



HAL
open science

**Formation du sulfate de calcium hémihydrate de type α
à partir de gypse par un procédé de
dissolution-cristallisation : étude cinétique expérimentale
et modélisation**

Yi Rong

► **To cite this version:**

Yi Rong. Formation du sulfate de calcium hémihydrate de type α à partir de gypse par un procédé de dissolution-cristallisation : étude cinétique expérimentale et modélisation. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM070 . tel-02138372

HAL Id: tel-02138372

<https://pastel.hal.science/tel-02138372>

Submitted on 23 May 2019

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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech
Dans le cadre d'une cotutelle avec IMT-Mines Albi

**Formation du sulfate de calcium hémihydrate de type α
à partir de gypse par un procédé de dissolution-
cristallisation : étude cinétique expérimentale et
modélisation**

Formation of α -calcium sulphate hemihydrate from gypsum by a
dissolution-crystallization process: experimental kinetic study and
modelling

Soutenue par
Yi RONG
Le 18 décembre 2018

Ecole doctorale n° 432
**Sciences des Métiers de
l'Ingénieur**

Spécialité
Energétique et Procédés

Composition du jury :

Christine, FRANCES Directeur recherche, Laboratoire de Génie Chimique INP- ENSIACET	<i>Présidente</i>
Hervé, MUHR Professeur, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés -UMR 7274	<i>Rapporteur</i>
Sylvaine, NEVEU Ingénieur, SOLVAY RICP	<i>Examinatrice</i>
Yves, LE QUESNE Ingénieur, Eramet Research	<i>Examineur</i>
Marie, DEBACQ Maître de conférences, Conservatoire National des Art et Métiers	<i>Examinatrice</i>
Fabien, BAILLON Maître assistant, IMT-Mines Albi, RAPSODEE	<i>Examineur</i>
Fabienne, ESPITALIER Professeur, IMT-Mines Albi RAPSODEE	<i>Co-Directrice de thèse</i>
Alain, GAUNAND Professeur, Mines ParisTech, Centre Thermodynamique et Procédé	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Centre RAPSODEE d'IMT-Mines d'ALBI en collaboration avec le Centre Thermodynamique des Procédés de Mines ParisTech.

Je remercie mon directeur Monsieur Alain GAUNAND, ma directrice Madame Fabienne ESPITALIER et mon encadrant Monsieur Fabien BAILLON pour leurs conseils et leurs aides précieuses. Grâce à nos discussions scientifiques, leurs gentillesse et leurs écoutes, mais aussi grâce à leurs aides et conseils pour la vie au quotidien en France, j'ai pu avancer et progresser tant sur le plan scientifique et que sur ma vie personnelle.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Christophe COQUELET et Ange NZIHOU, respectivement directeurs des centres CTP et RAPSODEE de m'avoir accueillie.

Je tiens à remercier Monsieur Hervé MUHR et Madame Christine FRANCES qui ont accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs et Madame Sylvaine NEVEU, Monsieur Yves LE QUESNE et Madame Marie DEBACQ de participer au jury en tant qu'examineurs.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à Philippe, Christine, Jean-Marie, Séverine, Sylvie, Céline, Véronique et Louise pour leurs aides et leurs investissements dans la réalisation des montages expérimentaux, la réalisation de différentes analyses et les discussions.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Anne-Marie, Chrystel, Valérie, Jocelyne, Marie-Claude et Pamela pour leurs aides dans les démarches administratives.

Je remercie également tous les doctorants des deux centres pour leurs conseils et leurs aides dans le travail et la vie quotidienne, et l'atmosphère amicale et sympathique générée.

Un grand merci à mes amis. Grâce à eux, ces trois dernières années furent enrichissantes : les repas, les voyages, les activités et tous les moments partagés.

Enfin, je remercie mes parents pour avoir respecté mes choix et pour leur soutien. Avec compréhension, ils m'ont toujours motivée et encouragée pour le travail et la vie en France.

Table des matières

Introduction.....	1
I Synthèse bibliographique	7
I.1 Propriétés physiques et chimiques et voie de synthèse	7
I.1.1 Propriétés physiques et chimiques, structures cristallines et identifications des sulfates de calcium	7
I.1.2 Contexte industriel.....	16
I.1.3 Les deux principales voies de production du sulfate de calcium hémihydrate à partir de gypse	23
I.2 Equilibre liquide-solide.....	24
I.2.1 Equilibre de solubilité et force motrice de cristallisation.....	24
I.2.2 Equilibre de solubilité des sulfates de calcium : revue bibliographique	27
I.3 Dissolution	27
I.4 Cristallisation	31
I.4.1 Nucléation	31
I.4.2 Croissance des cristaux	35
I.4.3 Modélisation de la formation d'une population de cristaux.....	38
I.4.4 Etudes cinétiques de cristallisation des sulfates de calcium.....	41
I.5 Effet des additifs sur le faciès de HH et mécanisme de formation	48
I.5.1 Mécanisme d'adsorption des additif	48
I.5.2 Etudes de faciès des cristaux de HH.....	48
I.6 Conclusion	51
II Matériel et méthodes.....	55
II.1 Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation	55
II.1.1 Dispositif expérimental	55
II.1.2 Procédure expérimentale	56
II.1.3 Méthodes de caractérisation	57
II.2 Caractérisation du gypse initial	62
II.2.1 Analyse par fluorescence X (FRX).....	62
II.2.2 Analyse ATG	63
II.2.3 Analyse CHNS	65
II.2.4 Analyse DRX	65
II.2.5 Analyse ICP.....	66

II.2.6	Analyse par dessiccateur infra-rouge.....	67
II.2.7	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
II.2.8	Détermination des facteurs de forme en volume et en surface du gypse utilisé	69
II.3	Expériences préalables	72
II.3.1	Contrôle de la température et enregistrement	72
II.3.2	Résultats du système d'échantillonnage.....	73
II.4	Conclusion	77
III	Résultats expérimentaux et discussion	81
III.1	Expériences avec l'eau pure sans additifs	81
III.1.1	Impact du rapport massique initial eau/gypse	81
III.1.2	Impact de la température	85
III.1.3	Impact de l'ensemencement en sulfate de calcium hémihydrate	100
III.2	Impact des additifs et de leurs concentrations.....	105
III.2.1	Impact de l'acide succinique	105
III.2.2	Impact de la température avec l'acide succinique.....	111
III.2.3	Impact du sulfate de potassium K_2SO_4	118
III.3	Synthèse des résultats.....	121
III.3.1	Discussion sur les fractions massiques de sulfate de calcium hémihydrate expérimentaux aux temps initiaux	121
III.3.2	Confirmation la pression autogène.....	122
III.3.3	Détermination des paramètres pour la transformation	123
III.4	Conclusion	131
IV	Modélisation des équilibres liquide-solide et cinétique de la dissolution et la cristallisation	135
IV.1	Modélisation des équilibres en phase aqueuse	135
IV.1.1	Equilibres sur la solubilité sans additif	135
IV.1.2	Modélisation des équilibres de phases avec additif	140
IV.1.3	Conclusion.....	151
IV.2	Approche simplifiée de la modélisation de la cristallisation dans l'eau pure.....	152
IV.2.1	Hypothèses	152
IV.2.2	Théorie et équations.....	153
IV.2.3	Première méthode d'identification des vitesses de nucléation et de croissance des particules initiales de sulfate de calcium hémihydrate	157

IV.2.4 Deuxième méthode d'identification des vitesses de nucléation et de croissance des particules initiales de sulfate de calcium hémihydrate	159
IV.2.5 Résultats de l'identification	160
IV.2.6 Approche simplifiée de la modélisation de la cristallisation en présence d'acide succinique.....	166
IV.2.7 Vitesses de nucléation et de croissance pour les expériences avec acide succinique	166
IV.2.8 Effet de la température et de la concentration en acide succinique	167
IV.2.9 Effet de la concentration d'acide succinique	169
IV.3 Approche par bilan de population (méthodes des moments) et calcul d'équilibre pour le système <i>batch</i>	170
IV.3.1 Description du modèle.....	170
IV.3.2 Résultats de simulation avec le modèle complet.....	176
IV.4 Conclusions sur la modélisation de la transformation	183
V Conclusions et perspectives	187
VI Références	191
VII Annexes	203
VII.1 Summary of Ca-sulfates mineral (Khatib, 2016).....	203
VII.2 Types of synthetic gypsum (Lushnikova & Dvorkin, 2016).....	204
VII.3 Résultat d'ATG	205
VII.4 Résultats détaillés de la vérification des constantes d'équilibre d'acide succinique.	207
VII.5 Les temps caractéristiques estimés par l'expression sigmoïde et les facteurs de forme volumiques et surfaciques.....	212
VII.6 Les vitesses de nucléation primaire et de la croissance, et les paramètres pour la transformation dans l'eau pure et avec l'acide succinique (modèle B+S).	213
VII.7 Synthèse des effets des paramètres sur la transformation et la forme des cristaux	214
VII.8 Correction sur les moments des cristaux pour les différents faciès.	221
VII.9 Les détails de simulation de la transformation dans l'eau pure par les vitesses de nucléation primaire et de croissance estimées de cristaux de HH	223
VII.10 Les détails de simulation de la transformation dans l'acide succinique par les vitesses de nucléation primaire et de croissance estimées de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate avec l'effet de la température	226

VII.11	Les détails de simulation de la transformation dans l'acide succinique par les vitesses de nucléation primaire et de croissance estimées de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate avec l'effet de la concentration d'acide	228
VII.12	Résultats supplémentaires pour modèle complet.....	230

Introduction

Dans l'industrie minérale ou pharmaceutique, plusieurs transformations de solides, polymorphiques ou non, en solution aqueuse, consistent en la dissolution d'un premier solide puis en la cristallisation d'un second.

La conception d'une nouvelle voie d'accès à un même produit s'appuie sur la caractérisation de ses processus physiques et chimiques, des expressions cinétiques correspondantes sur la base des caractéristiques d'état (concentrations, température), des paramètres thermo-physiques (diffusivités, viscosité, équilibres ioniques et liquide-solide voire conductivité), et des dimensions macro, méso, voire microscopiques du procédé (taille du contacteur, dimension des phases dispersées). L'étude de la sensibilité paramétrique en réacteur de laboratoire est d'abord guidée par le modèle de comportement imaginé. L'exploitation de ses résultats s'effectue alors par la résolution – le plus souvent numérique – des équations du modèle, l'ajustement de ses paramètres à l'aide de sous-programmes d'optimisation, et le constat ou non de la bonne représentation de l'ensemble de ces résultats.

Pour cette étude, un système chimique modèle a été choisi : la transformation du gypse, ou sulfate de calcium di-hydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en sulfate de calcium hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (α -bassanite ou plâtre).

La voie traditionnelle de cette transformation, ou voie « sèche » consiste à débarrasser partiellement le gypse de son eau de constitution par chauffage.

La voie « douce » ou « humide » consiste en la dissolution du gypse dans l'eau et la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate. En effet, la solubilité du gypse devient supérieure à celle du sulfate de calcium hémihydrate pour des températures supérieures à 108 °C. Cette voie, dite « hydrothermale », se prête à une plus grande flexibilité sur la granulométrie et le facteur d'aspect des particules obtenues (ratio longueur/largeur) que la voie par séchage et calcination du gypse, à condition de contrôler les processus de dissolution – à l'origine de la sursaturation du sulfate de calcium hémihydrate, de la nucléation et de la croissance de ce dernier par les conditions opératoires. Ce contrôle peut s'effectuer par l'ajustement des conditions physico-chimiques, telles que la température, le pH et l'utilisation et la concentration d'additifs.

La majorité des travaux de la littérature menés sur cette transformation hydrothermale est effectuée en présence d'additifs, soit des sels métalliques (MgCl_2 , NaCl , etc.), soit des acides inorganiques ou organiques (acide citrique, acide succinique, acide sulfurique, acide chloridrique, etc.). Ces additifs ont des effets soit sur la cinétique de transformation, soit sur les équilibres de spéciation en solution, soit sur le rapport de sursaturation, et en conséquence sur le faciès et dans une moindre mesure sur la taille des particules formées. Aucun modèle

mécanistique et aucune expression cinétique n'ont été développés jusqu'à présent, pouvant expliquer la plupart des effets observés sur la cinétique et la morphologie des cristaux.

L'intérêt du choix du système eau/gypse/bassanite est double. Premièrement, il est bien représentatif des recristallisations hydrothermales. Deuxièmement, grâce au modèle numérique développé, nous pourrions avoir plus d'informations sur les mécanismes mis en jeu durant cette transformation et leurs cinétiques. Ces informations doivent permettre d'identifier les conditions opératoires adaptées pour la synthèse de sulfate de calcium hémihydrate pour des applications spécifiques, comme la réparation et/ou la reconstruction osseuse qui demandent de savoir modifier la taille et le ratio d'aspect des particules obtenues.

Ce manuscrit comporte cinq parties.

Dans une première partie, une synthèse bibliographique est présentée. Elle rassemble les différentes propriétés des sulfates de calcium dihydrate et hémihydrates, les différentes études hydrothermales existantes et les notions nécessaires à la modélisation de la transformation comme les équilibres entre phases, les cinétiques de dissolution, de nucléation, de croissance et le principe du bilan de population.

La deuxième partie est consacrée à la description du dispositif expérimental et aux méthodes analytiques utilisées. Un appareil et un mode opératoire originaux ont été conçus pour investiguer la sensibilité de la cinétique de la transformation et des caractéristiques des cristaux d'hémihydrate à la température, à l'ensemencement, à la nature et la concentration en additifs pour un ratio gypse/eau constant. L'analyse d'images mise en place pour identifier le ratio d'aspect des particules est présentée en détail.

La troisième partie rassemble les résultats expérimentaux dans diverses conditions opératoires. Taux de conversion du gypse, faciès des cristaux, distributions de tailles sont observés afin d'identifier le mécanisme de la transformation avec ou sans additif. Cette partie sert de base à une première modélisation. Les temps caractéristiques, les facteurs de forme et la longueur des cristaux de sulfate de calcium d'hémihydrate sont identifiés pour chaque jeu de conditions opératoires, afin d'en comprendre l'effet sur la cinétique de transformation et le faciès des cristaux.

Dans une quatrième partie, la modélisation de la solubilité et des équilibres en phase aqueuse, puis de la cinétique de la transformation, est développée. La modélisation et simulation de la transformation sont effectuées en deux temps. Dans une première phase, seule la cristallisation à sursaturation constante, imposée par la présence de gypse, est envisagée. Cette première phase permet d'identifier des lois cinétiques de nucléation et de croissance et leurs paramètres. Dans une seconde phase, la transformation complète (dissolution / cristallisation) est étudiée. Un modèle cinétique prenant en compte la dissolution du gypse, la nucléation et la croissance du sulfate de calcium hémihydrate, les équilibres en phase aqueuse et de solubilité, est proposé.

Enfin la conclusion permet de synthétiser l'ensemble des résultats et de donner des perspectives à ce travail.

Par choix de l'auteur, dans ce document :

- Le sulfate de calcium dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sera effectivement appelé gypse, conformément à l'appellation commune (du grec gypsos, car se trouvait en Egypte) et noté avec l'indice G et DH dans les figures et les tableaux.
- Le sulfate de calcium hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ peut être produit sous une « forme » α ou « bassanite » par un procédé en voie humide, soit sous une « forme » β produite par un procédé en voie sèche. Nous détaillerons dans le texte leurs caractéristiques respectives, ainsi que ces deux procédés. Cependant, comme nos travaux portent sur le premier procédé, donc la première forme, nous l'appellerons plus brièvement sulfate de calcium hémihydrate ou hémihydrate, et la désignerons par l'indice H ou HH dans les figures et les tableaux.
- Le sulfate de calcium anhydre CaSO_4 , ou anhydrite, sera désigné par ce dernier nom, et noté, si besoin, avec l'indice A.



Chapitre I : Bibliographie



I Synthèse bibliographique

Ce chapitre comporte quatre parties. Dans une première partie, nous nous intéressons aux propriétés physico-chimiques des différents sulfates de calcium existant et notamment au gypse et au sulfate de calcium hémihydrate et au mode de production de ce dernier. Les trois parties suivantes donnent les bases nécessaires à la compréhension de la transformation du gypse en sulfate de calcium hémihydrate en terme de force motrice de dissolution ou de cristallisation, de mécanismes de dissolution et de cristallisation. Une synthèse des études cinétiques de cette transformation est proposée. La dernière partie est consacrée à l'influence des additifs utilisés en solution sur le faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate.

I.1 Propriétés physiques et chimiques et voie de synthèse

I.1.1 Propriétés physiques et chimiques, structures cristallines et identifications des sulfates de calcium

Le gypse est un minéral commun composé de sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il sera noté DH par la suite. Il est l'un des minéraux les plus utilisés dans le monde principalement comme plaques de plâtre pour cloisons. A l'état naturel, on le trouve dans des dépôts sédimentaires, notamment les calcaires dolomitiques et dans les roches argileuses. Lorsqu'il est partiellement ou totalement déshydraté, le gypse conduit respectivement au **sulfate de calcium hémihydrate**, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, (HH), aussi appelé sulfate de calcium hémihydrate (du paléontologue italien Bassani), et au **sulfate de calcium anhydre** CaSO_4 appelé aussi anhydrite (AH) (Yves, 2017).

Les différents sulfates de calcium existants et leurs conditions d'obtention sont donnés dans la Figure I-1 (Dvorkin & Dvorkin, 2011). En fonction des conditions opératoires, il existe deux formes de sulfate de calcium hémihydrate le α -sulfate de calcium hémihydrate et le β -sulfate de calcium hémihydrate. De même pour la forme anhydre, on trouve les formes I, et II et une forme III pour le α -sulfate de calcium anhydre et une forme III β -sulfate de calcium anhydre. Pour la formation de α -HH à partir de gypse, 83,2 kJ/mole sont requis, alors que pour la formation de β -HH à partir de gypse il est nécessaire de fournir 85,3 kJ/mole.

I.1.1.1 Propriétés physico-chimiques et structure cristalline des sulfates de calcium

I.1.1.1.1 Propriétés physico-chimiques des sulfates de calcium

Le Tableau I-1 présente quelques propriétés physiques du gypse, de sulfate de calcium hémihydrate et de l'anhydrite. Comme on peut le voir, l'anhydrite présente la résistance

mécanique la plus importante en raison de l'absence d'eau de constitution et d'une structure cristalline dense.

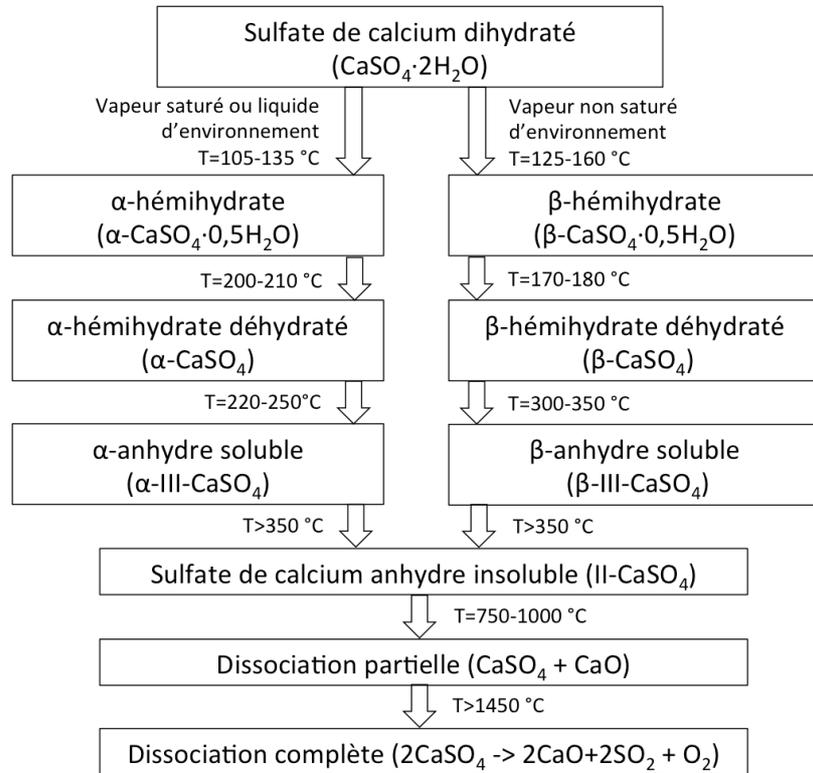


Figure I-1. Processus de transformation du gypse par calcination (Dvorkin & Dvorkin, 2011).

Tableau I-1. Propriétés physiques du gypse, du sulfate de calcium hémihydrate et de l'anhydrite (Lushnikova & Dvorkin, 2016), ("Anhydrite," 2018), (Bladh & Bideaux, 2003).

Propriétés	Gypse ("Gypsum. mindat.org," n.d.)(Groves, 1958)	Sulfate de calcium hémihydrate	Anhydrite (Höhne, 1962)
Masse molaire (g/mol)	172,17	145,15	136,14
Gravité spécifique (kg/dm ³)	2,32	2,7	2,96
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/L) (Mandal & Mandal, 2002)	2,4	8,8	2,1
Acidité (pKa) (Innorta, Rabbi, & Tomadin, 1980)	7,3	n.a.	10,4
Dureté de Mohs	1,5-2,0	n.a.	3,0-3,5
Résistance à la compression ultime (MPa)	17	n.a.	80
Tension	2	n.a.	7
Indice de fragilité	8,5	n.a.	11,0
Fusibilité	5	n.a.	2
Susceptibilité magnétique	-0,44×10 ⁻³	n.a.	-0,37×10 ⁻³

I.1.1.1.2 Structure cristalline des sulfates de calcium

La Figure I-2 présente une comparaison de l'arrangement des ions dans les cristaux d'anhydrite, de gypse, et de sulfate de calcium hémihydrate. Ces arrangements sont tous basés sur de grands polyèdres de coordination du cation Ca^{2+} . Les trois structures sont composées de polyèdres : le calcium partage les bords avec des tétraèdres SO_4 pour former des chaînes. Les structures diffèrent par la connexion des chaînes et par le nombre de coins du polyèdre Ca partagés avec H_2O (Bishop et al., 2014). En termes de structure cristalline, il y a accord sur le fait que les cristaux de sulfate de calcium sont constitués de longues chaînes, alternant des ions calcium et des tétraèdres d'ions sulfate. Cet arrangement forme une structure de canal dans laquelle des molécules d'eau peuvent être insérées (Weiss & Bräu, 2009).

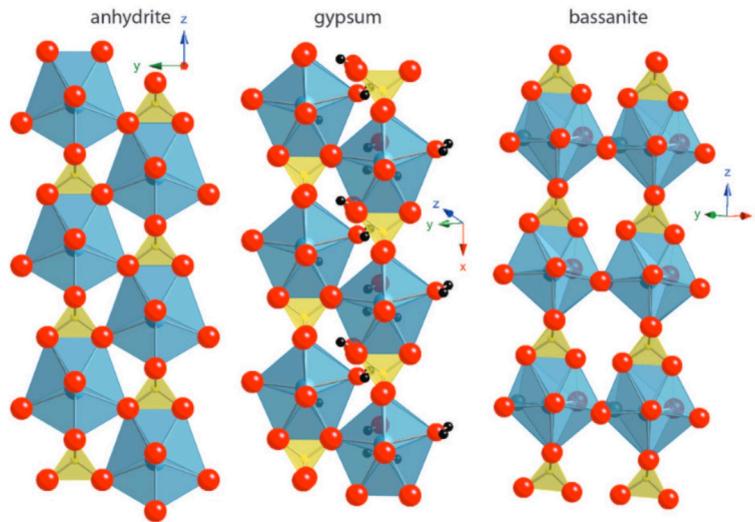


Figure I-2. Comparaison des structures de l'anhydrite, du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate (les sphères rouges représentent les atomes, les polyèdres de calcium partagent leur côté avec les tétraèdres de sulfate) (Bishop et al., 2014)

Tableau I-2. Morphologie cristalline du gypse, du sulfate de calcium hémihydrate et de l'anhydrite (Yves, 2017).

Nom	Système cristallin	Habitus des cristaux ou faciès
Gypse	Monoclinique	Cristaux bien développés, tabulaires ou plats, le plus souvent massif ou lamellaire, en amas cristallins plus ou moins grossiers.
Sulfate calcium hémihydrate (Ballirano, Maras, Meloni, & Caminiti, 2001)	Monoclinique	Cristaux aciculaires ou sous forme de prisme
Anhydrite (Hawthorne & Ferguson, 1975)	Orthorhombique	Cristaux prismatiques, cristaux courts et tabulaires assez rares, mais surtout agrégats massifs finement cristallins, grenus, fibreux ou concrétions

En terme de **structure cristalline** (Tableau I-2), le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate ont le même réseau cristallin (monoclinique).

En terme de **faciès**, les cristaux du gypse ont une forme tabulaire (Figure I-3), les cristaux de sulfate de calcium hémihydrate ont des sections pseudo-hexagonales, ils sont plus allongés (prisme) (Figure I-4). Les cristaux de AH sont orthorhombiques, et un faciès prismatique (Figure I-5). Si le AH est obtenu par calcination de gypse, la forme des cristaux est dépendante de celle de la matière première.

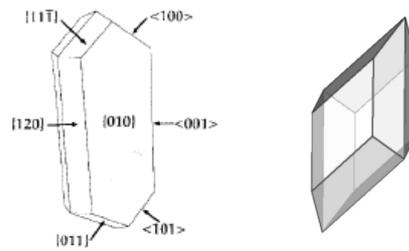


Figure I-3. Faciès théorique et faces cristallines du gypse (Jaffel, 2006)

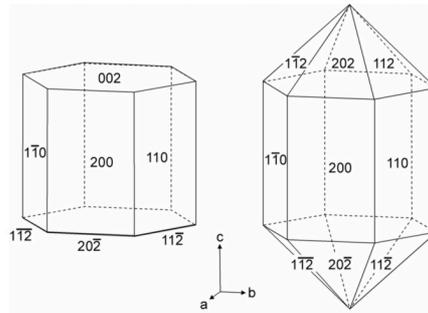


Figure I-4. Faciès théorique et faces cristallines du sulfate de calcium hémihydrate (FOLLNER et al., 2002)



Figure I-5. Faciès de l'Anhydrite ("Anhydrite," 2018) (Hawthorne & Ferguson, 1975).

I.1.1.1.3 Identification des trois types de sulfate de calcium par les méthodes d'analyse

Il existe différentes méthodes d'analyse pour distinguer ces trois sulfates de calcium.

(1) Mesure de la teneur en eau de constitution

En raison de la différence de formules chimiques, les trois sulfates de calcium présentent des teneurs en eau différentes. Avec 2 moles d'eau pour une mole de CaSO_4 , le

gypse contient 20,9 % massique, et avec 0,5 mole d'eau pour une mole de CaSO_4 , le sulfate de calcium hémihydrate 6,2 % massique.

(2) Analyse par Diffraction aux rayons X

L'analyse DRX (diffractométrie de rayons X, en anglais *X-ray diffraction*, XRD) est une méthode commune pour caractériser la structure cristalline de ces trois solides. La Figure I-6 présente les 3 diffractogrammes des sulfates de calcium. Ils semblent se distinguer facilement ; les pics principaux du gypse sont aux angles 2θ égaux à $11,6^\circ$, $20,7^\circ$, $23,4^\circ$ et $29,1^\circ$, ceux de le sulfate de calcium hémihydrate à $14,7^\circ$, $25,7^\circ$, $29,7^\circ$ et $31,9^\circ$ (Eremin, Pustovgar, Pashkevich, Ivanova, & Golotina, 2016). L'anhydrite présente 2 pics principaux à $25,4^\circ$ et $31,4^\circ$. Ces deux pics sont très proches de deux pics caractéristiques du sulfate de calcium hémihydrate (α ou β).

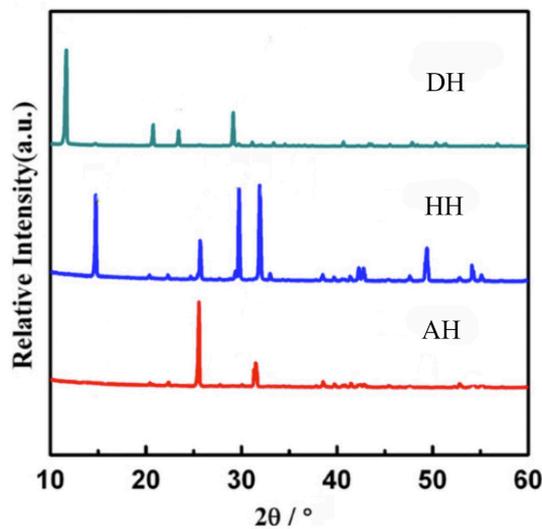


Figure I-6. Diffractogrammes obtenus par DRX des trois types de sulfate du calcium, avec une vitesse de mesure à $2^\circ/\text{min}$ (F. Li et al., 2013)(Lafuente et al., 2014).

(3) Analyse thermique

La calorimétrie différentielle à balayage (CDB, en anglais *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG, en anglais *Thermo Gravimetric Analysis* ou TGA) et l'analyse thermique différentielle (ATD, en anglais *Differential Thermal Analysis* ou DTA) sont des techniques d'analyse thermique qui permettent de distinguer les trois sulfates de calcium grâce à la perte des molécules d'eau. La Figure I-7 présente les courbes DSC du gypse, de l' α - sulfate de calcium hémihydrate et de l'anhydrite. Entre 120 et 200°C , le gypse présente 2 pics endothermiques à $154,5$ et $177,2^\circ\text{C}$, suivis à environ 370°C d'un petit pic exothermique. Les 2 pics endothermiques du gypse entre 120 et 170°C sont dus à la perte successive de $3/2$ puis $1/2$ molécules d'eau. Le sulfate de calcium hémihydrate présente un pic exothermique à 174°C , précédé d'un pic endothermique à $165,6^\circ\text{C}$ (α -HH). L'anhydrite ne présente donc pas de pic lors du chauffage. Les pics endothermiques à 80°C sont ceux de l'évaporation de l'eau libre.

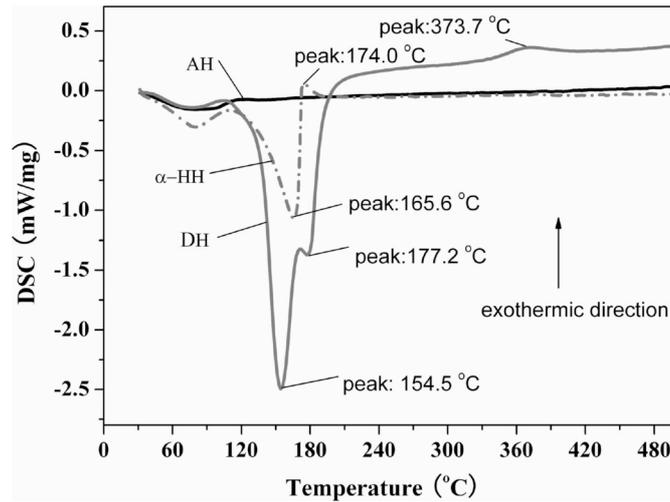


Figure I-7. Les courbes CDB obtenues sous flux d'azote pour trois types de sulfate de calcium (Yang, Guan, Wu, & Ma, 2009).

(4) Analyse microscope à balayage (MEB)

Les images de MEB des trois types de sulfate de calcium sont présentées dans la Figure I-8. Elles montrent des morphologies distinctes : en forme de plaquettes pour le gypse, en forme aciculaire pour le sulfate de calcium hémihydrate et en forme de fibres pour l'anhydrite, ce qui est en accord avec le Tableau I-2.

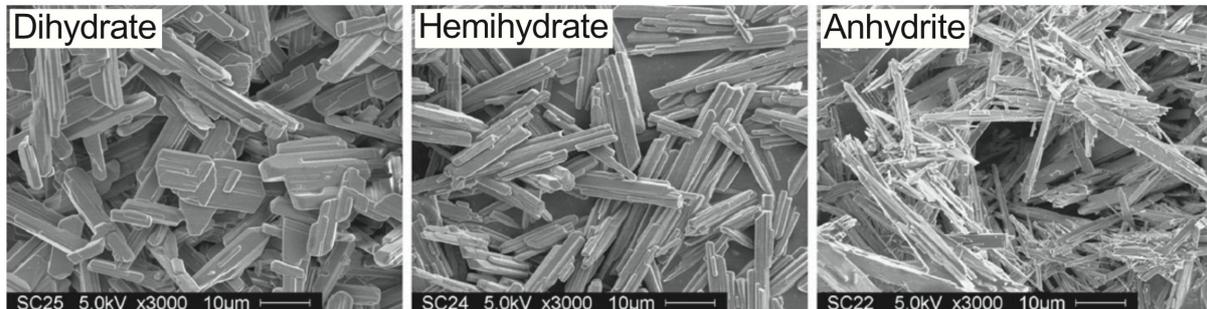


Figure I-8. Images MEB du gypse (dihydrate), du sulfate de calcium hémihydrate et de l'anhydrite (Feldmann & Demopoulos, 2012a).

1.1.1.2 Propriétés et identification des hémihydrates α et β

1.1.1.2.1 Propriétés du sulfate de calcium hémihydrate α et β

Les cristaux d' α -sulfate de calcium hémihydrate sont bien formés et résistants (Zhou, Wu, & Xia, 2016), alors que les cristaux de β -sulfate de calcium hémihydrate sont sous forme de plaques, avec une structure poreuse et une surface spécifique beaucoup plus élevée, puis nécessitant une plus grande quantité d'eau pour obtenir une pâte de consistance standard et donc une plus faible résistance (Lushnikova & Dvorkin, 2016). Les pièces durcies composées de cristaux de α -sulfate de calcium hémihydrate présentent des résistances mécaniques plus

élevées, une excellente biocompatibilité, mais une plus faible absorption d'eau, contrairement aux pièces obtenues à partir de β -sulfate de calcium hémihydrate (Mingliang Tang, Shen, & Huang, 2010; H. Wu, Xia, Hu, & Liu, 2014). Par exemple, le module de rupture de l' α -sulfate de calcium hémihydrate commercial est supérieur d'environ 2 mN/m² à celui de β -sulfate de calcium hémihydrate (Feldmann & Demopoulos, 2012b). En revanche le β -sulfate de calcium hémihydrate est beaucoup moins cher.

Tableau I-3. Différences entre la structure et les propriétés des cristaux de α - et β - sulfate de calcium hémihydrate (Odler, 2000)(Ullmann et al., 1985).

Paramètre	α -Hémihydrate	β -Hémihydrate
Méthode de préparation	autoclavage (voie humide)	Calcination (voie sèche)
Solubilité dans l'eau 20 °C (g/100g eau)	0,67	0,88
Densité (g/cm ³)	2,757	2,619-2,637
Structure (analyse X-ray)	Pas de différences significatives	
Structure (microscope à balayage)	Cristaux bien formés et idiomorphes transparents avec des bords de cristal tranchants	Particules composées de feuillets constitués de petits cristaux
Surface vraie	Généralement la surface spécifique du α -sulfate de calcium hémihydrate est inférieure à la surface spécifique du β -sulfate de calcium hémihydrate	
Défauts des cristaux	Peu	Importants
Demande d'eau pour application	40-50 % en masse	60-70 % en masse

I.1.1.2.2 Structure cristalline des sulfates de calcium hémihydrates α et β

Comme présenté précédemment, les cristaux d' α -sulfate de calcium hémihydrate fabriqués en condition humide ont la forme de prismes (Figure I-4). Le faciès des cristaux de β -sulfate de calcium hémihydrate obtenus par la calcination est dépendant du faciès de la matière première, soit le gypse. Le faciès des cristaux de β -sulfate de calcium hémihydrate ressemble à celui de gypse, tabulaire et feuilleté (Tableau I-3). Selon Bushuev et Borisov (Bushuev & Borisov, 1982), α - sulfate de calcium hémihydrate cristallise dans la forme monoclinique tandis que le β -sulfate de calcium hémihydrate cristallise sous la forme trigonale. Cependant Kuzel et Hauner (Kuzel & Hauner, 1987) affirment qu'il n'y a pas de différences cristallographiques, les formes α et β ne diffèrent que par la taille et l'arrangement des ions. Follner et al. (FOLLNER et al., 2002) ont montré que la différence entre les structures cristallines du sulfate de calcium hémihydrate α et β réside dans la position des molécules d'eau associées.

I.1.1.2.3 Identification des hémihydrates α et β

Différentes techniques existent pour différencier les formes α et β .

(1) Les pics d'analyse DRX

La résolution des pics de diffraction est une mesure de la perfection du cristal ou du degré d'ordre d'empilement dans le réseau cristallin. Odler I et al. (Odler, 2000) ont indiqué qu'il n'y a pas de différences significatives sur les résultats d'analyse DRX entre des particules de sulfate de calcium hémihydrate α et β , cependant R. T. Morris (J. MORRIS, 1963) a trouvé une petite différence cristallographique sur le plan 212 (Figure I-9). Ces différences proviennent d'imperfections dans l'arrangement des ions dans la structure.

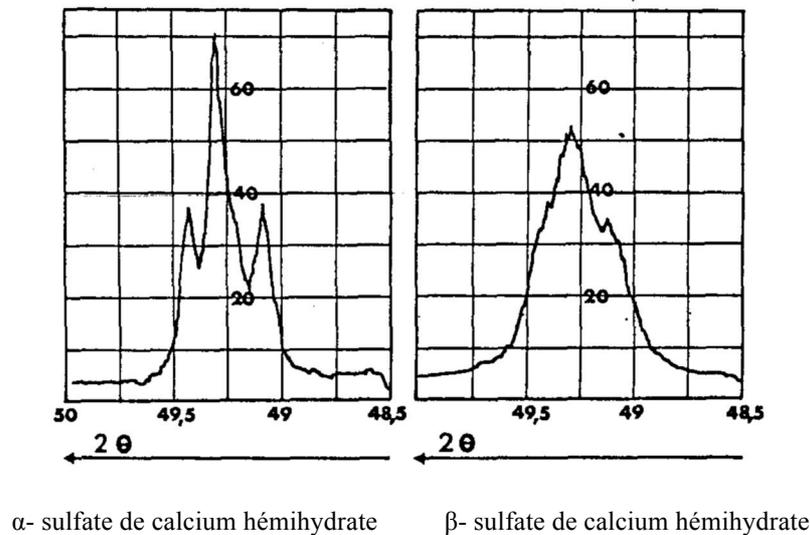


Figure I-9. Modèles de DRX de α - et β - sulfate de calcium hémihydrate (α -rayonnement K en cuivre) (J. MORRIS, 1963)

(2) L'analyse thermique différentielle (ATD)

Les courbes ATD (Figure I-10) présentent une différence significative entre les formes α et β . Les pics endothermiques A et B correspondent respectivement à la déshydratation du gypse en sulfate de calcium hémihydrate (pic A) puis du sulfate de calcium hémihydrate en anhydrite (pic B). La forme α a un pic exothermique marqué juste après un pic endothermique (pic C, correspond à la transition anhydrite soluble (III)-anhydrite insoluble (II)). Par contre, le thermogramme de la forme β ressemble à celui du gypse, pour la perte de $\frac{1}{2}$ d'eau et la formation d'anhydrite, avec un pic exothermique (pic C) de transformation de l'anhydrite III (ou « soluble ») en anhydrite II (ou « insoluble ») autour 350 °C.

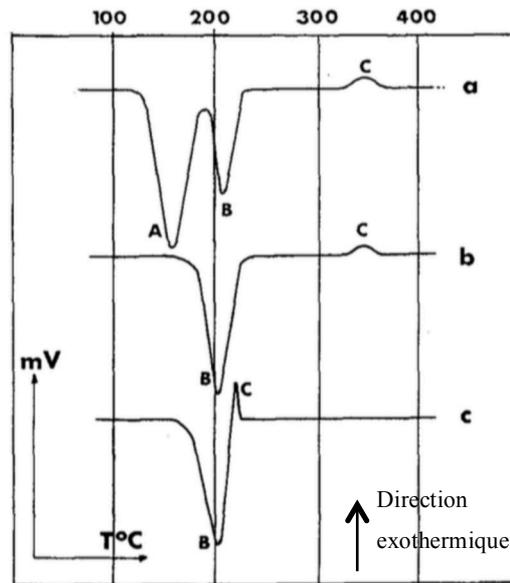
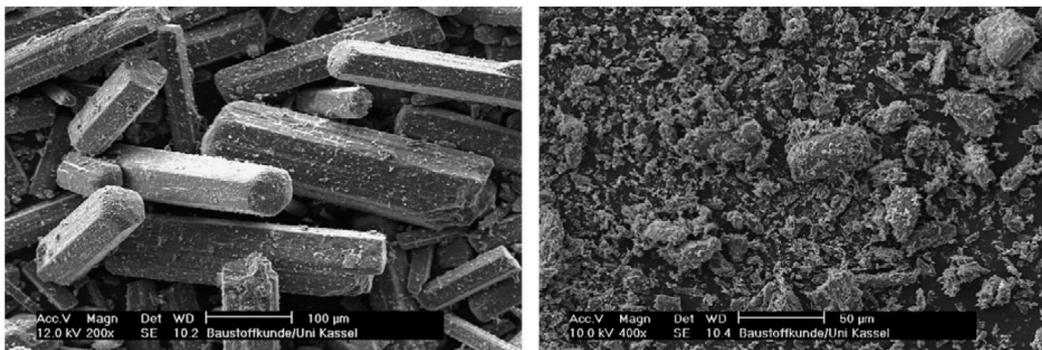


Figure I-10. Courbes ATD de l'évolution thermique du gypse (a), du β -sulfate de calcium hémihydrate (b) et du α -sulfate de calcium hémihydrate (c) (Murat, 1982).

(3) L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Des images au microscope électronique à balayage (Figure I-11) ont montré que le α -sulfate de calcium hémihydrate est constitué de cristaux idiomorphes bien formés avec des bords cristallins vifs, tandis que le β -sulfate de calcium hémihydrate est constitué de petites particules « feuilletées ». En plus, les particules de α -sulfate de calcium hémihydrate ont un ratio d'aspect inférieur à celui du β -sulfate de calcium hémihydrate.



α -sulfate de calcium hémihydrate

β -sulfate de calcium hémihydrate

Figure I-11. Images MEB des deux hémihydrates α et β (Singh & Middendorf, 2007)

Pour la suite du manuscrit, pour simplifier le nom du sulfate de calcium hémihydrate, HH représentera la forme α -HH, s'il n'y pas d'autre indication.

I.1.2 Contexte industriel

En raison des différentes propriétés des trois types de sulfate de calcium – gypse, sulfate de calcium hémihydrate α et anhydrite, ils présentent tous des applications différentes.

I.1.2.1 Industrie du gypse et applications

La résistance à haute température, la résistance chimique à la corrosion, la grande affinité avec les polymères et sa non-toxicité sont les principales raisons pour l'utilisation importante du gypse.

I.1.2.1.1 Minéraux de gypse et industrie

Le gypse est un minéral commun, trouvé sous forme de lits d'évaporites épais et étendus en association à d'autres roches sédimentaires. Il précipite dans les lacs, dans l'eau de mer, ainsi que dans les sources chaudes, et dans les vapeurs volcaniques (Yves, 2017). Le gypse est souvent associé à la halite (NaCl), à la calcite ou à l'aragonite (CaCO_3), et à l'argile (alumino-silicates) (Deer, Howie, & Zussman, 1996).



Gypse du Michigan: Gypse de Grand Rapids, Michigan. L'échantillon mesure environ 4 pouces (10 centimètres).



Gypse de New York: Sélénite, une variété de gypse de Penfield, New York. L'échantillon mesure environ 2-1 / 2 pouces (6,4 centimètres).

Figure I-12. Gypse naturel de différentes régions. (“Gypsum Mineral | Uses and Properties,” n.d.)

Le gypse naturel (Figure I-12) est un minéral doux au toucher, gris ou sans couleur, de pH neutre une fois dissous dans l'eau et avec un pourcentage d'eau libre d'environ 8-10 % (Ngerchuklin et al., 2018a). Il est extrait des roches soit par extraction à ciel ouvert, soit par extraction minière souterraine. La première méthode est la plus courante et consomme moins d'énergie et moins de ressources, du fait de la position horizontale des couches. Les opérations mécaniques primaires utilisées comprennent le forage, le dynamitage, l'excavation, le concassage primaire et le criblage (Lindita & Meil, 2011).

Selon les données de l'USGS (United States Geological Survey), les mines de gypse se trouvent en Chine, au Pakistan, en Iran (le deuxième plus grand producteur du monde), en Thaïlande, en Espagne (le principal producteur en Europe), en Allemagne, en Italie, en Angleterre, en Irlande et aux États-Unis. La production annuelle mondiale de gypse brut était de 246 millions de tonne en 2014 et de 263 millions de tonnes en 2016 (Figure I-13). Le plus grand producteur est la Chine avec plus de 100 millions de tonnes par an. En considérant leurs propres réserves de gypse et leurs capacités de production, il a été montré que les réserves pourraient être suffisantes pour les deux ou trois prochaines décennies en Inde et en Thaïlande, pour 40 ans aux États-Unis et en Pologne et pour 250 ans au Canada ("USGS Mineral Information: Gypsum," n.d.). Ainsi, il est nécessaire à chaque pays de contrôler son exportation, de développer de nouveaux produits permettant de remplacer le gypse pour la production de plâtre, et de rechercher une nouvelle source minière. Une des solutions au problème de ressources est la réutilisation des déchets de gypse pour remplacer le gypse naturel, qui sera épuisé dans les prochaines décennies.

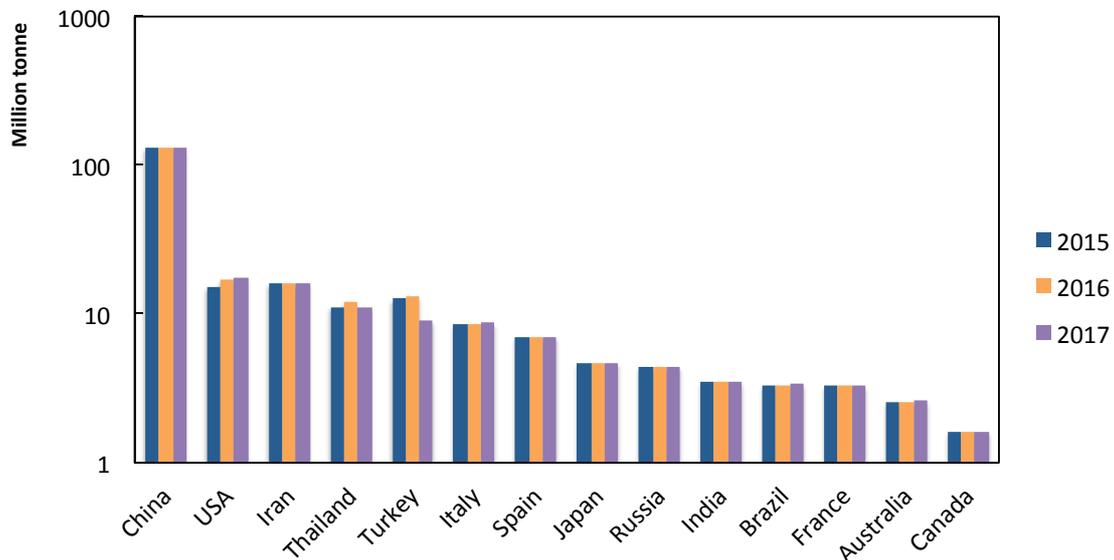


Figure I-13. Production mondiale de gypse (en tonnes) de 2015 à 2017 ("USGS Mineral Information: Gypsum," n.d.).

I.1.2.1.2 Produits à base de gypse et applications

Les produits à base de gypse sont considérés comme étant des matériaux respectueux de

l'environnement. La demande de gypse dépend principalement de la force de l'industrie de la construction, en particulier aux États-Unis où la majorité du gypse consommée est utilisée pour fabriquer des panneaux muraux pour les maisons, les bureaux et les bâtiments commerciaux. De plus, le gypse est aussi employé dans le monde entier dans le béton pour les autoroutes, les ponts, les bâtiments et les nombreuses autres structures qui font partie de notre vie quotidienne (Ghrefat & Howari, 2011; "Gypsum Construction Handbook," n.d.).



Figure I-14. Panneau de gypse appliqué pour la structure du bâtiment.

Le gypse reste l'un des liants minéraux les plus courants, sa transformation en sulfate de calcium hémihydrate ou « plâtre » nécessite une faible température de calcination ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) significativement inférieure à celle du ciment et de la chaux ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Lushnikova & Dvorkin, 2016). De plus, la prise et le durcissement du plâtre par réhydratation du sulfate de calcium hémihydrate sont rapides. Il peut remplacer la chaux et le ciment dans les enduits intérieurs.

Le gypse est également largement utilisé comme retardateur de prise du ciment et comme conditionneur de sol sur de grandes étendues de terre dans les banlieues, ainsi que dans les régions agricoles ("USGS Mineral Information: Gypsum," n.d.). Il est également considéré comme coagulant pour la peinture, le papier et la nourriture (Hamdona & Al Hadad, 2007).

Le gypse est léger et non toxique. Il présente une excellente résistance au feu, au bruit et une bonne capacité de moulage. Les produits fabriqués à partir de gypse ont les mêmes propriétés. Aux États-Unis, environ 38,3 millions de tonnes de gypse ont été consommées pour la fabrication de panneaux de plâtre et de produits à base plâtre. On estime que 7,2 millions de tonnes de gypse ont été utilisées dans la production de ciment et dans les applications agricoles. De petites quantités de gypse de pureté élevée sont utilisées dans un large éventail de processus industriels ("USGS Mineral Information: Gypsum," n.d.). La Figure I-15 montre les principaux domaines d'applications du gypse en 2014 ("<http://www.doc88.com/p-2983088362495.html>," n.d.).



Figure I-15. Domaines d'applications du gypse (J. Khatib, 2016)

I.1.2.1.3 Valorisation de gypse co-produit de l'industrie minérale ou du traitement de matières énergétiques fossiles

Physiquement, le gypse est recyclable à l'infini mais le processus de recyclage nécessite une énergie supplémentaire. Les déchets de gypse naturel peuvent également être utilisés dans l'agriculture, dans la construction et d'autres domaines industriels (Ngerchuklin et al., 2018b).

Le gypse synthétique, contient une forte proportion de sulfate de calcium et quelques impuretés (Figure I-16) (voir Annexe VII.1). La plupart du temps, il est utilisé en substitution totale ou partielle du gypse naturel. Parmi plus de 50 types de procédés générant du gypse, le principal est celui de désulfuration des effluents d'incinération ou de combustion de lignite (en Anglais : *flue-gas desulfurization, FGD*), dans certaines centrales électriques au charbon (>90 wt% DH) (Lushnikova & Dvorkin, 2016). Dans un épurateur, les oxydes de soufre sont éliminés dans les gaz de combustion en mélangeant les gaz avec des absorbants finement broyés, généralement du calcaire (carbonate de calcium) ou de la chaux (oxyde de calcium), souvent avec les impuretés estimés $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ or SiO_2 :



Le gypse synthétique peut être utilisé de manière interchangeable avec le gypse naturel dans certaines applications, même en présence d'impuretés de composés métalliques (Kairies, Schroeder, & Cardone, 2006). Ces dernières années, la préparation du α -sulfate de calcium hémihydrate (α -HH) à partir de gypse issu du procédé FGD est considérée comme l'une des alternatives les plus prometteuses (Guan et al., 2012). Il y a cependant des préoccupations environnementales : les grandes quantités de gypse produites par la désulfuration de gaz naturel ou d'effluents, jusqu'à 50 millions de tonnes par an depuis 2009, et mises en décharges, contiennent des substances dangereuses (Guan, Fu, et al., 2011). Aux Etats-Unis, environ 400 producteurs de gypse synthétique ont généré environ 32 millions de tonnes de gypse FGD en 2017, utilisé principalement dans les panneaux muraux ("USGS Mineral Information: Gypsum," n.d.).

Différent du gypse naturel, le gypse synthétique contient des impuretés provenant des matières premières, notamment de la silice, qu'il faut donc éliminer ou neutraliser avant son utilisation. Pour certains éléments qui ont des propriétés similaires à celles du calcium, tel que magnésium, le processus de purification a été étudié (Guan, Fu, et al., 2011). Des utilisations appropriées pour le gypse issu du procédé FGD doivent être trouvées de toute urgence (stockage limite de gypse naturel et la grand consommation), comme par exemple sa valorisation en sulfate de calcium hémihydrate α (Chandara, Azizli, Ahmad, & Sakai, 2009).



Figure I-16. Gypse synthétique issu du procédé FGD (“What are coal combustion by-products (CCBs), Center for applied energy research, University of Kentucky,” n.d.)

I.1.2.2 Industrie de sulfate de calcium hémihydrate et applications

I.1.2.2.1 Production du sulfate de calcium hémihydrate

Le sulfate de calcium hémihydrate (Figure I-17) a été découvert en 1910 sur le mont Vésuve. Il tient son nom de Ferruccio Zambonini en l'honneur de Professeur de paléontologie Francesco Bassani, de l'Université de Naples, en Italie. Le sulfate de calcium hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (HH) est rarement trouvé à l'état naturel. Il est généralement obtenu par des procédés consistant à déshydrater du gypse. Le sulfate de calcium hémihydrate existe sous deux formes : α et β . Le α -HH est obtenu à partir de gypse dans des conditions hydrothermales à environ 120-130 °C (le procédé étudié dans cette travail). Il se présente sous forme de prismes hexagonaux de ratio d'aspect (longueur / largeur) proche de 1 grâce à l'utilisation d'additifs. Le β -HH est fabriqué par calcination à environ 150 °C pendant plusieurs heures.

Le sulfate de calcium hémihydrate peut être synthétisé par le mélange de deux solutions de CaCl_2 et Na_2SO_4 . Ce procédé est plutôt utilisé en laboratoire (Girgin & Demopoulos, 2004). Cette méthode n'est pas utilisée industriellement car la production de sulfate de calcium hémihydrate à partir de gypse est plus pratique et économique.



Figure I-17. Sulfate de calcium hémihydrate, Kladno, Bohême centrale (“Bassanite, ” 2017).

I.1.2.2.2 Les produits de sulfate de calcium hémihydrate et ses applications

Les produits de base, comme les produits de construction utilisés dans le bâtiment, sont principalement fabriqués à partir de β -sulfate de calcium hémihydrate (aussi connu sous le nom de plâtre de Paris). Il présente aussi des utilisations à fortes valeurs ajoutées en raison de son excellente propriété cimentaire et de sa biocompatibilité (Jiang et al., 2016; X. Li et al., 2014; Singh & Middendorf, 2007). Récemment, le α -sulfate de calcium hémihydrate semblait être plus attrayant que le β -sulfate de calcium hémihydrate pour la réparation des défauts osseux, en raison de sa cristallinité plus élevée et de son taux de résorption inférieur (Powell, 1960). La matrice osseuse est remplacée par du sulfate de calcium hémihydrate α . Chez tous les patients, après 2 à 4 mois, l'os spongieux est sain et normal (Coetzee, 1980).

Le α -sulfate de calcium hémihydrate est utilisé pour les soins médicaux et dans les domaines pharmaceutique, métallurgique et agricole (Van Driessche, Benning, & Rodrigues-Blanco, 2012). Il est également largement appliqué dans la construction moderne et l'industrie de la céramique, du moulage, et des systèmes de liants spéciaux, en raison de sa maniabilité et de sa résistance supérieure (Ling & Demopoulos, 2005).

D'autre part, les produits préparés à partir de sulfate de calcium hémihydrate durcissent plus rapidement, s'expansent moins, sont plus poreux, plus astiques et résistent mieux au feu que ceux préparés avec le gypse. Pour ces raisons et pour s'adapter à diverses propriétés d'utilisation dans les domaines cités précédemment, de nombreuses études traitent des différentes voies et conditions opératoires de fonctionnement pour la transformation du gypse en sulfate de calcium hémihydrate.

I.1.2.3 Industrie de l'anhydrite et applications

I.1.2.3.1 Le minéral anhydrite

À l'état naturel, l'anhydrite, CaSO_4 (AH) est plutôt rare. Il est le plus souvent trouvé sous-couches dans les dépôts d'évaporite avec du gypse. Les cristaux naturels sont du sulfate

de calcium anhydre, de forme II (Figure I-1). La profondeur dans la roche est critique car plus près de la surface, l'anhydrite est transformé en gypse par l'absorption d'eau souterraine circulante. A partir d'une solution aqueuse, le sulfate de calcium est déposé sous forme de cristaux de gypse, mais lorsque la solution contient un excès de chlorure de sodium ou de potassium, l'anhydrite cristallise si la température est supérieure à 40 °C. C'est l'une des nombreuses méthodes par laquelle le minéral est préparé artificiellement de manière identique au mode de formation dans la nature. Le minéral est commun dans les bassins de sel (Figure I-18) (“Anhydrite,” 2018; MacNaughton et al., 2005).



Figure I-18. Anhydrite de la mine de Naica, Chihuahua, Mexique. Harvard Museum of Natural Histoire (“Anhydrite,” 2018)

Le sulfate de calcium anhydre peut également être fabriqué à partir de la calcination du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate (Figure I-1). Lorsque le gypse est chauffé, la déshydratation se produit pour former des hémihydrates, suivi d'anhydrite, III- CaSO_4 (soluble) avec deux modifications, α et β , respectivement. Pour prendre en masse, l'anhydrite soluble a un besoin en eau plus élevé que l'hémihydrate. La résistance du produit obtenu est plus faible que celle observée pour des produits issus de HH. La forme III- CaSO_4 va se transformer en forme II- CaSO_4 (insoluble) à haute température (> 350 °C), puis se transformer en forme I- CaSO_4 au dessus 1000 °C. Une fois l'anhydrite soluble transformé en anhydrite insoluble, il ne réagit pas avec l'eau et durcit (Ishikawa, Matsuya, Miyamoto, & Kawate, 2003). L'étude d'Odler I (Odler, 2000) a indiqué que les propriétés du α -anhydrite et du β -anhydrite sont similaires à celles des hémihydrates correspondants. Pour la formation d'anhydrite insoluble, l'énergie de déshydratation est 105 kJ/mol.

I.1.2.3.2 Produits d'anhydrite et applications

Comme les autres types de sulfate de calcium, l'anhydrite est également largement utilisé comme plâtre et additifs de matériaux de construction. L'anhydrite est utilisée comme de la poudre à polir, comme charge dans le papier et une alternative à certains matériaux coûteux, comme le dioxyde de titane. En outre, contenant l'élément Ca, il a également une

grande application dans l'industrie agricole pour fournir l'élément nécessaire Ca. Il est bien connu comme déshydratant de gaz en raison de son excellente absorption de l'eau.

I.1.3 Les deux principales voies de production du sulfate de calcium hémihydrate à partir de gypse

Comme indiqué précédemment, le sulfate de calcium hémihydrate est rarement trouvé sous forme naturelle, de sorte qu'il est généralement obtenu par des procédés de déshydratation du gypse. Il existe deux voies qui sont la voie «sèche», la plus commune à l'échelle industrielle et la voie «humide» (étudiée dans ce travail).

I.1.3.1 Production par voie sèche

La voie sèche est la calcination du gypse. Il est dans un premier temps porté à une température d'environ 150 °C à pression atmosphérique. Il se déshydrate alors pour former de l'hémihydrate, puisque la température de 128°C est celle de transition, où le gypse perd 3/2 molécules d'eau pour fournir l'hémihydrate. Puis le sulfate de calcium hémihydrate est chauffé à 200 °C environ et se transforme en anhydrite. En effet, 163 °C est la température de transition thermodynamique du sulfate de calcium hémihydrate à l'anhydrite (J. Khatib, 2016). Les températures choisies pour les déshydratations et l'énergie nécessaire à la réaction de déshydratation dépendent de la composition de la matière première et de la microstructure du matériau étudié (Yu & Brouwers, n.d.).



La transformation se produit entièrement en atmosphère sèche, d'où le nom de cette méthode de calcination. Le sulfate de calcium hémihydrate produit par cette voie est également nommé β -sulfate de calcium hémihydrate. Cette méthode combine des opérations simples. Cependant les propriétés finales des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate, telles que la taille moyenne et le faciès, dépendent fortement de la matière première (Zhou et al., 2016).

Le β -sulfate de calcium hémihydrate est largement produit à l'échelle industrielle par cette méthode de transformation (M. Tang, Li, Shen, & Shen, 2015).

I.1.3.2 Technique hydrothermale en voie humide

Contrairement au processus "sec", le processus "humide" consiste à disperser du gypse dans l'eau ou de la vapeur saturée, et à chauffer la suspension à une température supérieure à la température de transition de gypse - sulfate de calcium hémihydrate. La température de transition est celle où le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate ont la même solubilité dans l'eau, ils sont donc à l'équilibre l'un avec l'autre. Dans cette technique **hydrothermale**, le gypse se dissout, car il devient plus soluble que le sulfate de calcium hémihydrate, qui cristallise à son tour (Combe & Smith, 1968; Yang, Wu, Guan, Fu, & Ye, 2009; Zürz, Odler,

Thiemann, & Berghöfer, 1991) (Figure I-19). Sous pression atmosphérique, le gypse présente un maximum de solubilité dans l'eau à 40 °C. Au-delà, sa solubilité diminue jusqu'à 0,01 mol/kg eau quand la température augmente. La solubilité du sulfate de calcium hémihydrate diminue également avec la température, mais de façon plus abrupte que celle du gypse. A des températures supérieures à 108 °C, température de "transition", le sulfate de calcium hémihydrate devient moins soluble que le gypse (Freyer & Voigt, 2003). Le sulfate de calcium hémihydrate produit par cette voie est le α -sulfate de calcium hémihydrate.

La littérature s'accorde sur un mécanisme de dissolution du gypse et de recristallisation de particules différentes d'hémihydrate, et non une transformation solide-solide. Les processus de dissolution des particules de gypse, et de nucléation et de croissance bidimensionnelle des particules de sulfate de calcium hémihydrate dépendent des conditions opératoires comme la température, la taille des particules de gypse et la concentration en additifs potentiels. Par leur choix, on peut prétendre à une certaine flexibilité sur la taille et le facteur d'aspect des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate produits, en relation avec les propriétés d'usage requises (pour la réparation osseuse par exemple) (F. Li et al., 2013), contrairement à la technologie de séchage classique.

De plus, la transformation hydrothermale peut être une solution de ré-utilisation des déchets de gypse issus du procédé FGD, afin de fabriquer un solide amélioré (sulfate de calcium hémihydrate avec grande pureté). Cependant cette méthode n'est pas appliquée à l'échelle industrielle. Le α -sulfate de calcium hémihydrate laisse entrevoir des perspectives prometteuses en raison de sa haute performance et une attention croissante a été accordée au cours des deux dernières décennies (M. Tang et al., 2015).

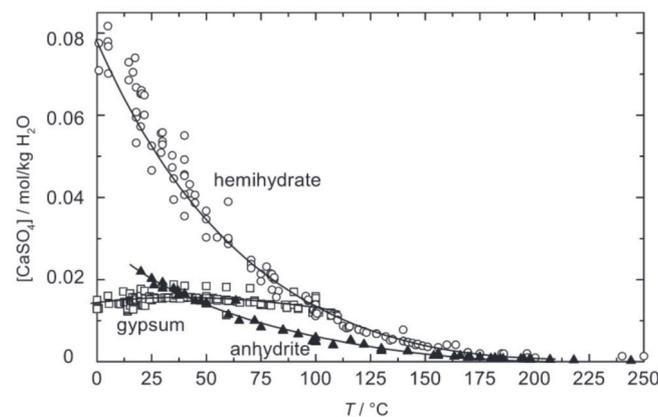


Figure I-19. Données de la littérature sur la solubilité du gypse, de l'anhydrite et du sulfate de calcium hémihydrate à une température comprise entre 0 et 200 °C à la pression de saturation de l'eau (Freyer & Voigt, 2003).

I.2 Equilibre liquide-solide

I.2.1 Equilibre de solubilité et force motrice de cristallisation

Le potentiel chimique d'une espèce i dans une phase j s'exprime par

$$\mu_i^j = \mu_{i,Ref}^j(T) + RT \ln a_i^j \quad (\text{I-1})$$

où a_i^j est l'activité de l'espèce i dans cette phase, $T(K)$ la température (K), $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ la constante des gaz parfaits, et $\mu_{i,Ref}^j(T)$ le potentiel chimique de l'espèce i dans cette phase à la température T et dans un état de référence (Garside, Mersmann, & Nyvlt, 2003) : espèce pure (convention symétrique) - c'est le cas pour les phases solides, ou espèces infiniment diluées dans le solvant (convention anti-symétrique) – c'est le plus souvent le cas pour les phases liquides. On considère que l'activité d'une espèce solide P pure est égale à 1.

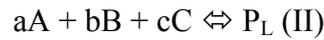
$$\mu_P^S = \mu_{P,pur}^S(T) \quad (\text{I-2})$$

L'équilibre de cristallisation d'une espèce neutre pure $P_L \Leftrightarrow P_S$ (I)

où P_L est encore appelée précurseur correspond à l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_P^L = \mu_{P,pur}^S(T) \quad (\text{I-3})$$

On note alors le potentiel chimique de P à l'état liquide en équilibre avec P solide μ_P^{L*} . En phase aqueuse, le précurseur est en général lui-même en équilibre avec des espèces ioniques provenant de sa dissociation :



ce qui correspond à l'égalité des potentiels chimiques :

$$a\mu_A^L + b\mu_B^L + c\mu_C^L = \mu_P^L \quad (\text{I-4})$$

En tenant compte des 2 relations d'équilibre (I-1) et (I-2), et en utilisant les expressions de ces potentiels chimiques sur la base des activités, il vient :

$$a_P^L = \exp\left(\frac{\mu_{P,pur}^S - \mu_{P,Ref}^L}{RT}\right) \quad (\text{I-5})$$

Et

$$\frac{a_P^L}{a_A^L a_B^L a_C^L} = \exp\left(\frac{\mu_{P,Ref}^L - a\mu_{A,Ref}^L - b\mu_{B,Ref}^L - c\mu_{C,Ref}^L}{RT}\right) \quad (\text{I-6})$$

Soit :

$$a_A^L a_B^L a_C^L = \exp\left(\frac{-\Delta G(T)}{RT}\right) \quad (\text{I-7})$$

où

$$\Delta G(T) = \mu_{P,pur}^S - a\mu_{A,Ref}^L - b\mu_{B,Ref}^L - c\mu_{C,Ref}^L \quad (\text{I-8})$$

est l'enthalpie libre (J/mol) de formation du solide P à partir des espèces A, B et C. Le terme de gauche de cette relation s'appelle produit de solubilité et le terme de droite est la constante d'équilibre de solubilité du solide P :

$$K_{sp}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G(T)}{RT}\right) \quad (\text{I-9})$$

Une solution pour laquelle le potentiel chimique du précurseur P est supérieur à celui d'équilibre avec le solide à T présente une force motrice de cristallisation. Si on admet l'équilibre (II) en solution toujours réalisé, cela est équivalent à une valeur du produit de solubilité supérieure à la constante d'équilibre de solubilité. On peut caractériser cette force motrice par (Mersmann, 2001a; Nielsen, 1981) :

$$S = \frac{a_A^{L^a} a_B^{L^b} a_C^{L^c}}{K_{sp}(T)} \quad (\text{I-10})$$

appelé rapport de sursaturation.

La sursaturation relative :

$$\sigma = S - 1 \quad (\text{I-11})$$

et la sursaturation absolue :

$$s = a_A^{L^a} a_B^{L^b} a_C^{L^c} - K_{sp}(T) \quad (\text{I-12})$$

sont d'autres façons de caractériser cette force motrice. Les vitesses des processus de la cristallisation : nucléations, croissances, voire agglomération s'exprimeront sur la base de ces sursaturations ; on notera que les deux premières définitions traduisent mieux le lien entre ces cinétiques et leur force motrice thermodynamique, *i.e.* une différence de potentiels chimiques encore appelée affinité de réaction. On note aussi qu'une situation fréquente est l'absence de précurseur P en phase liquide, ce que David (Génie de la Cristallisation et de la Précipitation en solution – document de cours IMT Mines Albi) appelle « cristallisation de solutés ionisés ».

Lien entre activité et concentration d'une espèce : en solutions où les espèces, en particulier les ions, ne sont pas diluées dans un solvant, ces dernières ne sont pas actives à hauteur de leurs concentrations, car elles interagissent entre elles ou avec le solvant (solvatations, interactions électrostatiques). Si on choisit d'utiliser une échelle de concentration, l'activité a_i d'une espèce i n'est qu'une fraction γ_i de sa concentration, et on écrira : $a_i = \gamma_i C_i$.

La thermodynamique des solutions aqueuses électrolytiques propose des modèles pour les calculer en fonction de l'état macroscopique (P, T, composition) du système et des propriétés à l'échelle moléculaire d'espèces qui interagissent (charges et diamètres ioniques par exemple) (Feldmann & Demopoulos, 2015; Fu, Guan, & Wu, 2015)..

Pour conclure, la « solubilité » d'un solide est une notion imprécise : à une température donnée, même dans l'eau pure, les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} s'associent, et la mesure de la concentration totale de calcium en équilibre avec du gypse par exemple ne permet pas d'accéder directement à la constante d'équilibre de solubilité $K_{SG}(T)$ (Stamp, LINSKOTT, LOMAURO, & Labuza, 2006); (Blandamer, Engberts, Gleeson, & Reis, 2005).

De même, le rapport de sursaturation tel que défini ci-dessus n'est pas identique au rapport de la concentration totale de calcium dans la solution sur celle qui serait en équilibre avec le gypse, et n'en n'a pas la pertinence théorique.

I.2.2 Equilibre de solubilité des sulfates de calcium : revue bibliographique

L'objectif de la thermodynamique des équilibres - entre phases et chimiques - est de décrire quantitativement la distribution à l'équilibre de chaque composé parmi toutes les phases présentes.

Ces trente dernières années, de nombreuses études se sont concentrées sur les trois types de sulfate de calcium (gypse, sulfate de calcium hémihydrate et anhydrite).

Le Tableau I-4 présente certaines de ces études thermodynamiques et donnent les principaux résultats en fonction de la température et de la composition dans la solution.

Ling et al. (Ling & Demopoulos, 2004), Li et al. (Z. Li & Demopoulos, 2005, 2006a, 2006b), et Yang et al. (Yang, Guan, et al., 2009) ont étudié l'existence du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate dans des solutions à différentes concentrations et températures. Ils ont identifié les formes des cristaux et mesuré les molarités à temps de contact différent en utilisant du gypse ou du sulfate de calcium hémihydrate comme matière première. Ils ont constaté que l'augmentation de la force ionique de la solution pouvait modifier l'équilibre chimique du soluté. La diminution du pH augmente légèrement la solubilité du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate ; tandis que la dissolution du sel métallique augmente leur solubilité.

I.3 Dissolution

Le phénomène de dissolution suivi de recristallisation est bien connu en géologie : c'est le cas de sources hydrothermales qui redéposent leurs minéraux, comme le carbonate de calcium, lorsqu'elles parviennent en surface, à température plus faibles. Il est mis en oeuvre dans le procédé que nous étudions.

Contrairement à la cristallisation par fusion et de la congélation, le transfert de chaleur n'est pas le seul processus décisif de cristallisation. En effet, les propriétés du produit cristallin dépendent principalement de la sursaturation générée par refroidissement, évaporation, réaction.

Tableau I-4. Etudes thermodynamiques sur du gypse, du sulfate de calcium hémihydrate et de l'anhydrite.

Année	Additif	Calcium sulfate (s)	Conditions opératoires	Analyses	Résultats
(Calmanovici, Gabas, & Laguerie, 1993)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	DH, AH	V=100 ml, T=20, 50 et 70 °C, C(H ₃ PO ₄)=0-41,4w%, C(H ₂ SO ₄)=0-7,8w%	DRX, absorption atomique	Suivi du procédé industriel en présence d'acides et mesure de la solubilité, pas d'indication sur les transformations du DH, HH et AH pendant les mesures
(Martynowicz, Witkamp, & van Rosmalen, 1996)	AlF ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	DH, HH	T=75 et 90 °C, N=600 rpm, C(H ₂ SO ₄)=0,25 mol/L, C(H ₃ PO ₄)=4-7 mol/L, C(AlF ₃) = 95 mmol/kg	ICP	Les solubilités du DH et du HH augmentent avec l'addition d'AlF ₃ . Une force ionique élevée inhibe la formation de HH.
(Dutrizac, 2002)	H ₂ SO ₄ , ZnSO ₄	DH, AH	V=2 L, T=25-95 °C, C(H ₂ SO ₄)=0-0,6 mol/L, C(ZnSO ₄)=0-1,5 mol/L	DRX, ICP, Méthode de dissolution et précipitation.	Forte augmentation de solubilité à haute température. Les concentrations élevées en acide provoquent la déshydratation du DH en AH à certaines températures
(Ling & Demopoulos, 2004)	H ₂ SO ₄	DH, HH, AH	V=2 L, T=25 et 100 °C, C=0-6 mol/L	ICP, DRX, Méthode de dissolution	Dans l'eau pure : formation de DH ; solution acide concentrée : formation de AH. Dans des solutions intermédiaires : formation d'un mélange de DH, HH et AH. La solubilité augmente jusque à 1 mol/L H ₂ SO ₄ puis diminue. L'effet de la concentration en H ₂ SO ₄ sur la solubilité est signalé à plus haute température (25% ->250%)
(Z. Li & Demopoulos, 2005)	HCl, CaCl ₂	DH, HH, AH	V=250 ml, T=25, entre 50 et 80 °C, C(HCl)=0-12mol/L, C(CaCl ₂)=0-3,5 mol/L	Méthode de dissolution, MEB	La solubilité de DH et HH augmente avec la température. Entre 0 et 3 M HCl, la solubilité de DH et AH augmente jusqu'à 1maximum puis baisse. Entre 8 et 12 M HCl, la solubilité d'HH diminue
(Z. Li & Demopoulos, 2006a)	Divers sels de chlorure, HCl, CaCl ₂	DH, HH	V=250 ml, T=25-80°C, C(HCl)=0-6 mol/L, C(CaCl ₂)=0-1,5 mol/L	Méthode de dissolution, DRX	Une force ionique élevée entraîne une augmentation de la solubilité des trois types de sulfate de calcium. HH n'existe pas dans les conditions étudiées.
(Z. Li & Demopoulos, 2006b)	CaCl ₂ , HCl	DH, HH, AH	T=80 °C	Modèle calculé, puis expérience, DRX	Pour de faibles concentrations en CaCl ₂ et HCl, la formation de HH est favorisée.
(Yang, Guan, et al., 2009)	KCl	DH, HH, AH	V=1,5 L, T=85-100 °C, C(KCl)=1-18 wt%	Méthode de dissolution, TG-DSC, DRX,	L'augmentation de la solubilité en présence de KCl est limitée. AH se forme à haute température et concentration élevée en KCl. HH est métastable.

La qualité du produit (distribution de taille de particules, taille moyenne, pureté, faciès et forme cristalline des cristaux) est fortement influencée par la géométrie et le type du cristallisateur, les conditions de opératoires et les propriétés des phases liquide et solide (Mersmann, 2001a).

Pour que la cristallisation se produise, deux conditions doivent être remplies : une solution sursaturée et la formation ou la présence de noyaux stables.

La dissolution d'une phase cristalline $A_aB_bC_c$ est provoquée par une sous-saturation de la solution par rapport à celle-ci. On peut faire l'hypothèse que toute particule cristalline d'une suspension est entièrement caractérisée par une seule dimension, sa « taille » L : c'est dire que toutes les particules sont « homothétiques » les unes des autres. La vitesse de décroissance de la taille L d'une particule v_D (m/s) – ou vitesse de dissolution, dans des conditions de sous-saturation à sa surface :

$$S_{\text{int}} = \frac{a_A^{L^a} a_B^{L^b} a_C^{L^c}}{K_{SP}(T)} < 1 \quad (\text{I-13})$$

s'exprimera comme une fonction puissance : $v_D = k(1 - S_{\text{int}})^\alpha$, où l'exposant α aura pu être déterminé empiriquement. L'hypothèse assez restrictive de « micro-réversibilité » consiste à considérer que la dissolution s'opère par le mécanisme exactement inverse de celui de la croissance, si bien que la vitesse G (m/s) de cette dernière dans des conditions de sursaturation, s'écrirait :

$$G = k(S_{\text{int}} - 1)^\alpha \quad (\text{I-14})$$

Ceci peut être vrai pour de faibles écarts à la solubilité, mais généralement, les mécanismes physiques sont différents. En particulier, une forte sous-saturation en zone de mélange, loin de la particule, peut conduire à une limitation de la dissolution par une vitesse de transfert - d'un des éléments constitutifs de la particule par exemple - plus lente que la vitesse de désintégration à la surface de la particule. Le génie des procédés postule que le flux de transfert J_i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) d'une espèce i depuis une interface (int) vers le sein d'une phase fluide (m) est proportionnel à la différence de concentrations de cette espèce ($C_{i,\text{int}} - C_{i,m}$), le coefficient de proportionnalité étant par définition le coefficient de transfert de l'espèce k_{Li} (m/s) :

$$J_i = k_{Li}(C_{i,\text{int}} - C_{i,m}) \quad (\text{I-15})$$

Dans le cadre du *modèle* hydrodynamique du film stagnant d'épaisseur δ (le paramètre du modèle) (Lewis & Whitman, 1924) :

$$k_{Li} = \frac{D_i}{\delta} \quad (\text{I-16})$$

où D_i (m^2/s) est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le fluide. Dans le cadre du modèle de renouvellement des éléments de fluide à l'interface (Higbie, 1935), on montre que :

$$k_{Li} = 2 \sqrt{\frac{D_i}{\pi \tau}} \quad (\text{I-17})$$

où le paramètre du modèle τ (s) est le temps de séjour commun à tous les éléments fluides sur la surface. (Danckwerts, 1951) a proposé une variante de ce modèle en supposant une distribution des temps de séjour de ces éléments fluides à l'interface.

Le coefficient de transfert k_L (m/s) peut être évalué en utilisant diverses corrélations expérimentales entre nombres adimensionnels, établies par des expériences avec différents fluides sur des appareils à plusieurs échelles (Defives & Rojey, 1976) :

$$Sh = 2 + A \cdot Re^m Sc^n \quad (\text{I-18})$$

$$Sh = \frac{k_{Li} L}{D_i} \text{ est le nombre de Sherwood ; } Sc = \frac{\nu}{D_i} \text{ celui de Schmidt , et } Re = \frac{L^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\nu} \text{ le}$$

nombre de Reynolds de particule.

où L est une longueur caractéristique de la particule (m), ν la viscosité cinétique de la phase liquide (m^2/s), D le coefficient de diffusion de l'espèce se dissolvant et ε la puissance dissipée moyenne (W/kg).

Les valeurs des paramètres A , m , n , dépendent de la géométrie de la zone et de l'organe de mélange et des propriétés physico-chimiques de la solution. Des valeurs sont présentées dans le Tableau I-5. Hughmark (Hughmark, 1967) a analysé les résultats des publications et rassemblé ces paramètres en les classifiant dans différents domaines de variation des nombres de Reynolds et de Schmidt. Ce travail a été réalisé pour des particules sphériques avec ou sans circulation du liquide. Par la suite, Levins et al. (Levins & Glastonbury, 1972) ont utilisé la théorie de Kolmogoroff pour modéliser le transfert de matière entre des particules et une phase liquide dans des mélanges turbulents. Le transfert de matière a été mesuré par Armenante et al. (Armenante & Kirwan, 1989) dans le cas de microparticules pour établir à la fois les contributions de la diffusion moléculaire turbulente (conformité avec le modèle du film) et asymptotique en contrôlant le transfert (nombre de Reynolds).

Tableau I-5. Valeurs des paramètres pour déterminer le coefficient de transfert.

Re	Sc	A	m	n	Référence
1	<250	0,6	0,5	0,33	
17	>250	0,5	0,5	0,42	Ranz (1952) (Ranz & Marshall, 1952) ; Hughmark (1967)
	<250	0,6	0,5	0,33	
450	>250	0,4	0,5	0,42	
	<250	0,27	0,62	0,33	
1000	>250	0,17	0,62	0,42	
150	-	0,47	0,62	0,36	Levins (1971) (Levins & Glastonbury, 1972)
<10	-	0,52	0,52	0,33	Armenante (1989) (Armenante & Kirwan, 1989)

I.4 Cristallisation

Nous avons vu que la cristallisation peut se produire dès que la sursaturation est positive. Si l'objectif est d'obtenir des particules de taille moyenne et de dispersion de taille données, il est nécessaire de contrôler les sursaturations locale et moyenne ainsi que la distribution des temps de séjour des particules dans la solution sursaturée. (Garside et al., 2003).

I.4.1 Nucléation

Le processus de création d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide sursaturée est appelé la **nucléation**. Les nuclei sont issues de *groupes* de molécules ou d'ions qui se sont formés dans la solution sursaturée, appelés « agrégats », « embryons » ou « clusters » (Figure I-20). La nucléation peut être de deux types : **primaire** (homogène ou hétérogène) et **secondaire**. Le premier type se réfère à la formation de nuclei directement dans la solution ou sur une surface étrangère. Le deuxième se réfère à la nucléation sur des cristaux de même nature chimique (Nauman, 1988).

