

## **CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU GYPSE SYNTHÉTISÉ ET DU PHOSPHOGYPSE**

**F. Karim, M. Waqif, L. Saâdi**

*Laboratoire de Matières Condensées et Divisées, Equipe d'Etude et Valorisation des Ressources Minérales et des Matériaux Synthétiques EVAR-MIMAS, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques Guéliz, Marrakech, Maroc*

E-mail : [la.saadi@yahoo.fr](mailto:la.saadi@yahoo.fr)

### **RESUME**

Le phosphogypse est un sous produit de la production de l'acide phosphorique et un constituant de base dans la fabrication des engrais modernes. Il permet la concentration des impuretés du minerai de base, et pose souvent des problèmes de stockage et de préservation de l'environnement. En revanche, ce gypse peut être utilisé comme matière première pour fabriquer du plâtre après sa purification.

Ce travail est une étude comparative des caractéristiques physico-chimiques de deux échantillons synthétisés référencés respectivement GSHCa et GSNaCa et le phosphogypse issu de l'attaque du minerai du phosphate par l'acide sulfurique. Le gypse synthétisé ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a été élaboré à partir du nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Les produits étudiés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique (la granulométrie, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'infrarouge à transformée de Fourier FTIR et la calorimétrie différentielles DSC).

Les résultats obtenus ont montré que les échantillons synthétisés et le phosphogypse sont constitués principalement de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Le traitement thermique par voie sèche de ces échantillons conduit à la formation du semi-hydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) à 200°C et l'anhydre  $\text{CaSO}_4$  II à 450°C et  $\text{CaSO}_4$  I à 1200°C.

**Mots clés** : Gypse synthétisé, phosphogypse, plâtre, propriétés physico-chimiques.

### **ABSTRACT**

The phosphogypsum is a waste sub-product of the production of the phosphoric acid, and a basic component in the manufacture of modern manures. It allows the concentration of the impurities of the basic ore, and often poses problems of storage and safeguarding of the environment. On the other hand, this gypsum can be used as raw material to manufacture plaster after purification.

Our work was focused on a comparative study of the physicochemical characterisation of two synthesized samples referred respectively GSHCa, GSNaCa and the phosphogypsum which result of the attack of the ore of phosphate by the sulphuric acid. The synthesized gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was elaborated starting from calcium nitrate  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , the sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) or sulphate sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). The studied products were characterized by various physicochemical techniques and analysis (granulometry, X-Ray Diffraction (XRD), Infra Red, X-ray fluorescence, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Differential Scanning Calorimeter (DSC)).

The results obtained show that the synthesized samples and the phosphogypsum are made up mainly of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Thermal treatment under dry conditions of these samples led to the formation of semi-hydrated ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) at 200°C and anhydrous  $\text{CaSO}_4$  II at 450°C and  $\text{CaSO}_4$  I at 1200°C.

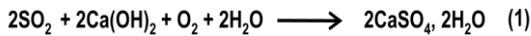
**Keywords** : Synthesized gypsum, plaster, Phosphogypsum, Physicochemical properties

## 1- INTRODUCTION

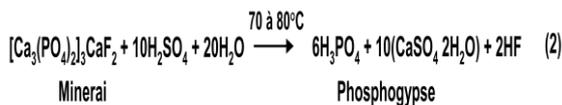
Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est le matériau de base de la fabrication industrielle des plâtres ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Il existe deux grandes catégories de gypses: Le gypse naturel et le gypse synthétisé, ce dernier est le produit d'une réaction chimique industrielle. Les principales sources de gypse chimique sont:

- La désulfuration des gaz (Désulfogypse).
- La fabrication de l'acide phosphorique (Phosphogypse)

Le désulfo-gypse est la désulfuration des gaz de combustion du charbon et du fuel, il est de plus en plus rendu obligatoire afin de préserver l'environnement. Cela concerne principalement les centrales thermiques qui produisent de l'électricité. La technique de désulfuration la plus couramment adoptée, car la moins chère, consiste à absorber le dioxyde de soufre (ainsi que les oxydes d'azote) présent dans les gaz de combustion, par une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium (c'est le classique lait de chaux) selon la réaction :



Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique le plus répandu à travers le monde suivant les normes [1] [2], consiste en l'attaque du minerai de phosphate naturel par l'acide sulfurique selon les réactions suivantes:



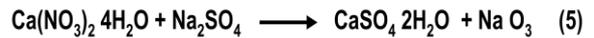
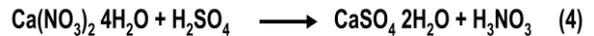
Ce gypse a été depuis longtemps utilisé comme fertilisant dans plusieurs cultures. (légumineuses, blé, ...), et utilisé également dans l'industrie des bâtiments [3], céramique et l'industrie médicale.

