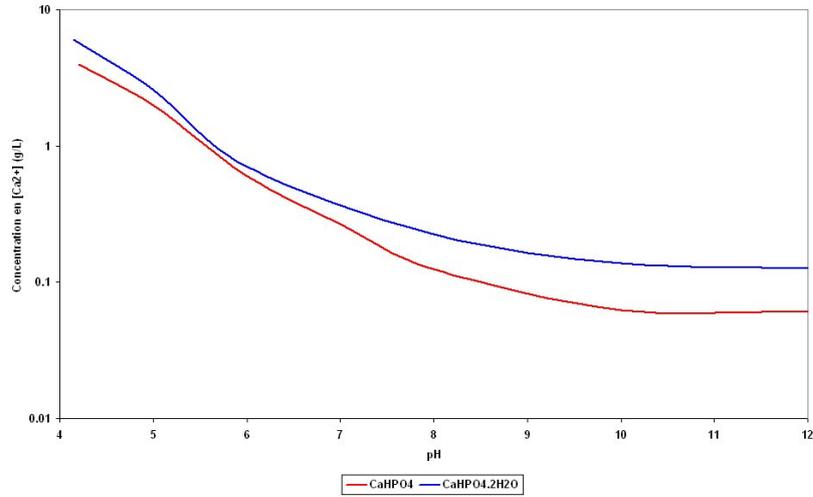


FIG. E.1 – Évolution de la solubilité de  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  et de  $CaHPO_4$  en fonction du pH.

Fabrication des solutions solides :

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$		50mLK <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mL	$CaFPO_3 \cdot 2H_2O$		50mLK <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mL
$CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O$				$CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaFPO_3 \cdot 2H_2O$			
moles %	pds %	+ mLK <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	moles %	pds %	+ mLNa <sub>2</sub> FPO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
1	0.999	0.64	>5.15	1	1.01	0.56	5.15
2	1.999	1.29	>5.2	2	2.02	1.13	5.2
5	4.997	3.32	5.35	5	5.05	2.92	5.35
10	9.996	7.01	>5.65	10	10.10	6.17	5.65
20	19.53	15.77	>6.35	20	20.18	13.88	6.35
40	39.99	42.04	>8.45	40	40.27	37.02	8.45
60	59.999	94.60	>12.65	60	60.26	83.30	12.65
80	79.992	252.26	>25.5	80	80.18	221.04	25.5

TAB. E.2 – Caractéristiques des réactifs nécessaires à la fabrication des solutions solides.

Relations entre les différentes formules utilisées pour exprimer le pourcentage d'ions étrangers en solution solide dans le gypse :

- Dans une analyse chimique élémentaire, on exprime les différents ions phosphate en  $P_2O_5$ . On formulera donc la quantité d'ions phosphate syncristallisés sous la forme  $\frac{P_2O_5}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + P_2O_5}$  en pourcentage pondéral, en précisant s'il s'agit d'ions  $\ll HPO_4^{2-} \gg$  ou  $\ll FPO_3^{2-} \gg$ .
- Dans les calculs, on utilise les fractions molaires  $\frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + HPO_4^{2-}}$  ou  $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-} + FPO_3^{2-}}$  des ions phosphate  $HPO_4^{2-}$  ou  $FPO_3^{2-}$  dans le mélange binaire des formes  $(SO_4^{2-} + HPO_4^{2-})$  et

$(SO_4^{2-} + FPO_3^{2-})$  respectivement qui occupent les sites "sulfates" de la phase gypse.

– Dans la pratique, il est plus simple d'employer les pourcentages pondéraux ou molaires :

$$\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O} \text{ et } \frac{CaFPO_3 \cdot 2H_2O}{CaFPO_3 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}.$$

La correspondance entre ces différents modes d'expression est donné par les tableaux suivants donnant les facteurs multiplicatifs permettant de faire la correspondance entre diverses expressions du pourcentage d'ions étrangers syncrystallisés dans le gypse.

	$\frac{P_2O_5}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + P_2O_5}$ (% en poids)	$\frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + HPO_4^{2-}}$ (fraction molaire)	$\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en poids)	$\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en moles)
$\frac{P_2O_5}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + P_2O_5}$ (% en poids)		≈1.192	1.192	≈1.192
$\frac{HPO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + HPO_4^{2-}}$ (fraction molaire)	≈0.839		0.9999	1
$\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en poids)	0.839	≈1.0001		≈1.0001
$\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en moles)	≈0.839	1	0.9999	

TAB. E.3 – Facteurs multiplicatifs à appliquer entre les différents modes d'expression pour le phosphate de calcium.

	$\frac{P_2O_5}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + P_2O_5}$ (% en poids)	$\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-} + FPO_3^{2-}}$ (fraction molaire)	$\frac{CaFPO_3 \cdot 2H_2O}{CaFPO_3 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en poids)	$\frac{CaFPO_3 \cdot 2H_2O}{CaFPO_3 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en moles)
$\frac{P_2O_5}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + P_2O_5}$ (% en poids)		1.2011	1.2038	1.2011
$\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-} + FPO_3^{2-}}$ (fraction molaire)	0.8329		≈1.0023	1
$\frac{CaFPO_3 \cdot 2H_2O}{CaFPO_3 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en poids)	0.831	≈0.9978		≈0.9978
$\frac{CaFPO_3 \cdot 2H_2O}{CaFPO_3 \cdot 2H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ (% en moles)	≈0.8329	1	≈1.0023	

TAB. E.4 – Facteurs multiplicatifs à appliquer entre les différents modes d'expression pour le fluorophosphate de calcium.

Nous avons également rassemblé des données cristallographiques sur le gypse, la brushite et l'ardéalite.

généralités				
nom systématique	Calcium Sulfate Dihydrate			
formule structurale	Ca (S O4) (H2 O)2			
données phase				
Formule résumé	H4 Ca1 O6 S1			
système cristallin	monoclinique			
groupe d'espace	I 1 2/c 1			
paramètres de maille	a=5.679Å	b=15.202Å	c=6.522Å	β=118.43°
rapport de maille	a/b=0.3736	b/c=2.3309	c/a=1.1484	
volume de maille	495.15Å <sup>3</sup>			
Z	4			
RAll	0.036			
code Pearson	mI48			
type formule	ABX6			
séquence Wyckoff	f3e2			
paramètres atomiques				
atome	Ox.	x/a	y/b	z/c
Ca1	2	0.50000	0.07967	0.25000
S1	6	0.00000	0.07705	0.75000
O1	-2	0.96320	0.13190	0.55047
O2	-2	0.75822	0.02226	0.66709
O3	-2	0.37960	0.18212	0.45881
H1	1	0.25112	0.16158	0.50372
H2	1	0.40458	0.24275	0.49217

TAB. E.5 – Caractéristiques cristallographiques du gypse.

généralités				
nom systématique	Calcium hydrogenphosphate Dihydrate			
formule structurale	Ca (H P O4) (H2 O)2			
données phase				
Formule résumé	H5 Ca1 O6 P1			
système cristallin	monoclinique			
groupe d'espace	I 1 a 1			
paramètres de maille	a=5.812Å	b=15.180Å	c=6.239Å	β=116.43°
rapport de maille	a/b=0.3829	b/c=2.4331	c/a=1.0735	
volume de maille	492.91Å <sup>3</sup>			
Z	4			
RAll	0.033			
code Pearson	mI52			
typde formule	ABX6			
séquence Wyckoff	a8			
paramètres atomiques				
atome	Ox.	x/a	y/b	z/c
Ca1	2	0.75590	0.3266	0.50590
P1	5	0.2485	0.3225	-0.0143
O1	-2	0.2423	0.3675	0.2163
O2	-2	0.5143	0.2823	0.0801
O3	-2	0.1918	0.3927	-0.2016
O4	-2	0.0346	0.2532	-0.1091
O5	-2	0.6233	0.4262	0.7343
O6	-2	0.7823	0.4473	0.2738
H1	1	0.1568	0.3293	0.2897
H2	1	0.6427	0.4898	0.7482
H3	1	0.4647	0.4121	0.7452
H4	1	0.7785	0.5094	0.2794
H5	1	0.7560	0.4334	0.1167