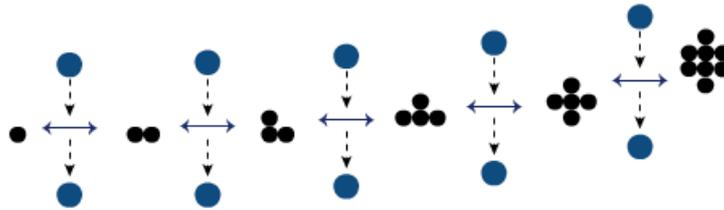


Figure I-20. Formation des clusters dans la théorie classique de nucléation (IMT-Mines Albi, n.d.).

I.4.1.1 Nucléation primaire

Il existe deux types de nucléation primaire : primaire **homogène** et primaire **hétérogène**. Dans le cas de la nucléation primaire homogène, les noyaux se forment dans la solution et restent stables si leur taille est supérieure à un rayon critique. Dans le cas de la nucléation primaire hétérogène, les noyaux se forment sur des surfaces étrangères telles que les surfaces du cristalliseur ou d'une sonde de température, de poussières ou de cristaux étrangers (Mangin, Puel, & Veessler, 2008; Mersmann, 2001a).

On considère ici que toutes les particules sont décrites par une seule dimension L comme pour la dissolution. Une particule de taille L aura une surface $S = \phi_s L^2$ et un volume $V = \phi_v L^3$, où ϕ_s et ϕ_v sont des facteurs de forme surfacique et volumique respectivement

La variation d'enthalpie libre pour former, à partir d'une phase liquide à température et pression constantes, un embryon de taille L constitué de n_i molécules de précurseur ou entités élémentaires, est la somme de celle, négative, du passage de ces n_i entités de l'état liquide à

l'état solide – 1^{er} terme, et de celle, positive, des entités qui se trouve à la surface – 2nd terme (W. Wu & Nancollas, 1999) :

$$\Delta G(L) = (\mu_p^S - \mu_p^L) \frac{\phi_v L^3}{v_m} + \gamma_{SL} \varphi_S L^2 \quad (\text{I-19})$$

γ_{SL} est l'énergie interfaciale cristal-solution (J/m²) et v_m est le volume moléculaire cristal (m³). (IMT-Mines Albi, n.d.).

L'énergie interfaciale cristal-solution est définie comme le travail nécessaire dW à la création d'une nouvelle unité de surface $d\Omega$ dans un aire de manière réversible à température, volume et quantité de matière constants (Meier, 2014) :

$$dW = \gamma d\Omega \quad (\text{I-20})$$

L'énergie de surface peut s'écrire comme la dérivée de **l'énergie libre** (G) pour un solide présentant plusieurs interfaces (Béranger & Mazille, 2005) :

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \Omega_i} \right)_{T,P,N} \quad (\text{I-21})$$

D'après équation (I-21), pour l'aire de l'unité, la valeur numérique de l'énergie interfaciale et la tension interfaciale sont les même, mais les significations physiques des deux sont différentes.

Pour déterminer la tension interfaciale entre deux phases, plusieurs méthodes sont proposées (Tahri, 2016) : (1) mesure de l'angle de contact ; (2) mesure de la solubilité du solide étudié ; (3) mesure de la cinétique de nucléation primaire.

S'il existe une surface solide pour laquelle la tension de surface avec la phase qui cristallise est plus faible que celle avec la solution, la nucléation sur cette surface, ou nucléation « hétérogène » est plus aisée que la nucléation homogène, car l'énergie de surface globale d'un embryon de même nombre n_i d'entités sera globalement plus faible (Kamalipour, Dehghani, Naseri, & Abbasi, n.d.).

Mersmann A. (Mersmann, 1990), Söhnel O. (Söhnel, 1983) et Bennema P. et Söhnel O. (Bennema & Söhnel, 1990) ont donné respectivement des relations de proportion entre l'énergie interfaciale cristal-solution et la température (Tableau I-6). Cette tendance peut être expliquée par l'équation de Young (Young, 1805) , qui décrit l'équilibre des tensions au point de contact solide-support/ embryon de phase qui cristallise/ solution-mère :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (\text{I-22})$$

où θ est l'angle de contact cristal-solution (Figure I-21).

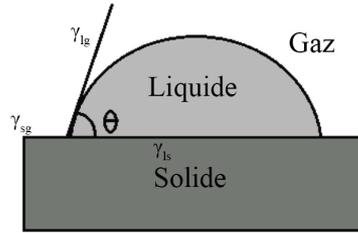


Figure I-21. Interface solide/liquide/gaz.

On sait que l'énergie de surface du cristal (énergie d'interface cristal-air) est indépendante de la température, et que la tension superficielle de la solution (énergie d'interface solution-air) diminue quand la température augmente (Vazquez, Alvarez, & Navaza, 1995); (Defay, 1950), Aussi, l'énergie interfaciale cristal-solution augmente en fonction de la température.

Tableau I-6. Expressions de l'énergie interfaciale cristal/solution γ_{SL} .

Relation entre l'énergie interfaciale (γ_{SL}) et la température (T)	Référence
$\gamma_{SL} = k_b T \frac{\ln(c_i / c_{eq})}{h \left(\frac{M}{\nu \rho N_A} \right)^{2/3}}$	Söhnel, 1983
avec h (nombre d'hydratation), M est la masse moléculaire du cristal.	
$\gamma_{SL} = 0,414 \cdot k_b T \left(\frac{\rho N_A}{M_m} \right) \ln \left(\frac{\rho}{M_m C^*(T)} \right)$	Mersmann, 1990
M_m est la masse molaire et $C^*(T)$ la solubilité en mol/m ³ à la température T.	
$\gamma_{SL} = 0,25 \cdot k_b T \nu_m^{-2/3} (0,7 - \ln(X^*))$	Bennema & Söhnel, 1990
ν_m est le volume moléculaire et X^* est la solubilité exprimée en fraction molaire.	

Cette variation d'enthalpie libre met en jeu un processus d'agglomération des molécules qui se traduit par une libération d'énergie, ΔG_v (formation d'un état condensé $\Delta G_v < 0$), et un processus de création d'interface qui nécessite un apport d'énergie, ΔG_s . La somme de ces deux variations d'énergie agissant en sens contraire (ΔG_v est proportionnelle au volume du germe et ΔG_s à sa surface), la variation d'enthalpie dépend donc de la taille de l'agrégat et admet un maximum (Figure I-22).

Si le précurseur est lui-même en équilibre avec des espèces ioniques – « soluté ionisé » (cf paragraphe sur la sursaturation), l'expression (I-19) devient après développement de l'équation :

$$\Delta G(L) = -RT \ln S \frac{\phi_v L^3}{\nu_m} + \gamma_{SL} \phi_s L^2 \quad (\text{I-23})$$

où ϕ_v et ϕ_s sont respectivement les facteurs de forme volumique et surfacique du cristal.

Selon la théorie classique de la nucléation, l'embryon de taille L ne peut croître que lorsque ΔG dépasse son maximum par rapport à L ; c'est alors un nucleus, dont la taille dite taille critique correspond à $\left(\frac{d(\Delta G)}{dL}\right)_{L_c} = 0$:

soit :

$$L_c = \frac{2}{3} \frac{\phi_s v_m \gamma_{SL}}{\phi_v \Delta \mu} \quad (\text{I-24})$$

$$\Delta G_c = \frac{4}{27} \frac{\phi_s^3 v_m^2 \gamma_{SL}^3}{\phi_v^2 R^2 T^2 \ln^2 S} \quad (\text{I-25})$$

où $R = k_B N_A$, et k_B est la constante de Boltzmann (J/K).

Avec l'hypothèse que les concentrations en embryons successifs sont quasi-stationnaires (leurs vitesses de production égalent celles de leur consommation, la vitesse de nucléation primaire B_1 , définie comme le nombre de nuclei formés par unité de temps et de volume (ou de masse) de solution s'écrit (Mersmann, 2001a) :

$$B_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{4}{27} \frac{\phi_s^3 v_m^2 \gamma_{SL}^3}{\phi_v^2 R^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (\text{I-26})$$

A est un coefficient qui peut dépendre de la sursaturation en fonction des auteurs.

La nucléation primaire est souvent importante dans la production de produits chimiques spéciaux tels que les colorants, les produits pharmaceutiques, les produits chimiques photographiques, les pigments et les catalyseurs, où les solubilités des solutés ont tendance à être faibles et donc les rapports de sursaturation sont élevés.

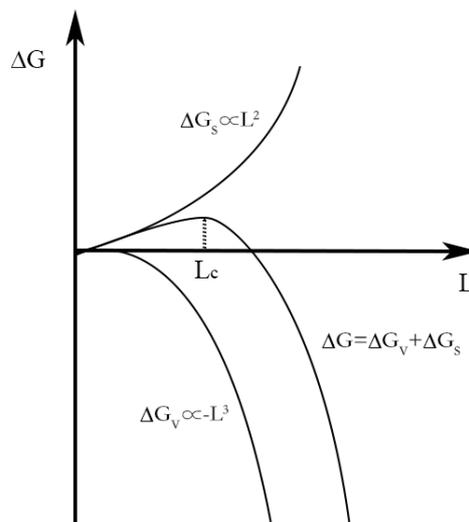


Figure I-22. Enthalpie libre ΔG en fonction de la taille de l'embryon (Mersmann, 2001a).

Dans le cas d'une nucléation primaire hétérogène, la même théorie conduit à une loi similaire :

$$B_1 = A \cdot \exp\left(-f(\theta) \frac{\Delta G_c}{RT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{4}{27} f(\theta) \frac{\phi_s^3 \nu_m^2 \gamma_{SL}^3}{\phi_v^2 R^3 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (\text{I-27})$$

avec

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2}{4} \quad (\text{I-28})$$

La formation de ces nuclei est plus rapide que celle par nucléation homogène car l'énergie de surface à même nombre d'entités moléculaires est plus faible : seule une partie du nucleus est exposée à la solution d'où $f(\theta) < 1$. Ces nuclei se forment sur des « parois » solides (poussières, parois du réacteur, pales de l'agitateur etc.), avec un angle de contact θ entre le nuclei et le support de nucléation.

I.4.1.2 Nucléation secondaire

Quand la surface sur laquelle apparaît la nucléation est le matériau lui-même, on parle alors de **nucléation secondaire**. Elle se produit généralement à une sursaturation beaucoup plus faible (Garside et al., 2003). Elle peut se produire par un certain nombre de mécanismes différents, comme le contact, le cisaillement, la fracture, l'attrition, ou l'agglomération. Du fait de ces différents processus, il est difficile d'établir des lois de vitesse générales. En considérant l'effet de la vitesse d'agitation, la vitesse de nucléation secondaire peut être exprimée empiriquement comme une loi de puissance (Garside et al., 2003) :

$$B_2 = k_b m_T^i N^k \Delta c^b \quad (\text{I-29})$$

où m_T est la concentration massique des particules dans la suspension (kg/m^3) ; N est la vitesse d'agitation (tours/min), k_b une constante et Δc la sursaturation absolue.

La nucléation secondaire est souvent étudiée dans des pilotes en cristallisoirs fermés par ajout de semences (Mersmann, 2001a). Dans les cristallisoirs mécaniquement agités continus de l'industrie, la nucléation secondaire est le mécanisme prépondérant, en raison de la présence permanente de cristaux dans et en sortie de ceux-ci.

I.4.2 Croissance des cristaux

Une fois les nuclei générés, ils croissent tant qu'ils se trouvent en solution sursaturée. Les étapes de la croissance sont :

- Le transfert des unités de croissance vers la particule, caractérisé par un coefficient de transfert
- l'intégration des unités de croissance au réseau cristallin :

- la désolvatation de ces unités de croissance,
- leur diffusion sur la surface du cristal, et
- leur intégration au réseau cristallin.

Ces différentes étapes se produisent en série et l'étape la plus lente gouverne la croissance.

Il existe différentes expressions pour la vitesse de croissance plus ou moins complexes fonction de la température, de la sursaturation, de la taille et de la tension interfaciale. Le faciès des cristaux est dépendant de la croissance de ces différentes faces. Il existe différentes expressions pour exprimer la vitesse de croissance de cristaux, elle peut être définie comme la vitesse de croissance massique (R_g en $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$), ou comme la vitesse de croissance linéaire moyenne (G en m/s). Dans cette thèse, la dernière expression a été choisie. Pour des particules décrites une seule dimension caractéristique L , cette vitesse de croissance G (m/s) est par définition celle d'augmentation de cette dimension L .

Les expressions de la vitesse d'intégration, en fonction de la sursaturation relative ($S-1$) et de la température T à la surface de la particule sont le plus souvent empiriques. Une expression générale de G est :

$$G = k_{g0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (S-1)^g \quad (\text{I-30})$$

où la constante de vitesse k_{g0} (m/s), l'énergie d'activation E_a (J/mol) et l'exposant g sont déterminés empiriquement. Une valeur de g égale à 1 peut être le signe que la croissance est contrôlée par le transfert vers l'interface – il faut alors examiner si la constante trouvée est de l'ordre de grandeur d'un coefficient de transfert.

L'intégration des unités de croissance au réseau cristallin peut se faire sur des faces planes et lisses, des faces en escalier (*step* en anglais) ou des faces en nœuds (*kink* en anglais) qui sont rugueuses (Mersmann, 2001a).

Dès qu'une unité entre en contact avec le cristal, elle est adsorbée et diffuse sur la surface. Les liaisons chimiques de l'unité à une face plane du cristal sont assez fortes pour l'adsorption, mais pas assez fortes pour la maintenir à un endroit du réseau. Par conséquent, l'unité de croissance doit trouver un site énergétiquement favorable dans lequel elle s'intègre. Les sites d'intégration peut être appelés marche ou nœud (Figure I-23).

Il existe deux mécanismes principaux, la croissance à partir de nuclei bidimensionnels (« surfaciques ») - modèle B+S (*birth and spread*), et celle à partir de dislocations bi-vis – modèle connu sous le nom de théorie BCF (Burton, Cabrera et Frank). Ces deux modes peuvent se produire en parallèle, dans ce cas c'est la vitesse de croissance la plus rapide qui l'importe (Mersmann, 2001a).

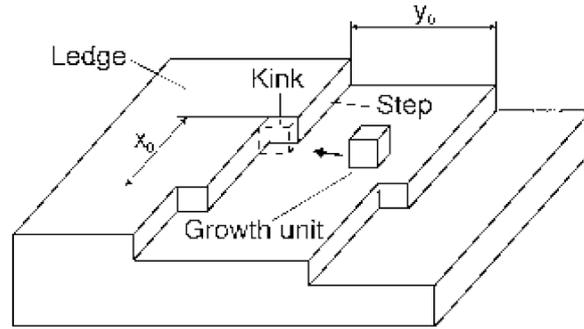


Figure I-23. Sites énergétiquement favorables à l'intégration (Mersmann, 2001a)

Nous allons détailler ces deux modèles :

1. Modèle BCF

Pour les énergies de surface élevées, la face cristalline est entièrement lisse et ne fournit aucun site d'intégration pour une unité de croissance. Néanmoins les surfaces de cristaux ont des imperfections de réseau qui font que ces faces ne sont jamais entièrement lisses (Bennema, 1984). Burton, Cabrera et Frank (Burton, Cabrera, & Frank, 1951) ont proposé un modèle dans lequel les surfaces cristallines se développent par ajout d'unités de croissance sur des nœuds le long d'une série infinie de marches à égale distance les unes des autres. Cette croissance a lieu par formation de spirales à partir de dislocations apparaissant au niveau de ces nœuds. L'expression de vitesse correspondante est donnée par (Mersmann, 2001a) :

$$G_{BCF} = \frac{AT}{B}(S-1)\ln(S)\tanh\left(\frac{B}{T\ln(S)}\right) \quad (I-31)$$

avec $A = \frac{\Gamma^* D_{surf} v_m}{x_s^2}$ et $B = \frac{19v_m \gamma_{SL}}{2k_b x_s}$

où Γ^* est la concentration d'équilibre des unités adsorbées en surface (mol/m^2), v_m est le volume moléculaire de l'unité de croissance (m^3), D_{surf} est le coefficient de diffusion surfacique (m^2/s) et x_s est le déplacement moyen des unités adsorbées.

2. Modèle B+S

Le modèle B+S (*birth and spread* ou naissance et propagation) considère que les unités de croissance adsorbées entrent en collision les unes avec les autres et forment des agrégats et, finalement, des nuclei bidimensionnels stables. Une fois que cela a été réalisé au nucleus et le font croître de façon bidimensionnelle. Soit la nucléation est lente par rapport à la croissance et un seul nucleus est à l'origine de toute la couche sur une face, avant une nouvelle nucléation (croissance mononucléaire), soit plusieurs nuclei apparaissent rapidement et croissent simultanément pour former cette couche (croissance polynucléaire). (Brice & Laudise, 1974). Le modèle B+S a été proposé dans un premier temps par Hilling (Hilling, 1966), puis modifié. Il correspond à l'expression :

$$G_{B+S} = C(S-1)^{2/3} \ln(S)^{1/6} \exp\left(-\frac{D}{T^2 \ln(S)}\right) \quad (\text{I-32})$$

avec $C = \left(\frac{16}{\pi}\right)^{1/3} h^{1/6} D_{surf} \left(\beta' \frac{\Gamma^*}{x_s}\right)^{2/3} (v_m \Gamma N_A)^{5/6}$ et $D = \frac{\pi}{3} v_m h \left(\frac{\gamma_{SL}}{k}\right)^2$

où a est la distance intermoléculaire supposée égale au diamètre de l'unité de croissance ($=v_m^{1/3}$) et β' un facteur de correction de l'ordre de 1.

Les paramètres A et C des deux modèles de croissance dépendent tous les deux d'un terme de diffusion surfacique D_{surf} donné par :

$$D_{surf} = a^2 f \exp\left(-\frac{E_{a,surf}}{k_b T}\right) \quad (\text{I-33})$$

où f est la fréquence (s^{-1}) de l'ordre de la fréquence de vibration atomique et $E_{a,surf}$ l'énergie d'activation du déplacement entre deux entités élémentaires voisins (J/molécule).

Les paramètres B et D quant à eux sont fonction de la tension interfaciale cristal/solution.

I.4.3 Modélisation de la formation d'une population de cristaux

Des cristaux peuvent être caractérisés par leurs faciès, leurs structure cristalline, leur pureté cristalline (une seule structure) et leur pureté chimique (aucune impureté chimique en substitution ou en insertion dans le réseau cristallin). Cela signifie idéalement que les cristaux produits ne présentent qu'une seule structure cristalline, qu'ils ne contiennent aucun élément étranger incorporé dans leur maille cristalline. Ces propriétés sont influencées par les conditions opératoires de cristallisation et notamment la sursaturation et la température, dont dépendent les vitesses de nucléation et de croissance.

Considérons le système constitué d'un cristallisateur parfaitement mélangé pour la solution-mère (micro-mélange) comme pour les particules (macro-mélange), de type fermé, semi-fermé ou ouvert. Outre les bilans de matière et d'énergie dans ce système, le bilan de population permet de relier la distribution instantanée des particules selon des classes de taille aux alimentations et soutirages du système, et aux cinétiques des processus qui en sont à l'origine : nucléations (primaire et secondaire), croissance, agglomération, voire pour les plus gros cristaux attrition et brisure. Ces processus sont eux-mêmes fonctions de l'état (composition, température) de la solution dans le système (Mersmann, 2001a).

I.4.3.1 Bilan de population

On définit la densité d'une population de particules $n(L,t)$ (nbre/(kg de solution.m)) : $n(L,t)dL$ (nbre/kg de solution) représente le nombre de particules de taille caractéristique dans

la classe $[L, L+dL]$ à l'instant t par unité de volume. Le bilan de population (Hulburt & Katz, 1964) (Ranodolph, 1988) décrit l'évolution transitoire de cette densité comme conséquence des processus énumérés ci-dessus. Pour un système parfaitement mélangé ouvert de volume V , ce bilan (nbre de particules/(m de Taille).s)) dit que les particules produites dans la classe élémentaire $[L, L+dL]$ soit s'accumulent, soit correspondent à un débit net de sortie (sortie – entrée) par croissance ou par les débits matériels (soutirage-alimentation) de solution (Mersmann, 2001a) :

$$B(L,t) - D(L,t) = \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{n}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{(Q_S n_S - Q_E n_E)}{V} \quad (\text{I-34})$$

où $\frac{\partial n}{\partial t}$ représente l'accumulation de cristaux dans la classe de taille considérée, $\frac{\partial(Gn)}{\partial L}$ est la variation du nombre de particules par entrée par croissance de plus petites que L , et sortie par croissance de celles plus grandes que $L+dL$, $\frac{n}{V} \frac{dV}{dt}$ est l'impact du changement de volume de solution (par exemple par la différence entre les débits volumiques d'entrée et de sortie Q_E et Q_S , mais aussi par une évaporation éventuelle), $D(L)$ et $B(L)$ les vitesses de disparition (brisure, attrition, agglomération) et d'apparition (nucléations, agglomération) (Figure I-24). Noter que n_E peut varier avec le temps, et par exemple être une injection-impulsion de N_G germes de la taille L_G à l'instant t_G .

La résolution générale du bilan de population, couplé aux bilans de matière et d'énergie (pour déterminer la sursaturation et la température dans le milieu de cristallisation) est numérique, notamment par des méthodes dites de discrétisation sur « des classes ».

Dans ces travaux, où seuls des processus de nucléation et de croissance du sulfate de calcium hémihydrate ont été considérés, nous avons choisi la méthode plus simple des moments rappelée ci-dessous. En revanche, nous avons choisi de prendre en considération la distribution de masse selon des classes de tailles de la suspension de gypse, en examinant la contribution de chaque classe initiale à l'apport de soluté par dissolution.

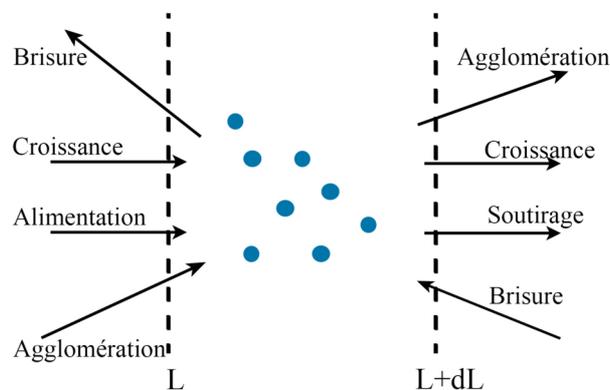


Figure I-24. Phénomènes induisant la variation du nombre de cristaux dans une classe de taille $[L ; L+dL]$.

I.4.3.2 La méthodes des moments

Le **moment** d'ordre j d'une population de particules est défini par :

$$m_{L,j} = \int_0^{\infty} L^j n dL \quad (\text{I-35})$$

Les différents moments d'ordre 0 à 4 sont listés dans Tableau I-7.

Tableau I-7. Les moments d'ordre 0 à 4 (IMT-Mines Albi, n.d.).

Ordre	Moments	Proportionnel à	Tailles moyenne des particules	Ecart types
0	$m_0 = \int_0^{\infty} n dL$	un nombre /kg	-	-
1	$m_1 = \int_0^{\infty} nL dL$	une longueur/kg	Distribution en nombre $L_{1,0} = \frac{m_1}{m_0}$	$\sigma_{nombre} = \left(\frac{m_2 m_0}{m_1^2} - 1 \right)^{1/2}$
2	$m_2 = \int_0^{\infty} nL^2 dL$	une surface/kg	Distribution en surface $L_{3,2} = \frac{m_3}{m_2}$	$\sigma_{surface} = \left(\frac{m_4 m_2}{m_3^2} - 1 \right)^{1/2}$
3	$m_3 = \int_0^{\infty} nL^3 dL$	un volume/kg	Distribution en volume $L_{4,3} = \frac{m_4}{m_3}$	$\sigma_{masse} = \left(\frac{m_5 m_3}{m_4^2} - 1 \right)^{1/2}$
4	$m_4 = \int_0^{\infty} nL^4 dL$	un volume. une longueur/kg	-	-

La méthode des moments consiste à multiplier tous les termes du bilan de population par L^j et à calculer leur intégrale sur tout l'espace des tailles depuis la taille critique L_C jusqu'à des tailles infinies. Si on admet que la vitesse de croissance d'une particule est indépendante de sa taille L (ou si on choisit une vitesse de croissance pour la taille moyenne des particules à l'instant t dans la zone de cristallisation), équation (I-34) vient :

$$L_C^j B = -jGm_{j-1} + \frac{1}{V} \frac{d(Vm_j)}{dt} + \frac{Q_S m_j - Q_E m_{jE}}{V} \quad (\text{I-36})$$

où B représente la vitesse de nucléation (nbre/kg de solution/s) et G la vitesse de croissance (m/s).

On résout alors simultanément les équations différentielles ci-dessus, à partir des conditions initiales dans le système, le bilan instantané en soluté cristallisant, et le bilan d'énergie. On note que le moment d'ordre 3 est simplement, au facteur de forme volumique et à la masse volumique du solide près, la concentration instantanée du solide cristallisé P dans le système :

$$C_p (\text{kg} / \text{kg de solution}) = \rho_{P,solide} \phi_V m_3 (\text{m}^3 / \text{kg de solution}) \quad (\text{I-37})$$

Cette concentration apparaît dans le bilan de matière, ce qui permet de calculer la concentration résiduelle en soluté, d'où la sursaturation dont dépendent les cinétiques figurant dans les relations entre moments ci-dessus.

I.4.4 Etudes cinétiques de cristallisation des sulfates de calcium

Les études cinétiques de la cristallisation des sulfates de calcium sont continues et régulières dans la littérature. Cependant, plus d'attention a été accordée aux mécanismes et cinétiques de cristallisation du sulfate de calcium dihydrate, du fait de ses nombreuses applications dans différents domaines. Cependant depuis quelques années, les propriétés intéressantes du sulfate de calcium hémihydrate, notamment dans les applications concernant sur la réparation des défauts osseux, et le recyclage des déchets de gypse en sulfate de calcium hémihydrate font du sulfate de calcium hémihydrate un produit d'intérêt. Les mécanismes de formation et les cinétiques de cristallisation des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate commencent donc à être étudiés (Tableau I-8).

Amin et al. (Amin & Larson, 1968) et Moussaouiti et al. (El Moussaouiti, Boistelle, Bouhaouss, & Klein, 1996)(El Moussaouiti, Boistelle, Bouhaouss, & Klein, 1997) ont étudié la cinétique de la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate en présence des acides H_3PO_4 et H_2SO_4 comme additif. Ils ont déterminé les paramètres de la vitesse de nucléation primaire homogène et de la vitesse de croissance des cristaux basés à partir du bilan de population et de la mesure des distributions de taille de particules. Ce modèle a aussi été appliqué à la cristallisation continue par Gioia et al. (Gioia, Mura, & Viola, 1977). Les auteurs n'ont pas observés de tendance évidente sur les vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la concentration en H_2SO_4 .

Guan et al. (Guan, Yang, & Wu, 2010), Feldmann et al. (Feldmann & Demopoulos, 2012b) et Mao et al. (Mao et al., 2015) ont étudié les mécanismes et les cinétiques de la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate à partir de solutions contenant respectivement du $CaCl_2$ et du Na_2SO_4 en présence d'additifs ($CaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + 2NaCl$). Les vitesses de cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate semblent être identiques quelles que soient les conditions d'obtention de la sursaturation (par dissolution du gypse ou par réaction chimique).

De plus, Feldmann et al. (Feldmann & Demopoulos, 2012b) ont indiqué que la croissance du HH est contrôlée par la diffusion (réacteur semi-continu). Dans ce travail, ils ont proposé une vitesse de croissance des cristaux liée linéairement aux débits molaires d'entrée des réactifs (qui crée la sursaturation) (0-0,6 mol/h). En revanche, leurs résultats ne montrent aucune influence de la température sur la vitesse de croissance des cristaux pour des conditions de concentration élevée ou faible en $CaCl_2$ (2,8 ou 0,7 mol/L) ou en HCl (1,4 ou 5,6 mol/L) entre 70 et 95 °C. Cette conclusion n'est pas en accord avec les autres travaux, qui montrent que les changements de température influencent considérablement le vitesse de croissance des cristaux (Havlik, 2014).

Néanmoins Yang et al. (Yang, Wu, et al., 2009) ont proposé une croissance contrôlée

par l'intégration en surface des unités de croissance aux marches et aux nœuds, plutôt que par l'étape de diffusion de surface ou par la vitesse d'adsorption des impuretés (ions K^+). Ils ont conclu que l'ion Mg^{2+} peut améliorer la vitesse de croissance des cristaux de HH par l'augmentation de la sursaturation initiale causée par des effets de diminution de la solubilité du HH. L'effet d'ion K^+ est plus significatif que celui des ions Mg^{2+} par la réduction l'énergie interfaciale HH/solution, qui est estimé à 40 kJ/mol avec Ca (3,74 mol/L) - Mg (0,02 mol /L) - K (0,09 mol/L) entre 80-100 °C. Mais dans certains cas, la présence d'ions Mg^{2+} et K^+ peut inhiber fortement la croissance ; ce résultat s'explique par l'adsorption de ces ions à la surface des cristaux, ralentissant le processus de croissance. Ces ions métalliques changent aussi la viscosité du milieu ce qui modifie les vitesses de cristallisation. Ce résultat a été observé sur la cristallisation du sulfate de potassium, mais pas sur celle du sulfate de calcium (Sha, Alatalo, Louhi-Kultanen, & Palosaari, 1999). Cependant la présence d'ions Mg^{2+} peut baisser la vitesse de nucléation par l'augmentation de la tension interfaciale comme indiqué par Guan et al. (Guan et al., 2010).

Tang et al. (M. Tang et al., 2015) ont rapporté un modèle du processus de production hydrothermale de HH à partir de gypse issu du procédé FGD dans un réacteur discontinu en condition pseudo-isotherme. A partir des bilans de matière et du bilan de population, ils ont déterminé les paramètres des vitesses de nucléation première homogène, de nucléation secondaire et de croissance des cristaux en utilisant un algorithme d'optimisation non linéaire.

Parmi les travaux existant, les paramètres pour les vitesses de nucléation et croissance des cristaux de HH sont listés dans Tableau I-9. Moussaouiti et al. (El Moussaouiti et al., 1997) et Tang et al. (M. Tang et al., 2015) ont donné une vitesse de nucléation en fonction de la sursaturation relative σ , avec une puissance de l'ordre de 2-2,5. Pour la puissance de la sursaturation relative pour la vitesse de croissances des cristaux de HH est estimée à 2 en présence d'additifs, (acides ou sels métalliques), sauf dans le travail de Tang et al. (M. Tang et al., 2015), où g est égal à 1 dans des conditions pseudo-isothermes sans additif, mais dont la matière première comprend des impuretés (Mg, Al, Fe dans FGD). L'étape limitante de croissance est donc dans le premier cas l'intégration de surface ($g>1$) et dans le deuxième cas l'étape de diffusion ($g=1$).

Dans le cas de cristallisation du DH, beaucoup plus étudiée (Al-Othman & Demopoulos, 2009), Feldman (Feldmann, 2014) a rassemblé et comparé les vitesses de croissance. La vitesse de croissance du DH est une fonction quadratique du rapport de sursaturation, soit $g=2$. Cette vitesse de croissance n'est pas affectée par le type d'électrolyte et la température de cristallisation.

La détermination des énergies interfaciales pendant la cristallisation du HH ont aussi retenue l'attention de nombreux auteurs. Mao et al. (Mao et al., 2015) ont ajouté du dodécylsulfonate de sodium (SDS) et du dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) à l'eau, pour contrôler la vitesse de croissance des surface des cristaux de HH. L'inhibition observée de la croissance axiale des cristaux de HH a été identifiée en accord avec les énergies moléculaires de liaison comparées à celles des tensioactifs sur les différentes faces des cristaux calculées à partir de simulations de dynamique moléculaire. L'énergie

interfaciale augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans l'additif.

La tension interfaciale cristal/solution a aussi été étudiée par Fu et al. (Fu et al., 2015) durant la synthèse de sulfate de calcium à partir de CaCl_2 et Na_2SO_3 . Une énergie interfaciale plus faible (pour des concentrations en CaCl_2 comprises entre 2,5 et 3,5 mol/L) conduit à la formation de cristaux de DH (métastable) qui se transforme ensuite en HH. La formation directe de HH est observée pour des concentrations en CaCl_2 plus élevées (4 mol/L). L'augmentation de la concentration en CaCl_2 favorise la précipitation de HH en diminuant l'activité de l'eau et en réduisant l'écart de sursaturation entre DH et HH. Dans la solution de CaCl_2 , la tension interfaciale cristal de HH/solution est toujours supérieure à celle du cristal de DH/solution.

Par ailleurs, le même groupe de recherche a aussi étudié l'influence de la taille des particules du DH : des particules plus petits de DH à masse équivalent peuvent accélérer la formation de HH (Fu, Jia, Chen, Cao, & Zhang, 2018). La diminution de la taille semble accélérer la vitesse de nucléation de HH plutôt que la vitesse de croissance des cristaux. Une analyse en utilisant le même modèle de cinétique publié en 2015 (Tableau I-9) a révélé qu'une plus petite taille de particules de gypse abaisserait la barrière d'activation globale pour la transformation. En effet, des particules de gypse plus petites à masse constante présente une surface spécifique relative plus grande. Elles fourniraient ainsi davantage de sites de nucléation et de défauts cristallins pour favoriser la nucléation de HH.

Dans un travail précédent, Macedo Portela da Silva et al. (Macedo Portela da Silva, Rong, Espitalier, Baillon, & Gaunand, 2017) ont déterminé des vitesses de cristallisation de HH à partir de DH à une température nominale de 140 °C avec différentes fractions massiques initiales de gypse ; ils ont proposé un modèle prenant en compte la distribution de taille initiale des particules de gypse, leur vitesse de dissolution, les vitesses de nucléations primaire et secondaire des cristaux de HH, et la vitesse de croissance des cristaux de HH. Le modèle et sa solution numérique ont permis de tester différentes hypothèses sur les phénomènes cinétiques et les expressions des vitesses. Les paramètres ont été ajustés à partir de différentes expériences.

Dans tous les travaux incluant des additifs ou des impuretés (comme des acides, des ions métalliques, des produits organiques et de CaCO_3) leurs influences sur les vitesses de cristallisation de HH sont étudiées. En général, les additifs influencent plus ou moins sur les vitesses de nucléation et croissance, soit en modifiant l'activité d'eau, la solubilité et la sursaturation de HH, soit par l'adsorption sur les faces et donc la modification de la tension interfaciale cristal/solution. Les effets de la température et de la taille de particule de matière première (gypse) sont aussi pris en compte. Dans la majorité des cas, la vitesse de cristallisation des cristaux de HH est étudiée et analysée qualitativement sans détermination des paramètres intervenant dans les lois de nucléation et de croissance. De plus, les solutions de H_3PO_4 , H_2SO_4 ou de CaCl_2 sont utilisées afin de favoriser la cristallisation de HH à une température inférieure à la température de transition de 108 °C.

Toutes les études présentées sont à l'échelle laboratoire. Cependant Guan et al (Guan et

al., 2012) ont montré la faisabilité de la transformation du gypse issu du procédé FGD en α -HH à l'échelle pilote (500-1000 kg/batch) en présence des atomes Ca-K-Mg dans la solution (additifs) en système fermé. La teneur en eau de la phase cristalline, les phases solides, le faciès des cristaux, la résistance et la composition chimique des produits ont été examinées et comparées. Ces caractéristiques sont proches de celles obtenues pour le produit synthétisé en laboratoire. On peut en conclure que le procédé est hautement réalisable à l'échelle pilote, avec une qualité élevée des produits. Cette recherche peut fournir des informations nécessaires et utiles pour la production industrielle dans le futur. Elle fournit de plus des informations nécessaires à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans des solutions salines. En revanche, il n'existe pas d'étude de la cinétique de cristallisation du HH dans un système continu.

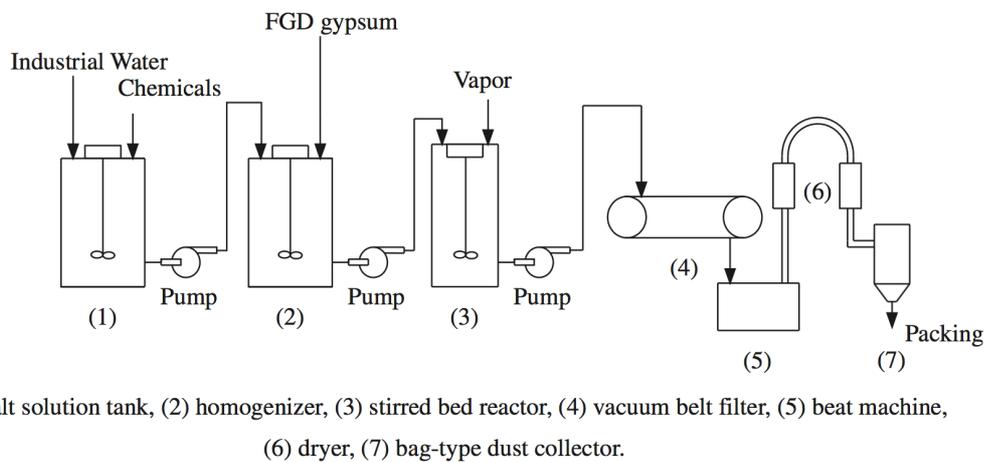


Figure I-25. Diagramme du procédé *batch* à l'échelle pilote pour la préparation de α -HH à partir de gypse issu du procédé FGD, chaque opération est réalisée successivement (Guan et al., 2012)

Tableau I-8. Etudes cinétiques de la cristallisation de HH dans la littérature.

Année	Additif	Système	Condition	Analyse	Résultats
(Amin & Larson, 1968)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	continu par dissolution de gypse	T=92 °C, C(H ₃ PO ₄)=5,6 mol/L, C(H ₂ SO ₄)=1,7 mol/L	ICP, DRX,	Diminution de la vitesse de nucléation et augmentation de la vitesse de croissance des cristaux de HH.
(El Moussaouiti et al., 1996)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	Batch par dissolution de gypse	V=2 L, T=90 °C, N=300 ou 500 rpm, C(P ₂ O ₅)=40 %, C(H ₂ SO ₄)=0,5-6 %	ICP, DTP	Déterminer la vitesse de croissance et d'agglomération (collision et ensemble).
(El Moussaouiti et al., 1997)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	Batch par dissolution de gypse	V=2 L, T=90 °C, N=300 ou 500 rpm, C(P ₂ O ₅)=40 %, C(H ₂ SO ₄)=0,5-6 %	DRX, Coulter counter,	La vitesse de nucléation varie avec la concentration de H ₂ SO ₄ . La nucléation est indépendante de la vitesse d'agitation,
(Yang, Wu, et al., 2009)	K ⁺ , Mg ²⁺ , CaCl ₂	batch, avec semences (312 mg de HH/L) par dissolution de gypse	V=1,5 L, T=80-100 °C, C(CaCl ₂)=3,74 mol/L, C(Mg ²⁺)=0,01- 0,5 mol/L, C(K ⁺)=0,01-0,2 mol/L	COD, ICP, TG-DSC, MEB	Croissance d'HH est contrôlée par l'intégration de surface des unités de croissance aux étapes et aux nœuds, plutôt que par diffusion de surface ou par la vitesse d'adsorption
(Guan et al., 2010)	Mg ²⁺ , CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄	batch, réaction chimique	V=1,5 L, T=90 °C, N=200 rpm, C(CaCl ₂)=3,74 mol/L, C(Mg ²⁺)=0-0,2 mol/L	DSC, MEB	Mg ²⁺ augmente la tension surface et baisse la vitesse de nucléation.
(Feldmann & Demopoulos, 2012b)	CaCl ₂ , HCl, Na ₂ SO ₄	Semi- batch, avec semences, réaction chimique	V=2 L, T=70-95 °C, F=0-0,6 mol/h, C(CaCl ₂)=0-3 mol/L, C(Na ₂ SO ₄)=0-1,5 mol/L	DTP, BET, DRX, MEB, DSC	Croissance contrôlée par la diffusion, indépendante la température, relation linéaire à vitesse de flux. Entrée de puissance spécifique est pris en compte.
(Guan et al., 2012)	CaCl ₂ , FGD, Mg ²⁺ , K ⁺ ,	Pilot batch, par dissolution de gypse	V=500-1000 kg/batch, T=94 °C, C(Ca/Mg/K)=25/2/1 wt.%, N=2,2kW	DRX, TG- DSC, ICP, FluoX, Microscope optique.	α-HH en forme de prisme court dans 5-6 h. les résistances à la flexion et compression est approche qu'échelle laboratoire.
(Mao et al., 2015)	Na ⁺ , Organique SDS, SDBS	batch, réaction chimique	V=500 mL, T=102 °C, N=200 rpm,	MEB, Microscope optique, DRX	Analyse qualitative la croissance des surfaces différentes avec additif en simulation de dynamique moléculaire.
(Fu et al., 2015)	CaCl ₂	batch, par dissolution de gypse	V=1,5 L, T=95 °C, N=480 rpm, C(CaCl ₂)=2,5-4 mol/L	TG-DSC, DRX, Microscope optique et électronique	Comparaison de la nucléation et de la tension interface entre DH et HH. Tension HH>DH. CaCl ₂ promet la précipitation d'HH. Nucléation d'HH hétérogène.

I. Synthèse bibliographique

Année	Additif	Système	Condition	Analyse	Résultats
(M. Tang et al., 2015)	Gypse issu du procédé FGD	batch, par dissolution de gypse pseudo-isotherme.	M=5,33 kg, T=127,6 °C, R=1,5	DTP, MEB,	L'agitation et la température influent la formation d'HH. Nucléation secondaire est important. Le modèle réponde bien.
(Fu, Huang, et al., 2017)	Gypse issu du procédé FGD, CaCl ₂ , impureté (CaCO ₃)	Batch par dissolution de gypse	V=1 L, T=95 °C, R=1-4, N=200 rpm	EDTA, UVS, TOC, DTP, DRX, TG-DSC,	Analyse qualitative le retard sur la nucléation d'HH. Nucléation supposée en surface de gypse.
(Macedo Portela da Silva et al., 2017)	Acide succinique	Batch par dissolution de gypse	V=2 L, T=130-140 °C, N=500-100 rpm, R=1-3. C(acide succinique)=0,1%	DTP, MEB, IR.	Modèle développé pour des particules sphériques ; Bon accord avec les résultats expérimentaux.
(Fu et al., 2018)	FGD, CaCl ₂	batch par dissolution de gypse	V=1 L, T=95 °C, N=250 rpm, Taille de particule=16-76 µm	TG-DSC, DTP, MEB	Petite taille de particules du DH diminue l'énergie d'activation et accélère donc la nucléation d'HH, mais pas la croissance

Tableau I-9. Modèles et paramètres pour les vitesses de cristallisation de sulfate de calcium hémihydrate dans la littérature.

Référence	Méthode	Modèle	Paramètres
(El Moussaouiti et al., 1996)	Bilan de population, des moments, agglomération	$G_v = \frac{\Delta m_1}{m_0 \Delta t} = k_G \sigma^g$ $A = -k_a \frac{m_0^2}{2} = k_a \sigma$	$g = 2$; $k_G = 1,755 \times 10^{-16} \text{ (m}^3/\text{s)}$; $k_a = 4,55 \times 10^{-4} - 1,04 \times 10^{-3} \text{ (nombre m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}$
(El Moussaouiti et al., 1997)	Bilan de population, des moments, condition aux limites, agglomération	$B = k_B \sigma^b$ $G_v = k_G \sigma^g$	$b = 2$; $k_B = 2 \times 10^6 - 3,9 \times 10^7 \text{ (cm}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}$; $g = 2$; $k_G = 1,755 \times 10^{-16} \text{ (m}^3/\text{s)}$
(Yang, Wu, et al., 2009)	-	$R_{G,v} = k_G \sigma^g$	$g = 1,5 - 2$; $k_G = 1,34 \times 10^3 - 3,17 \times 10^3 \text{ (mol/min/m}^2\text{)}$ Energie d'activation $E_a = 40 \text{ kJ/mol}$.
(Fu et al., 2015)	-	$B = A \exp\left(-\frac{16\pi v_0 \gamma^3}{3\kappa_B T^3 \ln^2 S}\right)$ $\gamma = \phi_v \kappa_B T \frac{1}{v_0^{2/3}} \ln \frac{1}{v_0 c_{Ca}^{eq}}$ (Söhnel, 1983)	$\gamma_{HH} = 109,2 - 119,7 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ ($S \uparrow$) $\gamma_{DH} = 80,8 - 85,1 \text{ (mJ/m}^2\text{)}$ ($S \uparrow$)
(M. Tang et al., 2015)	Bilan de population	$B = k_B \sigma^b M_T^e N^f$ $G = k_G \sigma^g N^p$	$b = 2 - 2,5$; $k_B = 7,2 \times 10^{-2} - 2,864$ (nombre/ $(\text{cm}^3)^{1-e} \text{ min}^{1-f} \text{ g}^e$) ($T \uparrow$) ; $g = 1$; $k_G = 6,7 \times 10^{-2} - 0,94 \text{ (}\mu\text{m/min}^{1-p}\text{)}$ ($T \downarrow$) *
(Macedo Portela da Silva et al., 2017)	Bilan de population, des moments	$B = k_B f(\gamma)$ $G = k_G \sigma^g$	$k_B = 2,98 \times 10^{25} \text{ (1/kg d'eau/s)}$; $\gamma = 0,0246 \text{ (J/m}^2\text{)}$; $k_G = 1,91 \times 10^{-6} \text{ (m/s)}$; $g = 2$

* unités déduites car non données dans la publication

** G_v : vitesse de croissance volumique (m^3/s)

I.5 Effet des additifs sur le faciès de HH et mécanisme de formation

La cinétique de la cristallisation des cristaux de HH est étudiée et réalisée à la présence de l'additif, soit dans des solutions salines (souvent en présence des ions Mg^{2+} , Na^+ et K^+) et dans des solutions acides (HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4). Ces additifs semblent modifier les vitesses et les mécanismes de la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate par modification de la sursaturation dans la solution qui sont déjà présentée avant. En même temps, l'adsorption des additifs en surface a été observée en modifiant les vitesses de croissance des surfaces des cristaux et en contrôlant la forme des cristaux de HH.

I.5.1 Mécanisme d'adsorption des additif

La croissance cristalline pourrait être affectée par deux mécanismes majeurs, à savoir une croissance normale uniforme ou une croissance latérale non uniforme. Chaque élément de surface changera de taille en continu, mais dans la croissance latérale non uniforme, certains éléments de surface changeront normalement (Burton & Cabrera, 1949a, 1949b). Avec l'adsorption sélective d'additif en des surfaces des cristaux, il peut permettre ou empêcher la croissance de cette face cristalline, qui propose un mécanisme de croissance latérale non uniforme. Celui-ci permet le contrôle de la forme des cristaux en changeant le type d'additif et leur concentration. Donc l'effet des additifs est dans la plupart des cas, une modification des faciès des cristaux par l'adsorption préférentielle en des surfaces. En plus, par l'adsorption, l'additif peut changer les surfaces de contact avec la solution, puis modifier la vitesse de transfert de matière (Mersmann, 2001a).

I.5.2 Etudes de faciès des cristaux de HH

Durant les études de la cristallisation du HH, le faciès des cristaux de HH est analysé. Le ratio d'aspect des cristaux de HH est défini comme le rapport de la largeur sur la longueur d'un cristal. Plus le ratio d'aspect est grand plus la particule est allongée, et a la forme d'une aiguille. Quelques exemples sont présentés dans le Tableau I-10.

Pan et al. (Pan et al., 2013) en utilisant de l'éthanol comme additif, a pu préparer des poudres de DH et de HH de faciès et de distribution granulométrique contrôlés. Les particules de DH et de HH avaient une taille plus petite et une distribution de taille moins dispersée et un rapport largeur/longueur plus grand, dû à l'adsorption sélective des molécules d'éthanol sur certaines faces des cristaux.

Miao et al. (Miao et al., 2015) ont appliqué la méthode de cristallisation hydrothermale pour produire des fibres de HH à partir de gypse issu du procédé FGD en réduisant les conséquences environnementales de l'élimination de ces types de gypse abondants. Les fibres de HH obtenues (Figure I-27) sont des monocristaux de petits rapports largeur/longueur ($\approx 1/100$), présentant une "faible solubilité, une bonne stabilité thermique, une ouvrabilité supérieure, une résistance élevée et une bonne compatibilité". Ces fibres ont des applications potentielles en tant que charges ou agents de renforcement dans la construction (Guan, Fu, et

al., 2011), la médecine (McConville, Ross, Florence, & Stevens, 2005) et la fabrication de papier (Hamdona & Al Hadad, 2007).

Ce type de fibres a également été étudié par Zhang et al. (Zhang & Wang, 2014). Les fibres de HH sont caractérisées par leur section transversale uniforme et une structure interne très parfaite. Comparés aux fibres de verre (diamètre de 5-25 μm), les avantages les plus évidents des fibres de HH résident dans leur haute résistance et leur faible diamètre (0,2-4 μm). De plus les fibres sont faciles à combiner avec de la résine, du caoutchouc, du plastique et d'autres composés polymériques organiques.

De plus, le ratio d'aspect peut être modifié de 0,01 à 0,4 en fonction de la concentration en additifs organiques comme le Sodium Dodécyl sulfate (SDS) ou le Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate (SDBS) (Mao et al. (Mao et al., 2015)) à la concentration d'additif. Les faces (002) présentent une énergie d'activation de 335 kcal/mol, tandis que les faces (200) une de 130 kcal/mol (Figure I-26). Contrairement, Xin et al. (Xin, Hou, Xiang, & Yu, 2015) ont trouvé une adsorption préférentielle de Mg^{2+} sur la surface (200) (-0,571 eV) par mesure de l'énergie d'absorption avec un étude ab initio DFT (*density functional theory*). Cette adsorption inhiberait la croissance des surfaces proches conduisant à des particules plus allongées.

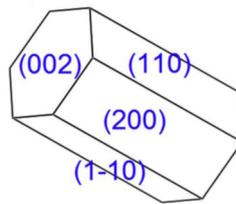


Figure I-26. Faciès des cristaux de HH proposé par Mao et al. (Mao et al., 2015)

Les cristaux de HH de différents faciès ont des applications connexes dans l'industrie comme dans l'addition dans des matériaux (Wang et al., 2008). Les études de faciès permettent d'établir des stratégies de contrôle de faciès des cristaux HH en fonction de l'application souhaitée.

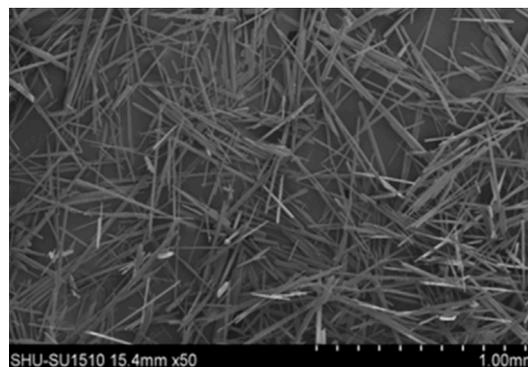


Figure I-27. Photographes MEB des fibres obtenue en la meilleure condition par Miao et al. (Miao et al., 2015)

Tableau I-10. Etudes de faciès au cours de la cristallisation de HH dans la littérature.

Année	Additif	Système	Condition	Analyse	Résultats
(Sirota, Dorozhkin, Kruchinina, & Melikhov, 1992)	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄	batch, par dissolution de gypse	T=90-97 °C, R=4, C(H ₃ PO ₄)=2,9-4,7 mol/L, C(H ₂ SO ₄)=0,4-1,7 mol/L	DRX, MEB	Impureté chimique peut changer le mécanisme de la transformation de DH au HH, puis la morphologie.
(Guan et al., 2009)	FGD, K ⁺ , Mg ²⁺	batch, par dissolution de gypse	V=1,7 L, T=95 °C, N=200 rpm, C(CaCl ₂)=3 mol/L, C(MgCl ₂)=1 mol/L, C(K ⁺)=0-0,263 mol/L.	ICP, TG-DSC, DRX, Microscopie	HH se forme dans des conditions douces. K ⁺ et Mg ²⁺ plus concentré promette la formation d'AH. K ⁺ grandie le ratio d'aspect des cristaux HH par l'absorption.
(Guan, Yang, et al., 2011)	FGD, K ⁺ , Mg ²⁺	continu, par dissolution de gypse recyclé	D 2 m×H 2 m, F=15 m ³ /h, T=92 °C, CaCl ₂ : MgCl ₂ : KCl=25 : 2 : 1 wt%.	microscope métallographique, DRX, DSC, DTP, ICP,	HH se forme en prismatique avec hexagonale et grand ratio d'aspect.
(Pan et al., 2013)	CaCl ₂ ,	batch, par dissolution de gypse	T=110 °C, C(CaCl ₂)=30 wt%	MEB, DTP, DRX	HH formé est en prismatique avec hexagonale et un ratio d'aspect moyenne.
(F. Li et al., 2013)	CaCl ₂ , éthanol, acide succinique	batch, par dissolution de gypse	T=90 °C, N=350 rpm, V(eau/éthanol)=1, C(CaCl ₂)=23,3 wt%	DRX, MEB, résistance à la compression	HH est en forme prismatique avec ratio d'aspect≈1. La morphologie est modifiée par l'absorption d'acide succinique
(Miao et al., 2015)	FGD, CaCl ₂ , H ₂ SO ₄ , l'acide oléique	batch, par dissolution de gypse	T=98-102 °C, C(CaCl ₂)=5 w/v%, C(l'acide oléique)=0,005 w/v%, C(DH)=5-15 wt%	MEB, DRX, DTP	HH whiskers se forme (ratio d'aspect=1/100).
(Mao et al., 2015)	Na ⁺ , Organique SDS, SDBS	batch, réaction chimique	V=500 mL, T=102 °C, N=200 rpm,	MEB, ECLIPSE, DRX	Le ratio d'aspect d'HH augment avec l'addition des additifs (1/100->1/2,5)
(Fu, Jia, Chen, & Jiang, 2017a)	CaCl ₂	batch par dissolution de gypse	V=1 L, T=85 °C, N=350 rpm, C(CaCl ₂)=1,75-2,25 mol/L	TG-DSC, DRX, MEB	HH se fabrique en forme bâton avec petit ratio d'aspect.

I.6 Conclusion

D'après cette synthèse bibliographique, les solubilités mesurées du sulfate de calcium hémihydrate et de l'anhydre dans l'eau pure diminuent quand la température augmente entre 0 et 250 °C. En revanche celle du sulfate de calcium dihydrate augmente légèrement entre 0 et 50 °C puis diminue au-delà. Entre 0 et 30 °C, le gypse est la forme thermodynamique stable, et entre 30 et 250 °C le sulfate de calcium anhydre est thermodynamiquement la forme stable du fait de sa solubilité (la plus faible). Cependant au-delà de 110 °C le sulfate de calcium hémihydrate est plus stable thermodynamiquement que le gypse. Il est donc possible au-delà de cette température de solubiliser le gypse pour cristalliser le sulfate de calcium hémihydrate.

Les solubilités du sulfate de calcium hémihydrate et dihydrate ont été mesurées dans des solutions salines (souvent en présence des ions Mg^{2+} , K^+) et dans des solutions acides (HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4). Il a été montré que la présence de sels ou d'acide en augmentant la force ionique de la solution modifie l'équilibre chimique de ces deux sulfates de calcium (augmentation ou diminution de la solubilité). La diminution de pH augmente légèrement la solubilité des deux sulfates de calcium tandis que la présence de sels métalliques augmente leur solubilité.

La connaissance de ces données de solubilités sont importantes pour le calcul des sursaturations et l'identification des vitesses de cristallisation.

La formation de sulfate de calcium hémihydrate en présence d'acide est favorisée à basse température, car le sulfate de calcium hémihydrate devient métastable comme le gypse et l'anhydrite.

De plus, avec ces additifs (acides ou sels), des mécanismes de transformation du gypse ou la formation de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate à partir de solutions ont été proposés. Certaines études ont proposé la modélisation de la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate à partir de gypse pur ou de gypse issu du procédé FGD (le gypse avec impuretés) et identifié les vitesses de nucléation et de croissance en présence d'additifs (ions métalliques ou acides). Ces additifs semblent modifier les vitesses et les mécanismes de la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate par modification de la sursaturation dans la solution, ou/et par l'adsorption des espèces à la surface des cristaux (modification de l'énergie interfaciale). L'adsorption des additifs modifie aussi le faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate. En fonction du faciès, il a été montré que le sulfate de calcium hémihydrate présente des propriétés et des applications différentes (dureté).

Aucune étude des mécanismes en eau pure n'a été identifiée dans la littérature. La majorité des études de cristallisation/précipitation ont été menées en batch à l'échelle du laboratoire (entre 0,5 et 2 L).

Ce travail a pour objectif l'étude de la cristallisation hydrothermale du sulfate de calcium hémihydrate à partir de gypse en mode batch en vue de contrôler la taille et le faciès des cristaux formés pour des applications spécifiques. Il est à noter de plus que ce procédé est probablement moins énergivore que le procédé de calcination. Une modélisation complète de

I. Synthèse bibliographique

l'opération avec identification des mécanismes et des vitesses de dissolution du gypse et de cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate est recherchée en condition isotherme.

Chapitre II : Matériel et Méthodes



II Matériel et méthodes

De nombreuses études antérieures traitent de l'influence de la température sur la transformation du gypse en α -sulfate de calcium hémihydrate, mais sans identifier séparément la sensibilité à la température de ses deux processus que sont la dissolution et la cristallisation, elle-même résultant a minima de nucléation et de croissance du α -sulfate de calcium hémihydrate. De manière plus générale, chaque cinétique a sa propre énergie d'activation, et la sursaturation par rapport au sulfate de calcium hémihydrate dépend de la température via la constante d'équilibre de solubilité, et via les constantes d'équilibre en solution – formation de CaSO_4 et de HSO_4^- en solution. Par conséquent, des essais où la température de la suspension de gypse monte progressivement, tels ceux présentés dans la littérature, conduisent à une compétition complexe entre la dissolution, la (ou les) nucléation(s) et la croissance, et finalement une taille moyenne et une dispersion de taille finale difficiles à prédire. En bref, des expériences à température constante dès le début de la transformation seront plus faciles à exploiter.

II.1 Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation

II.1.1 Dispositif expérimental

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/gypse ($R=3$ et 5 kg/kg) à la température choisie, est réalisée dans une cuve agitée de volume utile de 2 L (diamètre de 12 cm) à double enveloppe pour la thermostatisation. Elle est munie de quatre chicanes fixées aux parois, et de deux hélices tripales de type Mixel TT, de diamètre 8 cm. Pour tous les essais, l'agitation est maintenue à une vitesse constante de 1000 tours/min pendant toute l'opération. L'équipement de la cuve et la vitesse d'agitation choisie permettent d'assurer autant que possible un bon transfert de chaleur à sa paroi, un bon transfert de matière que l'on peut estimer par des corrélations, et une bonne dispersion des particules de tout type et de toute taille. La cuve comporte aussi une entrée pour l'injection de la suspension par une pompe péristaltique (Verderflex DURA10). La température de la suspension (sonde Pt100, incertitude de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) et la pression autogène (capteur BAUMER / 0-10 bars / précision 0,1 bar) sont mesurées pendant toute la durée de l'essai.

Une ouverture a été prévue dans le couvercle du réacteur, afin de pouvoir suivre, au cours de certains essais, le pH ou la conductivité de la solution par les sondes correspondantes. La montée et la stabilisation de la température du contenu de la cuve à la valeur choisie sont effectuées à l'aide d'un bain thermostatique à circulation extérieure (Lauda Proline RP 845). Enfin, une plaque d'agitation magnétique (IKAMAG REC-G) permet de préparer une suspension concentrée préchauffée. (Figure II-1)

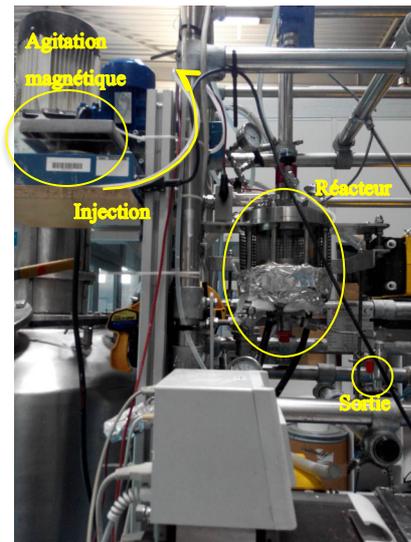
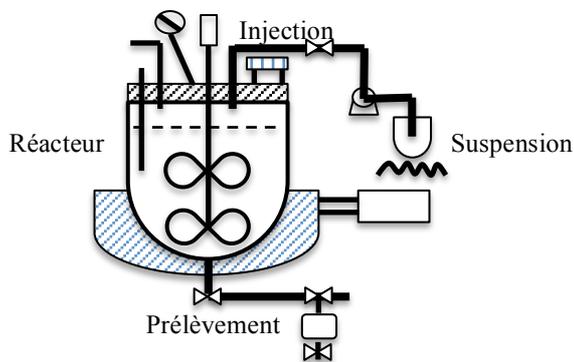


Figure II-1. Schéma simplifié du dispositif expérimental et photographie de l'équipement réel

II.1.2 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 125, 127, 130, 135, ou 140 °C (10 °C au-dessus de la consigne opératoire souhaitée, soit 115, 117, 120, 125, 130 °C respectivement). L'autre fraction est mélangée avec la masse de gypse nécessaire et chauffée à une température inférieure à celle de transition entre les courbes de solubilité du gypse et de l'hémihydrate, entre 60 et 70 °C en pratique. Cette suspension de concentration massique en gypse de 0,6 à 0,8 g/g eau est préparée dans un bécher et agitée par un barreau magnétique pendant 30 minutes. Elle est ensuite injectée en moins d'une minute dans le réacteur grâce à la pompe péristaltique. 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.

Dans la pratique, elle peut être estimée par la loi empirique d'Antoine :

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{II-1})$$

Les paramètres A, B et C sont ajustés selon la plage de température considérée. Par exemple, Taillet et al. (Taillet, Villain, & Febvre, 2018) ont déterminé pour la plage de 5 à 140 °C :

$$\ln P^s = 13,7 - \frac{5120}{T} \quad (\text{II-2})$$

où P^s la pression de vapeur saturante de l'eau en atmosphères et T la température en K.

Au fond de la cuve, un système de prélèvement rapide constitué de trois vannes et d'une ampoule en acier inoxydable de 30 ml résistant à la pression permet d'échantillonner la suspension au cours de l'expérience. L'échantillon est ensuite dépressurisé, pesé, puis immédiatement dilué dans 60 ml d'isopropanol pour stopper la transformation de gypse en α -sulfate de calcium hémihydrate par dilution et refroidissement. Tous les prélèvements sont filtrés avec des membranes en polypropylène avec des pores de 0,45 μm (PALL, GH Polypro 0,45 μm). Le solide est lavé, plusieurs fois, avec de l'isopropanol afin d'éliminer l'eau de la surface des particules. La poudre humide obtenue est séchée dans une étuve (Heraeus Instruments) à 40 °C pendant au minimum 24 h.

À la fin de la transformation, la température de la suspension contenue dans la cuve est abaissée à 60 °C, puis toute la suspension est soutirée du réacteur pour analyse.

II.1.3 Méthodes de caractérisation

Deux types de caractérisation sont effectués sur la suspension et sur le solide sec.

La distribution de taille des particules en suspension dans la phase liquide est obtenue par diffraction laser, et pour certains essais, les éléments des eaux mères de filtration sont quantifiés par analyse ICP.

Pour la phase solide, les constituants élémentaires des solides, la teneur en eau, le spectre de diffraction RX et le faciès des particules sont analysés respectivement par Fluorescence X, dessiccateur infrarouge, DRX et MEB.

II.1.3.1 Distribution de taille de particules

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 μm).

La technique utilisée consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffractée lors du passage d'un faisceau laser à travers un échantillon de particules dispersées. Cette intensité est ensuite analysée pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction. L'appareil fait circuler la solution d'isopropanol contenant les particules en suspension à l'aide d'une pompe, avec une vitesse de circulation de 2000 rpm. Pour notre mesure, l'indice de réfraction des particules et des dispersants sont 1,533 et 1,378, respectivement, et l'indice d'absorption des particules est 0,1.

Chaque échantillon est analysé 10 fois pour une mesure, afin d'obtenir les valeurs moyennes de la distribution granulométrique. Les diamètres moyens des distributions en volume (d_{43}) et des distributions en surface (d_{32}) sont donnés à 1 μm près. Cette mesure des particules en suspension dans le mélange phase aqueuse/isopropanol est effectuée dans les 12 h suivant l'essai, car au-delà une agglomération des particules se produit.

II.1.3.2 Proportion de sulfate de calcium hémihydrate dans la poudre

1. Dessiccateur infra-rouge

La teneur en eau du solide est mesurée à l'aide d'un dessiccateur infra-rouge (Ohaus MB35) en deux étapes. Premièrement, le gypse introduit en début d'essai et les échantillons successifs (gypse+ α -sulfate de calcium hémihydrate) sortis de l'étuve sont séchés à 60 °C, pour éliminer l'humidité résiduelle. Ensuite, chacun de ces échantillons séchés est soumis par rayonnement infra-rouge à une température de 160 °C (maximum imposé par l'appareillage avec une vitesse de chauffage rapide d'environ 4 °C/s) jusqu'à ce que la masse de l'échantillon ne varie plus. Nous supposons ensuite que cette perte de masse correspond à une perte d'eau de constitution, dont on déduit la fraction massique en α -sulfate de calcium hémihydrate dans le mélange gypse/ α -sulfate de calcium hémihydrate.

2. ATG avec analyse couplée des gaz résiduels

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour un profil de température donné, et jusqu'à des températures beaucoup plus élevées que dans le dessiccateur infra-rouge. Les échantillons sont sous forme de poudre (40-70 mg). L'objectif pour cette analyse est l'observation et la caractérisation du comportement thermogravimétrique des échantillons à base de gypse en analysant les gaz résiduels au spectromètre de masse. Les appareils utilisés sont le STA 409 PC de Netzsch et le spectromètre de masse Omnistar de PFEIFFER. Les mesures sont réalisées dans des creusets de platine sous un balayage d'argon à 1 L/h et azote à 3 L/h. L'analyse est effectuée en temps. Dans un premier temps, le système est (solide + creuset) est taré et maintenu à 30 °C pendant 20 min. Dans un deuxième temps, une deuxième tare est effectuée, puis le système est chauffé de 30 à 1000 °C avec une rampe de 10 °C/min. Pour finir le système est refroidi jusqu'à 30 °C.

II.1.3.3 Identification des phases cristallines

La diffraction des rayons X de poudres (DRX X' PERT PRO MDP, Philips PANalytical) permet d'observer le développement de la phase hémihydrate et d'estimer également l'évolution de sa fraction massique grâce à la méthode semi-quantitative de Rietveld. Cette méthode consiste à ajuster les paramètres d'un modèle cristallographique de l'échantillon afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

L'échantillon polycristallin est enfermé dans un porte échantillon horizontal, le tube et le détecteur de rayons X se déplaçant symétriquement (Figure II-2). L'appareil est équipé d'un tube à anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) qui produit les rayons X. Un filtre en nickel permet d'éliminer la raie $k\beta$ du cuivre ainsi que la radiation blanche (rayonnement de freinage). Les diagrammes de diffraction sont collectés selon un angle 2θ variant entre 10 et 70° avec un pas de mesure de 0,0167°, soit avec une vitesse 1 °/min.

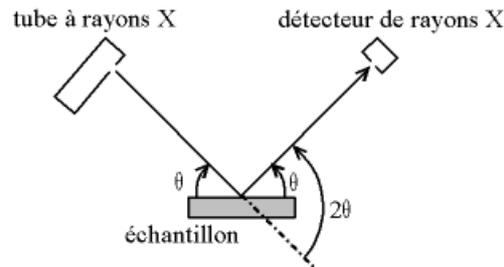


Figure II-2. Schéma du montage Bragg-Brentano

II.1.3.4 Analyses élémentaires

1. Fluorescence X

Pour quantifier les éléments constituant le solide, on utilise l'analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX). Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. Ce spectre peut être analysé par analyse dispersive en longueur d'onde ou/et par analyse dispersive en énergie.

Afin d'éliminer l'influence de la présence d'eau libre et de constitution sur les valeurs massiques, les échantillons sont d'abord séchés dans un four à 200 °C pendant 5 h.

2. Analyse CHNS

L'objectif de cette analyse est de déterminer la composition des échantillons solides en éléments carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S), et de quantifier leur présence, en déterminant leurs concentrations. L'appareil utilisé est l'analyseur élémentaire Flash 2000 (société Thermo SCIENTIFIC). Des échantillons sont mis dans un four à 950 °C, puis subissent une combustion à 1800 °C pour transformer les éléments C, H, N et S en CO₂, H₂O, NO_x et SO₂, puis réduire les NO_x en N₂. Les étapes de séparation et de dosage sont réalisées par chromatographie gazeuse (détecteur catharomètre).

3. Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) nous permet de quantifier la concentration des éléments calcium (Ca) et soufre (S) existant dans un filtrat, préalablement contacté avec un sulfate de calcium solide. Nous l'avons utilisé afin de vérifier la solubilité du gypse à température ambiante. L'appareil utilisé est un ICP Ultima 2 (société HORIBA Jobin YVON).

II.1.3.5 Observation du faciès

Les particules séchées sont observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Deux microscopes ont été utilisés pendant ce travail (MEB ESEM FEG Philips et Mini MEB HITACHI modèle TM3030 Plus).

Les échantillons de solide sont recouverts d'un alliage AuPd par pulvérisation (métallisation), pour réduire les effets de charge pendant l'imagerie. Les observations sont généralement réalisées à une tension d'accélération de 15 kV en mode « standard » pour les deux microscopes utilisés.

II.1.3.6 Détermination des facteurs de forme en volume et en surface

Pour une population de cristaux entièrement décrits par une seule taille caractéristique L , on introduit les facteurs de forme en volume et en surface :

$$\text{Facteur de forme en volume : } \phi_V = \frac{V_{\text{cristal}}}{L^3_{\text{cristal}}}$$

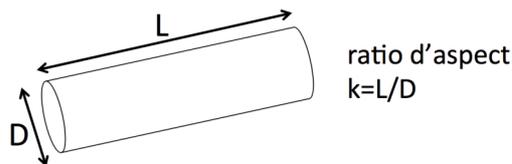
$$\text{Facteur de forme en surface : } \phi_S = \frac{S_{\text{cristal}}}{L^2_{\text{cristal}}}$$

Ainsi, la variation de volume d'un cristal est directement liée à sa vitesse de croissance G :

$$\frac{dV_{\text{cristal}}}{dt} = 3\phi_V L^2 \frac{dL}{dt} = 3\phi_V L^2 G$$

Les facteurs de forme représentent bien la forme du cristal (c'est à dire le faciès, *i.e.* cylindre, cube ou prisme), qui peut être caractérisée par microscopie à balayage (MEB).

Dans ce travail, conformément à la littérature, nous avons introduit le ratio d'aspect d'un cristal du sulfate de calcium hémihydrate, qui est défini comme :



où L (m) est la longueur du cristal, et D (m) le diamètre du cercle circonscrit. Le rapport d'aspect est déterminé par analyse d'images selon les étapes suivantes :

- Obtention des images des cristaux dispersés
- Prétraitement des images
- Analyse d'images

1. Obtention des images des cristaux dispersés

Un disperseur de poudre (GALAI PD-10) nous permet de disperser une petite quantité de solide en des particules individuelles. Il s'agit d'une cloche dépressurisée (entre -0,25 bar et -0,3 bar), dans laquelle on introduit une quantité de 0,03-0,05 g de poudre sèche. Sous l'effet

de la dépression, les particules sont pulvérisées et dispersées, et on récupère une certaine quantité de particules individuelles sur un support comportant un ruban adhésif pour les observations MEB (Figure II-3). Ces particules individuelles sont ensuite observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Mini MEB HITACHI modèle TM3030 Plus).

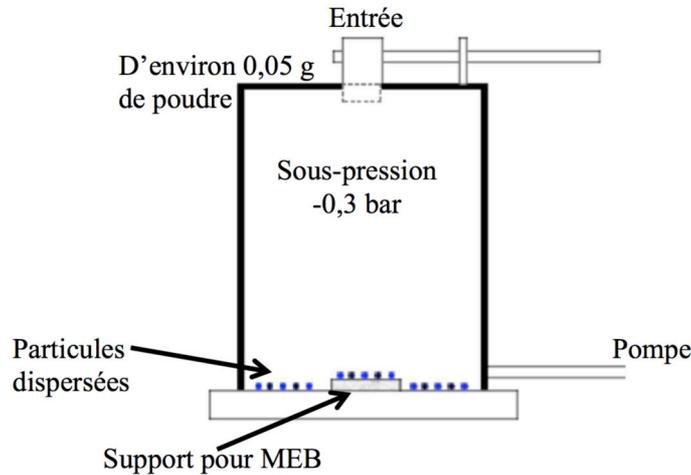


Figure II-3. Schéma de l'appareil pour la dispersion des particules

2. Prétraitement des images

Les images des particules individuelles ainsi obtenues ne peuvent pas être exploitées directement, et il faut les prétraiter pour s'affranchir de certains défauts : des particules non dispersées (agglomérat), des particules mal orientées (pas dans le plan), et du bruit de fond (bulles du ruban adhésif, par exemple).

Les images sont donc prétraitées à l'aide de MATLAB, en effectuant :

- Un rognage raisonnable des images afin de ne garder que la zone utile (suppression des particules du bord) ;
- Un seuillage des images pour obtenir des images binaires (contient uniquement deux types de pixel, 0 ou 1, soit montrer dans l'image comme blanc ou noir) ;
- Un nettoyage des images, en supprimant si nécessaire les éléments perturbateurs (agglomérats, particules non-exploitable, bulles).

3. Analyse d'images

Après le prétraitement, les images peuvent être analysées soit par MATLAB (MathWorks), soit par un logiciel spécifique tel que APHELION (*Aphelion Imaging Software Suite*, ADCIS S.A.). La procédure afin d'analyser l'image est la même :

- Traiter l'image pour éliminer les bruits numériques (niveau à choisir) ou filtrer des pixels.
- Trouver la borne des objets (taille minimale caractéristique) et compter les objets.
- Caractériser les longueurs minimale et maximale pour toutes les orientations et

calculer le ratio d'aspect (longueur maximale/longueur minimale).

Finalement, à partir d'une grande quantité de valeurs de k pour chaque objet (chaque particule), on peut filtrer ces valeurs par d'autres caractéristiques (*i.e.* l'aire projetée, le périmètre, *etc.*), et tracer la courbe en fréquences cumulées, puis déterminer la moyenne du ratio d'aspect.

Nous venons de présenter brièvement la méthodologie d'analyse d'image pour déterminer le ratio d'aspect des cristaux, puis les facteurs de forme en volume et en surface. Le détail sur les images obtenues et les valeurs caractéristiques déterminées sera développé dans la partie donnant les résultats des expériences.

II.2 Caractérisation du gypse initial

La cinétique de transformation du gypse en hémihydrate dépend d'abord de la différence de solubilité entre ces deux espèces dans une solution aqueuse : pour des solutions aqueuses avec une forte concentration d'électrolyte, l'équilibre de transition de l'une à l'autre dépendra de la température et aussi de l'activité de l'eau. Un gypse impur peut libérer au cours de sa dissolution des carbonates, des ions Mg^{2+} , K^+ , qui peuvent modifier l'activité de l'eau, ou, plus simplement encore, par complexations, la sous-saturation de la solution. Si le gypse libère des particules insolubles, celles-ci peuvent servir de support à de la nucléation hétérogène d'hémihydrate. Enfin, si on admet que la nucléation des cristaux d'hémihydrate a lieu pour une bonne part sur certaines faces des cristaux de gypse eux-mêmes (Fu, Jia, Chen, & Jiang, 2017b; Fu, Jiang, Wang, Wu, & Guan, 2013), leur état de surface : espèces ioniques ou neutres adsorbées (tensio-actives), pH de surface, rugosité, peut la favoriser ou la défavoriser (Dumazer, Narayan, Smith, & Lemarchand, 2009; Dumazer, Smith, & Lemarchand, 2010).

C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons choisi de caractériser le gypse que nous utiliserons dans nos essais, à savoir sa composition chimique (détection d'impuretés éventuelles), sa teneur en eau et le faciès de ses cristaux. Ce gypse provient de la société Sigma Aldrich et a le label « 100 % pur », mais le mode de production n'est pas précisé.

II.2.1 Analyse par fluorescence X (FRX)

Le résultat d'analyse du gypse par fluorescence X est présenté dans le Tableau II-1.

D'après ce tableau, il existe peu de réelles différences entre les mesures du gypse initial et du gypse séché à 200 °C. Les impuretés majoritaires sont le magnésium, l'aluminium et le silicium. Le rapport molaire calculé dans 100 g d'échantillon, entre Ca et S est voisin de 1, avec mol de S est un peu supérieur de Ca, logiquement. Les principaux éléments présents dans le gypse sont le calcium, le soufre et le magnésium (teneur $> 10^{-2}$ mol/100g de gypse).

Tableau II-1. Fractions massiques et molarités des éléments exprimés sous forme d'oxydes dans le gypse utilisé

Gypse		
Compound	Fraction massique par FRX (%)	Mole dans 100 g de gypse (mol/100 g)
SO ₃ *	32,495	0,406
CaO *	22,286	0,398
MgO	1,190	0,030
Al ₂ O ₃	0,185	0,002
SiO ₂	0,127	0,002
SrO	0,009	8,69×10 ⁻⁵
P ₂ O ₅	0,003	2,11×10 ⁻⁵
Fe ₂ O ₃	0,001	6,25×10 ⁻⁶

* $n_{Ca} / n_s = 0,98$

II.2.2 Analyse ATG

Lors d'une chauffe entre 25 et 1200 °C, le gypse se décompose en perdant tout d'abord 1,5 moles de H₂O entre 75 et 150-155 °C, pour passer à la forme hémihydrate (CaSO₄·0,5H₂O). Il finit par perdre les 0,5 moles de H₂O restantes, entre 150-155 et 225 °C, pour devenir de l'anhydrite III (CaSO₄) dit « soluble » (contient encore quelques molécules d'eau). Ensuite, il passe à la forme anhydrite II (insoluble) vers 330 °C. Enfin, CaSO₄ se décompose entre 1200 et 1400 °C en CaO, SO₂ et O₂, et CaSO₃ se décompose à 200 °C. Si du carbonate de calcium est présent dans le solide, il devrait se décomposer entre 500 et 770 °C pour former CaO et CO₂. Pour information, la température de décomposition du MgSO₄ est de 1124 °C.

Sur la Figure II-4, nous n'observons pas de perte de masse entre 400 et 1000 °C. L'analyse au spectromètre de masse ne met pas non plus en évidence les gaz suivants : CO, CO₂, SO₂ et SO₃. Par contre la perte d'eau des échantillons est bien visible entre 75 et 230 °C. La perte de masse observée entre 100 et 200 °C est de 20,5 %. Elle correspond exactement à la perte des deux moles d'eau de constitution du gypse $\frac{M_{H_2O}}{M_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}} = \frac{36}{172} = 0,209$.

II. Matériel et méthodes

Tableau II-2. Teneur massique en eau mesurée par ATG (2 plages de température).

