



HAL
open science

Recristallisation hydrothermale d'hémihydrate de calcium alpha à partir de gypse : effet de la température et du taux de solide sur la cinétique et la morphologie du produit

Yi Rong, Alain Gaunand, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Philippe Accart

► To cite this version:

Yi Rong, Alain Gaunand, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Philippe Accart. Recristallisation hydrothermale d'hémihydrate de calcium alpha à partir de gypse : effet de la température et du taux de solide sur la cinétique et la morphologie du produit. SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, SFGP, Jul 2017, Nancy, France. art. 2-1-8 p. hal-01664631

HAL Id: hal-01664631

<https://hal.science/hal-01664631>

Submitted on 20 Dec 2017

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.

RECRISTALLISATION HYDROTHERMALE D'HEMIHYDRATE DE CALCIUM α À PARTIR DE GYPSE : EFFET DE LA TEMPERATURE ET DU TAUX DE SOLIDE SUR LA CINÉTIQUE ET LA MORPHOLOGIE DU PRODUIT

Yi RONG^{1,2}, Alain GAUNAND^{1*}, Fabien BAILLON^{2**}, Fabienne ESPITALIER², Philippe ACCART²

1- Mines ParisTech, Centre Thermodynamique des Procédés, 35 rue Saint Honoré, 77305, Fontainebleau Cedex, France.

2- Université de Toulouse, Mines Albi, CNRS, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, 81013, Albi CT Cedex 09, France.

* Alain.Gaunand@mines-paristech.fr

** Fabien.Baillon@mines-albi.fr

Résumé

Dans ce travail, la transformation du gypse - di-hydrate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en bassanite - α -hémi-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) par recristallisation hydrothermale dans de l'eau pure a été étudiée en conditions isothermes.

La transformation est mise en œuvre dans un réacteur agité de 2 L muni de chicanes, avec un contrôle continu de la température de la suspension. Des prélèvements sont effectués au cours du temps, afin de caractériser la suspension - distribution de taille des particules par granulométrie laser, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, teneur en eau par dessiccation infrarouge, dont on déduit l'évolution du taux de conversion du gypse en hémi-hydrate. L'influence du rapport massique eau/gypse, $R=3$ et 5 a été observée à 120°C , puis celle de la température, $T=125, 130^\circ\text{C}$, pour le rapport massique $R = 5$.

La suspension plus concentrée ($R = 3$) et la température la plus basse conduisent à des particules mono-cristallines de structure polyédrique (pseudo-hexagone), avec faible recristallisation d'aiguilles. Aux plus hautes températures investiguées, une majorité d'aiguilles est observée, avec passage par une étape de dissolution latérale de polyèdres. Ces constats suggèrent un mûrissement provoqué par une nucléation secondaire plus importante, et une croissance alimentée par la dissolution des extrémités des polyèdres précédents. Le procédé permet de moduler, selon leur application, le faciès et la taille des particules obtenues. L'identification des mécanismes doit permettre de choisir les hypothèses et les expressions cinétiques du modèle de dissolution-recristallisation établi précédemment.

Mots-clés : cristallisation, hydrothermal, cinétique, faciès

1. Introduction

À l'état naturel, selon leurs conditions de formation, la température, la pression partielle en vapeur d'eau, certaines espèces peuvent exister sous différentes formes stables ou métastables, plus ou moins hydratées, de caractéristiques physiques et chimiques différentes, par exemple, la solubilité dans l'eau, la stabilité thermique, la solidité et la compatibilité avec d'autres matières^[1]. Dans les industries minérales et pharmaceutiques, ces formes spécifiques sont souvent obtenues en suspension dans une solution, au lieu d'une transformation en voie sèche ou en présence de gaz réactif. Dans certains cas, la transformation se produit par dissolution suivie d'une recristallisation. C'est le cas, pour des températures suffisantes de la transformation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, noté DH) en sulfate de calcium hémi-hydrate de type α ou bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, noté HH). À la différence du procédé classique de séchage et calcination, cette voie « humide », moins énergivore, se prête à une plus grande flexibilité sur la granulométrie et le facteur d'aspect des particules obtenues, à condition de contrôler les processus de nucléation et de croissance par les conditions opératoires. Miao et al.^[1] soulignent l'intérêt de cristaux aciculaires pour la consolidation de matériaux dans le bâtiment, la réparation des os et le couchage du papier, tandis que Li et al.^[3], Wang et al.^[5] signalent que, pour la régénération osseuse, des cristaux plus trapus seraient plus faciles à injecter, et présenteraient de meilleures propriétés mécaniques. Beaucoup d'études précédentes^{[2][3]} emploient des tensio-actifs ou des modificateurs de pH, qui ont un coût, voire un impact sur les propriétés des