TAB. E.6 – Caractérisques cristallographiques de la brushite.

généralités				
nom systématique	Calcium hydrogenphosphate Sulfate Dihydrate			
formule structurale	Ca (H P O4) (S O4) (H2 O)2			
données phase				
Formule résumé	H9 Ca2 O12 P1 S1			
système cristallin	monoclinique			
groupe d'espace	C 1 c 1			
paramètres de maille	a=5.721Å	b=30.992Å	c=6.250Å	$\beta=117.26^\circ$
rapport de maille	a/b=0.1846	b/c=4.9587	c/a=1.0925	
volume de maille	985.08Å <sup>3</sup>			
Z	4			
RAll	0.068			
code Pearson	mC64			
typde formule	ABX6			
séquence Wyckoff	a16			
paramètres atomiques				
atome	Ox.	x/a	y/b	z/c
Ca1	2	0.50000	0.03830	0.25000
Ca2	2	0.590	0.2120	0.428
S1	6	0.5 0.999	0.0388	0.747
P1	5	0.5 0.999	0.0388	0.747
S2	6	0.5 0.592	0.2111	0.937
P2	5	0.5 0.592	0.2111	0.937
O1	-2	0.942	0.070	0.549
O2	-2	0.038	0.0632	0.976
O3	-2	0.771	0.0098	0.676
O4	-2	0.257	0.0151	0.828
O5	-2	0.412	0.1852	0.714
O6	-2	0.735	0.1809	0.140
O7	-2	0.775	0.2354	0.872
O8	-2	0.432	0.2399	0.001
O9	-2	0.373	0.0875	0.493
O10	-2	0.614	0.0931	0.019
O11	-2	0.227	0.1620	0.200
O12	-2	0.940	0.1554	0.654

TAB. E.7 – Caractéristiques cristallographiques de l'ardéalite.

# Bibliographie

- [1] E.T.M.J. Martynowicz, G.J. Witkamp, and Van Rosmalen G.M. The effect of aluminium fluoride on the formation of calcium sulfate hydrates. *Hydrometallurgy*, (41) :171–186, 1996.
- [2] P. Becker.  $H_3PO_4$ . *Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology, and Economics of the Wet Process. Fertilizer science and technology series*, volume 6. Dekker, 1989.
- [3] V. Bourgier. Identification et évaluation des potentialités de phosphogypses pour une application industrielle. Rapport confidentiel Master I Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Lafarge, 2003.
- [4] K. Murakami. By-product gypsum from various chemical industries, as a set retarder for the setting of cement. *Sekko Sekkai*, 71 :457–503, 1967.
- [5] J.P. Caspar and J.C. Weiler. Le plâtre, les sulfates de calcium. Documents Lafarge Plâtre, 2002.
- [6] M. Betti, L. Aldave de la Heras, A. Janssens, E. Henrich, G. Hunter, M. Gervhikov, M. Dutton, A.W. Van Weers, S. Nielsen, J. Simmonds, A. Bexon, and T. Sazykina. Results of the European Commission Marina II Study Part II - effects of discharges of naturally occurring radioactive material. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74 :255–277, 2004.
- [7] R. Perianez. Measuring and modelling temporal trends of  $^{226}\text{Ra}$  in waters of a spanish estuary affected by the phosphate industry. *Marine Environmental Research*, 60 :453–456, 2005.
- [8] P.M. Rutherford, M.J. Dudas, and R.A. Samek. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of Total Environmental*, 149 :1–38, 1994.

- [9] O.C. Carter and B. Scheiner. Investigation of metal and nonmetal ion migration through phosphogypsum. In *Emerging Process Technologies for a Cleaner Environment*, 1992.
- [10] S.K. Hamdona, R.B. Nessim, and S.M. Hamza. Spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions. *Desalination*, 94 :69–80, 1993.
- [11] F. Garrido, V. Illera, and M.T. Garcia-Gonzalez. Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on cd, cu and pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry*, 20 :397–408, 2005.
- [12] S. Van Der Sluis, Witkamp. G.J., and Van Rosmalen G.M. Crystallization of calcium sulfate in concentrated phosphoric acid plant. *Journal of Crystal Growth*, 79 :620–629, 1986.
- [13] D. Cossa, F. Elbaz-Poulichet, and Nieto J.M. Mercury in the Tinto-Odiel Estuarine System (Gulf of Cadiz, Spain) : Sources and Dispersion. *Aquatic Geochemistry*, 7 :1–12, 2001.
- [14] M.S. Al-Masri, Y. Amin, S. Ibrahim, and F. Al-Bich. Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. *Applied Geochemistry*, 19 :747–753, 2004.
- [15] N.C. Silva, B.P. Mazzilli, and D.I.T. Favaro. Distribution of U and Th decay series and rare earth elements in sediments of Santos Basin : Correlation with industrial activities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264 :449–455, 2004.
- [16] J.M. Arocena, P.M. Rutherford, and M.J. Dudas. Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. *The Science of the Total Environment*, 162 :149–160, 1995.
- [17] G.J. Witkamp and G.M. Van Rosmalen. Growth of gypsum : Incorporation of cadmium. *Journal of Crystal Growth*, 108 :89–98, 1991.
- [18] J.R. Lehr, A.W. Frazier, and J.P. Smith. Phosphoric acid impurities, precipitated impurities in wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, 1 :14–27, 1966.
- [19] R.R. Kruger and W. Abriel. Growth and structure refinement of  $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst.*, 47 :1958–1959, 1991.
- [20] A.J.G. Santos, B.P. Mazzilli, D.I.T. Favaro, and P.S.C. Silva. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. *Journal of Environmental Radioactivity*, 87 :52–61, 2006.

- [21] M. Mathew, S. Takagi, K.R. Waerstad, and A.W. Frazier. The crystal structure of synthetic chukhrovite  $Ca_4AlSi(SO_4)F_{13} \cdot 12H_2O$ . *American Mineralogist*, 66 :392–397, 1981.
- [22] W.C. Burnett and A.W. Elzerman. Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54 :27–51, 2001.
- [23] D. Freyer and W. Voigt. Crystallization and phase stability of  $CaSO_4$  and  $CaSO_4$ -based salts. *Monatshefte fur Chemie*, 134 :693–719, 2003.
- [24] P Dydo, M. Turek, and J. Ciba. Scaling analysis of nanofiltration systems fed with saturated calcium sulfate solutions in the presence of carbonate ions. *Desalination*, 159 :245–251, 2003.
- [25] C. Koopman and G.J. Witkamp. Ion exchange extraction during continuous recrystallization of  $CaSO_4$  in the phosphoric acid production process : lanthanide extraction efficiency and  $CaSO_4$  particule shape. *Hydrometallurgy*, 63 :137–147, 2002.
- [26] E.T.M.J. Martynowicz. *Impurity uptake in calcium sulfate during phosphoric acid processing*. PhD thesis, Delft University of Technology, 1994.
- [27] E.T.M.J. Martynowicz, L. Liao, G.J. Witkamp, and Van Rosmalen G.M. The influence of aluminium fluoride in hemi-dihydrate phosphoric acid processes. *Hydrometallurgy*, 41 :155–170, 1996.
- [28] E.T.M.J. Martynowicz, G.J. Witkamp, and Van Rosmalen G.M. The effect of aluminium fluoride on the formation of calcium sulfate hydrates. *Hydrometallurgy*, 41 :171–186, 1996.
- [29] V. Cochechi and B. Rosca. Contributions to the study of the phosphogypsum filtration optimization in the phosphoric acid industry - the influence of impurities on the crystallin habit of calcium sulfate.
- [30] M. Singh. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster. *Cement and Concrete Research*, 33 :1363–1369, 2003.
- [31] A.J. Poole, D.J. Allington, A.J. Baxter, and Young A.K. The natural radioactivity of phosphate ore and associated waste products discharged into the eastern irish sea from a phosphoric acid production plant. *The Science of Total Environmental*, 173 :137–149, 1995.