Théoriquement	Teneur en eau par ATG (35,59 °C-235,00 °C)	Teneur en eau par ATG (235,00 °C-680,04 °C)	Teneur en eau par ATG (35,59 °C-680,04 °C)
20,93%	20,08%	0,48%	20,56%

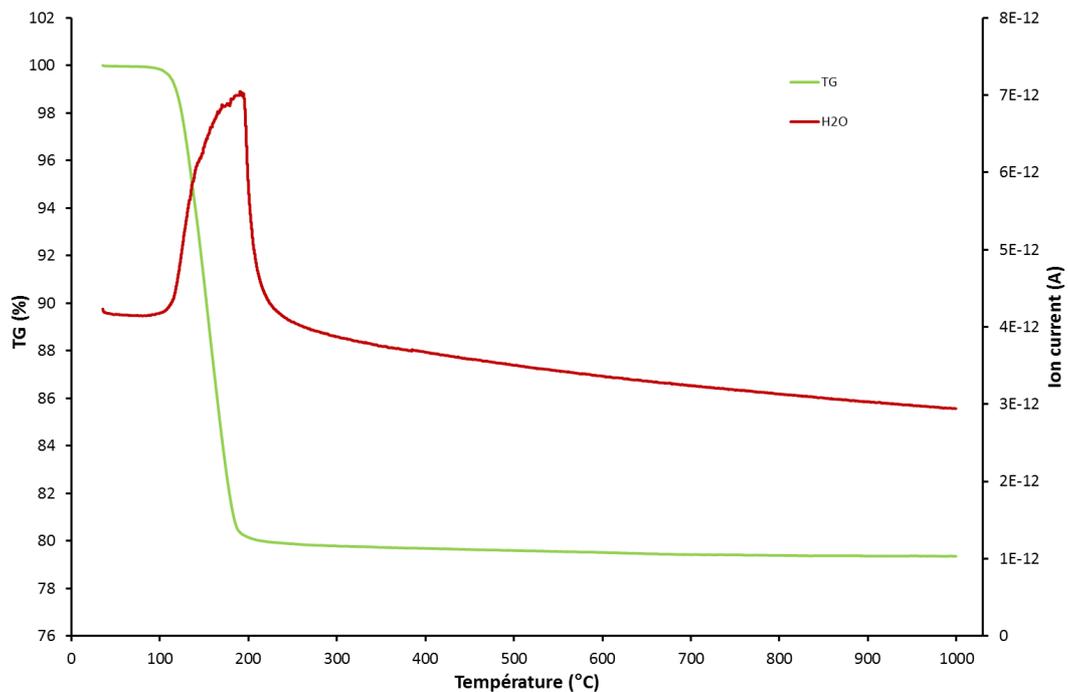
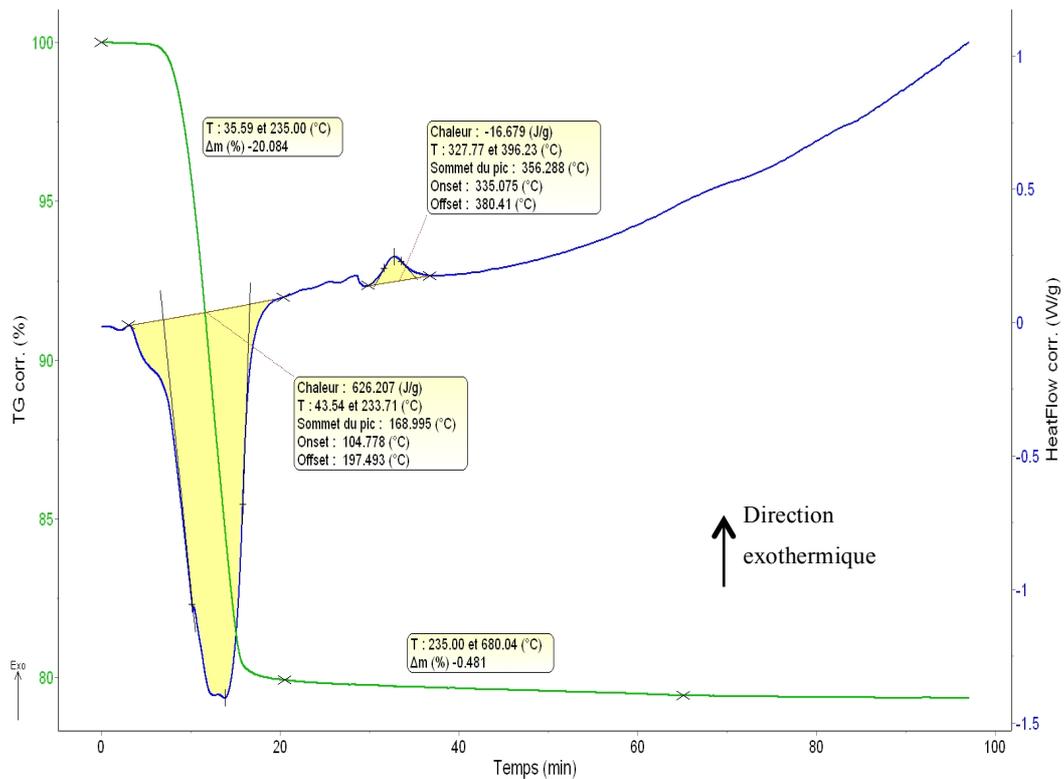


Figure II-4 : Analyses ATG/DSC (figure du haut) et analyse par spectro de masse des vapeurs (figure du bas) pour le gypse initial

II.2.3 Analyse CHNS

Les éléments potentiels (N, C, H, et S) du gypse sont analysés par une montée de température à 950 °C et sont quantifiés par la mesure des gaz sous forme d'oxyde (NO_x, CO_x, H₂O et SO_x).

Tableau II-3 : Résultats d'analyse CHNS des éléments à 950 °C, en pourcentage massique

	Humidité (%)	Nitrogène (N) (%)	Carbone (C) (%)	Hydrogène (H) (%)	Soufre (S) (%)
Test 1	0	0	0,00608	2,287	2,565
Test 2	0	0	0,00683	2,304	2,545
Moyenne	0	0	0,00646 ±0,00038	2,296 ±0,009	2,550 ±0,010
Mole dans 100 g d'échantillon (mol/100 g gypse)	0	0	$5,38 \times 10^{-4}$	2,296	0,080

D'après les résultats présentés dans le Tableau II-3, le gypse naturel comprend 0,0065 g carbone/100 g gypse et pas d'azote. L'hydrogène vient de l'eau d'hydratation. En effet, 100 g de gypse possède en théorie deux moles d'eau soit 2,326 moles d'hydrogène. Une faible quantité de sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse initial pourrait expliquer la différence observée entre la mesure (2,296 mol/100 g gypse) et la théorie (2,326 mol/100 g gypse) Par exemple, si on considère un mélange gypse/sulfate de calcium hémihydrate avec une fraction massique de 0,02 en sulfate de calcium hémihydrate, un bilan conduit à 2,293 moles d'hydrogène. La quantité de soufre mesurée 0,080/100 g de gypse est bien inférieure à celle attendue de 0,581 mole/100 g de gypse. Ceci vient du fait que la décomposition de CaSO₄ en CaO, SO₂ et O₂ n'est pas complète à 950 °C. La température est trop faible comme cela a été montré lors des mesures ATG.

II.2.4 Analyse DRX

Deux analyses de DRX sur le gypse sont réalisées et les résultats sont présentés en Figure II-5.

Sur cette figure, les pics caractéristiques du gypse sont bien observés à 2θ égal à 11,6°, 20,7°, 23,3° et 29,1° (Inoue & Hirasawa, 2013). Les pics caractéristiques du sulfate de calcium hémihydrate à 14,7°, 25,7°, 29,7° et 31,9° sont visibles sur l'agrandissement présenté dans la Figure II-5 (figure de droite). Pour les deux mesures, une quantité (en pourcentage massique) de sulfate de calcium hémihydrate de 5,3 % et 3,3 % respectivement est identifiée, par la méthode de Rietveld, à partir des intensités des pics spécifiques.

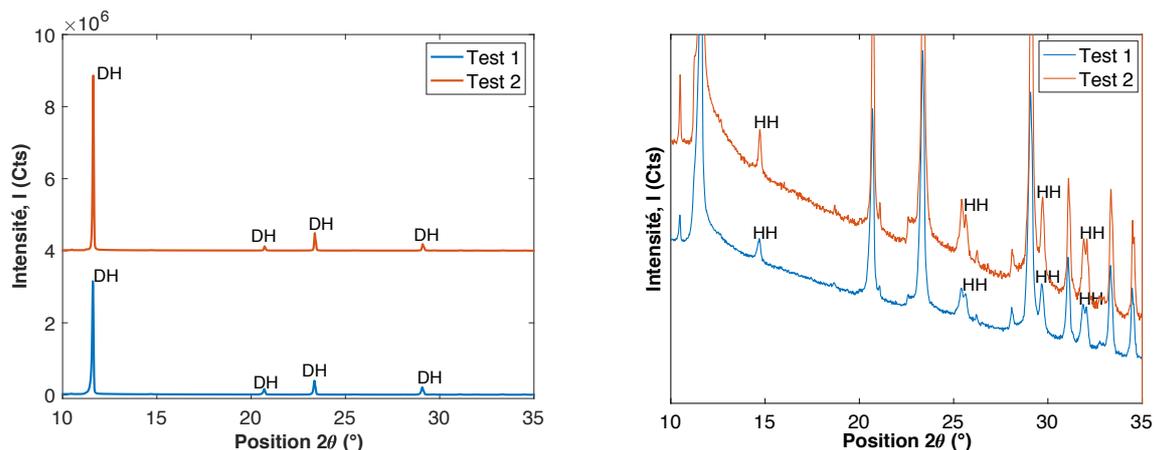


Figure II-5 : résultats en DRX sur le gypse naturel

II.2.5 Analyse ICP

Afin d'analyser la quantité de Ca et S dans la partie soluble du gypse, 1 g de gypse est dissout dans 4 g d'eau à température ambiante (≈ 20 °C). Après 1 heure d'agitation, la suspension a été filtrée par une membrane avec des pores de 0,45 μm . Le filtrat contenant la partie soluble du gypse est diluée 10 fois. Les concentrations des éléments Ca et S dans le filtrat sont présentées dans le Tableau II-4. En parallèle, la teneur en eau du solide filtré est mesurée par dessiccateur infra-rouge après séchage à 40 °C dans une étuve pendant 24 h. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant « II.2.6.2 analyse par dessiccateur infra-rouge ».

Tableau II-4. Concentrations de Ca et S dans la partie soluble du gypse par l'analyse ICP.

Elément	Concentration par ICP (mg/L)	Concentration mesurée (mol/kg eau)	Solubilité calculée du gypse à 20 – 25 °C (mol/kg eau)*	Solubilité calculée du sulfate de calcium hémihydrate à 20 - 25 °C (mol/kg eau)*
Ca	67,562	0,021	0,015	0,061-0,057
S	53,889	0,021		

* calcul des solubilités présenté dans le chapitre modélisation

Nous constatons que la quantité de calcium dissoute est supérieure à la quantité de calcium pour une solution saturée en gypse mais sont inférieure à la quantité de calcium pour une solution saturée en sulfate de calcium hémihydrate. Avant de conclure, nous devons étudier la teneur en eau du solide récupéré en fin d'expérience.

II.2.6 Analyse par dessiccateur infra-rouge

II.2.6.1 Calcul de la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate à partir de la teneur en eau

D'après les analyses précédentes de composition élémentaire effectuées sur le gypse initial, nous observons que la matière première contient majoritairement du soufre, du calcium et de l'eau. Nous avons constaté par analyse ATG et CHNS que la teneur en eau est inférieure à la teneur théorique. Cela peut signifier que la poudre initiale contient également des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate.

Si l'on suppose que la perte de masse d'eau mesurée par dessiccateur infra-rouge vient des deux sulfates de calcium hydratés, il est possible de calculer la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate dans le mélange selon l'équation suivante:

$$w_{HH}(t) = \frac{y_w^{th}(G) - y_w(t)}{y_w^{th}(G) - y_w^{th}(H)} \quad (\text{II-3})$$

où $y_w(t)$ est la fraction massique d'eau mesurée, $y_w^{th}(G) = 0,209$ celle correspondant à la formule chimique du gypse, et $y_w^{th}(H) = 0,0621$ celle correspondant à la formule chimique du sulfate de calcium hémihydrate.

Pendant les mesures, nous observons une variation de 0,001 ou 0,002 g pour 0,5 g d'échantillon sur la teneur en eau du même échantillon. Par conséquent cette fluctuation sur la masse conduit à une erreur de mesure de 0,3 % sur la teneur en eau des solides $y_w(t)$ ($\varepsilon_{y_w} = 0,003$).

L'erreur absolue estimée sur la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate d'après l'erreur de mesure sur la teneur en eau est :

$$\varepsilon_{w_{HH}} = \frac{\varepsilon_{y_w}}{y_w^{th}(G) - y_w(t)} w_{HH}(t) \quad (\text{II-4})$$

Les mesures à faible pourcentage de sulfate de calcium hémihydrate sont donc entachées d'une plus grosse erreur absolue.

II.2.6.2 Analyses par dessiccateur infra rouge

Les résultats de mesure de teneur en eau par dessiccation infra-rouge sont reportés dans le Tableau II-5 : gypse initial, et gypse mis en suspension dans de l'eau et séché, comme cela est présenté dans la partie précédente.

Selon ce tableau, même après séchage dans une étuve pendant 24 h ou plus, la poudre est encore un peu humide, avec une humidité résiduelle de moins de 1 % massique (mesure à

60 °C). La teneur en eau mesurée est inférieure à la teneur théorique pour les deux gypses. Cette teneur en eau est à rapprocher de celle mesurée par ATG à 20,56 % (Tableau II-2).

Un pourcentage massique de 8,7 % en sulfate de calcium hémihydrate est identifié dans le gypse initial avec une erreur calculée de 2,1 % par dessiccation infra-rouge et Un pourcentage massique de 2,4 % par ATG.

Tableau II-5 : Teneur en eau des échantillons.

Nom d'échantillon	Humidité (à 60 °C)	Teneur en eau (à 160 °C)	w_{HH}	ATG	w_{HH}
Gypse	0,26 %	19,64 %	8,7 %	20,56	2,4 %
Gypse après mise en suspension	0,51 %	20,30 %	4,2 %	-	-

En théorie, pour du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la teneur en eau (Gypse ou DH) devrait être de 20,93 %.

Il est intéressant de comparer la teneur en eau et l'humidité de gypse mis en suspension 20,30 % et 0,51 % à celles obtenues pour le gypse 19,64 % et 0,26 %. Les deux valeurs mesurées sont plus élevées pour le gypse séché après mise en suspension. Nous pouvons en déduire que le sulfate de calcium hémihydrate se dissout partiellement car il est plus soluble que le gypse à température ambiante (Tableau II-4). En effet, si on suppose que la solution se sature en sulfate de calcium hémihydrate et que le gypse ne se dissout pas, le pourcentage massique en sulfate de calcium hémihydrate dans le mélange de solide diminue de 3 % environ. Le fait que la concentration en calcium soit inférieure à la concentration en calcium dans une solution saturée en sulfate de calcium hémihydrate pourrait laisser penser que le gypse a cristallisé car la solution est sursaturée par rapport au gypse. Thermodynamiquement cela est possible mais nous n'avons pas examiné cette hypothèse d'un point cinétique. On peut signaler cependant que Nancollas et al., Brandse et al. et Feldman et al. (Brandse, van Rosmalen, & Brouwer, 1977; Feldmann, 2014; Nancollas, Reddy, & Tsai, 1973) ont étudié la cristallisation du gypse à partir de suspension de sulfate de calcium hémihydrate aux températures de 25, et 60 à 105 °C.

Pour lever le doute sur la pureté du gypse initial utilisé, nous avons demandé au fournisseur (Sigma-Aldrich) de faire une analyse des constituants sur le produit du même lot que notre commande. Il présente les mêmes résultats que ce que nous avons obtenus, c'est-à-dire une teneur en eau plus faible qu'attendue sans autres éléments d'impureté (voir le certificat d'analyse dans les Annexes).

II.2.7 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le gypse est analysé par MEB (Figure II-6) pour caractériser le faciès des particules. La taille des cristaux de gypse n'est pas homogène, et la forme de la majorité des particules est de type tabulaire et bâtonnets. Sur la surface du solide (Figure II-7), on distingue de nombreuses petites particules irrégulières y adhérant.

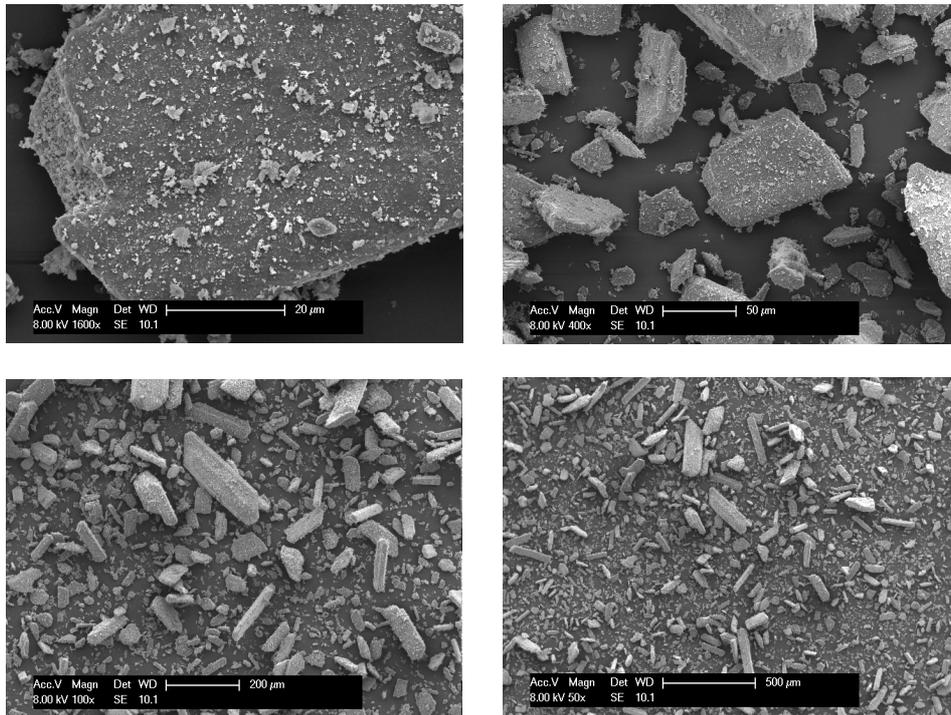


Figure II-6. Photos MEB du gypse.

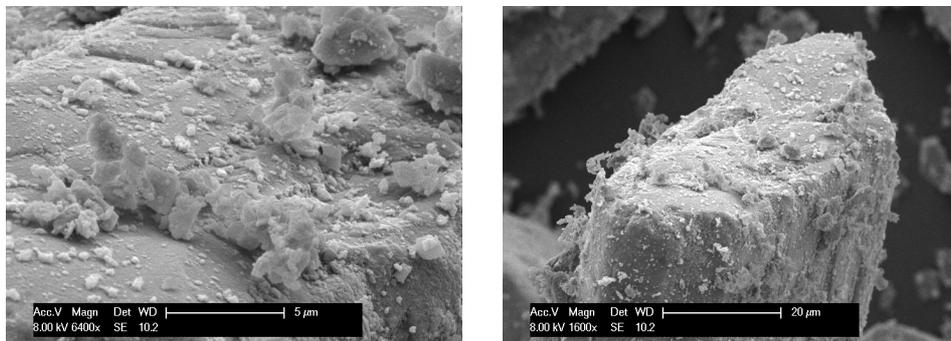
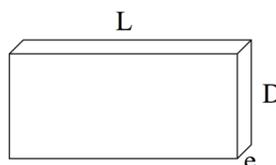


Figure II-7 : Photos MEB de la surface d'une particule de gypse.

II.2.8 Détermination des facteurs de forme en volume et en surface du gypse utilisé

D'après la méthode présentée précédemment, les images MEB de gypse dispersé sont prétraitées et analysées en utilisant MATLAB. Le faciès du gypse présenté dans la Figure II-6 nous permet d'estimer la forme des cristaux, et de la considérer comme un parallélépipède avec une longueur L , une largeur D et une épaisseur e .



II. Matériel et méthodes

La Figure II-8 montre un exemple des résultats des étapes d'analyse des images avec une image binaire originale à l'échelle de 500 μm . A partir des images où les particules sont individualisées, nous pouvons déterminer les paramètres de forme pour chaque objet identifié. Les résultats sont filtrés par l'aire des objets en pixels ≥ 50 . La fréquence et la courbe cumulée en fonction du ratio d'aspect k ($=L/D$) (en pratique $1/k$ pour avoir des valeurs entre 0 et 1) sur toutes les particules analysées, sont présentées dans la Figure II-9.

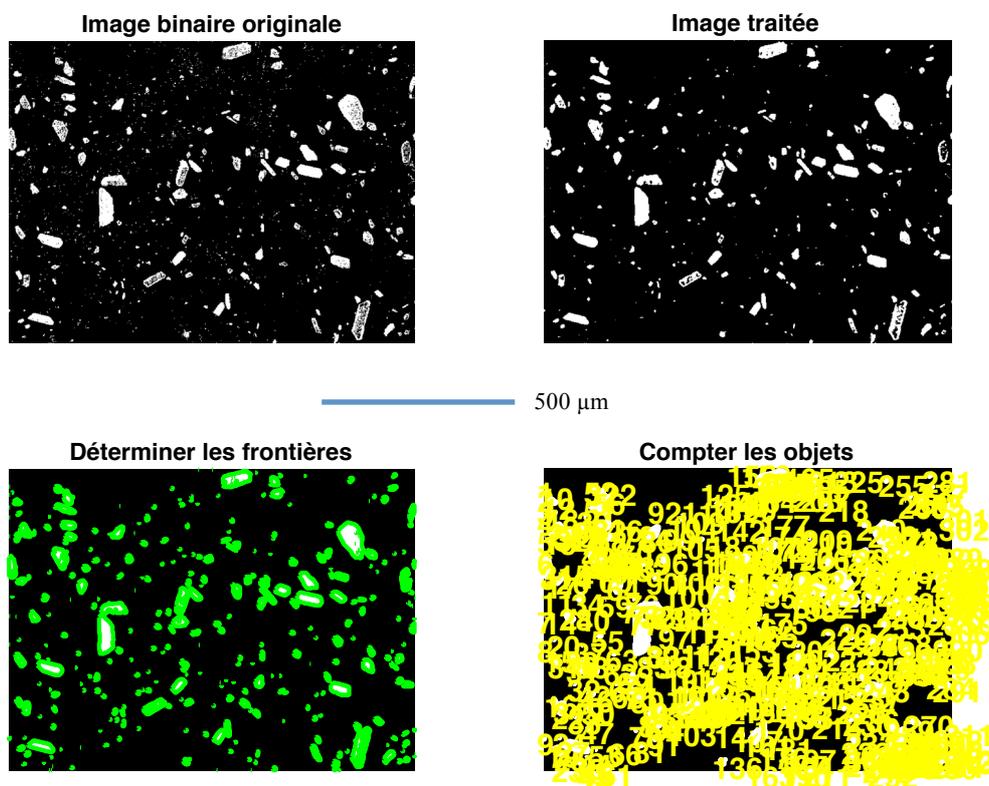
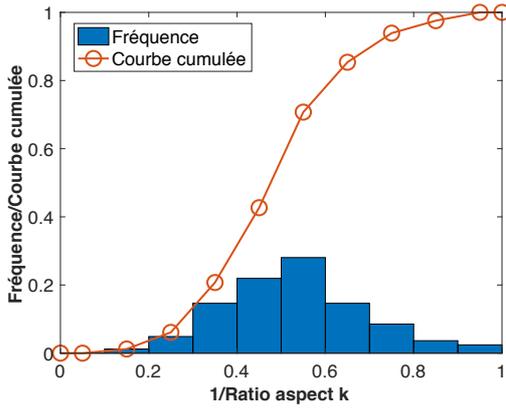
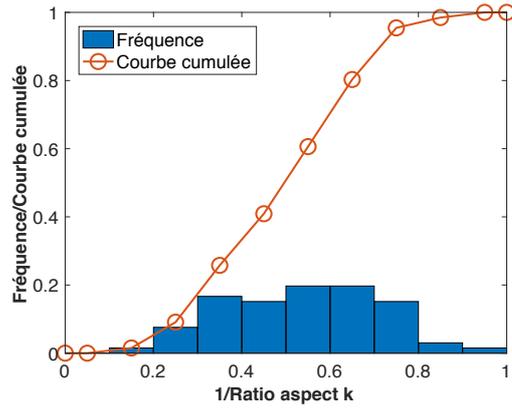


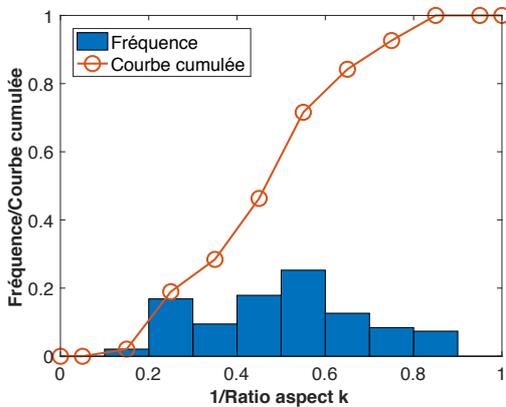
Figure II-8. Exemple d'analyse d'image sur les images MEB de gypse (à l'échelle de 500 μm)



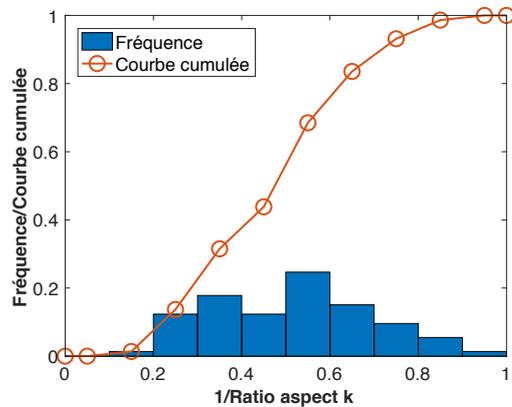
En échelle de 500 μm , 82 particules analysés



En échelle de 500 μm , 66 particules analysés



En échelle de 1 mm, 95 particules analysés



En échelle de 500 μm , 73 particules analysés

Figure II-9. Fréquence et courbe cumulée en fonction de $(1/k)$ sur différentes zones d'image.

Après l'analyse de différentes images prises à différentes échelles, le ratio d'aspect longueur sur diamètre (L/D) moyen est caractérisé à $k=1,92 \pm 0,05$ pour le gypse (316 particules). En distinguant les orientations de position du gypse, nous pouvons aussi caractériser le ratio l'épaisseur sur longueur $e/L=0,22$ (montré dans la Figure II-10). Dans ce cas il est plus difficile d'avoir un nombre de particules important.

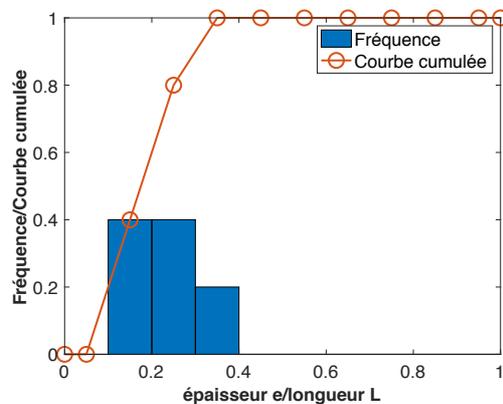


Figure II-10. Fréquence et courbe cumulée en fonction de ratio épaisseur/longueur (e/L) sur toutes les particules filtrées par la position d'orientation (5 particules analysées).

La forme moyenne estimée du gypse est donc caractérisée par $L : D : e = 1,92 : 1 : 0,42$. Donc les facteurs de forme volumique et surfacique du gypse sont $\phi_{v,DH}=0,114$ et $\phi_{s,DH}=0,114$, respectivement.

II.3 Expériences préalables

La faisabilité du contrôle de la température et la méthode d'échantillonnage ont été vérifiées avant d'entreprendre les essais expérimentaux.

II.3.1 Contrôle de la température et enregistrement

Afin d'étudier la transformation du gypse en condition isotherme, la méthode d'injection du matériau et le contrôle de la température ont été mis au point comme cela est décrit dans la procédure expérimentale. La Figure II-11 présente les évolutions des températures à partir de l'injection de la suspension concentrée (température du bain, température de la suspension appelée température de réaction dans la figure et température de consigne) : à part un écart de 1 à 2 degrés dans les premières dix minutes, la température reste stabilisée à la valeur choisie pour un essai. Pour les essais à 120, 125 et 130 °C, on observe un pic sur la température du bain au cours de la transformation (augmentation de la température puis diminution), probablement pour compenser la consommation énergétique (« endothermie ») due à la déshydratation du gypse et/ou à la formation du sulfate de calcium hémihydrate (Tableau II-6). À 115 et 117 °C, pendant la transformation, ce pic n'est pas vraiment visible.

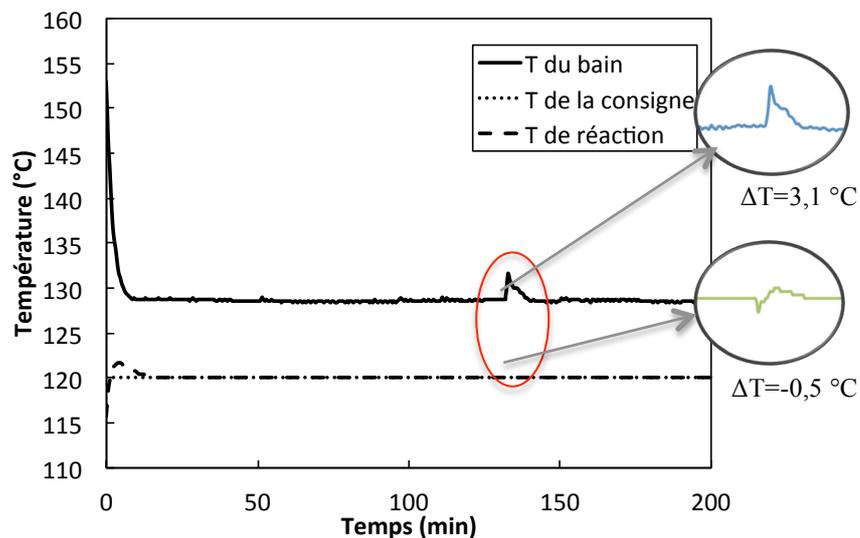


Figure II-11. Exemple de profil de température : ici, pour une consigne opératoire de 120 °C.

Ces pics correspondent probablement à une formation soudaine et importante de sulfate de calcium hémihydrate. La position et l'ampleur de ces pics seront exploitées plus loin.

Tableau II-6. Détails du pic observé sur les profils de température

No. Test	Température cible (°C)	$\Delta T_{\text{suspension}}$ (°C)	ΔT_{bain} (°C)
1	120	-0,5	3,1
2		-0,2	2,9
3	125	-0,3	4,4
4		-0,3	4,5
5		-0,3	4,8
6	130	-0,5	7,6
7		-0,6	7,5

II.3.2 Résultats du système d'échantillonnage

Une série d'essais a été réalisée à température ambiante (20 °C) afin de vérifier la représentativité des solides contenus dans les échantillons prélevés au fond du réacteur par rapport aux solides de la suspension dans le réacteur. 100 g de gypse ont été mélangés avec 500 g d'eau distillée (R=5) dans un bécher agité par un barreau magnétique. 500 g de la suspension réalisée sont injectés dans le réacteur et 100 g environ sont conservés dans le bécher. Nous avons ensuite prélevé des échantillons de la suspension contenue dans le réacteur en utilisant les vannes de fond (voir Partie II.1.2) et également des échantillons de la suspension contenue dans le bécher d'alimentation à 0 et 60 min respectivement. La teneur en eau de constitution et la distribution granulométrique de ces échantillons ont été caractérisées.

II.3.2.1 Teneur en eau

La teneur en eau a été mesurée selon le protocole précédemment décrit. Les teneurs en eau après séchage à 60 °C et après montée à 160 °C sont données dans le Tableau II-7 : pour les 2 types de mise en suspension et de prélèvement – bécher et réacteur d'étude, à 2 durées de mélange différentes –, les fractions massiques en eau sont identiques à l'erreur de mesure près ($20,4 \pm 0,3$ %), ce qui est en accord aussi avec la valeur dans Tableau II-5. On rappelle que celle de la formule chimique du gypse est de 20,9 % massique. Nous concluons que les échantillons isolés par cette méthode de prélèvement représentent correctement la suspension dans le réacteur. On peut remarquer que la teneur en sulfate de calcium hémihydrate diminue après mise en suspension du gypse initial.

Tableau II-7. Validation de la méthode de prélèvement : humidité mesurée, pourcentage massique mesuré en eau de constitution et fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse

Tests à température ambiante (20 °C)	Humidité (60 °C)	Teneur en eau (160 °C)	Fraction massique w_{HH}
Suspension du gypse dans le bécher à t=0 min	0,54 %	20,18 %	0,050
Échantillon du gypse par vanne de fond du réacteur à t=0 min	0,71 %	20,49 %	0,029
Suspension du gypse dans le bécher à t=60 min	0,80 %	20,29 %	0,042
Échantillon du gypse par vanne de fond du réacteur à t=60 min	0,66 %	20,69 %	0,015

II.3.2.2 Distributions granulométriques et faciès des particules de gypse

Les diamètres quantiles ($d_x(10)$, $d_x(50)$, $d_x(90)$), les diamètres moyens en volume (d_{43}) et les diamètres moyens en surface (d_{32}) sont mesurés par diffraction laser sur les suspensions diluées dans l’isopropanol, et présentés dans le Tableau II-8. En comparant les distributions granulométriques des échantillons prélevés dans le bécher à celles des particules contenues dans le réacteur (Figure II-12), on arrive à une conclusion satisfaisante : d’après les résultats déduits de la diffraction laser, si à l’instant initial les poudres prélevées par la vanne de fond du réacteur semblent légèrement plus « grosses » que celles dans le bécher, les tailles sont finalement très proches après 60 minutes d’agitation dans les deux dispositifs. Les distributions granulométriques sont par ailleurs très proches. Là encore, nous vérifions que notre technique de prélèvement par vanne de fond fournit des échantillons représentatifs de la suspension contenue dans le réacteur.

Tableau II-8. Validation de la méthode de prélèvement : taille des particules

Entrée	$d_x(10)^1$ (µm)	$d_x(50)$ (µm)	$d_x(90)$ (µm)	d_{32} (µm)	d_{43} (µm)
Suspension dans le bécher à t=0 min	7,7	52	113	18	56
Échantillon par vanne de fond du réacteur à t=0 min	8,7	59	123	20	62
Suspension dans le bécher à t=60 min	7,4	49	116	17	56
Échantillon par vanne de fond du réacteur à t=60 min	7,6	49	116	17	56

¹ $d_x(10)$ signifie que 10 % volumique des particules ont une taille inférieure à $d_x(10)$. De manière analogue, 50% et 90% volumique respectivement pour $d_x(50)$ and $d_x(90)$.

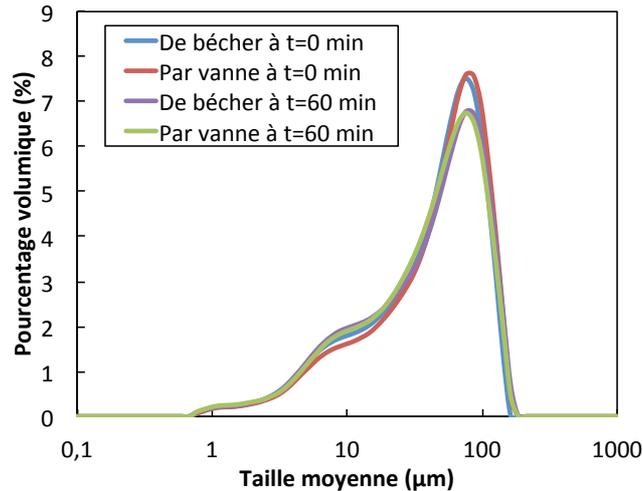


Figure II-12. Validation de la méthode de prélèvement : distributions granulométriques

Les photographies de la Figure II-13 ((a), (b) et (c)) présentent respectivement les clichés des particules sèches de gypse, des particules de gypse mises en suspension dans le réacteur à température ambiante puis séchées après filtration, et des particules de gypse mises en suspension dans le réacteur à 120 °C, puis immédiatement prélevées à 0 min et séchées après filtration. On ne voit pas de différence significative due à la mise en suspension que ce soit à température ambiante ou à 120 °C.

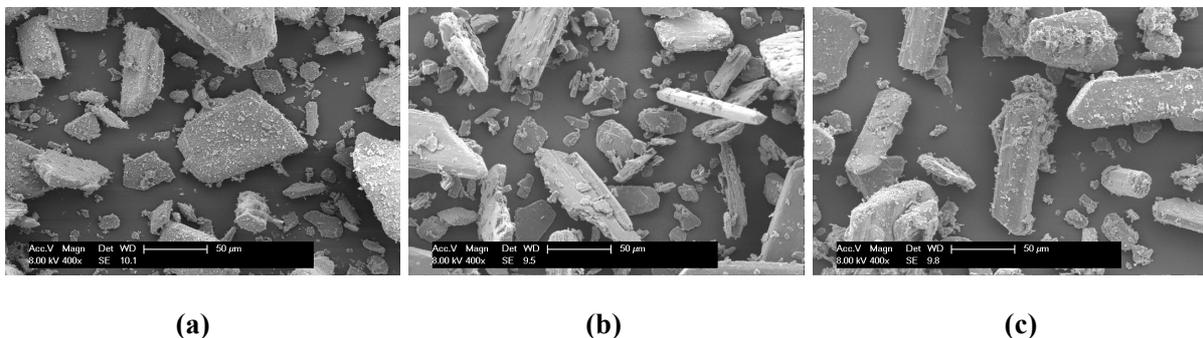


Figure II-13. Photographies MEB des solides en différentes conditions : (a) gypse initial sec, (b) gypse séché après filtration de la suspension à température ambiante, (c) gypse après mise en suspension dans le réacteur à 120 °C et prélevé à t=0 min.

Presque toutes les particules présentées sur ces photographies se réfèrent au gypse, de système cristallin monoclinique. Les paramètres de maille, habitus ou faciès classiques pour le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate sont rappelés dans le Tableau I-2 et la Figure I-3.

II.3.2.3 Validation de la mesure de la fraction massique d'eau de constitution dans les solides pour les synthèses

La teneur en eau dans les échantillons de solides est nécessaire pour calculer la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate dans le mélange sulfate de calcium hémihydrate /gypse. Elle peut être soit directement obtenue à partir d'un dessiccateur infrarouge à 160 °C,

soit par analyse thermo gravimétrique (ATG).

Des mesures ont été effectuées sur les échantillons prélevés lors d'un essai à 120 °C à partir d'une suspension initiale de rapport massique eau/gypse de 3.

Le gypse et les échantillons prélevés à 60, 145, 165 et 200 min ont été analysés par ATG. Les diagrammes de perte de poids présentés sur la Figure II-14 donnent le pourcentage de perte de masse – perte d'eau - dans les échantillons analysés. En particulier, il montre que le gypse initial et les échantillons sont purs parce qu'aucune perte de masse supplémentaire n'est observée au-delà de 400 °C.

L'évolution de transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate au cours du temps est bien visible par la diminution de l'intensité du pic à 155 °C (pertes en eau). On observe jusqu'à 165 min deux pics sur l'évènement correspondant à la perte d'eau et un pic exothermique entre 300 à 400 °C, pics caractéristiques du gypse. A 200 min, ce pic disparaît montrant que tout le gypse a été transformé.

Sur le dernier échantillon à 200 min, un pic exothermique de flux de chaleur (en cercle rouge) est présent à environ 170 °C, qui nous confirme que les cristaux obtenus sont composés de α -sulfate de calcium hémihydrate (α -HH), en accord avec M. Murat (Murat, 1982). Quand dans les mélange des cristaux gypse-sulfate de calcium hémihydrate, la teneur en eau devient inférieure à 10 % (les cristaux de sulfate de calcium hémihydrate sont alors majoritaires), ce pic devient clairement visible. Pour la suite du manuscrit, le α -sulfate de calcium hémihydrate sera appelé sulfate de calcium hémihydrate.

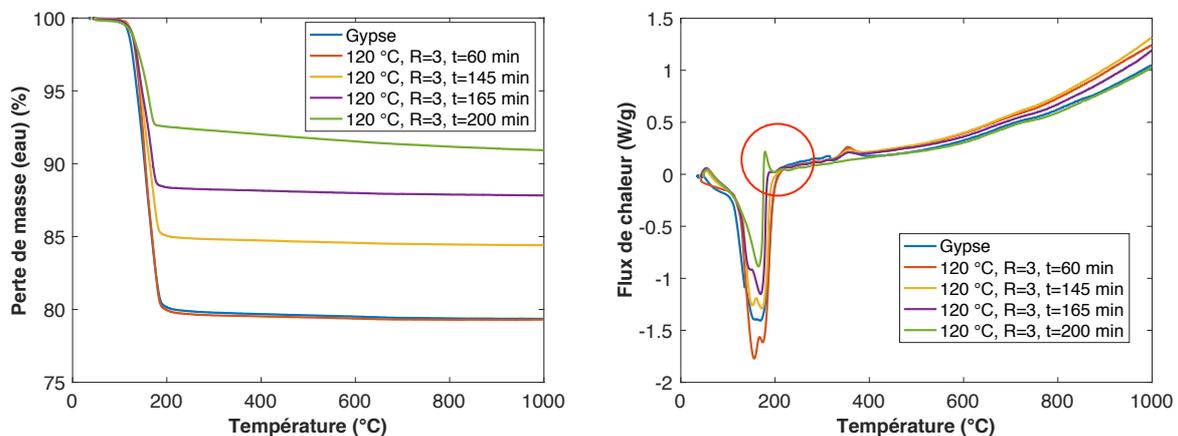


Figure II-14. Diagrammes de perte de masse obtenus par ATG et de flux de chaleur pour une température variant de 30 to 1000 °C, avec une vitesse de 10 °C/min, à différents temps de transformation pour les conditions opératoires de : R=3 et T=120 °C.

Avant d'atteindre 235 °C, la méthode ATG (Tableau II-9) donne une teneur en eau identique à celle trouvée dans la dessiccation infrarouge à 160 °C. Entre 235 et 1000 une perte de 0,4 % est mesuré pour tous les échantillons excepté pour l'échantillon prélevé à 200 min

qui présente une perte de masse plus importante de 1,6 %. Cette perte ne peut être de l'eau. Elle n'a été observée sur aucun autre échantillon de sulfate de calcium hémihydrate. Les mesures par dessiccation infra-rouge étant plus simples à mettre en œuvre, cette dernière méthode a été retenue pour calculer la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate au cours de la synthèse.

Tableau II-9. Comparaisons des pourcentages massiques en eau entre les méthodes d'analyse par ATG et par dessiccation infrarouge

Méthode	Température	Gypse naturel	t=60 min	t=145 min	t=165 min	t=200 min
	(35-235 °C)	20,1 %	20,3 %	15,1 %	11,7 %	7,5 %
ATG	(235-1000 °C)	0,5 %	0,4 %	0,4 %	0,4 %	1,6 %
	Total	20,6 %	20,7 %	15,5 %	12,1 %	9,1 %
Dessiccateur infrarouge	160 °C	19,9 %	20,0 %	15,0 %	12,1 %	7,3 %

II.4 Conclusion

Dans cette partie, le solide initial et les méthodes analytiques utilisées pour suivre la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate sont introduits.

Dans un premier temps, la matière première, le gypse initial, a été caractérisé en terme de pureté, de distribution de taille et de faciès des particules. D'après nos analyses, le gypse contient un pourcentage massique important de sulfate de calcium hémihydrate de l'ordre de 8 % (± 2 %). Nous avons montré que ce pourcentage diminue de 3 % après mise en suspension dans de l'eau. Les particules gypse initial comportent à leur surface de nombreuses particules fines.

Pour finir, le ratio d'aspect des cristaux de gypse a été déterminé par analyse d'image. Il est de l'ordre de $1,92 \pm 0,05$. Les proportions moyennes des dimensions du cristal de gypse sont estimées à $L : D : e = 1,92 : 1 : 0,42$

Pour la transformation, nous utilisons un réacteur isotherme batch. Les échantillons prélevés au cours de la synthèse sont caractérisés en phases liquide et solide par plusieurs techniques analytiques. Nous avons montré que le dispositif et le protocole mis en place permet d'effectuer la transformation en condition isotherme. La méthode de prélèvement choisi permet d'obtenir des échantillons représentatifs de la suspension contenue dans le réacteur.



Chapitre III : Expériences



III Résultats expérimentaux et discussion

Dans cette partie, nous allons étudier les impacts des paramètres influants (le rapport massique eau/gypse, la température, le type d'additif et leurs concentration) par des expériences. Et ces impacts sont discutés sur les modifications de la cinétique de la transformation, les tailles et les distributions granulométriques, les faciès et les facteurs de forme de particules. Tous les essais sont conduits selon le protocole présenté dans la partie précédente.

III.1 Expériences avec l'eau pure sans additifs

III.1.1 Impact du rapport massique initial eau/gypse

III.1.1.1 Calcul des fractions massique et molaire de HH et du taux de conversion de gypse

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 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. La fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate dans les échantillons solides constitués de sulfate de calcium hémihydrate et de gypse a été calculée en utilisant la teneur en eau à différents temps de transformation, selon la relation présentée dans l'équation (II-3).

Les relations entre le taux de conversion du gypse DH (X_{DH}), la fraction molaire de sulfate de calcium hémihydrate HH (x_{HH}) et la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate HH (w_{HH}) sont :

$$x_{HH} = \frac{w_{HH}M_{DH}}{(1 - w_{HH})M_{HH} + w_{HH}M_{DH}} \quad (\text{III-1})$$

où les masses molaires du gypse DH et du sulfate de calcium hémihydrate HH sont respectivement $M_{DH} = 172,14\text{ g/mol}$, et $M_{HH} = 145,14\text{ g/mol}$.

On peut montrer que la fraction molaire de sulfate de calcium hémihydrate dans le mélange est égale au taux de conversion du gypse ($X_{DH,0}$ pour le gypse initial utilisé) :

$$X_{DH} = \frac{n_{DH,0} - n_{DH}}{n_{DH,0}} = \frac{n_{HH}}{n_{DH} + n_{HH}} = x_{HH} \quad (\text{III-2})$$

III.1.1.2 La cinétique de la transformation de gypse au sulfate de calcium hémihydrate

En vue de confirmer les mesures de fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate calculée à partir de la mesure de la teneur en eau au cours de la transformation,

III. Résultats expérimentaux et discussion

des analyses de diffraction aux rayons X (DRX) ont été menées (Figure III-1). La fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate a ensuite été quantifiée par la méthode de Rietveld en supposant que seuls les deux solides étaient présents, le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate.

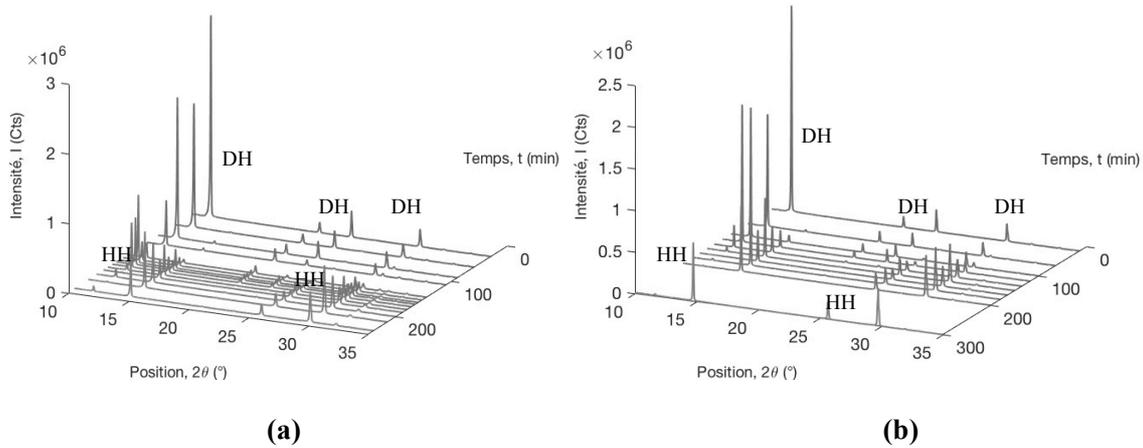


Figure III-1. Évolution des diffractogrammes des poudres prélevées. T=120 °C ; rapports massiques eau/gypse R= 3 (a) et R=5 (b).

Les évolutions de la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate des échantillons prélevés, analysés par DRX et par dessiccateur infrarouge sont comparées : d'après la Figure III-2, les fractions massiques obtenues par dessiccation IR sont en très bon accord avec les fractions massiques obtenues à partir des diffractogrammes. Il apparaît de plus qu'après une évolution initiale assez similaire, le taux de solide inférieur (R=5, points ronds creux ou pleins) conduit à une accélération de la transformation après 100 min. Sur cette même figure, les cercles noirs indiquent les prélèvements choisis pour la représentation des distributions granulométriques et pour les photographies issues du microscope électronique à balayage (MEB).

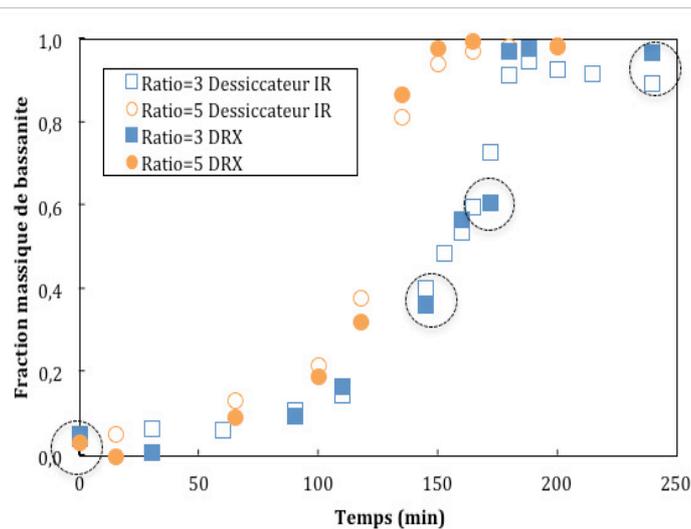


Figure III-2. Évolution de la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate, à partir des mesures de DRX et de la teneur en eau par dessiccation IR. T=120 °C ; rapports massiques eau/gypse R=3 et R=5. Les cercles indiquent les points pour lesquels les distributions de taille et les photographies MEB sont présentées par la suite.

III.1.1.3 Les distributions granulométriques et les tailles moyennes

Les mesures granulométriques (Figure III-3) donnent des tailles moyennes cohérentes avec celles des particules observées sur les clichés microscopiques (Figure III-4) pour les différents rapports massiques eau/gypse ($R=3$ ou 5). Cependant, même si les distributions granulométriques des échantillons de gypse au temps initial ne sont pas strictement les mêmes, on constate (Figure III-3) que la suspension la moins concentrée en gypse ($R=5$) conduit à une plus grande dispersion de tailles finales, avec l'apparition d'une plus grande proportion de particules de taille intermédiaire, de l'ordre de $8\ \mu\text{m}$. De plus on peut remarquer que les distributions de taille des particules évoluent très peu durant la synthèse (Figure III-3, b).

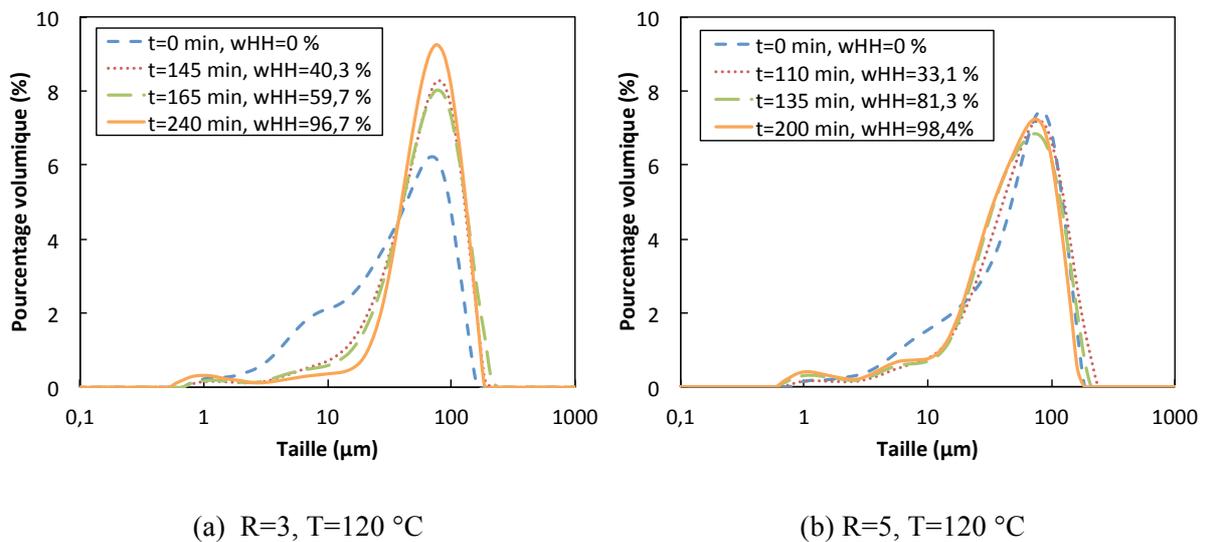


Figure III-3. Évolution de la distribution granulométrique à la température de transformation de $120\ ^\circ\text{C}$: $R=3$ et $R=5$

III.1.1.4 Les faciès des cristaux obtenus

Les photographies de microscopie apportent des précisions à ce premier constat : pour $R=3$, (a)-(c), on observe une transformation du gypse en prismes de sulfate de calcium hémihydrate aux faces lisses, de facteur d'aspect modéré, qui commencent à se recouvrir de quelques aiguilles en fin de synthèse. Une proportion de gypse plus élevée ($R=3$) provoque plus de collisions entre les particules en faveur d'une vitesse de nucléation secondaire plus élevée, mais aussi d'attrition ou de rupture. Au contraire, pour $R=5$ (d)-(f), aux instants où la transformation est la plus rapide ((d) et (e)), on trouve à la fois des morceaux de gypse, de plus longues aiguilles (sulfate de calcium hémihydrate), et enfin des cristaux prismatiques de sulfate de calcium hémihydrate, les trois catégories étant recouvertes de petites aiguilles.

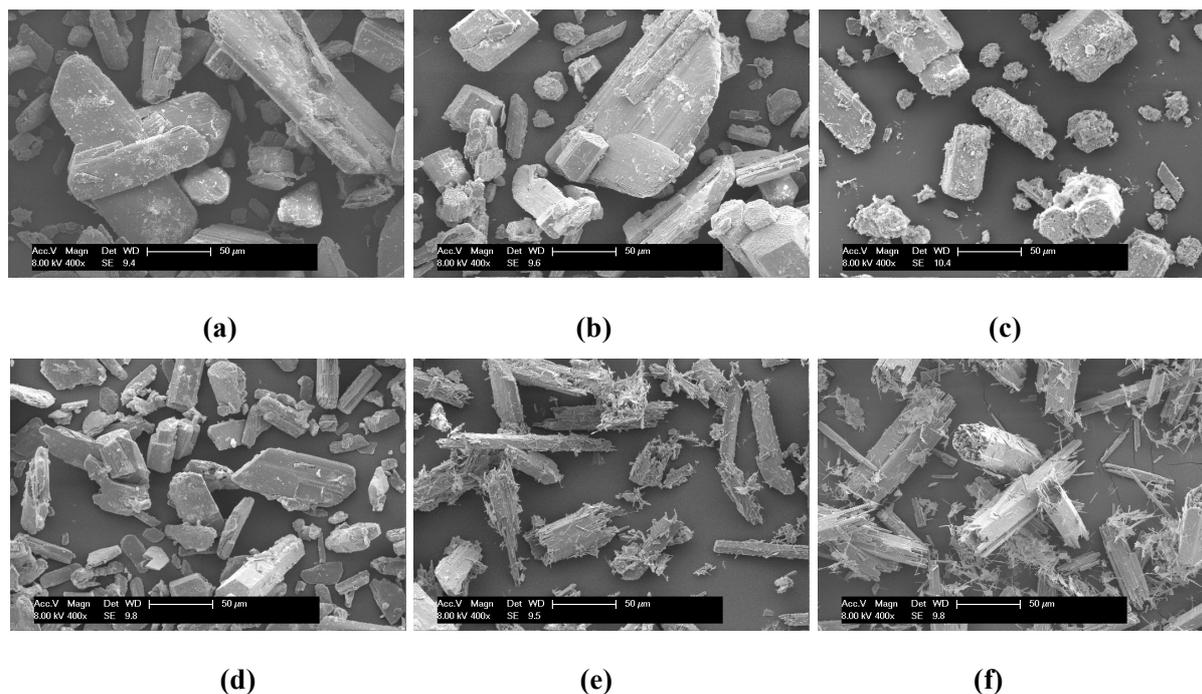


Figure III-4. Photographies MEB de particules après séchage à $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rapport massique eau/gypse $R=3$: (a) 145 min-40,3 % HH, (b) 165 min-59,7 % HH, (c) 200 min-92,7 % HH. Rapport massique $R=5$: (d) 110 min-33,1 % HH, (e) 135 min-81,3 % HH, (f) 200 min-98,4 % HH. (En même échelle de $50\text{ }\mu\text{m}$)

III.1.1.5 Le mécanisme supposé

Plus de détails des formes et des surfaces des cristaux au cours de la transformation sont présentés dans la Figure III-5 pour un ratio $R=5$. La photographie (a) montre la présence de HH en forme de prisme (A) et de DH en forme tabulaire (B) à 110 min avec 33,1 % w_{HH} . La population finale (Figure III-4 (f)) présente à la fois des objets faits de faisceaux d'aiguilles formant des structures creuses, et beaucoup d'aiguilles en amas (Figure III-5 (b)). Ceci suggère une nucléation hétérogène de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate - hétérogène sur des particules de gypse, voire secondaire si les particules naissent du bris de particules de sulfate de calcium hémihydrate, et une croissance de ces particules de sulfate de calcium hémihydrate à leur surface ou détachées. La dissolution observée semble se faire essentiellement par les faces latérales libres, conduisant à ce type de structure creuse. Des mécanismes de formation distincts sont imaginés et schématisés dans la Figure III-6.

Notons que ces expérimentations réalisées dans l'eau pure conduisent à des cristaux aciculaires de sulfate de calcium hémihydrate, en accord avec *Li et al.* (F. Li et al., 2013).

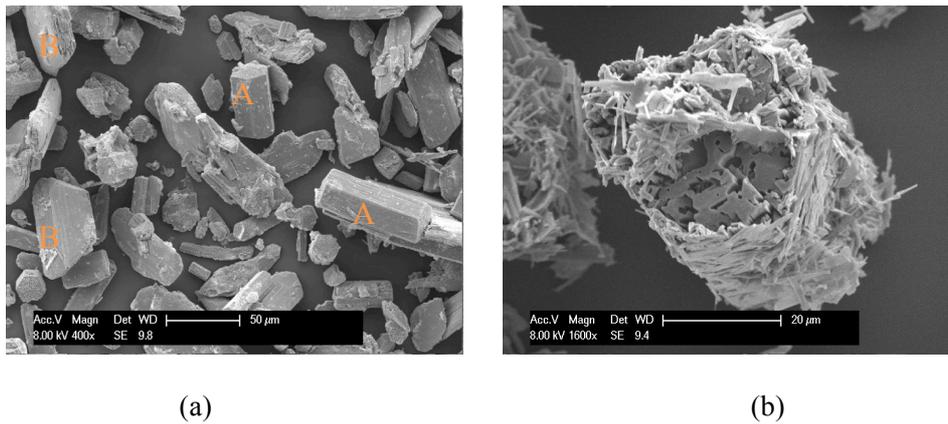


Figure III-5. Photographies MEB de particules après séchage pour un rapport massique eau/gypse $R=5$ et $T=120\text{ °C}$: (a) 110 min-33,1 % HH, (b) 135 min-81,2 % HH.

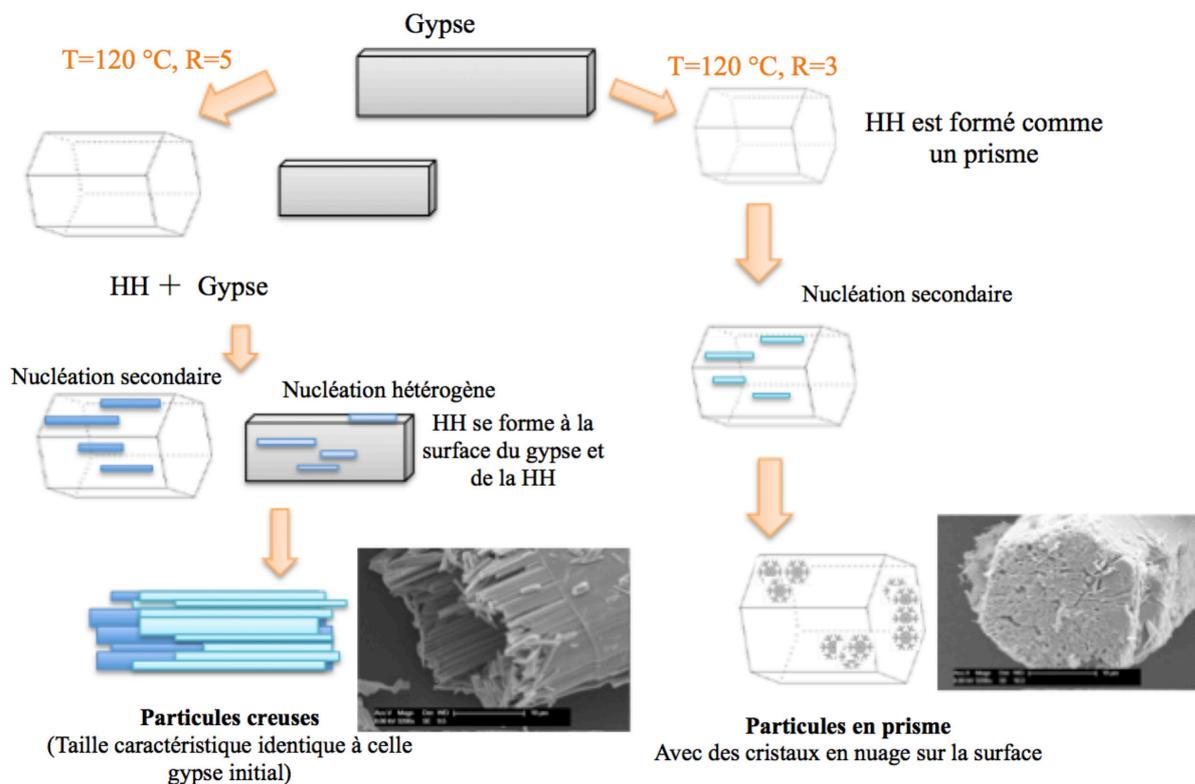


Figure III-6. Mécanismes supposés, en fonction du rapport massique eau/gypse $R=3$ ou 5 , $T=120\text{ °C}$

III.1.2 Impact de la température

III.1.2.1 Expérience réalisée à 90 °C

D'après la figure de la solubilité (Figure I-19), à 90 °C , la forme anhydre du sulfate de calcium SCA est thermodynamiquement la forme la plus stable (solubilité la plus faible). A cette température, la forme la moins stable est le sulfate de calcium hémihydrate. Une expérience dans l'eau pure est donc réalisée aux conditions de $T=90\text{ °C}$, $R=5$ et $N=1000\text{ rpm}$. A cette température, la solution saturée en gypse est sous saturée par rapport à la forme

III. Résultats expérimentaux et discussion

hémihydrate. La solution est agitée durant 5 jours et la teneur en eau de tous les échantillons prélevés reste toujours supérieure à 20 % (Tableau III-1). Cela démontre qu'aucune transformation du gypse en sulfate de calcium anhydre ne peut se faire à cette température de 90 °C, et que dans la suspension, les formes de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate coexistent. Cette expérience ayant été réalisée afin de vérifier si la formation de la forme anhydre était possible, nous en concluons que étant donné la durée des expériences, cette forme ne sera jamais présente dans les solides obtenus dans l'eau pure.

Tableau III-1. Teneurs en eau et fractions massiques pour l'expérience à 90 °C.

Temps (h)	Humidité (60 °C)	Teneur en eau (160 °C)	Fraction massique de HH (w_{HH})	Erreur de mesure
22,26	0,58 %	20,16 %	0,051	±0,021
31,23	0,58 %	20,08 %	0,057	±0,021
46,32	0,57 %	20,19 %	0,049	±0,021
54,48	0,38 %	20,00 %	0,062	±0,021
69,33	0,57 %	20,23 %	0,046	±0,021

Les études bibliographiques montrent que la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate à basse température, comme 90 °C, peut être réalisée dans une solution saline ou acide ((El Moussaouiti et al., 1996, 1997; Yang, Wu, et al., 2009)).

III.1.2.2 La cinétique de la transformation de DH à HH

La transformation a été étudiée à 115, 117, 120, 125 et 130 °C, pour un rapport massique eau/gypse $R=5$. Afin d'étudier la transformation du gypse en condition isotherme, la méthode d'injection du matériau et le contrôle de la température ont été développés comme cela est décrit dans la procédure expérimentale.

À température 120, 125 et 130 °C, on observe une bonne répétabilité de l'évolution de la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate (Figure III-7). A 115 °C, l'expérience a été réalisée en deux temps afin d'avoir la courbe de transformation complète.

Le temps de demi-conversion (50 % massique de sulfate de calcium hémihydrate dans le mélange gypse/sulfate de calcium hémihydrate) est environ cinquante fois plus court à 130 °C (de l'ordre de 10 min), qu'à 115 °C (de l'ordre de 500 min), soit une augmentation drastique de la vitesse de transformation pour quinze degrés de plus.

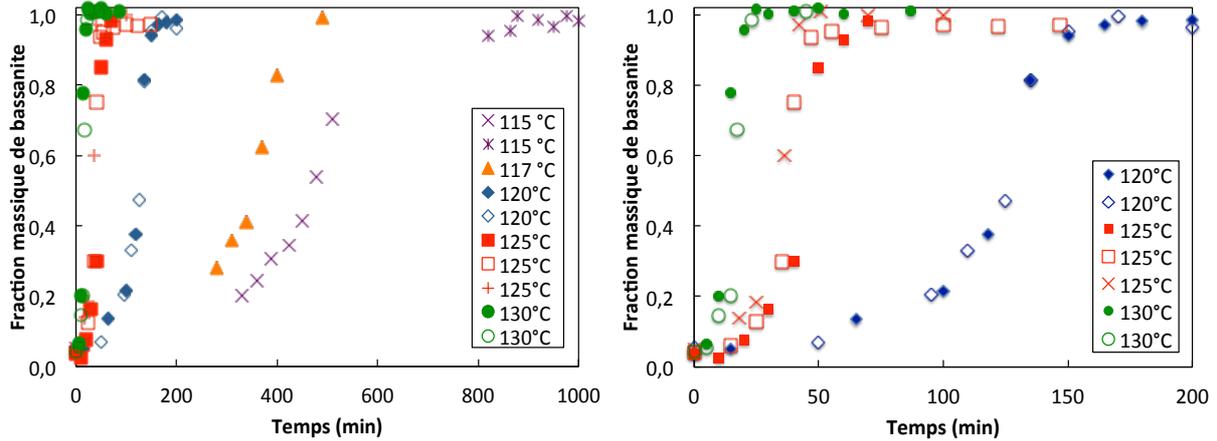


Figure III-7. Évolution de la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate à partir de la mesure de fraction massique en eau par dessiccation IR. Rapport massique eau/gypse $R=5$: $T=115, 117, 120, 125$ et 130 °C

III.1.2.3 Les distributions granulométriques et les tailles moyennes

Dans tous les cas, les diamètres moyens présentent la même évolution (Figure III-8 et Figure III-9) : augmentation en raison de la dissolution des fines particules 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 : 20, 22, 18, 15 et 10 μm pour d_{32} , et 82, 84, 60, 55, 46 μm pour d_{43} respectivement à 115, 117, 120, 125 et 130 °C.

À 125 °C, et plus encore à 130 °C, les distributions granulométriques de fin d'essai (*i.e.* environ 40 minutes après l'atteinte d'une conversion quasiment totale), montrent l'apparition d'une population importante de particules intermédiaires – 5 à 50 μm (Figure III-10). Comparons ces distributions à celles des échantillons prélevés au cours de la transformation, et à l'évolution de la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate : la population intermédiaire apparaît tandis que la fraction massique augmente fortement (Figure III-10, c).

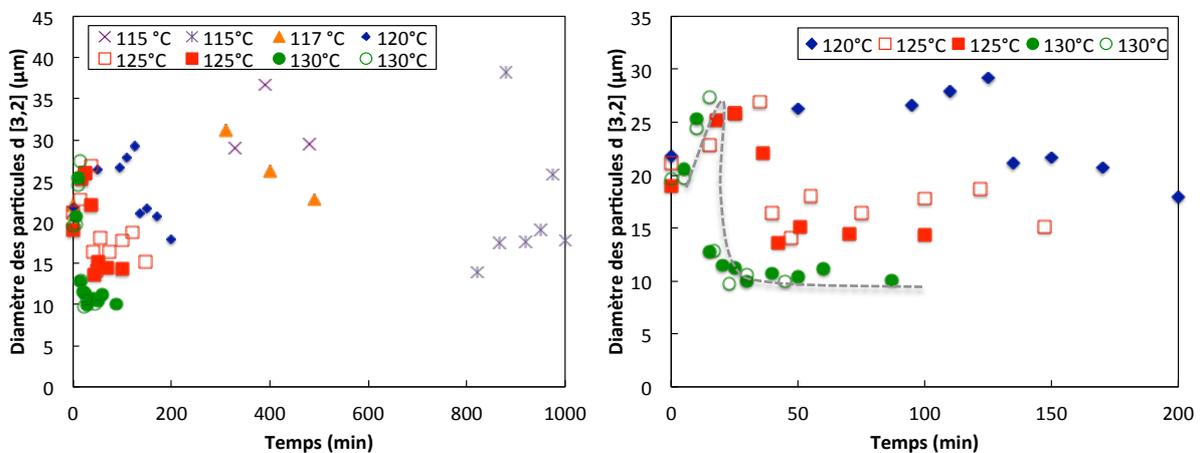


Figure III-8. Évolution des tailles moyennes d_{32} (distribution de taille en surface) et courbes de tendance (en pointillés)

III. Résultats expérimentaux et discussion

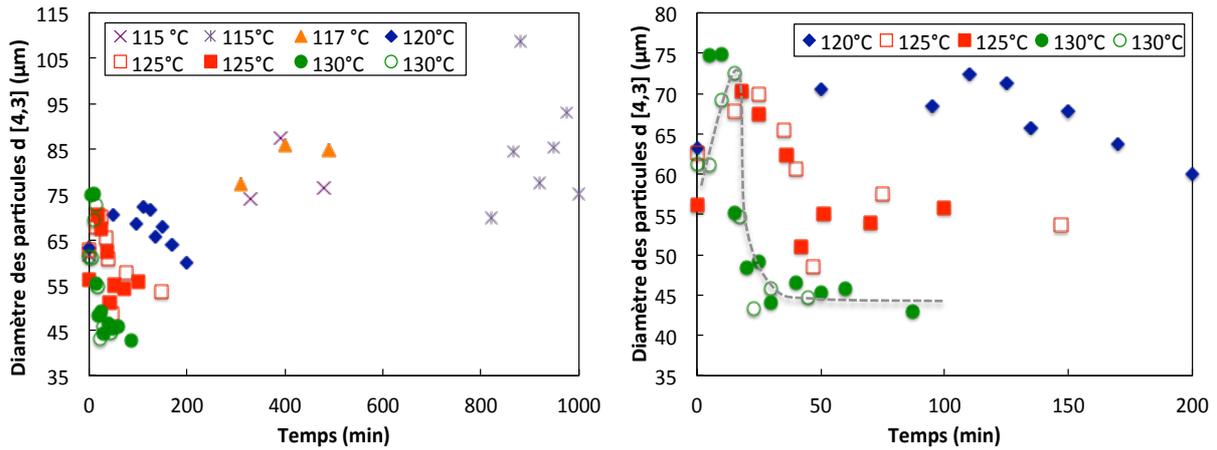
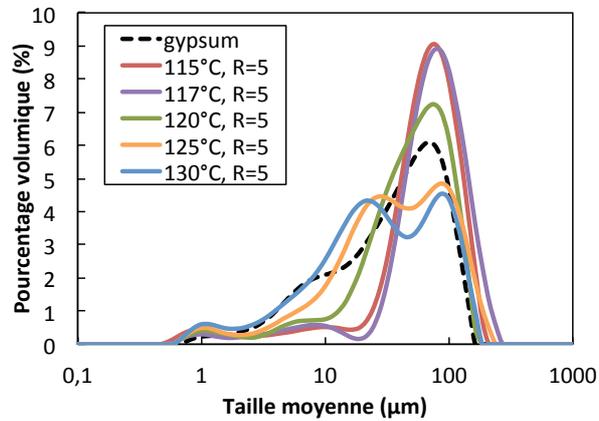
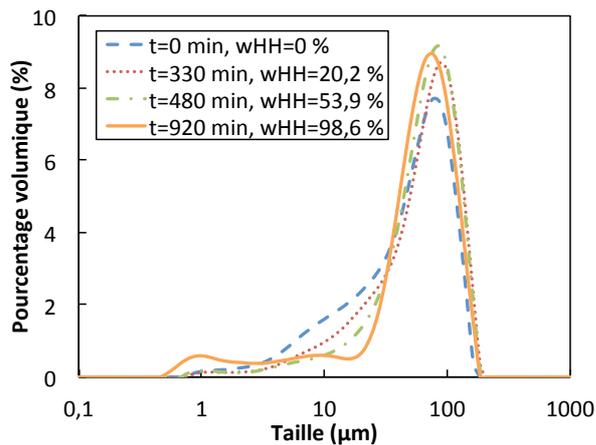


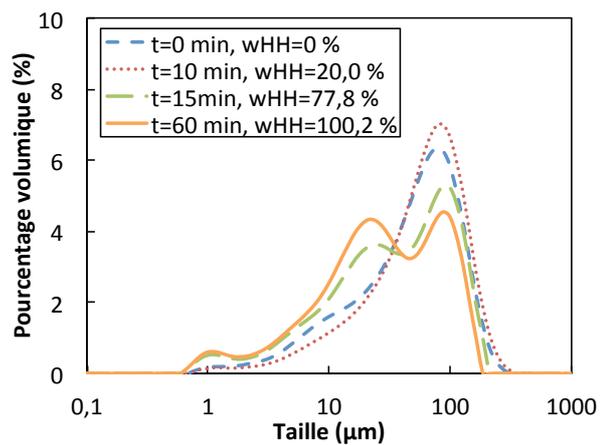
Figure III-9. Évolution des tailles moyennes $d_{4,3}$ (distribution de taille en volume) et courbes de tendance (en pointillés)



(a) Distributions granulométriques en fin de synthèse



(b) $T=115^\circ\text{C}$, $R=5$



(c) $T=130^\circ\text{C}$, $R=5$

Figure III-10. Influence de la température sur l'évolution de la distribution granulométrique pour un rapport massique eau/gypse $R=5$: $T=115, 117, 120, 125, 130^\circ\text{C}$, et un exemple d'évolution de la distribution de la taille en fonction du temps à 115 et 130°C .

III.1.2.4 Les faciès des cristaux obtenus

L'évolution de la population de particules aux différentes températures est observée sur les photographies MEB de la Figure III-11 (115 et 117 °C) et Figure III-12 (120, 125 et 130 °C). Le faciès des particules semble être influencé par la température de synthèse. Les particules de sulfate de calcium hémihydrate produites à 115 et 117 °C sont des prismes de base hexagonale. La taille de la base hexagonale est irrégulière et varie de 20 à 30 μm ; la hauteur du prisme varie sur une large gamme (de 30 à 100 μm ,) en accord avec la distribution granulométrique de la Figure III-10. Le cliché (f) présente les particules en fin de transformation : on observe de grandes particules individuelles de taille identique à la taille des particules synthétisées à 115 °C, mais avec de petits cristaux attachés à leur surface. Ces cristaux proviennent probablement d'une nucléation secondaire.

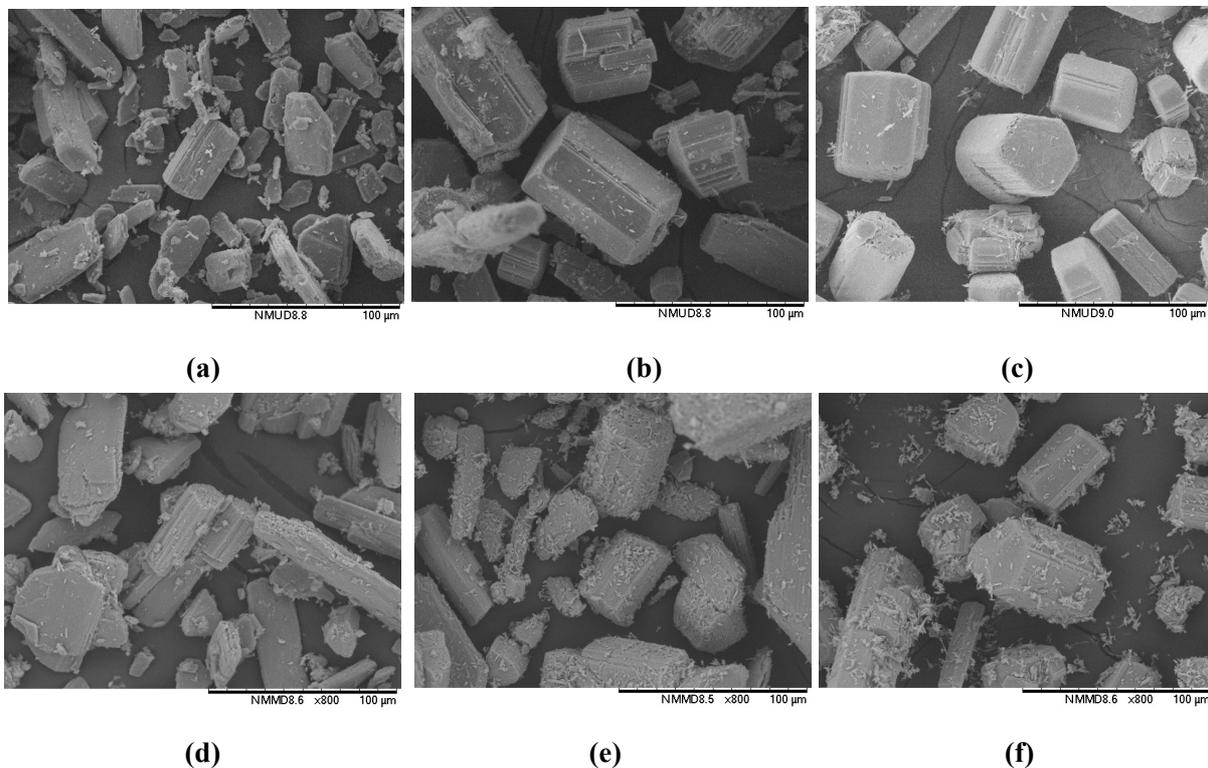


Figure III-11. Photographies MEB de particules après séchage pour un rapport massique eau/gypse $R=5$ et $T=115$ °C : (a) 330 min-20,2 % HH, (b) 510 min-70,2 % HH, (c) 880 min-99,6 % HH ; à $T=117$ °C: (d) 280 min-28,2 % HH, (e) 370 min-62,4 % HH, (f) 490 min-99,4 % HH

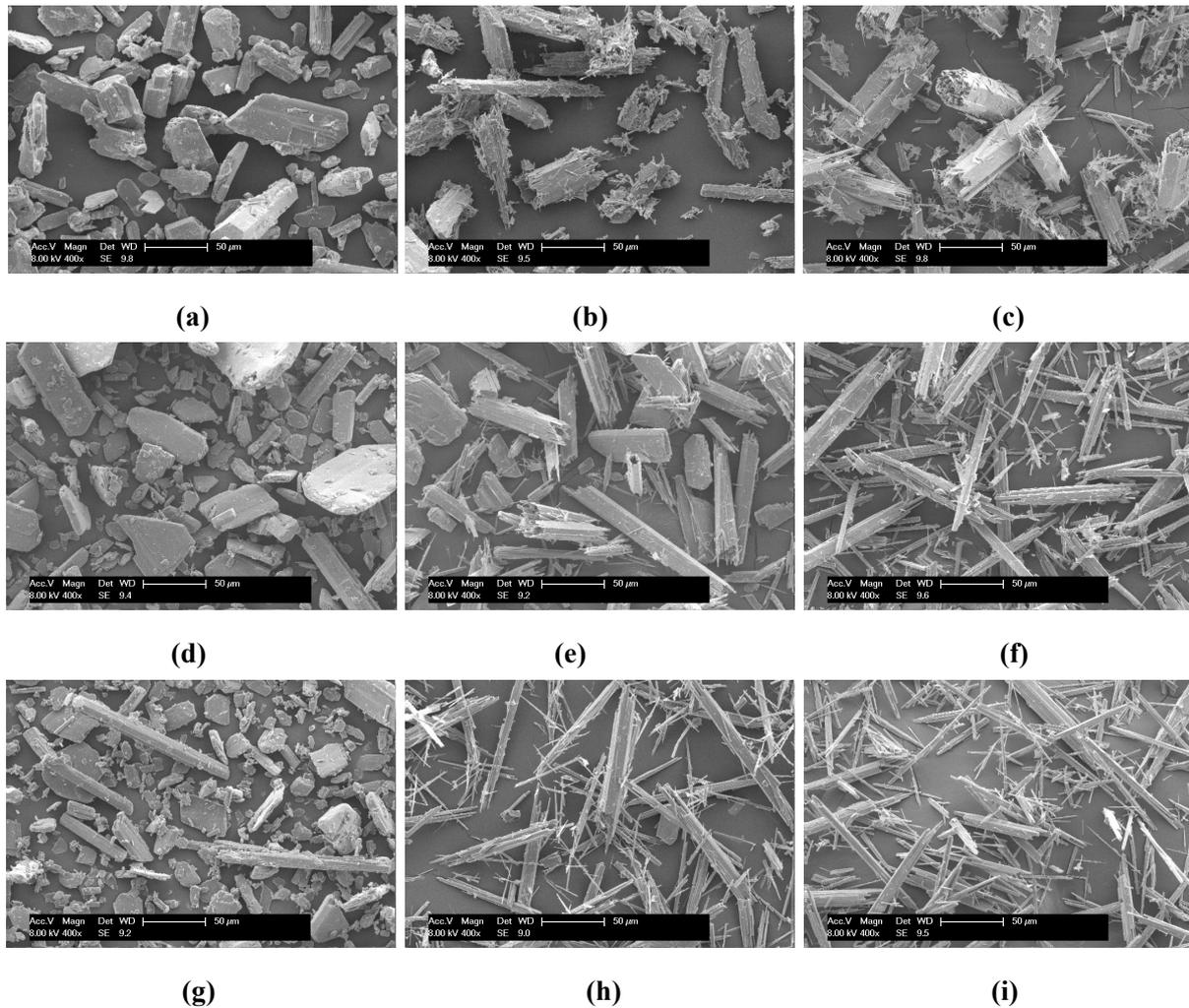


Figure III-12. Photographies MEB de particules après séchage pour un rapport massique eau/gypse $R=5$ et $T=120\text{ °C}$: (a) 110 min-33,1 % HH, (b) 135 min-81,3 % HH, (c) 200 min-98,4 % HH; à $T=125\text{ °C}$: (d) 25 min-18,4 % HH, (e) 36 min-60,0 % HH, (f) 100 min-99,9 % HH; et à $T=130\text{ °C}$: (g) 10 min-20,0 % HH, (h) 15 min-77,8 % HH, (i) 60 min-100,0 % HH

À 120 °C , Figure III-12 (a)-(c), aux instants où la transformation est la plus rapide ((b) et (c)), on observe à la fois des particules de gypse, de longues aiguilles individuelles ou agglomérées. Ces dernières correspondent à des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate. Tous les cristaux sont recouverts de petites aiguilles. La population à l'instant final (c) présente à la fois des objets faits de faisceaux d'aiguilles formant des structures creuses, et beaucoup d'aiguilles en amas.