particules d'hémihydrate. Une étude cinétique de la transformation avec une eau sans additif, est menée dans un réacteur agité fermé muni de chicanes. Grâce à un mode opératoire adapté, la totalité de la transformation se déroule en conditions isothermes. Les caractéristiques physiques et chimiques des particules sont mesurées sur prélèvements au cours du temps. Parmi les différents paramètres opératoires dont peuvent dépendre les trois processus (dissolution, nucléation et croissance des cristaux), on présente ici les influences du rapport massique eau/gypse initial et de la température. L'examen des propriétés des particules – tailles, faciès – est un complément indispensable à la mesure des cinétiques, afin de faire le choix de mécanismes et d'expressions appropriées pour les processus, à intégrer à la modélisation par bilans de matière et bilan de population, développée et décrite lors d'une l'étude précédente^[4].

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

La transformation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de pureté théorique de 100 %, fournisseur Sigma Aldrich) dans l'eau, selon différents rapports massiques eau/solide ($R=3$ et 5 kg/kg) à la température choisie est réalisée dans un réacteur de volume utile de 2 L (diamètre de 12 cm). Il est muni de quatre chicanes fixées aux parois, et de deux hélices tripales de type Mixel TT, de diamètre 8 cm. L'agitation est maintenue à une vitesse de 1000 tours/min pendant toute l'opération. Le réacteur comporte aussi une entrée pour injection par une pompe péristaltique (Verderflex DURA10) de la suspension. La température du mélange avec une incertitude de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ par une sonde Pt100 ainsi que la pression autogène (capteur BAUMER / 0-10 bars / précision $0,1 \text{ bar}$) sont mesurées pendant toute la durée de l'essai. La montée et la stabilisation de la température à la valeur choisie sont effectuées à l'aide d'un bain thermostatique (Lauda Proline RP 845). Enfin, une plaque d'agitation magnétique (IKAMAG REC-G) permet de préparer une suspension concentrée pré-chauffée.

2.2 Procédure expérimentale

Afin de réaliser une transformation isotherme, la quantité d'eau à injecter dans le réacteur est fractionnée en deux parties. La première fraction est tout d'abord injectée dans le réacteur pour être préchauffée à 130, 135, ou $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}$ au dessus de la consigne opératoire souhaitée, soit 120, 125, $130 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement). L'autre fraction est mélangée avec la masse de gypse nécessaire et chauffée à 60 ou $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette suspension concentrée est injectée rapidement ($< 1 \text{ min}$) dans le réacteur par la pompe. À cet instant, la consigne du bain est abaissée à la température opératoire choisie. La pression qui s'établit dans le réacteur est celle de vapeur saturante de l'eau à la température choisie. En fond de réacteur, un système de prélèvement - constitué de trois vannes et d'une ampoule de 30 ml résistant à la pression - permet de prélever en suppression un échantillon de suspension. L'échantillon est ensuite dépressurisé puis pesé puis dilué immédiatement dans 60 ml d'isopropanol pour arrêter la transformation et abaisser la température. En fin de synthèse, la température du réacteur est abaissée à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ puis la suspension est vidangée.

2.3 Méthodes analytiques

La distribution de volume des particules selon des classes de taille est mesurée directement sur les prélèvements dilués dans l'isopropanol par diffraction laser (Malvern Mastersizer 3000, appareil couvrant une gamme allant de $0,01$ à $3500 \text{ }\mu\text{m}$). Les diamètres moyens des distributions en volume (d_{43}) et des distributions en surface (d_{32}) sont donnés à $1 \text{ }\mu\text{m}$ près.

Pour l'analyse de la teneur en eau, les suspensions sont filtrées ; la poudre humide obtenue est séchée dans une étuve (Heraeus Instruments) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant au minimum 24 h. La teneur en eau du solide est mesurée à l'aide d'un dessiccateur infra-rouge (Ohaus MB35) en deux étapes. Premièrement, les échantillons sortis de l'étuve et le gypse initial sont séchés à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, pour éliminer l'humidité résiduelle. Ensuite, la même poudre est soumise à une température de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (maximum imposé par l'appareillage) jusqu'à ce que la perte de masse mesurée soit constante. Nous supposons ensuite que cette perte de masse correspond à une perte d'eau. La diffraction des rayons X des poudres (DRX X' PERT PRO MDP, Philips PANalytical) confirme le développement de la phase hémihydrate et fournit également l'évolution de sa fraction massique (méthode de Rietveld). Enfin, les particules séchées sont observées à l'aide d'un microscope à balayage (MEB ESEM FEG Philips).

3. Résultats et discussion

La figure 1 présente les évolutions de température à partir de l'injection de la suspension concentrée : à part un écart de quelques degrés dans les premières minutes, la température reste stabilisée à la valeur choisie pour un essai. Pour tous les essais, on observe un pic de température sur la température du bain à une mi-transformation.