- [32] A.A. Hanna, A.I.M. Akarish, and Ahmed. S.M. Mineralogical, Thermogravimetric, Chemical and Infrared Characterization. *J. Mater. Sci. Technol.*, 15 :431–434, 1999.
- [33] H. Ölmez and E. Erdem. The effects of phosphogypsum on the setting and mechanical properties of portland cement and trass cement. *Cement and Concrete Research*, 19 :377–384, 1989.
- [34] A.J.G. Santos, B.P. Mazzilli, D.I.T. Favaro, and P.S.C. Silva. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. *Journal of Environmental Radioactivity*, 87 :52–61, 2006.
- [35] M. El Moussaouiti, R. Boistelle, A. Bouhaouss, and J.P. Klein. Agglomeration kinetics of calcium silphate hemihydrate crystals in sulpho-phosphoric solutions. *Journal of Crystal Growth*, 169 :118–123, 1996.
- [36] B. Guilhot, Gardet, M. Soustelle, J.P. Caspar, Viviers, and Eymery. Etude des impuretés en solution solide dans le gypse : Cas des phosphogypses. Rapport interne confidentiel Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Lafarge, 1974.
- [37] H. Badowska, E. Osiecka, and B. Majewski. Utilisation du phosphogypse pour la fabrication du plâtre. In *Sous-produits et déchets dans le génie civil*, 1978.
- [38] M. Singh and Taneja C.A. Evaluation of phosphogypsum for different building materials. *Chemical Age of India*, 28 :108–111, 1977.
- [39] J. Beretka. Hydratation of calcium sulfate hemihydrate in the presence of phosphoric acid and calcium oxide : I The kinetics of hydratation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32 :607–613, 1982.
- [40] J. Beretka and T. Brown. Hydratation of calcium sulfate hemihydrate in the presence of phosphoric acid and calcium oxide : II Physical properties. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 33, 1982.
- [41] J. Beretka and T. Brown. Hydratation of calcium sulfate hemihydrate in the presence of phosphoric acid and calcium oxide : III Phosphogypsum. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 36 :512–518, 1986.
- [42] M. Singh, S.S. Rehsi, and Taneja C.A. Beneficiating phosphogypsum for the manufacture of gypsum plaster and plaster products. *Indian Ceramics*, 26 :3–8, 1983.
- [43] M. Singh. Processing of phosphogypsum for the manufacture of gypsum plaster. *Research and Industry*, 27 :167–169, 1982.

- [44] B. Guilhot, R. Guyonnet, M. Soustelle, and J.P. Caspar. Influence des fluorophosphates sur l'hydratation du sulfate de calcium : Application aux phosphogypses. Rapport interne confidentiel Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Lafarge, 1980.
- [45] J.P. Caspar, M. Chassereau, B. Guilhot, B. Lelong, and M. Soustelle. Procédé de valorisation des phosphogypses en plâtres par cuisson et démixtion. Rapport interne confidentiel Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Lafarge, 1980.
- [46] M. Singh, S.S. Rehsi, and Taneja C.A. Rendering phosphogypsum suitable for plaster manufacture. *Indian Journal of Technology*, 22 :28–32, 1983.
- [47] M. Singh. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. *Cement and Concrete Research*, 32 :1033–1038, 2002.
- [48] M. Singh, M. Garg, C.L. Verma, S.K. Handa, and Kumar R. An improved process for the purification of phosphogypsum. *Construction and Building Materials*, 10 :597–600, 1996.
- [49] R. Lutz. Die Aufbereitung von Phosphorsäureabfallgypsen für die Weiterverarbeitung zu Baustoffen. *Zement, Kalk, Gips*, 12 :690–696, 1994.
- [50] M. Tafu and T. Chohji. Reaction between calcium phosphate and fluoride in phosphogypsum. *Journal of European Ceremaic Society*, 26 :767–770, 2006.
- [51] S. Marincea, G. Dumitras, D.G. and Diaconu, and E. Bilal. Hydroxylapatite, brushite and ardealite in the bat guano deposit from pestera mare de la Mereti (Perani Mountains, Romania). *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 10 :464–488, 2004.
- [52] C. Rinaudo, A.M. Lanfranco, and M. Franchini-Angela. The system  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O - CaSO_4 \cdot 2H_2O$  : crystallizations from calcium phosphate solutions in the presence of  $SO_4^{2-}$ . *Journal of Crystal Growth*, 142 :184–192, 1994.
- [53] F. Halla. Isomorphe Bezeiehungen und Doppelsalzbildung zwischen Gips und Brushit. *Z. Kristallogr.*, 80 :349–352, 1931.
- [54] J. Schadler. Ardealit, ein neues Mineral  $Ca(HPO_4)(SO_4) \cdot 4H_2O$ . *Zb. Mineral*, pages 40–41, 1932.
- [55] F. Balenzano, Dell'Anna L., M. Di Pierro, and Fiore S. Ardealite,  $CaHPO_4CaSO_4 \cdot 4H_2O$  : a new occurrence and new data. *N. Jb. Miner. Mh.*, 10 :461–467, 1984.

- [56] T. Sakae, H. Nagata, and T. Sudo. The crystal structure of synthetic calcium phosphate-sulfate hydrate,  $Ca_2(SO_4)(HPO_4) \cdot 4H_2O$ , and its relation to brushite and gypsum. *American Mineralogist*, 63 :520–527, 1978.
- [57] S. Aslanian, D. Stoilova, and R. Petrova. Isomorphe Substitution im  $CaSO_4 - CaHPO_4 - H_2O$  system. *Z. Anorg. All. Chem.*, 465 :209–220, 1980.
- [58] S. Aslanian and D. Stoilova. Etude de l'ardéalite, membre intermédiaire du système gypse-brushite. *Bull. Minéral*, 105 :621–624, 1982.
- [59] C. Rinaudo and F. Abbona. A contribution to the study of the crystal chemistry of calcium sulphate phosphate hydrate. *Miner. Petrog. Acta*, pages 95–105, 1988.
- [60] Q.I. Roode and C.A. Strydom. The characterization of phosphogypsum and gypsum-brushite mixtures by X-ray diffraction, thermogravimetric and differential scanning calorimetric techniques. *Concrete Science and Engineering*, 1 :222–227, 1999.
- [61] C. Rinaudo, A.M. Lanfranco, and R. Boistelle. The gypsum-brushite system : crystallization from solutions poisoned by phosphate ions. *Journal of Crystal Growth*, 158 :316–321, 1996.
- [62] D.G. Dumitras, S. Marincea, and A.M. Fransolet. Brushite in the bat guano deposit from the dry Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). *N. Jb. Miner. Abh.*, 180 :45–64, 2004.
- [63] I. Petrov, B. Soptrajanov, N. Fuson, and J.R. Lawson. Infra-red investigation of dicalcium phosphates. *Spectrochimica Acta*, 23, 1967.
- [64] E.E. Berry and C.B. Baddiel. The infra-red spectrum of dicalcium phosphate dihydrate. *Spectrochimica Acta*, 23, 1967.
- [65] L. Tortet, Gavarrri J.R., and Nihoul G. Dehydration and electrochemical activity of calcium hydrogenophosphate dihydrate. *Eur. J. State Inorg. Chem.*, 33 :1199–1210, 1996.
- [66] L. Tortet, Gavarrri J.R., Nihoul G., and A.J. Dianoux. Study of protonic mobility in  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (brushite) and  $CaHPO_4$  (monetite) by infrared spectroscopy and neutron scattering. *Journal of Solid State Chemistry*, 132 :6–16, 1997.
- [67] M. Trpkovska, B. Soptrajanov, and P. Malkov. FTIR reinvestigation of the spectra of synthetic brushite and its partially deuterated analogues. *Journal of Molecule Structure*, 480 :661–666, 1999.