À 130 °C , les particules finales - environ 40 min après la conversion totale -, sont des aiguilles, avec des dimensions variables : certaines ont une longueur de $50\text{ }\mu\text{m}$ avec une base de $2\text{ }\mu\text{m}$, d'autres ressemblent à des faisceaux d'aiguilles avec un ratio longueur/épaisseur plus faible (environ $100\text{ }\mu\text{m}$ sur $10\text{ }\mu\text{m}$). Ceci pourrait correspondre à la bi-population trouvée par granulométrie laser. La population en cours de transformation a le même aspect ; le cliché (h) dans la Figure III-12 corrobore la distribution granulométrique de la Figure III-10 aux mêmes instants. À 125 °C , la population finale (Figure III-12 cliché (f)) – toujours environ

40 min après la conversion totale, présente aussi un mélange d'aiguilles de 40 μm sur 3 μm , et d'autres, en faisceaux de plus fines aiguilles, de 60 à 100 μm , et de base égale à environ 20 μm . Le cliché (e) dans la Figure III-12 est encore un mélange de ces 2 types, mais avec peu d'aiguilles fines et courtes. Ces populations sont fortement différentes de celles à 120 °C : très peu d'aiguilles fines isolées sont visibles dans la population finale, ou alors restent collées sur les faces des grosses particules de 80 μm sur 20 à 30 μm . Enfin, la dissolution elle-même semble beaucoup plus rapide pour des températures plus élevées (Figure III-12 clichés (a), (g) et (h)).

III.1.2.5 Les mécanismes supposés

Comme présenté dans la Figure III-11, à 115 °C, on observe des grandes particules individuelles de taille identique à la taille des particules synthétisées avec de petits cristaux attachés à leur surface. Ceci suggère un mécanisme explicité à la Figure III-13 : une nucléation primaire du sulfate de calcium hémihydrate dans la solution, puis une croissance des nuclei, suivie d'une nucléation secondaire probablement à la surface des particules du sulfate de calcium hémihydrate quand la fraction massique du sulfate de calcium hémihydrate dépasse les 0,5.

Les particules observées à 120 °C, de longues aiguilles individuelles ou agglomérées, suggèrent une nucléation hétérogène de sulfate de calcium hémihydrate sur des particules de gypse, voire secondaire si les particules naissent du bris de particules de sulfate de calcium hémihydrate, et une croissance de ces particules de sulfate de calcium hémihydrate à leur surface. La dissolution des particules de gypse semble se faire essentiellement par les faces latérales libres, les autres faces étant recouvertes par des particules de sulfate de calcium hémihydrate, conduisant à une structure finale creuse. Des mécanismes de formation distincts sont imaginés dans la Figure III-13.

Deux mécanismes peuvent être envisagés pour l'essai à 130 °C. Il est possible que les cristaux de sulfate de calcium hémihydrate nucléent en solution, puis s'agglomèrent sur leur longueur (hypothèse n° 1). Une autre hypothèse (n° 2) est que les cristaux de sulfate de calcium hémihydrate se forment à la surface des particules de gypse, engendrant des faisceaux de cristaux, une partie d'entre eux se détachant. Les mécanismes imaginés sont illustrés dans la Figure III-13.

III. Résultats expérimentaux et discussion

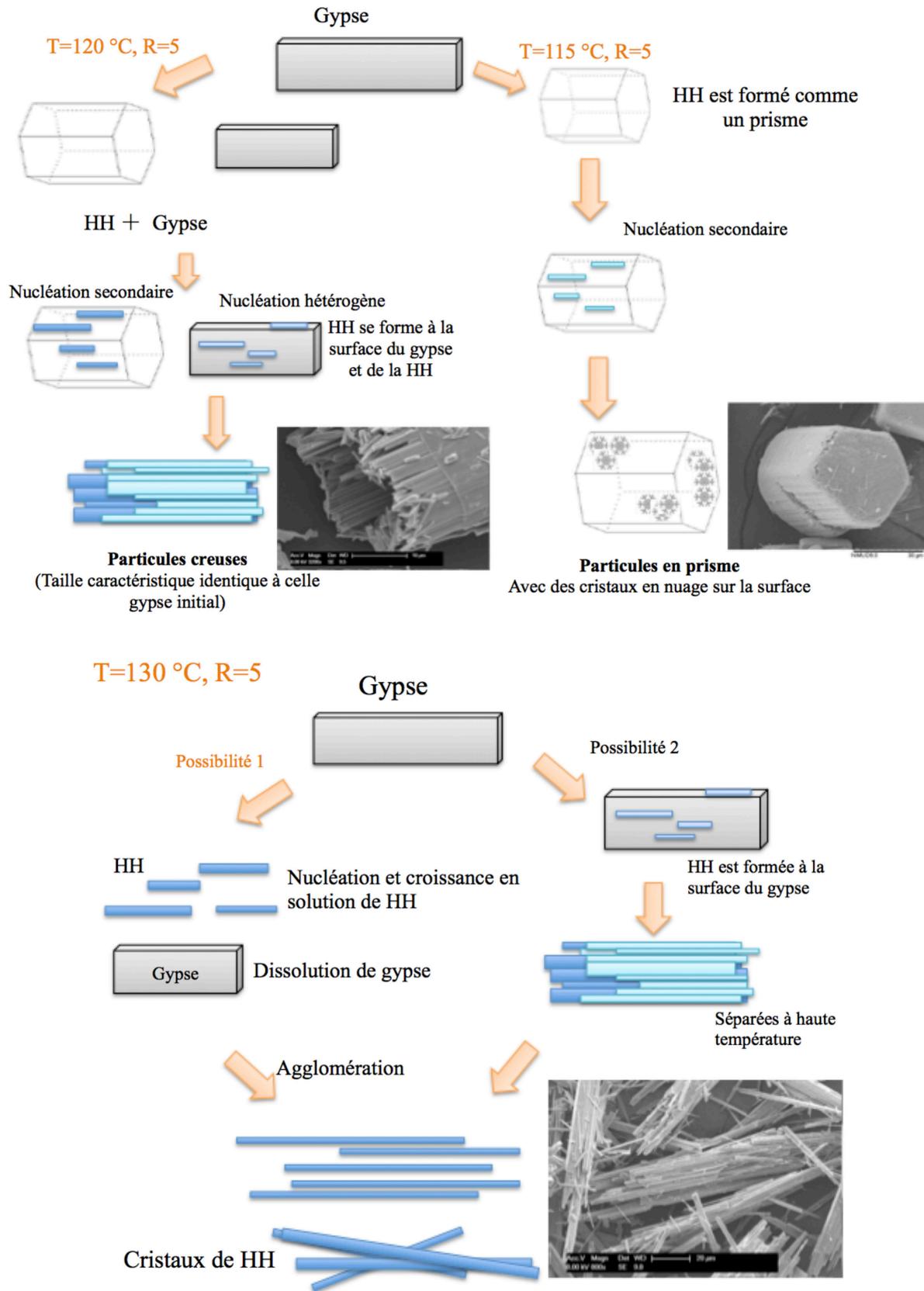


Figure III-13. Mécanismes supposés, pour le rapport massique eau/gypse R= 5 et à T=115, 120 et 130 °C

III.1.2.6 Résultat d'analyse DRX et ATG

1. Analyse DRX

Deux exemples d'évolution des diffractogrammes, à 115 °C et 130 °C respectivement, sont présentés dans la Figure III-14. Nous observons bien que les intensités des pics spécifiques de DH aux positions 11,6°, 20,7°, 23,4° et 29,1° diminuent au cours de la transformation. En revanche, les pics spécifiques de HH aux positions 14,7°, 25,7° et 29,7° commencent à apparaître (pics identifiés dans la partie I.1.1.1.3).

Les formes des cristaux obtenus à trois températures (115, 120 et 130 °C) avec le même rapport massique sont significativement différentes : en forme prismatique, en forme prismatique agglomérée et en forme aciculaire respectivement.

Les cristaux finaux ont été aussi analysés par DRX. La Figure III-15 compare les diffractogrammes de cristaux de DH et des cristaux finaux de HH obtenus à des températures différentes avec les rapports massiques R=3 et R=5. Tous les produits de cristallisation étaient composés de cristaux de sulfate de calcium d'hémihydrate (HH) avec une très faible quantité de DH, et aucune autre phase cristalline n'a été détectée.

Par ailleurs, d'après les diffractogrammes tracés dans la Figure III-16, l'intensité du pic à la position 31,9° représentant la face cristalline (202) est très faible, ce qui nous indique que les produits préparés ont la face latérale plus plate (a), et non comme une pyramide (b) (FOLLNER et al., 2002; F. Li et al., 2013). Et cela est en accord avec les faciès observés par l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB (Figure III-11 et Figure III-12).

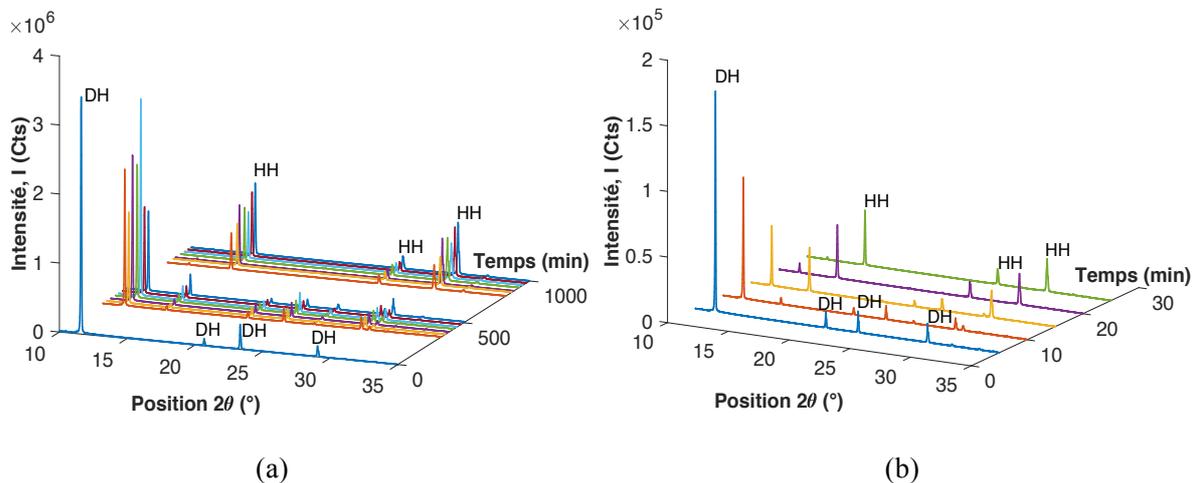


Figure III-14. Évolution des diffractogrammes des poudres prélevées. Rapport massique eau/gypse R= 5 ; T=115 °C (a) et T=130 °C (b).

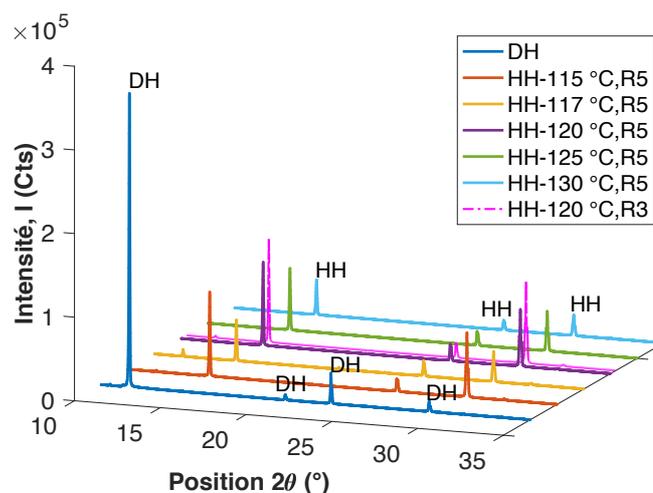
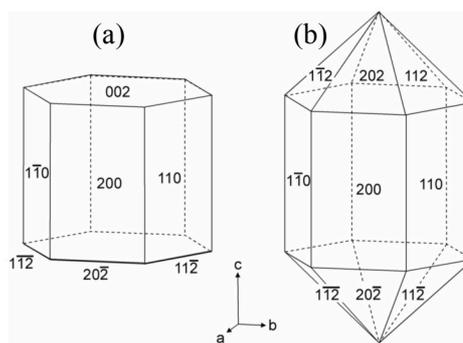
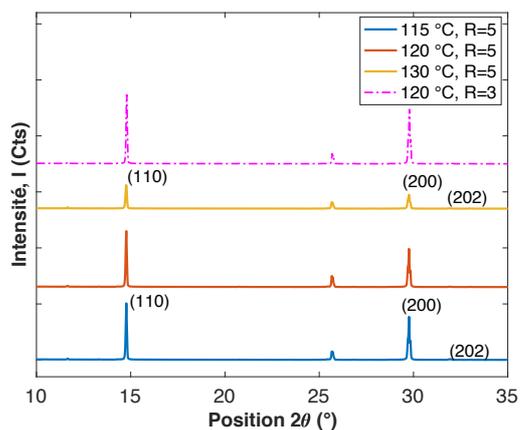


Figure III-15. Comparaison des diffractogrammes de DH et cristaux fins de HH produits à différentes conditions.



(a) DRX des cristaux de HH

(b) Faces cristallines de HH (FOLLNER et al., 2002)

Figure III-16. Diffractogrammes en rayons X des cristaux de HH et faces cristallines de HH.

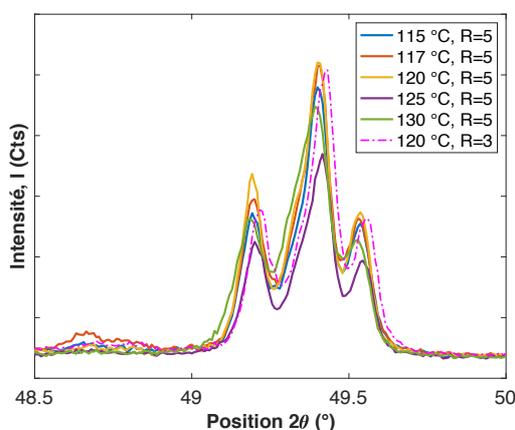


Figure III-17. Diffractogrammes DRX avec un agrandissement partiel entre 48,5° et 50,0° pour tous les cristaux produits à différentes conditions expérimentales.

Afin de vérifier que les solides obtenus sont bien de la forme cristalline α -HH, la Figure III-17 présente un agrandissement entre $48,5^\circ$ et $50,0^\circ$ en position 2θ des diffractogrammes de DRX, conformément à ce que l'on a vu dans notre étude bibliographique (J. MORRIS, 1963). Ces trois pics bien identifiés nous confirment que les cristaux produits à des températures et à des rapports massiques différents sont de forme cristalline α -sulfate de calcium hémihydrate.

2. Analyse ATG

Les cristaux finaux aux différents moments à 115 et 130 °C sont caractérisés par l'analyse ATG (Figure III-18). Le flux de chaleurs pour les cristaux en forme prismatique à 115 °C (220-250 J/g) est plus élevé que celui des cristaux en forme aciculaire (160-205 J/g) (pour plus de détails, voir l'Annexe VII.3). Les pics exothermiques observés à environ 170 °C, pour les quatre échantillons, nous confirment que les cristaux obtenus sont bien constitués de α -sulfate de calcium hémihydrate (α -HH) (Murat, 1982).

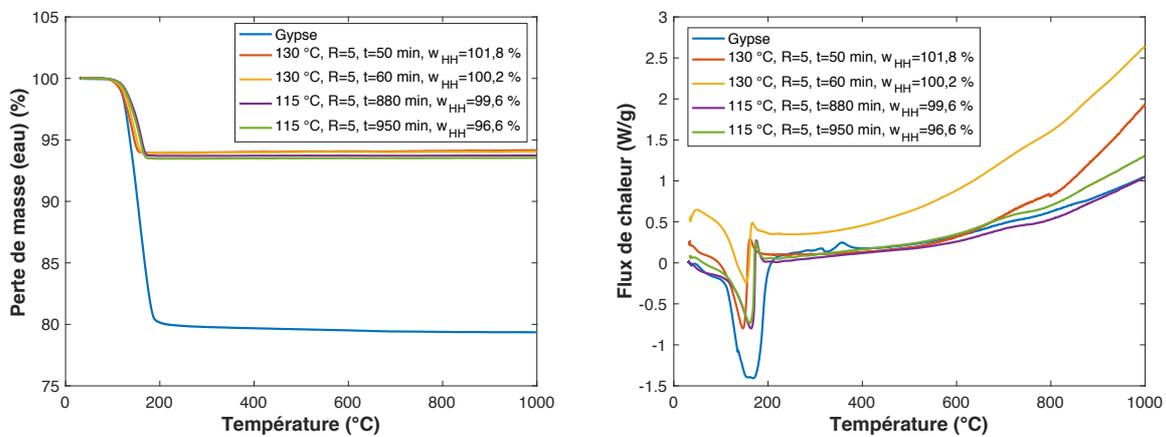


Figure III-18. Diagrammes de perte de masse obtenus par ATG et de flux de chaleur pour une température variant de 30 to 1000 °C, avec une vitesse de 10 °C/min, rapport massique eau/gypse R=5, à différents temps de transformation à T=115 °C et T=130 °C.

III.1.2.7 Les facteurs de forme en volume et en surface

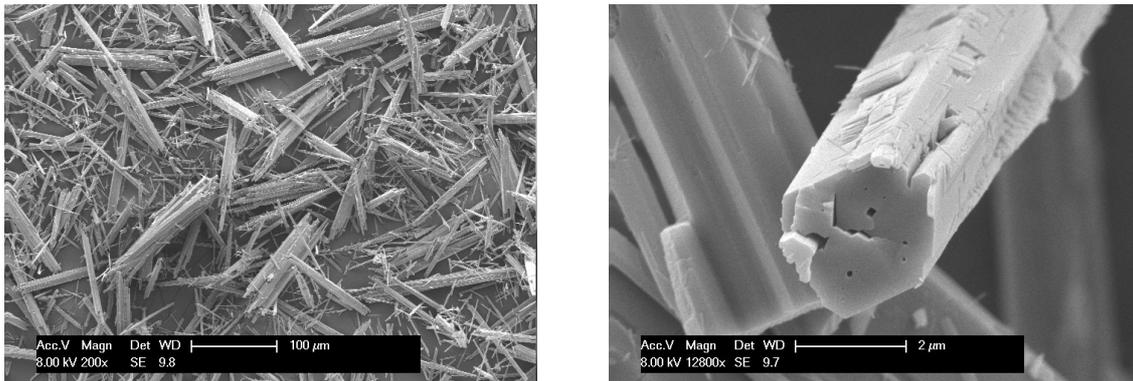
Les photographies MEB de cristaux obtenus à 115 et 130 °C et leurs sections caractéristiques sont détaillées dans la Figure III-19. D'après celles-ci, nous supposons qu'un même type de cristaux se forme dans l'eau pure : toujours selon une forme de prisme avec une section hexagonale, des particules courtes à basse température, mais allongées à haute température (Figure III-20). Les facteurs de forme en volume et en surface sont donc définis respectivement comme :

$$\phi_{v,HH} = \frac{V_{cristal}}{L^3} = \frac{3\sqrt{3}}{8k^2} \quad (\text{III-3})$$

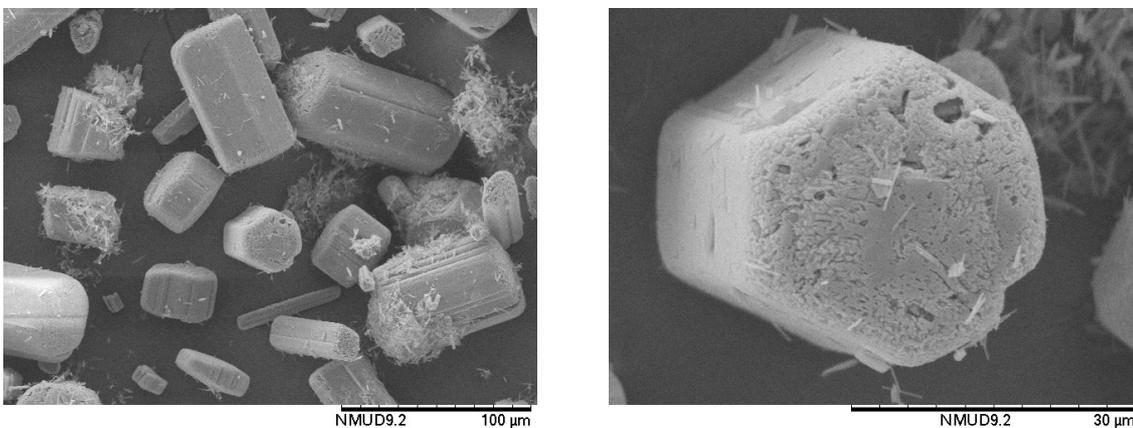
$$\phi_{s,HH} = \frac{S_{cristal}}{L^2} = \frac{3\sqrt{3}}{4k^2} + \frac{3}{k} \quad (\text{III-4})$$

III. Résultats expérimentaux et discussion

où L est la longueur de particules, k est le ratio d'aspect défini par le rapport longueur/diamètre (L/D).



$T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$



$T=115\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$

Figure III-19. Identification des facteurs de forme surfacique et volumique du sulfate de calcium hémihydrate.

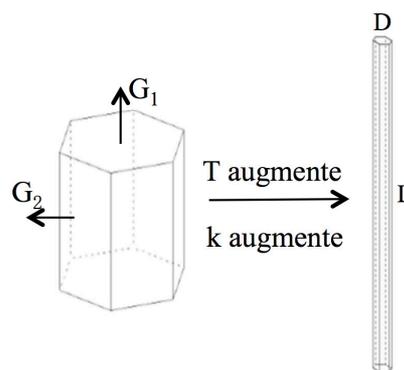


Figure III-20. Schéma supposé de l'évolution de forme des cristaux de HH quand la température augmente.

Comme nous en avons discuté précédemment, les particules obtenues à 120, 125 et 130 °C sont la combinaison de cristaux individuels et agglomérés, alors qu'à 115 et 117 °C, les particules sont individuelles.

En utilisant la même méthode pour analyser les images MEB que ce qui a été présenté dans la partie II.1.3.6 et comme l'exemple pour le gypse naturel dans la partie II.2.8, la fréquence et la courbe cumulée en fonction de 1/ratio d'aspect k (pour avoir des valeurs entre 0 et 1) sur toutes les particules analysées sont présentées à la Figure III-21. Après l'analyse de certaines images à plusieurs facteurs d'échelle différents, le ratio d'aspect (longueur/diamètre) moyen est caractérisé et reporté dans le Tableau III-2 pour les températures 115 et 117 °C. Il est égal respectivement à $1,61 \pm 0,09$ et $1,82 \pm 0,15$.

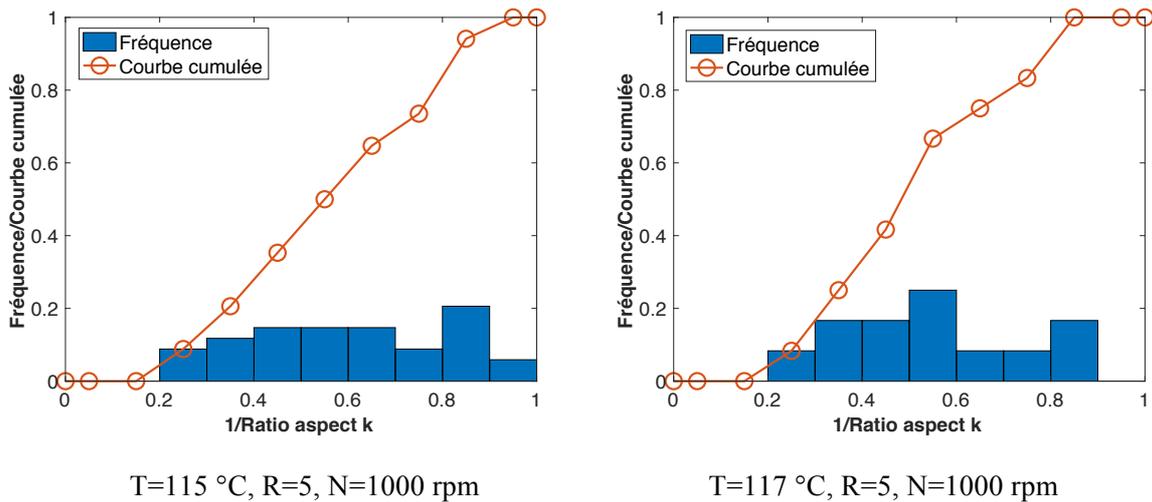


Figure III-21. La fréquence et la courbe cumulée en fonction de 1/Ratio d'aspect k des particules obtenues à R=5, et T=115 et 117 °C.

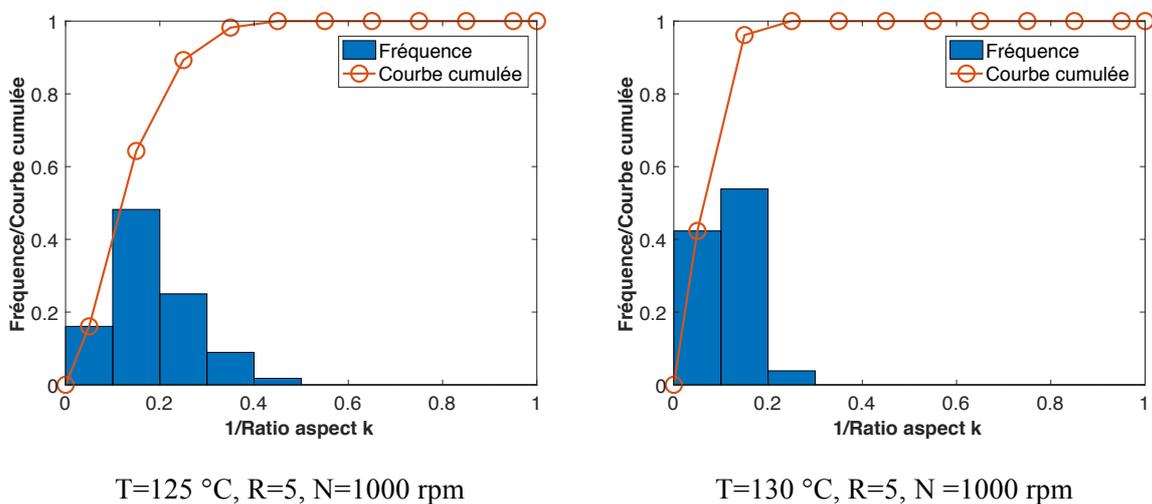


Figure III-22. La fréquence et la courbe cumulée en fonction de 1/Ratio d'aspect k des particules obtenues à R=5, et T=125 et 130 °C.

Par contre, les produits préparés à 125 et 130 °C, comme présentés dans la Figure III-12, sont beaucoup plus allongés, et semble être un mélange de cristaux aciculaires avec un assez grand ratio d'aspect de l'ordre de **20-50**, et de cristaux agglomérés. On peut supposer qu'à 125 et 130 °C les cristaux les plus gros sont issus de l'agglomération de cristaux

III. Résultats expérimentaux et discussion

aciculaires. Par conséquent, en distinguant et analysant avec MATLAB des photographies MEB de particules dispersées à ces deux températures, les fréquences et les courbes cumulées des classes de ratio d'aspect des cristaux sont exposées à la Figure III-22. Les valeurs moyennes de k valent 6,25 et 8,33, et sont reportées dans le Tableau III-2.

Cependant pour les cristaux préparés à 120 °C, en supposant le mécanisme présenté précédemment, la croissance donne lieu a priori à une baisse du ratio d'aspect comme à 115 et 117 °C, puis à partir d'un moment, on observe un grand ratio d'aspect comme à 125 et 130 °C. Du coup, le k moyen global pour une température de 120 °C est estimé à 3,70, par une relation linéaire en fonction de la température (Figure III-23) :

$$k = 0,474T - 53,176 \quad (\text{III-5})$$

avec un coefficient de détermination $R^2=0,99$ (T en °C).

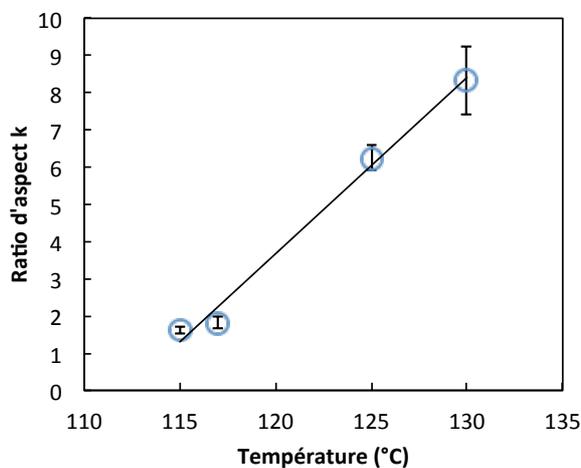


Figure III-23. Relation linéaire de k (ratio d'aspect) en fonction de T (°C).

Tableau III-2. Les ratios d'aspect k et les facteurs de forme des particules produites à une température de 115 à 130 °C.

Température (°C)	Nombre de particules analysé	k	$\phi_{v,HH} = \frac{3\sqrt{3}}{8k^2}$	$\phi_{s,HH} = \frac{3\sqrt{3}}{4k^2} + \frac{3}{k}$
115	25-35	1,61±0,09	0,251	2,365
117	20-45	1,82±0,15	0,196	2,041
120	-	3,70*	0,047	0,905
125	60-80	6,25±0,33	0,017	0,513
130	30-50	8,33±0,93	0,009	0,379

* valeur estimée par la tendance.

Cette valeur de k correspond à un ratio d'aspect théorique c'est-à-dire en l'absence de nucléation primaire hétérogène sur les particules de gypse. Finalement, les facteurs de forme des cristaux produits dans l'eau pure en volume et en surface ont été déterminés par les k et listés dans le Tableau III-2.

De plus, le faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate en cours de synthèse est caractérisé.

Par exemple, pour la transformation à 115 °C pour une rapport massique eau/gypse de 5, les quatre prélèvements avec les pourcentages massiques de sulfate de calcium hémihydrate suivants : 330 min-20,2 % w_{HH} ; 450 min-41,4 % w_{HH} ; 510 min-70,2 % w_{HH} et 950 min-99,6 % w_{HH} ont été analysés. Comme ces échantillons sont des mélanges de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate, il est nécessaire de distinguer ces deux solides sur la même image, puis d'analyser uniquement sur les particules de sulfate de calcium hémihydrate. Lorsque le mélange de solide présente une fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate faible, l'erreur d'analyse du ratio d'aspect estimé est élevée à cause du fait du faible nombre de particules de sulfate de calcium hémihydrate trouvées et caractérisées sur une image. Les ratios d'aspect estimés sont donnés dans le Tableau III-3.

Les fréquences et les courbes cumulées pour ces 4 échantillons sont comparées dans la Figure III-24. Nous pouvons voir que les ratios d'aspect du sulfate de calcium hémihydrate semblent identiques au cours de la transformation : les particules de sulfate de calcium hémihydrate conservent le même faciès, c'est-à-dire que les vitesses de croissance des faces en m/s sont identiques ($G_1 / G_2 = \text{constante}$) (Figure III-20).

Tableau III-3. Ratio d'aspect estimé pour les particules de HH au cours de synthèse. Exemple à T=115 °C, R=5.

Temps (min)	w_{HH} (%)	Nombre de particules de sulfate de calcium hémihydrate analysées/image*	Nombre de particules total/image*	k
330	20,2	5-10	>70	1,61±0,10
450	41,4	10-20	>70	1,67±0,08
510	70,2	10-15	≈30	1,64±0,15
950	99,6	25-35	≈30	1,61±0,09

* entre 3 et 4 images analysées

III. Résultats expérimentaux et discussion

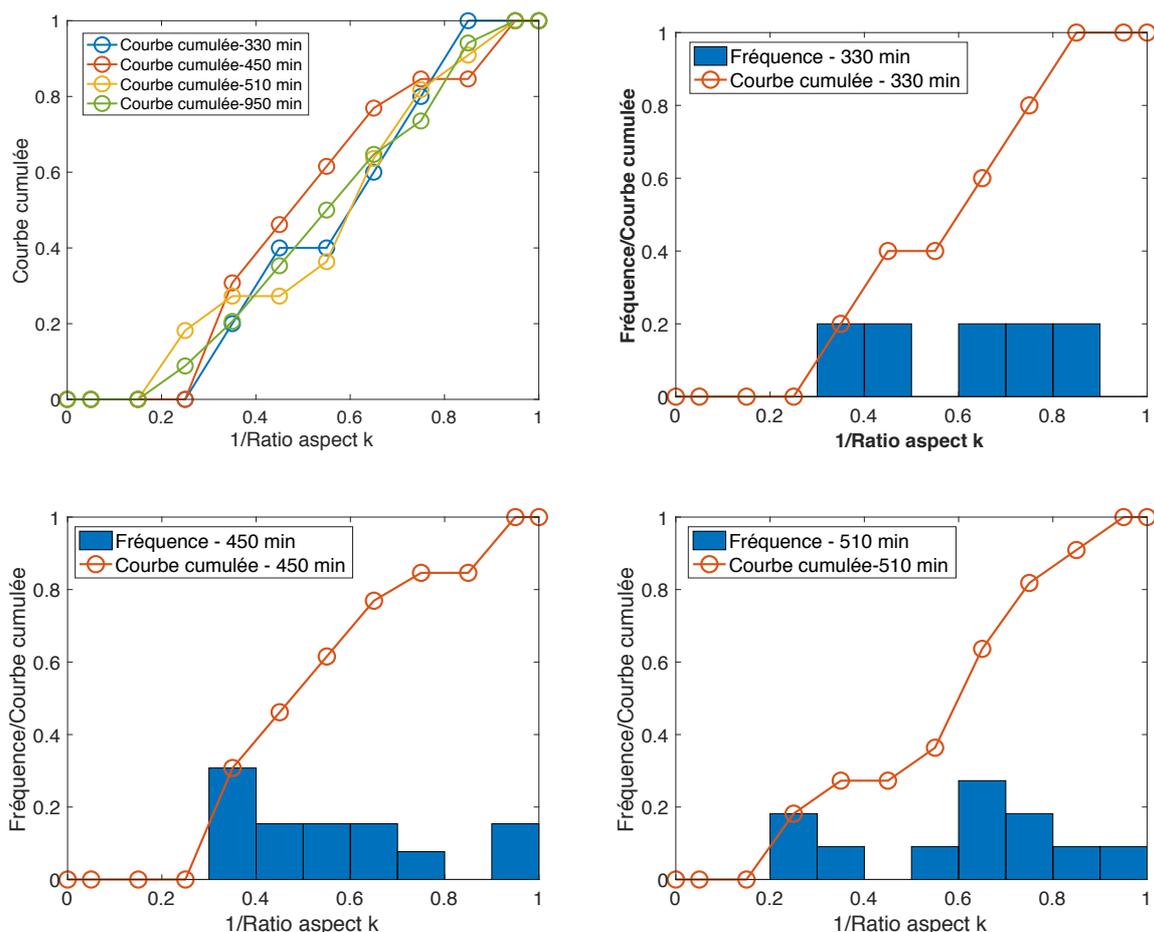


Figure III-24. La fréquence et la courbe cumulée en fonction de $1/\text{Ratio}$ d'aspect k des particules de sulfate de calcium hémihydrate obtenues au cours de synthèse. Exemple à $R=5$ et $T=115$ °C.

III.1.3 Impact de l'ensemencement en sulfate de calcium hémihydrate

III.1.3.1 Le faciès des germes utilisés

Les germes sont produits par une expérience à 130 °C, ratio massique eau/solide $R=5$, vitesse d'agitation $N=500$ rpm. On récupère tout le solide après 40 min (fin de synthèse) et la teneur massique en eau mesurée est de 6,5 % en moyenne ($w_{\text{HH}}=98$ %). La forme des germes utilisés est caractérisée par MEB et présentée dans la Figure III-25. Il est bien observé des particules en forme d'aiguille, et elles ressemblent aux cristaux obtenus à la condition $T=130$ °C, $R=5$, $N=1000$ rpm (Figure III-12, (h) et (i)). On conclut donc que la réduction de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur la forme de cristaux, peut-être a-t-elle une influence sur la cinétique de la transformation de DH à HH en réduisant un peu la vitesse de dissolution et de diffusion (la vitesse de transfert de matière), puisque le temps final de la transformation augmente de 30 à 40 min.

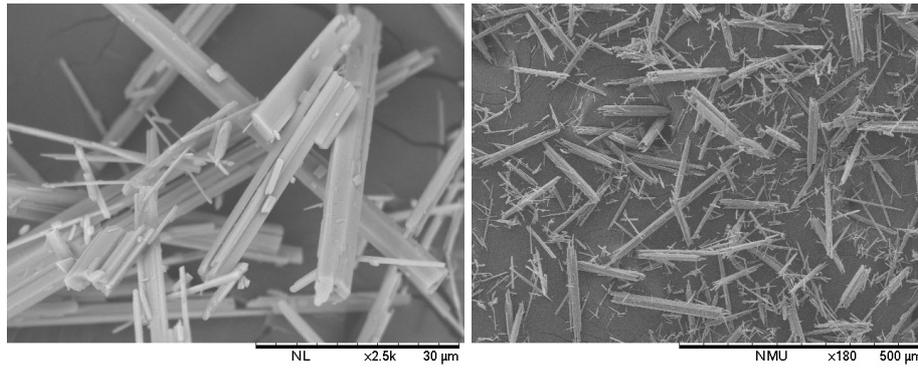


Figure III-25. Photographies MEB des germes utilisés (faciès en aiguille).

III.1.3.2 La cinétique de transformation en présence de germes ayant un faciès en aiguille

En utilisant les germes en forme d'aiguille de HH présentés précédemment, une transformation est réalisée avec 6 % en mole de sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse initial (supposé sans sulfate de calcium hémihydrate), aux conditions $T=120\text{ °C}$, $R=5$ et $N=1000\text{ rpm}$ dans l'eau pure. Ce pourcentage molaire correspond à 6,6 % en masse par rapport à la masse théorique de sulfate de calcium hémihydrate obtenue en fin de synthèse (13 g pour 241,6 g de gypse initial ou 196,0 g de théorique sulfate de calcium hémihydrate). Cette teneur a été choisie en vue de déclencher de la nucléation secondaire.

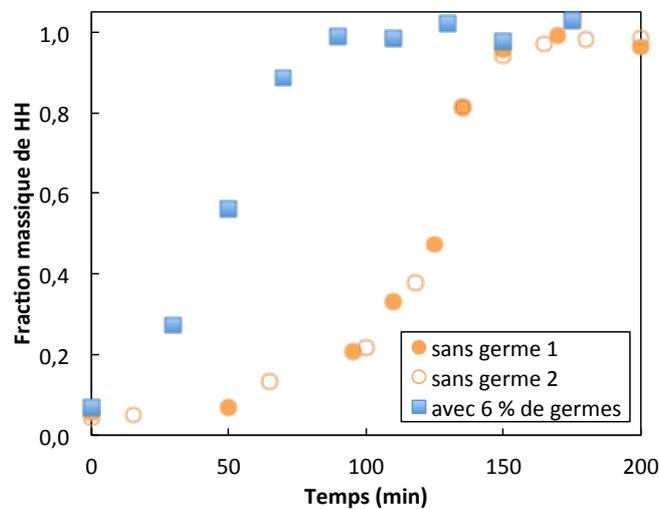


Figure III-26. Évolution de la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate à partir de la mesure de la fraction massique en eau par dessiccation IR. Conditions $T=120\text{ °C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$: sans ou avec 6 % w_{HH} de germes en aiguille.

La Figure III-26 montre que la vitesse de la transformation avec 6 % molaire de semences au départ est environ deux fois plus rapide que celle sans les germes : 90 min au lieu de 170 min. Cette transformation n'est pas limitée par l'étape de nucléation primaire, la nucléation secondaire prend probablement le relais. Les nuclei formés croissent, ce qui implique une vitesse de transformation totale plus élevée.

III. Résultats expérimentaux et discussion

En début de transformation, la fraction massique mesurée en sulfate de calcium hémihydrate est de 0,068 au lieu de 0,053. Le complément vient probablement de la présence de sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse initial.

III.1.3.3 La distribution granulométrique et les tailles moyennes

Pour comparer ces deux transformations de DH à HH sans ou avec 6 % w_{HH} de germes de HH, la distribution granulométrique au cours du temps est présentée dans la Figure III-27. En présence de germes, le mode de la distribution de taille en volume se situe à 40 μm au lieu de 80 μm (sans ensemencement).

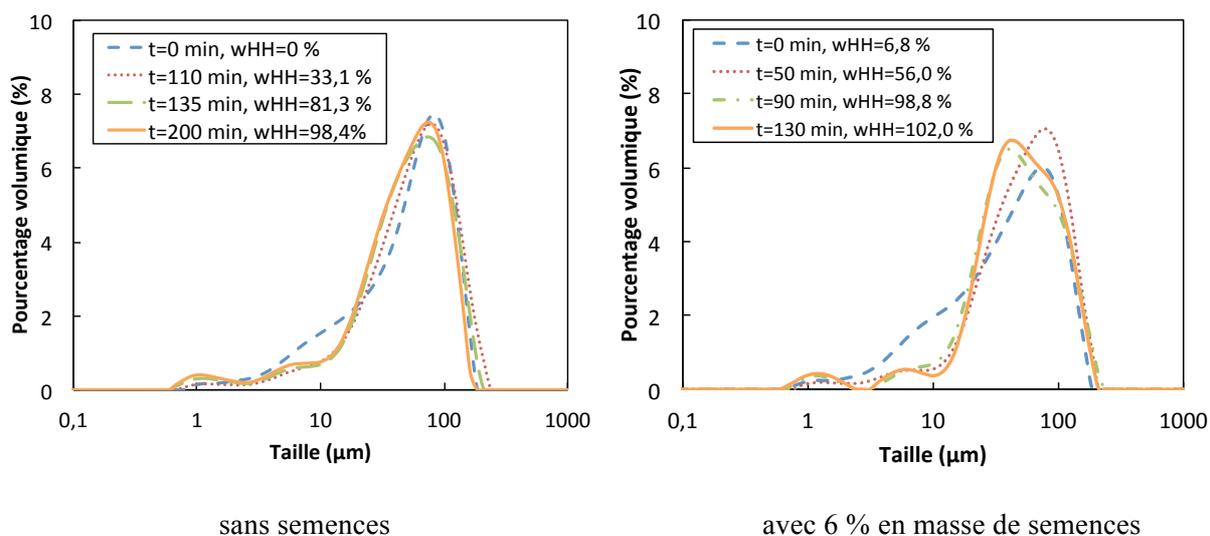


Figure III-27. Évolution de la distribution de taille en fonction du temps à 120 °C, R=5 : sans ou avec 6% w_{HH} de germes en aiguille.

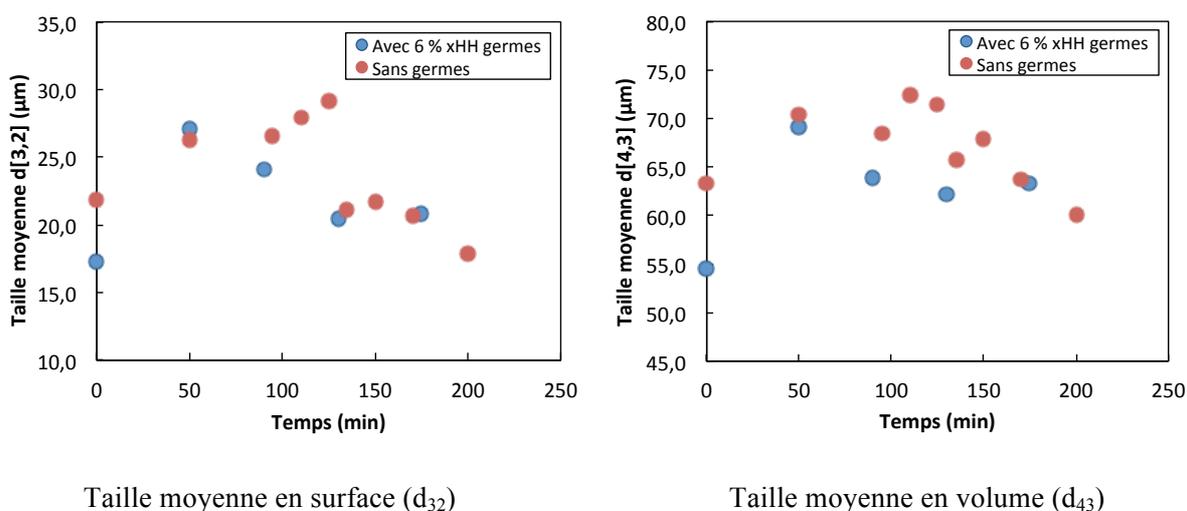


Figure III-28. Évolution des tailles moyennes d_{32} (distribution de taille en surface) et d_{43} (distribution de taille en volume) de la suspension en fonction du temps à 120 °C, R=5 : sans ou avec 6% w_{HH} de germes en aiguille.

Au cours du temps, la taille moyenne a tendance à diminuer jusqu'à la fin, pour atteindre un $d[4,3]$ final de $63 \mu\text{m}$, qui est plus grand que la taille initiale. Au départ, à $t=0$ min, en présence de germes en forme d'aiguille dont la taille moyenne $d[4,3]$ est plus basse, la taille moyenne est plus petite que celle sans germe (où l'on retrouve plutôt la taille des cristaux de gypse).

III.1.3.4 Les faciès des cristaux obtenus

Les cristaux obtenus au cours du temps sont caractérisés et les faciès observés à l'aide d'analyse MEB (voir la Figure III-29).

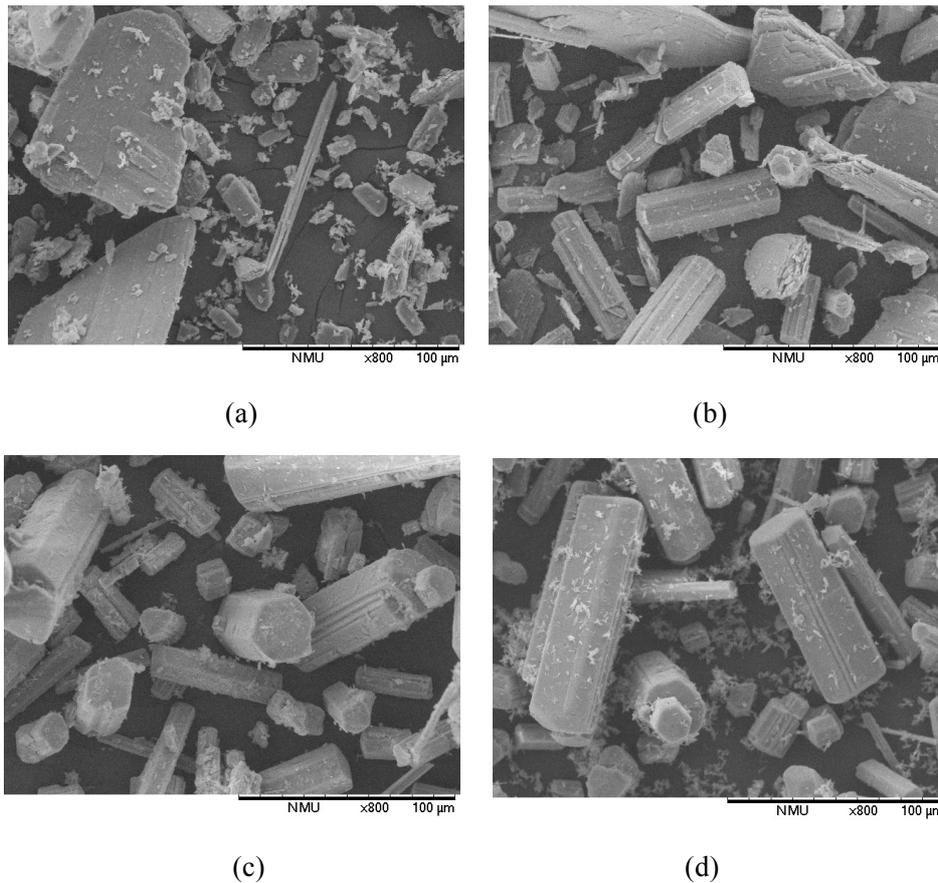


Figure III-29. Photographies MEB de particules après séchage pour un rapport massique eau/gypse $R=5$, $T=120^\circ\text{C}$: avec $6\% x_{\text{HH}}$ de germes : (a) 0 min-6,8 % HH, (b) 50 min-56 % HH, (c) 90 min-98,8 % HH, (d) 175 min-103 % HH.

Il est observé qu'avec des germes de HH ayant des formes en aiguille (fraction massique 6 %), les cristaux obtenus ont la forme de prisme avec une section hexagonale évidente. Les cristaux obtenus sont différents des particules creuses obtenues à $T=120^\circ\text{C}$, $R=5$, $N=1000$ rpm, sans germes (Figure III-4 et Figure III-5). Ces photographies sont présentées à 4 moments : 0 min-6,9 % HH, 50 min-56 % HH, 90 min-98,8 % HH et 175 min-103 % HH. Le temps de transformation final est supposé être entre 80-90 min. À 90 min avec 98,8 % w_{HH} , la transformation vient de finir, la surface des cristaux est plus lisse qu'à 175 min, où l'on trouve beaucoup de petits morceaux autour des grandes particules. On suppose que ceux-ci viennent

III. Résultats expérimentaux et discussion

de la nucléation secondaire. Avec germes, on ne trouve plus une nucléation en surfaces des particules comme cela a été présenté dans le mécanisme sans germes (Figure III-6). La présence des germes favorise donc la nucléation secondaire de prisme dans la solution, la nucléation primaire hétérogène devient négligeable, ce qui permet d'orienter le faciès des cristaux formés.

III.1.3.5 Les facteurs de forme des cristaux obtenus

De la même façon, le ratio d'aspect est identifié par l'analyse image (Figure III-30) à $2,58 \pm 0,3$ avec plus de 30 particules analysées. Cette valeur est inférieure à celle estimée à 120 °C dans l'eau pure, qui est supposé un mélange avec des aiguilles agglomérées. Donc les facteurs de forme avec ensemencement valent 0,098 et 1,358 en volumique et surfacique, respectivement.

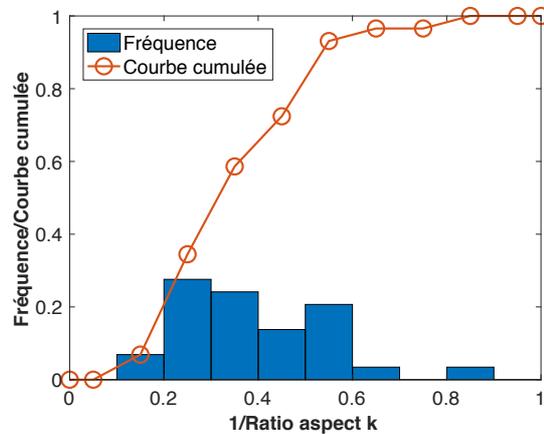


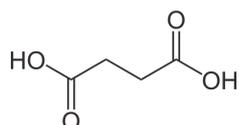
Figure III-30. La fréquence et la courbe cumulée en fonction de 1/Ratio d'aspect k des particules de sulfate de calcium hémihydrate obtenues au cours de synthèse avec ensemencement.

III.2 Impact des additifs et de leurs concentrations

Après avoir étudié, pour une eau sans additifs, les impacts de la température et du rapport massique eau/gypse sur la transformation et la nature des cristaux, nous souhaitons caractériser l'impact de deux additifs, classiquement utilisés dans l'industrie. Li F *et al* (F. Li et al., 2013) ont utilisé l'acide succinique pour contrôler la forme des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate. Avec notre appareil permettant, à la différence des travaux précédents, le maintien de la température dès le début des essais, nous avons réalisé des essais avec ajout d'une part d'acide succinique, d'autre part de sulfate de potassium K_2SO_4 , un sel de métal neutre mais dont l'anion peut former des complexes avec l'ion Ca^{2+} , modifiant ainsi la sursaturation.

III.2.1 Impact de l'acide succinique

L'acide succinique est un di-acide carboxylique aliphatique, et sa formule topologique est :



Cet acide organique aux deux groupes carboxyles peut céder deux protons pour donner l'ion succinate, selon un équilibre acido-basique en solution aqueuse. C'est un acide faible : $pK_{a1} = 4,2$ et $pK_{a2} = 5,6$ (à 20 °C). (Yasuda, 1959)



III.2.1.1 Impact de la concentration sur la cinétique de la transformation

Pour une température de 120 °C, et un rapport massique eau/gypse $R=5$, des concentrations croissantes d'acide succinique (noté ASu) ont été étudiées : 0,02 ($1,69 \times 10^{-3}$ mol/kg), 0,05 ($4,23 \times 10^{-3}$ mol/kg) et 0,1 ($8,47 \times 10^{-3}$ mol/kg) g/100 g eau. À chaque concentration, on observe l'évolution des fractions massiques (Figure III-31). Pour comparaison, l'expérience avec eau pure (noté : ASu 0 g/100 g eau) est aussi représentée dans cette figure. Comme précédemment, les cercles indiquent les points choisis pour la représentation des distributions granulométriques et pour les photographies issues du microscope électronique à balayage.

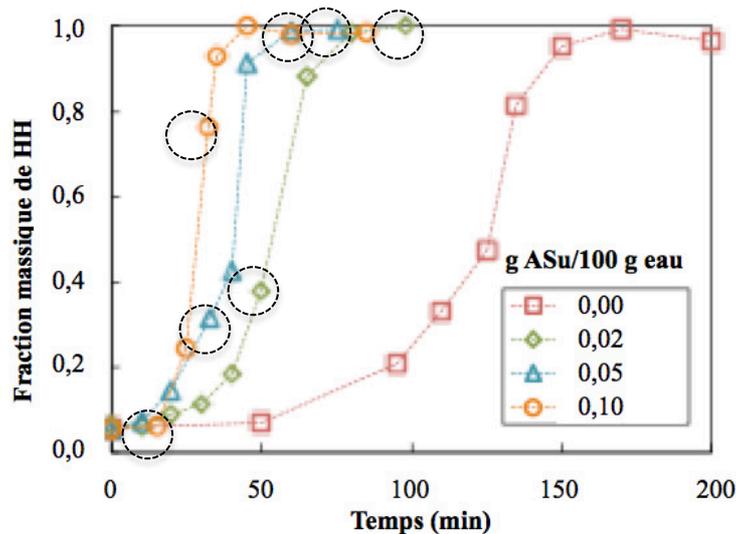


Figure III-31. Évolution de la fraction massique de l'hémihydrate, basée sur les teneurs en eau mesurées par la dessiccation IR. Rapport massique eau/gypse R=5 et T=120 °C : la concentration d'acide succinique 0, 0,02, 0,05 et 0,1 g/100 g eau.

D'après la Figure III-31, l'ajout d'acide accélère fortement la transformation. Par exemple, le temps de fin de transformation (fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate supérieure à 95 %) passe de 160 min sans additif à 80 min avec 0,02 g/100 g eau d'acide succinique. À titre indicatif, l'évolution de la constante de temps avec cette concentration est également représentée à la Figure III-31.

III.2.1.2 Impact de la concentration sur la distribution granulométrique et les tailles moyennes

La Figure III-32 présente les diamètres moyens au cours de la transformation à différentes concentrations d'acide succinique et la Figure III-33 compare les distributions granulométriques en fin de transformation. Les diamètres moyens finaux en volume et surface diminuent quand la concentration en acide succinique augmente. La répartition des particules dans les classes de taille que présentent les distributions granulométriques sont fortement modifiées :

- Sans additif, trois populations existent, une majoritaire entre 10 et 200 μm , et deux minoritaires entre 5 et 10 μm et autour de 1 μm .
- Pour des concentrations d'acide succinique de 0,02 et 0,05 g/100 g eau, deux populations en volume existent, une majoritaire entre 5 et 200 μm , et une minoritaire autour de 1 μm .
- Pour une concentration de 0,1 g/ 100 g eau, on observe à nouveau, trois populations, deux majoritaires entre 5 et 50 μm , et entre 50 et 200 μm et une minoritaire autour de 1 μm .

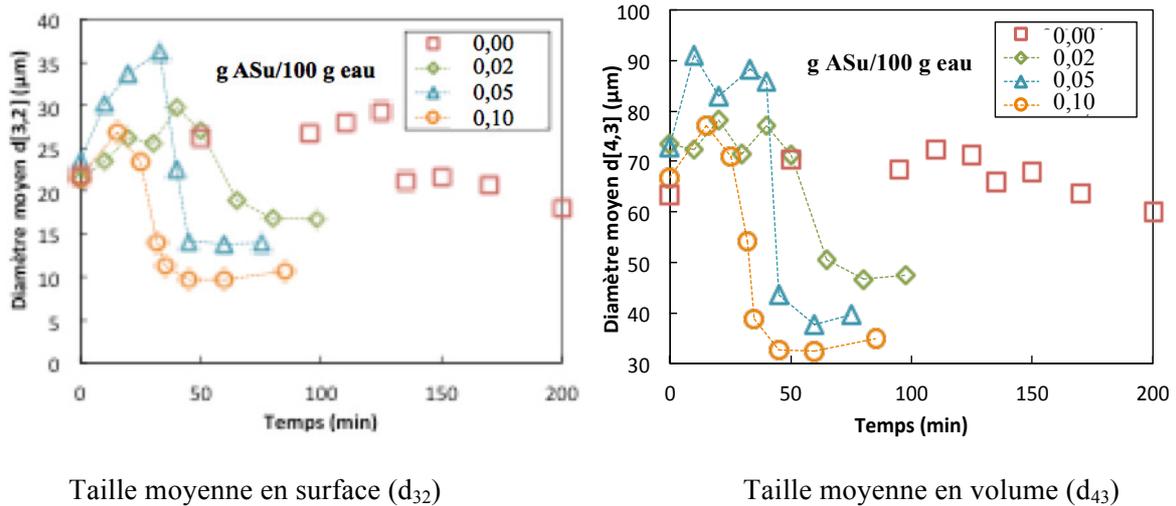


Figure III-32. Évolution des tailles moyennes d_{32} (en surface) et d_{43} (en volume) de la suspension à $T=120\text{ °C}$ pour un rapport massique eau/gypse $R=5$, des concentrations en acide succinique de 0, 0,02, 0,05 et 0,1 g/100 g eau.

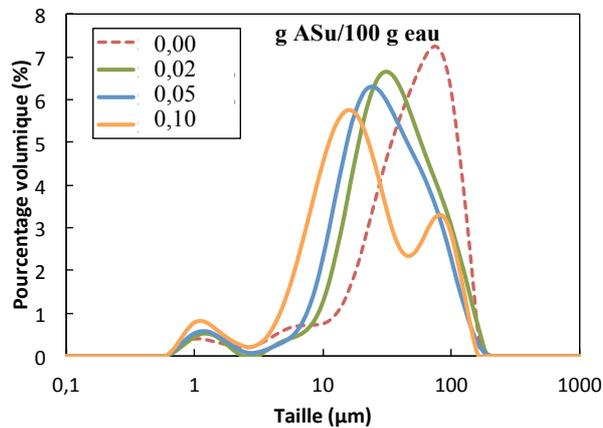


Figure III-33. Influence de la concentration en acide succinique sur la distribution granulométrique finale à $T=120\text{ °C}$ pour un rapport massique eau/gypse $R=5$, des concentrations en acide succinique, de 0, 0,02, 0,05 et 0,1 g/100 g eau.

III.2.1.3 Impact de la concentration sur les faciès des cristaux

Avec une concentration en acide succinique de 0,02 g/ 100 g eau d'acide succinique, les clichés de microscopie (MEB) (Figure III-34), montrent des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate de section hexagonale « parfaite » (Figure III-34 (a) et (b)). Avec une concentration de 0,05 g/100 g eau, les cristaux ont toujours une section hexagonale et leurs faces semblent plus lisses : il n'y a pas de petits cristaux collés à leur surface (Figure III-34 (c) et (d)). Pour la plus forte concentration (Figure III-34 (e), (f) et (g)), on obtient des cristaux avec un plus grand ratio d'aspect (longueur/largeur), mais effectivement accompagnés d'une population d'aiguilles de section difficilement identifiable ; par ailleurs, de nombreux petits cristaux semblent avoir grossi à la surface des hexagones. L'absence de particules fibreuses, comme sur les clichés de poudre en l'absence d'acide succinique, est en tout cas frappante.

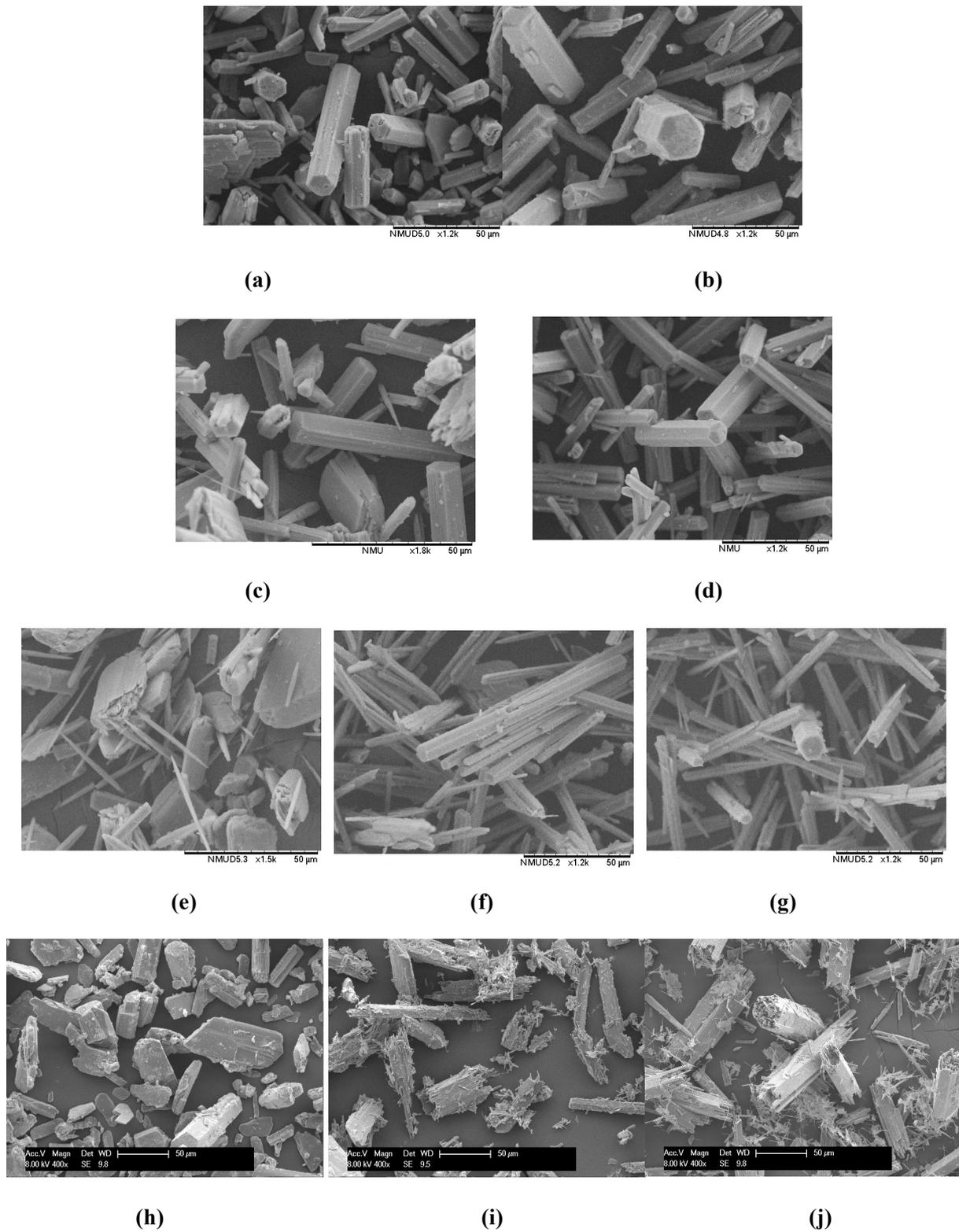


Figure III-34. Photographies MEB de particules après séchage pour différents rapports massiques eau/gypse $R=5$ et $T= 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ à différents temps. $ASu=0,02\text{ g}/100\text{ d'eau}$: (a) 50 min-37,9 % HH, (b) 98 min-100,5 % HH; $ASu=0,05\text{ \%}$: (c) 30 min-31,4 % HH, (d) 75 min-99,3 % HH ; $ASu=0,1\text{ \%}$: (e) 15 min-6,2 % HH, (f) 32 min-76,3 % HH, (g) 55 min-99,7 % HH ; $ASu=0\text{ g}/100\text{ g eau}$: (h) 110 min-33,1 % HH, (i) 135 min-81,3 % HH, (j) 200 min-98,4 % HH

Au début de la transformation, comme le montre la Figure III-34 (e), les cristaux de sulfate de calcium hémihydrate ont une forme d'aiguille. Ils ne semblent pas se former à la surface des cristaux de gypse, mais plutôt en solution. La surface de contact entre le gypse solide et la solution n'étant pas masquée par des nuclei ou des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate. La vitesse de dissolution du gypse serait donc plus grande que celle dans l'eau pure, entraînant une transformation plus rapide.

III.2.1.4 Le mécanisme supposé

L'acide succinique jouerait le rôle de modificateur de faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate, mais aussi de « protecteur » de la surface des particules de gypse, empêchant ainsi la nucléation hétérogène du sulfate de calcium hémihydrate sur le gypse.

Le mécanisme de l'acide succinique sur le contrôle du faciès des cristaux correspond à l'adsorption sélective d'un groupe moléculaire sur des plans cristallins spécifiques pour modifier leur énergie de surface. En tant que modificateur cristallin, l'acide succinique participe à une interaction chimique avec les atomes de calcium sur les faces des cristaux de gypse ou de sulfate de calcium hémihydrate par l'intermédiaire du groupe carboxyle ($\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^{2-}$). Au début du processus, l'acide succinique s'adsorbe sur les faces polaires des cristaux de gypse. Une fois que les particules de sulfate de calcium hémihydrate sont formées, selon Zürz *et al.* (Zürz *et al.*, 1991), les molécules d'acide succinique ont tendance à s'adsorber sur les faces cristallines polaires telles que (002, 202) (Figure III-16 (b)), plutôt que sur les faces prismatiques telles que (200, 110) (Figure III-16 (b)). Cette adsorption inhiberait la croissance cristalline des faces polaires. L'addition d'acide succinique conduit donc à des cristaux plus longs de section transversale hexagonale et de ratio d'aspect plus élevé (Figure III-35). Il ne faut pas non plus oublier que l'acidité de la solution, apportée précisément par l'acide succinique, peut favoriser la dissolution du gypse.

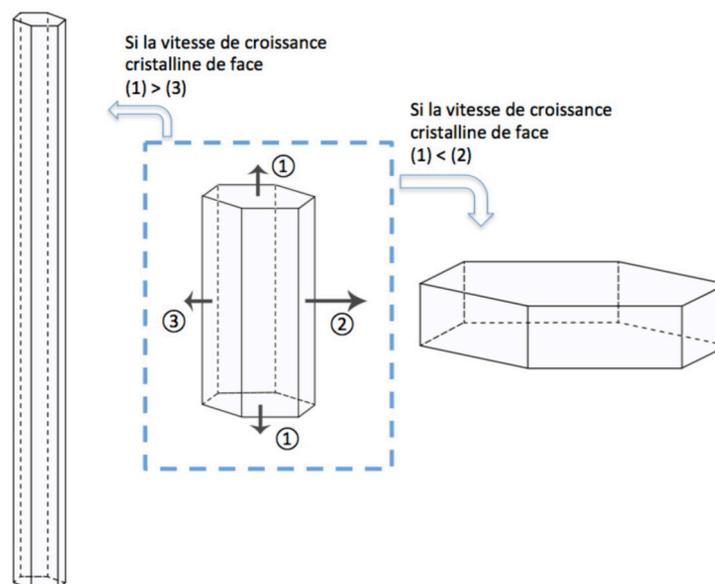


Figure III-35. Impact de la vitesse de croissance cristalline des faces sur le faciès des cristaux formés

III.2.1.5 Détermination des facteurs de forme des cristaux obtenus avec l'acide succinique

Le faciès observé dans la Figure III-34 des cristaux obtenus avec l'ajout d'acide succinique, est aussi en forme de prisme ou de bâton, avec une section hexagonale. Donc les facteurs de forme estimés avec les mêmes équations (équations (III-3) et (III-4)) en fonction du ratio d'aspect. Selon la même méthode que présentée précédemment, les images MEB des particules dispersées sont analysées avec MATLAB, et la fréquence et la courbe cumulée sur des classes de ratio d'aspect sont présentées dans la Figure III-36. Les k moyen selon la concentration pour plusieurs images à des facteurs d'échelle différents sont listés dans le Tableau III-4, ainsi que les facteurs de forme estimés par le k trouvé. Dans le tableau, nous trouvons aussi le k estimé dans l'eau pure, à titre de comparaison. Au regard des faciès présentés à la Figure III-34, le k estimé à 120 °C sans l'acide semble logique, si l'on suppose que le solide est un mélange de cristaux prismatiques et d'agglomérats de cristaux en aiguilles.

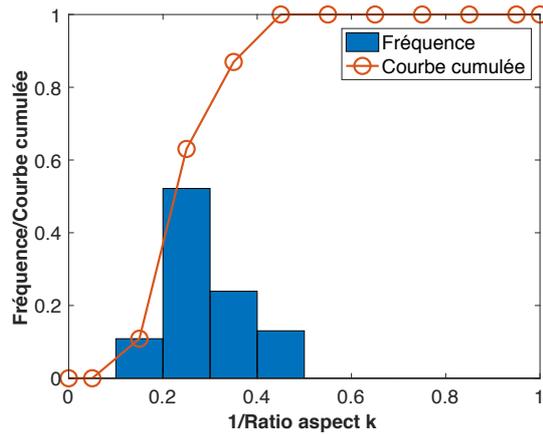
En outre, en comparant avec les résultats d'analyse d'images des cristaux dans l'eau pure (Figure III-21), la distribution du ratio d'aspect des cristaux obtenus avec l'acide succinique est plus étroite (Figure III-36), cela signifie que ces cristaux sont individuels et leur forme est plus homogène. Cela prouve encore une fois que l'acide succinique est un bon modificateur de faciès à concentration modérée des cristaux HH dans ce procédé de transformation de DH à HH. En effet, au delà de 0,02 g ASu/100 g eau, le ratio d'aspect k augmente si la concentration en acide succinique augmente. A 0,02 g ASu/100 g eau, le ratio d'aspect est proche de celui théorique obtenu à 120 °C. L'acide @ jouerait donc essentiellement le rôle de protecteur des surfaces de particules de gypse.

Tableau III-4. Les ratios d'aspect k et les facteurs de forme des particules obtenues à la température 120 °C et le rapport massique R=5, avec la concentration massique d'acide succinique à 0,02, 0,05 et 0,1 g ASu/ 100 g eau.

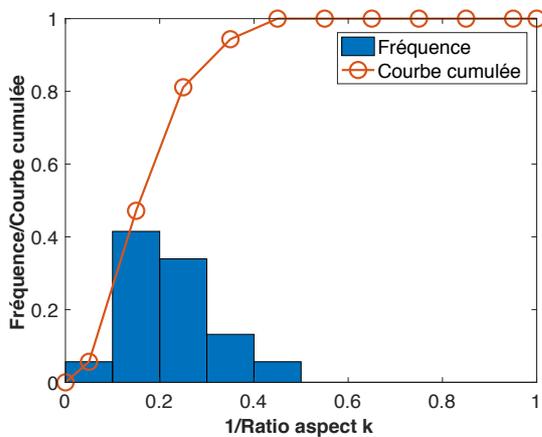
Température (°C)	Concentration massique (g ASu/100 g eau)	Nombre de particules analysées/image**	k	$\phi_{v,HH} = \frac{3\sqrt{3}}{8k^2}$	$\phi_{s,HH} = \frac{3\sqrt{3}}{4k^2} + \frac{3}{k}$
120	0	-	3,70*	0,047	0,905
120	0,02	65-75	3,13±0,36	0,066	1,091
120	0,05	50-90	4,17±0,28	0,037	0,794
120	0,10	80-100	5,88±0,75	0,019	0,548

* valeur estimée dans le Tableau III-2.

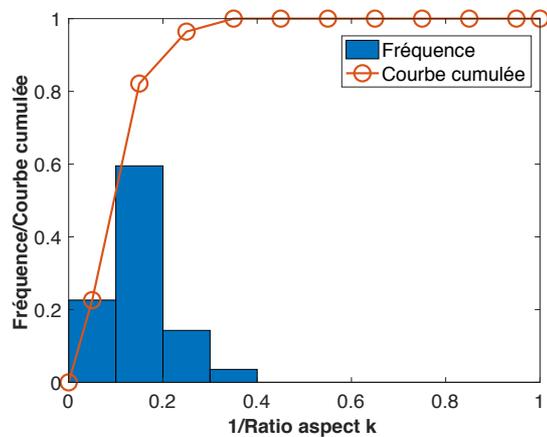
** entre 3 et 4 images analysées



T=120 °C, R=5, ASu=0,02 g ASu/100 g eau



T=120 °C, R=5, ASu=0,05 g ASu/100 g eau



T=120 °C, R=5, ASu=0,1 g ASu/100 g eau

Figure III-36. La fréquence et la courbe cumulée en fonction de 1/ratio d'aspect k des particules obtenues à T=120 °C et R=5, avec la concentration massique d'acide succinique à 0,02, 0,05 et 0,1 g ASu/100 g eau.

III.2.2 Impact de la température avec l'acide succinique

III.2.2.1 Impact de la température sur la cinétique de la transformation

On étudie ici effet de la température sur la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate dans une solution d'acide succinique avec une concentration de 0,02 g ASu/100 g eau ($1,69 \times 10^{-3}$ mol/kg). Les températures choisies sont 115, 120 et 125 °C pour R=5 et N=1000 rpm. L'évolution de la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate dans les solides à ces trois températures est présentée dans la Figure III-37. Comme toujours, les cercles indiquent les points choisis pour la représentation des distributions granulométriques et pour les photographies issues du microscope électronique à balayage.

Il est observé que dans la solution d'acide succinique, la température joue toujours un rôle très important. Lorsque la température augmente de 115 °C à 120 °C, la transformation est accélérée : le temps final est de 300 min à 115 °C et de 90 min à 120 °C. Cependant, cette

diminution du temps de synthèse est moins marquée quand la température varie de 120 à 125 °C.

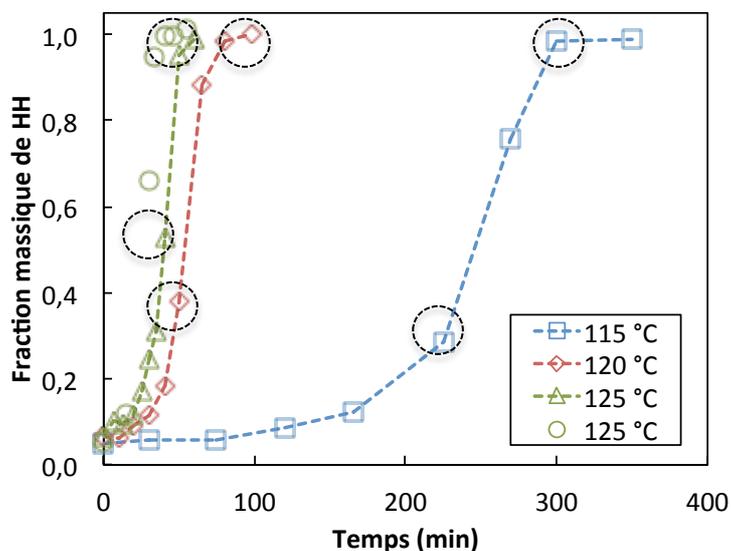


Figure III-37. Évolution de la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate, basée sur les teneurs en eau mesurées par dessiccateur IR. Rapport massique eau/gypse $R=5$ et la concentration d'acide succinique $ASu=0,02$ g /100 g eau ; à $T=115, 120$ et 125 °C.

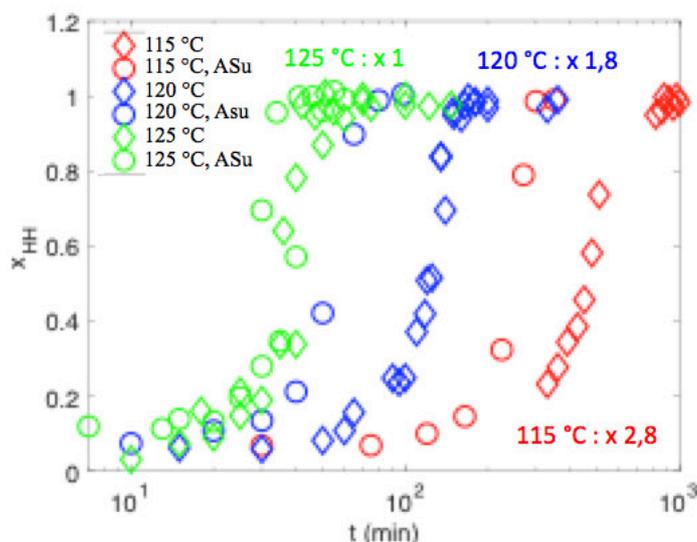


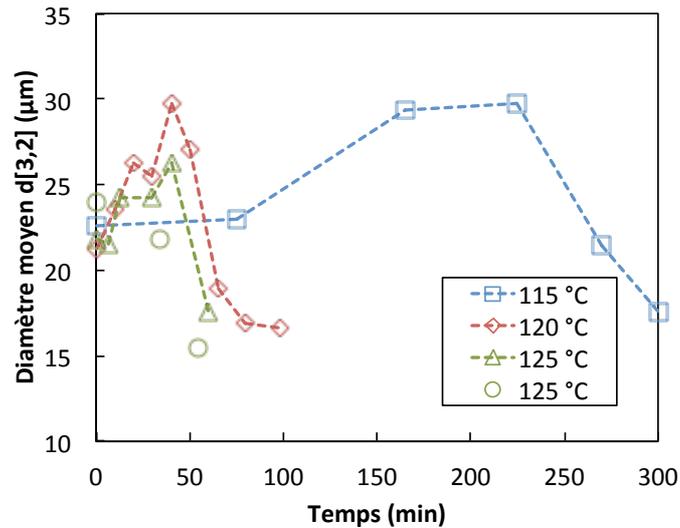
Figure III-38. Comparaison de la fraction molaire de HH en échelle logarithmique entre la cinétique dans l'eau pure et dans l'acide succinique ($ASu=0,02$ g /100 g eau) à la température $T=115, 120$ et 125 °C pour un rapport massique eau/gypse $R=5$.