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration du sulfates de calcium hydratés ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à partir de la réaction du nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou avec du sulfate du sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) suivant le protocole expérimental présenté ci-dessous [4].

Notre étude se rapporte sur une étude comparative des caractéristiques physico-chimiques de deux échantillons synthétisés référencés respectivement GSHCa et GSNaCa et le phosphogypse issu de l'attaque du minerai du phosphate par l'acide sulfurique.

## 2- MATÉRIAUX ÉTUDIÉES

La synthèse du gypse GSHCa et GSNaCa a été faite par coprécipitation selon les deux réactions suivantes :



On utilise le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  qui sont dissous séparément dans de l'eau distillée.

La solution  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  préparée est dosée par les solutions ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) jusqu'à la formation d'un précipitant blanc. Le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24h. La Fig.1 illustre le protocole de synthèse utilisé.

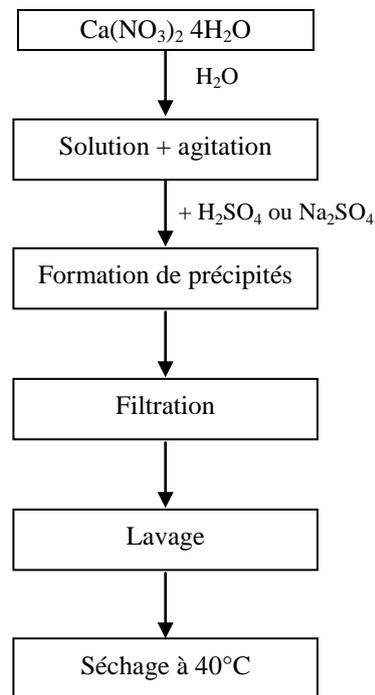


Fig. 1 : Protocole de Préparation du gypse par coprécipitation GSHCa et GSNaCa [4]

## 3- TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les produits ont été broyés dans un mortier en agate puis placés dans une nacelle

en alumine. Ces produits **GSHCa** et **GSNaCa** et phosphogypse finement broyés sont soumis à différents traitements 200°C, 450°C, 800°C et 1200°C pendant 2h. La caractérisation minéralogique et physico-chimique des échantillons étudiés est basée sur l'utilisation de diverses techniques expérimentales :

- Les analyses par diffraction des rayons ont été menées sur un diffractomètre de type Philips-X Pert MPD, équipé d'un tube à anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{Cu} = 1.5408 \text{ \AA}$ . Le logiciel informatique utilisé pour le traitement des données des analyses par diffraction des rayons X est le **X'Pert Highscore**. Ces analyses ont été réalisées sur la poudre brute et calcinée sous différentes températures ; 200°C, 450°C, 800°C et 1200°C.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée dans un spectromètre (**BRUKER, VERTEX 70**) à transformée de Fourier de résolution  $2\text{cm}^{-1}$ , sur les échantillons bruts dilués dans le KBr (2%).
- L'analyse chimique par fluorescence X est réalisée sur 10 g de poudre brute à l'aide d'un appareil de type **S4 PIONEER**.
- La distribution granulométrique est mesurée avec un granulomètre de type de type **FRISCH**, et en régime permanent

suivant la norme AFNOR. Nous avons utilisé une série de tamis avec vibreur dont les ouvertures des mailles sont comprises entre 1250 et 50  $\mu\text{m}$ .

- Les observations au MEB ainsi que les microanalyses ont été menées sur les échantillons bruts à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type (**JEOL JSM5500**) équipé d'un système d'analyse Edax – Falcon.
- Les thermogrammes ont été enregistrés en utilisant un calorimètre différentiel à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimeter) type SETARAM 121. Les manipulations ont été réalisées sous courant d'argon avec des vitesses de chauffe de 10°C /min.

## 4- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### 4.1- Analyse chimique et morphologique

L'analyse morphologique a été réalisée à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Fig.2). Les poudres GSHCa, GSNaCa, obtenues par coprécipitation, et phosphogypse sont très fins et contiennent des particules sous forme des aiguilles de longueurs variables entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ .

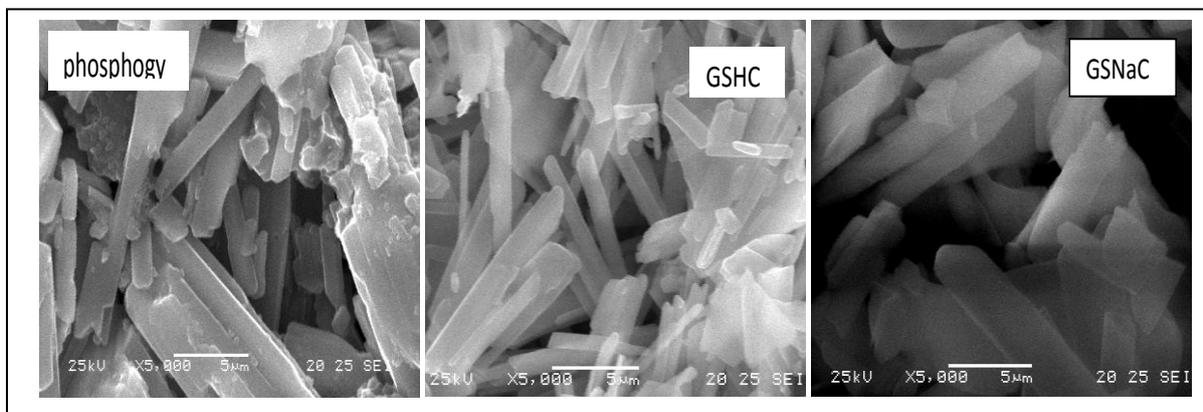


Fig. 2 : Micrographies des échantillons synthétisés GSHCa, GSNaCa et Phosphogypse.

### 4.2- Analyse granulométrique

La Fig. 3 montre les résultats obtenus par l'analyse granulométrique des échantillons synthétisés GSHCa, GSNaCa et phosphogypse. On note une distribution variable des tailles des grains, avec la présence de deux populations principales autour de 100  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon phosphogypse, autour de 250  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$

pour l'échantillon GSHCa et autour de 200  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon GSNaCa. Cependant, les fractions les plus fines (50, 63, 100, 125  $\mu\text{m}$ ) sont plus dominantes pour l'échantillon phosphogypse et moins dominantes pour les échantillons synthétisés GSHCa, GSNaCa (tableau 1).

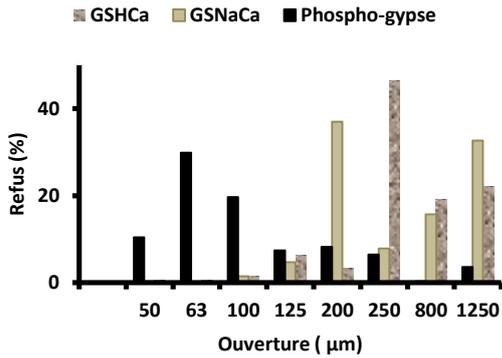


Fig. 3 : Distribution granulométrique de la fraction totale des échantillons (GSHCa, GSNaCa, et Phosphogypse).

Tableau 1 : Valeurs massique des refus de tamis et pourcentage massique total

	GSHCa	GSNaCa	Phospho gypse
$\phi > 1250 \mu\text{m}$	22.1	32.69	3.60
$1250\mu\text{m} > \phi > 800$	19.14	15.75	0.33
$800\mu\text{m} > \phi > 250$	46.56	7.85	6.50
$250\mu\text{m} > \phi > 200$	3.25	37.02	8.27
$200\mu\text{m} > \phi > 125$	6.41	4.71	7.40

Tableau 2 : Composition chimique (% massique) des gypses synthétisés GSHCa, GSNaCa, et phosphogypse.

Oxydes	SO <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
GSNaCa	57,78	41,83	0,19	0,073	0,034	0,042
GSHCa	57,17	42,59	-	0,065	0,056	0,085
Phosphogypse	52,48	43,14	0,56	0,19	0,401	1,08

## 5- ANALYSES MINÉRALOGIQUES

### 5.1- Analyse par spectroscopie infra-rouge

Les échantillons GSHCa, GSNaCa et phosphogypse ont été analysés par spectroscopie infra-rouge, les spectres obtenus montrent la présence de plusieurs bandes (Fig. 4). On observe :

- deux bandes de sulfates :

$125\mu\text{m} > \phi > 100$	1.43	1.50	19.70
$100\mu\text{m} > \phi > 63$	0.61	0.13	29.89
$63\mu\text{m} > \phi > 50$	0.50	0.35	10.48
$\phi < 50\mu\text{m}$	0	0	11.78
<b>Pourcentage massique total (%)</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>97.95</b>

### 4.3- Analyse chimique par fluorescence X

Les échantillons synthétisés, GSHCa et GSNaCa par coprécipitation et phosphogypse, sont composés essentiellement des oxydes SO<sub>3</sub> et CaO qui présentent respectivement des pourcentages massiques de l'ordre de : 99,61% pour GSNaCa, 99,76% pour GSHCa et 95,66 % pour phosphogypse. Ces oxydes sont mélangés avec d'autres impuretés telles que l'oxyde de manganèse «MgO», l'oxyde d'aluminium «Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» et la silice «SiO<sub>2</sub>» avec des pourcentages importants dans l'échantillon phosphogypse [5]. En revanche, l'oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O existe dans les échantillons GSNaCa et phosphogypse avec des pourcentages moyens de 0,19 % et 0,56 % (tableau 2).