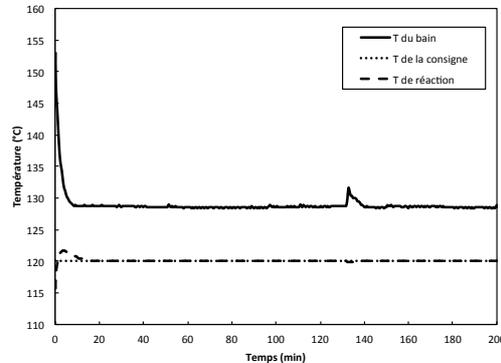


Figure 1. Exemple de profil de température : ici, pour une consigne opératoire de 120 °C.

3.1 Influence du rapport de masse liquide-solide initial

La cinétique de transformation est étudiée pour deux rapports massiques eau/gypse $R= 3$ (kg/kg) et $R= 5$ (kg/kg), à la température de 120 °C. On constate un bon accord entre l'évolution des fractions massiques de HH déduite des diffractogrammes (Figure 2), et celle calculée à partir des mesures de dessiccation (Figure 3), selon la relation :

$$w_{HH}(t) = \frac{y_w^{th}(DH) - y_w(t)}{y_w^{th}(DH) - y_w^{th}(HH)} \quad (\text{Equation 1})$$

où $y_w(t)$ est la fraction massique d'eau fournie par le dessiccateur, $y_w^{th}(DH)=0,209$ celle correspondant à la formule chimique du gypse, et $y_w^{th}(HH)=0,0621$ celle correspondant à la formule chimique de l'hémihydrate.

D'après la Figure 3, il apparaît qu'après une évolution initiale assez similaire, le taux de solide inférieur ($R=5$) conduit à une accélération de la transformation. Sur la figure 3, les cercles indiquent les points choisis pour la représentation des distributions granulométriques et pour le choix des photographies issues du microscope électronique à balayage.

Les mesures granulométriques (Figure 5) donne des tailles moyennes cohérentes avec celles des particules sur les clichés microscopiques (Figure 4). Les Figures 4 (a), (b) et (c) présentent respectivement les clichés des particules sèches de gypse, des particules mises en suspension à température ambiante puis séchées, et des particules de gypse mises en suspension à 120 °C, puis prélevée à 0 min et séchées. On ne voit pas de différence significative due à la mise en suspension que ce soit à température ambiante ou 120 °C. La mesure de distribution de taille des particules de gypse mise en suspension à 1000 tours/min dans le réacteur à 20 °C (non présentée ici) puis prélevée et diluée dans de l'isopropanol n'a pas montré non plus de différence.

Cependant, même si les distributions granulométriques des échantillons de gypse au temps initial ne sont pas strictement les mêmes, on constate (Figure 5, (a) et (b)) que la suspension moins concentrée ($R=5$) conduit à une plus grande dispersion de tailles finale, avec l'apparition d'une plus grande proportion de particules de taille intermédiaire, de l'ordre de 8 μm . Les photographies de microscopie

sont les plus révélatrices : pour R=3 (Figure 4 ; (d)-(f)), on observe une transformation du gypse en prismes d'hémi-hydrate aux faces lisses, de facteur d'aspect modéré, qui commencent à se recouvrir de quelques aiguilles en fin de cinétique. Au contraire, pour R=5 (Figure 4 ; (g) et (i)), aux instants où la transformation est la plus rapide, on trouve à la fois des morceaux de gypse, de plus grosses aiguilles (hémi-hydrate), et enfin des cristaux prismatiques d'hémi-hydrate, les trois catégories étant recouvertes de petites aiguilles. Notamment, les prismes d'hémi-hydrate semblent s'évider. La population finale présente à la fois des prismes fortement évidés, et recouverts d'aiguilles, et beaucoup d'aiguilles en amas. Ceci suggère une nucléation hétérogène sur tout type de particule, et un mûrissement des particules d'hémi-hydrate, qui éviderait les faces latérales des prismes au profit d'apparition d'aiguilles. On note que, d'après Li et al.^[3], l'absence de tensio-actif est en faveur de la stabilité de cristaux plus allongés.