Afin de vérifier l'effet combinatoire de la température et la concentration d'acide succinique, la Figure III-38 compare l'évolution des fractions massiques en fonction de la température (115, 120 et 125 °C) et de la concentration en acide succinique (0 et 0,02 g ASu/100 g eau). Pour voir mieux les différences, l'échelle de temps est logarithmique. D'après cette figure, nous observons qu'à même température, en présence d'acide succinique à 0,02 g ASu/100 g eau la vitesse de transformation de gypse en sulfate de calcium

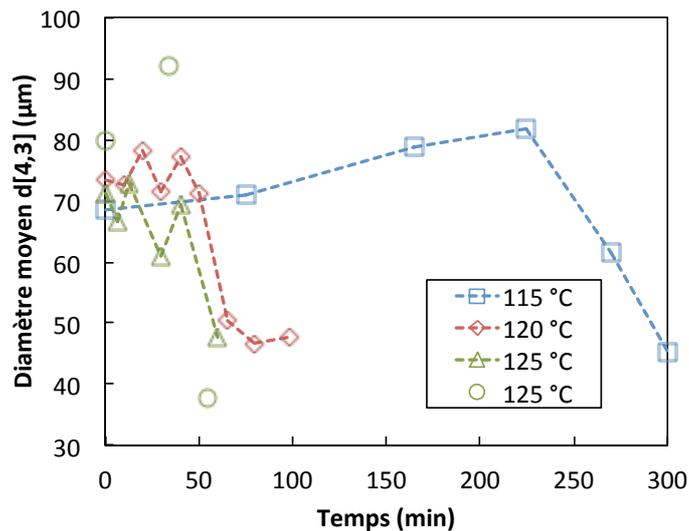
hémihydrate est accélérée. Néanmoins, cette accélération sur la cinétique est moins significative à haute température, comme 125 °C.

III.2.2.2 La distribution granulométrique et les tailles moyennes.

La taille moyenne et la distribution granulométrique sont mesurées et montrées dans la Figure III-39 et Figure III-40. L'évolution des tailles moyennes $d_{3,2}$ et $d_{4,3}$ est toujours identique : augmentation, diminution et puis stabilisation. A même concentration, les tailles des particules finales sont très proches pour des températures variant de 115 °C à 125 °C.



Taille moyenne en volume ($d_{4,3}$)



Taille moyenne en surface ($d_{3,2}$)

Figure III-39. Évolution des tailles moyennes $d_{3,2}$ (en surface) et $d_{4,3}$ (en volume) de la suspension à rapport massique eau/gypse $R=5$ et la concentration d'acide succinique $ASu=0,02 \text{ g}/100 \text{ g}$ eau ; à $T=115, 120$ et 125 °C .

La Figure III-40 compare aussi les distributions granulométriques au temps final pour les produits obtenus dans l'eau pure et dans l'acide succinique concentré à 0,02 g /100 g eau aux températures de 115, 120 et 125 °C. Dans l'eau pure, avec l'augmentation de la température, une population présentant des tailles de particules inférieures à 10 µm apparaît. Cependant, en présence d'acide succinique, les distributions granulométriques au temps final sont semblables.

On peut donc conclure que seule la concentration en acide succinique dans la solution contrôle la taille de particules, indépendamment de la température. Pour plus détails sur le faciès, des observations MEB ont été effectuées.

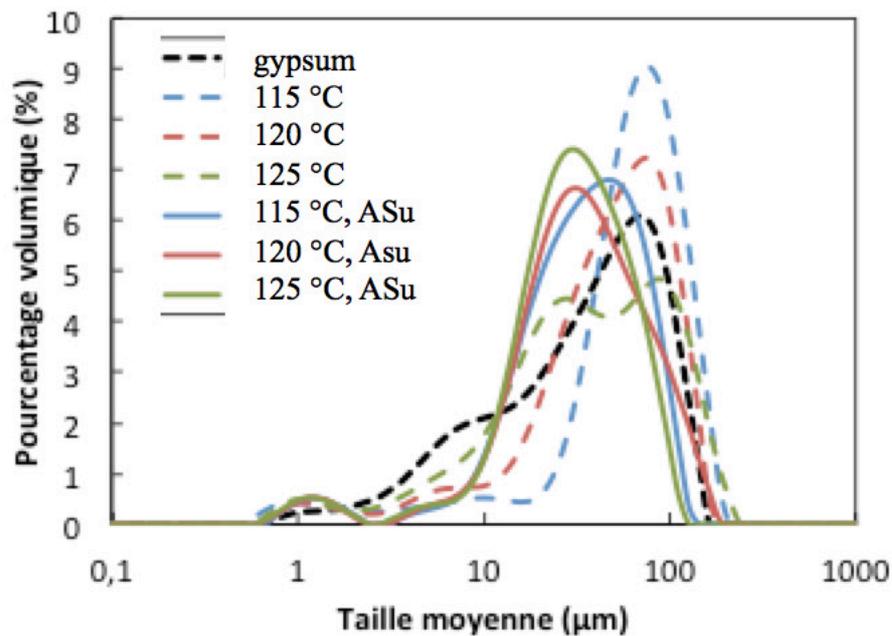


Figure III-40. Comparaison de la distribution granulométrique entre les produits finaux obtenus dans l'eau pure et dans l'acide succinique (ASu=0,02 g /100 g eau) à la température T=115, 120 et 125 °C pour un rapport massique eau/gypse R=5.

III.2.2.3 Impact de la concentration sur les faciès des cristaux

Les faciès des particules à différents moments sont observés et présentés dans la Figure III-41 au même grossissement. En présence d'acide succinique, les particules de sulfate de calcium hémihydrate se forment à côté des particules de gypse avec une forme en prisme de section hexagonale ((a), (c) et (e)). Aucune différence sur le faciès n'est observée au temps final ((b), (d) et (f)). La concentration en acide succinique contrôle aussi le faciès des particules, indépendamment de la température.

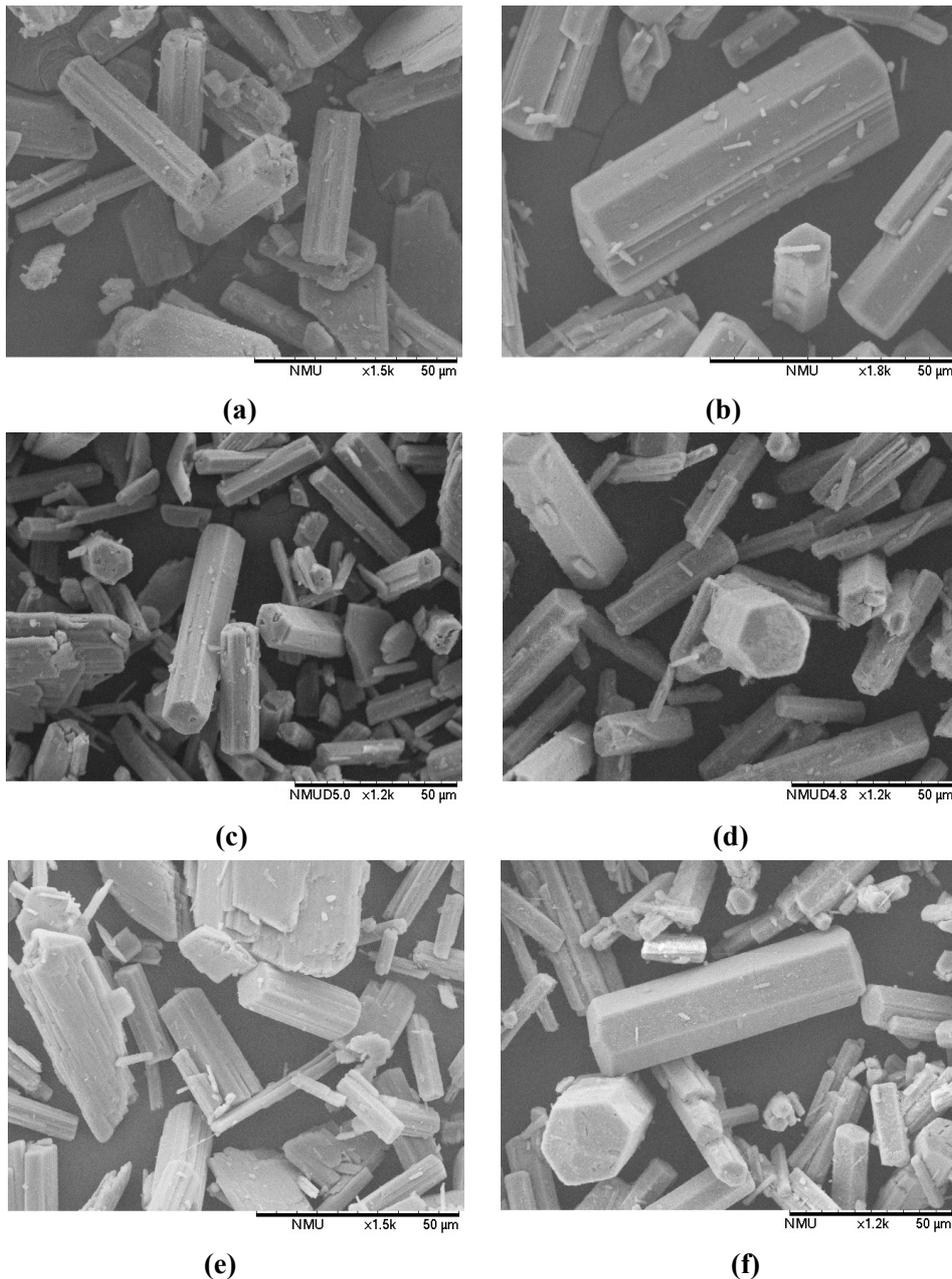


Figure III-41. Photographies MEB de particules après séchage pour différents rapports massiques eau/gypse $R=5$ et concentration d'acide succinique $ASu=0,02$ g/100 g eau à différents temps. $T=115$ °C : (a) 225 min-32,2 % HH, (b) 300 min-99,0 % HH; $T=120$ °C : (c) 50 min-37,9 % HH, (d) 98 min-100,5 % HH; $T=125$ °C : (e) 30 min-52,8 % HH, (f) 55 min-101,3 % HH.

III.2.2.4 Le mécanisme supposé

Nous avons vu précédemment que l'acide succinique modifie la cinétique de formation du sulfate de calcium hémihydrate et le faciès de ses particules. Ceci est possible par l'adsorption d'acide sur les différentes faces des cristaux. De plus, la présence d'acide succinique favorise une nucléation primaire de sulfate de calcium hémihydrate. Après la nucléation, les quantités d'acide adsorbées sélectivement sur les faces des cristaux sont identiques, permettant une croissance relative des faces identiques. Les particules gardent

donc le même faciès. En ce qui concerne l'effet de la température, on peut dire qu'une augmentation de température permet d'augmenter la vitesse globale de croissance de cristaux, mais pas la vitesse relative des faces qui reste constante.

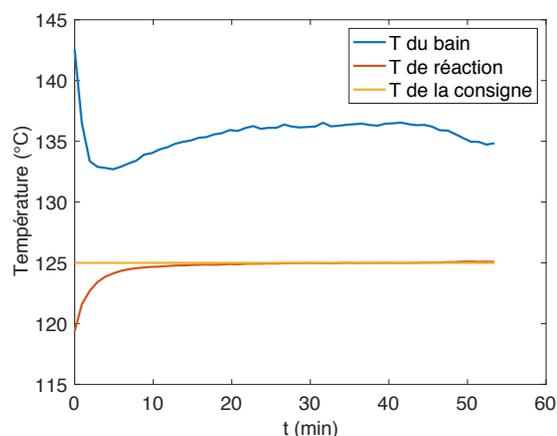


Figure III-42. Profil de la température en exemple de $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$, le rapport massique $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$ et la concentration d'acide succinique $0,02\text{ g}/100\text{ g eau}$.

En présence d'acide succinique, nous n'observons plus de pic évident et pointu sur la température du bain. Comme présenté dans la Figure III-42 (essai à $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ et concentration en acide succinique = $0,02\text{ g}/100\text{ g eau}$), la température du bain augmente graduellement au cours du temps, puis diminue. Comme nous en avons déjà discuté le pic de température correspond au moment où la transformation est « violente » (nucléation secondaire). Il semblerait donc que la nucléation secondaire est limitée voir inexistante. En effet, les cristaux obtenus en présence d'acide succinique ont des surfaces plus lisses ; de plus, aucuns petits cristaux en aiguilles agglomérées à côté ou collés aux surfaces des grosses particules ne sont observés, confirmant l'absence de nucléation secondaire.

III.2.2.5 Détermination des facteurs de forme volumiques et surfaciques.

Les ratios d'aspect des cristaux obtenus en présence d'acide succinique à $0,02\text{ g}/100\text{ g eau}$ en fonction de la température sont déterminés par analyse image. La fréquence et la courbe cumulée des classes de $1/\text{ratio}$ d'aspect k sont présentés dans la Figure III-43. Pour les températures à 115 , 120 et $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, les trois courbes cumulées sont identiques. Les ratios d'aspect k moyens sont respectivement de $3,03 \pm 0,14$, $3,13 \pm 0,36$ et $2,94 \pm 0,42$.

Et puis, tous les facteurs de forme volumiques et surfaciques sont calculés à partir des ratios d'aspect k , qui sont listés dans le Tableau III-5.

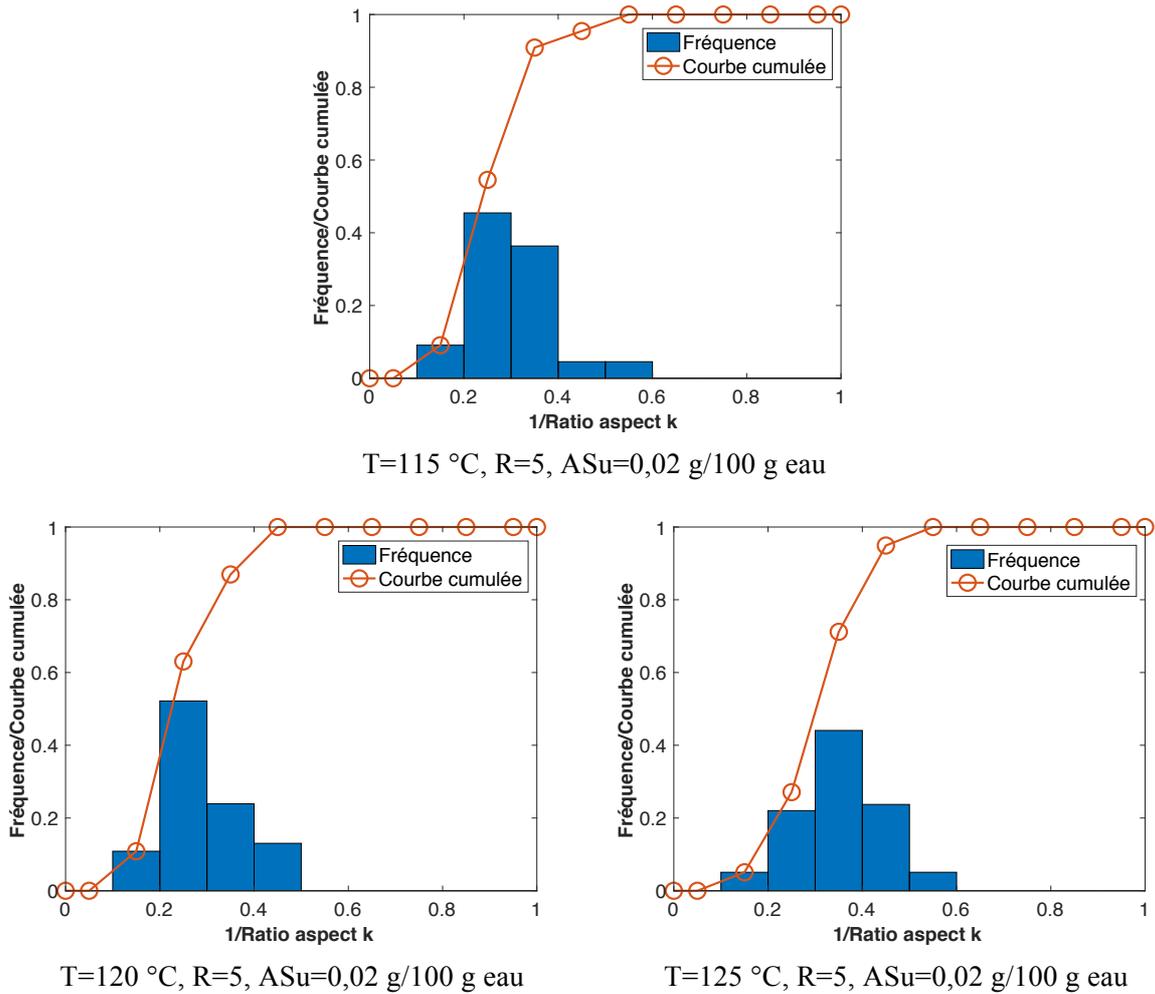


Figure III-43. La fréquence et la courbe cumulée en fonction de 1/ratio aspect k des particules obtenues à R=5, avec la concentration massique d'acide succinique à 0,02 g/100 g eau. T=115, 120 et 125 °C.

Tableau III-5. Les ratios d'aspect k et les facteurs de forme des particules obtenues à R=5, avec la concentration massique d'acide succinique à 0,02 g/100 g eau. T=115, 120 et 125 °C.

Température (°C)	Concentration massique (g ASu/100 g eau)	Nombre de particules analysées/image*	k	$\phi_{v,HH} = \frac{3\sqrt{3}}{8k^2}$	$\phi_{s,HH} = \frac{3\sqrt{3}}{4k^2} + \frac{3}{k}$
115	0,02	30-40	3,03±0,14	0,071	1,132
120	0,02	65-75	3,13±0,36	0,066	1,091
125	0,02	50-60	2,91±0,42	0,075	1,171

* 3 à 4 images analysées

En combinant la conclusion sur le faciès des cristaux dans la Figure III-41, les distributions de taille et l'évolution des taux de conversion, on peut dire qu'à concentration constante d'acide succinique, la température modifie la vitesse de croissance des faces,

comme G_1 et G_2 dans Figure III-20, mais pas la vitesse relative G_1/G_2 . Ce qui conduit à des particules de même faciès.

III.2.3 Impact du sulfate de potassium K_2SO_4

III.2.3.1 Impact de la concentration sur la cinétique de la transformation

L'influence de la concentration en sulfate de potassium (K_2SO_4) a été étudiée à 0,05 g/100 g eau ($2,87 \times 10^{-3}$ mol/kg) et 0,6 g/100 g eau ($3,44 \times 10^{-2}$ mol/kg) g/g eau à la température de 120 °C et pour un rapport massique eau/gypse $R=5$ (Figure III-44). Pour comparaison, l'expérience en eau pure dans les mêmes conditions opératoires (noté : K_2SO_4 0 g/100 eau) a été reportée. Les cercles indiquent les points choisis pour la représentation des distributions granulométriques et pour les photographies issues du microscope électronique à balayage (MEB).

Comme en présence d'acide succinique, la transformation du gypse en sulfate de calcium hémihydrate est plus rapide en présence de K_2SO_4 . Dans la Figure III-44, avec 0,05 % g/g eau K_2SO_4 , la transformation est terminée à 100 min, alors qu'il faut 140 min dans l'eau pure.

Les ions SO_4^{2-} du sel de potassium ajouté modifient les équilibres en solution : la sursaturation par rapport au sulfate de calcium hémihydrate est modifiée à la fois par la diminution de la concentration en Ca^{2+} , due à sa complexation en $CaSO_4$ dissous, mais aussi par l'augmentation de la concentration en ions libres SO_4^{2-} , toutefois limitée par la formation de $CaSO_4$ et de HSO_4^- .

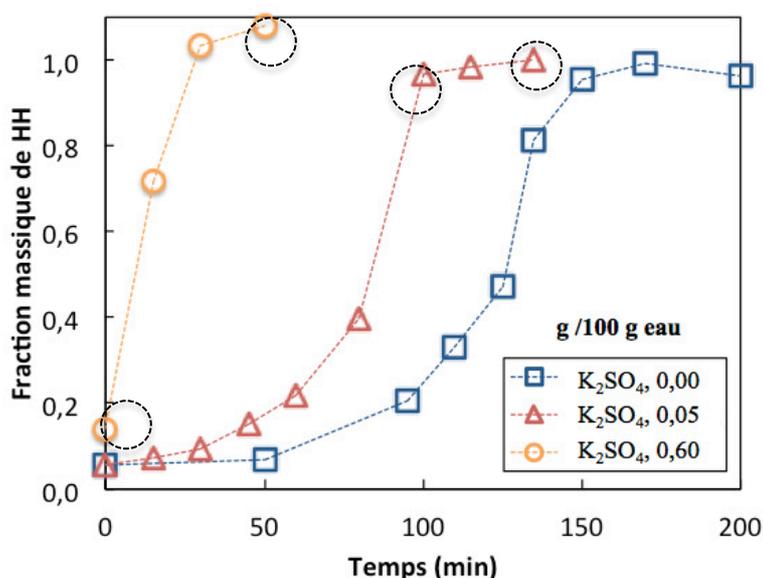


Figure III-44. Évolution de la fraction massique de sulfate de calcium hémihydrate, basée sur les teneurs en eau mesurées par dessiccation IR. Rapport massique eau/gypse $R=5$ et $T=120$ °C : concentration de K_2SO_4 : 0, 0,05 et 0,60 g/100 g eau.

III.2.3.2 La distribution granulométrique et les faciès des cristaux

La présence de K_2SO_4 0,05 g/100 g eau change très peu la distribution granulométrique (Figure III-45) et le faciès des cristaux (Figure III-46 ((a) et (b))). Comme dans l'eau pure, les cristaux en fin de transformation en présence de K_2SO_4 ont une forme de prismes creux. Au contraire, à bien plus forte concentration (0,6 g/100 g eau), le gypse se couvre très rapidement de petits cristaux en forme d'aiguille, et les particules finales présentent quelques cristaux en bâton, et beaucoup de matière agglomérée fibreuse (Figure III-46 (c) et (d)), bi-population retrouvée sur la distribution granulométrique.

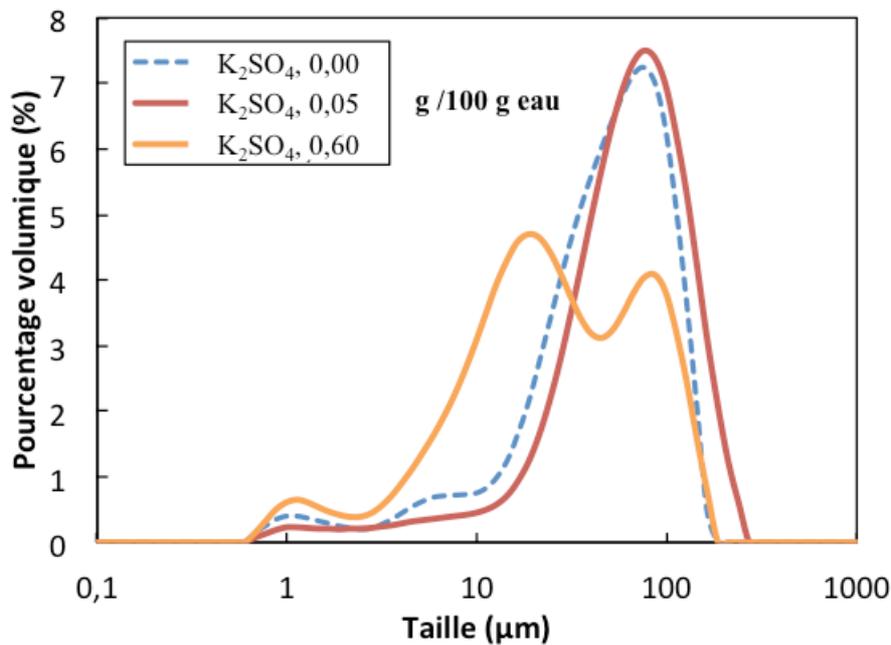


Figure III-45. Influence de la concentration en sulfate de potassium sur la distribution granulométrique finale à $T=120\text{ °C}$ pour un rapport massique eau/gypse $R=5$: la concentration de K_2SO_4 : 0, 0,05 et 0,60 g/100 g eau

III.2.3.3 Discussion

Le sulfate de potassium ne stabilise pas des cristaux prismatiques de sulfate de calcium hémihydrate : à faible concentration, la transformation est seulement accélérée, car la sursaturation par rapport au sulfate de calcium hémihydrate est plus forte ; à la forte concentration, la période d'induction n'existe même plus, et on obtient un mélange de bâtonnets et de particules fibreuses agglomérées.

Le sulfate de potassium ne peut donc pas être utilisé en remplacement de l'acide succinique pour le contrôle du facteur d'aspect des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate.

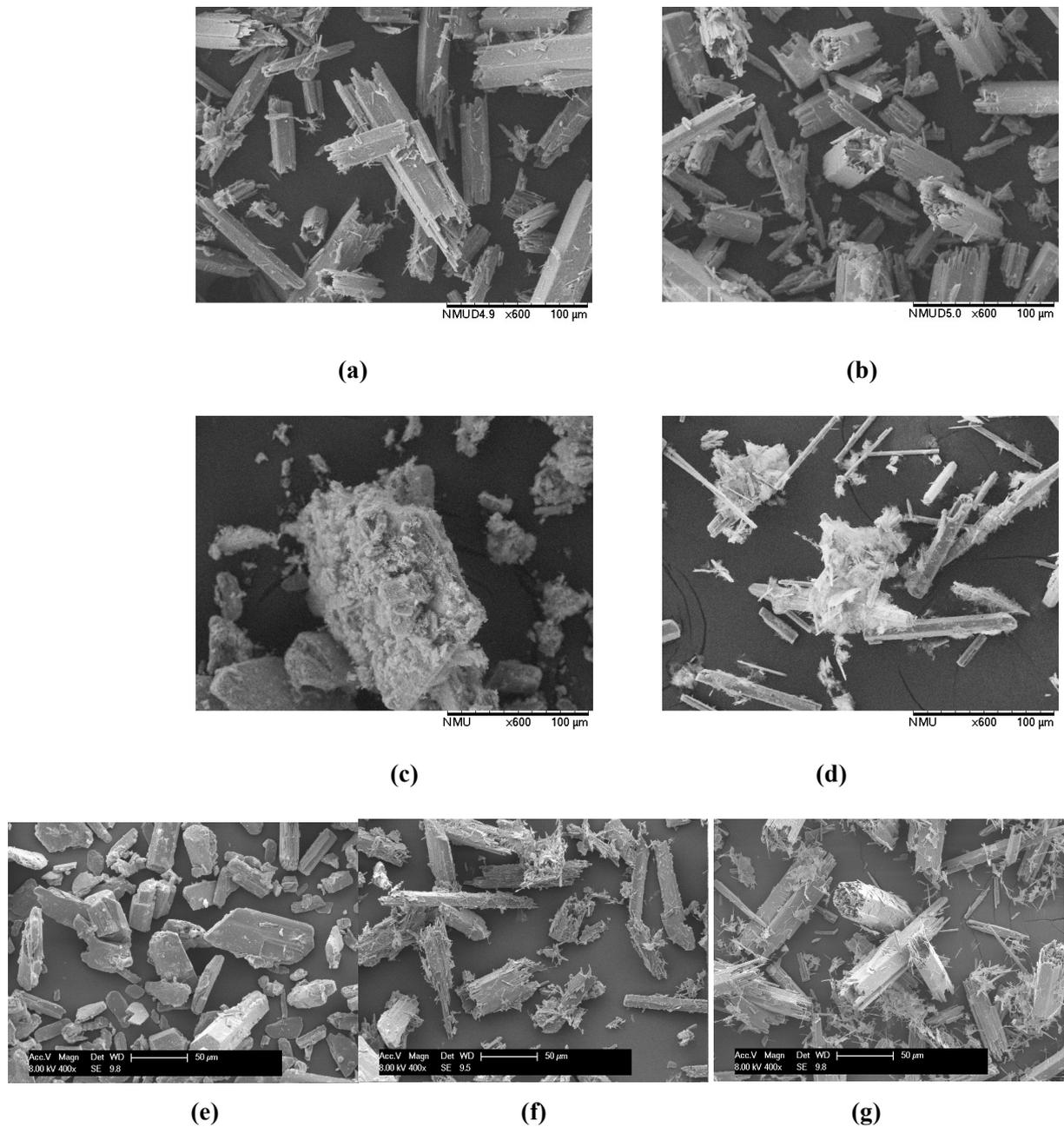


Figure III-46. Photographies MEB de particules après séchage pour un rapport massique eau/gypse $R=5$ et $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{K}_2\text{SO}_4=0,05\text{ g}/100\text{ g eau}$: (a) 100 min-96,9 % HH, (b) 135 min-99,9 % HH; $\text{K}_2\text{SO}_4=0,6\text{ \%}$: (c) 0 min-13,8 % HH, (d) 50 min-108,2 % HH; $\text{K}_2\text{SO}_4=\text{g}/100\text{ g eau}$: (e) 110 min-33,1 % HH, (f) 135 min-81,3 % HH, (g) 200 min-98,4 % HH

III.3 Synthèse des résultats

Avant de nous intéresser à la modélisation des phénomènes mis en jeu, nous proposons une synthèse des résultats pour les synthèses effectuées en eau pure et dans des solutions d'acide succinique.

III.3.1 Discussion sur les fractions massiques de sulfate de calcium hémihydrate expérimentaux aux temps initiaux

Comme présenté dans la partie II.3.2.1, la teneur en eau du solide initial est toujours inférieure à la valeur théorique de 20,9 % (gypse pur), cela correspond à une fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate de 0,08. De même, pour tous les essais expérimentaux, nous observons une teneur en eau du solide séché issu de la suspension inférieure à 20,9 %, au tout début de la transformation (à $t=0$ min), ce qui est aussi expliqué par la présence de sulfate de calcium hémihydrate provenant du gypse initial. La Figure III-47 regroupe tous les points initiaux des expériences réalisées, en fonction de la température et de la concentration en acide succinique et sulfate de potassium. Ces figures ne montrent aucune relation entre la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate w_{HH} et la température ou la concentration en acide succinique ASu. On voit que la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate varie entre 0,01 et 0,07, et qu'elle est toujours inférieure à 0,08 due à une dissolution partielle du sulfate de calcium hémihydrate lors de la mise en suspension du gypse initial. En présence d'acide succinique, la teneur semble toujours plus élevée, ce résultat peut laisser penser que le sulfate de calcium hémihydrate est moins soluble en présence de cet additif.

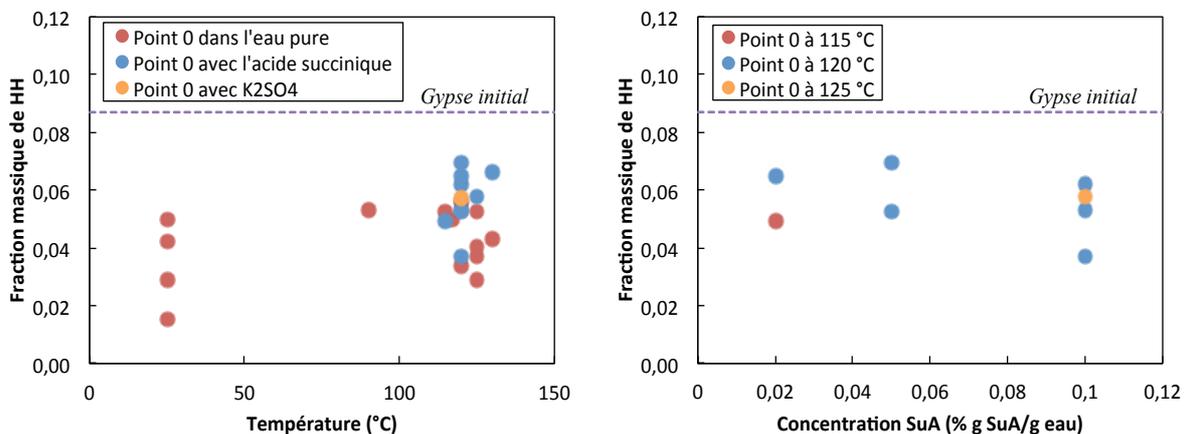


Figure III-47. Tracés des points de fraction massique de HH à $t=0$ min en fonction de la température et de la concentration d'acide succinique.

L'injection de la suspension dans le réacteur est effectuée pour la majorité des expériences dans le ciel gazeux. Afin de vérifier qu'aucune déshydratation du gypse dans le ciel gazeux ne peut se produire, nous avons modifié le point d'injection de la suspension. Il a été placé au plus proche du niveau de l'eau préchauffée dans le réacteur. Dans ce cas, la

teneur en eau du solide est de 20,11 %, ce qui conduit à un pourcentage massique de 5,5 % en sulfate de calcium hémihydrate. Comme ce dernier est identique aux autres expériences avec une injection dans le ciel gazeux, nous pouvons en conclure que la teneur en sulfate de calcium hémihydrate mesurée à l'instant initial provient de la teneur initiale du gypse en sulfate de calcium hémihydrate.

D'après toutes les mesures effectuées au temps initial de la synthèse, la fraction massique en sulfate de calcium hémihydrate est de $0,045 \pm 0,009$ pour les essais dans l'eau pure et $0,057 \pm 0,010$ pour les essais avec acide succinique au temps initial de la transformation.

III.3.2 Confirmation la pression autogène

Durant nos essais, la pression pendant la transformation est mesurée. Durant la synthèse la pression est toujours supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau calculée par l'équation (II-2) aux températures de synthèse. De plus, nous avons constaté que la pression diminue au cours du temps du fait des prélèvements (Figure III-48). Afin de valider nos mesures, nous avons estimé la pression du ciel gazeux au cours du temps.

Le calcul peut se faire selon deux étapes :

- étape 1 : Addition de l'eau à température ambiante avant l'injection de la suspension et chauffage à une température 10 °C plus élevée que la température de synthèse. Connaissant le volume de liquide ajouté et la température, le volume d'air est estimé à partir du volume total du réacteur $(V_g(T+10) = V_{réacteur} - V_{eau}(T+10))$. A partir de la loi des gaz parfaits, le nombre de moles d'air humide est estimé.
- étape 2 : Injection de la suspension et stabilisation de la température à la température cible (T). Le volume d'air est à nouveau estimé $(V_g(T) = V_{réacteur} - V_{suspension}(T))$. La pression dans le réacteur est calculée à partir de la loi des gaz parfaits en supposant que le nombre de moles d'air est constant.

Par le même raisonnement, en prenant en compte la masse de chaque prélèvement (et donc le volume), nous pouvons calculer la pression au cours du temps et la comparer avec la pression enregistrée et à la pression de vapeur d'eau saturante par l'équation (II-2). Les résultats sont présentés dans la Figure III-48 pour une expérience menée à $T=120$ °C et $R=5$. Les pressions estimées et enregistrées sont identiques. La quantité d'eau évaporée (de l'ordre de 1g pour une expérience à 120 °C) est négligeable devant la quantité d'eau liquide contenue dans le réacteur (de l'ordre de 1285 g).

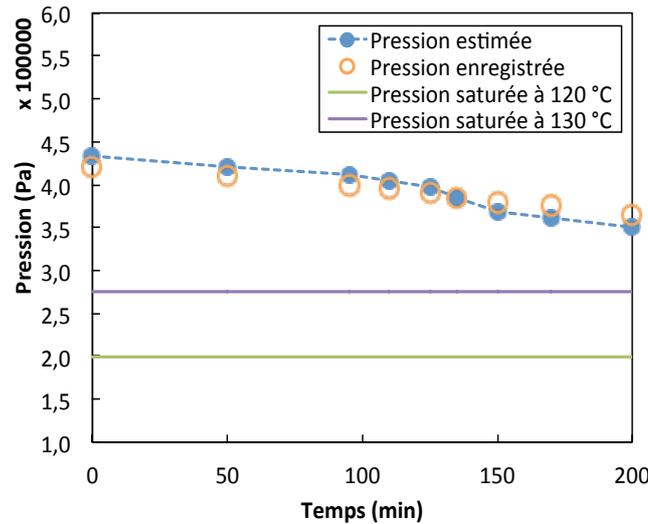


Figure III-48. Comparaison de la pression estimée et enregistrée par exemple à T=120 °C, R=5.

III.3.3 Détermination des paramètres pour la transformation

III.3.3.1 Détermination du temps de transformation dans l'eau pure

Afin d'estimer le temps de transformation correspondant à un taux de conversion du gypse X_{DH} de 98 % et le temps de demi-conversion, nous avons choisi de lisser les courbes donnant la fraction molaire du sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps.

En rassemblant tous les points expérimentaux obtenus durant une à trois expériences (Tableau III-6) pour les mêmes conditions opératoires, nous avons choisi de représenter nos points expérimentaux par une sigmoïde comprenant 2 paramètres \bar{t} et σ .

$$x_{cal} = f(\bar{t}, \sigma) = \frac{1}{(1+x_0)} \left(x_0 + \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{t - \bar{t}}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right) \right) \quad (\text{III-6})$$

$x_0/(1+x_0)$ représente la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate à l'instant initial.

Nous avons identifié ces paramètres en minimisant l'écart f_{\min} entre les valeurs expérimentales x_{\exp} et les valeurs calculées x_{cal} de fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate (Tableau III-7) :

$$f_{\min} = \sum_i (x_{\text{cal},i} - x_{\text{exp},i})^2 \quad (\text{III-7})$$

La fonction *lsqnonlin* de MATLAB a été utilisée. Dans le Tableau III-7, les f_{\min} et les deux paramètres identifiés sont reportés pour toutes les expériences.

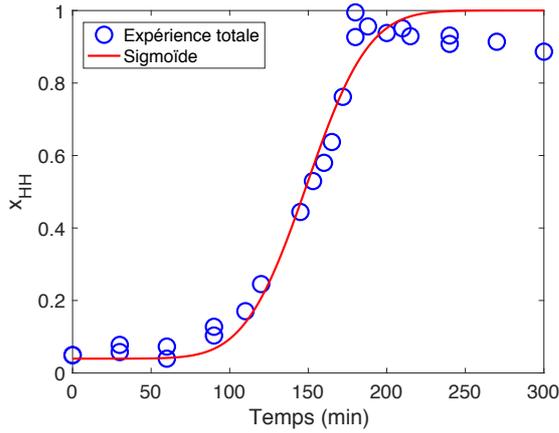
Tableau III-6. Tableau d'expériences

T (°C)	115	117	120	125	130
R massique	5	5	3	5	5
Nombre d'essais	2	1	2	3	2

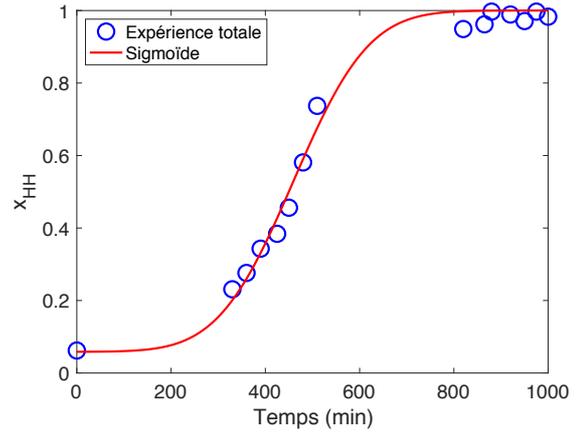
Tableau III-7. f_{min} et paramètres identifiées \bar{t} et σ . pour une représentation de x_{HH} avec une sigmoïde

T (°C)	Rapport de masse Eau/Gypse	Vitesse d'agitation (rpm)	\bar{t} (min)	σ (min)	f_{min}
115	5	1000	459,6	125,8	0,0140
117	5	1000	339,0	77,6	0,0127
120	5	1000	119,7	24,9	0,0757
125	5	1000	36,5	8,5	0,2503
130	5	1000	13,4	3,8	0,0469
120	3	1000	149,1	31,0	0,0914
120	5	(6 % x_{HH} semences)	45,2	21,2	0,0023

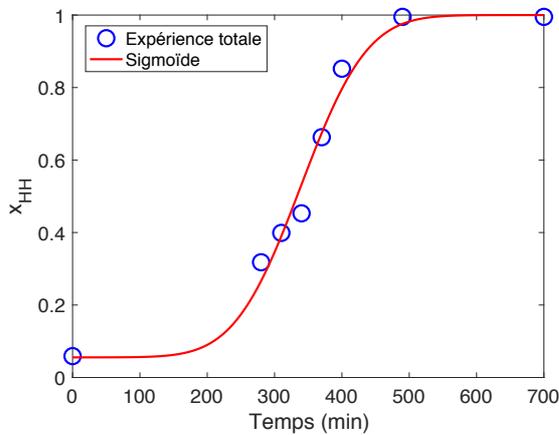
Les points expérimentaux et les courbes calculées de la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps sont présentés dans la Figure III-49. À partir des paramètres de l'expression (III-6), les temps de transformation pour obtenir 98 % de taux de conversion du gypse, 50 % de taux de conversion et une fraction molaire de 0,7 en sulfate de calcium hémihydrate sont présentés dans le Tableau III-8 aux différentes conditions opératoires. On rappelle que le taux de conversion du gypse est égal à la fraction molaire sulfate de calcium hémihydrate.



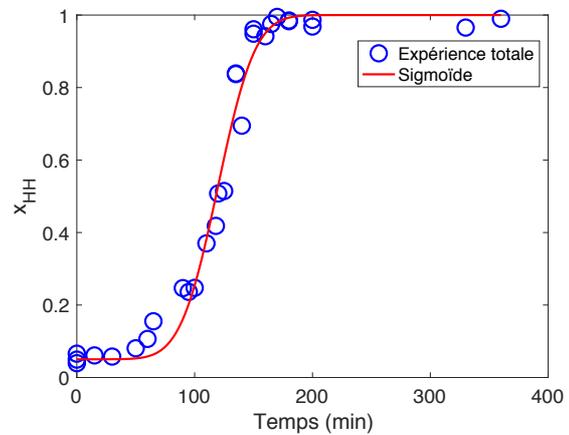
(a) T=120 °C, R=3, N=1000 rpm



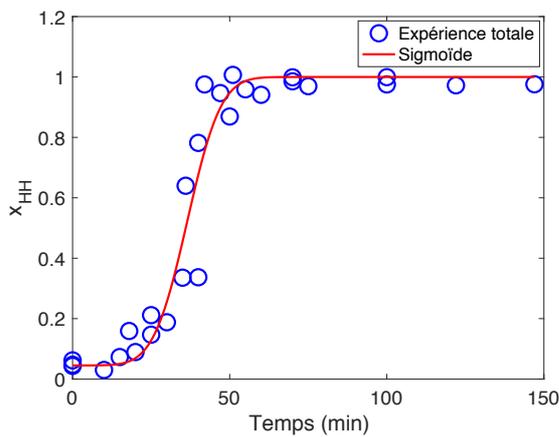
(b) T=115 °C, R=5, N=1000 rpm



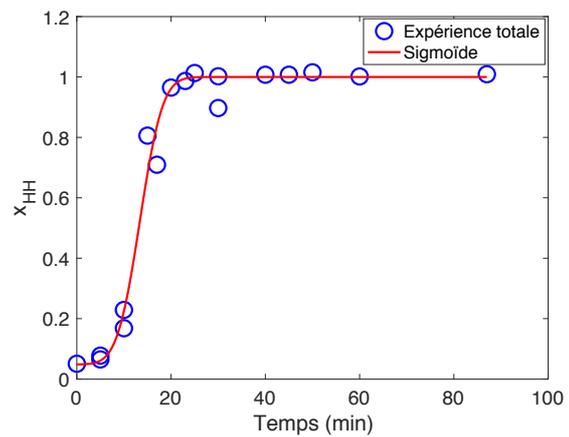
(c) T=117 °C, R=5, N=1000 rpm



(d) T=120 °C, R=5, N=1000 rpm



(e) T=125 °C, R=5, N=1000 rpm



(f) T=130 °C, R=5, N=1000 rpm

Figure III-49. Fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate expérimentales et calculées en fonction du temps avec N=1000 rpm : (a) : T=120 °C, R=3 ; (b) : T=115 °C, R=5 ; (c) : T=117 °C, R=5 ; (d) : T=120 °C, R=5 ; (e) : T=125 °C, R=5 ; (f) : T=130 °C, R=5.

III. Résultats expérimentaux et discussion

Dans la partie II.3.1, nous avons mis en évidence un pic sur la température du bain pour les essais en eau pure pour tous les essais, excepté pour les deux essais menés à des températures de 115 et 117 °C. Ce pic est toujours observable à une fraction molaire de l'ordre de 70 %, quelle que soit la température de l'essai. Les temps mesurés lors des expériences et estimés par la loi sigmoïde pour une fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate de 0,7 sont présentés dans le Tableau III-8. Pour les températures de 115 et 117 °C, nous avons estimé le temps. Aucun pic n'est cependant observable à ces deux températures. Nous pouvons voir que les deux temps correspondent parfaitement. La nucléation secondaire se déclenche donc à une proportion de sulfate de calcium hémihydrate constante dans nos conditions opératoires quelle que soit la température. Les temps caractéristiques estimés sont donnés dans Annexe VII.5.

Tableau III-8. Les temps de transformation pour des taux de conversion de gypse égaux respectivement à 98 %, 50 % et 70 % en fonction des conditions opératoires (vitesse d'agitation identique N=1000 rpm).

T (°C)	Masse ratio Eau/Gypse	Temps final estimé à $x_{HH}=98\%$ (min)	Temps de demie- conversion $t_{1/2}$ estimé (min)	Temps de pic estimé à $x_{HH}=70\%$ (min)	Temps de pic par expérience (min)
115	5	635	450	519	-
117	5	449	333	376	-
120	5	156	118	132	130
125	5	49	36	41	40
130	5	19	13	15	15
120	3	197	148	164	165
120	5	72	43	55	-

Nous avons représenté les fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate en fonction d'un temps adimensionné par le temps de demi-conversion du gypse $t_{1/2}$ (Figure III-50). Nous constatons que les évolutions des fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate sont parfaitement superposables.

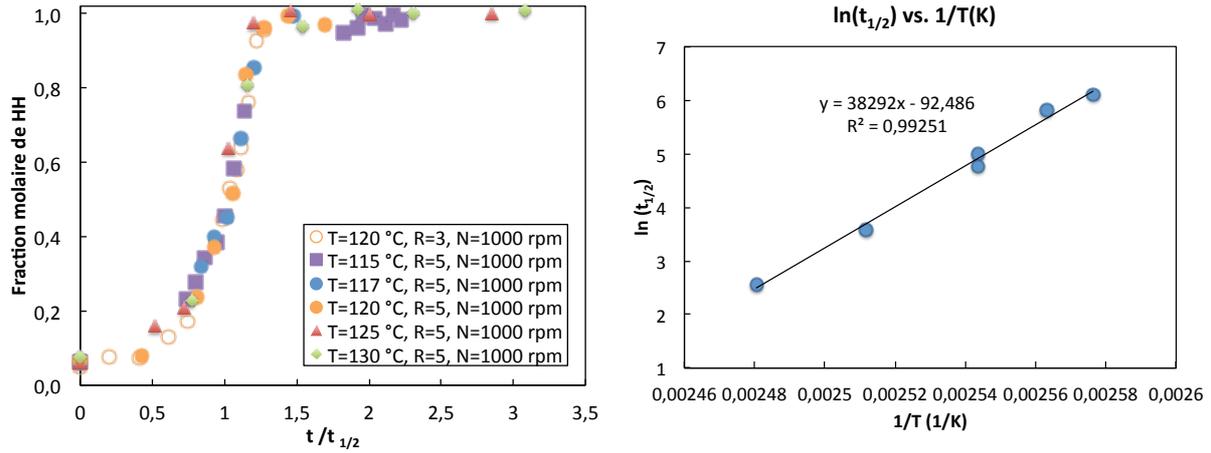


Figure III-50. Évolution de la fraction massique de HH en fonction du temps réduit ($t/t_{1/2}$) pour tous les essais expérimentaux, et détermination d’une énergie globale d’activation dans l’eau pure.

Si on suppose une cinétique d’ordre 1 à partir de la pente de la droite de la Figure III-50, on peut estimer une énergie d’activation de 318 kJ/mol.

III.3.3.2 Détermination du temps de transformation dans l’acide succinique

En présence d’acide succinique, les fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate sont lissées avec une sigmoïde par la même méthode, (équation (III-6)). Les conditions opératoires sont rappelées dans le Tableau III-9. Les valeurs des paramètres et de la fonction f_{\min} au minimum sont présentées dans le Tableau III-10.

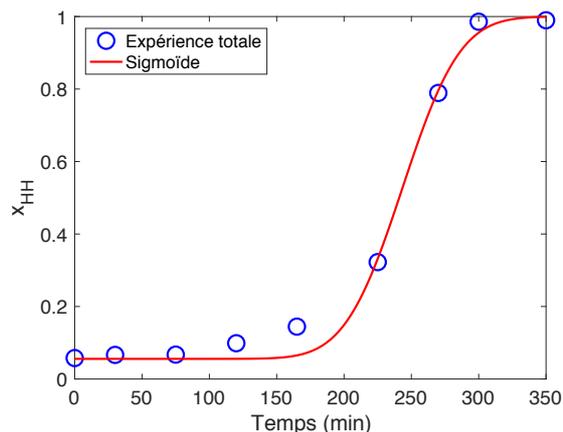
Tableau III-9. Tableau d’expériences dans l’acide succinique.

T (°C)	115	120	125	120	120
Concentration de ASu g/100 g eau	0,02	0,02	0,02	0,05	0,1
Nombre d’essais	1	1	2	2	2

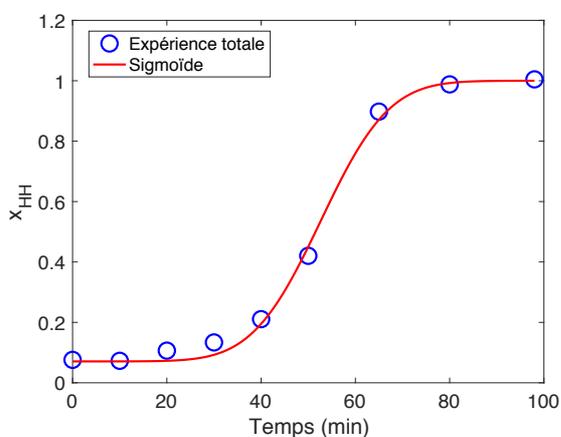
Tableau III-10. f_{\min} et paramètres identifiés \bar{t} et σ pour une représentation de x_{HH} avec une sigmoïde

T (°C)	Rapport massique R	Concentration de ASu (g/100 g eau)	\bar{t} (min)	σ (min)	f_{\min}
115	5	0,02	243,46	33,79	0,0095
120	5	0,02	52,63	11,39	0,0048
125	5	0,02	31,96	9,67	0,4015
120	5	0,05	38,55	8,28	0,0813
120	5	0,1	28,29	4,8	0,0128

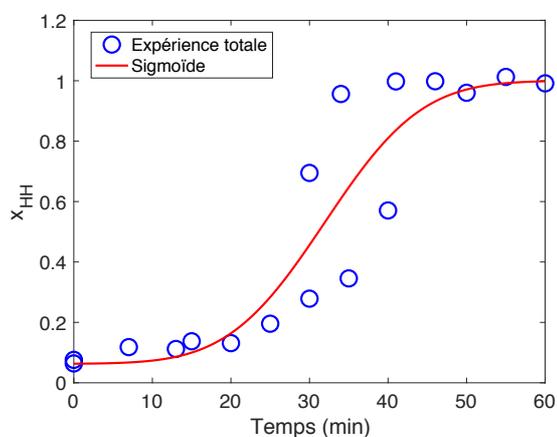
III. Résultats expérimentaux et discussion



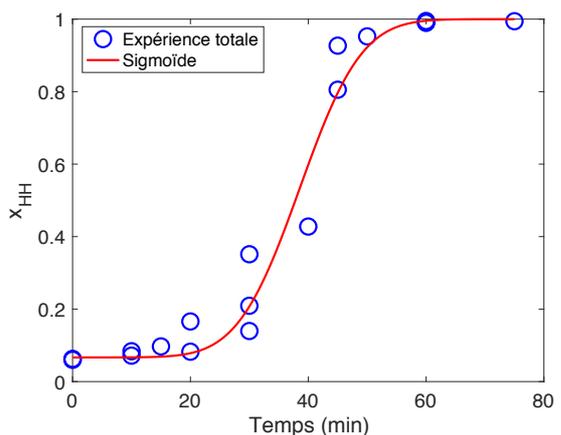
(a) $T=115\text{ °C}$, $ASu=0,02\text{ g/100 g eau}$, 1 sigmoïde



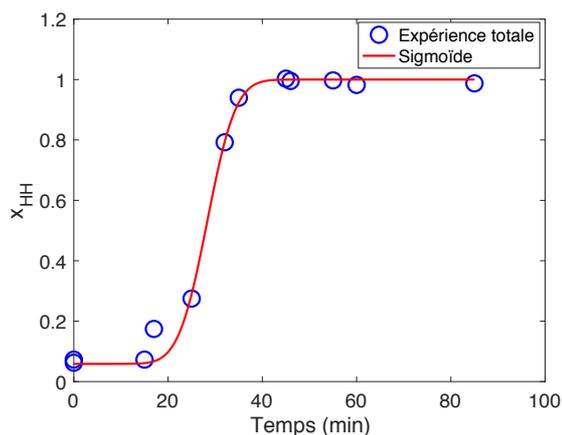
(b) $T=120\text{ °C}$, $ASu=0,02\text{ g/100 g eau}$



(c) $T=125\text{ °C}$, $ASu=0,02\text{ g/100 g eau}$



(d) $T=120\text{ °C}$, $ASu=0,05\text{ g/100 g eau}$



(e) $T=120\text{ °C}$, $ASu=0,1\text{ g/100 g eau}$

Figure III-51. Fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate expérimentales et calculées en fonction du temps avec $R=5$ et $N=1000\text{ rpm}$: (a) : $T=115\text{ °C}$, $ASu=0,02\text{ g/100 g eau}$; (b) : $T=120\text{ °C}$, $ASu=0,02\text{ g/100 g eau}$; (c) : $T=125\text{ °C}$, $ASu=0,02\text{ g/100 g eau}$; (d) : $T=120\text{ °C}$, $ASu=0,05\text{ g/100 g eau}$; (e) : $T=120\text{ °C}$, $ASu=0,1\text{ g/100 g eau}$.

Tableau III-11. Les temps de transformation pour des taux de conversion de gypse égaux respectivement à 98 % et 50 % en fonction des conditions opératoires (vitesse d'agitation identique N=1000 rpm).

T (°C)	Concentration de ASu (g/100 g eau)	Temps final estimé à $x_{HH}=98\%$ (min)	Temps de demie-conversion $t_{1/2}$ estimé (min)
115	0,02	291	241
120	0,02	68	52
125	0,02	45	31
120	0,05	50	38
120	0,1	35	28

Les fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate calculées et expérimentales en fonction du temps en présence d'acide succinique sont présentées dans la Figure III-51. Le temps de demi-conversion du gypse et le temps final estimé et correspondant à une fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate égale à 98 % sont donnés dans le Tableau III-11.

Nous traçons les fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate en fonction d'un temps adimensionné par le temps de demi-conversion du gypse $t_{1/2}$ dans les solutions d'acide succinique (Figure III-52). Nous constatons que les évolutions des fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate sont toujours parfaitement superposables.

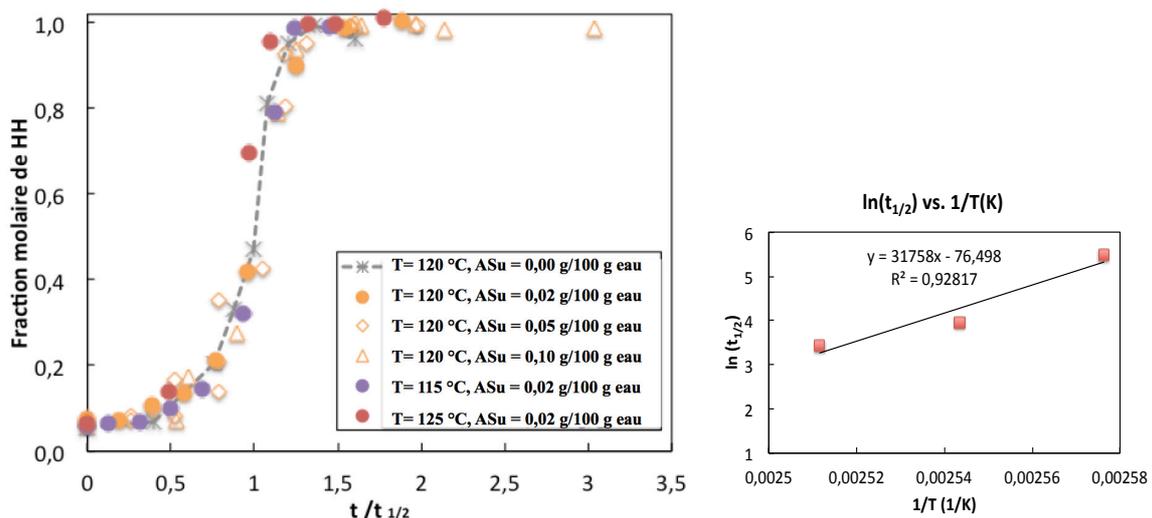


Figure III-52. Évolution de la fraction massique de HH en fonction du temps réduit ($t/t_{1/2}$) pour tous les essais expérimentaux dans des solutions d'acide succinique et dans l'eau pure à 120 °C.

En supposant une cinétique d'ordre 1 à partir de la pente de la droite de la Figure III-50, on peut estimer une énergie d'activation de 265 kJ/mol. On voit que l'énergie

d'activation est plus faible en présence d'acide succinique ce qui est en accord avec des transformations plus rapides en présence d'acide succinique.

III.3.3.3 Correction sur la taille des cristaux

La taille moyenne mesurée par diffraction laser $d[4,3]$ est le diamètre de la sphère équivalente ayant le même volume que la particule réelle qui diffracte le faisceau laser. Donc la taille moyenne issue directement de la mesure ne représente pas notre particule, qui a la forme d'un prisme avec une section hexagonale (Figure III-53). Il est nécessaire d'appliquer une correction pour avoir la longueur de nos cristaux prismatiques :

$$L_{\text{corrigé}} = \left(\frac{\pi}{6\phi_v} \right)^{1/3} d_{4,3,\text{sphère}} \quad (\text{III-8})$$

où $d_{4,3,\text{sphère}}$ est la taille obtenue par la mesure (μm), $L_{\text{corrigé}}$ la longueur de la particule (μm), ϕ_v le facteur de forme volumique de la particule.

En utilisant les $d[4,3]$ et ϕ_v , qui sont déjà reportés dans les Tableau III-2 et Tableau III-4, nous pouvons corriger les tailles des particules (Tableau III-12) pour toutes les conditions opératoires (eau pure ou solution d'acide succinique).

Tableau III-12. Synthèse des tailles moyennes, des facteurs de forme volumiques et des longueurs corrigées des particules pour toutes les conditions opératoires.

T (°C)	Rapport massique R	Concentration ASu (g/100 g eau)	d [4,3] (μm)	ϕ_v	L corrigée (μm)
120	3	0	75	0,225	99
115	5	0	82	0,251	105
117	5	0	80	0,196	111
120	5	0	61	0,047	136
125	5	0	55	0,017	174
130	5	0	46	0,009	176
120	5	(6 % x_{HH} semences)	63	0,098	110
120	5	0,02	47	0,066	94
120	5	0,05	38	0,037	92
120	5	0,1	33	0,019	100
115	5	0,02	45	0,071	88
125	5	0,02	40	0,075	77

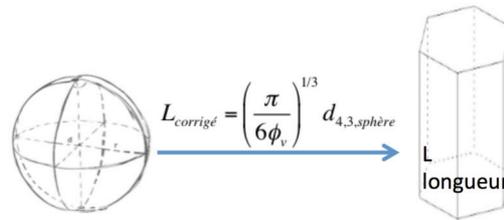


Figure III-53. Correction de la taille issue de la mesure par granulométrie laser

III.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la transformation du gypse en sulfate de calcium hémihydrate dans l'eau pure et en présence d'additifs (acide succinique et sulfate de potassium). A partir des différentes observations (taux de conversion du gypse ou fraction massique du sulfate de calcium hémihydrate, faciès des cristaux, distribution de tailles), des mécanismes prenant en compte les phénomènes de nucléation primaire hétérogène sur les faces des cristaux de gypse, de nucléation secondaire et de croissance de cristaux ont été proposés.

Dans l'eau pure, la température présente une forte influence sur la cinétique de transformation : le temps de formation du sulfate de calcium hémihydrate est 50 fois plus élevé à 115 qu'à 130 °C. De plus, à haute température le ratio d'aspect des particules de sulfate de calcium hémihydrate augmente significativement : des aiguilles agglomérées sont observées à 125 et 130 °C. A 120 °C, une nucléation hétérogène des particules de sulfate de calcium hémihydrate sur les faces des cristaux de gypse est supposée. On observe aussi une nucléation secondaire à une fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate égale 0,7 pour toutes les expériences réalisées en eau pure, quelle que soit la température. Ainsi, dans ce cas, il y aurait une succession de phénomènes :

- de nucléation primaire hétérogène initiale et de croissance donnant lieu à une première catégorie de prismes,
- de nucléation primaire hétérogène à la surface des particules de gypse et de croissance donnant lieu à des agglomérats d'aiguilles formant une structure creuse,
- et de nucléation secondaire, *i.e.* à partir de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate, probablement par collision.

Dans des solutions d'acide succinique, l'acide succinique agit comme un protecteur de surface de gypse en empêchant une nucléation hétérogène sur ses faces, mais aussi comme modificateur de faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate par l'adsorption de l'acide succinique sur ses faces polaires (002 et 202). A température élevée, les particules semblent moins agglomérées. Le phénomène de nucléation secondaire n'est pas détectable dans ce cas par un pic de température sur la température du bain. A concentration plus élevée en acide succinique, on observe une augmentation du ratio d'aspect des particules de sulfate de calcium hémihydrate. A concentration d'acide succinique constante, le faciès de cristaux

de sulfate de calcium hémihydrate caractérisé par le ratio d'aspect semble indépendant de la température. Dans les solutions d'acide succinique, on ne peut confirmer l'existence du phénomène de nucléation secondaire.

En présence de semences à 120 °C en eau pure, la transformation est plus rapide que sans semences et le faciès des particules est similaire au faciès des particules obtenues en présence d'acide succinique. On n'observe plus dans ce cas de particules creuses observées en eau pure.

Dans les solutions contenant du sulfate de potassium, la transformation s'accélère légèrement par la modification des solubilités du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate. Aucun impact sur le faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate est observé à 0,05 % de sulfate de potassium. A forte concentration (0,60 g de sulfate de potassium/100 g eau), de très fines aiguilles et des amas de cristaux sont obtenus. Ce n'est pas un bon additif en tant que modificateur de faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate. Les expériences en présence de sulfate de potassium n'ayant pas été concluantes, elles ne seront pas considérées pour la suite de l'étude.

Pour finir, nous avons lissé les courbes des synthèses afin de déterminer les temps caractéristiques, comme le temps de demi-conversion, le temps à 0,7 de fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate et le temps final (pourcentage molaire 98 % x_{HH}).

De plus, nous avons caractérisé tous nos cristaux par un ratio d'aspect défini comme le rapport de la longueur du diamètre en supposant des prismes de base hexagonale. Ce ratio d'aspect a été obtenu par analyse d'images. Nous avons vérifié sur une expérience que le ratio d'aspect est constant durant la transformation. Nous avons fait une correction de la taille de particules obtenue par granulométrie laser grâce au facteur de forme volumique déterminé à l'aide du ratio d'aspect. Ces grandeurs ratio d'aspect et de diamètre corrigé sont nécessaires pour la modélisation de la transformation.

Dans la suite du manuscrit nous allons nous intéresser à la modélisation des équilibres liquide-solide et des phénomènes de dissolution et de cristallisation.

Chapitre IV : Modélisation



IV Modélisation des équilibres liquide-solide et cinétique de la dissolution et la cristallisation

Dans cette partie, nous avons modélisé la transformation par trois étapes : la modélisation des équilibres en phase aqueuse sans ou avec additifs afin d'identifier le rapport de sursaturation, la modélisation simplifiée de la cristallisation pour identifier les vitesses de nucléation et de croissance, puis les paramètres des modèles, et finalement le développement d'un modèle complet (dissolution de gypse et cristallisation de sulfate de calcium hémihydrate) par bilan de population pour le système *batch*.

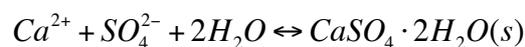
IV.1 Modélisation des équilibres en phase aqueuse

D'après les études bibliographiques, les additifs comme les tensio-actifs sont largement utilisés pour la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate, afin de modifier les vitesses de croissances des différentes faces des cristaux, ce qui conduit à réduire ou faire croître le ratio d'aspect (Longueur/Diamètre). Parmi ces additifs, l'acide succinique est assez intéressant comme modificateur de forme de cristaux. De plus, en tant que faible acide organique, l'acide succinique peut changer significativement le pH de la solvant et finalement influencer les solubilités de gypse et du sulfate de calcium hémihydrate. De même, en tant que solution neutre de sel métallique, le sulfate de potassium a un effet sur la force ionique et probablement sur les solubilités du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate. Par conséquent, dans cette partie, des simulations d'équilibre sont réalisées afin de préciser les effets théoriques de l'acide succinique et du sulfate de potassium sur les solubilités et donc sur la sursaturation.

IV.1.1 Équilibres sur la solubilité sans additif

IV.1.1.1 Équilibres et équations

Les concentrations totales en calcium et en sulfate dissous, et leur répartition en différentes espèces – Ca^{2+} , CaSO_4 , CaOH^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- –, en équilibre avec les deux solides gypse et bassanite respectivement, ont été déterminées en fonction de la température. Les constantes d'équilibre en fonction de la température sont issues de la base de données de CHESS (Van der, n.d.). Par exemple, pour l'équilibre de solubilité du gypse :



$$K_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^{\text{solide}}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

IV. Modélisation des équilibres liquide-solide et cinétique de la dissolution et la cristallisation

avec une constante d'équilibre liée à la température (K) par :

$$\log K_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = \frac{873461}{T^2} - \frac{5880,3}{T} + 14,49$$

où l'activité du gypse pur est égale à 1 : $a_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^{solide} = 1$.

De même, les autres équilibres et leurs constantes sont listées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Équilibres chimiques et leurs constantes d'équilibre en suspension de gypse dans l'eau pure.

Équilibres chimiques :	Constantes d'équilibre : (T en K)
$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 0,5H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 0,5H_2O(s)$	$\log K_{CaSO_4 \cdot 0,5H_2O} = \frac{1010000}{T^2} - \frac{7641}{T} + 18,181$
$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_4$	$\log K_{CaSO_4} = \frac{463860}{T^2} - \frac{3302,9}{T} + 8,1651$
$H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^-$	$\log K_{HSO_4^-} = \frac{720533}{T^2} - \frac{5982,8}{T} + 13,937$
$Ca^{2+} + H_2O \leftrightarrow CaOH^+ + H^+$	$\log K_{CaOH^+} = -\frac{85334}{T^2} - \frac{3458,9}{T} - 0,2206$
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$\log K_w = -\frac{5,57 \times 10^5}{T^2} + \frac{803,98}{T} - 10,425$

Dès que les espèces ne sont plus « infiniment diluées » dans l'eau, les coefficients d'activité doivent être pris en compte selon une expression de type Debye-Hückel (Onsager, 1927) (pour $I < 0,1$ mol / kg eau) :

$$\log \gamma_i = -\frac{z_i^2 A(T) \sqrt{I}}{1 + aB(T) \sqrt{I}} \quad (\text{IV-1})$$

avec z_i charge de l'espèce ;

$$A(T) = \frac{1,8246 \times 10^6}{(\epsilon T)^{1,5}} (\text{kg/mol})^{0,5};$$

$$B(T) = \frac{50,29}{(\epsilon T)^{0,5}} (\text{Å})^{-1} (\text{kg/mol})^{0,5};$$

$\epsilon = 282,9 - 1,099T + 1,674 \times 10^{-3} T^2 - 9,732 \times 10^{-7} T^3$ constante diélectrique de l'eau (-) ;

a diamètre effectif de l'ion hydraté (Å) (Kotrlý & Šůcha, 1985):

Espèce	a diamètre de l'ion (Å)
Ca^{2+}	6
SO_4^{2-}	4
HSO_4^-	3,6
H^+	9
OH^-	3,5
CaOH^+	4

$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\text{ions}}} z_i^2 C_i$ est la force ionique (mol/kg) et $\log \gamma_{i,\text{neutre}} = -0,1I$ pour les molécules neutres,

avec la relation en fonction des concentrations $\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} c_{i,0}$ et $c_{i,0} = 1$ mol/kg.

Ainsi, la concentration totale de Ca dissous dans la phase aqueuse est calculée en combinant les bilans de masse et les équations d'équilibre. La « solubilité » du gypse ou du sulfate de calcium hémihydrate selon l'équilibre considéré est:

$$[\text{Ca}]_{\text{total}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaSO}_4] + [\text{CaOH}^+]$$

où [espèce i] est la concentration d'espèce i en mol/kg eau.

IV.1.1.2 Les solubilités calculées dans l'eau pure

Les solubilités sont déterminées à l'aide de MATLAB. Le système d'équations non linéaires suivant est résolu à l'aide de la fonction *fsolve* :

- Le bilan de matière (identité des concentrations totales en Ca et en S)

$$f_1 = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Ca}^{2+}] - [\text{CaOH}^+] = 0$$

- L'électroneutralité de la solution :

$$f_2 = [\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] - [\text{HSO}_4^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{OH}^-] = 0$$

- La force ionique

$$f_3 = I - 1/2([\text{H}^+] + 4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{HSO}_4^-] + 4[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]) = 0$$

Les trois inconnues sont $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{H}^+]$ et I. Le pH est calculé à partir de la concentration en $[\text{H}^+]$: $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$.

Nous avons imposé une tolérance sur la fonction (**TolFun**) de 10^{-10} et sur le pas (**TolX**) de 10^{-10} . Cela signifie que les itérations s'arrêtent lorsque :

$$|f(x_i) - f(x_{i+1})| < 10^{-10} \text{ et } |x_i - x_{i+1}| < 10^{-10} \cdot (1 + |x_i|)$$

où f est la fonction objectif égale au carré de la norme du vecteur des fonctions citées au préalable.

Solubilités trouvées sont présentées dans la Figure IV-1, qui sont en accord avec les études précédentes présentées dans la Figure I-19. Cette figure nous montre qu'à basse température, le sulfate de calcium hémihydrate est beaucoup plus soluble que le gypse. Mais au-delà de 108 °C appelé point de transition, la solubilité du sulfate de calcium hémihydrate est plus faible que celle du gypse, et cette différence croît à plus haute température. Les évolutions du pH en fonction de la température pour les solutions respectivement en équilibre avec le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate en sont aussi calculées. Selon la même tendance, le pH de ces deux solutions diminue avec la température, cependant le pH du sulfate de calcium hémihydrate est un peu plus sensible à la température que ne l'est celui du gypse.

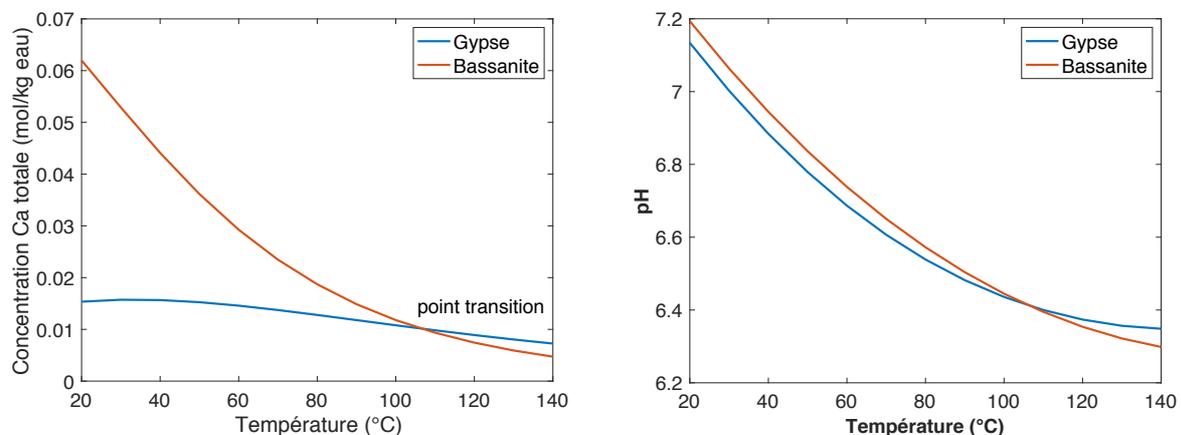


Figure IV-1. Solubilités du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate et pH à partir la solution en équilibre avec du gypse ou du sulfate de calcium hémihydrate

IV.1.1.3 pH expérimental

Nous avons pu équiper notre réacteur d'une électrode de pH, dans le but d'acquérir de l'information sur la solution aqueuse durant une expérience cinétique. Par exemple à une température de 120 °C, pour un rapport massique eau/gypse $R=5$ avec de l'eau pure. A cette température les pH estimés de solutions en équilibre avec le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate sont respectivement 6,37 et 6,35.

Dans l'eau pure (Figure IV-2), le pH baisse progressivement dès le début de la transformation, alors que la température de la suspension est constante. Il chute brusquement exactement au moment où l'on observe le pic de température du bain, donc au maximum de la vitesse de transformation, puis réaugmente très vite et se stabilise à une valeur légèrement inférieure quand tout le gypse est transformé. Les pH mesurés sont plus importants que les pH calculés. Cela peut provenir de la concentration élevée en solide dans la cuve. La diminution brusque du pH peut s'expliquer par une consommation brusque d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , la diminution de la concentration entraînant ainsi un déplacement de l'équilibre $H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^-$ vers la gauche et donc la diminution du pH, du fait de la libération d'ions

H^+ . Celle-ci peut aussi s'expliquer en supposant la libération de HSO_4^- qui seraient adsorbés sur le gypse, en raison de sa diminution de surface par dissolution.

En comparant avec le pH estimé dans la Figure IV-1, qui est égale à 6,37 en présence de gypse et à 6,35 avec le sulfate de calcium hémihydrate, notre pH enregistré est de 6,98 au départ de la transformation avec le gypse et finalement se stabilise à 6,77 avec le sulfate de calcium hémihydrate obtenu. Les résultats calculés sont plus faibles que ceux expérimentaux. En plus nous avons trouvé expérimentalement un écart plus élevé (0,21 contre 0,02) entre le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate.

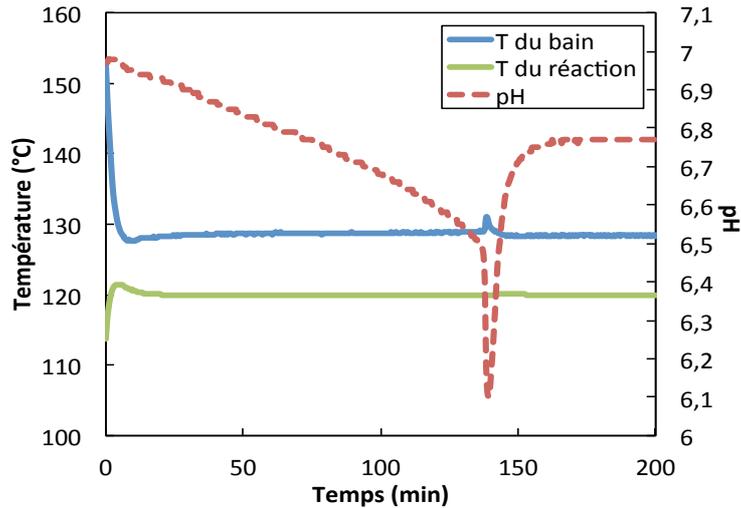


Figure IV-2. Évolutions du pH et des températures durant la transformation dans l'eau pure à $T=120\text{ °C}$ et rapport massique eau/gypse $R=5$

IV.1.1.4 Calcul du rapport de sursaturation

Le rapport de sursaturation est souvent défini en concentration ou en activité des ions dans la solution aqueuse. Tant que du gypse est présent dans la suspension, si on suppose que la solution est à l'équilibre avec le gypse, le rapport de sursaturation peut être défini:

En concentration totale :

$$S_c = \frac{C_{eq,Ca,total}^{DH}}{C_{eq,Ca,total}^{HH}} \quad (\text{IV-2})$$

En activité :

$$S_a = \frac{a_{Ca^{2+}}^{DH} a_{SO_4^{2-}}^{DH} a_{H_2O}^2}{a_{Ca^{2+}}^{HH} a_{SO_4^{2-}}^{HH} a_{H_2O}^{1/2}} = \frac{K_{HH}}{K_{DH}} \quad (\text{IV-3})$$

K_{HH} et K_{DH} sont les constantes d'équilibre du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate, respectivement à la température considérée. Dans l'eau pure, l'activité de l'eau étant proche de 1 elle a été négligée.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'expression en activité (Figure IV-3) pour le calcul du rapport de sursaturation dans la modélisation dans la partie suivante.

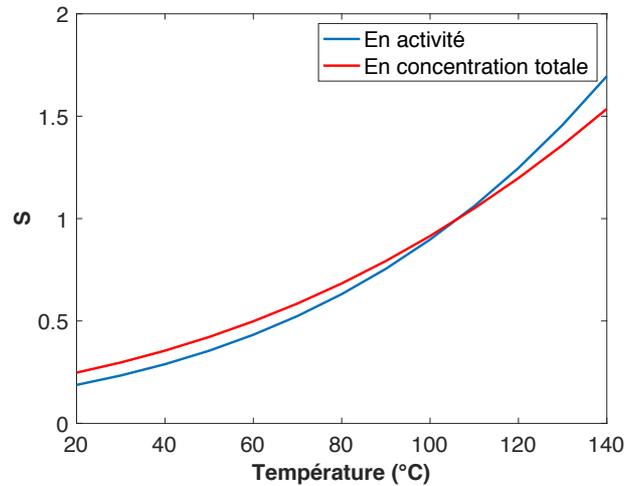
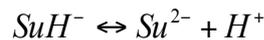


Figure IV-3. Le rapport de sursaturation défini en activité ou en concentration de Ca totale.

IV.1.2 Modélisation des équilibres de phases avec additif

IV.1.2.1 Effet de l'acide succinique

En tant qu'acide dicarboxylique de formule chimique $(CH_2)_2(COOH)_2$ (noté SuH_2 ou ASu), l'acide succinique subit deux réactions successives par hydrolyse en phase aqueuse :



D'après les travaux de Li et al. (F. Li et al., 2013), la constante de première dissociation est supposée égale à $\log(K_1) = -4,21$, soit $K_1 = 6,21 \times 10^{-5}$ mol/L, et la constante de deuxième dissociation est $\log(K_2) = -5,61$, soit $K_2 = 2,31 \times 10^{-6}$ mol/L, et elles sont considérées indépendantes de la température. Cependant R.M. Kettler (Kettler, Palmer, & Wesolowski, 1995) ont trouvé que $\log(K_1)$ et $\log(K_2)$ sont fonctions de la température, en supposant que la solution d'acide succinique est diluée infiniment (force ionique $I \approx 0$) et les coefficients d'activité sont négligés à 1 (discussion est détaillée dans Annex VII.4) :

$$\begin{aligned} \log K_1 &= -pK_1 = -3,0605 - \frac{334,68}{T} + \left(6,9980 + \frac{3437,0}{T}\right) \log(\rho_{eau}) \\ \log K_2 &= -pK_2 = -4,4767 - \frac{329,09}{T} + \left(-2,9722 + \frac{12749}{T}\right) \log(\rho_{eau}) \end{aligned} \quad (1)$$

La densité de l'eau est définie par :

$$\rho_{eau}(T) = (-0,0021T^2 - 0,3063T + 1009,5) / \rho_{eau}(25^\circ C)$$

avec une correction en température à 25 °C.

Dans l'optique de confirmer ces valeurs, des mesures de pH de solution contenant de l'acide succinique ont été réalisées à différentes températures et concentration.

1. Mesures du pH avec l'acide succinique

Une masse de 0,3 g, 0,75 g, et 1,5 g d'acide succinique est pesée, puis diluée dans 1,5 kg d'eau ultra-pure (conductivité $\approx 18,2$ k Ω) respectivement. La solution à la concentration ainsi définie ($1,695 \cdot 10^{-3}$, $4,237 \cdot 10^{-3}$, $8,475 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau respectivement) est versée dans le réacteur ($\approx 2,2$ L) qui est équipé des sondes de pH et de température. La température est réglée à 100, 110, 115, 120, 125 et 130 °C et la solution est maintenue à température durant 45 min. La solubilité d'acide succinique à 20 °C est de 70 g/L d'eau. Donc notre masse d'acide succinique est bien au-dessous sa solubilité (Yaws, 1996). Les pH mesurés sont reportés dans le Tableau IV-2 et à la Figure IV-4.

Tableau IV-2. Le pH mesuré en fonction de la concentration d'acide succinique et de la température.