- une bande à 667 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la vibration de déformation symétrique et antisymétrique des ions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).
- une bande à 1118 et 1145 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation antisymétrique des ions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

- une bande de déformation des ions (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) située à 1383 cm<sup>-1</sup> a été observée.

- Les bandes caractéristiques à la vibration de déformation des molécules d'eau sont situées à 1621 et 1685 cm<sup>-1</sup>; et la bande de la

vibration d'élongation symétrique et anti-symétrique des molécules d'eau vers 3244,

3403 et 3549  $\text{cm}^{-1}$ .

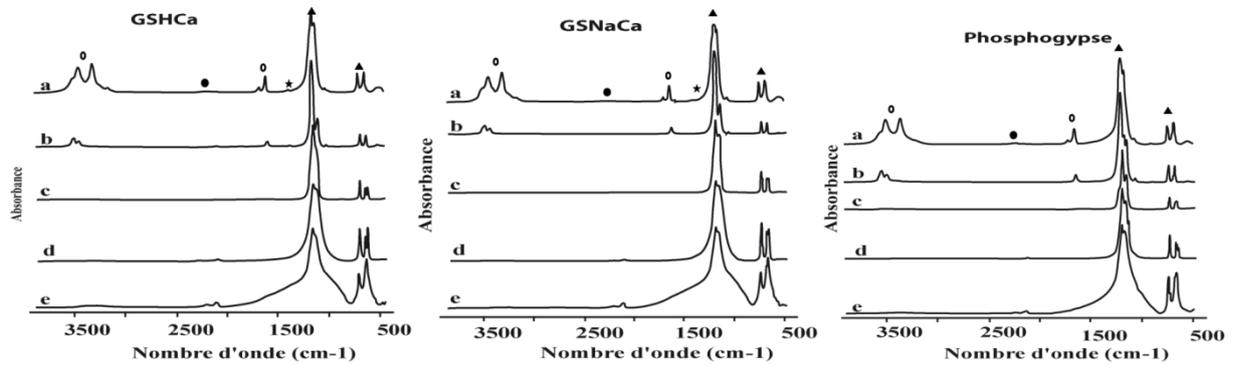


Fig. 4 : Spectres infra-rouge des gypses synthétisés GSHCa , GSNaCa et phosphogypse bruts (a) et calcinés à températures 200 (b) 450 (c), 800 (d) et 1200°C (e) ( ★  $\text{SO}_4^{2-}$ ; ○  $\text{H}_2\text{O}$ ; ▲  $\text{CaCO}_3$ ; ●  $\text{CO}_2$ .)

Après calcination à températures supérieures à 450°C, nous remarquons, pour tous les échantillons étudiés, la disparition

totale des bandes OH caractéristiques des formes hydratés du sulfate de calcium (gypse et plâtre) [6] (tableau 3).

**Tableau 3** : L'attribution des bandes d'adsorption IR du phosphogypse et des gypses synthétisés et traités à 200, 450, 800 et 1200°C.

Echantillons	Calcination à $T \leq 200^\circ\text{C}$	Calcination à $T \geq 450^\circ\text{C}$	Attribution des modes de vibration
	Position des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Position des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	
GSHCa	601 et 667	613,611 et 615	Déformation antisymétrique des ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
	1118 et 1145	1119,1126 et 1122	Elongation antisymétrique des ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
	1384	1383	Déformation des ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ )
	1621 et 1685	-	Déformation des molécules d'eau
	3244, 3403 et 3549	-	Elongation symétrique et antisymétrique des $\text{H}_2\text{O}$
GSNaCa	601 et 667	595,613 et 676	Déformation antisymétrique des ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
	1118 et 1145	1122 et 1158	Elongation antisymétrique des ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
	1383	-	Déformation des ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ )
	1621 et 1685	-	Déformation des molécules d'eau
	3244, 3403 et 3549	-	Elongation symétrique et antisymétrique des $\text{H}_2\text{O}$
Phosphogypse	601,5 et 669	595, 614 et 675	Déformation antisymétrique des ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
	1007 et 1148	1123,1158 et 1167	Elongation antisymétrique des ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
	1621 et 1686	-	Déformation des molécules d'eau
	3244, 3403 et 3551	-	Elongation symétrique et antisymétrique des $\text{H}_2\text{O}$

**5.2- Analyse minéralogique par diffraction des rayons X**

Les produits obtenus, sont analysés par diffraction des rayons X (Fig. 5). Les résultats montrent que certaines raies sont assez larges de la phase gypse hydraté  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bien cristallisé avec des intensités plus élevées avant les traitements thermiques, plus des teneurs faibles des impuretés; tel que  $\text{Na}_2\text{O}_2$  pour l'échantillon GSNaCa,  $\text{HNO}_3$  pour l'échantillon

GSHCa et  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour l'échantillon phosphogypse.