- [68] N.A. Curry and D.W. Jones. Crystal structure of brushite calcium orthophosphate dihydrate : A neutron diffraction investigation. *J. Chem. Soc.*, pages 3725–3729, 1971.
- [69] J.W. Murray and R.V. Dietrich. Brushite and tarakanite from pig hole cave, giles county, virginia. *American Mineralogy*, 41 :616–626, 1956.
- [70] F. Balenzano, Dell’Anna L., and M. Di Pierro. Ricerche mineralgiche su alcuni fosfati rinvenuti nelle grotte di castellana (Bari) : strengite aluminifera, vivianite, tarakanite, brushite e idrossiapatite. *Rend. Soc. Ital. Miner. Petr.*, 30 :543–573, 1974.
- [71] S. Fiore and R. Laviano. Brushite, hydroxylapatite, and tarakanite from Apulian caves (southern Italy) : New mineralogical data. *American Mineralogy*, 76 :1722–1727, 1991.
- [72] V.S. Joshi and M.J. Joshi. Dehydration and electrochemical activity of calcium hydrogenophosphate dihydrate. *Eur. J. State Inorg. Chem.*, 33 :1199–1210, 1996.
- [73] G.R. Sivakumar, E.K. Girija, S. Narayana Kalkura, and C. Subramanian. Crystallization and characterization of calcium phosphates : brushite and monetite. *Cryst. Res. Technol.*, 33 :197–205, 1998.
- [74] Lang Dupont M. *Contribution à l’étude du phosphate bicalcique hydraté*. PhD thesis, Université de Paris, 1958.
- [75] P. Dugleux and A. De Sallier-Dupin. *Bulletin de la Société Chimique de France 1*, 27 :144, 1967.
- [76] P. Dugleux and A. De Sallier-Dupin. Investigations on the detection of sufficient stabilisation of dibasic calcium phosphate dihydrate. *Bulletin de la Société Chimique de France 3*, 175 :973, 1967.
- [77] P. Dugleux and A. De Sallier-Dupin. Investigations on the detection of sufficient stabilisation of dibasic calcium phosphate dihydrate. *Bulletin de la Société Chimique de France 3*, 176 :978, 1967.
- [78] J. Xu, D.F.R. Gilson, and Butler I.S. FT-Raman and high pressure FT-Infrared spectroscopic investigation of monocalcium phosphate monohydrate  $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$ . *Spectrochimica Acta Part*, pages 1869–1878, 1998.
- [79] X. Yin, L. Calderin, M.J. Stott, and M. Sayer. Density functional study of structural, electronic and vibrational properties of Mg- and Zn-doped tricalcium phosphate biomaterials. *Biomaterials*, 23 :4155–4163, 2002.

- [80] B. Louati, F. Hlel, G. Guidira, and M. Gargouri. Analysis of the effects of thermal treatments on  $cahpo_4$  by  $^{31}P$  NMR spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23 :7–12, 1959.
- [81] A.J. Boullé. Sur la déshydratation du phosphate bicalcique. *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences Paris*, pages 1617–1619, 1948.
- [82] V. Michaud. Hydratation par famille de liants (Ciment-Portland). Documents Lafarge, 1998.
- [83] L. Amathieu. *Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plâtres pris*. PhD thesis, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III, 1985.
- [84] p. Lerch, R. Lemp, U. Kraheebuhl, and J. Bosset. Etude de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté. *Chimia*, 20 :430–432, 1966.
- [85] W.E. Brown and J.R. Lehr. Application of phase rule to the chemical behaviour of MCPM in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23 :7–12, 1959.
- [86] Z. Djabri. *Rôle du gypse dans l'insolubilisation des orthophosphates : étude physico-chimique des mécanismes mis en jeu*. PhD thesis, Université Paris VII, 1985.
- [87] S.M. Luther, M.J. Dudas, and P.M. Rutherford. Radioactivity and chemical characteristics of Alberta phosphogypsum. *Water, Air and Soil Pollution*, 69 :277–290, 1993.
- [88] M. Singh and C.A. Taneja. Evaluation of suitability of phosphogypsum for use in the preparation of different building materials. *Research and Industry*, 21 :263–265, 1976.
- [89] M. Foucault and M. Murat. Sulfates de calcium et matériaux dérivés. In *Colloques internationaux de la R.I.L.E.M.*, 1977.
- [90] A. Pelletier, C. Pressiat, J.B. Lefebvre, V. Bourcier, and E. Bilal. Lixiviation de phosphogypses : Utilisation d'acide sulfurique. Rapport interne confidentiel Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.
- [91] Fleisher. Glossary of mineral species. *Tucson : Mineralogical Record*, 1987.
- [92] C.V. Dutra and M.L.L. Formoso. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. *Geochimica Brasiliensis*, 9(2), 1995.
- [93] C.E. Roessler, Z.A. Smith, and R.J. Prince. Uranium and radium-226 in Florida phosphate materials. *Health Phys.*, 37 :269–277, 1979.

- [94] J.G. Ronsbo. Coupled substitutions involving REE, Na and Si in apatites in alkaline rocks from Illmaussaq : South Groenland and petrological implications. *American Mineralogist*, 74 :896–901, 1989.
- [95] A.M. Clark. *Mineralogy of the rare earth elements*. Henderson, 1984.
- [96] D.D. Hogarth. *Pyrochlore, apatite and amphibole : distinctive minerals in carbonatite*. K. Bell Ed., 1989.
- [97] A.N. Mariano. *Carbonatites Genesis and Evolution : Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks*. K. Bell Ed., 1985.
- [98] F. Habashi. Phosphate fertiliser industry : Processing technology. *Industrial Minerals*, 1994.
- [99] F. Pereira. *Production d'acide phosphorique par attaque de minéraux phosphatés en utilisant HCl en tant qu'agent lixiviant, récupération des terres rares comme sous-produits*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003.
- [100] M.S. Al-Masri and F. Al-Bich. Polonium-210 distribution in Syrian phosphogypsum. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 251 :431–435, 2002.
- [101] R.J. Guimond and J.M. Hardin. Radioactivity released from phosphate containing fertilizers and from gypsum. *Radiat. Phys. Chem*, 34 :309–315, 1989.
- [102] C.D. Hull and B.C. Burnett. Radiochemistry of Florida phosphogypsum. *J. Environ. Radioactivity*, 32 :213–238, 1996.
- [103] N.C. Silva, E.A.N. Fernandes, M. Cipriani, and M.H.T. Taddei. The natural radioactivity of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249 :251–255, 2000.
- [104] B. Mazilli, V. Palmiro, C. Saueia, and M.B. Nisti. Radiochemical characterization of brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 49 :113–122, 2000.
- [105] P.M. Rutherford, M.J. Dudas, and Arocena. J.M. Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. *The Science of Total Environmental*, 180 :201–209, 1996.
- [106] N. Reguigui, H. Sfar Felfoul, M. Ben Ouezdou, and P. Clastres. Radionuclide levels and temporal variation in phosphogypsum. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264 :719–722, 2005.