Concentration ASu	T	99,49	109,41	114,47	119,81	124,68	129,48
$1,695 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,02 g/100 g eau)	pH	3,69 \pm 0,01	3,71 \pm 0,01	3,72 \pm 0,01	3,72 \pm 0,01	3,72 \pm 0,01	3,73 \pm 0,01
$4,237 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,05 g/100 g eau)		3,66 \pm 0,01	3,68 \pm 0,01	3,68 \pm 0,01	3,70 \pm 0,01	3,71 \pm 0,01	3,73 \pm 0,01
$8,475 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,10 g/100 g eau)		3,44 \pm 0,01	3,45 \pm 0,01	3,45 \pm 0,01	3,46 \pm 0,01	3,46 \pm 0,01	3,47 \pm 0,01

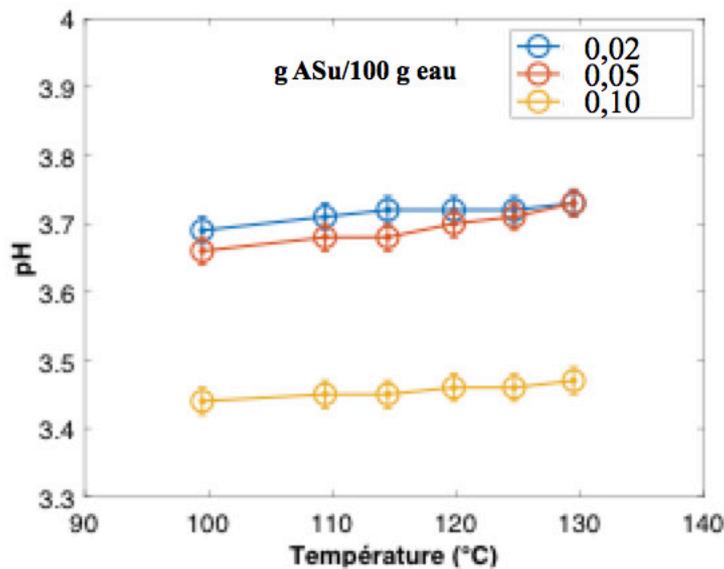
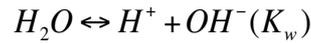
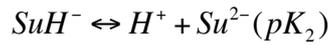
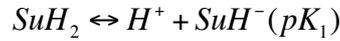


Figure IV-4. L'évolution du pH en fonction de la température pour différentes concentrations d'acide succinique.

2. Calcul du pH de la solution avec les constantes d'équilibres de la littérature

Tout d'abord, les équilibres dans la solution sont :



avec les constantes d'équilibre :

$$\log K_w = \log(a_{H^+} \cdot a_{OH^-}) = \log(\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-} \cdot [H^+] \cdot [OH^-]) = -\frac{5,57 \times 10^5}{T^2} + \frac{803,98}{T} - 10,425$$

$$K_1 = \frac{a_{SuH^-} \cdot a_{H^+}}{a_{SuH_2}} = \frac{\gamma_{SuH^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{SuH_2}} \cdot \frac{[SuH^-] \cdot [H^+]}{[SuH_2]_{solution}}$$

$$K_2 = \frac{a_{Su^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{SuH^-}} = \frac{\gamma_{Su^{2-}} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{SuH^-}} \cdot \frac{[Su^{2-}] \cdot [H^+]}{[SuH^-]}$$

Si on choisit pour inconnues $[SuH_2]$, $[H^+]$ et la force ionique I en considérant connues les constantes d'équilibre K_1 , K_2 et la concentration totale en acide succinique Su_T , alors les coefficients d'activité sont calculés selon les expressions :

$$\log \gamma_{H^+} = -\frac{A(T)\sqrt{I}}{1 + 9B(T)\sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{OH^-} = -\frac{A(T)\sqrt{I}}{1 + 3,5B(T)\sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{SuH^-} = -\frac{A(T)\sqrt{I}}{1 + 5B(T)\sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{Su^{2-}} = -\frac{4 \cdot A(T)\sqrt{I}}{1 + 5B(T)\sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{SuH_2} = -0,1I$$

Pour l'acide succinique, le diamètre effectif de l'ion hydraté a (Å) est estimé à 5 Å (Kotrlý & Šůcha, 1985).

Ainsi toutes les concentrations des espèces définies selon :

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+] \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}}$$

$$[SuH^-] = \frac{K_1 \cdot [SuH_2]_{solution} \cdot \gamma_{SuH_2}}{[H^+] \cdot \gamma_{SuH^-} \cdot \gamma_{H^+}}$$

$$[Su^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [SuH^-]}{[H^+] \cdot \gamma_{Su^{2-}} \cdot \gamma_{H^+}}$$

Le système d'équations non linéaires résolu est :

- Bilan de matière :

$$[Su]_{total} - [SuH_2] - [SuH^-] - [Su^{2-}] = 0$$

- Electronégativité

$$[H^+] - [OH^-] - [SuH^-] - 2[Su^{2-}] = 0$$

- Force ionique

$$I - 1/2([H^+] + [OH^-] + [SuH^-] + 4[Su^{2-}]) = 0$$

Finalement nous pouvons en déduire la force ionique, la concentration des ions, et finalement le pH.

À titre d'exemple, regardons les résultats obtenus à la concentration d'acide succinique de $1,695 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,02 g/100 g eau). Les pH et les forces ioniques calculés par l'hypothèse de Li et al (F. Li et al., 2013) et de R.M. Kettler et al (Kettler et al., 1995) sont présentés dans la Figure IV-5. En comparant leurs résultats aux nôtres, le pH calculé d'après le travail de R.M. Kettler et al a la même tendance que notre mesure expérimentale, bien qu'il y ait de légères différences sur les valeurs. De plus, la force ionique calculée d'après R.M. Kettler est plus faible (≈ 0) et elle est en accord avec son hypothèse de départ. La figure à droite représente la force ionique pour les résultats obtenus d'après Li et al, avec une échelle adaptée. Elle montre qu'il y a une augmentation légère sur la force ionique en fonction de la température, mais, vue son amplitude, cette variation peut être négligée.

Pour les autres concentrations d'acide succinique, les mêmes résultats sont observés sur le pH et la force ionique (voir les détails dans Annexe VII.4). Pour la suite, nous retenons le travail de R.M. Kettler, en accord avec nos propres mesures expérimentales.

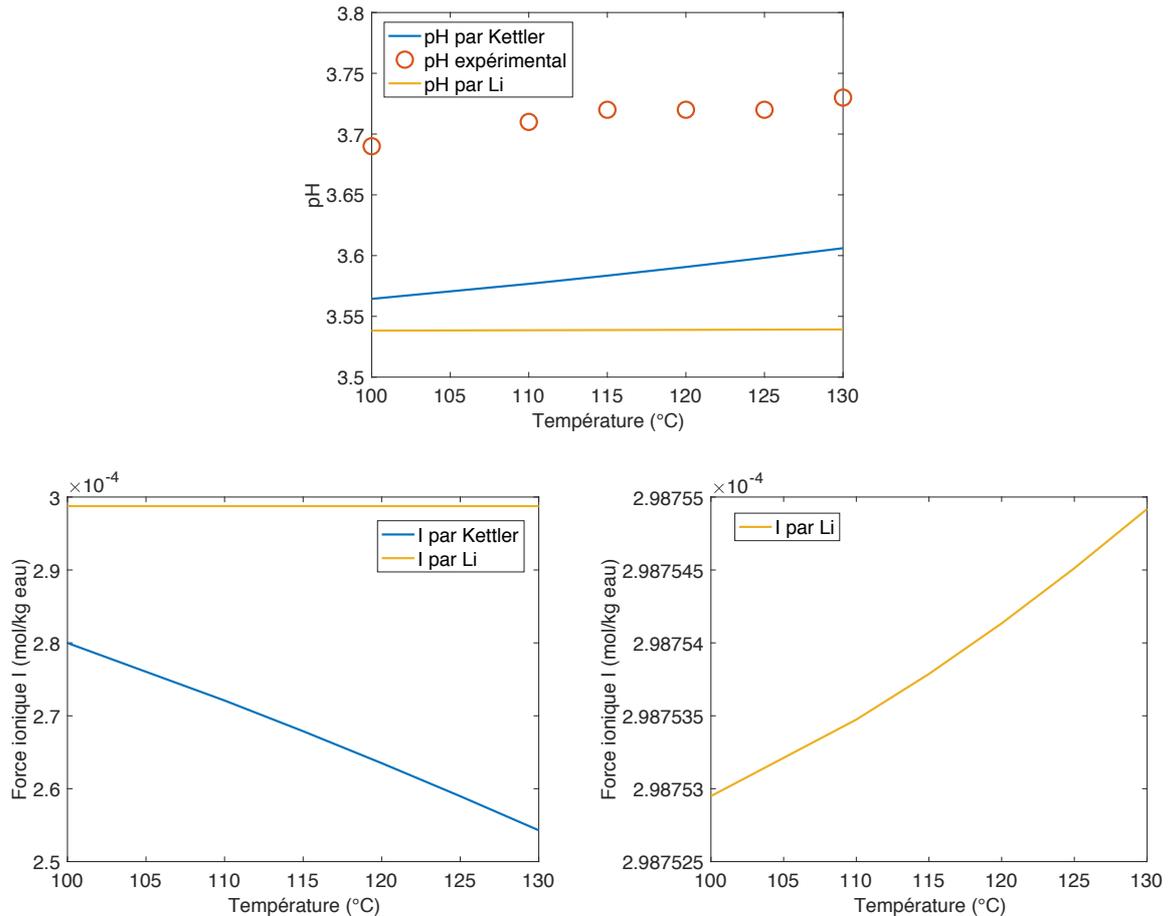


Figure IV-5. Le pH et la force ionique calculés avec la concentration d'acide succinique $1,695 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,02 g/100 g eau) par l'hypothèse de Li et al (F. Li et al., 2013) et de R.M. Kettler et al (Kettler et al., 1995), respectivement.

3. L'effet théorique de l'acide succinique sur les solubilités du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate.

De même, les solubilités du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate dans la solution d'acide succinique peuvent être calculées par MATLAB. Dans ce cas, le système d'équations non linéaire à résoudre prend en compte les concentrations en $[SuH_2]$, $[SuH^-]$, et $[Su^{2-}]$:

- Les bilans de matière :

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [CaSO_4]_{aq} - [Ca^{2+}] - [CaOH^+] - [CaSO_4]_{aq} = 0$$

$$[Su]_{total} - [SuH_2] - [SuH^-] - [Su^{2-}] = 0$$

- L'équation d'électroneutralité :

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] - [OH^-] - [SuH^-] - 2[Su^{2-}] = 0$$

- La force ionique

$$I - 1/2([H^+] + 4[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [HSO_4^-] + 4[SO_4^{2-}] + [OH^-] + [SuH^-] + 4[Su^{2-}]) = 0$$

La Figure IV-6 présente les solubilités du gypse (DH) et du sulfate de calcium hémihydrate (HH) dans l'eau pure et dans des solutions d'acide succinique concentrées à 0,02 et 0,1 g/100 g eau en fonction de la température. Le pH des solutions correspondantes en fonction de la température est aussi présenté dans cette figure. Avec l'ajout d'acide succinique, la concentration de H^+ augmente et favorise la formation de HSO_4^- , puis favorise l'hydrolyse de $CaSO_4$, ce qui pourrait augmenter la concentration d'équilibre exprimée en Ca total en solution. En outre, cette augmentation est plus évidente lorsque la température est plus élevée. Dans la même solution d'acide succinique concentrée, le pH de la solution en équilibre avec le gypse est plus sensible à la température que celui de la solution en équilibre avec le sulfate de calcium hémihydrate. Ce résultat est inverse de la tendance observée sur le pH de la suspension dans l'eau pure (Figure IV-1).

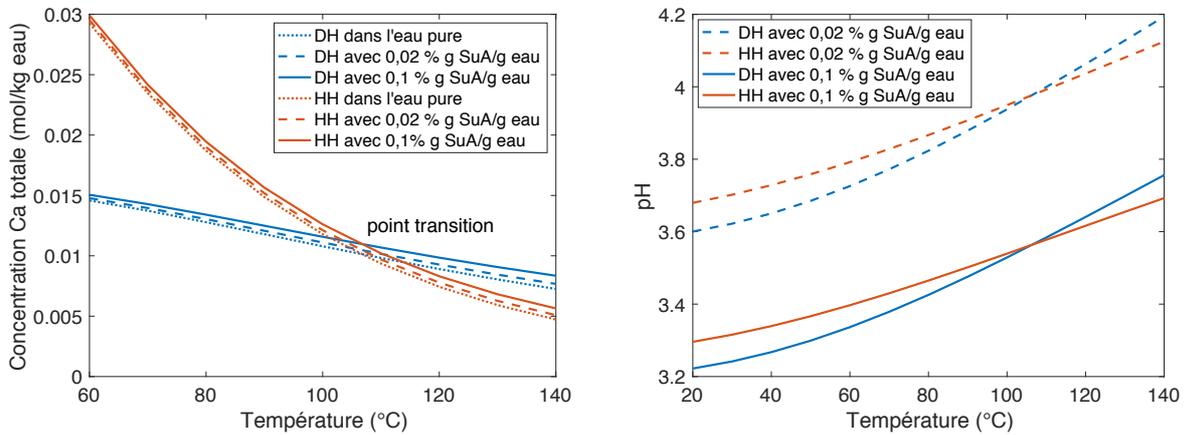


Figure IV-6. Solubilités du gypse (DH) et du sulfate de calcium hémihydrate (HH) dans l'eau pure et dans des solutions d'acide succinique concentrées à 0,02 et 0,1 g ASu/100 g eau en fonction de la température et pH des solutions correspondantes en fonction de la température (eau pure non représentée)

De plus, à partir de la figure, on constate que la hausse de température est un facteur favorable à l'efficacité de la transformation de HH en GYPSE. Le pourcentage d'effet est calculé par l'équation ci-dessous :

$$E_{\text{effet}} = \frac{C_{\text{eq, eau pure}} - C_{\text{eq, additif}}}{C_{\text{eq, eau pure}}} \quad (\text{IV-4})$$

où $C_{\text{eq, eau pure}}$ est la concentration de Ca total sans additif à l'équilibre (dans l'eau pure), et $C_{\text{eq, additif}}$ est celui avec additif à la concentration.

Du coup, les pourcentages d'effet de l'acide succinique à différentes concentrations et températures sur la variation de la solubilité du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate sont calculés par l'équation (IV-4) et présentés dans le Figure IV-7. Évidemment, se placer à

une température et une concentration plus élevées peut avoir pour effet d'augmenter les solubilités de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate. Et l'écart sur la solubilité entre le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate est plus grand à plus haute température et dans une solution plus concentrée, c'est-à-dire que l'augmentation de la température et de la concentration peut accélérer la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate. Cependant, à 110 °C, l'influence positive sur le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate est presque identique. L'addition d'acide succinique n'a pas permis de modifier la température de transformation, qui est toujours à 108 °C.

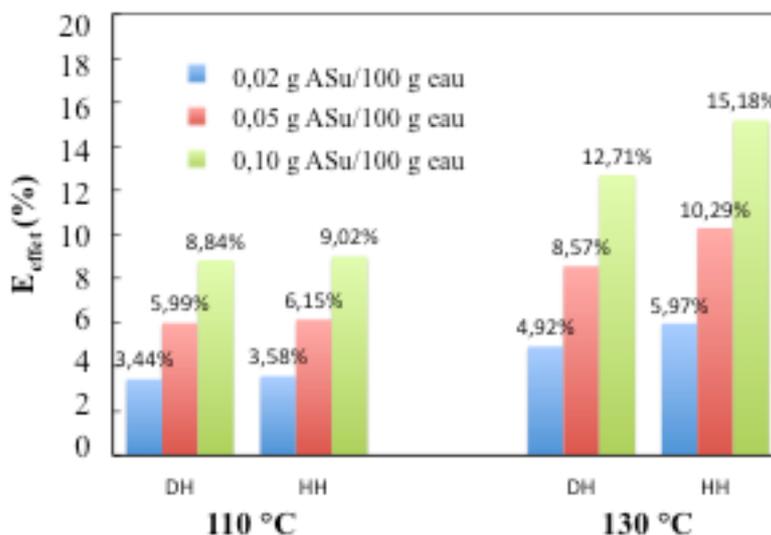


Figure IV-7. Le pourcentage d'effet, sur la variation de la solubilité, de l'acide succinique à différentes concentrations (0,02 - 0,1 g ASu/100 g eau) selon la température (110 et 130 °C) pour le gypse (DH) et le sulfate de calcium hémihydrate (HH).

4. pH expérimental en présence d'acide succinique

Dans ce cas aussi, le pH a été mesuré durant une expérience de synthèse du sulfate de calcium hémihydrate. L'acide succinique à 0,02 g/100 g eau ($1,69 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) abaisse fortement le pH (Figure IV-8). La baisse de pH au moment où la vitesse de transformation est la plus forte est moins importante, de l'ordre de 0,1 pH au lieu de 0,8 ou 0,9, mais il ne faut pas oublier que cela correspond (échelle log) à une diminution de concentration d'acide bien plus forte. Si l'acide succinique confère une forte viscosité à l'eau, l'évolution du pH observée dans les dix premières minutes peut être en partie due au mélange de la suspension de gypse et de la solution d'acide succinique – de concentration plus forte que 0,02 g/100 g eau - contenue initialement dans le réacteur.

En comparant le pH estimé dans la Figure IV-6, avec le pH mesuré (stabilisé à 5,33 en présence de gypse, et finalement stabilisé à 5,27 en présence de sulfate de calcium hémihydrate), le pH mesuré est toujours supérieur à la valeur calculée : à 120 °C, dans la solution avec 0,02 g/100 g eau, le pH estimé est égal à 4,06 en présence de gypse, et de 4,04

en présence de sulfate de calcium hémihydrate. Semblablement, nous trouvons une baisse du pH raisonnable pendant la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate.

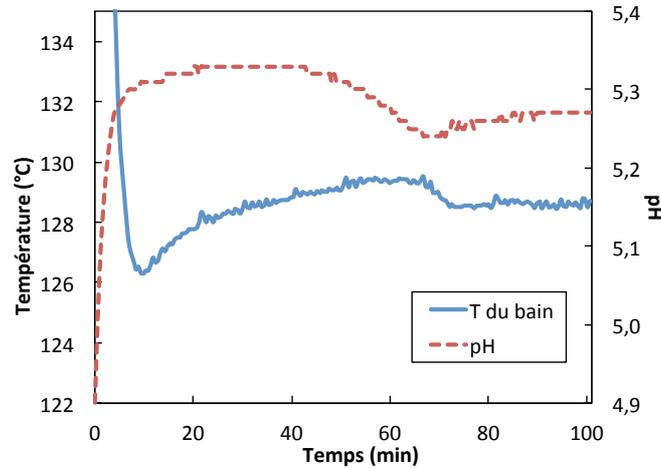


Figure IV-8. Évolutions du pH et de la température durant la transformation à $T=120$ °C pour un rapport massique eau/gypse $R=5$: concentration de l'acide succinique : $0,02$ g/100 g eau

5. Rapport de sursaturation en présence d'acide succinique

Nous avons aussi étudié la force motrice de la transformation, c'est-à-dire le rapport de sursaturation S calculé selon différentes définitions (IV-2), dans la solution d'acide succinique concentré à $0,02$ et $0,1$ g ASu/100 g eau, à titre d'exemple, en comparant avec les S que l'on aurait dans l'eau pure (Figure IV-9). Cette figure montre que le rapport de sursaturation S défini en activités ne change pas en présence d'acide succinique à température équivalent. En outre, si le rapport de sursaturation S est défini par la concentration totale, alors à haute température il baisse légèrement avec une solution d'acide succinique plus concentrée.

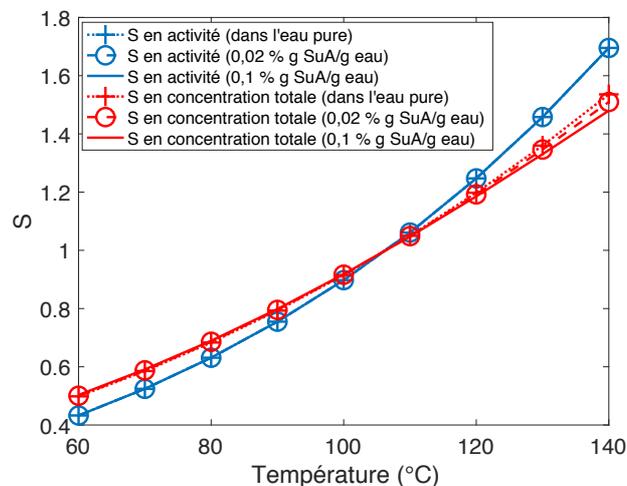
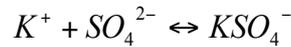


Figure IV-9. Le rapport de sursaturation S en fonction de la température dans la solution d'acide succinique concentré à $0,02$ et $0,1$ g ASu/100 g eau en comparant avec l'eau pure.

IV.1.2.2 Effet de la solution neutre de K_2SO_4

1. Identification de l'équilibre et de sa constante d'équilibre

Lorsque du sulfate de potassium K_2SO_4 est ajouté dans la solution de $CaSO_4$, il existe un autre équilibre dans la phase aqueuse :



où la constante d'équilibre de formation est :

$$\log K_{KSO_4^-} = \frac{524859}{T^2} - \frac{3653,1}{T} + 7,224$$

Ici, pour cet équilibre, le diamètre effectif de l'ion hydraté est estimé à 3 et 3,6 Å pour K^+ et KSO_4^- , respectivement (Kotrly & Šucha, 1985).

Dans cette partie de simulations numériques, les concentrations de la solution de K_2SO_4 sont choisies à $2,87 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,05 g/100 g eau), $5,75 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,10 g/100 g eau) et 0,035 mol/kg eau (0,60 g/100 g eau).

2. L'effet théorique de K_2SO_4 sur les solubilités du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate.

Les solubilités du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate dans la solution de K_2SO_4 peuvent être calculées avec MATLAB.

Le système à résoudre est le suivant :

- Les bilans de matière :

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [CaSO_4]_{aq} + [KSO_4^-] - [Ca^{2+}] - [CaOH^+] - [CaSO_4]_{aq} - 1/2[K]_{total} = 0$$

$$[K]_{total} - [KSO_4^-] - [K^+] = 0$$

- L'équation d'électroneutralité :

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [K^+] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] - [OH^-] - [KSO_4^-] = 0$$

- La force ionique :

$$I - 1/2([H^+] + 4[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [K^+] + [HSO_4^-] + 4[SO_4^{2-}] + [OH^-] + [KSO_4^-]) = 0$$

La Figure IV-10 présente les solubilités et le pH de la solution à l'équilibre avec le gypse et la bassanite en fonction de la température, par exemple, dans la solution concentrée à 0,6 g K_2SO_4 /100 g eau. En bref, avec l'ajout de K_2SO_4 , une augmentation de la concentration de SO_4^{2-} pourrait inhiber l'hydrolyse du $CaSO_4$, puis diminuer la concentration d'équilibre de Ca total, soit la solubilité. De plus, l'effet sur le pH à température plus élevée est plus évident. En effet l'augmentation de la concentration de SO_4^{2-} pourrait promouvoir la formation de HSO_4^- , ce qui réduit la concentration en H^+ dans la solution, et par conséquent augmente le pH. La Figure IV-11 donne quant à elle les pourcentages d'effet de K_2SO_4 , à différentes

concentrations selon la température, sur la variation de solubilité du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate calculée par l'équation (IV-4). On y constate qu'à haute température, la diminution de la concentration de sulfate de calcium hémihydrate est plus efficace que celle de gypse. Et l'écart sur la solubilité entre le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate est plus grand à plus haute température et dans la solution plus concentrée, c'est-à-dire que l'augmentation de la température et de la concentration peut accélérer la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate. Cependant, à 110 °C, l'influence négative sur le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate est presque identique. Comme pour l'acide succinique, l'addition de K_2SO_4 n'a pas pu modifier la température de transition, qui est toujours à 108 °C.

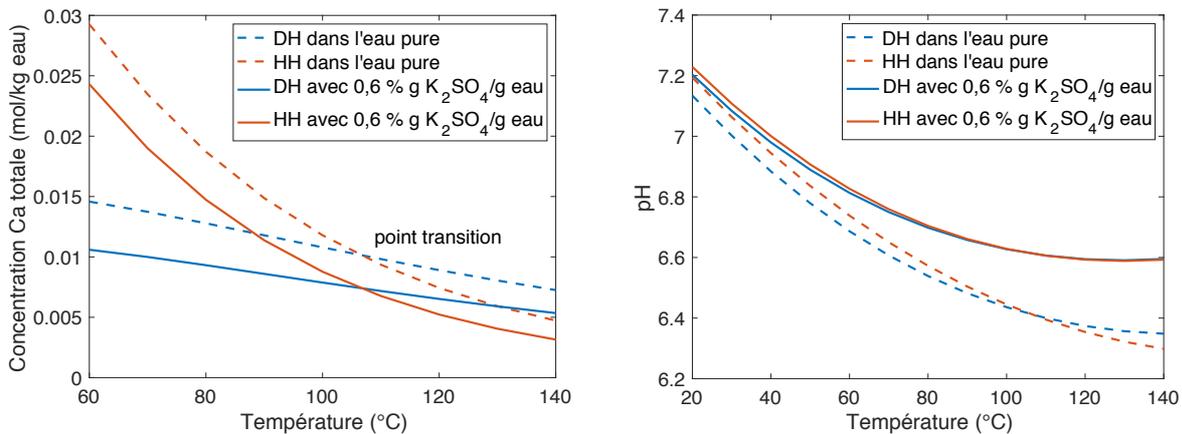


Figure IV-10. Les solubilités et le pH de gypse (DH) et de sulfate de calcium hémihydrate (HH) en fonction de la température dans la solution de K_2SO_4 concentrée à 0,6 g K_2SO_4 /100 g eau.

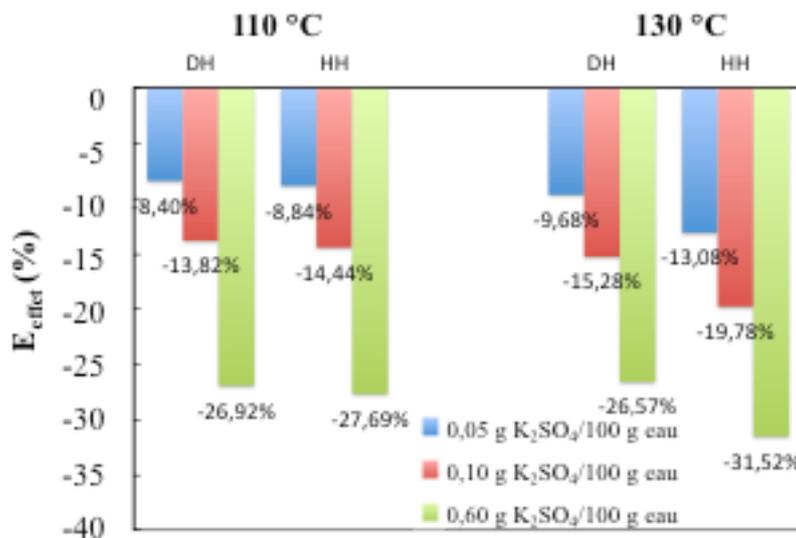


Figure IV-11. Le pourcentage d'effet de K_2SO_4 à différentes concentrations (0,05-0,60 g K_2SO_4 /100 g eau) selon la température (110 et 130 °C) pour le gypse (DH) et le sulfate de calcium hémihydrate (HH) sur la variation de la solubilité.

3. pH expérimental en présence de K_2SO_4

Des mesures de pH ont été réalisées pendant deux essais de synthèse avec des concentrations en sulfate de potassium de 0,05 et 0,60 g/100 g eau. Semblablement à la courbe de la Figure IV-2, la transformation dans la solution de K_2SO_4 offre un pic de baisse du pH instantané et pointu au moment du pic de la température du bain pour les deux concentrations.

Le pH estimé dans la solution avec ces deux concentrations est présenté dans la Figure IV-12. A 120 °C avec 0,05 g K_2SO_4 /100 g eau, le pH calculé avec le gypse et le sulfate de calcium hémihydrate est 6,42 et 6,40, respectivement. Par contre, avec la solution plus concentrée, le pH pour ces deux types de sulfate de calcium est le même à 6,60. De même, les écarts du pH enregistrés entre les solides de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate sont aussi plus petits avec l'augmentation de la concentration de la solution K_2SO_4 . Nous avons trouvé la même tendance, mais avec les valeurs numériques expérimentales plus élevées.

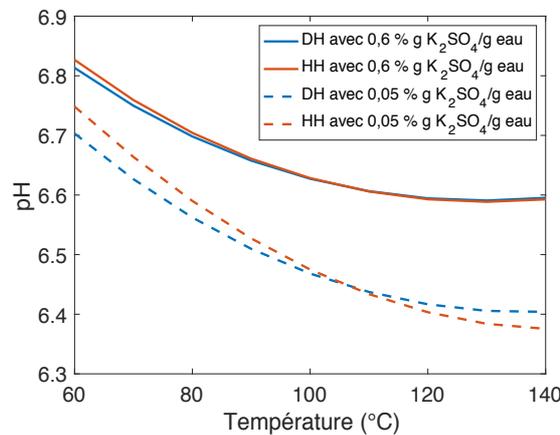


Figure IV-12. Le pH de gypse (DH) et de sulfate de calcium hémihydrate (HH) en fonction de la température dans la solution de K_2SO_4 concentrée à 0,05 et 0,60 g K_2SO_4 /100 g eau.

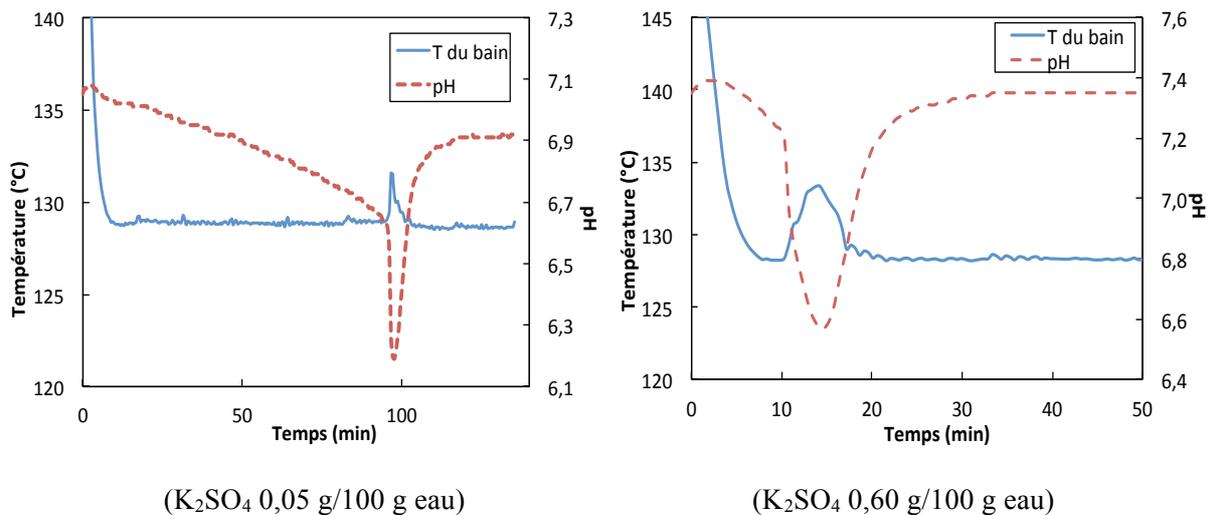


Figure IV-13. Évolutions du pH et de la température durant la transformation à $T=120$ °C pour un rapport massique eau/gypse $R=5$: concentration de K_2SO_4 : 0,05 et 0,60 g/100 g eau

4. Calcul du rapport de sursaturation du sulfate de calcium hémihydrate.

Le rapport de sursaturation du sulfate de calcium hémihydrate S est aussi calculé selon les différentes définitions (IV-2) pour la solution de sulfate de potassium concentrée à 0,6 g K_2SO_4 /100 g eau, par exemple, et comparé aux rapports de sursaturation S obtenus dans l'eau pure (Figure IV-14). Le rapport de sursaturation est identique à celui obtenu dans l'eau pure à la même température, avec notre définition en activité. En outre, si le rapport de sursaturation est défini par la concentration totale, alors on trouve qu'à haute température, le S augmente légèrement avec la solution de K_2SO_4 plus concentrée.

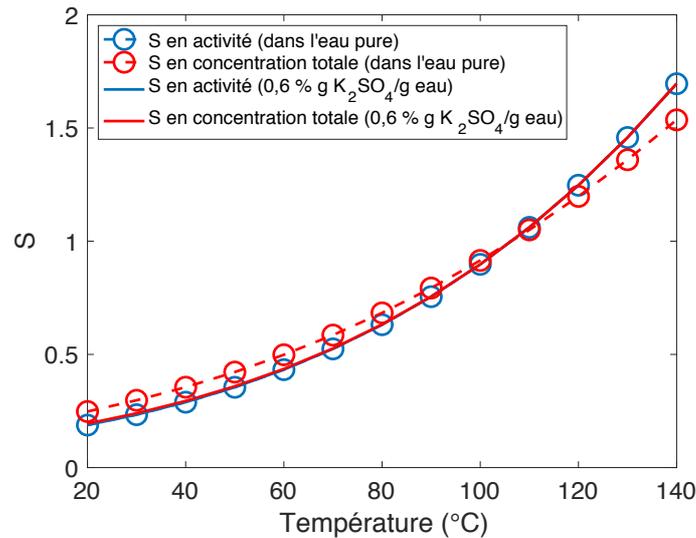


Figure IV-14. Le rapport de sursaturation S en fonction de la température dans la solution de K_2SO_4 concentrée à 0,6 g K_2SO_4 /100 g eau en comparant avec l'eau pure.

IV.1.3 Conclusion

Ces études numériques ont permis le calcul des solubilités de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate dans l'eau pure, et aussi dans une solution avec un additif, comme l'acide succinique ou le sel métallique neutre K_2SO_4 . À partir de ces résultats théoriques, nous avons étudié les effets des additifs et leurs concentrations sur la solubilité, le pH et le rapport de sursaturation, sur une plage de températures de 20 à 160 °C. Les solubilités de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate sont en accord avec travaux de la littérature et elles nous ont confirmé un point de transition de solubilité des solides vers 108 °C.

L'ajout de l'acide succinique augmente les solubilités de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate exprimées en concentration en calcium (mol/kg) en promouvant l'hydrolyse de $CaSO_4$, et aussi le pH. Par contre, avec la solution de K_2SO_4 , les solubilités de gypse et de sulfate de calcium hémihydrate sont moindres que dans l'eau pure, par l'inhibition de l'hydrolyse de $CaSO_4$, mais le pH augmente et devient presque neutre (pH-> 7). D'après le calcul des pourcentages d'effet, nous observons que l'augmentation de la température et de la concentration d'additif dans la solution pourrait accélérer la transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate.

Le rapport de sursaturation par notre définition en activité est identique avec ou sans additif, à une même température. La justification du calcul de la solubilité, puis du rapport de sursaturation S est la détermination des forces motrices de dissolution du gypse et de cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate. La dissolution du solide de gypse, ainsi que la vitesse de nucléation et celle de la croissance des cristaux du sulfate de calcium hémihydrate, dépendent de la valeur de S et des concentrations en calcium en solution. Sa détermination est donc essentielle pour la modélisation présentée dans la partie suivante.

IV.2 Approche simplifiée de la modélisation de la cristallisation dans l'eau pure

Afin d'identifier les cinétiques de nucléation et de croissance du sulfate de calcium hémihydrate, un modèle simplifié est proposé. Il permet d'estimer les vitesses de nucléation et de croissance à partir des données de fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps. Une fois identifiées, ces vitesses de cristallisation seront utilisées pour alimenter un modèle plus complet comprenant notamment la dissolution des particules de gypse.

IV.2.1 Hypothèses

Comme cela a été discuté dans la partie III.3.3.1 sur les résultats expérimentaux obtenus en eau pure, le pic sur la température du bain toujours observé au moment où la fraction molaire x_{HH} est égale à 0,7 pourrait correspondre à un phénomène de nucléation secondaire. Nous avons donc choisi de représenter les points expérimentaux quand $x_{HH} < 0,5$ en considérant une vitesse de nucléation primaire B_1 et une vitesse de croissance de cristaux G . De plus, à l'aide d'analyse des images, nous avons montré que le faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate semble rester identique durant la transformation (expérience à 115 °C). Les facteurs de forme volumique $\phi_{v,HH}$ et surfacique $\phi_{s,HH}$ sont supposés constants

La deuxième hypothèse concerne le rapport de sursaturation S . Il est supposé constant à maximum durant la majorité de la transformation : la dissolution du gypse compense la consommation de calcium et de sulfate par la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate.

Grâce à cette hypothèse, nous pouvons supposer que les vitesses de nucléation primaire B_1 et de croissance de cristaux G sont constantes.

IV.2.2 Théorie et équations

IV.2.2.1 Expression des vitesses de nucléation et de croissance

- Nucléation primaire

La vitesse de nucléation primaire B_1 du sulfate de calcium hémihydrate peut s'exprimer en fonction de la température T , du rapport de sursaturation S et de la tension interfaciale du cristal du sulfate de calcium hémihydrate/solution :

$$B_1 = A \exp\left(-\frac{4}{27} \frac{\phi_{s,HH}^3 v_m^2 \gamma_{SL}^3}{k_B^3 \phi_{v,HH}^2 T^3 \ln^2 S}\right) \quad (\text{IV-5})$$

avec γ_{SL} la tension interfaciale cristal/solution (J/m^2), v_m le volume moléculaire du sulfate de calcium hémihydrate ($\text{m}^3/\text{molécule}$), k_B la constante de Boltzmann (J/molécule/K), A ($1/\text{kg eau/s}$) la constante cinétique de vitesse de nucléation. $\phi_{s,HH}$ et $\phi_{v,HH}$ sont respectivement les facteurs de forme surfacique et volumique du sulfate de calcium hémihydrate déterminés dans le Chapitre III.

En supposant la tension interfaciale cristal/solution indépendante de la température entre 388,15 et 403,15 K, la vitesse de nucléation primaire s'écrit en fonction de deux paramètres k_{n1} et J :

$$B_1 = k_{n1} \exp\left[-\frac{J}{T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (\text{IV-6})$$

- Nucléation secondaire

La vitesse de nucléation secondaire dépendant de nombreuses variables, il n'y a pas d'expression unique. Pour notre travail, comme la vitesse d'agitation est fixée à 1000 rpm pour tous les essais, nous avons choisi pour la nucléation secondaire l'expression suivante :

$$B_2 = k_{n2} (S-1)^{b_2} \mu_3(t)^{n_2} \quad (\text{IV-7})$$

où $\mu_3(t)$ est le moment d'ordre 3 de la population de cristaux. Cette vitesse de nucléation secondaire ne peut être considérée comme constante car la masse de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate, et donc le moment d'ordre 3, varie en fonction du temps de cristallisation.

- Croissance

Il existe différentes lois de croissance.

Une équation générale permet d'exprimer la vitesse de croissance en fonction de la température et du rapport de sursaturation S .

$$G_{global} = k_{g0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (S-1)^g \quad (\text{IV-8})$$

où G est la vitesse de croissance (m/s), k_{g0} la constante de vitesse (m/s), E_a l'énergie d'activation (J/mol), T la température (K).

Si on s'intéresse au mécanisme d'intégration, deux modèles peuvent être utilisés, le modèle BCF et le modèle B+S.

Modèle BCF

$$G_{BCF} = \frac{AT}{B} (S-1) \ln(S) \tanh\left(\frac{B}{T \ln(S)}\right) \quad (\text{IV-9})$$

avec $A = \frac{\Gamma^* D_{surf} v_m}{x_s^2}$ et $B = \frac{19 v_m \gamma_{SL}}{2 k_b x_s}$ et

où Γ^* est la concentration d'équilibre des unités adsorbées en surface, V_m le volume moléculaire de l'unité de croissance, D_{surf} le coefficient de diffusion surfacique (m^2/s) et x_s le déplacement moyen des unités adsorbées. D_{surf} peut être défini par :

$$D_{surf} = A_{surf} \exp\left(-\frac{E_{a,surf}}{RT}\right) \quad (\text{IV-10})$$

avec $E_{a,surf}$ l'énergie d'activation entre deux surfaces.

On peut écrire alors le paramètre A sous la forme : $A = k_A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Modèle B+S ;

$$G_{B+S} = C (S-1)^{2/3} \ln(S)^{1/6} \exp\left(-\frac{D}{T^2 \ln(S)}\right) \quad (\text{IV-11})$$

avec $C = \left(\frac{16}{\pi}\right)^{1/3} h^{1/6} D_{surf} \left(\beta' \frac{\Gamma^*}{x_s}\right)^{2/3} (v_m \Gamma N_A)^{5/6}$ et $D = \frac{\pi}{3} v_m h \left(\frac{\gamma_{SL}}{k}\right)^2$

où a est la distance intermoléculaire supposée égale au diamètre de la molécule ($=v_m^{1/3}$) et β' un facteur de correction de l'ordre de 1.

De la même manière, on peut écrire alors C sous la forme :

$$C = k_C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV-12})$$

IV.2.2.2 Bilan de population simplifié écrit sous forme de moments

D'après le chapitre bibliographique, le bilan de population, écrit sous forme de moments, conduit dans notre modèle simplifié au système suivant (pris en compte la nucléation variant en fonction du temps) :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mu_0}{dt} &= B_1 + B_2(t) \\
 \frac{d\mu_1}{dt} &= \mu_0 G \\
 \frac{d\mu_2}{dt} &= 2\mu_1 G \\
 \frac{d\mu_3}{dt} &= 3\mu_2 G \\
 \frac{d\mu_4}{dt} &= 4\mu_3 G
 \end{aligned}
 \tag{IV-13}$$

en supposant une vitesse de croissance indépendante de la taille des cristaux (G).

Les moments initiaux μ_j^0 ne peuvent être considérés comme nuls car nous avons montré que le gypse contient en moyenne 5,88 % en mole du sulfate de calcium hémihydrate (x_{HH}) (ou 4,5 % en masse).

Si on suppose maintenant que la vitesse de nucléation primaire est constante (B_1), il existe une solution analytique à ce système sans prise en compte de la nucléation secondaire variant avec le temps :

$$\begin{aligned}
 \mu_0(t) &= B_1 t + \mu_0^0, \\
 \mu_1(t) &= \frac{1}{2} B_1 G t^2 + \mu_0^0 G t + \mu_1^0 \\
 \mu_2(t) &= \frac{1}{3} B_1 G^2 t^3 + \mu_0^0 G^2 t^2 + 2G\mu_1^0 t + \mu_2^0 \\
 \mu_3(t) &= \frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 + \mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \\
 \mu_4(t) &= \frac{1}{5} B_1 G^4 t^5 + \mu_0^0 G^4 t^4 + 4\mu_1^0 G^3 t^3 + 6\mu_2^0 G^2 t^2 + 4\mu_3^0 G t + \mu_4^0
 \end{aligned}
 \tag{IV-14}$$

Les équations trouvées sont en accord avec la relation donnée par David (Williamson, Drake, Hack, Jakob, & Swarztrauber, 1992):

$$\mu_j(t) = \mu_0^0 (L_c + Gt)^j + (B_1) G^j \frac{t^{j+1}}{j+1}
 \tag{IV-15}$$

où $\mu_j(t)$ les moments à temps de transformation, j l'ordre des moment, L_c la taille critique du germe supposé identique pour les deux types de nucléation.

Pour la vitesse de nucléation secondaire, une intégration sur le temps est nécessaire pour calculer tous les moments.

IV.2.2.3 Bilan de matière sur le sulfate de calcium hémihydrate

Comme la masse de sulfate de calcium hémihydrate et le moment d'ordre 3 sont liés, le moment d'ordre 3 peut ainsi s'exprimer en fonction de la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate x_{HH} :

$$\mu_3(t) = \frac{n_{HH, total} M_{HH} x_{HH}}{\rho_{HH} \phi_{V, HH} m_{eau, initial}} \quad (IV-16)$$

IV.2.2.4 Différents faciès de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate

Au cours de la transformation, il est possible que différents faciès de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate coexistent. En effet, seuls les faciès des particules finales ont été identifiées.

Il y a au minimum deux faciès : le faciès des cristaux du sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse initial (cristaux appelés *old*) et celui des nouveaux cristaux du sulfate de calcium hémihydrate générés par la nucléation (appelé *new*). Dans le cas où des semences sont ajoutées, un nouveau faciès sera introduit dans les calculs (*seeds*).

Ne connaissant pas la taille et le faciès des particules de sulfate de calcium hémihydrate contenues dans le gypse initial, nous avons choisi de les représenter par une taille moyenne initiale L_0 et par un facteur de forme $\phi_{V, HH}^{old}$. Les moments initiaux sont liés entre eux par la relation :

$$\mu_i^0 = \mu_0^0 \cdot L_0^i \quad (IV-17)$$

Pour le calcul de la fraction molaire, les moments d'ordre 3 issus des cristaux déjà présents et des nouveaux cristaux doivent être corrigés par les facteurs de forme respectifs de ces cristaux (pour plus de détails voir Annexe VII.8):

$$\mu_3^{new}(t) = \frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 \quad (IV-18)$$

$$\mu_3^{old}(t) = (\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0)^{old} \quad (IV-19)$$

$$x_{HH} = \frac{\rho_{HH} m_{eau, initial}}{n_{DH} M_{HH}} \left[\phi_{V, HH}^{new} \left(\frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 \right) + \phi_{V, HH}^{old} \left(\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \right)^{old} \right] \quad (IV-20)$$

Le calcul de la fraction molaire en fonction du temps nécessite donc la connaissance de B (B_1 et B_2), G , L_0 et $\phi_{V, HH}^{old}$.

IV.2.3 Première méthode d'identification des vitesses de nucléation et de croissance des particules initiales de sulfate de calcium hémihydrate

Notre premier objectif est d'identifier les paramètres B_1 , B_2 , G , L_0 et $\phi_{V,HH}^{old}$ par expériences, ou de d'identifier les paramètres L_0 , $\phi_{V,HH}^{old}$, k_{n1} , J , k_{n2} , b_2 , n_2 , k_{g0} , E_a , g (ou k_A , k_B et E_a ou k_C , k_D et E_a) en utilisant toutes les fractions molaires expérimentales en sulfate de calcium hémihydrate obtenues en eau pure à T égales à 115, 117, 120, 125 et 130 °C. Comme les points expérimentaux des fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate ne sont pas nombreux, nous avons choisi de prendre les résultats expérimentaux lissés par une loi sigmoïde (Chapitre III.3.3.1).

Pour identifier les paramètres recherchés, la somme des écarts au carré entre les fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate lissées et calculées est minimisée :

$$f_{\min} = \sum_i \left(\frac{(x_{HH,i}^{cal} - x_{HH,i}^{exp})}{err_i} \right)^2$$

ou / et

$$f_{\min} = \sum_i (d_{43,i}^{cal} - d_{43,i}^{exp})^2$$

où err_i est l'erreur expérimentale sur la fraction molaire $x_{HH,i}$.

Le problème est résolu avec la fonction *lsqnonlin* de MATLAB. Des contraintes ont été nécessaires notamment sur la taille L_0 . La taille maximale de 1 μm a été imposée (borne supérieure).

Pour l'identification les cinq expériences ont été prises en compte. L'identification s'est déroulée en deux phases :

- Identification des vitesses de nucléation première ou de croissance, donc des 6 paramètres suivants $\phi_{V,HH}^{old}$, k_{n1} , J , k_{g0} , E_a , et g (ou k_A , k_B et E_a ou k_C , k_D et E_a) pour des fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate inférieure à 0,45. La nucléation secondaire est négligée.

Le critère minimisé est :

$$f_{\min} = \sum_i \left(\frac{(x_{HH,i}^{cal}(B_1, G) - x_{HH,i}^{exp})}{err_i} \right)^2 \quad (\text{IV-21})$$

- Identification de la vitesse de nucléation secondaire, donc des 3 paramètres suivants k_{n2} , b_2 et n_2 , pour des fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate à comprises entre 0,45 et 0,9. Tous les phénomènes sont pris en compte.

$$f_{\min} = \sum_i \left(\frac{(x_{HH,i}^{cal}(B_1, G) + x_{HH,i}^{cal}(B_2, G) - x_{HH,i}^{\exp})}{err_i} \right)^2 \quad (IV-22)$$

avec

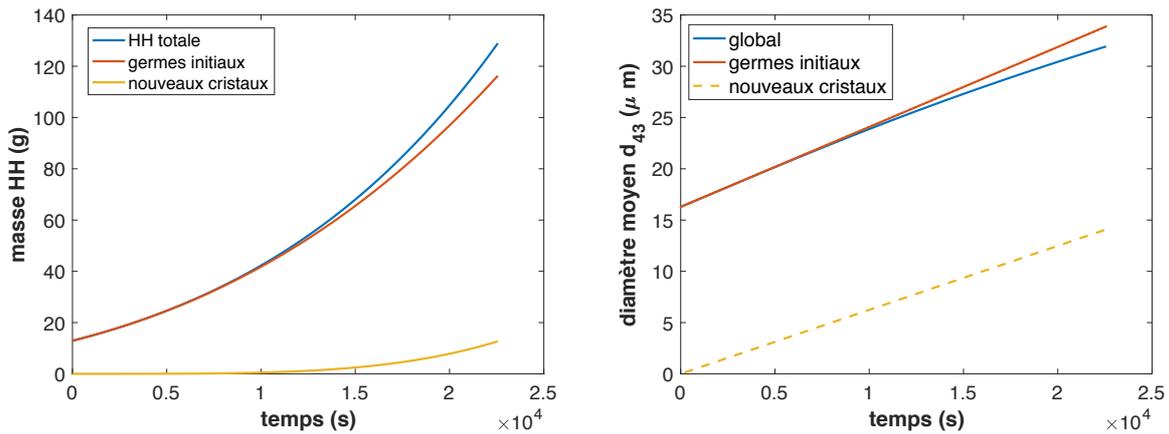
$$x_{HH,i}^{cal}(B_1, G) \quad (IV-23)$$

$$x_{HH,i}^{cal}(B_2, G) = \frac{\rho_{HH} \phi_{V,HH} m_{eau,initial}}{n_{HH,total} M_{HH}} \int_0^t G^4 B_2 d^4 t \quad (IV-24)$$

Dans cette deuxième phase, la fonction f_{zero} est utilisée, pour rechercher la racine de la fonction suivante, car la nucléation secondaire est fonction du moment d'ordre 3 qui est aussi fonction de B_2 :

$$\mu_3(t) - \frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 + C \int_0^t G^j B_2 d^j t + \mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 = 0 \quad (IV-25)$$

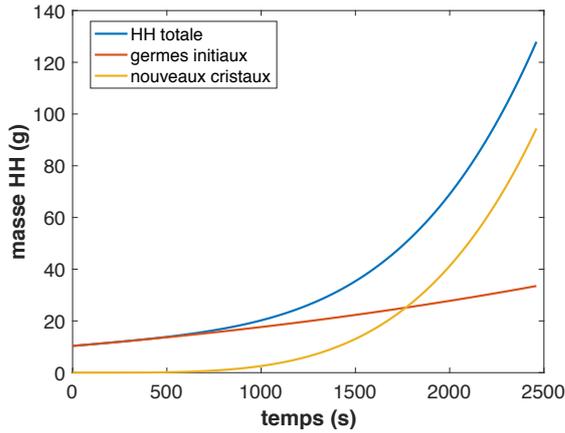
Cette méthode n'a pas donné les résultats attendus du fait de la méconnaissance des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate présents dans le solide initial. Nous ne connaissons que leur masse. Leur taille et leur faciès n'ont pu être déterminées. Par exemple, la Figure IV-15 présente la masse et le diamètre moyen des cristaux estimés à basse température (117 °C) et haute température (125°C) pour une taille initiale de cristaux « old » de 16,3 μm . Si la vitesse de nucléation est faible (exemple à 117 °C), la taille moyenne des cristaux en fin de transformation est contrôlée par la taille initiale de ces cristaux. En revanche, quand la vitesse de nucléation est importante, le diamètre moyen des cristaux est piloté par les nouveaux cristaux. La taille décroît donc avec la génération des nuclei (exemple à 125°C). Cela induit l'obtention de petites particules à haute température ce qui n'est pas en accord avec nos résultats expérimentaux.



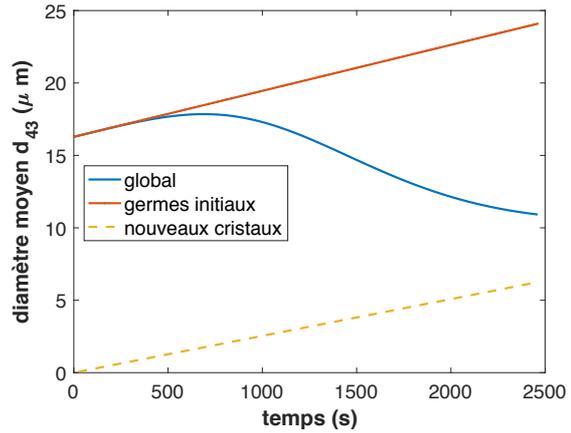
(a) masse de HH estimée à 117 °C

(b) diamètre moyen de HH estimé à 117 °C

$$B = 5,91 \times 10^5 \text{ nombre/kg eau/s}, G = 7,80 \times 10^{-10} \text{ m/s}$$



(c) masse de HH estimée à 125 °C



(d) diamètre moyen de HH estimé à 125 °C

$$B = 5,45 \times 10^9 \text{ nombre/kg eau/s}, G = 3,17 \times 10^{-9} \text{ m/s}$$

Figure IV-15. Masse et diamètre moyen de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate (HH) estimés au cours de la transformation à 117 et 125 °C.

Dans notre cas, nous produisons des cristaux de faciès différents en fonction de la température : la longueur corrigée augmente avec la température (Tableau de synthèse, Chapitre III).

IV.2.4 Deuxième méthode d'identification des vitesses de nucléation et de croissance des particules initiales de sulfate de calcium hémihydrate

Nous faisons une hypothèse supplémentaire : la présence de particules de sulfate de calcium hémihydrate dans la matière première n'influence pas le processus de transformation. Elles seront donc considérées comme inerte (forme polymorphique différente ?), elles ne grossissent pas. Le système d'équations des moments (**IV-14**) se réduit :

$$\mu_0(t) = B_1 t$$

$$\mu_1(t) = \frac{1}{2} B_1 G t^2$$

$$\mu_2(t) = \frac{1}{3} B_1 G^2 t^3$$

$$\mu_3(t) = \frac{1}{4} B_1 G^3 t^4$$

$$\mu_4(t) = \frac{1}{5} B_1 G^4 t^5$$

et la fraction molaire à $x_{HH} = \frac{\rho_{HH} m_{eau,initial}}{n_{DH} M_{HH}} \phi_{V,HH}^{new} \left(\frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 \right) + x_0$.

B_1 et G ont été identifiés pour chaque expérience en deux étapes :

- Identification de B_1 et G pour x_{HH} (lissée) $< 0,9$ en minimisant le critère suivant :

$$\mathbf{f}_{\min,1} = \sum_{i=1}^{N_{\text{points}}} \left(\frac{(x_{HH,i}^{\text{cal}} - x_{HH,i}^{\text{exp, sigmoïde}})}{x_{HH,i}^{\text{exp, sigmoïde}}} \right)^2 + \left(\frac{(d_{43,final}^{\text{cal}} - d_{43,final}^{\text{exp}})}{d_{43,final}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (\text{IV-26})$$

- Identification des paramètres de ces lois avec une initialisation cohérente.

$$\mathbf{f}_{\min,2} = \sum_{i=1}^{390} \left(\frac{(x_{HH,i}^{\text{cal}} - x_{HH,i}^{\text{exp, sigmoïde}})}{x_{HH,i}^{\text{exp, sigmoïde}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{expériences}}} \left(\frac{(d_{43,final}^{\text{cal}} - d_{43,final}^{\text{exp}})}{d_{43,final}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (\text{IV-27})$$

IV.2.5 Résultats de l'identification

IV.2.5.1 Vitesses de nucléation primaire B_1 et de croissance G

Les vitesses cinétiques B_1 et G estimées durant la première étape ($x_{HH} < 0,9$) sont dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3. Estimation des vitesses de nucléation primaire B_1 et de croissance G des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate (HH) dans l'eau pure avec le rapport massique $R=5$ avec $x_{HH} < 0,9$ en sigmoïde.

T (°C)	S	B_1 (nombre /s/kg eau)	G (m/s)	d_{43} calculé (µm)	Nombre de Points utilisé Nb	$\mathbf{f}_{\min,1}$ / (Nb+1)
115	1,151	$1,12 \times 10^4$	$3,55 \times 10^{-9}$	105	103	0,042
117	1,189	$1,74 \times 10^4$	$5,31 \times 10^{-9}$	111	103	0,019
120	1,247	$1,12 \times 10^5$	$1,89 \times 10^{-8}$	136	102	0,010
125	1,349	$4,97 \times 10^5$	$7,71 \times 10^{-8}$	174	102	0,020
130	1,458	$2,46 \times 10^6$	$2,03 \times 10^{-7}$	176	105	0,046

A partir de la vitesse de nucléation et de croissance estimée, nous avons identifié les paramètres cinétiques de croissance (k_{n1} , J , k_{g0} , E_a , et g (ou k_A , B et E_a ou k_C , D et E_a)) par les lois présentées précédemment. Cependant quand nous cherchons les paramètres k_{n1} et J pour la nucléation primaire, nous voyons dans ce cas, que la vitesse de nucléation expérimentale à 115 °C est beaucoup plus importante que la valeur calculée. L'expérience à 115 °C n'a donc pas été prise en compte car elle n'est pas en accord avec les autres expériences.

La transformation à 115 °C est très longue. Dans ce cas, la présence des particules de sulfate de calcium hémihydrate initiale influence probablement la nucléation (nucléation

hétérogène si leur structure cristalline est différente ou nucléation secondaire si leur structure cristalline est identique à celle des cristaux formés) et/ou la croissance (croissance des particules déjà existantes dans la solution). Cette hypothèse n'est pas en accord avec nos hypothèses de modélisation et le modèle ne peut donc prédire correctement cette transformation à 115 °C. Cependant n'ayant aucune donnée sur ces particules (nombre, faciès, taille ou distribution de taille) à part leur masse, nous ne pouvons pas déterminer leur effet. L'hypothèse de nucléation secondaire sera envisagée par la suite.

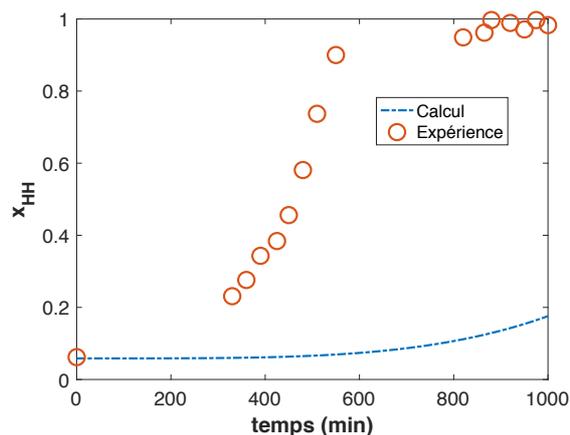
Les paramètres des vitesses B_1 et G sont listés dans le Tableau IV-4. Les résultats avec les trois lois de croissance et les critères minima sont présentés. Le modèle B+S semble mieux représenter nos résultats. Le coefficient g du modèle global de croissance étant différent de 1 suggère que la croissance est limitée par l'étape d'intégration.

L'énergie d'activation identifiée (206 kJ/mol), est supérieure à celle proposée par Ballirano & Melis, 109 kJ/mol pour une transformation en voie sèche (Ballirano & Melis, 2009).

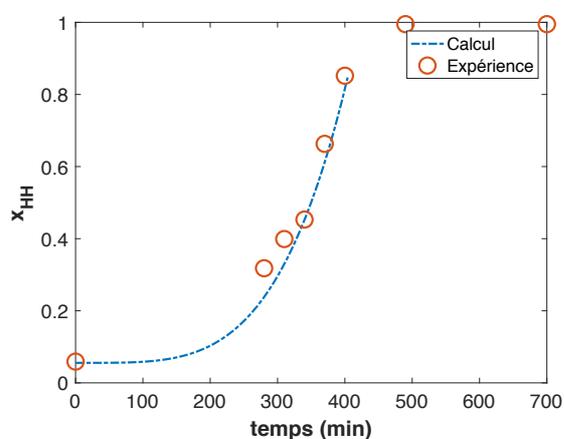
Tableau IV-4. Paramètres des vitesses de nucléation primaire B_1 et de croissance G en eau pure

Modèle de croissance	k_{nl}	J	E_a (J/mol)	k_{g0}	g	$f_{\min,2}$
Global	$5,4756 \times 10^6$ $\exp(15,5158)$	$1,0580 \times 10^7$ $\exp(16,17452)$	$8,3290 \times 10^4$ $\exp(11,33008)$	$1,7445 \times 10^5$ $10^{5,2417}$	3,227	15,03
B_1 et BCF	k_{nl}	J	E_a (J/mol)	k_A	B	$f_{\min,2}$
	$6,4179 \times 10^6$ $\exp(15,67460)$	$1,1002 \times 10^7$ $\exp(16,2136)$	$2,2346 \times 10^5$ $\exp(12,3170)$	$2,3666 \times 10^{25}$ $10^{25,3741}$	154,797	15,80
B_1 et B+S	k_{nl}	J	E_a (J/mol)	k_C	D	$f_{\min,2}$
	$5,4336 \times 10^6$ $\exp(15,5118)$	$1,0566 \times 10^7$ $\exp(16,1732)$	$2,0563 \times 10^5$ $\exp(12,2339)$	$3,9886 \times 10^{20}$ $10^{20,6008}$	$4,2840 \times 10^4$	14,72

Avec ces paramètres, les fractions molaires en sulfate de calcium hémihydrate calculées sont comparées aux résultats expérimentaux dans la Figure IV-16 dans le cas d'une loi de croissance B+S. Quelle que soit la loi, on obtient les mêmes tendances. Le diamètre moyen évolue logiquement linéairement en fonction du temps. L'ordre de grandeur des diamètres moyens à 0,9 de fraction molaire donnés dans la Figure IV-16 est en accord avec celui des diamètres moyens expérimentaux corrigés. Toutes les expériences sauf la transformation à 115 °C sont correctement représentées par les trois lois : les fractions molaires calculées sont en accord avec les points expérimentaux pendant toute la transformation. Pour la transformation à 115 °C, la transformation ne démarre pas du fait d'une vitesse de nucléation primaire calculée faible.

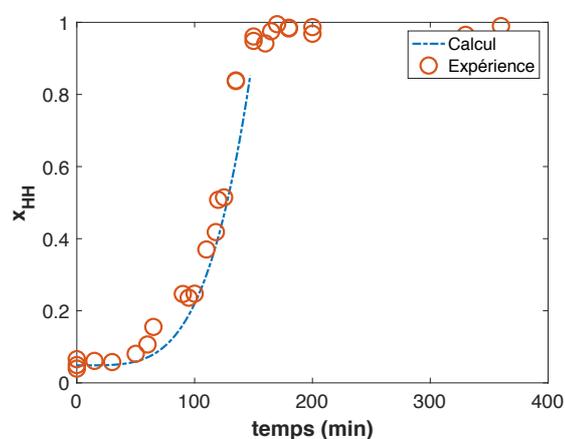


(a) $T=115\text{ °C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$



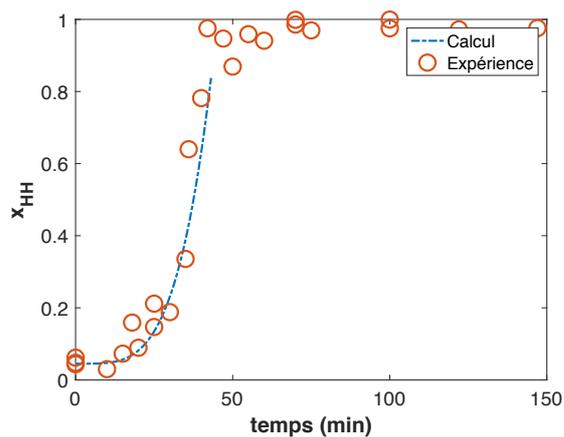
(b) $T=117\text{ °C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$

d43 calculé à $x_{HH}=0,9$: 109 μm



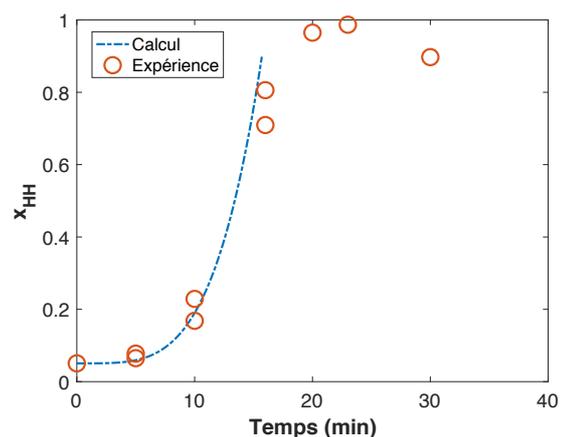
(c) $T=120\text{ °C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$

d43 calculé à $x_{HH}=0,9$: 110 μm



(d) $T=125\text{ °C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$

d43 calculé à $x_{HH}=0,9$: 132 μm



(e) $T=130\text{ °C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$

d43 calculé à $x_{HH}=0,9$: 168 μm

Figure IV-16. Evolution des fractions molaires expérimentales et calculées en sulfate de calcium hémihydrate avec les paramètres estimés pour $T=115, 117, 120, 125$ et 130 °C et rapport massique $R=5$ dans l'eau pure (loi de croissance B+S).

IV.2.5.2 Expérience avec semences

Afin de valider notre modèle, les lois identifiées ont été utilisées pour calculer la fraction molaire de sulfate de calcium hémihydrate durant la transformation.

Pour initialiser les moments issus des semences, la simulation a été menée à 130 °C. Les moments initiaux de l'expérience à 120 °C ont été pris égaux aux moments de la population des cristaux obtenus pour x_{HH} de 0,9 de l'expérience à 130 °C. Ces moments ont été corrigés par le rapport de masse semences / cristaux :

$$\frac{m^{seeds}(T = 120^{\circ}C)}{m^{cristaux}(T = 130^{\circ}C, x_{HH} = 0,9)} \quad (\text{IV-28})$$

où $m^{seeds}(T=120^{\circ}C)$ est la masse de semences utilisées et $m^{cristaux}(T=130^{\circ}C, x_{HH}=0,9)$ la masse de cristaux obtenus à 130 °C et une fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate de 0,9. Les 4 moments (0, 1, 2, 3 et 4) sont respectivement égaux à : $1,5589 \cdot 10^8$ nbre/kg eau, $1,6885 \cdot 10^4$ m/kg eau, $2,4385$ m²/kg eau, $3,9507 \cdot 10^{-4}$ m³/kg eau et $6,8660 \cdot 10^{-8}$ m⁴/kg eau.

Le modèle de croissance B+S a été retenu pour la simulation. Dans ce cas, deux populations de faciès sont en présence (les semences avec un ϕ_v de 0,009 et les nouveaux cristaux avec un ϕ_v de 0,098).

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-17. Nous pouvons voir que la nucléation primaire et la croissance seules ne peuvent expliquer l'évolution de la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate. Un phénomène de nucléation secondaire a probablement lieu. L'évolution de la masse montre qu'au-delà de 90 min la masse des nouveaux cristaux devient supérieure à la masse des semences. Ce résultat est en accord avec l'observation expérimentale sur le nouveau faciès.

Le diamètre moyen d_{43} augmente puis diminue suite à la formation de nouveaux cristaux.

IV.2.5.3 Vitesse de nucléation secondaire B_2

La nucléation secondaire B_2 est supposée importante à 115 °C, et aussi lors de l'ensemencement à 120 °C. On peut alors l'identifier avec l'expression donnée dans l'équation (IV-7).

$$B_2 = k_{n_2} (S - 1)^{b_2} \mu_3(t)^{n_2}$$

A l'aide de l'équation (IV-24) donnant la relation entre B_2 et la fraction molaire de sulfate de calcium hémihydrate, B_2 a été estimé. Du fait du faible nombre de points expérimentaux, le lissage des points de fractions molaires par un sigmoïde a aussi été utilisé.

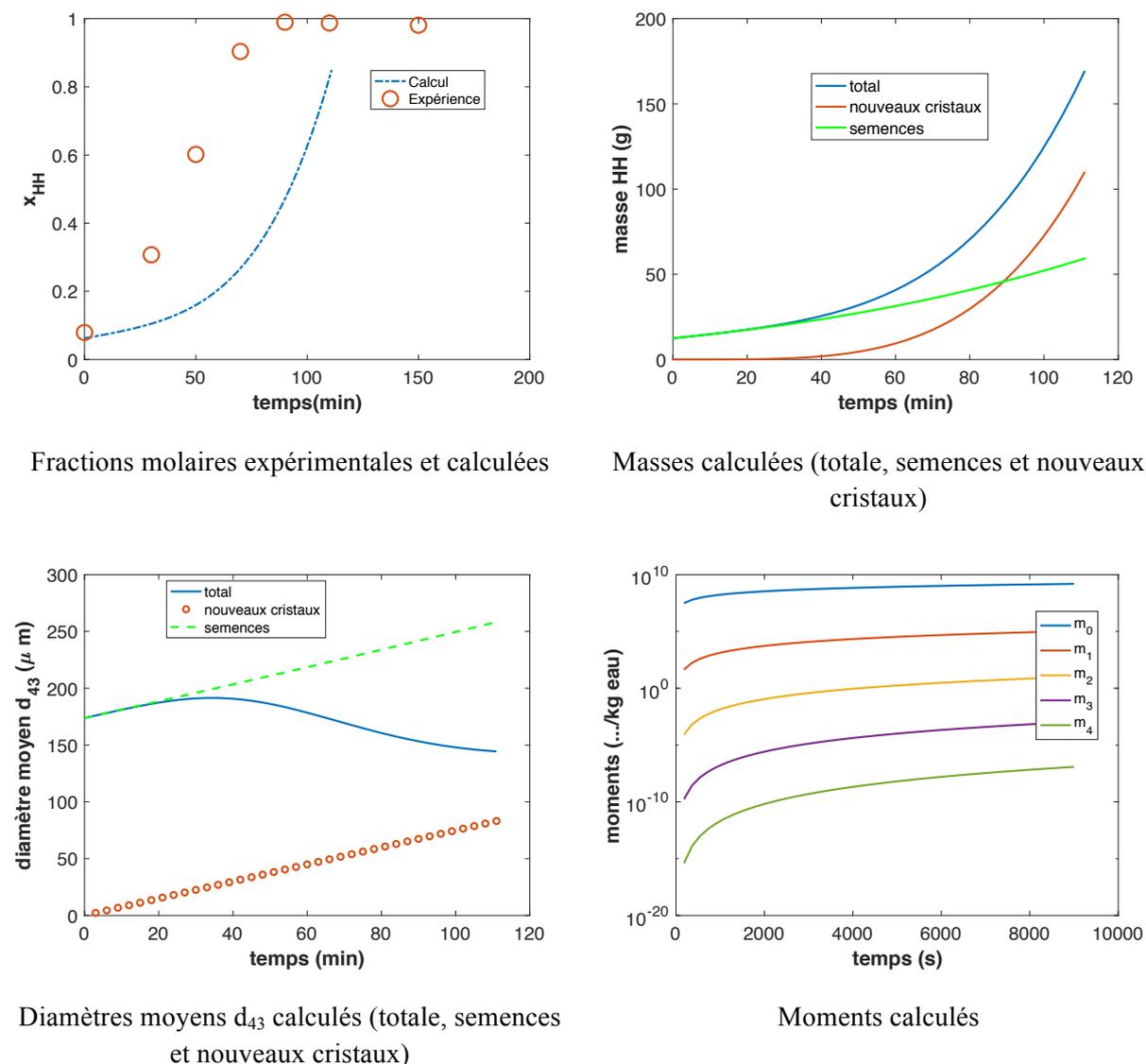
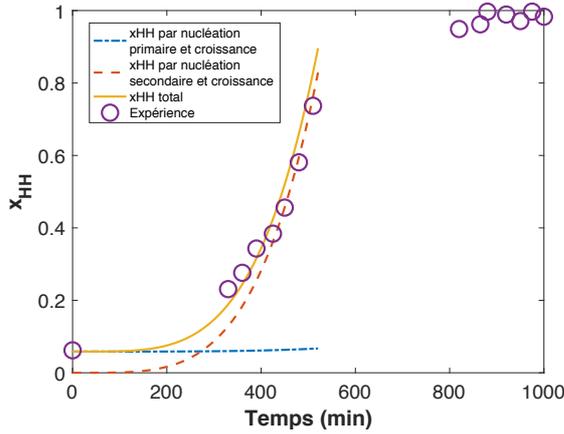


Figure IV-17. Expérience menée dans l'eau pure à 120 °C, un rapport massique $R=5$ et 6 % massique de semences par rapport à la masse théorique (loi de croissance B+S).

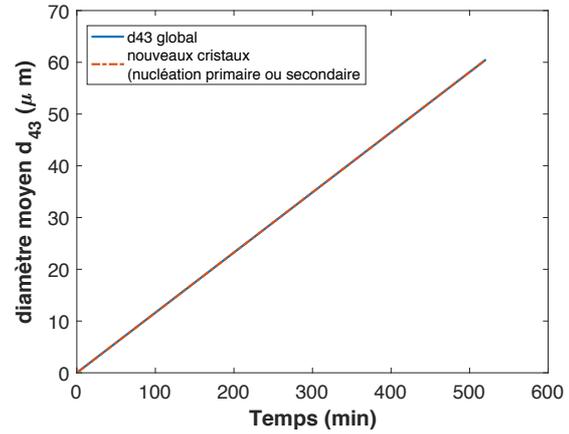
Les paramètres k_{n2} , b_2 et n_2 sont estimés avec 501 points par expérience avec un critère minimisé de 0,056 pour l'expérience menée à 115 °C et 0,133 pour l'expérience avec ensemencement menée à 120 °C. Les paramètres sont donnés dans le Tableau IV-5. Les fractions molaires de sulfate de calcium hémihydrate et les diamètres moyens sont tracés en fonction du temps pour comparaison avec les données expérimentales dans la Figure IV-18. Les résultats obtenus à 115 °C par cette approche sont satisfaisants pour les fractions molaires, en revanche le diamètre moyen en volume est sous estimé en fin de synthèse : 60 μ m au lieu de 105 μ m avec une vitesse de croissance constante. L'évolution de la fraction molaire pour $T=120$ °C et ensemencement est moins bien adaptée. Le d_{43} final est de 70 μ m au lieu de 110 μ m. Donc il faudrait acquérir d'autres données pour améliorer la détermination de la nucléation secondaire.

Tableau IV-5. Paramètres de nucléation secondaire pour la transformation dans l'eau pure pour toutes les conditions.

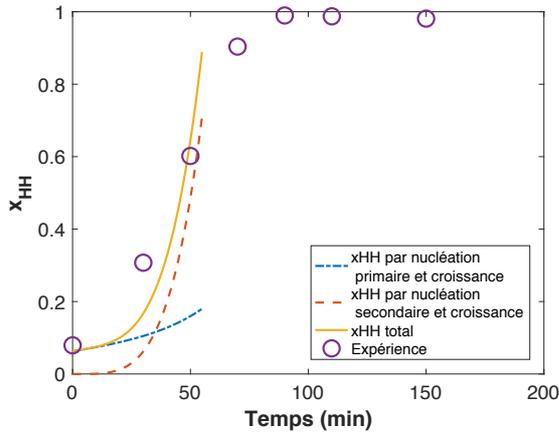
Paramètres	k_{n2}	b_2	n_2
Nucléation secondaire	$5,32 \times 10^{11}$	8,4	0,02



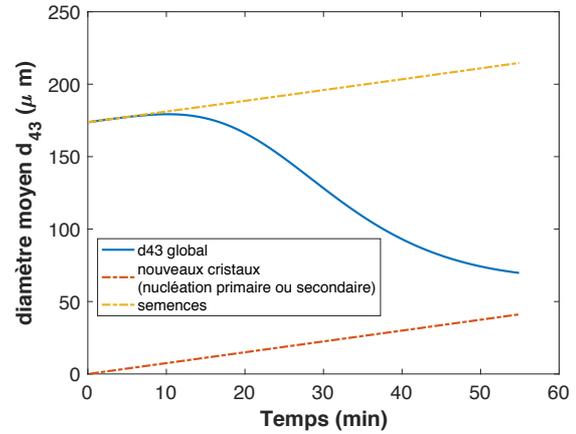
(a) Fraction molaire à T=115 °C



(b) Diamètre moyen à 115 °C



(c) Fraction molaire à 120 °C ensemencement



(d) Diamètre moyen à 120 °C ensemencement

Figure IV-18. Evolution de fraction molaire des cristaux HH et le diamètre moyen durant toute la transformation par le calcul avec les paramètres estimés de la nucléation secondaire pour T=115 et 120 °C ensemencement à rapport massique R=5 dans l'eau pure.

IV.2.5.4 Tension interfaciale et taille critique des cristaux

A partir du paramètre J (équation (IV-5)), la tension interfaciale peut être identifiée selon la relation suivante :

$$\gamma_{SL} = \left(\frac{27}{4} J \frac{\phi_v^2 k_B^3}{\phi_s^3 v_m^2} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-29})$$

ainsi que la taille critique des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate et le nombre critique de molécules dans le nucleus :

$$L_{crit} = \frac{2}{3} \frac{\phi_s v_m \gamma_{SL}}{\phi_v k_B T \ln S} \quad (\text{IV-30})$$

$$n_{crit} = \frac{8}{27} \frac{\phi_s^3 v_m^2 \gamma_{SL}^3}{\phi_v^2 k_B^3 T^3 (\ln S)^3} \quad (\text{IV-31})$$

Tous ces résultats sont listés dans le Tableau IV-6. En accord avec l'hypothèse faite, la tension interfaciale varie faiblement en fonction de la température du fait des facteurs de forme des particules. Elle est égale à $4,2 \pm 0,8 \text{ mJ/m}^2$. La taille critique moyenne est estimée à $3,7 \pm 0,6 \text{ nm}$. Le nombre de molécules dans le nucleus se réduit de manière significative avec l'augmentation de la température.

Tableau IV-6. Tension interfaciale et caractéristique des nuclei pour la transformation en eau pure (modèle B+S).

T (K)	S	$L_{crit} \text{ (nm)}$	n_{crit}	$\gamma_{SL} \text{ (J / m}^2\text{)}$ modèle B+S
388,15	1,151	3,6	133	0,0049
390,15	1,189	3,1	70	0,0048
393,15	1,247	3,9	33	0,0042
398,15	1,349	4,1	13	0,0037
403,15	1,458	3,9	7	0,0034

IV.2.6 Approche simplifiée de la modélisation de la cristallisation en présence d'acide succinique

Les hypothèses et le système d'équations à résoudre dans les solutions d'acide succinique en ne considérant que les phénomènes de nucléation primaire et de croissance (équations des moments et du bilan de matière) sont identiques aux expériences dans l'eau pure. La minimisation est faite sur la fraction molaire ($0 < x_{HH} < 0,9$) et la taille finale.

IV.2.7 Vitesses de nucléation et de croissance pour les expériences avec acide succinique

Les vitesses identifiées par expérience avec acide succinique sont reportées dans le Tableau IV-7. Pour comparaison les vitesses identifiées dans l'eau pure sont aussi données. On constate qu'à température équivalente la vitesse de nucléation est dix fois supérieure en présence d'acide succinique. Les vitesses de croissance sont de 1,5 à 2 fois plus élevées.

Tableau IV-7. Estimation des paramètres de la vitesse de nucléation primaire B_1 et de croissance G dans l'acide succinique concentré à 0,02 g/100g eau à 115, 120 et 125 °C et à 120 °C avec des concentrations en acide succinique de 0,02, 0,05 et 0,1 g/100 g eau 125 °C.