Après le traitement à  $200^\circ\text{C}$  la quantité de la phase hydratée diminue pour tous les échantillons avec la disparition de 0,5 de  $\text{H}_2\text{O}$  et formation de semi hydrates  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Après calcination à  $450^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  on observe la disparition totale de l'eau et l'apparition de l'anhydre  $\text{CaSO}_4$  (tableau 4).

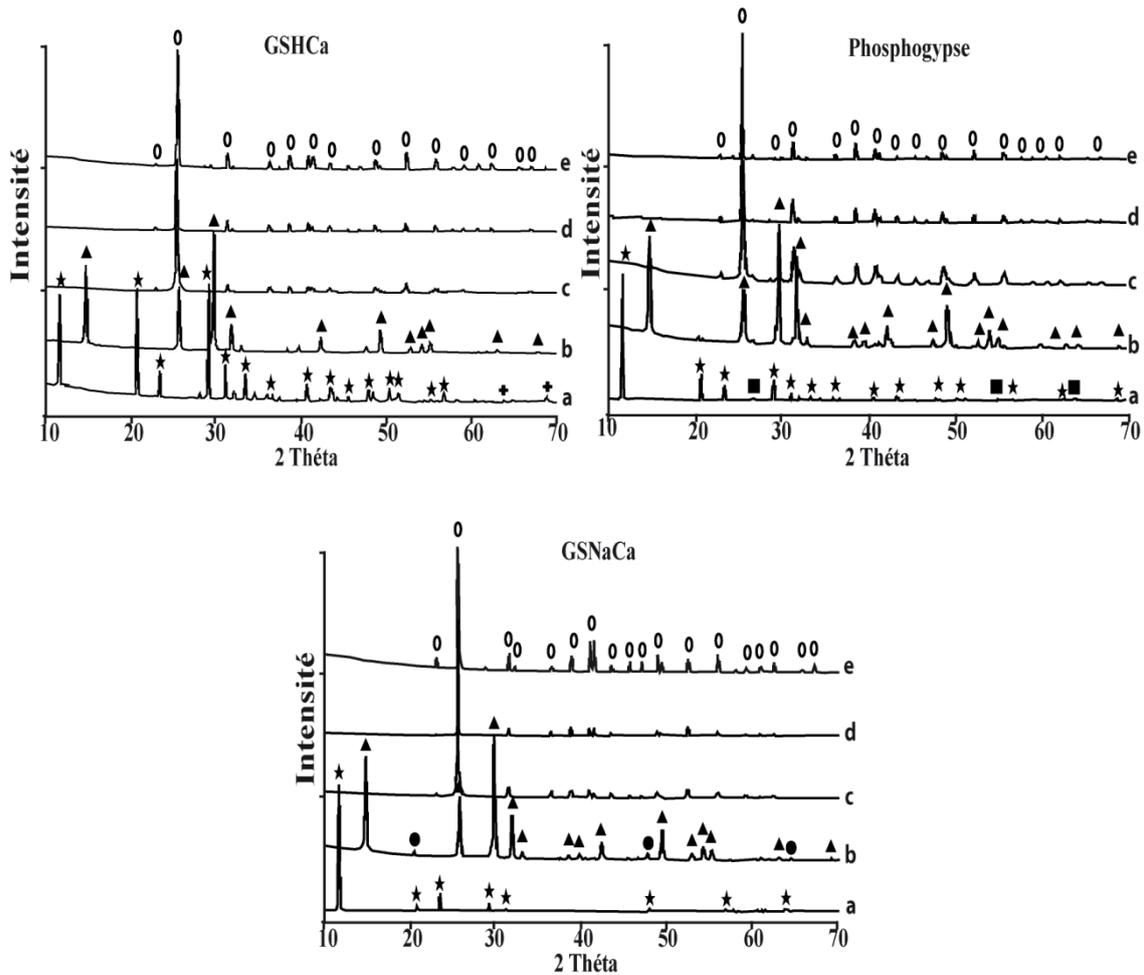


Fig. 5: Diffraction des rayons X des échantillons GSHCa, GSNaCa, et Phosphogypse bruts (a) et calcinés à températures  $200^\circ\text{C}$  (b)  $450^\circ\text{C}$  (c),  $800^\circ\text{C}$  (d) et  $1200^\circ\text{C}$  (e) (★  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ▲  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , ○  $\text{CaSO}_4$ , ■  $\text{HNO}_3$ , ▣  $\text{P}_2\text{O}_5$  et ●  $\text{Na}_2\text{O}_2$ )

**Tableau 4 :** Variation des paramètres cristallins des différentes composées obtenus après tous les traitements réalisées.