- [107] H.B. Van Der Heijde, P.J. Klijn, and Passhier W.F. Radiological impacts of the disposal of phosphogypsum. *Radiation Protection Dosimetry*, 24 :419–423, 1988.
- [108] A. Khorfan, A. Wahoud, and W. Rafool. A quick method to determine uranium concentration by gamma spectroscopy : It's application for extraction of uranium from wet phosphoric acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257 :313–316, 2003.
- [109] H. Gorecka and Gorecki H. Determination of uranium in phosphogypsum. *Talanta*, 31 :1115–1117, 1984.
- [110] P.M. Rutherford, M.J. Dudas, and J.M. Arocena. Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources. *Waste Management and Resources*, 13 :407–423, 1995.
- [111] V.K. Shukla, T.V. Ramachandran, S. Chinnaesakki, S.J. Sartandel, and A.A. Shanbhag. Radiological impact of utilization of phosphogypsum and fly ash in building construction in India. *International Congress Series*, pages 339–340, 2005.
- [112] H.P. Moreno, A. Absi, A. Vioque, G. Manjon, and R. Garcia-Tenorio. Application of a liquid scintillation technique to the measurement of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in samples affected by non-nuclear industry wastes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 245 :309–315, 1999.
- [113] F. Habashi. Trends in fertilizer technology and its impact on the environment. *Metals and Society*, 9 :393–409, 1985.
- [114] R. Kijkowska, J. Kowalczyk, Cz. Mazanek, T. Mikolajczyk, and Pawlonska-Kosinska D. Rare earth elements from Kola apatite phosphogypsum. *Phosphorus and Potassium*, 163 :22–26, 1989.
- [115] A. Jarosinski, J. Kowalczyk, and Cz. Mazanek. Development of the Polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earths. *Journal of Alloys and Compounds*, 200 :147–150, 1993.
- [116] C. Koopman and G.J. Witkamp. Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain purified gypsum and a valuable lanthanide by-product. *Hydrometallurgy*, 58 :51–60, 2000.
- [117] P.K. Mehta and J.R. Brady. Utilization of phosphogypsum in Portland cement industry. *Cement and Concrete Research*, 7 :537–544, 1977.

- [118] H. El-Didamony, S.A. El-Afi, and M.M. Elwan. Influence of substitution on natural gypsum by phosphogypsum on the properties of Portland cement. *Sil. Ind.*, 67(1-2), 2002.
- [119] I. Cotea, A. Romanescu, and C. Dimetrescu. Researches concerning the harmful components elimination from phosphogypsum for using it as cement setting time regulator. *Research and design institute for binder and asbestos cement industry Romania*.
- [120] H. Ölmez and V.T. Yilmaz. Infrared study on the refinement of phosphogypsum for cements. *Cement and Concrete Research*, 18 :449–454, 1988.
- [121] M. Singh, M. Garg, and S.S. Rehsi. Purifying phosphogypsum for cement manufacture. *Construction and Building Materials*, 7(1) :939–951, 1992.
- [122] A. Jarosinski. Properties of anhydrite cement obtained from apatite phosphogypsum. *Cement and Concrete Research*, 24 :99–108, 1994.
- [123] Y. Erdogan, A. Demirbas, and H. Genc. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 34 :677–680, 2004.
- [124] L.A. Altum and Y. Sert. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 34 :677–680, 2004.
- [125] J.H. Potgieter and S.S. Howell-Potgieter. Technical note : A plant investigation into the use of treated phosphogypsum as a set-retarder in OPC and OPC/fly ash blend. *Minerals Engineering*, 14(7) :791–795, 2001.
- [126] J.H. Potgieter, S.S. Howell-Potgieter, R.I. McCrindle, and C.A. Strydom. An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South Africa phosphogypsum to render it suitable as a set retarder for cement. *Cement and Concrete Research*, 33 :1223–1227, 2003.
- [127] A. Büyükkoc, R. Aksöz, and L. Onat. Phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Il Cemento*, 4, 1995.
- [128] M. Singh. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster. *Construction and Building Materials*, 19 :480–486, 2005.
- [129] M. Singh and M. Garg. Retardating action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH. *Cement and Concrete Research*, 27 :947–950, 1997.

- [130] C. Bezou. *Etudes des caractéristiques cristallographiques, thermodynamiques et microstructurales des produits de déshydratation du gypse*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1991.
- [131] M. Trioller. *Hydratation du sulfate de calcium*. PhD thesis, Université scientifique et médicale de Grenoble, 1979.
- [132] G. Michard and G. Ouzounian. Dissolution d'une solution solide. etude préliminaire. *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences Paris*, pages 397–400, 1978.
- [133] C. Genin, J. Yvon, G. Bouzat, and P. Blazy. Modificateurs de la croissance cristalline de l'alpha-hémihydrate du sulfate de calcium. *Bull. Mineral.*, 108 :341–352, 1985.
- [134] D. Kitchen and Skinner W.J. Chemistry of by-product gypsum and plaster : I Identity of an important solid solution impurity. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 21 :51–60, 1971.
- [135] J.E. Martin, R. Garcia-Tenorio, M.A. Respaldiza, M.A. Ontalba, J.P. Bolivar, and M.F. Da Silva. TTPIXE analysis of phosphate rocks and phosphogypsum. *Applied Radiation and Isotopes*, 50 :445–449, 1999.
- [136] M. Singh. Effect of phosphogypsum impurities on morphology and physical characteristics of set plaster. Central Building Research Institute, Roorkee, India, 1983.
- [137] F.E. Lapidou Loureiro. Uranio associado a rochas fosfaticas. Nuclebras, Rel. Interno, 1980.
- [138] F.E. Lapidou Loureiro. Terras raras no brasil : depositos, recursos identificados, reservas. Serie Estudos e Documentos, Cetem/CNPq Rio, 1994.
- [139] V.D. Kosynkin, S.D. Moiseev, C.H. Peterson, and B.V. Nikipelov. Rare earths industry of today in the Commonwealth of Independant States. *Journal of Alloys and Compounds*, 192 :118–120, 1993.
- [140] J.L. Skorovarov, V.D. Kosynkin, S.V. Moiseev, and N.N. Rura. Recovery of rare earth elements from phosphorites in the ussr. *Journal of Alloys and Compounds*, 180 :71–76, 1992.
- [141] F. Habashi, F.T. Awadalla, and M. Zailaf. The recovery of uranium and lanthanides from phosphates rock. *Journal Chem. Tech. Biotechol.*, 36 :259–267, 1986.

# Table des figures

1	Schéma de la démarche suivie. . . . .	19
1.1	Productions et utilisations des différents types de gypse dans le monde en 2000 (Caspar et al. [5]). . . . .	23
1.2	Pays producteurs d'acide phosphorique (International Fertilizer Industry Association - 2001). . . . .	25
2.1	Diagramme de stabilité des différentes formes de l'acide phosphorique. . . . .	41
2.2	Photographies du sulfate de calcium dihydraté (Fig A) et du monohydrogénophosphate de calcium dihydraté (Fig B) : solides obtenus par précipitation. . . . .	44
2.3	Photographies de solide obtenu par précipitation contenant $\frac{P}{S} = 0.008$ (Fig A) et $\frac{P}{S} = 0.25$ (Fig B). . . . .	45
2.4	Photographies de solide obtenu par précipitation contenant $\frac{P}{S} = 1$ (Fig A) et d'ardéalite naturelle (Fig B). . . . .	46
2.5	Photographies de solides obtenus par précipitation contenant $\frac{P}{S} = 4$ . . . . .	46
2.6	Photographies du gypse (Fig A) et du fluorophosphate de calcium (Fig B) : solides obtenus par précipitation. . . . .	48
2.7	Photographies de solides obtenus par précipitation contenant $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.008$ (Fig A) et $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 0.25$ (Fig B). . . . .	48
2.8	Photographies de solides obtenus par précipitation contenant $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 1$ (Fig A) et $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} = 4$ (Fig B). . . . .	49
2.9	Diffractogrammes du <b>gypse</b> , de la <b>brushite</b> et de l' <b>ardéalite</b> . . . . .	51
2.10	Phases présentes dans le système $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ à 25°C (analyses par DRX). . . . .	52
2.11	Diffractogrammes du <b>gypse</b> et du <b>monofluorophosphate de calcium</b> . . . . .	53