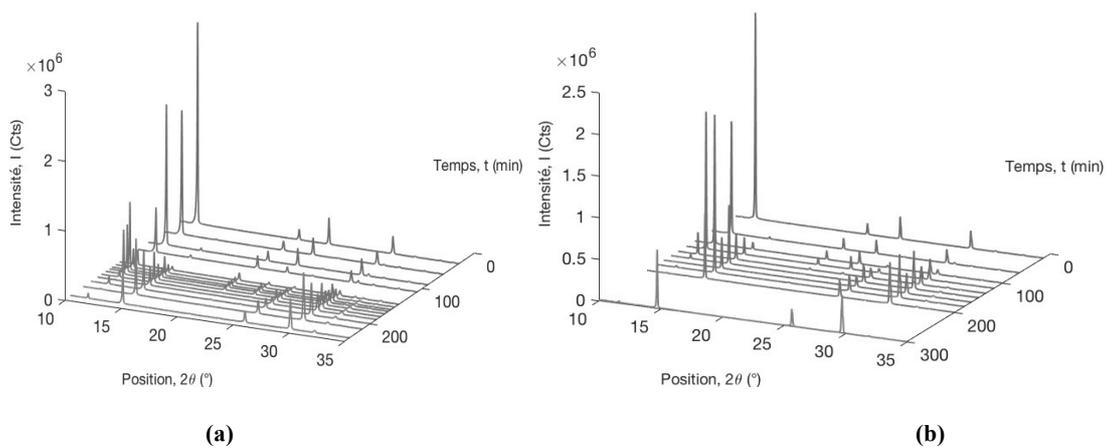


Figure 2. Évolution des diffractogrammes des poudres prélevées. T=120 °C ; rapports massiques eau/gypse R= 3 (a) et R=5 (b).

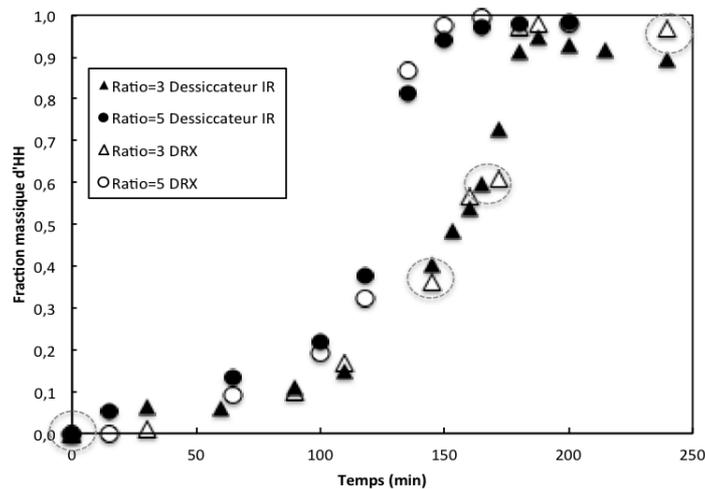


Figure 3. Évolution de la fraction massique d'HH dans les prélèvements, à partir des mesures de DRX et de teneur en eau par dessiccation IR. T=120°C ; rapports massiques eau/gypse R=3 et R=5. Les cercles indiquent les points pour lesquels les distributions de taille et les photos MEB sont présentées.