Echantillons	GNaCa	GSHCa	Phosphogypse
Brut	- <b>Gypse CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O(M)</b> Système : monoclinic a=5,68 ; b=15,18 c=6,52 ; λ=1,5060 074-1905 FASTM -Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (T)	- <b>Gypse CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O(M)</b> Système : monoclinic a=5,68 ; b=15,18 c=6,52 ; λ=1,5060 074-1905 FASTM -HNO <sub>3</sub> (T) 75-1161	- <b>Gypse CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O(M)</b> Système : monoclinic a=5,76 ; b=15,20 c=6,52 ; λ=1,5060 076-1746 FASTM -H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (T) -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 23-1301(T)
200°C	- <b>Sulfate de Calcium semi hydrate CaSO<sub>4</sub> 0,5H<sub>2</sub>O(M)</b> Système : Hexagonale a=6,93 ; c =6,34; λ=1,5060 081-1848 FASTM -Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (T)	- <b>Sulfate de Calcium semi hydrate CaSO<sub>4</sub> 0,5H<sub>2</sub>O(M)</b> Système : cubique a=5,423 ; λ=1,5060 081-1848 FASTM HNO <sub>3</sub> (T) 75-1161	- <b>Sulfate de Calcium semi hydrate CaSO<sub>4</sub> 0,5H<sub>2</sub>O(M)</b> Système : Hexagonale a=6,93 ; c =6,34; λ=1,5060  -H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (T) 76-1720 -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (T) 75-0382
450°C	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> 01-086-2270 FASTM  -Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (T)	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique a=6,991 ; b=6,996 c=6,23 ; λ=15060 01-072-0503 FASTM -HNO <sub>3</sub> (T) 75-1161	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique a=6,991 ; b=6,996 c=6,23 ; λ=15060 01-072-0503 FASTM -H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (T) 76-1720 -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (T) 75-0382
800°C	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique A=6,23 ; b=6,98 c=6,97 ; λ=15060 01-074-2421 FASTM -Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (T)	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique A=6,992 ; b=6,999 c=6,24 ; λ=15060 01-080-0787 FASTM -HNO <sub>3</sub> (T) 75-1161	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique A=6,991 ; b=6,996 c=6,23 ; λ=15060 01-072-0503 FASTM -H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (T) 78-2439 -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (T) 23-1301
1200°C	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique A=6,99 ; b=7,98 c=6,24 ; λ=15060 01-074-2421 FASTM -Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (T)	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique A=6,991 ; b=6,996 c=6,23 ; λ=15060 01-072-0503 FASTM -HNO <sub>3</sub> (T) 75-1161	- <b>anhydrite CaSO<sub>4</sub> (M)</b> Système : Orthorhombique A=6,991 ; b=6,996 c=6,23 ; λ=15060 70-0909 FASTM -H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (T) 03-0297 -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (T) 23-1301

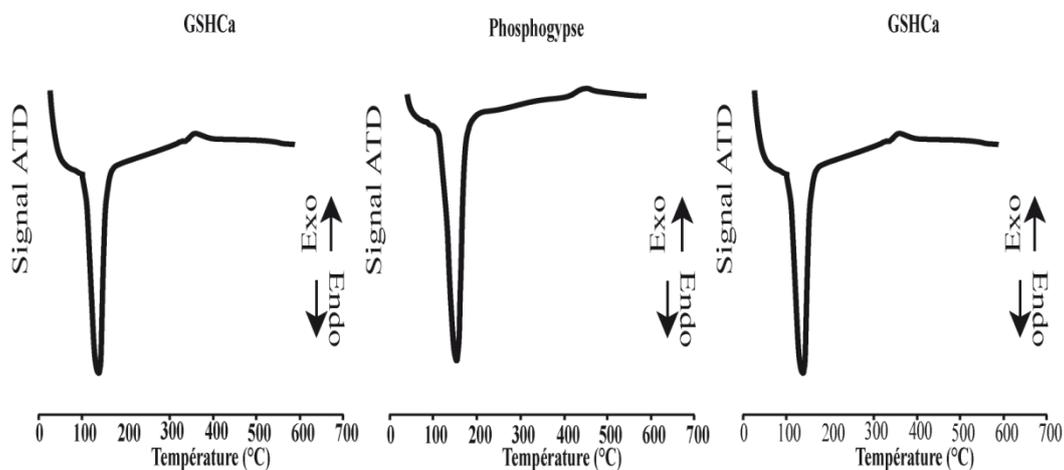
**6- ANALYSES CALORIMÉTRIQUES DIFFÉRENTIEL À BALAYAGE (DSC: DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER)**