T(°C)	Concentration ASu (g/100 g eau)	S	B_1 (nombre /s/kg eau)	G (m/s)	d_{43} (µm)
115	0	1,151	$1,12 \times 10^4$	$3,55 \times 10^{-9}$	105
120	0	1,247	$1,12 \times 10^5$	$1,89 \times 10^{-8}$	136
125	0	1,349	$4,97 \times 10^5$	$7,71 \times 10^{-8}$	174
115	0,02	1,151	$1,33 \times 10^5$	$6,11 \times 10^{-9}$	88
120	0,02	1,247	$4,54 \times 10^5$	$3,01 \times 10^{-8}$	94
125	0,02	1,349	$1,54 \times 10^6$	$4,72 \times 10^{-8}$	77
120	0,05	1,247	$1,28 \times 10^6$	$4,26 \times 10^{-8}$	92
120	0,1	1,247	$2,92 \times 10^6$	$5,95 \times 10^{-8}$	100

IV.2.8 Effet de la température et de la concentration en acide succinique

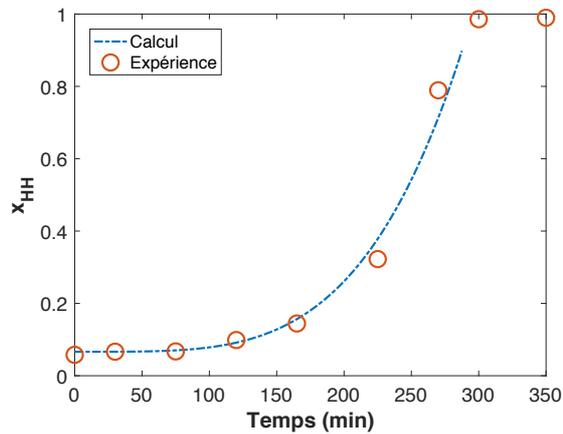
Pour l'effet de la température à concentration en acide succinique constante (0,0017 mol d'acide succinique/kg eau ou 0,02 g/100 g eau), les paramètres k_{nl} , J , k_{g0} , E_a , g (ou k_A , B et E_a ou k_C , D et E_a pour les modèles de BCF ou B+S, respectivement) ont été identifiés en utilisant simultanément les fractions molaires expérimentales en sulfate de calcium hémihydrate obtenues pour les trois expériences menées à 115, 120 et 125 °C (Tableau IV-8), avec la même méthode que le cas dans l'eau pure.

Le modèle B+S conduit au critère le plus faible comme dans l'eau pure. L'énergie d'activation E_a en présence d'acide succinique est toujours plus faible d'un facteur 10 que celle obtenue pour des transformations dans l'eau pure : par exemple avec le modèle de croissance B+S on obtient 22 kJ/mol contre 206 kJ/mol. Le bon accord entre les résultats estimés et expérimentaux suggère qu'il n'y a pas de la nucléation secondaire pour la transformation dans l'acide succinique.

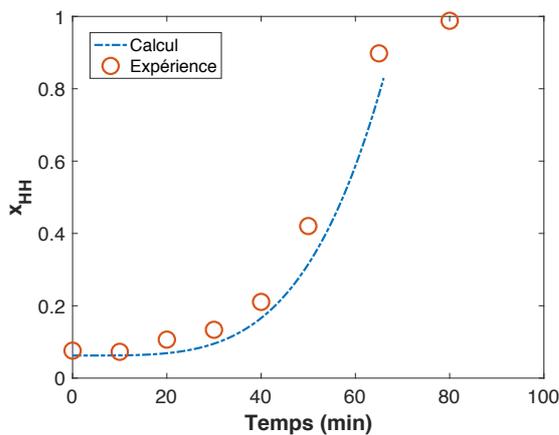
L'énergie d'activation identifiée (22 kJ/mol) est en accord avec celle proposée dans certains travaux utilisant des additifs différents (Yang, Wu, et al., 2009) ; (El Moussaouiti et al., 1996);(El Moussaouiti et al., 1997), bien que dans ces études, un mécanisme de croissance contrôlée par la diffusion ($g=1$) est utilisé pour la modélisation (M. Tang et al., 2015).

Tableau IV-8. Estimation des paramètres de la vitesse de nucléation primaire B_1 et de croissance G dans l'acide succinique concentré à 0,02 g/100 g eau à 115, 120 et 125 °C par les modèles différents.

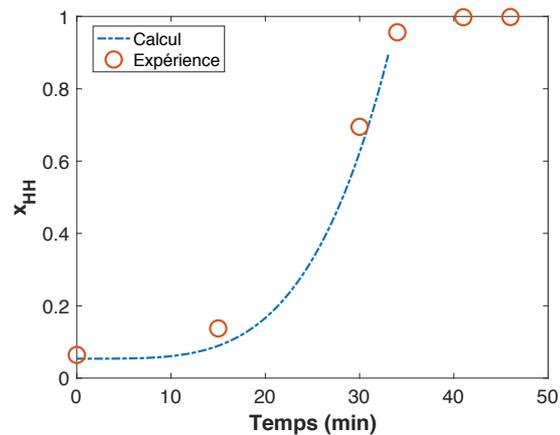
Modèle	k_{n1}	J	E_a (J/mol)	k_{g0}	g	f_{\min}
Global	$2,05 \times 10^7$	$6,86 \times 10^6$	$1,26 \times 10^4$	$6,14 \times 10^{-4}$	1,44	0,710
	k_{n1}	J	E_a (J/mol)	k_A	B	f_{\min}
B ₁ et BCF	$1,15 \times 10^7$	$6,09 \times 10^6$	$1,34 \times 10^4$	$7,44 \times 10^{-6}$	118,23	0,511
	k_{n1}	J	E_a (J/mol)	k_C	D	f_{\min}
B ₁ et B+S	$4,32 \times 10^6$ exp(15,2798)	$4,63 \times 10^6$ exp(15,3481)	$2,20 \times 10^4$	$1,85 \times 10^{-4}$ exp(-8,5950)	$3,66 \times 10^4$ exp(10,5082)	0,396



(a) 115 °C, R=5, ASu=0,02 g/100 g eau



(b) 120 °C, R=5, ASu=0,02 g/100 g eau



(c) 125 °C, R=5, ASu=0,02 g/100 g eau

Figure IV-19. Evolution des fractions molaires des cristaux HH expérimentales et calculées avec les paramètres estimés pour une loi de croissance globale pour T=115, 120, 125 °C et un rapport massique R=5 dans l'acide succinique concentré à 0,02 g/100 g eau.

La tension interfaciale et la taille critique moyenne sont aussi calculées à partir du paramètre J . Dans la solution d'acide succinique à 0,02 g/100 g eau, la tension interfaciale calculée est constante $3,4 \pm 0,1 \text{ mJ/m}^2$ quelle que soit la température et est légèrement plus faible que celle dans l'eau pure à la même température ($4,2 \pm 0,8 \text{ mJ/m}^2$).

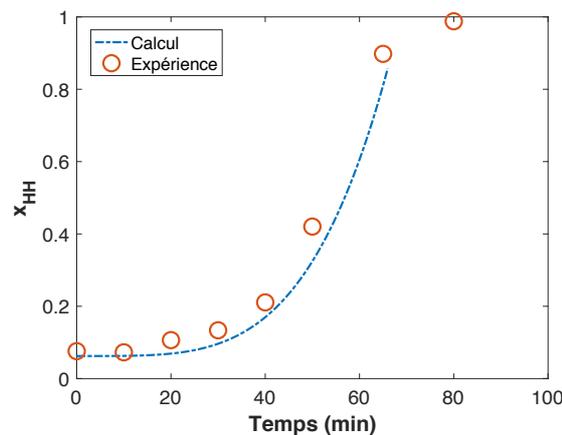
Tableau IV-9. Tension interfaciale et caractéristique des nuclei pour la transformation en acide succinique concentré à 0,02 g/100 g eau. (modèle B+S).

T ($^{\circ}\text{C}$)	S	L_{crit} (nm)	n_{crit}	γ_{SL} (J/m^2) modèle B+S
115	1,151	4,1	57	0,0034
120	1,247	2,7	14	0,0033
125	1,349	1,9	5	0,0034

IV.2.9 Effet de la concentration d'acide succinique

Pour l'effet de la concentration en acide succinique à température constante, du fait du faible nombre d'expériences nous n'avons pas proposé de loi pour décrire l'influence de la concentration en acide succinique. La Figure IV-20 présente la fraction molaire de sulfate de calcium hémihydrate estimée avec les vitesses de la nucléation primaire et de croissance données dans le Tableau IV-7. Il y a un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Cette première approche nous a permis d'identifier les lois de vitesse de nucléation primaire et de croissance en ne considérant que la cristallisation à sursaturation constante. Une modélisation plus complète prenant en compte la dissolution du gypse et le calcul d'équilibre est proposée dans la partie suivante.



(a) 120 $^{\circ}\text{C}$, $R=5$, $\text{ASu}=0,02 \text{ g/100 g eau}$

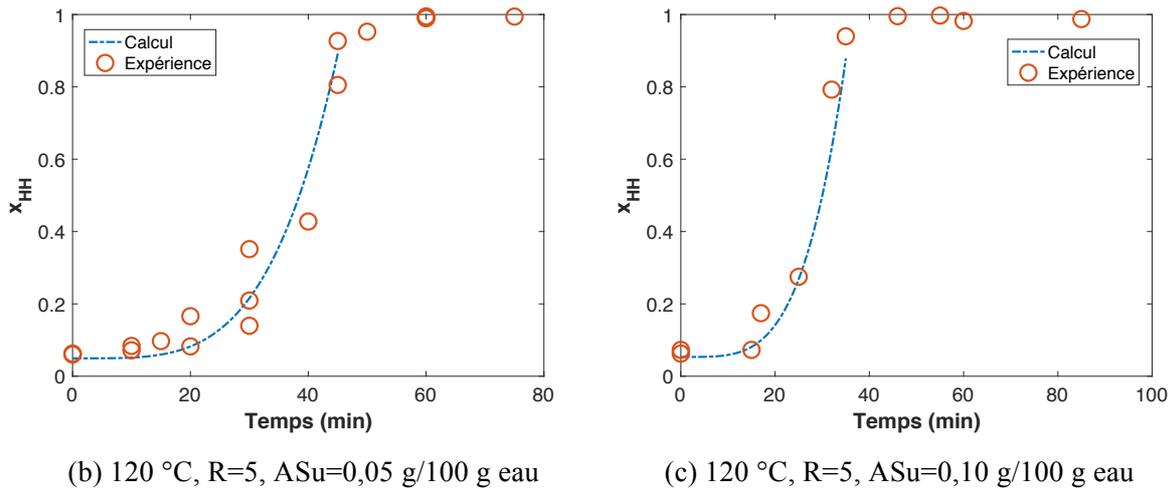


Figure IV-20. Evolution de fraction molaire des cristaux HH au départ de la transformation par le calcul avec les paramètres estimés pour $T=115, 120, 125\text{ °C}$ et rapport massique $R=5$ dans l'acide succinique concentré à $0,02\text{ g/100 g eau}$.

IV.3 Approche par bilan de population (méthodes des moments) et calcul d'équilibre pour le système *batch*

Ce modèle a commencé à être développé dans un travail précédent (Macedo Portela da Silva et al., 2017). Ce modèle a été complété par le calcul de la sursaturation à partir du calcul des activités des ions Ca^{2+} et de SO_4^{2-} .

Le modèle et sa résolution numérique ont pour but d'évaluer différentes hypothèses de mécanisme des trois processus de dissolution, nucléation et croissance, de tester les expressions cinétiques identifiées dans l'approche simplifiée et de terminer le processus de transformation.

La distribution granulométrique des particules du solide initial est connue sous forme de fractions massiques réparties par classes de taille L , sur le domaine $0,5$ à $300\text{ }\mu\text{m}$. Aussi, le modèle développé prend en considération la contribution instantanée, par dissolution, de chaque classe initiale à l'alimentation de la solution en soluté. Il fournit l'évolution des moments de la population des particules du solide qui cristallise, par les relations classiques issues du bilan de population (Mersmann, 2001b), dont se déduit celle du taux de transformation du solide initial.

IV.3.1 Description du modèle

Le modèle prend en compte la dissolution du gypse, la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate, les bilans de matière et le calcul d'équilibre liquide-solide.

IV.3.1.1 Modélisation de la dissolution du gypse

On note par $X_{G,i}$ le taux de dissolution des grains de gypse (noté G) compris dans la classe de taille i :

$$X_{G,i} = \frac{(m_{G,i}^0 - m_{G,i})}{m_{G,i}^0} \quad (\text{IV-32})$$

avec $m_{G,i}^0$ la masse initiale de gypse dans la classe i et $m_{G,i}$ la masse de gypse dans la classe i à l'instant t . Ce taux croît de 0 (gypse non dissous) à 1 (gypse totalement dissous).

Sa croissance instantanée dépend du flux de dissolution J_D ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) quittant la surface des particules de la classe i . Cette surface est proportionnelle à $(1 - X_{G,i})^{2/3}$, si l'on suppose que le volume d'une particule de solide décroît de façon proportionnelle à sa masse :

$$\frac{dX_{G,i}}{dt} = K_{0,i} (1 - X_{G,i})^{2/3} J_D \quad (\text{IV-33})$$

avec $K_{0,i} = \frac{\phi_{S,G} M_G}{\phi_{V,G} \rho_G L_{i,0}}$, où M_G est la masse molaire du gypse (kg/mol), $\phi_{S,G}$ et $\phi_{V,G}$ ses facteurs de formes surfacique et volumique, $L_{i,0}$ la taille caractéristique initiale de ses particules dans la classe i , et ρ_G sa masse volumique (kg/m^3).

On a supposé que la dissolution d'une particule de gypse est contrôlée par le transfert de matière vers la solution. Le flux de dissolution s'écrit alors :

$$J_D = k_{L,i}^G \rho_w (C_{G,eq} - C_G) \quad (\text{IV-34})$$

avec $C_{G,eq}$ la concentration en gypse à l'équilibre avec la solution (mole de Ca/kg eau), C_G celle du gypse (mole/kg eau) à l'instant t , et ρ_{eau} la masse volumique de l'eau.

Le coefficient de transfert $k_{L,i}^G$ (m/s) est donné par la corrélation d'Armenante et Kirwan (1999) :

$$Sh = \frac{k_{L,i}^G L_i}{D} = 2 + 0,52 \cdot \left(\frac{L_i^{4/3} \varepsilon_m^{1/2}}{\nu} \right)^{0,52} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-35})$$

D est le coefficient de diffusion CaSO_4 dissous (m^2/s) et ν la viscosité cinématique (m^2/s). Le coefficient de diffusion a été pris égal à $9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

La puissance spécifique dissipée ε_m (W/kg) est calculée par la relation suivante :

$$\varepsilon_m = \frac{N_p \cdot N^3 \cdot d_a^5}{V} \quad (\text{IV-36})$$

où N_p , N , d_a et V sont respectivement le nombre de puissance caractéristique du mobile d'agitation, la vitesse d'agitation en tours/s, le diamètre du mobile d'agitation et le volume de mélange solide-liquide.

Pour la configuration de notre réacteur et la puissance qui y est dissipée par agitation mécanique, le nombre de Reynolds Re est supérieur à 10^4 , ce qui indique que l'hydrodynamique est en régime turbulent. Dans ces conditions d'écoulement, le nombre de puissance N_p du mobile d'agitation est constant et sa valeur est égale à 1,7 (donnée fournisseur).

L'équation finale utilisée pour calculer le taux de dissolution des grains de gypse par classe de taille est :

$$\frac{dX_{Gi}}{dt} = \frac{3}{L_{Gi0}} (1 - X_{Gi})^{2/3} \frac{\phi_{SG}}{3\phi_{VG}} \frac{M_{molG}}{\rho_G} k_{LG}(L_{Gi}) (C_{Ca,G,eq} - C_{CaTm}) \quad (\text{IV-37})$$

IV.3.1.2 Modélisation de la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate

Le bilan de population instantané des particules du sulfate de calcium hémihydrate s'écrit :

$$m_{eau} \cdot B \cdot \delta(l - l^*) = \frac{\partial}{\partial t} (n_{HH} \cdot m_{eau}) + m_{eau} \frac{\partial}{\partial l} (G \cdot n_{HH}) \quad (\text{IV-38})$$

où $n_{HH}(l) dl$ représente le nombre de particules du sulfate de calcium hémihydrate par unité de masse d'eau contenue dans la classe de taille $[l ; l + dl]$, B la vitesse de nucléation totale (nbre/(kg.s)), G la vitesse de croissance (m/s) et l^* la taille critique du nucleus (m). La fonction Dirac $\delta(l - l^*)$ vaut 1 quand $l=l^*$.

Comme nous l'avons déjà vu, la relation de récurrence entre moments déduite du bilan de population s'écrit pour le sulfate de calcium hémihydrate en admettant que la vitesse de croissance est constante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (m_{eau} \cdot \mu_{j,HH}) = j \cdot G \cdot \mu_{j-1,HH} m_{eau} + l^{*j} \cdot B \cdot m_{eau} \quad (\text{IV-39})$$

Si de plus, on néglige la contribution des nuclei (taille négligeable devant celle des autres particules), il vient, pour les cinq premiers moments :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mu_{0,HH}) = B - \frac{\mu_{0,HH}}{m_{eau}} \frac{d}{dt} (m_{eau}) \quad (\text{IV-40})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mu_{j,HH}) = j \cdot G \cdot \mu_{j-1,HH} - \frac{\mu_{j,HH}}{m_{eau}} \frac{d}{dt} (m_{eau}) \quad (\text{IV-41})$$

pour $j = 1$ à 4.

Pour les simulations, seule la nucléation primaire B_1 a été considérée :

$$B_1 = k_{n1} \exp\left[-\frac{J}{T^3(\ln S)^2}\right] \quad (\text{IV-42})$$

avec S le rapport de sursaturation calculé à partir des activités des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , la température T (K) et k_{n1} (#/kg eau/s) la constante cinétique de la vitesse de nucléation.

Pour la croissance, le modèle B+S a été utilisé :

$$G_{B+S} = k_C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (S-1)^{2/3} \ln(S)^{1/6} \exp\left(-\frac{D}{T^2 \ln(S)}\right) \quad (\text{IV-43})$$

avec k_C la constante cinétique de la vitesse de croissance (m/s), E_a l'énergie d'activation (J/mol), T la température (K).

Les valeurs des paramètres k_{n1} , J , k_C , E_a et D sont données respectivement dans les Tableau IV-4 et Tableau IV-8 pour les expériences dans l'eau pure et avec acide succinique.

IV.3.1.3 Bilans de matière

1. Bilan de matière sur l'eau

La masse d'eau $m_{eau}^{(L)}$ (kg) dans la solution varie suite à la dissolution du gypse (2 moles d'eau par mole de gypse) et à la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate (une demi-mole d'eau par mole du sulfate de calcium hémihydrate) :

$$\frac{dm_{eau}^{(L)}}{dt} = +m_{Gtotal}^0 \frac{dX_{Gtotal}}{dt} \left(1 - \frac{M_G^{anhydre}}{M_G}\right) - \phi_{VHH} \rho_{HH} 3G(t) \mu_{2,HH} m_{eau} \left(1 - \frac{M_{HH}^{anhydre}}{M_{HH}}\right) \quad (\text{IV-44})$$

avec X_{Gtotal} le taux de dissolution global du gypse $X_{Gtotal} = \sum_{i=1}^{NClasses} q_{i0} X_{Gi}$, m_{Gtotal}^0 la masse initiale de gypse, M_i la masse molaire du gypse ou du sulfate de calcium hémihydrate ($i=G$ ou HH) (kg/mol), $M_i^{anhydre}$ la masse molaire des solides anhydre, ϕ_{VHH} le facteur de forme en volume du sulfate de calcium hémihydrate, ρ_{HH} sa masse volumique et $\mu_{2,HH}$ le moment d'ordre 2 de la population de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate.

La variation de masse due à la saturation en eau du ciel gazeux n'est pas prise en compte.

2. Bilan de matière sur le calcium en solution

Le bilan de matière sur le calcium prend en compte le calcium qui disparaît suite à la cristallisation du sulfate de calcium et celui qui apparaît suite à la dissolution du gypse, la variation du nombre de moles d'eau est aussi prise en compte :

$$\frac{dC_{CaTm}}{dt} = \frac{\frac{dX_{Gtotal}}{dt} - \frac{dX_H}{dt}}{\frac{1}{C_{CaT}^0} + M_{mol,eau} (2X_{Gtotal} - 0.5X_H)} - \frac{(X_G - X_H) M_{mol,eau} \left(2 \frac{dX_{Gtotal}}{dt} - 0.5 \frac{dX_H}{dt} \right)}{\left(\frac{1}{C_{CaT}^0} + M_{mol,eau} (2X_G - 0.5X_H) \right)^2} \quad (IV-45)$$

avec C_{CaTm} la concentration totale en calcium exprimée en molarité (mol Ca/kg eau), $M_{mol,eau}$ la masse molaire de l'eau (kg/mol), et le taux de conversion du sulfate de calcium

hémihydrate $X_{HH} = \frac{M_G}{M_{HH}} \frac{m_{HHT} - m_{HHS}(t)}{m_{GT0}}$. m_{HH} est la masse de totale de sulfate de calcium

hémihydrate à l'instant t calculé à partir du moment d'ordre 3 de la population de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate, de sa masse volumique et de son facteur de forme en volume.

IV.3.1.4 Equilibre liquide solide

La concentration à l'équilibre du gypse et le rapport de sursaturation du sulfate de calcium hémihydrate S nécessaires respectivement pour le calcul de la vitesse de dissolution du Gypse et pour les vitesses de cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate sont calculés grâce au modèle développé et présenté dans la partie Modélisation des équilibres de phase.

IV.3.1.5 Grandeurs calculées par le modèle complet

Le modèle donne un accès direct, ou après calculs, à différentes grandeurs en fonction du temps. Par exemple on peut citer :

- le taux de conversion du gypse par classe de taille $X_{G,i}$,
- le rapport de sursaturation sulfate de calcium hémihydrate S,

- la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate, calculée à partir du moment d'ordre 3 de la population de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate et du taux de conversion total du gypse :

$$x_{HH} = \frac{\phi_{V,HH} \mu_{3,HH} \rho_{HH} / M_{HH}}{\phi_{V,HH} \mu_{3,HH} \rho_{HH} / M_{HH} + m_{G,0} (1 - X_{G,total}) / M_G} \quad (IV-46)$$

- le pH,
- la concentration en calcium C_{Ca} ,
- les tailles moyennes des distributions de taille en volume et en surface des deux populations de particules distinctes et globale (= celle mesurée) :

taille moyenne de la distribution en volume :

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{m_{G,i0} L_{i,0} (1 - X_{G,i})^{4/3}}{\rho_G} + m_{eau} \phi_{V,HH} \mu_{4,HH}}{\sum_{i=1}^N \frac{m_{G,i0} (1 - X_{G,i})}{\rho_G} + m_{eau} \phi_{V,HH} \mu_{3,HH}} \quad (\text{IV-47})$$

et taille moyenne de la distribution en surface :

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\phi_{S,G}}{\phi_{V,G} \rho_G} m_{G,i0} (1 - X_{G,i}) + m_{eau} \phi_{S,HH} \mu_{3,HH}}{\sum_{i=1}^N \frac{\phi_{S,G}}{\phi_{V,G} \rho_G} \frac{m_{G,i0}}{L_{i0}} (1 - X_{G,i})^{2/3} + m_{eau} \phi_{S,HH} \mu_{2,HH}} \quad (\text{IV-48})$$

N étant le nombre de classe de taille du gypse.

- la vitesse de nucléation primaire B_I ,
- la vitesse de croissance G .

IV.3.1.6 Initialisation des valeurs

Nous prenons à nouveau l'hypothèse suivante : la présence de particules de sulfate de calcium hémihydrate dans la matière première est négligeable, et elles n'influencent pas les vitesses de cristallisation et ne grossissent pas. Donc pour l'initialisation, nous mettrons :

- les moments égalent à 0 (avec $j=0$ à 4) hors le cas ensemencement :

$$\mu_{j,HH}^{initial} = 0 \quad (\text{IV-49})$$

- les taux de dissolution des cristaux de gypse par classe de taille (=0; 48 classes de taille; on ne considère pas la dissolution initiale du gypse dans le bécher où est préparée la suspension avant injection) ;

- la concentration initiale en calcium (=0; on ne considère pas la dissolution initiale du gypse dans le bécher où est préparée la suspension avant injection)

- la concentration initiale en sulfate (=0; on ne considère pas la dissolution initiale du gypse dans le bécher où est préparée la suspension avant injection)

- la masse d'eau (=1,285 kg ; identique pour tous les expériences en rapport massique R=5)

IV.3.1.7 Résolution du système

Le système à résoudre est un système de 52 équations différentielles ordinaires. Il est résolu à l'aide de la fonction ode15s de MATLAB. La Figure IV-21 résume le schéma du code complet.

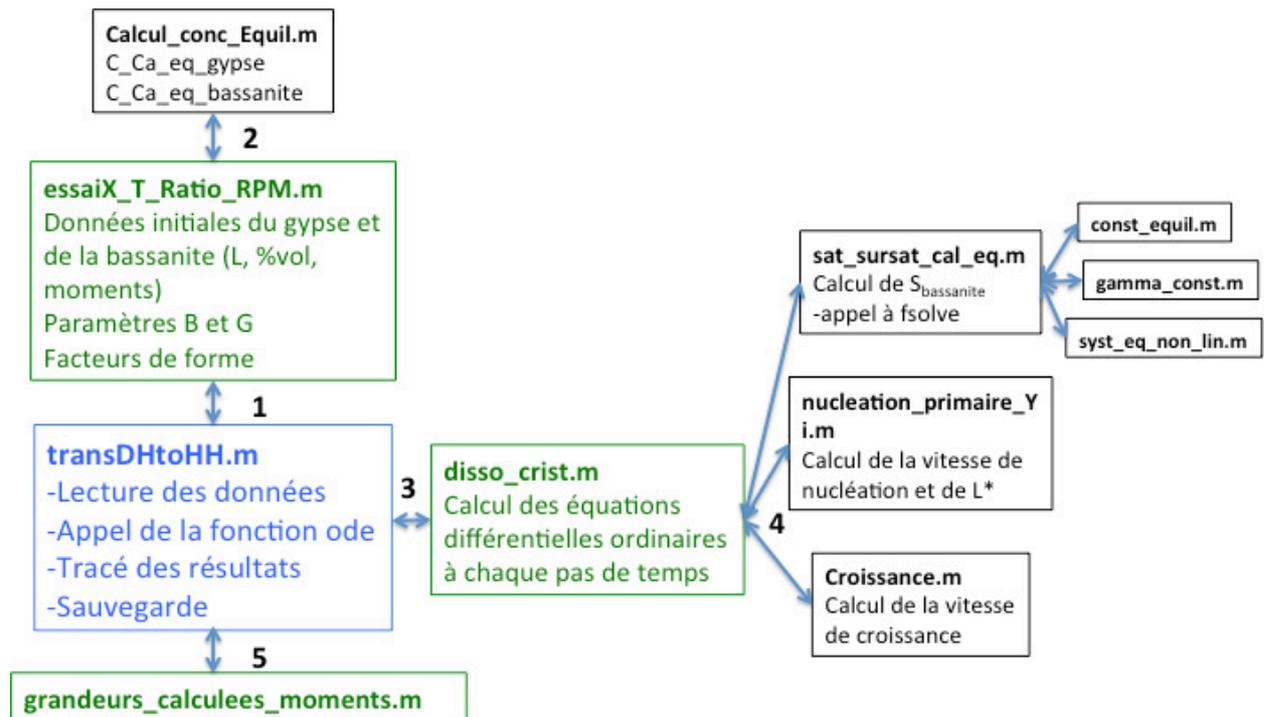


Figure IV-21 : Schéma de résolution.

IV.3.2 Résultats de simulation avec le modèle complet

IV.3.2.1 Transformation dans l'eau pure

Les valeurs des paramètres identifiés sont rappelées dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10. Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de la transformation dans l'eau pure

Nucléation primaire			Croissance	
k_n	J	E_a (J/mol)	k_C	D
$6,53 \times 10^6$	$1,08 \times 10^7$	$2,23 \times 10^5$	$5,05 \times 10^{22}$	$3,26 \times 10^{22}$

Nous avons choisi de présenter les évolutions de la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate, du diamètre moyen de la distribution de taille en volume, du pH, la concentration en calcium et les vitesses de nucléation primaire et de croissance pour la transformation dans l'eau pure à la température 117 et 130 °C, par exemple. Pour plus de détails des résultats de modélisation aux autres températures, voir dans Annexe VII.12.

IV.3.2.2 Résultats par le modèle complet dans l'eau pure

La Figure IV-22 et la Figure IV-23 présentent l'évolution de la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate et du diamètre moyen de la distribution en volume globale à 117 et 130 °C. Les résultats de simulation à 120 et 125 °C sont donnés en Annexe VII.12.

Sur la Figure IV-23, nous avons reporté le diamètre moyen mesuré par granulométrie laser et le diamètre moyen corrigé par le facteur de forme du sulfate de calcium hémihydrate

$$\left(L_{\text{corrigé}} = \left(\frac{\pi}{6\phi_v} \right)^{1/3} d_{4,3,\text{sphère}} \right)$$

afin de pouvoir comparer le diamètre moyen calculé par le modèle en fin de synthèse (sulfate de calcium hémihydrate pur) et le diamètre moyen expérimental. Il n'est pas possible à ce stade de comparer les diamètres moyens pour des temps supérieurs à 0 et inférieurs au temps final, car nous avons un mélange de faciès.

D'après ces deux premières figures, le modèle, avec les hypothèses choisies, donne une représentation satisfaisante des expériences en terme de fraction molaire et $d_{4,3}$.

Nous voyons que pendant la transformation, la concentration en calcium (et donc le rapport de sursaturation) dans la solution est constante au début de la transformation conformément à notre hypothèse. La concentration en calcium commence à diminuer à un temps correspondant à une fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate de 0,56, 0,33, 0,23 et 0,20 respectivement pour des températures de 117, 120, 125 et 130 °C. Ces valeurs sont différentes de la fraction molaire expérimentale de 0,7, pour laquelle la hausse de température du bain est observée. À ces fractions molaires, la dissolution du gypse ne compense plus la consommation de sulfate de calcium par cristallisation. Puis la concentration continue à diminuer pour atteindre une concentration équivalente à la solubilité du sulfate de calcium hémihydrate.

À ce stade, seul un phénomène de nucléation secondaire peut induire ce pic de température. En effet la cristallisation du sulfate de calcium étant endothermique, le bain thermostaté pendant un court instant doit compenser cette brusque apparition de cristaux et doit augmenter sa température afin de maintenir la température de la suspension constante.

La Figure IV-25 nous présente l'évolution du pH durant la transformation. En comparant avec ce qu'on a par l'expérience, la variation de pH est très faible, et nous ne trouvons pas le pic observé dans nos expériences. Ce pic provient probablement de cette variation brusque de température dans le milieu.

Finalement, les Figure IV-26 et Figure IV-27 montrent l'évolution des vitesses de croissance et de la nucléation primaire, qui varie avec le rapport de sursaturation.

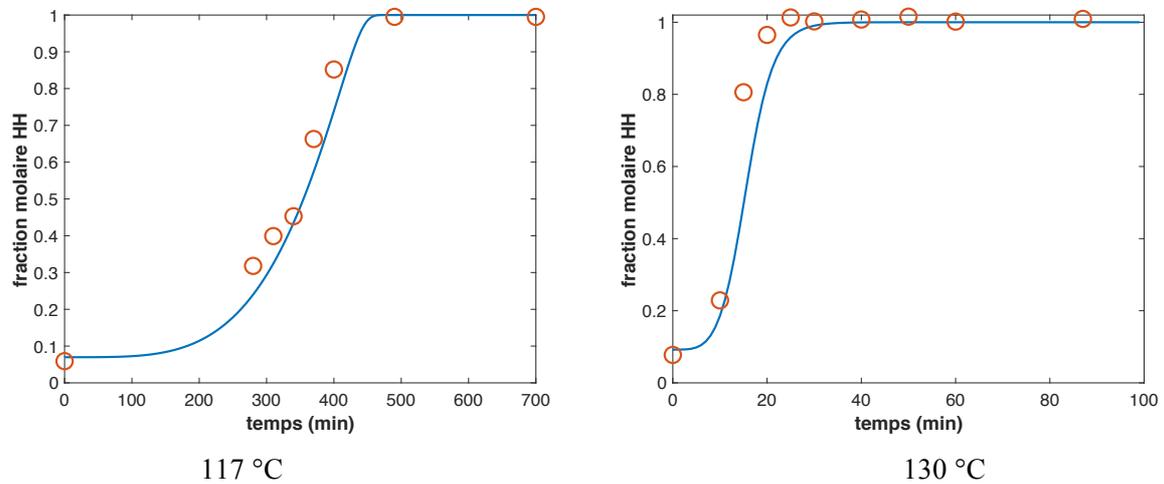


Figure IV-22 : Évolution de la fraction massique du sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps pour un rapport massique eau/gypse (R=5). Température de 117 et 130 °C.

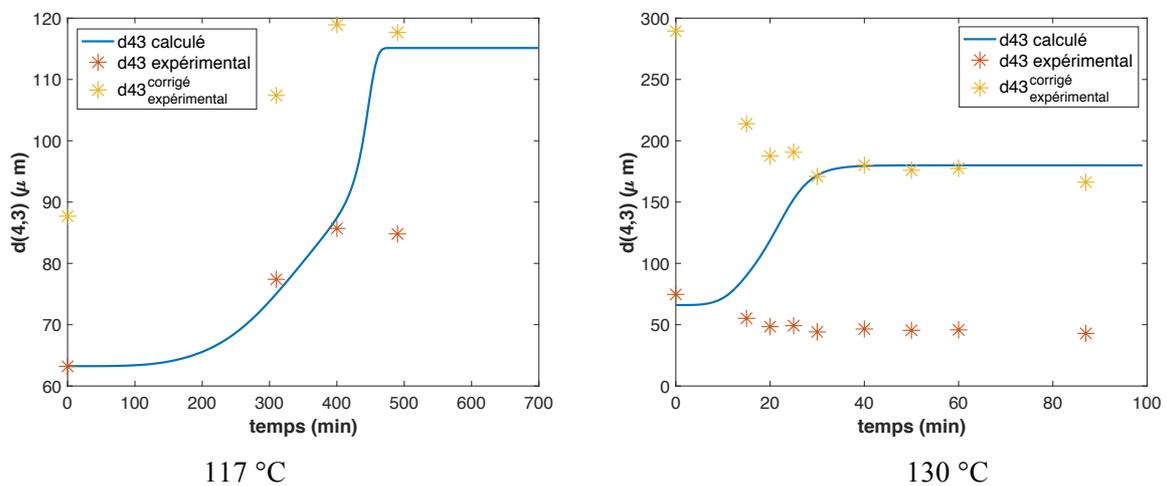


Figure IV-23 : Évolutions des diamètres moyens de la distribution de taille en volume d_{43} en fonction du temps pour un rapport massique eau/gypse R=5. Température de 117 et 130 °C.

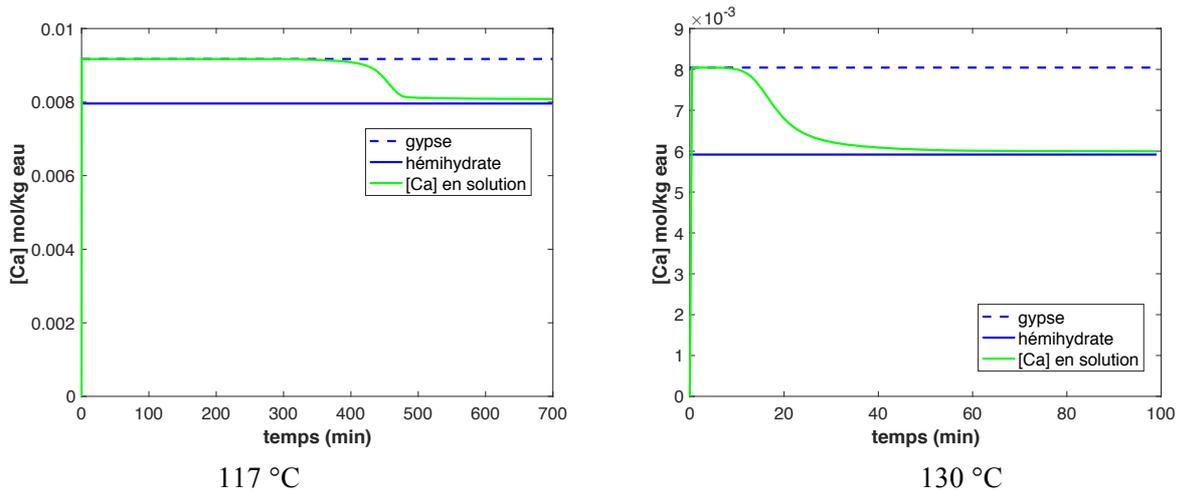


Figure IV-24 : Évolutions de la concentration de Ca dans la solution en fonction du temps, soit même tendance que la variation de rapport sursaturation, à rapport massique eau/gypse R=5. Température de 117 et 130 °C.

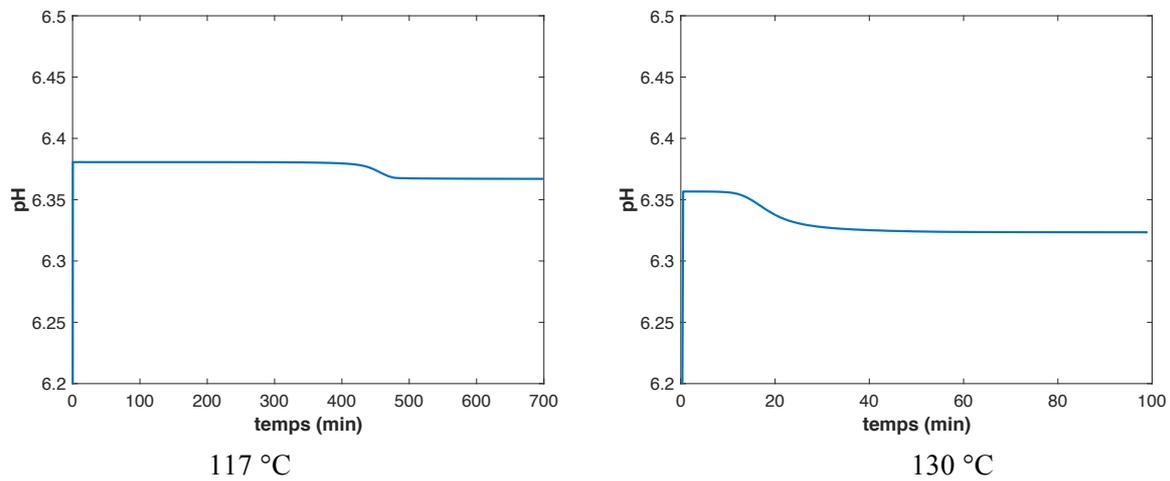


Figure IV-25 : Évolutions du pH durant la transformation dans la solution en fonction du temps à rapport massique eau/gypse R=5. Température de 117 et 130 °C.

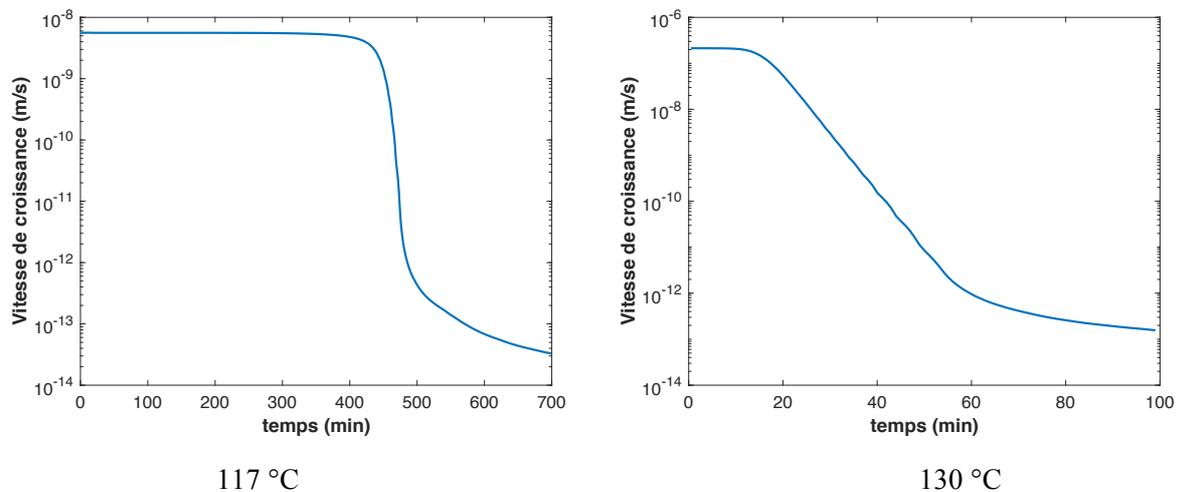


Figure IV-26 : Évolutions de la vitesse de croissance des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps à rapport massique eau/gypse R=5. Température de 117 et 130 °C.

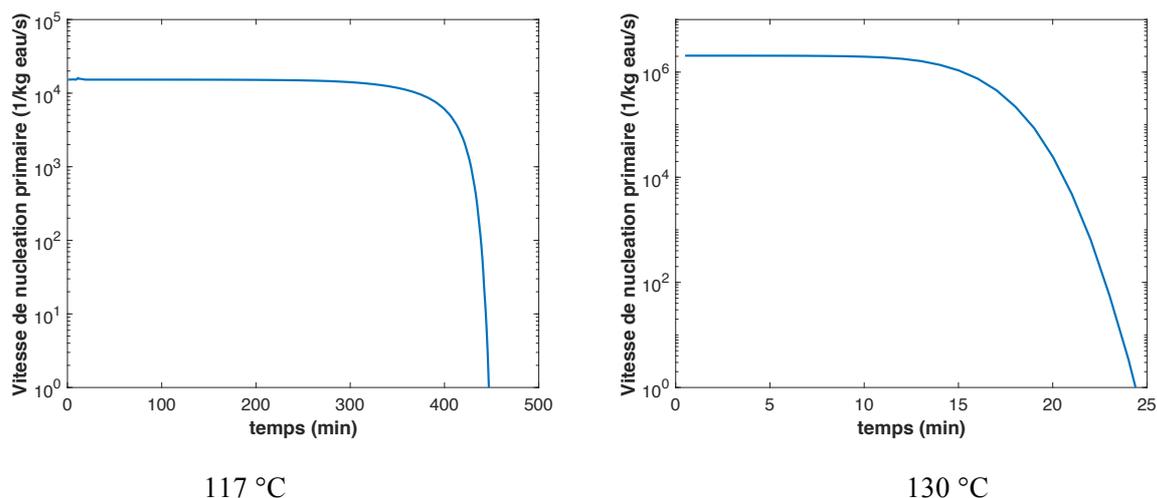


Figure IV-27 : Évolutions de la vitesse de nucléation primaire de sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps à rapport massique eau/gypse R=5. Température de 117 et 130 °C.

IV.3.2.3 Transformation dans des solutions contenant de l'acide succinique

Pour les conditions de la transformation dans la solution d'acide succinique concentré à 0,02 g/100 g eau, les paramètres utilisés sont rappelés dans Tableau IV-11.

Tableau IV-11. Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul de la transformation en présence d'acide succinique

Nucléation primaire			Croissance	
k_{n1}	J	E_a (J/mol)	k_C	D
$4,32 \times 10^6$	$4,63 \times 10^6$	$2,20 \times 10^4$	$1,85 \times 10^{-4}$	$3,66 \times 10^4$

De même, nous avons choisi de présenter les évolutions de la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate, du diamètre moyen de la distribution en volume, le pH, la concentration en calcium et des vitesses de nucléation primaire et de croissance pour la transformation dans une solution contenant 0,02 d'acide succinique/100 g eau à la température 115 et 125 °C, par exemple. Pour plus des détails des résultats de modélisation aux autres températures, voir dans Annexe VII.12.

IV.3.2.4 Résultats par le modèle complet dans l'acide succinique

Les Figure IV-28 à Figure IV-33 comparent les résultats de modélisation à 115 et 125 °C. Les fractions molaires et les diamètres moyens sont en d'accord avec nos résultats expérimentaux. Le diamètre corrigé par le facteur de forme du sulfate de calcium hémihydrate est aussi reporté sur cette figure. Notre modèle représente correctement la transformation dans des solutions contenant de l'acide succinique. Le diamètre moyen est cependant surestimé à 115 °C : 105 μm au lieu de 90 μm . La concentration en calcium se stabilise pendant un

certain temps à celle correspondante à la solubilité de gypse, puis descend lentement pour atteindre une concentration correspondante à la solubilité du sulfate de calcium hémihydrate. Les vitesses de croissance et de nucléation primaire sont aussi tracées au cours de la synthèse.

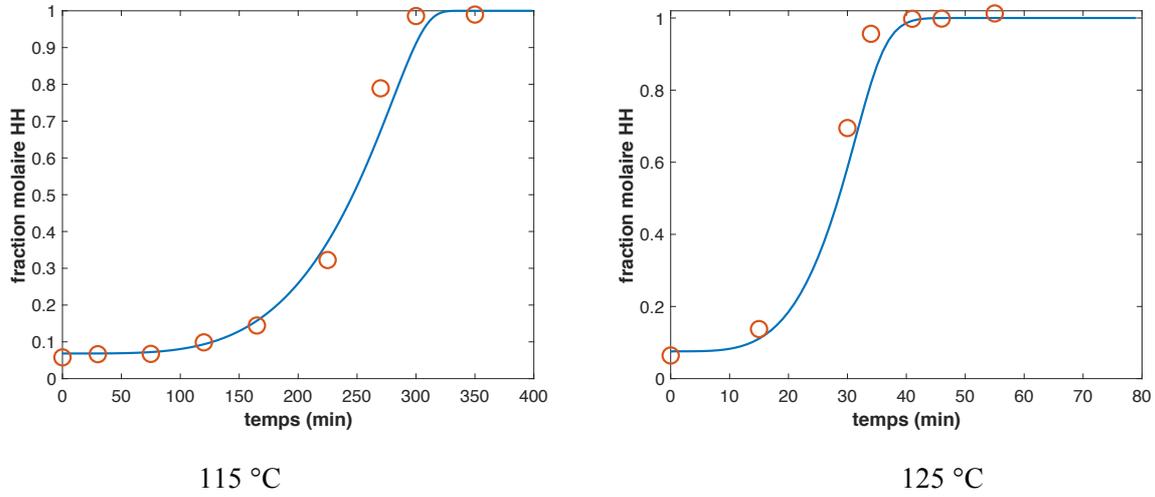


Figure IV-28 : Évolution de la fraction massique du sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps pour rapport massique eau/gypse $R=5$ et la concentration d'acide succinique à $0,02$ g/100 g eau. Température de 115 et 125 °C.

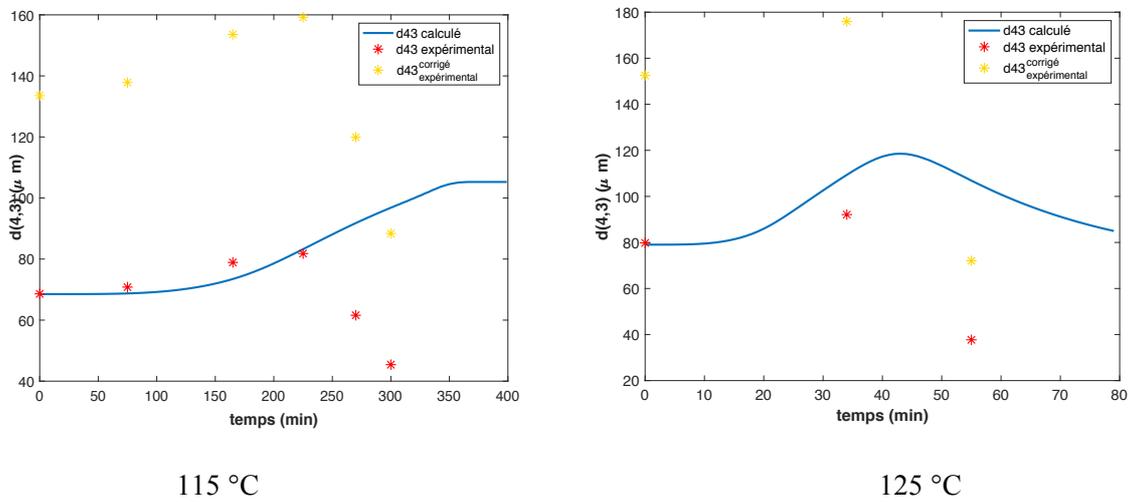


Figure IV-29 : Diamètres moyens de la distribution de taille en volume $d_{4,3}$ en fonction du temps pour un rapport massique eau/gypse $R=5$ et une concentration en acide succinique de $0,02$ g/100 g eau. Température de 115 et 125 °C.

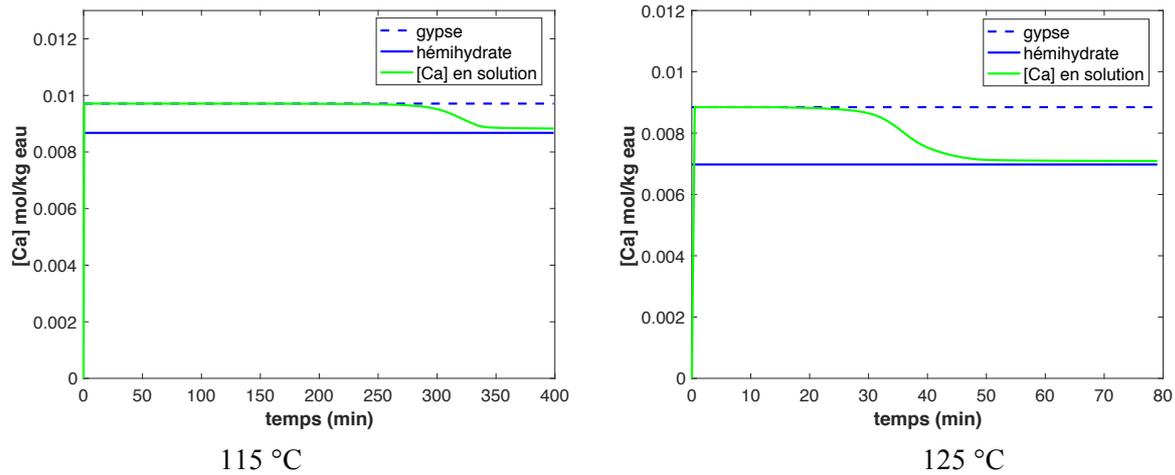


Figure IV-30 : Concentration en Ca dans la solution en fonction du temps, soit même tendance que la variation du rapport sursaturation pour un rapport massique eau/gypse R=5 et une concentration en acide succinique de 0,02 g/100 g eau. Température de 115 et 125 °C.

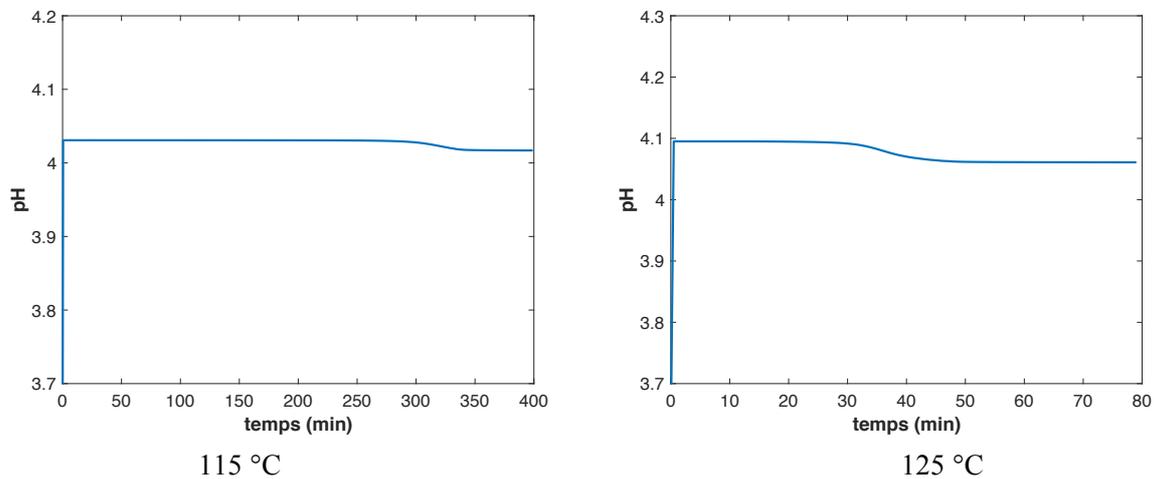


Figure IV-31 : pH durant la transformation en fonction du temps pour un rapport massique de eau/gypse R=5 et une concentration en acide succinique de 0,02 g/100 g eau. Température de 115 et 125 °C.

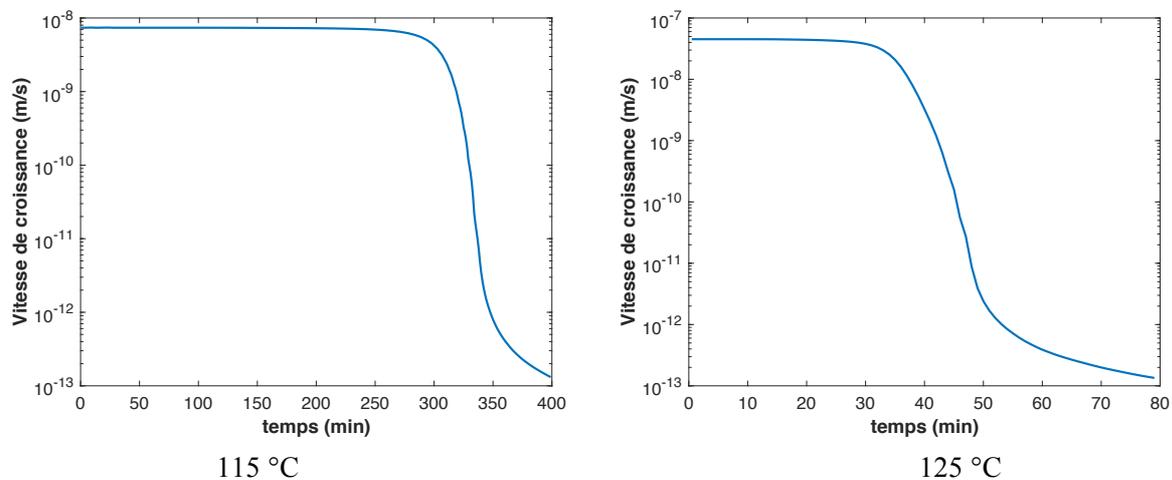


Figure IV-32 : Vitesse de croissance des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps pour un rapport massique eau/gypse R=5 et une concentration d'acide succinique de 0,02 g/100 g eau. Température de 115 et 125 °C.

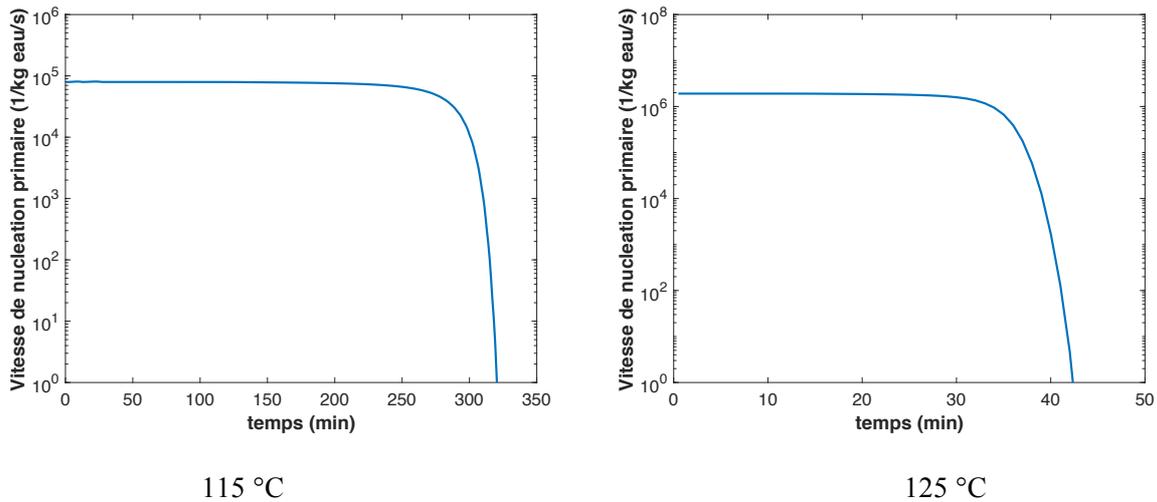


Figure IV-33 : Vitesse de nucléation primaire de sulfate de calcium hémihydrate en fonction du temps pour rapport massique eau/gypse $R=5$ et une concentration en acide succinique de 0,02 g/100 g eau. Température de 115 et 125 °C.

IV.4 Conclusions sur la modélisation de la transformation

Les essais que nous avons effectués montrent que les mécanismes mis en jeu sont complexes et peuvent être différents selon la température et/ou en présence d'additifs. Nous avons tenté de modéliser ce procédé pour identifier les paramètres des lois de vitesses de nucléation primaire et de croissance.

A partir des résultats expérimentaux (fractions molaires et taille moyenne finale à différentes conditions opératoires), nous avons calculé les vitesses de nucléation et de croissance, afin d'identifier les paramètres dans les expressions. Pour cela nous avons supposé dans un premier temps le rapport de sursaturation constant pendant la transformation, impliquant des vitesses de cristallisation constantes. Par manque de données, nous avons aussi ignoré la présence de particules de sulfate de calcium hémihydrate dans la matière première : elles n'influencent pas les vitesses de cristallisation et elles ne grossissent pas. Grâce à une méthode numérique d'optimisation, les équations résolues avec MATLAB nous ont permis d'identifier les paramètres cinétiques des lois de nucléation et de croissance. Nous avons trouvé que la vitesse de croissance est limitée par l'étape d'intégration et que le modèle de croissance B+S associé à une nucléation primaire est plus adapté pour décrire la cristallisation lors de la transformation dans l'eau pure, comme dans des solutions contenant de l'acide succinique pour des température supérieures à 115 °C.

La vitesse nucléation dans l'eau pure à 115 °C n'est pas en accord avec les autres températures, peut-être du fait de la présence de sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse initial : une nucléation hétérogène sur ces particules ou une croissance des particules doivent-elles être envisagées ?

Le modèle complet développé avec prise en compte de la dissolution du gypse, la

cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate (nucléation primaire et croissance) et le calcul d'équilibre en solution, nous permet de simuler la transformation complète dans l'eau pure et dans des solutions contenant de l'acide succinique, grâce aux paramètres cinétiques identifiés en première approche. Les résultats des simulations sont en accord avec nos résultats expérimentaux en terme de fraction molaire et de diamètre moyen de la distribution finale en volume. De plus, d'après la diminution du rapport de sursaturation, nous concluons que, à faible température, la totalité de la transformation est limitée par la cristallisation (S décroît à plus grande fraction molaire), mais à haute température, elle est rapidement limitée par la dissolution du gypse (S décroît à plus faible fraction molaire).

Le modèle complet pourra permettre d'identifier les paramètres d'une vitesse de nucléation secondaire observée dans le cas de l'expérience menée à 120 °C avec semences.

Chapitre V : Conclusion



V Conclusions et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à un processus de dissolution – recristallisation hydrothermale souvent utilisé pour la transformation « douce » d'un solide en un autre solide dans les industries minérales et pharmaceutiques. Pour cela, nous avons étudié la transformation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en sulfate de calcium hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) au moyen d'expériences, dont nous avons entrepris la modélisation et la simulation. Le gypse, un minéral existant dans la nature, est largement utilisé comme matière première de matériaux de construction et dans l'industrie cimentière. Différente de la calcination, la voie hydrothermale, par la dissolution du gypse et la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate, permet un meilleur contrôle de la taille et de la forme du solide formé. De plus, les nouvelles applications du sulfate de calcium hémihydrate dans les soins médicaux et dans le domaine pharmaceutique, observées ces dernières années dans la littérature spécialisée, motivent l'intérêt d'un tel contrôle. Prévoir le faciès des cristaux obtenus et connaître le mécanisme de leur formation s'avèrent alors être un enjeu industriel.

La plupart des travaux de la littérature sur la transformation du gypse en sulfate de calcium hémihydrate par la voie hydrothermale sont effectués en présence d'additifs, soit des sels métalliques (MgCl_2 , NaCl etc.), soit des acides inorganiques ou organiques (acide succinique, H_2SO_4 , HCl etc.). Ces travaux montrent des effets sur la cinétique de transformation par modification des équilibres dans la solution, soit le rapport de sursaturation, et en conséquence sur le faciès des cristaux. En parallèle, les mécanismes et leur modélisation, les cinétiques des phénomènes impliqués, et le faciès des cristaux sont étudiés. Mais aucun modèle du mécanisme général, pouvant expliquer la plupart des effets observés (en cinétique ou morphologie des cristaux), n'a été développé jusqu'à présent.

Notre objectif est donc de mesurer les effets des paramètres opératoires, principalement la température, la qualité et la quantité d'additif sur la cinétique de transformation et les caractéristiques (taille, ratio d'aspect), d'identifier ses mécanismes à partir de nos expériences puis de les modéliser et de les simuler. Un objectif industriel peut être de combiner les effets de température et d'additifs, pour obtenir des particules de taille et de morphologie données, en recherchant la solution la plus économique (énergie ou additifs).

Dans un premier temps, un dispositif expérimental et un protocole spécifique sont mis au point afin de travailler en condition isothermale. Différentes méthodes de caractérisation sont utilisées pour la phase solide (granulométrie laser pour la distribution de taille, DRX pour l'identification et la quantification des phases solides en présence, MEB pour le faciès et la taille des cristaux, dessiccateur infrarouge pour la teneur en eau, et analyse d'images pour la caractérisation du faciès des deux solides) et la phase liquide (pH, conductivité). Ces deux dernières mesures n'ont pas donné les résultats escomptés, du fait de la faible variation des concentrations ioniques durant la transformation. Une méthode de prélèvement de la suspension en cours de synthèse a été validée. Le gypse initial est également caractérisé par

les méthodes précitées et contient une petite proportion de sulfate de calcium hémihydrate. Excepté sa fraction massique dans le gypse, aucune autre information n'a pu être identifiée sur ce solide en terme de taille, de faciès ou de structure cristalline.

Nous reportons ci-après les principaux constats de cette étude.

Nous avons montré que la taille, le ratio d'aspect, la dispersion de taille du sulfate de calcium hémihydrate, peuvent être modulés par la température de la transformation, par le rapport massique eau/gypse et par l'ajout d'additifs (acide succinique) s'adsorbant sur certaines surfaces des cristaux. Le faciès des particules est caractérisé par MEB, puis par analyse d'images, pour identifier leur ratio d'aspect (rapport de la longueur et du diamètre de la base). Nous avons aussi pu effectuer une correction sur la taille moyenne mesurée des objets considérés « sphériques » en granulométrie laser, par les facteurs de forme volumique des vrais cristaux.

Dans l'eau sans additifs, pour un rapport massique eau/gypse initial $R=5$, le temps caractéristique de formation du sulfate de calcium hémihydrate diminue et le ratio d'aspect augmente avec la température. Un phénomène d'agglomération est aussi observé à partir de 120 °C. À teneur initiale en gypse plus élevée ($R = 3$) et 120 °C les cristaux de sulfate de calcium hémihydrate sont des prismes monocristallins.

L'acide succinique ajouté à l'eau a probablement plusieurs rôles :

- il s'adsorbe à la surface des cristaux de gypse en empêchant la formation locale de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate,
- il modifie le faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate par adsorption de l'acide succinique sur leurs faces polaires (002 et 202),
- il inhibe leur agglomération aux températures les plus élevées étudiées.

À concentration constante, le ratio d'aspect des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate semble indépendant de la température.

L'ajout de sulfate de potassium accélère légèrement la transformation : de très fines aiguilles et des amas de cristaux sont obtenus à 0,6 g sulfate de potassium/100 g eau. Mais aucun impact n'est observé sur le faciès des cristaux de sulfate de calcium hémihydrate pour un ajout de 0,05 g sulfate de potassium/100 g eau (faible concentration).

À 120 °C avec de l'eau sans additifs, l'ajout de 6 % molaire de semences, issues d'un essai à 130 °C avec de l'eau sans additifs, accélère la transformation, et le faciès des particules est similaire à celui des particules obtenues en présence d'acide succinique à faible concentration. On n'observe plus dans ce cas les particules creuses observées en eau pure.

À partir des résultats expérimentaux, un modèle est proposé et les cinétiques des processus mis en jeu sont identifiées en deux temps.

Les hypothèses de cette modélisation sont :

(1) : le rapport de sursaturation du sulfate de calcium hémihydrate est constant à maximum pendant la transformation (fixé par le rapport des constantes de solubilité du gypse et du sulfate de calcium hémihydrate à la température de l'essai) du fait de la compensation de la consommation de sulfate de calcium en solution (cristallisation) par la dissolution du gypse, ce qui implique des vitesses de cristallisation constantes ;

(2) : les particules de sulfate de calcium hémihydrate présentent dans le gypse initial ne servent pas de support à la croissance, et elles ne grossissent pas.

Nous avons calculé les vitesses de nucléation et de croissance avec une méthode numérique d'optimisation à l'aide du logiciel MATLAB, à partir des fractions molaires et de la taille moyenne finale à différentes conditions opératoires. À partir de ces analyses et de la modélisation, nous proposons une nucléation primaire hétérogène et une croissance limitée par l'étape d'intégration. Après avoir testé trois modèles de croissance (modèle global, B+S, BCF), nous avons déterminé que le modèle B+S (Birth and Spread model) était le plus adapté pour décrire la transformation dans l'eau sans ou avec l'acide succinique. Des énergies d'activation égales à 206 kJ/mol pour la transformation dans l'eau pure, et à 22 kJ/mol dans des solutions d'acide succinique concentrées à 0,02 g/100 g eau ont été estimées.

Le modèle proposé et les lois cinétiques retenues permettent aussi de décrire l'expérience à 115 °C avec l'acide succinique à 0,02 g/100 g eau, mais pas celle avec de l'eau sans additifs. Cela peut être dû à la présence de sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse initial : une nucléation secondaire sur ces particules ou une croissance des particules doivent-elles être envisagées ?

Etant donné la masse de semences utilisée (> à 2 % de la masse théorique finale) conformément aux règles empiriques d'ensemencement, un phénomène de nucléation secondaire se produit. La simulation de l'expérience avec semences, est en accord avec le changement de faciès dû à la formation de nouveaux cristaux par nucléation secondaire mais la fraction molaire calculée est sous estimée. La prise en compte d'une vitesse de nucléation secondaire pourrait permettre de corriger ce problème.

L'expérience à 115 °C ne peut pas être décrite par le modèle proposé. Le problème peut provenir de nos hypothèses initiales posées pour l'identification des vitesses de nucléation et de croissance : la présence de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate dans le gypse initial n'est pas prise en compte. Il serait donc intéressant de faire une expérience sans ces particules initiales, soit avec $x_{HH} = 0$ au temps initial. Pour cela, une purification de notre gypse est nécessaire, par exemple par un lavage avec de l'eau à température ambiante.

Finalement, le modèle complet développé prend en compte la dissolution du gypse (par classes de taille), la cristallisation du sulfate de calcium hémihydrate (nucléation primaire et croissance par l'écriture du bilan de population sous forme de moments) et les équilibres en solution. Il nous permet de simuler la transformation complète dans l'eau pure et dans des solutions contenant de l'acide succinique grâce aux paramètres cinétiques identifiés en première approche. Les évolutions de la fraction molaire en sulfate de calcium hémihydrate et

du diamètre moyen de la distribution finale en volume sont correctement prédites. À faible température, la sursaturation se maintient longtemps au maximum imposé par l'équilibre avec le gypse : la cristallisation limite la transformation. À forte température, elle décroît très vite après le début de la transformation, et progressivement ; nous en concluons qu'elle est fortement ralentie par la dissolution du gypse.

Dans les mécanismes proposés dans le chapitre III, nous avons suggéré à partir de l'observation des photos MEB, un phénomène de nucléation secondaire pour différentes expériences. Il serait donc nécessaire, à partir du modèle complet, de proposer un modèle comportant les phénomènes de nucléations primaire et secondaire et de croissance. L'expérience menée à 120 °C avec semences pourrait être un point de départ à cette démarche. En fonction des résultats obtenus, des expériences complémentaires en présence de semences devront être envisagée.

Des essais de transformation de gypse en sulfate de calcium hémihydrate dans un calorimètre CALVET à 115, 120, 125 et 130 °C pourraient être envisagés, afin de mesurer le phénomène endothermique se produisant dans notre système pour une fraction molaire de 0,7 en sulfate de calcium hémihydrate. Le mélange du système serait fait par retournement.

Le bilan d'énergie non pris en compte pour l'instant devra être implémenté dans le modèle.

En comparant nos travaux avec la littérature, cette étude est originale et apporte des éléments nouveaux à la compréhension de la transformation dans l'eau sans ou avec additifs. Ainsi, pour conclure, cette étude nous a permis :

de réaliser un appareil et un mode opératoire originaux adaptables à d'autres processus polyphasiques à température supérieure à l'ambiante et sous pression ;

de développer un logiciel couplant une dissolution et une cristallisation, qui pourrait être utilisé pour d'autres systèmes, telle la dissolution de phosphates et la cristallisation de gypse ou de sulfate de calcium hémihydrate. Ce logiciel tient compte des distributions de taille et permet de tester différentes hypothèses de mécanismes de nucléation et de croissance ;

d'élaborer une modélisation cinétique de la recristallisation hydrothermale du gypse en sulfate de calcium hémihydrate sans ajout de tensio-actifs.

En réacteur continu de type MSMR (mixed-suspension, mixed-product-removal crystallizers), la nucléation secondaire peut s'ajouter à la nucléation primaire, voire être prédominante. Des essais dans ce type de réacteur seraient donc nécessaires, pour préciser la cinétique de la nucléation secondaire, et valider celle de croissance déterminée dans ce travail.

Une dernière utilisation de cette étude pourrait être d'ordre économique : minimiser le coût de production de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate de taille et de ratio d'aspect donnés. Par exemple en travaillant à plus faible température, mais en ajoutant moins d'acide succinique, voire sans ajout.

VI Références

- Al-Othman, A., & Demopoulos, G. P. (2009). Gypsum crystallization and hydrochloric acid regeneration by reaction of calcium chloride solution with sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, *96*(1), 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.010>
- Amin, A. B., & Larson, M. A. (1968). Crystallization of Calcium Sulfate from Phosphoric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, *7*(1), 133–137. <https://doi.org/10.1021/i260025a026>
- Anhydrite. (2018). In *Wikipedia*. Retrieved from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Anhydrite&oldid=834098796>
- Armenante, P. M., & Kirwan, D. J. (1989). Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science*, *44*(12), 2781–2796. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85088-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85088-2)
- Ballirano, P., Maras, A., Meloni, S., & Caminiti, R. (2001). The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate (CaSO₄ · 0.5H₂O). *EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY*, *13*, 985–993. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013/0985>
- Ballirano, P., & Melis, E. (2009). Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, *36*, 391–402. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0285-8>
- Bennema, P. (1984). Spiral growth and surface roughening: Developments since Burton, Cabrera and Frank. *Journal of Crystal Growth*, *69*(1), 182–197. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90027-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90027-7)
- Bennema, P., & Söhnel, O. (1990). Interfacial surface tension for crystallization and precipitation from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, *102*(3), 547–556. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90412-E](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90412-E)
- Béranger, G., & Mazille, H. (2005, March 10). Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés [Text]. Retrieved June 28, 2018, from <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/surfaces-42463210/approche-scientifique-des-surfaces-caracterisation-et-proprietes-m1425/>
- Bishop, J. L., Lane, M. D., Dyar, M. D., King, S. J., Brown, A. J., & Swayze, G. A. (2014). Spectral properties of Ca-sulfates: Gypsum, bassanite, and anhydrite. *American Mineralogist*, *99*(10), 2105–2115. <https://doi.org/10.2138/am-2014-4756>
- Bladh, K. W., & Bideaux, R. A. (2003). The Handbook of Mineralogy Volume V. *Mineralogical Society of America*.
- Blandamer, M. J., Engberts, J. B. F. N., Gleeson, P. T., & Reis, J. C. R. (2005). Activity of water in aqueous systems; a frequently neglected property. *Chemical Society Reviews*, *34*(5), 440–458. <https://doi.org/10.1039/b400473f>
- Brandse, W. P., van Rosmalen, G. M., & Brouwer, G. (1977). The influence of sodium chloride on the crystallization rate of gypsum. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*,

39(11), 2007–2010. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80534-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80534-4)

Brice, J. C., & Laudise, R. A. (1974). The Growth of Crystals from Liquids. *Physics Today*, 27, 96. <https://doi.org/10.1063/1.3128545>

Burton, W. K., & Cabrera, N. (1949a). Crystal growth and surface structure. Part I. *Discussions of the Faraday Society*, 5, 33. <https://doi.org/10.1039/df9490500033>

Burton, W. K., & Cabrera, N. (1949b). Crystal growth and surface structure. Part II. *Discussions of the Faraday Society*, 5, 40. <https://doi.org/10.1039/df9490500033>

Burton, W. K., Cabrera, N., & Frank, F. C. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 243(866), 299–358. <https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>

Bushuev, N., & Borisov, V. (1982). X-ray diffraction investigation of $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 27, 341.

Calmanovici, C. E., Gabas, N., & Laguerie, C. (1993). Solubility measurements for calcium sulfate dihydrate in acid solutions at 20, 50, and 70.degree.C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 38(4), 534–536. <https://doi.org/10.1021/jc00012a013>

Chandara, C., Azizli, K. A. M., Ahmad, Z. A., & Sakai, E. (2009). Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement. *Waste Management*, 29(5), 1675–1679. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.014>

Coetzee, A. S. (1980). Regeneration of Bone in the Presence of Calcium Sulfate. *Archives of Otolaryngology*, 106(7), 405–409. <https://doi.org/10.1001/archotol.1980.00790310029007>

Combe, E. C., & Smith, D. C. (1968). Studies on the preparation of calcium sulphate hemihydrate by an autoclave process. *Journal of Applied Chemistry*, 18(10), 307–312. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010181005>

Danckwerts, P. V. (1951). Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(6), 1460–1467. <https://doi.org/10.1021/ie50498a055>

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1996). An Introduction to the Rock Forming Minerals. *London:Longman*, 469.

Defay, R. (1950). Tension superficielle d'une face cristalline. *Journal de Physique et le Radium*, 11(11), 615–618. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:019500011011061500>

Defives, D., & Rojey, A. (1976). *Transfert de matière: efficacité des opérations de séparation du génie chimique*. Editions TECHNIP.

Dumazer, G., Narayan, V., Smith, A., & Lemarchand, A. (2009). Modeling Gypsum Crystallization on a Submicrometric Scale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(4), 1189–1195. <https://doi.org/10.1021/jp806028v>

Dumazer, G., Smith, A., & Lemarchand, A. (2010). Master Equation Approach to Gypsum Needle Crystallization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(9), 3830–3836. <https://doi.org/10.1021/jp910775w>

Dutrizac, J. E. (2002). Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. *Hydrometallurgy*, 65(2), 109–135. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00082-8)

- Dvorkin, L., & Dvorkin, O. (2011). Construction mineral binding materials. *Building Mineral Binding Materials. Infra-Ingeneria, Moscow.*, 27–90.
- El Moussaouiti, M., Boistelle, R., Bouhaouss, A., & Klein, J. P. (1996). Agglomeration kinetics of calcium sulphate hemihydrate crystals in sulpho-phosphoric solutions. *Journal of Crystal Growth*, 169(1), 118–123. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00311-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00311-9)
- El Moussaouiti, M., Boistelle, R., Bouhaouss, A., & Klein, J. P. (1997). Crystallization of calcium sulphate hemihydrate in concentrated phosphoric acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 68(2), 123–130. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00116-2)
- Eremin, A., Pustovgar, A., Pashkevich, S., Ivanova, I., & Golotina, A. (2016). Determination of Calcium Sulfate Hemihydrate Modification by X-ray Diffraction Analysis. *Procedia Engineering*, 165, 1343–1347. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.862>
- Feldmann, T. (2014). Crystallization kinetic investigations of calcium sulfate phases in aqueous CaCl₂-HCl solutions. Retrieved from http://digitool.library.mcgill.ca/R/?func=dbin-jump-full&object_id=121477&local_base=GEN01-MCG02
- Feldmann, T., & Demopoulos, G. P. (2012a). Phase transformation kinetics of calcium sulfate phases in strong CaCl₂HCl solutions. *Hydrometallurgy*, 129–130(Supplement C), 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.08.015>
- Feldmann, T., & Demopoulos, G. P. (2012b). The crystal growth kinetics of alpha calcium sulfate hemihydrate in concentrated CaCl₂–HCl solutions. *Journal of Crystal Growth*, 351(1), 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.04.014>
- Feldmann, T., & Demopoulos, G. P. (2015). Water activity-based design of a single-stage CSTR reactive crystallization process for producing super-azeotropic HCl and well grown metastable α -calcium sulfate hemihydrate crystals from CaCl₂ solution. *Hydrometallurgy*, 155, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.019>
- FOLLNER, S., WOLTER, A., PREUSSER, A., INDRIS, S., SILBER, C., & FOLLNER, H. (2002). The Setting Behaviour of α - and β -CaSO₄ · 0,5 H₂O as a Function of Crystal Structure and Morphology. *Crystal Research and Technology*, 37(10), 1075–1087.
- Freyer, D., & Voigt, W. (2003). Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄-based salts. *Chemical Monthly*, 134(5), 693–719. <https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3>
- Fu, H., Guan, B., & Wu, Z. (2015). Transformation pathways from calcium sulfite to α -calcium sulfate hemihydrate in concentrated CaCl₂ solutions. *Fuel*, 150(Supplement C), 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.061>
- Fu, H., Huang, J., Yin, L., Yu, J., Lou, W., & Jiang, G. (2017). Retarding effect of impurities on the transformation kinetics of FGD gypsum to α -calcium sulfate hemihydrate under atmospheric and hydrothermal conditions. *Fuel*, 203, 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.143>
- Fu, H., Jia, C., Chen, Q., Cao, X., & Zhang, X. (2018). Effect of particle size on the transformation kinetics of flue gas desulfurization gypsum to α -calcium sulfate hemihydrate under hydrothermal conditions. *Particuology*. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.10.004>
- Fu, H., Jia, C., Chen, Q., & Jiang, G. (2017a). Calcium sulfate polymorph evolution dominated by competitive nucleation in gypsum metastable zone. *Journal of Crystal Growth*,

470, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2017.04.028>

Fu, H., Jia, C., Chen, Q., & Jiang, G. (2017b). Calcium sulfate polymorph evolution dominated by competitive nucleation in gypsum metastable zone. *Journal of Crystal Growth*, 470, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2017.04.028>

Fu, H., Jiang, G., Wang, H., Wu, Z., & Guan, B. (2013). Solution-Mediated Transformation Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate to α -Calcium Sulfate Hemihydrate in CaCl₂ Solutions at Elevated Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(48), 17134–17139. <https://doi.org/10.1021/ie402716d>

Garside, J., Mersmann, A., & Nyvlt, J. (2003). Measurement of crystal growth and nucleation rates - 2nd edition. *Chemical Engineer -London Then Rugby-*, 48–48.

Ghrefat, H., & Howari, F. (2011). Gypsum: Properties, production and applications. *Gypsum: Properties, Production and Applications*, 191–204.

Gioia, F., Mura, G., & Viola, A. (1977). Analysis, Simulation, and Optimization of the Hemihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid from Calcareous Phosphorites. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(3), 390–399. <https://doi.org/10.1021/i260063a025>

Girgin, S., & Demopoulos, G. (2004). Production of the high value material, α -CaSO₄ hemihydrate out of spent CaCl₂ solutions by reaction with H₂SO₄. *TMS Annual Meeting*, 627–639.

Groves, A. W. (1958). *Gypsum and anhydrite*. London: H.M. Stationery Off.

Guan, B., Fu, H., Yu, J., Jiang, G., Kong, B., & Wu, Z. (2011). Direct transformation of calcium sulfite to α -calcium sulfate hemihydrate in a concentrated Ca–Mg–Mn chloride solution under atmospheric pressure. *Fuel*, 90(1), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.08.020>

Guan, B., Kong, B., Fu, H., Yu, J., Jiang, G., & Yang, L. (2012). Pilot scale preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in Ca–K–Mg aqueous solution under atmospheric pressure. *Fuel*, 98, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.032>

Guan, B., Yang, L., Fu, H., Kong, B., Li, T., & Yang, L. (2011). α -calcium sulfate hemihydrate preparation from FGD gypsum in recycling mixed salt solutions. *Chemical Engineering Journal*, 174(1), 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.033>

Guan, B., Yang, L., & Wu, Z. (2010). Effect of Mg²⁺ Ions on the Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate in Concentrated Calcium Chloride Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(12), 5569–5574. <https://doi.org/10.1021/ie902022b>

Guan, B., Yang, L., Wu, Z., Shen, Z., Ma, X., & Ye, Q. (2009). Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in K, Mg-containing concentrated CaCl₂ solution under mild conditions. *Fuel*, 88(7), 1286–1293. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.004>

Gypsum Construction Handbook. (n.d.). Retrieved May 2, 2018, from https://www.usg.com/content/usgcom/en_CA_east/resource-center/gypsum-construction-handbook.html

Gypsum. mindat.org. (n.d.).