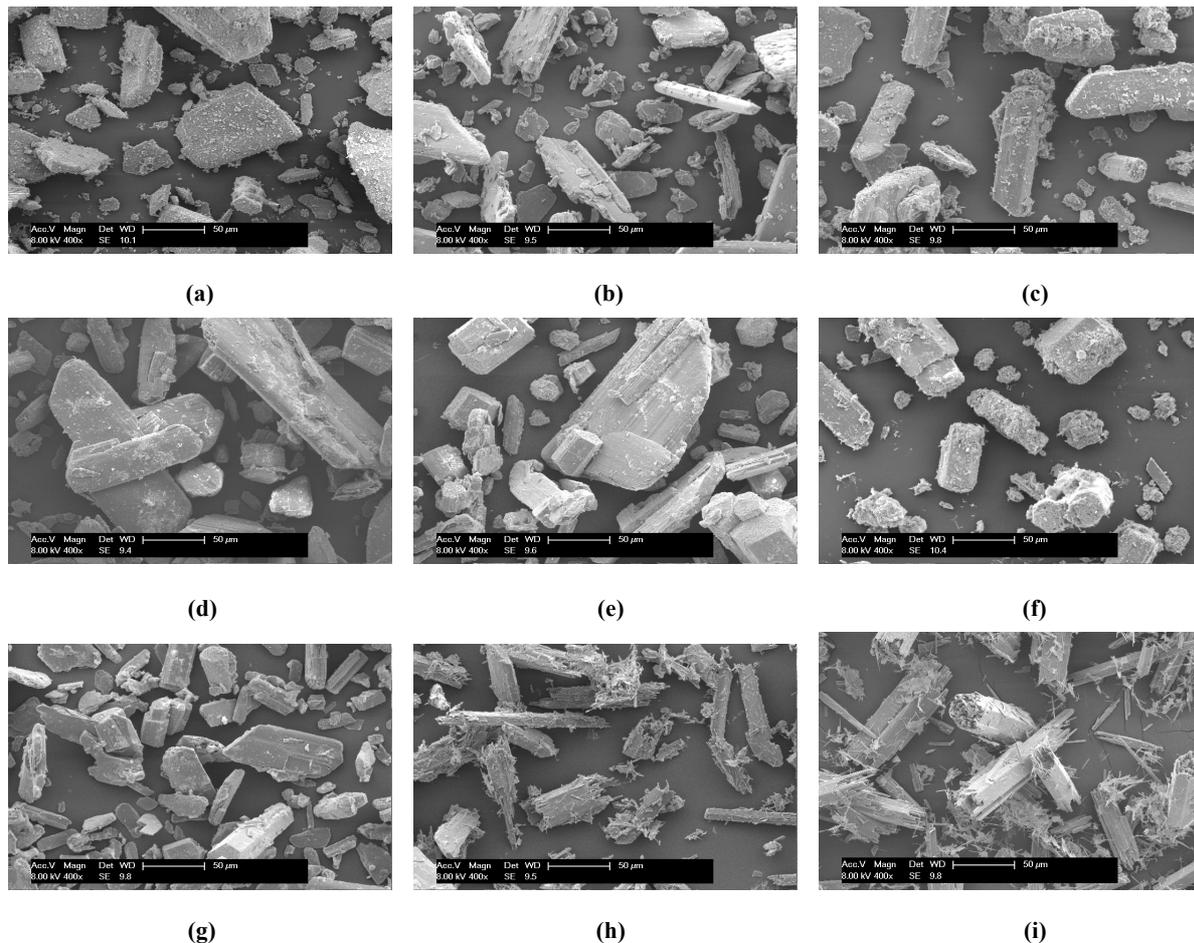


Figure 4. Photographies MEB des solides en suspension. (a) gypse initial sec, (b) gypse en suspension à température ambiante, (c) gypse après l'injection $t=0$ min. $T=120$ °C. Rapport eau/gypse $R=3$: (d) 145 min-40,3% HH, (e) 165 min-59,7% HH et (f) 200 min-92,7% HH. $R=5$: (g) 110 min-33,1% HH, (h) 135 min-81,3% HH et (i) 200 min-98,4% HH.

3.2 Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée à 120, 125 et 130 °C, pour un rapport massique eau/gypse $R=5$. A chaque température, on observe une bonne répétabilité de l'évolution des fractions massiques (Figure 6-a) Comme sur la figure 3, les cercles indiquent les points choisis pour la représentation des distributions granulométriques et pour le choix des photos issues du microscope électronique à balayage.

La vitesse de transformation augmente très fortement pour une élévation d'une dizaine de degrés de la température.

Dans tous les cas, les diamètres moyens présentent la même évolution (Figure 6-b): augmentation en raison de la dissolution des fines de gypse, puis décroissance au moment où la transformation est la plus rapide, d'autant plus brusque que la température est grande, et stabilisation voire diminution jusqu'à l'arrêt de l'essai ; les diamètres finaux sont plus petits pour les températures supérieures : 18, 15 et 10 μm pour d_{43} , et 60, 56, 44 μm pour d_{32} . A 125 °C et plus encore 130 °C, les distributions granulométriques de fin d'essai montrent l'apparition d'une population importante de particules intermédiaires – 5 à 50 μm (Figure 6). Les particules finales sont en fait toutes des aiguilles (cf clichés de microscopie, Figure 7) : à 130 °C, elles sont plus fines, et apparaissent pendant la transformation à 130 °C, à la différence de l'essai à 125 °C.