2.12	Comparaison des spectrogrammes IR d'un mélange 50% gypse - 50% brushite, de l'ardéalite synthétique et de l'ardéalite naturelle (grotte Cioclovina Uscata) (Fig A : zone $3650 - 2550\text{cm}^{-1}$ et Fig B : zone $1300 - 400\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	55
2.13	Structures cristallographiques : du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de la brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de l'ardéalite $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ synthétisée à partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , projetées sur l'axe c (Sakae et al. [56]). . . . .	59
2.14	Fig A : Spectrogrammes infrarouges de la zone $840-900\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse contenant différents rapports $\frac{P}{S}$ de brushite. Fig B : Hauteurs de la bande d'absorption située à $872\text{cm}^{-1}$ en fonction du rapport $\frac{P}{S}$ . . . . .	60
2.15	Spectrogrammes infrarouges de la zone $1030-1005\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse synthétique contenant différents rapports $\frac{P}{S}$ . . . . .	61
2.16	Hauteurs de la bande d'absorption située à $1017\text{cm}^{-1}$ en fonction du rapport $\frac{P}{S}$ . . . . .	61
2.17	Spectrogrammes infrarouges de la zone $860-810\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse synthétique contenant différents rapports $\frac{P}{S}$ . . . . .	62
2.18	Hauteurs de la bande d'absorption située à $836\text{cm}^{-1}$ en fonction du rapport $\frac{P}{S}$ . . . . .	63
2.19	Spectrogrammes infrarouges de la zone $550-510\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse synthétique contenant différents rapports $\frac{P}{S}$ . . . . .	63
2.20	Hauteurs de la bande d'absorption située à $527\text{cm}^{-1}$ en fonction du rapport $\frac{P}{S}$ . . . . .	64
2.21	Spectrogrammes infrarouges de la zone $3700-2600\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse contenant $0.00\% < \text{HPO}_4^{2-} < 100.00\%$ . . . . .	64
2.22	spectrogrammes infrarouges de la zone $1800-1300\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse contenant $0.00\% < \text{HPO}_4^{2-} < 100.00\%$ . . . . .	65
2.23	spectrogrammes infrarouges de la zone $1100-1000\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse contenant $0.00\% < \text{HPO}_4^{2-} < 100.00\%$ . . . . .	65
2.24	spectrogrammes infrarouges de la zone $900-750\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse contenant $0.00\% < \text{HPO}_4^{2-} < 100.00\%$ . . . . .	66
2.25	spectrogrammes infrarouges de la zone $500-700\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse contenant $0.00\% < \text{HPO}_4^{2-} < 100.00\%$ . . . . .	67
2.26	Fig A : Spectrogrammes infrarouges de la zone $710-810\text{cm}^{-1}$ des échantillons de gypse contenant différents rapport de $\text{FPO}_3^{2-}$ syncristallisés. Fig B : Hauteurs de la bande d'absorption située à $764\text{cm}^{-1}$ en fonction du rapport $\frac{\text{FPO}_3^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}}$ dans le mélange gypse-fluorophosphate de calcium. . . . .	68

2.27	Déconvolution du spectre de $^{31}\text{P}$ RMN de la brushite. . . . .	70
2.28	Déconvolution du spectre de $^{31}\text{P}$ RMN d'une solution solide contenant 1% d'ions $\text{HPO}_4^{2-}$ syncristallisés. . . . .	70
2.29	Courbe DSC du gypse (Merck). . . . .	72
2.30	Diagramme P(T) du système gypse (Caspar et al. [5]). . . . .	74
2.31	Fig A : Courbe DSC de la brushite (Merck). Fig B : Perte de masse de la brushite en fonction de la température (courbe ATG(%)). . . . .	75
2.32	Fig A : Programme de calcination de la brushite. Fig B : Perte de masse en fonction de la température de calcination. . . . .	77
2.33	Résultats de DRX chauffant sur l'échantillon de brushite. . . . .	78
2.34	Paramètres de maille de la brushite calcinée à différentes températures. . . . .	80
2.35	Surface spécifique BET en fonction de la température de calcination de ces échantillons de brushite. . . . .	81
2.36	Spectrogrammes IR (zone $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) sur les échantillons de brushite calcinés. . . . .	81
2.37	Spectrogrammes IR (zone $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ ) sur les échantillons de brushite calcinés. . . . .	82
2.38	Structure de la brushite montrant les tétraèdres $\text{PO}_4$ et les liaisons hydrogènes (Tortet et al. [66]). . . . .	83
2.39	Comparaison des spectrogrammes IR (Fig A : zone $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ et Fig B : zone $600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ) sur des échantillons de monohydrogénophosphate de calcium dihydraté $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et de dihydrogénophosphate de calcium monohydraté $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	84
2.40	Structure de la monétite obtenue à basse température (Fig A) et obtenue à haute température (Fig B) montrant les tétraèdres $\text{PO}_4$ et les liaisons hydrogènes (Tortet et al. [66]). . . . .	86
2.41	Déconvolution du spectre de $^{31}\text{P}$ RMN de la monétite. . . . .	88
2.42	Structure de la monétite montrant les tétraèdres $\text{PO}_4$ et les liaisons hydrogènes (Louati et al. [80]). . . . .	89
2.43	Courbe DSC de l'ardéalite. . . . .	90
2.44	Résultats de DRX chauffant sur l'échantillon d'ardéalite. . . . .	91

2.45	Fig A : Courbes thermogravimétriques de gypses synthétiques avec $0.0000 < \frac{P}{S} < 0.0152$ . Fig B : Température au maximum du pic exothermique en fonction du rapport $\frac{P}{S}$ . . . . .	92
2.46	Courbes thermogravimétriques de gypses synthétiques avec $0.00\% < HPO_4^{2-} < 100.00\%$ . . . . .	93
2.47	Phases, déterminées par DRX, présentes dans le système $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ à $25^\circ C$ pour rappel (en bas) et dans le système $CaSO_4 \cdot xH_2O - CaHPO_4 \cdot xH_2O$ à $150^\circ C$ (en haut). . . . .	94
2.48	Fig A : Courbes thermogravimétriques de gypses synthétiques avec $0.00\% < FPO_3^{2-} < 100.00\%$ . Fig B : Température au maximum du pic exothermique en fonction du rapport $\frac{FPO_3^{2-}}{SO_4^{2-}} =$ . . . . .	95
2.49	Courbes expliquant le phénomène de dissolution du gypse (Michaud [82]). . . . .	98
2.50	Cinétiques de disparition de l'hémihydrate (a) et d'apparition du gypse (b) au cours de l'hydratation d'une suspension d'hémihydrate de densité $50g \cdot L^{-1}$ , à $25^\circ C$ (Amathieu [83]). . . . .	99
2.51	Courbes expliquant le phénomène d'hydratation du semihydrate (Michaud [82]).	101
2.52	Fig A : Courbes conductimétriques ( $E/P=100$ ) des échantillons de brushite calcinés à différentes températures. Fig B : Conductivité à 100 minutes en fonction de la température. . . . .	103
2.53	Valeurs du pH de la solution liquide à l'équilibre en fonction de la composition initiale de la solution solide - Courbes théoriques (Guilhot et al. [36]). . . . .	108
2.54	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant des ions $HPO_4^{2-}$ obtenus par précipitation et calcinés. . . . .	109
2.55	Teneurs en phosphates, sulfates/100 et calcium/10 des échantillons prélevés lors de l'hydratation d'une solution solide calcinée à $150^\circ C$ et contenant $\frac{P}{S} = 0.0526\%$ . . . . .	109
2.56	Spectrogrammes IR des échantillons prélevés lors de l'hydratation d'une solution solide calcinée à $150^\circ C$ et contenant $\frac{P}{S} = 0.0526\%$ . . . . .	110
2.57	Courbe pH-métrique de l'échantillon avec $\frac{P}{S}=0.0526\%$ obtenu par précipitation et calciné. . . . .	111
2.58	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant du semihydrate et de la brushite. . . . .	113