Le comportement thermique d'un gypse synthétisé hydraté et du phosphogypse hydraté est présenté sur le tableau 5 et la Fig 6, on observe deux pics successifs pour tous les échantillons synthétisés, GSHCa, GNaCa et Phosphogypse provenant de deux changements de phases. Le premier pic situé vers [100°C - 160°C] endothermique

correspond à la déshydratation du gypse en hémihydrate et le deuxième pic exothermique correspond à la déshydratation de l'hémihydrate en anhydrite. On note également la présence de deux pics endothermiques pour l'échantillon GNaCa le premier situé entre [60°C -80°C] correspond à l'élimination d'eau d'humidité et le deuxième situé vers 525°C correspond à l'élimination d'eau déshydroxylation (tableau 5).

**Tableau 5:** Résultats et interprétation d'analyse DSC (Differential Scanning calorimeter)

Echantillons	Température	Phénomène	Interprétation
GSHCa , GSNaCa, et Phosphogypse	100°C - 160°C	Endothermique	Départ de 1.5 mole de l'eau de cristallisation du dihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aboutissant à la formation du dérivés de gypse le semihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
GSNaCa	60°C –80°C	Endothermique	Elimination d'eau d'humidité
GSNaCa	525°C	Endothermique	Déshydroxilation
GSHCa , GSNaCa, Phosphogypse	350°C- 450°C	Exothermique	Transformation allotropique de l'anhydrite soluble $\text{CaSO}_4\text{III}$ en anhydrite insoluble $\text{CaSO}_4\text{II}$ (surcuit).



**Fig. 6 :** Analyse DSC du gypse synthétisés GSHCa, GSNaCa , Phosphogypse et PM (10°C/min).

## 7- DISCUSSION

Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons synthétisés GSHCa, GSNaCa et phosphogypse sont analysés par plusieurs méthodes.

L'analyse granulométrique des échantillons GSHCa, GSNaCa (Fig. 3) montre une distribution de grains de taille variée, avec la présence des populations principales autour de 1250µm, 800µm et autour de 200µm. Par contre l'échantillon phosphogypse indique la présence d'une granulométrie plus fine (100, 63 et 50µm). On note que ces populations sont les plus dominantes.

La Fig. 2 obtenu par Microscope Electronique à Balayage (MEB) des échantillons synthétisés (GSHCa, GSNaCa et phosphogypse), montre également que la forme des grains de ces phases est différente de celle des phases naturelles [7]. Les phases synthétisées forment essentiellement aciculaire

L'analyse chimique a permis de déterminer les éléments constituants des phases ainsi que leurs pourcentages massiques. Le tableau 1 montre les résultats obtenus des échantillons GSHCa, GSNaCa et phosphogypse présentés en fractions totales sous forme des oxydes.

Les teneurs des oxydes (CaO) et ( $\text{SO}_3$ ) sont majoritaires, avec respectivement les pourcentages massiques (99,71%, 99,76% et 95,62%) mélangés avec des impuretés telles que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_3$ , MgO et  $\text{SiO}_2$ . Ces dernières présentent des pourcentages moyens pour l'échantillon phosphogypse [5].

La poudre obtenue, et ensuite traitée thermiquement à plusieurs températures (200°C, 450°C, 800°C et 1200°C) sur la même durée 2h. Ce sont les mêmes traitements thermiques que ceux réalisés aux phases naturelles [7]. Les analyses par diffraction des rayons X sont présentés sous forme des diffractogrammes dans la Fig. 5 qui indiquent après les traitements thermiques la présence

des raies caractéristiques du gypse bien cristallisé pour tous les échantillons synthétisés GSHCa, GSNaCa et phosphogypse. On note également la présence des raies des impures tel que ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) pour l'échantillon GSNaCa,  $\text{H}_3\text{NO}_3$  pour l'échantillon GSHCa et  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  pour le phosphogypse. Le traitement thermique  $200^\circ\text{C}$  indique la formation de semi hydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  pour tous les échantillons, mais à partir de  $450^\circ\text{C}$  les raies caractéristiques d'eau et des impuretés sont disparus totalement ce qui conduit à la formation de l'anhydrite  $\text{CaSO}_4$  bien cristallisé [8]. Ces résultats sont conformes avec les résultats obtenus par l'analyse par l'infrarouge (Fig. 4) qui montre également la présence des bandes caractéristiques du gypse «601 et 667», «1118 et 1145», «1384», «1621 et 1685», «3244, 3403 et 3549» selon les références [6], [9] et après les traitements thermiques montre également la disparition de toutes des bandes d'eau à partir de  $450^\circ\text{C}$ .