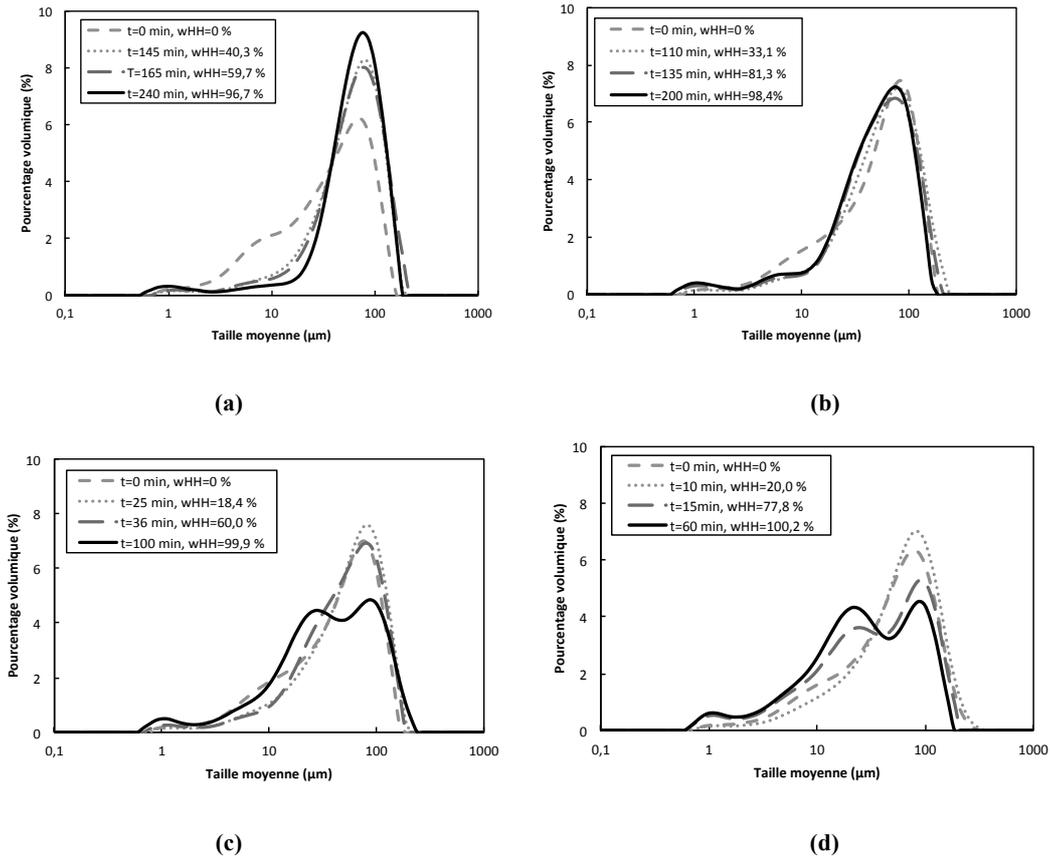


Figure 5. Évolution de la distribution de taille (a) R=3 : T=120 °C ; R=5 : (b) T=120 °C; (c) T=125 °C; (d) T=130 °C

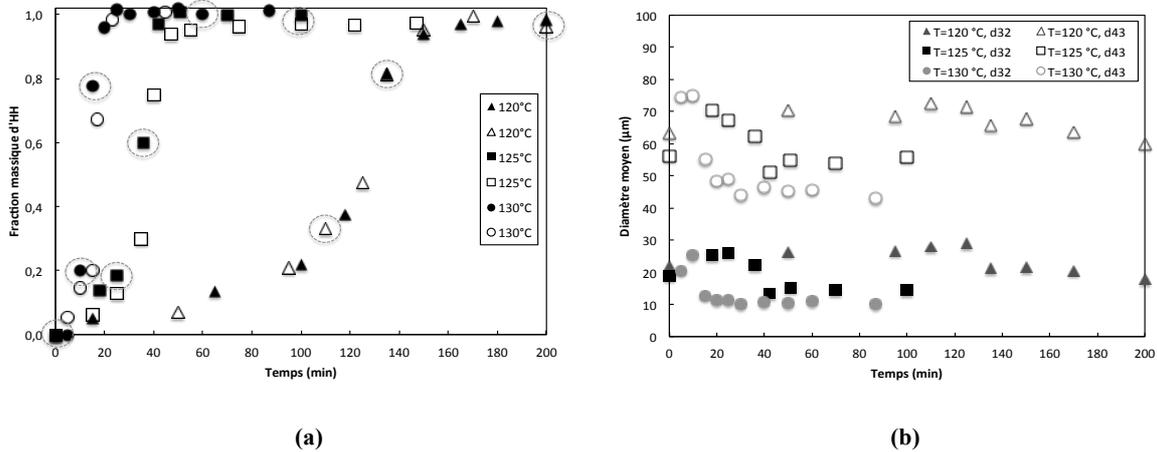


Figure 6. Essais à T = 120, 125 et 130 °C ; Rapport eau/gypse R=5. (a) Evolution de la fraction massique de HH dans les prélèvements, à partir d'analyse par dessiccation ; (b) Evolution des tailles moyennes d_{43} (cercles pleins) et d_{32} (carrés pleins) de la suspension.

Les cercles indiquent les points pour lesquels les distributions de taille et les photos MEB sont présentées.

Le changement de faciès des cristaux aux différentes températures est observé sur les photographies MEB présentées en Figure 4 ((g)-(i)) et Figure 7 ((a)-(f)). Contrairement aux particules obtenues à 120 °C, celles à 130 °C sont dispersées et sous forme d'aiguilles. Les cristaux nucléent plutôt à côté des particules de gypse et croissent avec une direction préférentielle.