2.59	Teneurs en phosphates, sulfates/200 et calcium/30 des échantillons prélevés lors de l'hydratation d'un mélange semihydrate et 5.00% de brushite calcinée à 150°C ( $\frac{P}{S} = 0.0526$ ). . . . .	114
2.60	Spectrogrammes IR des échantillons prélevés lors de l'hydratation d'un mélange gypse-brushite, calciné à 150°C et contenant $\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = 5.00$ ( $\frac{P}{S} = 0.0526$ ). . . . .	114
2.61	Courbe pH-métrique d'un mélange gypse-brushite avec $\frac{P}{S}=0.0526\%$ calciné à 150°C. . . . .	115
2.62	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant un mélange semihydrate 98% - brushite calcinée à différentes températures 2%. . . . .	116
2.63	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant un mélange semihydrate 98% - brushite calcinée à différentes températures 2%. . . . .	116
2.64	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH acide d'une solution solide calcinée à 150°C et contenant $\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = 4.00\%$ ( $\frac{P}{S} = 0.0417$ ). . . . .	118
2.65	Influence de l'addition d'acide chlorhydrique sur la composition à l'équilibre de la solution solide - Courbes théoriques (Guilhot et al. [36]). . . . .	119
2.66	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH basique d'une solution solide calcinée à 150°C et contenant $\frac{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}{CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O} = 4.00\%$ ( $\frac{P}{S} = 0.0417$ ). . . . .	119
2.67	Influence du pH de l'eau de gâchage sur le temps de prise. . . . .	120
2.68	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH acide d'un mélange de gypse 95.00% et de brushite 5.00%, calciné à 150°C. . . . .	121
2.69	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de suivi de l'hydratation dans une eau de gâchage de pH basique d'un mélange de gypse 95.00% et de brushite 5.00%, calciné à 150°C. . . . .	121
2.70	Influence du pH de l'eau de gâchage sur le temps de prise. . . . .	122
2.71	Courbes conductimétriques d'échantillons contenant des ions $FPO_3^{2-}$ obtenus par précipitation et calcinés. . . . .	123

2.72	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) de mélanges semihydrate-fluorophosphate de calcium non calciné. . . . .	123
2.73	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) d'échantillons contenant des ions $HPO_4^{2-}$ et $FPO_3^{2-}$ obtenus par précipitation et calcinés. .	124
3.1	Spectrogrammes IR dans la zone $680-900cm^{-1}$ du gypse et des phosphogypses pg27, pg29, pg09, pg12 et pg40. . . . .	132
3.2	Photographies de l'échantillon pg09 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).	134
3.3	Photographies de l'échantillon pg12 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).	134
3.4	Photographies de l'échantillon pg27 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).	134
3.5	Photographies de l'échantillon pg29 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).	135
3.6	Photographies de l'échantillon pg40 (grossissements Fig A : x250, Fig B : x500 ).	135
3.7	Déconvolution du spectre de $^{31}P$ RMN d'un phosphogypse. . . . .	137
3.8	Courbes conductimétriques des phosphogypses pg09, pg12, pg27, pg29 et pg40.	138
3.9	Courbes thermogravimétriques de l'échantillon pg27 (Fig A) et des échantillons pg09, pg12, pg29 et pg40 (Fig B). . . . .	140
3.10	Courbes conductimétriques (Fig A) et pH-métriques (Fig B) des phosphoplâtres pp09et pp29. . . . .	141
B.1	Diagramme de Nordengren [2]. . . . .	162
B.2	Schéma du procédé hémihydrate (HH). . . . .	163
B.3	Dépendance de l'équilibre sulfate de calcium/ $\alpha$ -hémihydrate avec la concentration en acide sulfurique. . . . .	164
B.4	Bilan matière d'une unité de production d'acide phosphorique (capacité de production : 1000t de $P_2O_5$ par jour) selon le procédé dihydrate [2]. Matière première : $P_2O_5$ (28.8%), $SO_3$ (3.8%), CaO (49.7%), $SiO_2$ (3.3%), $CO_2$ (6.5%), F (3.6%), $Al_2O_3$ (0.6%), $Fe_2O_3$ (0.5%), MgO (0.6%), $Na_2O$ (1%). . . . .	166
B.5	Schéma du procédé dihydrate (DH). . . . .	167
B.6	Schéma du procédé héli-dihydrate (HDH). . . . .	168
B.7	Schéma du procédé de recristallisation hémihydrate (HRC). . . . .	169
B.8	Schéma du procédé de "repulpage". . . . .	170
B.9	Schéma du procédé dihémihydrate (DH/HH). . . . .	170

B.10 Schéma résumant les nuisances écologiques liées au stockage des phosphogypses [8] . . . . .	177
C.1 Série de désintégration du Thorium 232. . . . .	182
D.1 Épuration du phosphogypse - Procédé Cdf Chimie - Section épuration. . . . .	186
D.2 Procédé Rhône-Poulenc de filtration-purification. . . . .	187
D.3 Schémas récapitulatifs des procédés Rhône-Poulenc de fabrication de plâtre à partir de gypse résiduel. . . . .	188
D.4 Procédé Air Industrie de fabrication de plâtre à partir de gypse résiduel. . . . .	191
D.5 Procédé Donau Chemie de fabrication de plâtre à partir des phosphogypses. . . . .	192
D.6 Procédé Giuliani de fabrication de plâtre à partir des phosphogypses. . . . .	193
D.7 Procédé Salzgitter Industrie-Bau (filtration et séchage-calcination) de fabrication de plâtre à partir des phosphogypses. . . . .	194
D.8 Purification de phosphogypses issus de la péninsule de Kola avec récupération des terres rares. . . . .	197
D.9 Schéma du procédé Nissan pour la production d'acide phosphorique par le procédé HDH amélioré à l'aide du procédé récent Progips. . . . .	199
E.1 Évolution de la solubilité de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ et de $CaHPO_4$ en fonction du pH. . . . .	210



# Liste des tableaux

1.1	Origine des différents gypses synthétiques (Murakama et al. [4]). . . . .	22
1.2	Exemple de teneurs en métaux et non métaux d'un phosphogypse des USA (Floride) déterminées par ICAP (Carter et al. [9]). . . . .	26
2.1	Caractéristiques des réactifs nécessaires à la fabrication des produits purs de référence. . . . .	41
2.2	Compositions des solutions solides. . . . .	42
2.3	Composition chimique d'ardéalites (Balenzano [55]). . . . .	47
2.4	Exemple de différences entre pourcentages massiques théoriques et expérimentaux de produits obtenus par précipitation contenant des ions monohydrogénophosphates. . . . .	50
2.5	Généralités sur le gypse, la brushite et l'ardéalite. . . . .	51
2.6	Généralités sur le gypse et le monofluorophosphate de calcium. . . . .	53
2.7	Positions et attributions des bandes IR d'absorption du gypse et de la brushite (Dumitras et al. [62]). . . . .	56
2.8	Positions et attributions des bandes IR d'absorption de l'ardéalite (Marincea et al. [51]). . . . .	57
2.9	Tableau récapitulatif des nombres d'onde correspondants aux bandes d'absorption des impuretés étudiées, observés sur les spectrogrammes IR de gypse. . . . .	68
2.10	Conditions expérimentales pour les analyses de la brushite et de la monétite par $^{31}\text{P}$ RMN. . . . .	69
2.11	Récapitulatif des résultats obtenus par $^{31}\text{P}$ RMN sur une solution solide contenant 1% d'ions $\text{HPO}_4^{2-}$ syncristallisés. . . . .	71
2.12	Composition en monétite et en brushite des échantillons de brushite calcinés à différentes températures. . . . .	79
2.13	Positions et attributions des bandes IR d'absorption de la monétite (Tortet et al. [66]). . . . .	83