L'évolution des diagrammes montre que la cristallinité et la pureté du composé gypse anhydrite  $\text{CaSO}_4$  augmentent quand la température croît avec la disparition des impuretés et d'eau, coïncide sur la courbe DSC au premier phénomène endothermique obtenue à  $150^\circ\text{C}$  indique la transformation du gypse en semi-hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\beta$ ), on remarque que deux phénomènes endothermiques pour l'échantillon GSNaCa le premier vers [ $60^\circ\text{C}$  –  $80^\circ\text{C}$ ] correspond à l'élimination d'eau d'humidité le deuxième vers  $525^\circ\text{C}$  indique la déshydroxylation. Le phénomène suivante exothermique observée à tous les échantillons étudiés correspond à la transformation allotropique de l'anhydrite soluble  $\text{CaSO}_4\text{III}$  en anhydrite insoluble  $\text{CaSO}_4\text{II}$  (surcuit). Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres études [8], [10] [12], [11].

Les résultats obtenus par toutes les analyses à diverses températures des échantillons synthétisés GSHCa, GSNaCa et phosphogypse sont similaires.

## 8- CONCLUSION

Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons synthétisés GSHCa, GSNaCa et phosphogypse obtenues par plusieurs analyses MEB, l'infrarouge IR, fluorescence X, diffraction des rayons X et DSC (Differential Scanning calorimeter), montrent la présence de la même composition principale en gypse hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), gypse semi-hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\beta$ ) connu sous le nom plâtre à  $200^\circ\text{C}$  et formation des

diverses variétés d'anhydrite  $\text{CaSO}_4$  (III,II et I) à partir de  $350^\circ\text{C}$ . Les différences en éléments impuretés présents sont liées à la composition initiale des éléments de départ.

## REFERENCES

- 1- H. Sfar Felfoul, P. Clastres, M. Ben Oueddou, A. Carles-Gibergues, Properties and perspectives of valorization of phosphogypsum the example of Tunisia, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management Tunis (EPCOWM), 7-10 January 2002, pp.510-520.
- 2- A. Davister, Belgium, Le phosphogypse déchet (plus ou moins nuisible) ou ressource, P.M.Rutherford et al. / Sci.total.EnvIRON. Vol. 149, (1994) pp. 1-38.
- 3- B. Middendorf, H. Budelmann, in, Proceedings of the Fifth Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Leuven, Belgium, vol. 40, September 14 et 15, 1995.
- 4- E. P. Lokshin, B. I. Gurevich, T. A. Sedneva, I. A. Tikhomirova, and V. V. Tyukavkina, Inorganic Synthesis and Industrial Inorganic chemistry Recovery of Nitric Acid To Obtain a Gypsum Binder, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 77, N° 7, 2004, pp. 1050 - 1055. Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 77, N°7, (2004), pp. 1066 -1071.
- 5- F. Charfi, Substitution du gypse naturel par le phosphogypse dans la fabrication du ciment, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Tunis, 1999.
- 6- K. Pradip Mandal et K. Tanuj Mandal, Anion water in gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), Cement and Concrete Research, Vol. 32, (2002) pp. 313-316.
- 7- F. Karim, M. Waqif, L. Saadi, Caractérisation physicochimique des gypses marocains, Sil. Ind., Vol. 74 N° (9-10), (2009) pp. 273-280.
- 8- A. Gomouh, Caractérisations physicochimique et comportement mécanique de composites à base de plâtre, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Hassan II, Ain Chok, Casablanca, 2001.
- 9- B. A. Zapol' and F. F. Alksnis, Study Of Gypsum Varieties By Methods Of Vibrational

Spectroscopy, Translated from Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 27, N°4, (1977) pp. 731-738.

10- A. Mallat, Physico-chemical and mineralogical characterizations of medieval mortars from central-Asia, Construction and Building, Accépté pour Publication le 9 Janvier (2007).

11- J.M. Marcoen, Application de l'analyse thermique différentielle, de la spectrométrie infrarouge et de la diffraction des rayons X à l'étude des différents états cristallins d'un minéral hydraté : le gypse, Bull. Rech. Agron. Gembloux 9-1 (1974) pp. 12-27.

12 -N.B. Singh, B. Middendorf, Calcium sulphate hemihydrates hydration leading to gypsum crystallization Progress, in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol. 53, (2007), pp. 57-77.