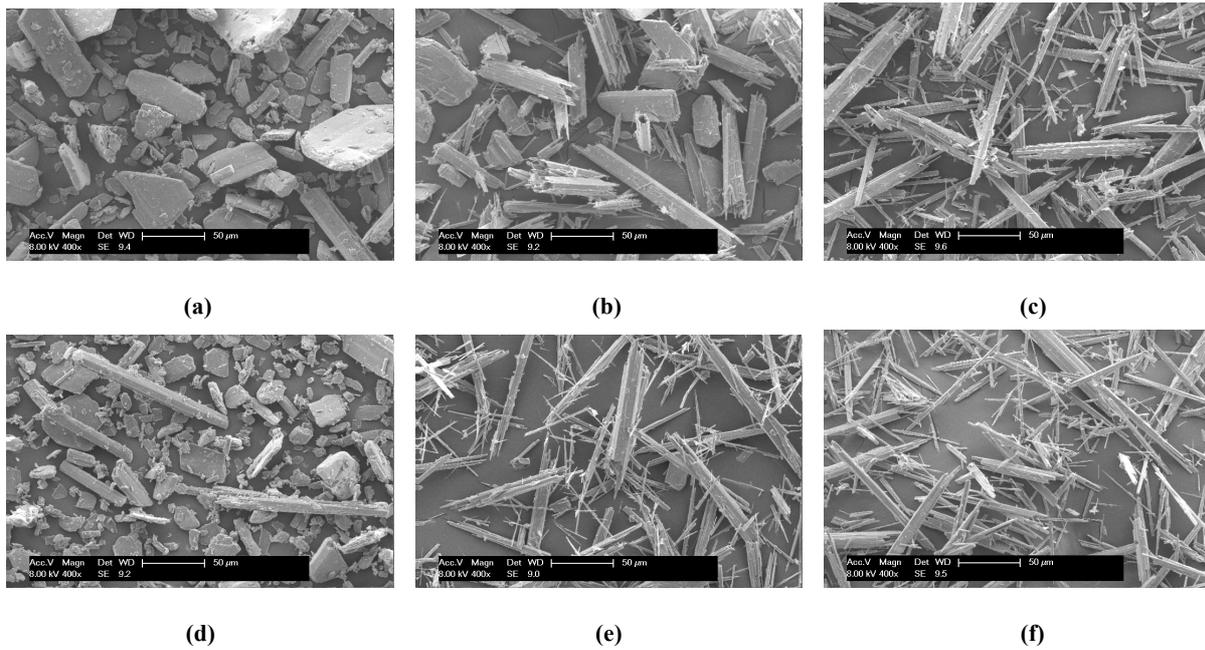


Figure 7. Photographies MEB des suspensions. rapport massique R=5 . T= 125 °C : (a) 25 min-18,4% HH, (b) 36 min-60,0% HH ; (c) 100 min-99,9% HH). T= 130 °C : (d) 10 min-20,0% HH, (e) 15 min-77,8% HH ; (f) 60 min-100% HH.

Nous avons constaté que les évolutions de fraction massique de l'hémihydrate sont superposables moyennant une normation des échelles de temps par les temps de $\frac{1}{2}$ conversion ($t_{1/2}$), dont on peut même déduire une énergie d'activation (Figure 8). Ces évolutions pourraient donc être interprétées par exemple avec une hypothèse de contrôle de la quasi-totalité de la transformation par un mécanisme de croissance en présence d'une solution en équilibre avec le gypse.

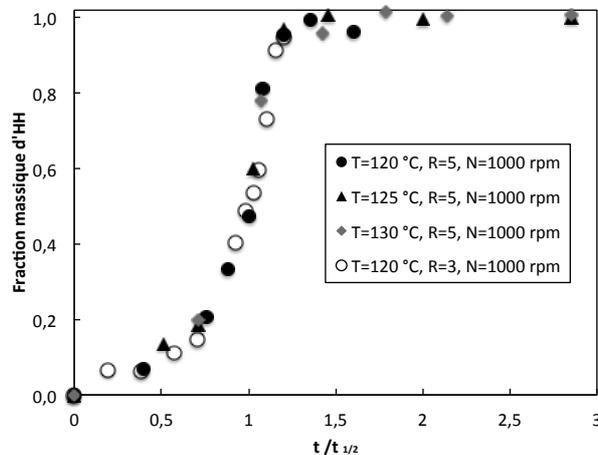


Figure 8. Évolution de la fraction massique de HH en fonction du temps réduit ($t/t_{1/2}$) pour tous les essais présentés.