2.14	Positions et attributions des bandes IR d'absorption du phosphate monocalcique monohydraté (Xu et al. [78]) et du phosphatae tricalcique (Yin et al. [79]). . . . .	85
2.15	Positions et attributions des bandes IR d'absorption de la monétite (Tortet et al. [66]). . . . .	87
2.16	Comparaisons des résultats de $^{31}P$ RMN obtenus par Louati et al. et au cours de notre étude. . . . .	88
3.1	Composition chimique (majeurs) de 5 échantillons de phosphogypses. . . . .	127
3.2	Composition chimique (majeurs) de 4 échantillons de phosphogypses. . . . .	128
3.3	Composition chimique (traces) de divers échantillons de phosphogypses. . . . .	129
3.4	Bandes visibles sur les spectrogrammes des phosphogypses (hormis celles relatives au gypse pur). . . . .	132
3.5	Récapitulatif des résultats obtenus par $^{31}P$ RMN sur le phosphogypse pg07. . . . .	137
3.6	Récapitulatif de quelques données concernant les échantillons pg09, pg12, pg27 et pg29. . . . .	141
3.7	Composition chimique (majeurs et traces) des 2 échantillons de phosphogypse. . . . .	143
A.1	Composition chimique (exprimée en pourcentage) de concentrés phosphatés de diverses origines [2]. . . . .	153
A.2	Composition d'apatites de carbonatites [96]. . . . .	155
A.3	Teneurs en terres rares et rapport La/Yb dans des apatites de divers pays ([92] et [96]). . . . .	156
A.4	Teneurs de REE et rapport $S(REE)_l/S(REE)_p$ dans des apatites, des roches phosphatées et des carbonatites du Brésil [92]. . . . .	157
B.1	Récapitulatif des avantages et inconvénients des différents procédés de production d'acide phosphorique [2]. . . . .	172
C.1	Exemple de concentration en radioéléments d'un phosphogypse des Pays-Bas [107]. . . . .	180
C.2	Chaîne de désintégration de l'uranium 238 [110]. . . . .	181

D.1	Technologie de traitement de phosphogypses, obtenus suite à une lixiviation sulfurique d'apatites de la péninsule de Kola. . . . .	198
E.1	Solubilités de quelques phases dans l'eau à 25°C. . . . .	209
E.2	Caractéristiques des réactifs nécessaires à la fabrication des solutions solides.	210
E.3	Facteurs multiplicatifs à appliquer entre les différents modes d'expression pour le phosphate de calcium. . . . .	211
E.4	Facteurs multiplicatifs à appliquer entre les différents modes d'expression pour le fluorophosphate de calcium. . . . .	211
E.5	Caractéristiques cristallographiques du gypse. . . . .	212
E.6	Caractéristiques cristallographiques de la brushite. . . . .	213
E.7	Caractéristiques cristallographiques de l'ardéalite. . . . .	214



## Résumé

Le phosphogypse est un sous-produit de la synthèse de l'acide phosphorique, utilisé pour la fabrication d'engrais. Ce travail de thèse a consisté à étudier l'influence des impuretés majoritaires, à savoir les ions monohydrogénophosphates  $HPO_4^{2-}$  et fluorophosphates  $FPO_3^{2-}$  sur les propriétés des phosphogypses et sur la réactivité des phosphoplâtres, de manière à les valoriser dans l'industrie plâtrière. Pour cela, nous avons cherché : · à déterminer le rôle de ces ions sur le diagramme de phases  $CaO - SO_3 - H_2O$  à température ambiante ; · à déterminer l'effet de la température (simulation de la cuisson de gypse en plâtre) sur ce diagramme de phases ; · à comprendre la différence de réactivité entre les différents échantillons après cuisson.

Les ions  $HPO_4^{2-}$  et  $FPO_3^{2-}$  peuvent se substituer aux ions sulfates et entraînent une cristallisation du gypse avec une morphologie en "roses des sables". Lorsque la totalité des ions sulfates est substituée par les ions  $HPO_4^{2-}$  (ou  $FPO_3^{2-}$ ), de nouvelles phases apparaissent : lardéalite :  $Ca(SO_4)_{1-x}(HPO_4)_x \cdot 2H_2O$  avec  $0.42 < x < 0.54$  puis la brushite :  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  (ou le fluorophosphate de calcium dihydraté :  $CaFPO_3 \cdot 2H_2O$ ).

La déshydratation des phases pures (brushite et fluorophosphate de calcium dihydraté) et solutions solides a été étudiée. Nous avons retenu que lors de la calcination de la brushite à  $150^\circ C$ , il n'y a ni déshydratation totale, ni passage par une phase sous-hydratée mais obtention d'un mélange de deux phases : la brushite (24%) et la monétite (76%) ayant des propriétés différentes de la brushite et de la monétite seules. A cette même température, la déshydratation du fluorophosphate de calcium dihydraté provoque un dégagement d'acide fluorhydrique (gaz responsable de la corrosion prématurée des fours) et de l'apparition d'une phase de phosphate de calcium amorphe.

La réactivité de nos échantillons après calcination (sous forme de plâtre) a pu être interprétée à partir des résultats obtenus par couplage de la conductimétrie avec la pH-métrie et ponctuellement des mesures d'extraction de solution et analyse du solide résiduel au cours de l'hydratation. Nous avons pu conclure que :

- les ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés ou appartenant aux produits de déshydratation de la brushite (soit un mélange brushite et monétite) entraînent un retard à l'hydratation (ce retard est maximal pour une température de calcination de la brushite à  $160^\circ C$ ). Ces retards sont accentués si l'on opère en milieu alcalin. (Ainsi, les traitements de neutralisation à la chaux des phosphogypses contenant des impuretés phosphatées sont néfastes pour l'hydratation).
- les ions  $FPO_3^{2-}$  appartenant à la phase fluorophosphate de calcium augmentent la durée d'hydratation, mais syncristallisés, ils accélèrent les temps de prise s'ils sont issus d'une cuisson "flash", ou bien se transforment en ions  $HPO_4^{2-}$  syncristallisés (avec dégagement d'acide fluorhydrique) pour un mode de calcination plus lent et lon est alors ramené au cas précédent.

Ces travaux de thèse ont donc permis de mettre en place des méthodes de caractérisation des phosphogypses, de comprendre certains phénomènes observés en usines telles que des fins de prise très longues, la corrosion rapide des fours, et détablir un classement pour connaître leur aptitude à une valorisation dans l'industrie plâtrière.

## Mots clefs

Gypse, Phosphogypse, Plâtre, Réactivité, Phosphate, Fluorure.

## Abstract

Phosphogypsum is a by-product resulting from the phosphoric acid synthesis, used for the fertilizers production. This thesis deals with the study of the major impurities influence, i.e. monohydrogenophosphate ions  $HPO_4^{2-}$  and fluorophosphate ions  $FPO_3^{2-}$ , on phosphogypsums properties and phosphoplasters reactivity, in order to recover them in plaster industry. Therefore, we have :

- determined this ions role with regard to the phase diagram  $CaO - SO_3 - H_2O$  at ambient temperature
- determined the temperature's effect (simulation of the gypsum calcination in plaster) according to this phase diagram
- studied the difference of reactivity between samples after calcination.

This work has allowed the establishment of phosphogypsums characterization methods, the understanding of phenomena such as long setting times, the rapid furnace corrosion, and a ranking order proposition to know their suitability for recovery in plaster industry.

## Keywords

Gypsum, Phosphogypsum, Plaster, Reactivity, Phosphate, Fluoride.