Cependant, l'examen conjoint des distributions granulométriques et des clichés de microscopie nous invitent à davantage de prudence. Il semble que, pour une eau sans additif, un taux de solide plus faible (soit R=5) et une température plus forte favorisent la formation d'aiguilles dès la transformation. Dans le cas R=5 et T = 120 °C, on observe à la fois la formation de prismes au rapport longueur/largeur assez faible, plus adaptés à la régénération osseuse selon Li et al., Wang et al. ^{[3][5]}, et des prismes évidés par leurs extrémités, ce qui suggère un mûrissement des précédents. Dans le cas R=3 et T = 120 °C, elles n'apparaissent qu'en petite quantité sur les côtés de prismes ; une fois la transformation terminée. Il y aurait ainsi, dans le cas général, succession/superposition de nucléation primaire hétérogène initiale, croissance, donnant lieu à une première catégorie de prismes, et nucléation secondaire par mûrissement, avec croissance en aiguilles. L'emploi de tensio-actifs par des

travaux antérieurs s'oppose à cette dernière, et peut-être aussi à l'évidement constaté, par adsorption sur les faces aux extrémités des prismes^[3].

Dans le cadre d'une étude préliminaire^[2], un modèle cinétique de dissolution du gypse, de nucléations primaire et secondaire, et croissance de l'hémi-hydrate a été proposé et résolu numériquement ; il tient compte de la distribution de tailles initiale du gypse, et du bilan de population sur le solide cristallisant, par la méthode des moments. Des expressions cinétiques de ces trois processus, décrites en détails dans la publication ont pu être établies pour les conditions des essais (R=1 à 3, 140 °C). Un tel modèle est adaptable à différentes hypothèses de mécanismes. Mais ce travail montre que ceux-ci peuvent grandement différer d'un jeu de conditions à l'autre : ainsi, un taux de solide plus grand s'oppose-t-il, par attrition, au développement d'aiguilles à la surface de particules prismatiques plus grosses ?

4. Conclusion

La recristallisation hydrothermale de l'hémi-hydrate de calcium à partir de di-hydrate de calcium (gypse) a été observée en présence d'eau pure, en réacteur fermé, et en conditions strictement isothermes : plusieurs méthodes ont été mises en œuvre simultanément dans l'objectif d'en identifier les mécanismes : analyse de teneur en eau par dessiccation, DRX, mesure granulométrique, et observation par microscopie à balayage. Leur utilisation conjointe a permis de mettre en évidence des comportements différents selon les conditions opératoires étudiées : rapport massique eau/gypse R de 3 à 5 et température d'essai de 120 à 130 °C. La dilution de la suspension, et surtout l'augmentation de la température accélèrent fortement la transformation. Mais elles conduisent aussi à des particules beaucoup plus aciculaires. Les essais à la température la plus basse suggèrent un mûrissement : une nucléation secondaire sur les faces latérales de prismes déjà formés serait suivie par une croissance nourrie par la dissolution des prismes à leur extrémité. Ceux à basse température et plus fort taux de solide (R=3) sont des prismes monocristallins de rapport longueur/largeur voisins de l'unité. La littérature montre que des particules de facteurs d'aspect plus (aiguilles) ou moins (prismes plus larges) grands peuvent avoir des usages différents^{[1],[3]} ; dans l'eau sans additifs, nous avons obtenu les 2 types de particules, notamment en jouant, outre sur le taux de solide et la température, la durée de transformation. Nos observations sont importantes pour comprendre et modéliser l'effet d'ajouts sur la recristallisation hydrothermale de l'hémi-hydrate α , et pour faire le choix d'hypothèses et cinétiques pertinentes dans la mise en œuvre de la structure de modèle précédemment établie^[4].

Références

- [1] M. Miao, X. Feng, G. Wang, S. Cao, W. Shi, and L. Shi, "Direct transformation of FGD gypsum to calcium sulfate hemihydrate whiskers: Preparation, simulations, and process analysis," *Particuology*, vol. 19, pp. 53–59, avril 2015.
- [2] M. Tang, X. Li, Y. Shen, and X. Shen, "Kinetic model for calcium sulfate α -hemihydrate produced hydrothermally from gypsum formed by flue gas desulfurization", *Jl of Applied Crystallography*, vol.48, pp. 827-835, 2014.
- [3] F. Li, J. Liu, G. Yang, Z. Pan, X. Ni, H. Xu, Q. Huang, "Effect of pH and succinic acid on the morphology of α -calcium sulfate hemihydrate synthesized by a salt solution method, *Jl of Crystal Growth* vol. 374, pp.31–36, 2013
- [4] N. Macedo Portela da Silva, Y. Rong, F. Espitalier, F. Baillon, A. Gaunand, "Solvothermal recrystallization of α -calcium sulfate hemihydrate: batch reactor experiments and kinetic modelling", *Journal of Crystal Growth*, Available online 14 February 2017, ISSN 0022-0248, <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.02.010>.
- [5] P. Wang, X. E.J. Lee, C.S. Park, and B.H. Yoon, "Calcium Sulfate Hemihydrate Powders with a Controlled Morphology for Use as Bone Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 6, pp. 2039–2042, juin 2008.