- Gypsum Mineral | Uses and Properties. (n.d.). Retrieved May 2, 2018, from <https://geology.com/minerals/gypsum.shtml>
- Hamdona, S. K., & Al Hadad, U. A. (2007). Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions. *Journal of Crystal Growth*, 299(1), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.11.139>
- Havlik, T. (2014). *Hydrometallurgy: Principles and Applications*. Elsevier.
- Hawthorne, F. C., & Ferguson, R. B. (1975). Anhydrous sulphates; II, Refinement of the crystal structure of anhydrite. *The Canadian Mineralogist*, 13(3), 289–292.
- HIGBIE, R. (1935). The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure. *Trans. AIChE*, 31, 365–389.
- Hilling, W. B. (1966). A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws. *Acta Metallurgica*, 14, 1868.
- Höhne, E. (1962). A more accurate determination of the crystal structure of anhydrite, CaSO₄. *Soviet Physics - Crystallography*, 7, 559–569.
- <http://www.doc88.com/p-2983088362495.html>. (n.d.).
- Hughmark, G. A. (1967). Mass and heat transfer from rigid spheres. *AIChE Journal*, 13(6), 1219–1221. <https://doi.org/10.1002/aic.690130638>
- Hulburt, H. M., & Katz, S. (1964). Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19(8), 555–574. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(64\)85047-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85047-8)
- IMT-Mines Albi. (n.d.). Les fondamentaux de la cristallisation et de la précipitation. Retrieved from <http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme.html>
- Innorta, G., Rabbi, E., & Tomadin, L. (1980). The gypsum-anhydrite equilibrium by solubility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(12), 1931–1936. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90192-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90192-1)
- Inoue, M., & Hirasawa, I. (2013). The relationship between crystal morphology and XRD peak intensity on CaSO₄·2H₂O. *Journal of Crystal Growth*, 380, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.06.017>
- Ishikawa, K., Matsuya, S., Miyamoto, Y., & Kawate, K. (2003). 9.05 - Bioceramics. In I. Milne, R. O. Ritchie, & B. Karihaloo (Eds.), *Comprehensive Structural Integrity* (pp. 169–214). Oxford: Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043749-4/09146-1>
- J. MORRIS, R. (1963). X-ray Diffraction Identification of the Alpha- and Beta-forms of Calcium Sulphate Hemihydrate. *Nature*, 198, 1298–1299. <https://doi.org/10.1038/1981298a0>
- Jaffel, H. (2006). *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre* (phdthesis). Ecole Polytechnique X. Retrieved from <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00122888/document>
- Jiang, G., Wang, H., Chen, Q., Zhang, X., Wu, Z., & Guan, B. (2016). Preparation of alpha-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in chloride-free Ca(NO₃)₂ solution under mild conditions. *Fuel*, 174, 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.073>

- Kairies, C. L., Schroeder, K. T., & Cardone, C. R. (2006). Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization. *Fuel*, 85(17–18), 2530–2536. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.027>
- Kamalipour, M., Dehghani, S. A. M., Naseri, A., & Abbasi, S. (n.d.). Role of agitation and temperature on calcium sulfate crystallization in water injection process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.12.039>
- Kettler, R. M., Palmer, D. A., & Wesolowski, D. J. (1995). Dissociation quotients of succinic acid in aqueous sodium chloride media to 225°C. *Journal of Solution Chemistry*, 24(1), 65–87. <https://doi.org/10.1007/BF00973050>
- Khatib, J. (2016). *Sustainability of Construction Materials Ed. 2*. Elsevier Science. Retrieved from <http://univ-toulouse.scholarvox.com/book/88835124>
- Kotrlý, S., & Šůcha, L. (1985). *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*. Ellis Horwood.
- Kuzel, H., & Hauner, M. (1987). Chemical and crystallographical properties of calcium sulfate hemihydrate and anhydrite III. *ZKG, Zement-Kalk-Gips, Edition A*, 40, 628.
- Lafuente, B., Bishop, J., Fenton, L., J. King, S., Blake, D., Sarrazin, P., ... G. Garcia, C. (2014). Mineralogical Characterization by XRD of Gypsum Dunes at White Sands National Monument and Application to Gypsum Detection on Mars.
- Levins, D. M., & Glastonbury, J. R. (1972). Application of Kolmogoroff's theory to particle—liquid mass transfer in agitated vessels. *Chemical Engineering Science*, 27(3), 537–543. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)87009-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)87009-X)
- Lewis, W. K., & Whitman, W. G. (1924). Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220. <https://doi.org/10.1021/ie50180a002>
- Li, F., Liu, J., Yang, G., Pan, Z., Ni, X., Xu, H., & Huang, Q. (2013). Effect of pH and succinic acid on the morphology of α -calcium sulfate hemihydrate synthesized by a salt solution method. *Journal of Crystal Growth*, 374, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.03.042>
- Li, X., Xu, C., Hou, Y., Song, J., Cui, Z., Wang, S., ... Bin Yu. (2014). A novel resorbable strontium-containing α -calcium sulfate hemihydrate bone substitute: a preparation and preliminary study. *Biomedical Materials*, 9(4), 045010. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/9/4/045010>
- Li, Z., & Demopoulos, G. (2005). Solubility of CaSO₄ phases in aqueous HCl+CaCl₂ solutions from 283 K to 353 K. *Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA*, 50. <https://doi.org/10.1021/je050217e>
- Li, Z., & Demopoulos, G. P. (2006a). Effect of NaCl, MgCl₂, FeCl₂, FeCl₃, and AlCl₃ on Solubility of CaSO₄ Phases in Aqueous HCl or HCl + CaCl₂ Solutions at 298 to 353 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(2), 569–576. <https://doi.org/10.1021/je0504055>
- Li, Z., & Demopoulos, G. P. (2006b). Model-Based Construction of Calcium Sulfate Phase-Transition Diagrams in the HCl–CaCl₂–H₂O System between 0 and 100 °C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(13), 4517–4524. <https://doi.org/10.1021/ie0600339>

- Lindita, B., & Meil, J. (2011). A Cradle-to-Gate Life Cycle Assessment of ½” Regular and 5/8” Type X Gypsum Wallboard. Prepared for the Gypsum Association by Athena Sustainable Materials Institute, Ottawa. *Final Report*, 132.
- Ling, Y., & Demopoulos, G. P. (2004). Solubility of Calcium Sulfate Hydrates in (0 to 3.5) mol·kg⁻¹ Sulfuric Acid Solutions at 100 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(5), 1263–1268. <https://doi.org/10.1021/je034238p>
- Ling, Y., & Demopoulos, G. P. (2005). Preparation of α-Calcium Sulfate Hemihydrate by Reaction of Sulfuric Acid with Lime. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4), 715–724. <https://doi.org/10.1021/ie049316w>
- Lushnikova, N., & Dvorkin, L. (2016). 25 - Sustainability of gypsum products as a construction material. In J. M. Khatib (Ed.), *Sustainability of Construction Materials (Second Edition)* (pp. 643–681). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100370-1.00025-1>
- Macedo Portela da Silva, N., Rong, Y., Espitalier, F., Baillon, F., & Gaunand, A. (2017). Solvothermal recrystallization of α-calcium sulfate hemihydrate: Batch reactor experiments and kinetic modelling. *Journal of Crystal Growth*, 472, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.02.010>
- MacNaughton, R. B., Beauchamp, B., Dewing, K., Smith, I. R., Wilson, N., & Zonneveld, J.-P. (2005). Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks. *Geoscience Canada*, 32(3). Retrieved from <https://journals.lib.unb.ca/index.php/GC/article/view/2710>
- Mandal, P. K., & Mandal, T. K. (2002). Anion water in gypsum (CaSO₄·2H₂O) and hemihydrate (CaSO₄·1/2H₂O). *Cement and Concrete Research*, 32(2), 313–316. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00675-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00675-5)
- Mangin, D., Puel, F., & Veessler, S. (2008). Polymorphisme et transition de phases solides en solution. *Les Techniques de l'Ingenieur*, (J2160), 1–10.
- Mao, X., Song, X., Lu, G., Xu, Y., Sun, Y., & Yu, J. (2015). Effect of additives on the morphology of calcium sulfate hemihydrate: Experimental and molecular dynamics simulation studies. *Chemical Engineering Journal*, 278, 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.006>
- Martynowicz, E. T. M. J., Witkamp, G.-J., & van Rosmalen, G. M. (1996). The effect of aluminium fluoride on the formation of calcium sulfate hydrates. *Hydrometallurgy*, 41(2), 171–186. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00066-P](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00066-P)
- McConville, J. T., Ross, A. C., Florence, A. J., & Stevens, H. N. E. (2005). Erosion Characteristics of an Erodible Tablet Incorporated in a Time-Delayed Capsule Device. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 31(1), 79–89. <https://doi.org/10.1081/DDC-44010>
- Meier, G. H. (2014). *Thermodynamics of Surfaces and Interfaces: Concepts in Inorganic Materials*. Cambridge University Press.
- Mersmann, A. (1990). Calculation of interfacial tensions. *Journal of Crystal Growth*, 102(4), 841–847. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90850-K](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90850-K)
- Mersmann, A. (2001a). *Crystallization Technology Handbook*. CRC Press.

- Mersmann, A. (2001b). *Crystallization Technology Handbook*, CRC Press, ISBN 9780203908280.
- Miao, M., Feng, X., Wang, G., Cao, S., Shi, W., & Shi, L. (2015). Direct transformation of FGD gypsum to calcium sulfate hemihydrate whiskers: Preparation, simulations, and process analysis. *Particuology*, *19*, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.04.010>
- Murat, M. (1982). Sulfates de calcium et matériaux dérivés. Rapport de synthèse sur les méthodes d'analyse (détermination de la composition chimique et minéralogique). *Matériaux et Construction*, *15*(1), 63–91. <https://doi.org/10.1007/BF02473559>
- Nancollas, G. H., Reddy, M. M., & Tsai, F. (1973). Calcium sulfate dihydrate crystal growth in aqueous solution at elevated temperatures. *Journal of Crystal Growth*, *20*(2), 125–134. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(73\)90126-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90126-7)
- Nauman, E. B. (1988). Theory of particulate processes, analysis and techniques of continuous crystallization, A. D. Randolph and M. A. Larson, Academic Press, New York. *AIChE Journal*, *18*(3), 670–670. <https://doi.org/10.1002/aic.690180343>
- Ngernchuklin, P., Yongpradern, N., Boonruang, A., Kanchanasutha, S., Laoauyporn, P., & Busabok, C. (2018a). Upgrading of Waste Gypsum for Building Materials. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.211>
- Ngernchuklin, P., Yongpradern, N., Boonruang, A., Kanchanasutha, S., Laoauyporn, P., & Busabok, C. (2018b). Upgrading of Waste Gypsum for Building Materials. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.211>
- Nielsen, A. E. (1981). Theory of electrolyte crystal growth. The parabolic rate law. *Pure and Applied Chemistry*, *53*(11), 2025–2039. <https://doi.org/10.1351/pac198153112025>
- Odler, I. (2000). Special Inorganic Cements. E&FE Spon, Modern Concrete Technologies Series, 11. *Calcium Sulfate Based Binders*. E&FN Spon, 191–201.
- Onsager, L. (1927). Report on a revision of the conductivity theory. *Transactions of the Faraday Society*, *23*(0), 341–349. <https://doi.org/10.1039/TF9272300341>
- Pan, Z., Lou, Y., Yang, G., Ni, X., Chen, M., Xu, H., ... Huang, Q. (2013). Preparation of calcium sulfate dihydrate and calcium sulfate hemihydrate with controllable crystal morphology by using ethanol additive. *Ceramics International*, *39*(5), 5495–5502. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.061>
- Powell, D. A. (1960). The α - and β -Forms of Calcium Sulphate Hemihydrate. *Nature*, *185*(4710), 375–376.
- Randolph, A. (1988). *Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*. 2nd edition.
- Ranz, W. ., & Marshall, W. . (1952). Evaporation from drops. *Chem. Eng. Prog*, *48*, 141–146.
- Sha, Z. L., Alatalo, H., Louhi-Kultanen, M., & Palosaari, S. (1999). Purification by crystallization from solutions of various viscosities. *Journal of Crystal Growth*, *198–199*, 692–696. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01025-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01025-2)

- Singh, N. B., & Middendorf, B. (2007). Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(1), 57–77. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002>
- Sirota, I. S., Dorozhkin, S. V., Kruchinina, M. V., & Melikhov, I. V. (1992). Phase transformation and dehydration of calcium sulphate dihydrate in solution studied by SEM. *Scanning*, 14(5), 269–275. <https://doi.org/10.1002/sca.4950140505>
- Söhnel, O. (1983). Estimation of electrolyte-crystal-aqueous-solution interfacial tension. *Journal of Crystal Growth*, 63(1), 174–176. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90443-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90443-8)
- Stamp, J., LINSOTT, S., LOMAURO, C., & Labuza, T. (2006). Measurement of Water Activity of Salt Solutions and Foods by Several Electronic Methods as Compared to Direct Vapor Pressure Measurement. *Journal of Food Science*, 49, 1139–1142. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1984.tb10413.x>
- Tahri, Y. (2016). *Vers une meilleure compréhension de la cristallisation en solution de polymorphes : étude expérimentale et modélisation par bilan de population et par équations cinétiques* (phdthesis). Université de Lyon. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01417545/document>
- Taillet, R., Villain, L., & Febvre, P. (2018). *Dictionnaire de physique*. De Boeck Supérieur.
- Tang, M., Li, X., Shen, Y., & Shen, X. (2015). Kinetic model for calcium sulfate α -hemihydrate produced hydrothermally from gypsum formed by flue gas desulfurization. *Journal of Applied Crystallography*, 48(3), 827–835. <https://doi.org/10.1107/S1600576715007141>
- Tang, Mingliang, Shen, X., & Huang, H. (2010). Influence of α -calcium sulfate hemihydrate particle characteristics on the performance of calcium sulfate-based medical materials. *Materials Science and Engineering: C*, 30(8), 1107–1111. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.06.006>
- Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., & Rounsaville, J. F. (1985). *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: VCH Publishers. Retrieved from <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300377147>
- USGS Mineral Information: Gypsum. (n.d.). <https://Minerals.USgs.Gov/Minerals/Pubs/Commodity/Gypsum/>.
- Van der, L. (n.d.). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. *Technical Report LHM/RD/98/39, CIG, Ecole Des Mines de Paris, Fontainebleau, France*, 99.
- Van Driessche, A. E. S., Benning, L. G., & Rodrigues-Blanco, J. D. (2012). The role and implications of bassanite as a stable precursor phase to gypsum precipitation. *Science*, 336(6077), 69–72.
- Vazquez, G., Alvarez, E., & Navaza, J. M. (1995). Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 .degree.C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40(3), 611–614. <https://doi.org/10.1021/je00019a016>
- Wang, P., Lee, E.-J., Park, C.-S., Yoon, B.-H., Shin, D.-S., Kim, H.-E., ... Park, S.-H. (2008). Calcium Sulfate Hemihydrate Powders with a Controlled Morphology for Use as Bone

- Cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6), 2039–2042. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02358.x>
- Weiss, H., & Bräu, M. F. (2009). How much water does calcined gypsum contain? *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 48(19), 3520–3524. <https://doi.org/10.1002/anie.200900726>
- What are coal combustion by-products (CCBs), Center for applied energy research, University of Kentucky. (n.d.).
- Williamson, D. L., Drake, J. B., Hack, J. J., Jakob, R., & Swarztrauber, P. N. (1992). A standard test set for numerical approximations to the shallow water equations in spherical geometry. *Journal of Computational Physics*, 102(1), 211–224. [https://doi.org/10.1016/S0021-9991\(05\)80016-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9991(05)80016-6)
- Wu, H., Xia, Y., Hu, X., & Liu, X. (2014). Improvement on mechanical strength and water absorption of gypsum modeling material with synthetic polymers. *Ceramics International*, 40(9, Part B), 14899–14906. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.085>
- Wu, W., & Nancollas, G. H. (1999). Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods. *Advances in Colloid and Interface Science*, 79(2), 229–279. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00072-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00072-4)
- Xin, Y., Hou, S. C., Xiang, L., & Yu, Y.-X. (2015). Adsorption and substitution effects of Mg on the growth of calcium sulfate hemihydrate: An ab initio DFT study. *Applied Surface Science*, 357, Part B, 1552–1557. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.223>
- Yang, L., Guan, B., Wu, Z., & Ma, X. (2009). Solubility and Phase Transitions of Calcium Sulfate in KCl Solutions between 85 and 100 °C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(16), 7773–7779. <https://doi.org/10.1021/ie900372j>
- Yang, L., Wu, Z., Guan, B., Fu, H., & Ye, Q. (2009). Growth rate of α -calcium sulfate hemihydrate in K–Ca–Mg–Cl–H₂O systems at elevated temperature. *Journal of Crystal Growth*, 311(20), 4518–4524. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.08.013>
- Yasuda, M. (1959). Dissociation Constants of Some Carboxylic Acids in Mixed Aqueous Solvents. *Bulletin of The Chemical Society of Japan - BULL CHEM SOC JPN*, 32, 429–432. <https://doi.org/10.1246/bcsj.32.429>
- Yaws, C. L. (1996). *Handbook of Thermodynamic Diagrams: Inorganic Compounds and Elements* (Vol. 1). Elsevier.
- Young, T. (1805). III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>
- Yu, Q. L., & Brouwers, H. J. H. (n.d.). Thermal properties and microstructure of gypsum board and its dehydration products: A theoretical and experimental investigation. *Fire and Materials*, 36(7), 575–589. <https://doi.org/10.1002/fam.1117>
- Yves, G. (2017). Gypse. *Encyclopædia Universalis*. Retrieved from <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/gypse/>
- Zhang, X., & Wang, L. (2014). Study of Calcium Sulfate Whiskers. *Asian Journal of Chemistry*, 26(1), 17–20.

Zhou, P., Wu, H., & Xia, Y. (2016). Influence of synthetic polymers on the mechanical properties of hardened β -calcium sulfate hemihydrate plasters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.024>

Zürz, A., Odler, I., Thiemann, F., & Berghöfer, K. (1991). Autoclave-Free Formation of α -Hemihydrate Gypsum. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(5), 1117–1124. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04351.x>



VII Annexes

VII.1 Summary of Ca-sulfates mineral (Khatib, 2016)

Mineral	Location	Grain size (μm)	Sample ID	Reference
Gypsum	Niedersachswerfen, Nordhausen, Harz, Germany	<45, 45-49, 90-125, 125-250, >250	JB1464	Gunnar Farber Mineralien
Gypsum */ Sulfate de calcium hémihydrate	Mule Canyon, CA	<63	ML-S6, JB556	Lane and Christensen 1998
Gypsum	Mule Canyon, CA	63-90	ML-S6, JB557	Lane and Christensen 1998
Gypsum	Eddy County, NM	Rock surface	ML-S8	Lane and Christensen 1998
Gypsum	Italy	<75, 75-250, rock surface, KBr pellet	26B	Hunt et al. 1971, Salisbury et al. 1991
Gypsum	Vermont	<75, 75-250, rock surface, KBr pellet	333B	Hunt et al. 1971, Salisbury et al. 1991
Sulfate de calcium hémihydrate	synthetic	50-1000	GDS145	Crowley et al. 1991, Clark et al. 2007
Sulfate de calcium hémihydrate		Rock surface	ML-S11	Lane and Christensen 1998
Anhydrite	Djebel Melah d'El Outaya, Massif de l'Aures, Biskra, Hautes Plateau, Algeria	Rock surface	JB641, DD102	Mineral dealer
Anhydrite	Carson City, NV	Rock surface	ML-S16	Lane and Christensen 1998
Anhydrite	France	<75, 75-250, rock surface, KBr pellet	NMNH46393	Salisbury et al. 1991
Anhydrite	New Mexico	W250 (ave \approx 150)	GDS42	Clark et al. 2007

VII.2 Types of synthetic gypsum (Lushnikova & Dvorkin, 2016)

Phosphor-gypsum: $Ca_5F(PO_4)_3(s) + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 5CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) + 3H_3PO_4 + HF$

Flue gas desulphurization (FGD) gypsum: $CaCO_3 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$

Borogypsum: $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 6H_3BO_3$

Name of product	Technological process resulting in the formation of synthetic gypsum	References for further reading
Phosphor-gypsum	Processing phosphate (apatite) ore into fertiliser with sulphuric acid	Dvorkin and Dvorkin (2011)
Flue gas desulphurization (FGD) gypsum	Flue gas desulphurization by alkaline sorbent (limestone) at fossil fuel power plants	Tzouvalas et al. (2004), Mangat et al. (2006), Lund-Nielsen (2010), Guan et al. (2011), and Khatib et al. (2013, in press-a,b)
DeSulphoGypsum (DSG)	Liquid gas desulphurization by alkaline sorbent (limestone) at liquid and gaseous fuels power plants	
Borogypsum	Boric acid production	Boncukcuoglu et al. (2002- and Sevim and Tümen (2013)
Fluorgypsum (fluoroanhydrite)	Sulphuric treatment of hydrofluoric acid	Magallanes-Rivera and Escalante-Garcia (2014)
Ferrogypsum	Lime treatment of iron vitriol solutions	Norelius (1984)
Titanogypsum	Titanium dioxide pigment production	Bensted (1981) and Claisse et al. (2008)
Red gypsum	Waste product from the titanium dioxide industry with considerable quantity of ferric flocs	Gazquez et al. (2011) and Hughes et al. (2010)
H-acid gypsum	Neutralization of free sulfuric acid collected during the formation of intermediate dyes	Garg and Jain (2010)
Hydrolysis gypsum	Hydrolysis of lignocelluloses by concentrated sulfuric acid	Bon and Ferrara (2007)
Citrogypsum	Production of citric acid	Kostic-Pulek et al. (2000)
Tartratogypsum	Production of tartaric acid	Bensted (1981)

VII.3 Résultat d'ATG

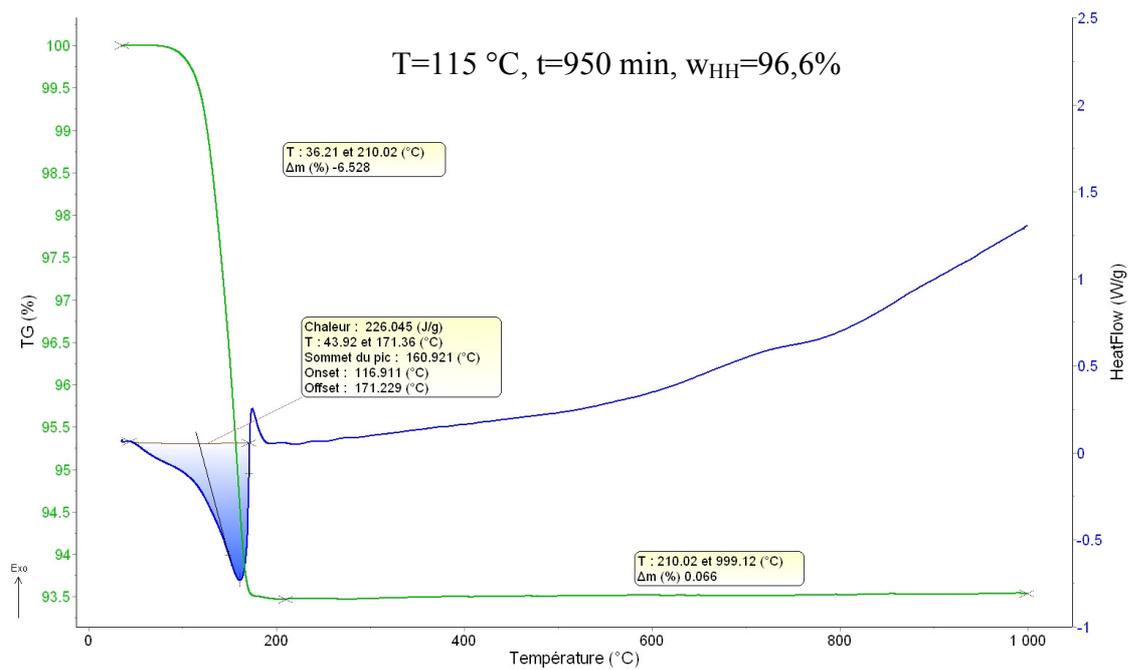
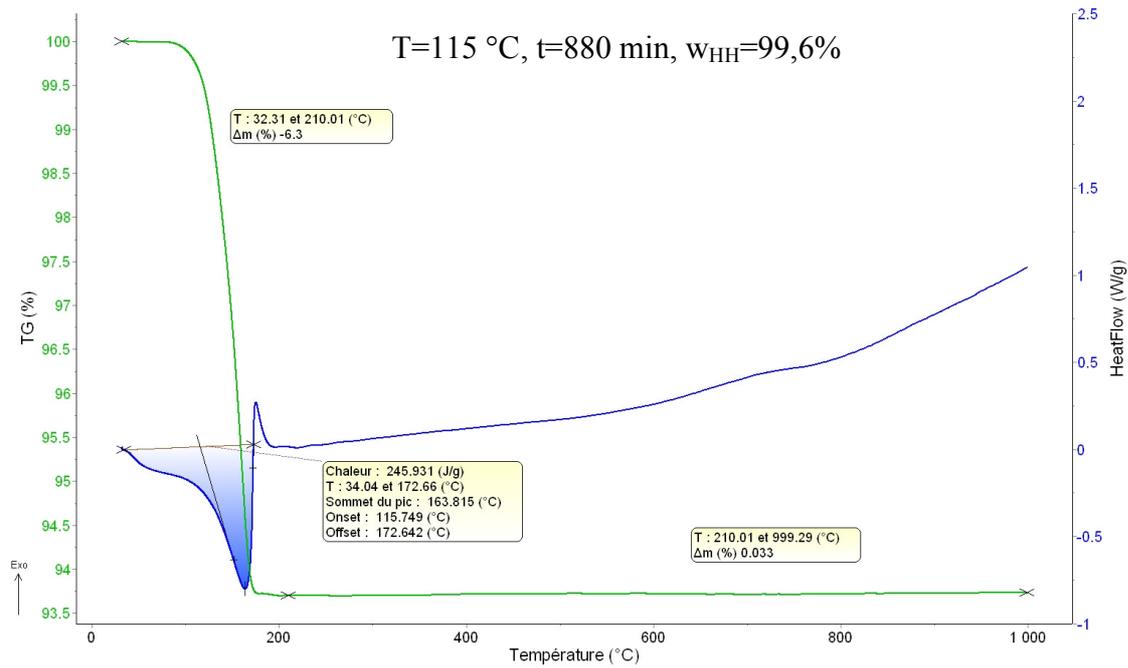


Figure VII-1. Diagrammes de perte de masse obtenus par ATG pour une température variant de 30 à 1000 °C, avec une vitesse de 10 °C/min, à différents temps de transformation pour les conditions opératoires de : R=5 et T=115 °C.

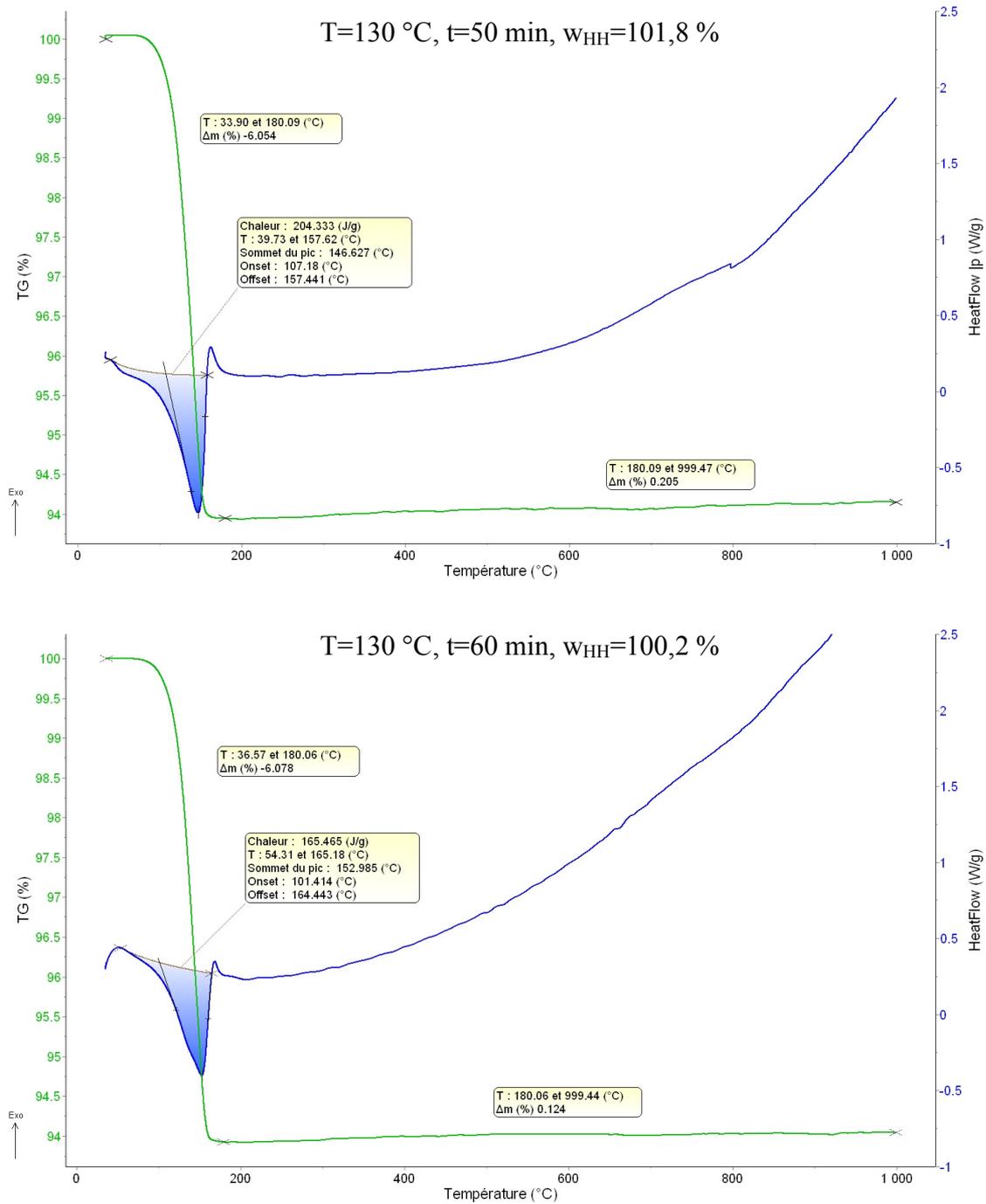


Figure VII-2. Diagrammes de perte de masse obtenus par ATG pour une température variant de 30 à 1000 °C, avec une vitesse de 10 °C/min, à différents temps de transformation pour les conditions opératoires de : R=5 et T=130 °C.

VII.4 Résultats détaillés de la vérification des constantes d'équilibre d'acide succinique.

1. Vérification des équations estimées par les données expériences de littérature.

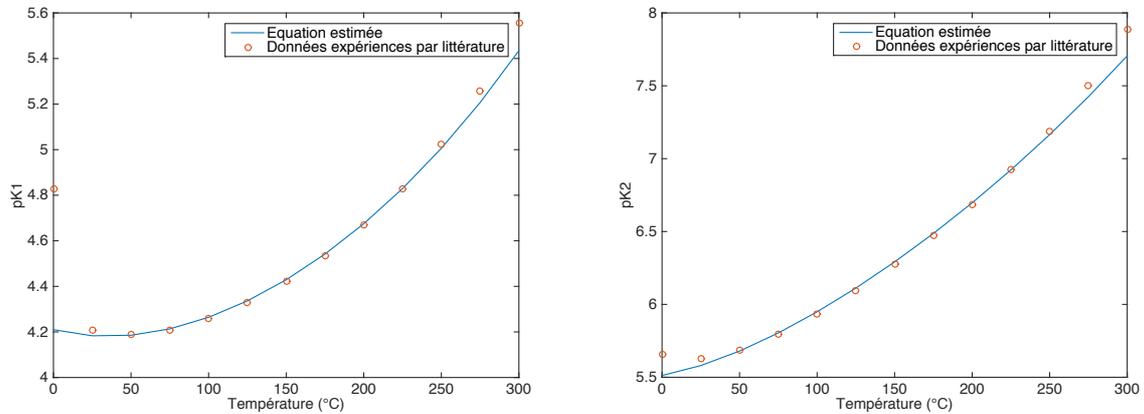


Figure VII-3. Evolution des pK_1 et pK_2 en fonction de la température, selon la littérature.

À partir de leurs données, Richard M. Kettler et al. estiment les équations par rapport à leurs points et les figures de pK_1 et pK_2 nous montrent un bon accord entre les deux, sauf pour les points extrêmes à 0 °C et 300 °C. Cependant, entre 100 °C et 130 °C, domaine de températures qui nous concentre, l'Equation 1 peut bien représenter les points des expériences, quand la force ionique est négligée $I=0$.

2. Cohérence avec la littérature, en supposant tous les coefficients d'activité sont à 1.

D'après le calcul nous avons bien trouvé les concentrations des ions, la force ionique et le pH avec la minimisation des 3 contraintes présentées dans le tableau ci-dessous en exemple à 120 °C ($pK_1=4,3202$ et $pK_2=6,0780$) :

Concentration d'acide succinique (mol/ kg eau)	$1,695 \cdot 10^{-3}$	$4,237 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-2}$	0,254
Bilan Su Total	$-2,42 \cdot 10^{-10}$	$-1,50 \cdot 10^{-11}$	$-1,81 \cdot 10^{-10}$	$-3,55 \cdot 10^{-15}$	$-5,55 \cdot 10^{-15}$
Bilan charge	$9,33 \cdot 10^{-11}$	$1,72 \cdot 10^{-12}$	$7,06 \cdot 10^{-12}$	$1,61 \cdot 10^{-16}$	$1,95 \cdot 10^{-17}$
Force ionique	$2,39 \cdot 10^{-11}$	$4,38 \cdot 10^{-11}$	$8,11 \cdot 10^{-10}$	$-1,99 \cdot 10^{-17}$	$5,36 \cdot 10^{-14}$

(1) pH comparaison à 120 °C :

Concentration d'acide succinique (mol/ kg eau)	$1,695 \cdot 10^{-3}$	$4,237 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-2}$	0,254
--	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-------

pH calculé	3,59	3,38	3,23	2,73	2,49
pH exp	3,72	3,70	3,46	3,55	3,47

(2) les concentrations (mol/kg) de tous les ions et espèces à 120 °C :

Concentration des ions (mol/ kg eau)	1,695 10 ⁻³	4,237 10 ⁻³	8,475 10 ⁻³	8,475 10 ⁻²	0,254
H ⁺	2,63 10 ⁻⁴	4,28 10 ⁻⁴	6,14 10 ⁻⁴	0,002	0,0035
OH ⁻	4,96 10 ⁻⁹	3,08 10 ⁻⁹	2,17 10 ⁻⁹	7,05 10 ⁻¹⁰	4,19 10 ⁻¹⁰
Su ²⁻	8,30 10 ⁻⁷	8,32 10 ⁻⁷	8,33 10 ⁻⁷	8,35 10 ⁻⁷	8,35 10 ⁻⁷
SuH ₂	0,0014	0,0038	0,0079	0,0828	0,2508
SuH ⁻	2,61 10 ⁻⁴	4,26 10 ⁻⁴	6,12 10 ⁻⁴	0,002	0,0035
Force ionique I	2,64 10 ⁻⁴	4,29 10 ⁻⁴	6,15 10 ⁻⁴	0,002	0,0035

Si l'on trace le pH et la force ionique en fonction de la température, par exemple avec 4,237 10⁻³ mol/kg eau (0,05 g/100 g eau) :

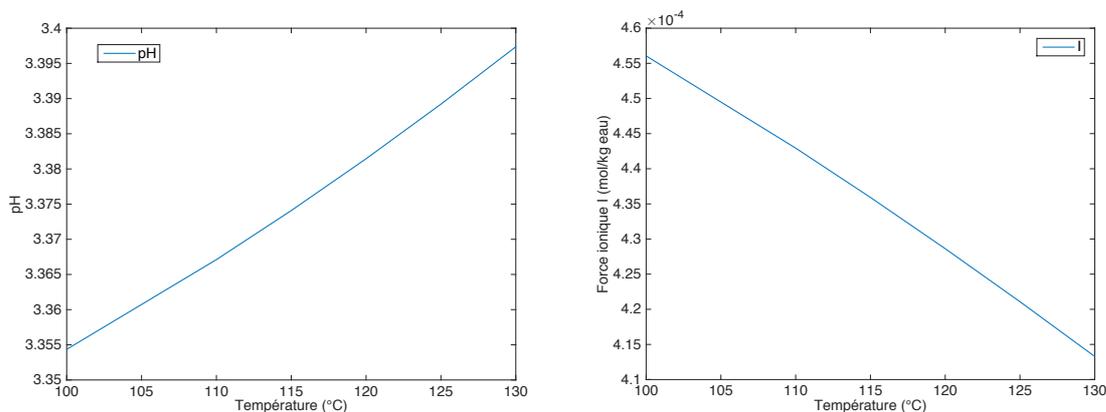


Figure VII-4. Evolution du pH et de la force ionique en fonction de la température selon la littérature (avec coefficient d'activité fixé à 1)

3. Prise en compte des coefficients d'activité.

D'après le calcul, nous avons bien trouvé les concentrations des ions, la force ionique et le pH avec la minimisation des 3 contraintes présentées dans le tableau ci-dessous, par exemple à 120 °C ($pK_1=4,3202$ et $pK_2=6,0780$) :

Concentration d'acide succinique (mol/ kg eau)	1,695 10 ⁻³	4,237 10 ⁻³	8,475 10 ⁻³	8,475 10 ⁻²	0,254
Bilan Su Total	-2,41 10 ⁻¹⁰	-1,50 10 ⁻¹¹	-1,81 10 ⁻¹⁰	-3,55 10 ⁻¹⁵	-5,51 10 ⁻¹⁷

VII.4 Résultats détaillés de la vérification des constantes d'équilibre d'acide succinique.

Bilan charge	$9,33 \cdot 10^{-11}$	$1,72 \cdot 10^{-12}$	$7,06 \cdot 10^{-12}$	$1,61 \cdot 10^{-16}$	$1,95 \cdot 10^{-17}$
Force ionique	$2,39 \cdot 10^{-11}$	$4,39 \cdot 10^{-11}$	$8,11 \cdot 10^{-10}$	$-1,99 \cdot 10^{-17}$	$5,36 \cdot 10^{-14}$

(3) pH comparaison à 120 °C :

Concentration d'acide succinique (mol/ kg eau)	$1,695 \cdot 10^{-3}$	$4,237 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-2}$	0,254
pH calculé	3,59	3,38	3,23	2,73	2,49
pH exp	3,72	3,70	3,46	3,55	3,47

(4) les gammas (γ) de tous les ions et espèces à 120 °C :

γ (/)	$1,695 \cdot 10^{-3}$	$4,237 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-2}$	0,254
H ⁺	0,977	0,971	0,966	0,943	0,928
OH ⁻	0,976	0,970	0,965	0,938	0,921
Su ²⁻	0,909	0,887	0,867	0,780	0,725
SuH ₂	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
SuH ⁻	0,977	0,970	0,965	0,940	0,923

(5) les concentrations (mol/kg) de tous les ions et espèces à 120 °C :

Concentration des ions (mol/ kg eau)	$1,695 \cdot 10^{-3}$	$4,237 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-3}$	$8,475 \cdot 10^{-2}$	0,254
H ⁺	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,0035
OH ⁻	$4,96 \cdot 10^{-9}$	$3,08 \cdot 10^{-9}$	$2,17 \cdot 10^{-9}$	$7,04 \cdot 10^{-10}$	$4,19 \cdot 10^{-10}$
Su ²⁻	$8,70 \cdot 10^{-7}$	$8,82 \cdot 10^{-7}$	$8,93 \cdot 10^{-7}$	$9,39 \cdot 10^{-7}$	$9,69 \cdot 10^{-7}$
SuH ₂	0,0014	0,0038	0,0079	0,0828	0,2508
SuH ⁻	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{-4}$	$6,34 \cdot 10^{-4}$	0,0021	0,0037
Force ionique I	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$6,15 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,0035

Si l'on trace le pH et la force ionique en fonction de la température, en prenant pour exemple $4,237 \cdot 10^{-3}$ mol/kg eau (0,05 g/100 g eau) :

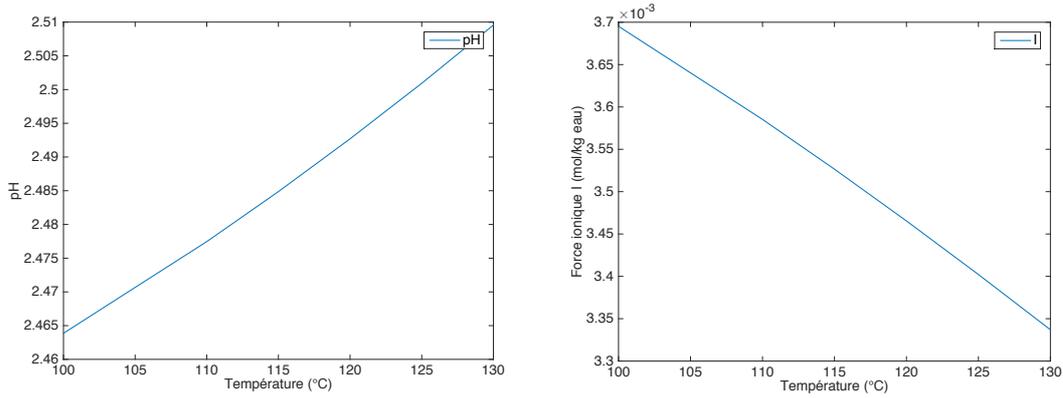


Figure VII-5. Evolution du pH et de la force ionique en fonction de la température selon la littérature (en prenant en compte le coefficient d'activité)

Il n'y a pas de différence si l'on néglige ou si l'on prend en compte les coefficients d'activité sur le pH et la force ionique.

4. Prise en compte de la valeur de force ionique ($I > 0$) :

Exemple à 100 °C :

I (mol/kg eau)	0	0,1	0,5	1	3	5
pK1	4,248	3,985	3,844	3,807	3,872	4,025
pK2	5,919	5,419	5,195	5,149	5,211	5,279

Et la tendance est présentée dans la figure ci-dessous :

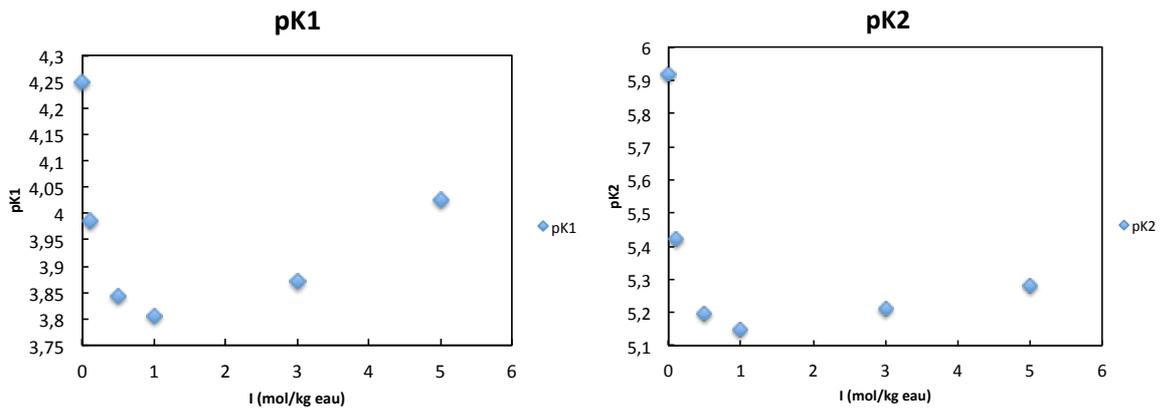


Figure VII-6. Evolution des pK₁ et pK₂ en fonction de la force ionique, selon la littérature.

En supposant que les constantes pK₁ et pK₂ sont linéaires en fonction de force ionique sur le domaine restreint de 0 à 0,1 mol/kg eau, on peut trouver la valeur des constantes à 100 °C :

I (mol/kg eau)	0	0,002	0,0035

VII.4 Résultats détaillés de la vérification des constantes d'équilibre d'acide succinique.

pK1	4,264	4,243	4,239
pK2	5,949	5,909	5,902

On peut recalculer le pH, et le comparer avec celui calculé avec les équations pour I=0 en supposant tous les coefficients d'activité valant 1 :

pH et concentration (mol/kg eau)	I=0,002 (8,475 10 ⁻² mol ASu/kg eau)		I=0,0035 (0,254 mol ASu/kg eau)	
	I vrai	Suppose I ≃ 0	I vrai	Suppose I ≃ 0
pH	2,688	2,698	2,452	2,464
I _{cal}	0,0022	0,0021	0,0038	0,0037
H ⁺	0,0022	0,0021	0,0038	0,0037
OH ⁻	3,21 10 ⁻¹⁰	3,29 10 ⁻¹⁰	1,90 10 ⁻¹⁰	1,95 10 ⁻¹⁰
Su ²⁻	1,23 10 ⁻⁶	1,12 10 ⁻⁶	1,25 10 ⁻⁶	1,12 10 ⁻⁶
SuH ₂	0,0826	0,0826	0,2504	0,2505
SuH ⁻	0,0022	0,0021	0,0038	0,0037

Donc, même à haute concentration d'acide succinique, quand la force ionique n'est pas supérieure à 0,01 mol/kg eau, on peut la supposer égale à 0 et utiliser la relation présentée dans la littérature, pour calculer les constantes d'équilibre à différentes températures.

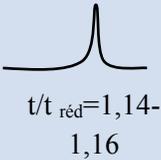
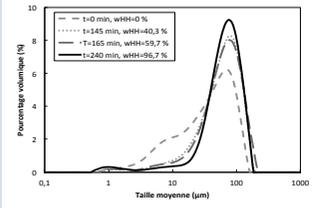
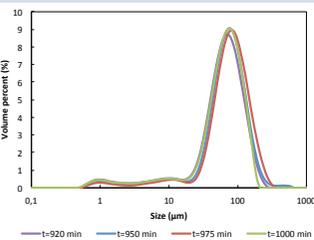
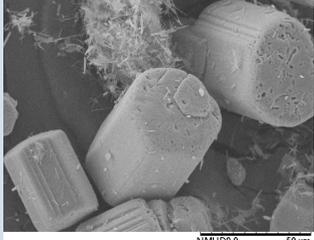
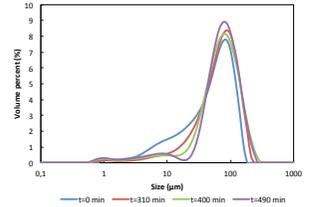
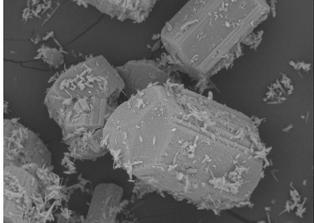
VII.5 Les temps caractéristiques estimés par l'expression sigmoïde et les facteurs de forme volumiques et surfaciques.

T (°C)	R	ASu (g/100 g eau)	k	ϕ_v	ϕ_s	d [4,3] (μm)	L corrigée (μm)	t _{0,1} (min)	t _{0,5} (min)	t _{0,7} (min)	t _{0,9} (min)	t _{0,98} (min)
120	3	0	1,7	0,225	2,214	75	99	102	148	164	188	197
115	5	0	1,61	0,251	2,365	82	105	245	450	519	616	635
117	5	0	1,82	0,196	2,041	80	111	209	333	376	436	449
120	5	0	3,70*	0,047	0,905	61	136	79	118	132	151	156
125	5	0	6,25	0,017	0,513	55	174	23	36	41	47	49
130	5	0	8,33	0,009	0,379	46	176	7	13	15	18	19
115	5	0,02	3,03	0,071	1,132	45	88	187	241	259	286	291
120	5	0,02	3,13	0,066	1,091	47	94	31	52	58	67	68
125	5	0,02	2,94	0,075	1,171	40	77	15	31	36	44	45
120	5	0,05	4,17	0,037	0,794	38	92	24	38	42	49	50
120	5	0,1	5,88	0,019	0,548	33	100	20	28	31	34	35
120	5	Semence HH au faciès en aiguille	2,58	0,098	1,358	63	110	5	43	55	71	72

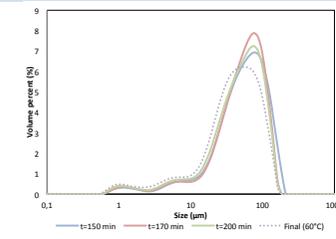
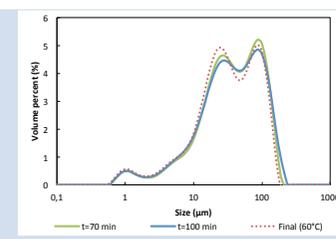
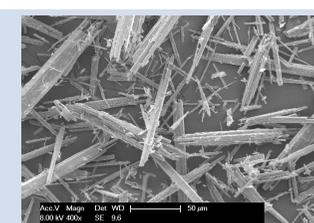
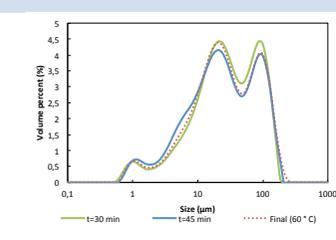
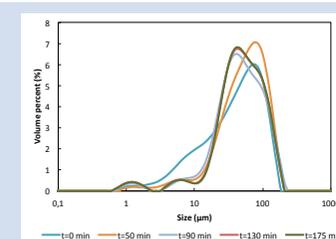
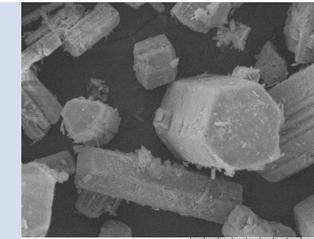
VII.6 Les vitesses de nucléation primaire et de la croissance, et les paramètres pour la transformation dans l'eau pure et avec l'acide succinique (modèle B+S).

T(°C)	ASu (g/100 g eau)	S	B ₁ (nombre /s/kg eau)	G (m/s)	d ₄₃ (µm)	k_{n1}	J	E_a (J/mol)	k_C	D
115	0	1,151	1,12×10 ⁴	3,55×10 ⁻⁹	105					
117	0	1,189	1,74×10 ⁴	5,31×10 ⁻⁹	111					
120	0	1,247	1,12×10 ⁵	1,89×10 ⁻⁸	136	6,5317×10 ⁶ exp(15,6922)	1,0767×10 ⁷ exp(16,1920)	2,2264×10 ⁵ exp(12,3133)	5,0496×10 ²² 10 ^{22,7033}	3,2579×10 ⁴
125	0	1,349	4,97×10 ⁵	7,71×10 ⁻⁸	174					
130	0	1,458	2,46×10 ⁶	2,03×10 ⁻⁷	176					
115	0,02	1,151	1,33×10 ⁵	6,11×10 ⁻⁹	88					
120	0,02	1,247	4,54×10 ⁵	3,01×10 ⁻⁸	94	4,32×10 ⁶ exp(15,2798)	4,63×10 ⁶ exp(15,3481)	2,20×10 ⁴	1,85×10 ⁻⁴ exp(-8,5950)	3,66×10 ⁴ exp(10,5082)
125	0,02	1,349	1,54×10 ⁶	4,72×10 ⁻⁸	77					
120	0,05	1,247	1,28×10 ⁶	4,26×10 ⁻⁸	92					
120	0,1	1,247	2,92×10 ⁶	5,95×10 ⁻⁸	100					

VII.7 Synthèse des effets des paramètres sur la transformation et la forme des cristaux

T (°C)	R (g/g)	N (rpm)	Additif	t fini (min)	Pic de température du bain	t pic apparait (min)	d(4,3)/d(3,2) (µm)	Distribution de la taille	Forme de cristaux	MEB (50 µm)
120	3	1000	N	180 (190)	$\Delta T = 2\text{ }^\circ\text{C}$ 	165	75/25		Prismes	
90	5	1000	N	-	-	-	-	-	-	-
115	5	1000	N	850 (737)	N	N	80/18 (82)		Prismes parfaits	
117	5	1000	N	490 (506)	N	N	85/23 (84)		Prismes parfaits	

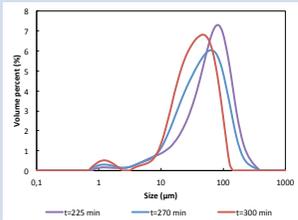
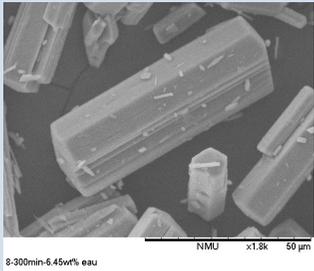
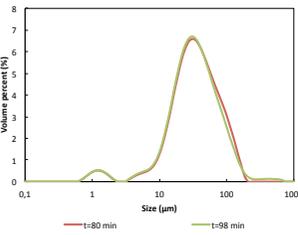
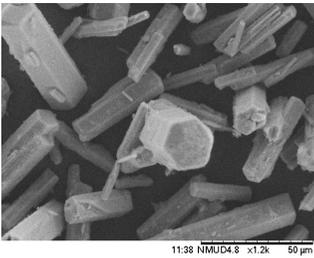
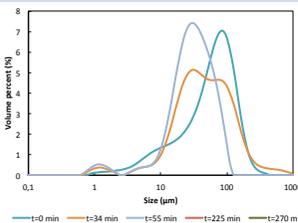
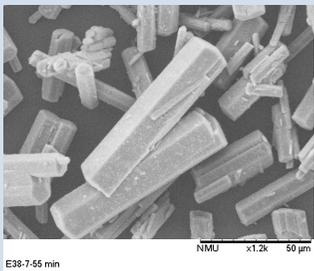
VII.7 Synthèse des effets des paramètres sur la transformation et la forme des cristaux

T (°C)	R (g/g)	N (rpm)	Additif	t fini (min)	Pic de température du bain	t pic apparaît (min)	d(4,3)/d(3,2) (µm)	Distribution de la taille	Forme de cristaux	MEB (50 µm)
120	5	1000	N	160 (178)	$\Delta T=3^{\circ}\text{C}$  $t/t_{\text{red}}=1,0-1,1$	130	65/20 (58)		Prismes avec aiguilles en surface	
125	5	1000	N	60 (55)	$\Delta T=4,5^{\circ}\text{C}$  $t/t_{\text{red}}=1,0-1,2$	40	55/15 (55)		Aiguilles agglomérées	
130	5	1000	N	20 (22)	$\Delta T=7,5^{\circ}\text{C}$  $t/t_{\text{red}}=0,9-1,2$	15	45/10 (46)		Aiguilles agglomérées partiellement	
120	5	1000	6% HH	85	-	-	63/20		Prismes parfaits	

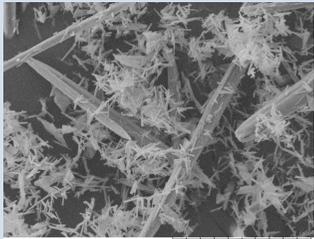
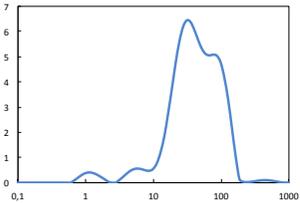
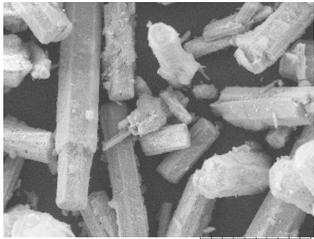
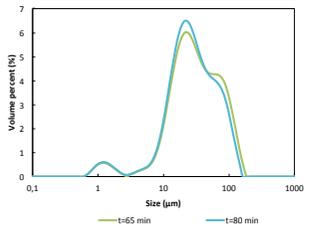
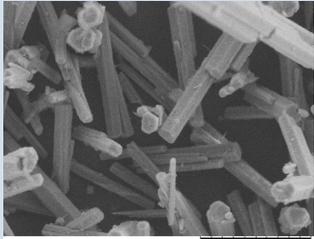
VII. Annexes

T (°C)	R (g/g)	N (rpm)	Additif (g/100 g eau)	t fin (min)	Pic de température du bain (ΔT)	t pic apparait (min)	d(4,3) / d(3,2) (μm)	Distribution de la taille	Forme de cristaux	MEB (50 μm)
125	5	1000	ASu 0,1	10	$\Delta T=5^\circ\text{C}$	7	30/9		Bâtons	
						$t/t_{\text{réd}}=1,3-3,0$				
120	5	1000	ASu 0,1	45	$\Delta T=3^\circ\text{C}$	20-30	33/10		Bâtons	
						$t/t_{\text{réd}}=0,6-1,2$				
120	5	1000	ASu 0,05	60	$\Delta T=1,5^\circ\text{C}$	22-45	40/15		Bâtons	
						$t/t_{\text{réd}}=0,4-1,3$				

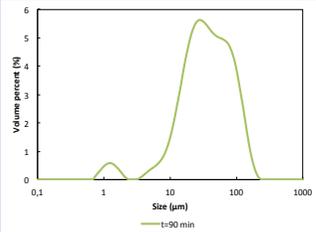
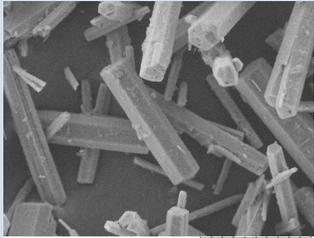
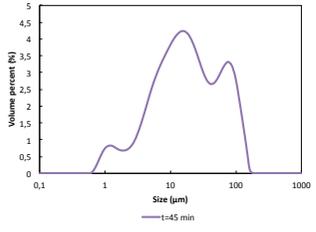
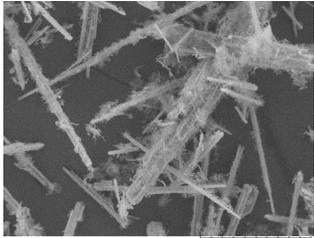
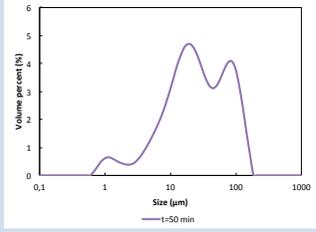
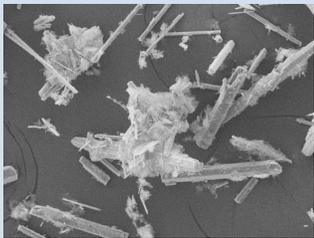
VII.7 Synthèse des effets des paramètres sur la transformation et la forme des cristaux

T (°C)	R (g/g)	N (rpm)	Additif (g/100 g eau)	t fini (min)	Pic de température du bain	t pic apparait (min)	d(4,3)/d(3,2) (µm)	Distribution de la taille	Forme de cristaux	MEB (50 µm)
115	5	1000	ASu 0,02	300	N	N	45/18		Prismes	
120	5	1000	ASu 0,02	80	$\Delta T=0,7^{\circ}\text{C}$	65 (max)	47/17		Prismes	
125	5	1000	ASu 0,02	40	$\Delta T=0,9^{\circ}\text{C}$	35 (max)	38/16		Prismes	

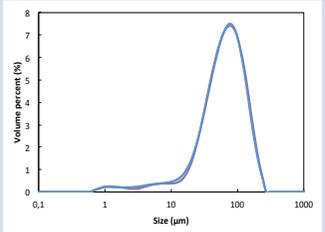
VII. Annexes

T (°C)	R (g/g)	N (rpm)	Additif g/100 g eau	t fini (min)	Pic de température du bain	t pic apparait (min)	d(4,3)/d(3,2) (µm)	Distribution de la taille	Forme de cristaux	MEB (50 µm)
120	5	1000	ASu 0,5	-	$\Delta T=3^{\circ}\text{C}$ 	12-14	-	PAS assez poudre pour caractériser	Petits aiguilles agglomérées	 E16-55min NMU x1.5k 50 µm
120	3	1000	ASu 0,05	75	$\Delta T=1,5^{\circ}\text{C}$ 	70(max)	50/20		Bâtons	 E22-9 NMU x1.2k 50 µm
120	3	1000	ASu 0,1	65	$\Delta T=2,5^{\circ}\text{C}$ 	50-55	40/14		Bâtons	 E24-45min-30.3% NMU x1.2k 50 µm

VII.7 Synthèse des effets des paramètres sur la transformation et la forme des cristaux

T (°C)	R (g/g)	N (rpm)	Additif (g/100 g eau)	t fini (min)	Pic de température du bain (ΔT)	t pic apparait (min)	d(4,3)/d(3,2) (μm)	Distribution de la taille	Forme de cristaux	MEB (50 μm)
120	5	500	ASu 0,05	80	$\Delta T=1,5^\circ\text{C}$ 	60-65	50/17		Bâtons	 E26-90min-104.3% NMU x1.2k 50 μm
125	5	1000	K_2SO_4 0,6	25	$\Delta T=10^\circ\text{C}$ 	5-8	35/8		Petits aiguilles agglomérées	 E26-45min NMU x1.2k 50 μm
120	5	1000	K_2SO_4 0,6	30	$\Delta T=5^\circ\text{C}$ 	10-18	45/10		Petits aiguilles agglomérées	 E27-50min NMU x600 100 μm

VII. Annexes

T (°C)	R (g/g)	N (rpm)	Additif (g/100 g eau)	t fini (min)	Pic de température du bain	t pic apparait (min)	d(4,3)/d(3,2) (μm)	Distribution de la taille	Forme de cristaux	MEB (50 μm)	
120	5	1000	K ₂ SO ₄ 0,05	120	ΔT=2,5°C	94-101	80/26			Prismes avec aiguilles en surface (creuses)	

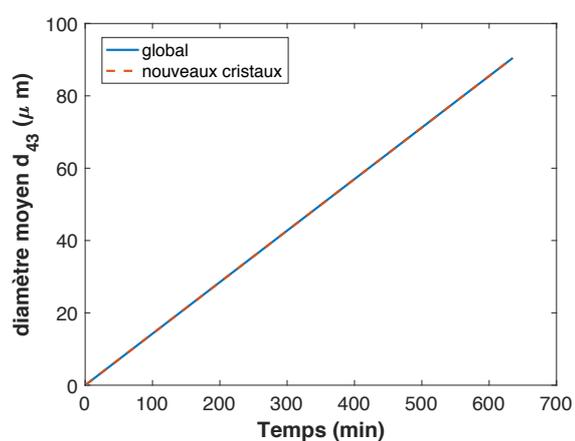
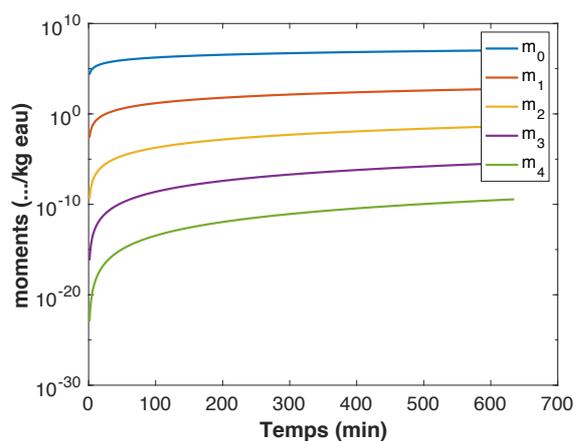
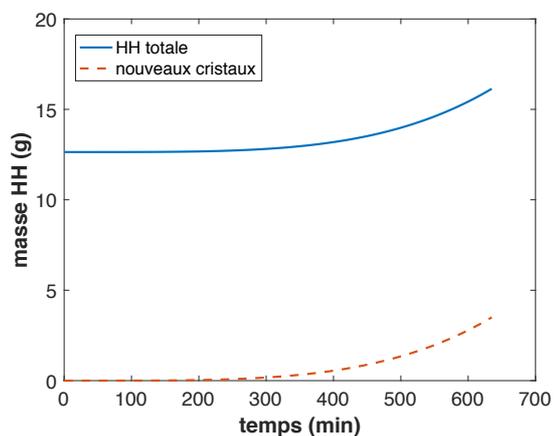
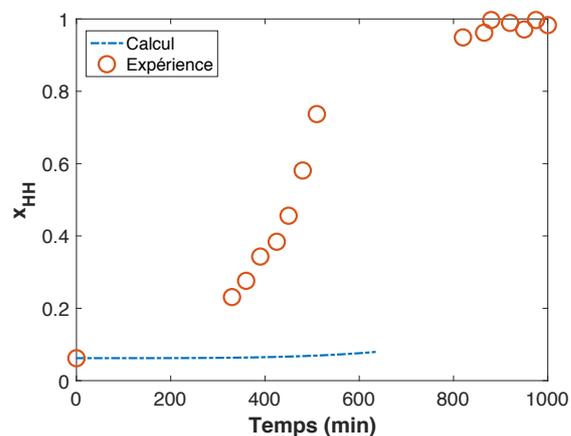
VII.8 Correction sur les moments des cristaux pour les différents faciès.

	Masse du sulfate de calcium hémihydrate	Fraction molaire x _{HH}
Un seul faciès - nouveaux cristaux de CaSO ₄ , 1/2 H ₂ O générés par nucléation (appelés <i>new</i>)	$m_{HH}(t) = \rho_{HH} m_{eau,initial} \phi_{V,HH}^{new} \mu_3^{new}(t)$ $\mu_3^{new}(t) = \frac{1}{4} B_1 G^3 t^4$	$x_{HH} = \frac{\rho_{HH} m_{eau,initial}}{n_{DH} M_{HH}} \left[\phi_{V,HH}^{new} \left(\frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 \right) \right]$
Deux faciès : - cristaux de CaSO ₄ , 1/2 H ₂ O dans le gypse (appelés <i>old</i>) - nouveaux cristaux de CaSO ₄ , 1/2 H ₂ O générés par nucléation (appelés <i>new</i>)	$m_{HH}(t) = \rho_{HH} m_{eau,initial} \left(\phi_{V,HH}^{old} \mu_3^{old}(t) + \phi_{V,HH}^{new} \mu_3^{new}(t) \right)$ $\mu_3^{new}(t) = \frac{1}{4} B_1 G^3 t^4$ $\mu_3^{old}(t) = \left(\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \right)^{old}$	$x_{HH} = \frac{\rho_{HH} m_{eau,initial}}{n_{DH} M_{HH}} \left[\phi_{V,HH}^{new} \left(\frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 \right) + \phi_{V,HH}^{old} \left(\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \right)^{old} \right]$
Trois faciès : - cristaux de CaSO ₄ , 1/2 H ₂ O dans le gypse (appelés <i>old</i>) - cristaux de semences (appelés <i>seeds</i>) - nouveaux cristaux de CaSO ₄ , 1/2 H ₂ O générés par nucléation (appelés <i>new</i>)	$m_{HH}(t) = \rho_{HH} m_{eau,initial} \left(\phi_{V,HH}^{old} \mu_3^{old}(t) + \phi_{V,HH}^{seeds} \mu_3^{seeds}(t) + \phi_{V,HH}^{new} \mu_3^{new}(t) \right)$ $\mu_3^{new}(t) = \frac{1}{4} B_1 G^3 t^4$ $\mu_3^{old}(t) = \left(\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \right)^{old}$ $\mu_3^{seeds}(t) = \left(\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \right)^{seeds}$	$x_{HH} = \frac{\rho_{HH} m_{eau,initial}}{n_{DH} M_{HH}} \left[\phi_{V,HH}^{new} \left(\frac{1}{4} B_1 G^3 t^4 \right) + \phi_{V,HH}^{old} \left(\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \right)^{old} + \phi_{V,HH}^{seeds} \left(\mu_0^0 G^3 t^3 + 3\mu_1^0 G^2 t^2 + 3\mu_2^0 G t + \mu_3^0 \right)^{seeds} \right]$

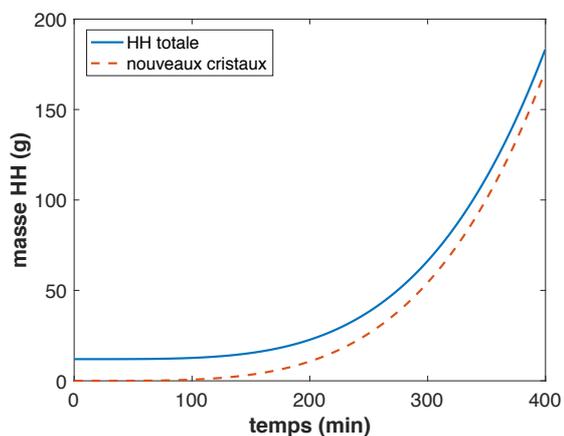
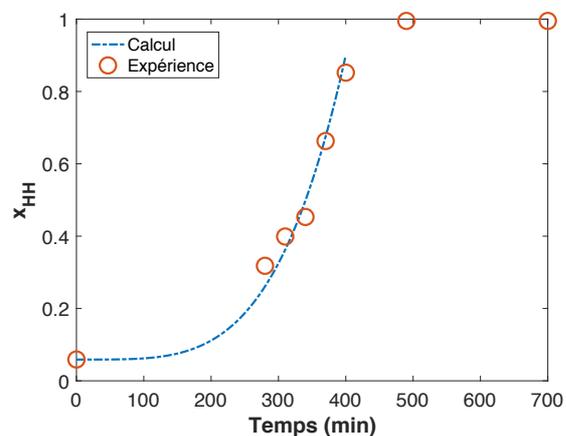
	d_{43}	d_{32}
<p>Un seul faciès</p> <p>- nouveaux cristaux de $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ générés par nucléation (appelés <i>new</i>)</p>	$d_{43}(t) = \frac{\mu_4(t)}{\mu_3(t)}$ $\mu_4^{\text{new}}(t) = \frac{1}{5} B_1 G^4 t^5$	$d_{32}(t) = \frac{\mu_3(t)}{\mu_2(t)}$ $\mu_2^{\text{new}}(t) = \frac{1}{3} B_1 G^2 t^3$
<p>Deux faciès :</p> <p>- cristaux de $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ dans le gypse (appelés <i>old</i>)</p> <p>- nouveaux cristaux de $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ générés par nucléation (appelés <i>new</i>)</p>	$d_{43}(t) = \frac{\phi_{V,HH}^{\text{old}} \mu_4^{\text{old}}(t) + \phi_{V,HH}^{\text{new}} \mu_4^{\text{new}}(t)}{\phi_{V,HH}^{\text{old}} \mu_3^{\text{old}}(t) + \phi_{V,HH}^{\text{new}} \mu_3^{\text{new}}(t)}$ $\mu_4^{\text{new}}(t) = \frac{1}{5} B_1 G^4 t^5$ $\mu_4^{\text{old}}(t) = (\mu_0^0 G^4 t^4 + 4\mu_1^0 G^3 t^3 + 6\mu_2^0 G^2 t^2 + \mu_3^0 G t + \mu_4^0)^{\text{old}}$	$d_{32}(t) = \frac{\phi_{S,HH}^{\text{old}} \mu_3^{\text{old}}(t) + \phi_{S,HH}^{\text{new}} \mu_3^{\text{new}}(t)}{\phi_{S,HH}^{\text{old}} \mu_2^{\text{old}}(t) + \phi_{S,HH}^{\text{new}} \mu_2^{\text{new}}(t)}$ $\mu_2^{\text{new}}(t) = \frac{1}{3} B_1 G^2 t^3$ $\mu_2^{\text{old}}(t) = (\mu_0^0 G^2 t^2 + 2\mu_1^0 G t + \mu_2^0)^{\text{old}}$
<p>Trois faciès :</p> <p>- cristaux de $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ dans le gypse (appelés <i>old</i>)</p> <p>- cristaux de semences (appelés <i>seeds</i>)</p> <p>- nouveaux cristaux de $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ générés par nucléation (appelés <i>new</i>)</p>	$d_{43}(t) = \frac{\phi_{V,HH}^{\text{old}} \mu_4^{\text{old}}(t) + \phi_{V,HH}^{\text{seeds}} \mu_4^{\text{seeds}}(t) + \phi_{V,HH}^{\text{new}} \mu_4^{\text{new}}(t)}{\phi_{V,HH}^{\text{old}} \mu_3^{\text{old}}(t) + \phi_{V,HH}^{\text{seeds}} \mu_3^{\text{seeds}}(t) + \phi_{V,HH}^{\text{new}} \mu_3^{\text{new}}(t)}$ $\mu_4^{\text{new}}(t) = \frac{1}{5} B_1 G^4 t^5$ $\mu_4^{\text{old}}(t) = (\mu_0^0 G^4 t^4 + 4\mu_1^0 G^3 t^3 + 6\mu_2^0 G^2 t^2 + \mu_3^0 G t + \mu_4^0)^{\text{old}}$ $\mu_4^{\text{seeds}}(t) = (\mu_0^0 G^4 t^4 + 4\mu_1^0 G^3 t^3 + 6\mu_2^0 G^2 t^2 + \mu_3^0 G t + \mu_4^0)^{\text{seeds}}$	$d_{32}(t) = \frac{\phi_{S,HH}^{\text{old}} \mu_3^{\text{old}}(t) + \phi_{S,HH}^{\text{seeds}} \mu_3^{\text{seeds}}(t) + \phi_{S,HH}^{\text{new}} \mu_3^{\text{new}}(t)}{\phi_{S,HH}^{\text{old}} \mu_2^{\text{old}}(t) + \phi_{S,HH}^{\text{seeds}} \mu_2^{\text{seeds}}(t) + \phi_{S,HH}^{\text{new}} \mu_2^{\text{new}}(t)}$ $\mu_2^{\text{new}}(t) = \frac{1}{3} B_1 G^2 t^3$ $\mu_2^{\text{old}}(t) = (\mu_0^0 G^2 t^2 + 2\mu_1^0 G t + \mu_2^0)^{\text{old}}$ $\mu_2^{\text{seeds}}(t) = (\mu_0^0 G^2 t^2 + 2\mu_1^0 G t + \mu_2^0)^{\text{seeds}}$

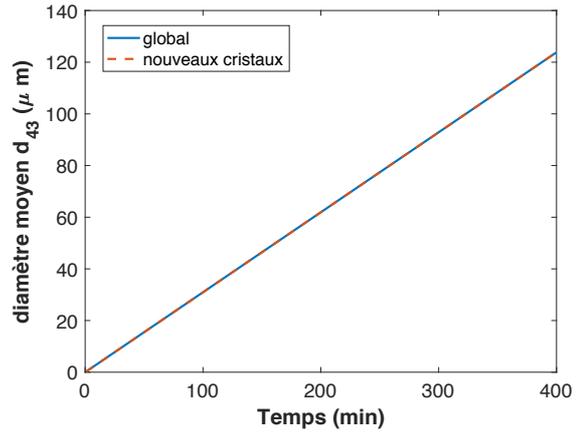
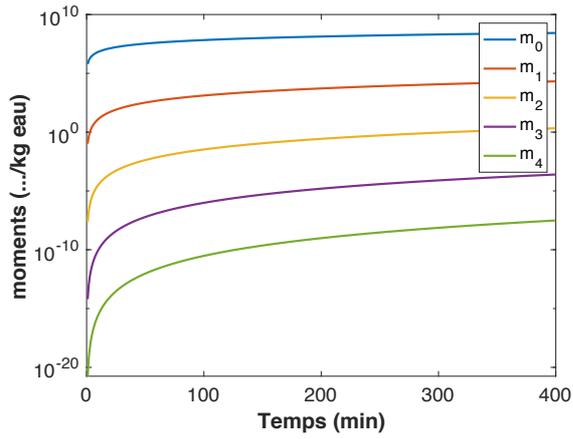
VII.9 Les détails de simulation de la transformation dans l'eau pure par les vitesses de nucléation primaire et de croissance estimées de cristaux de HH

1. $T=115\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$, dans l'eau pure

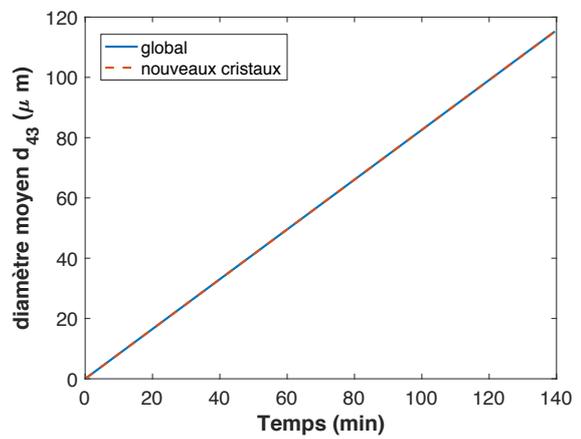
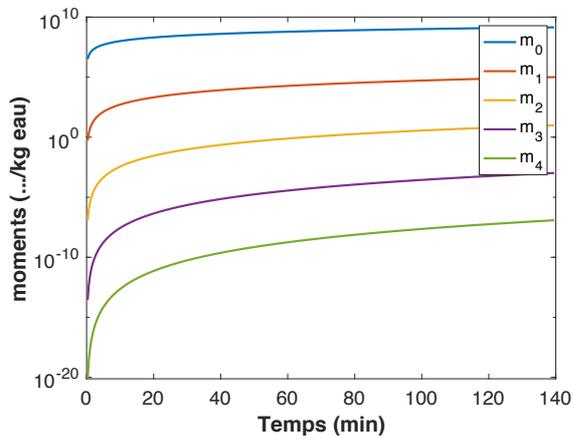
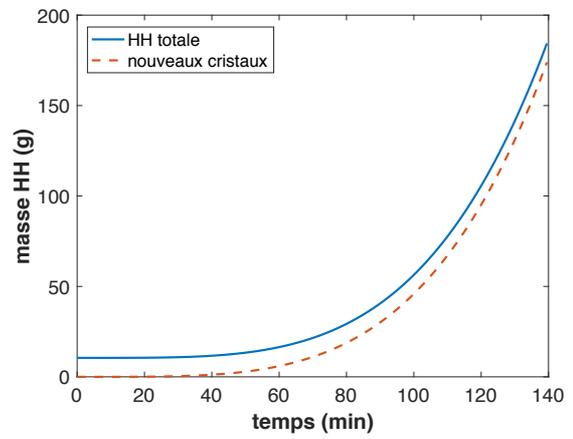
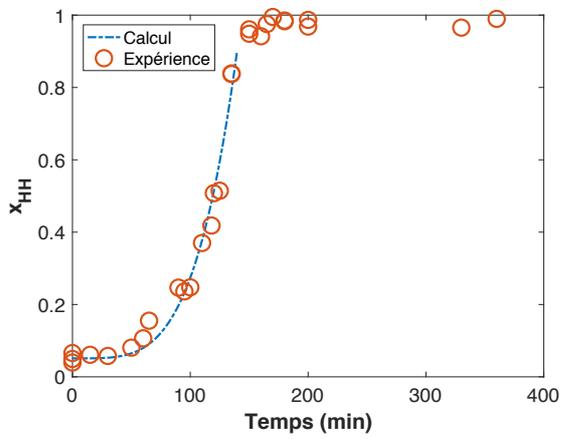


2. $T=117\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$, dans l'eau pure

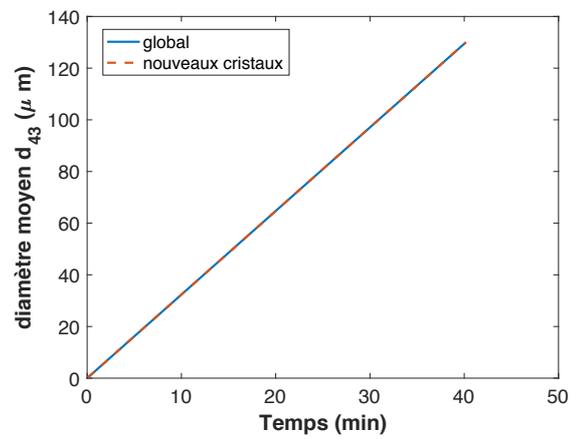
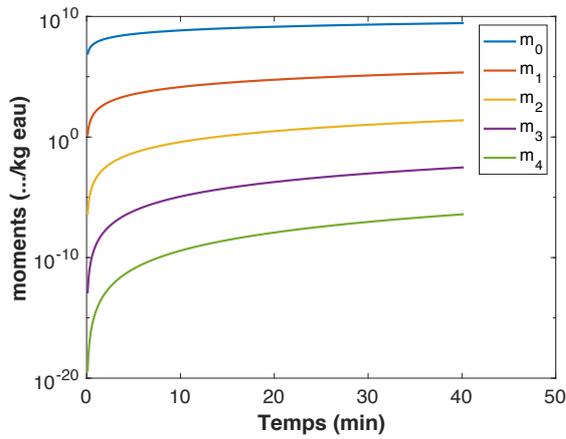
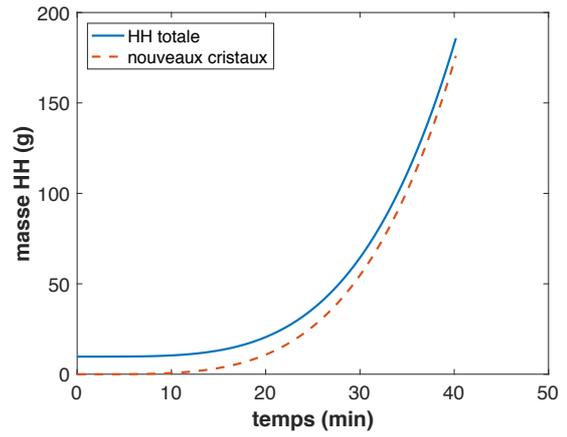
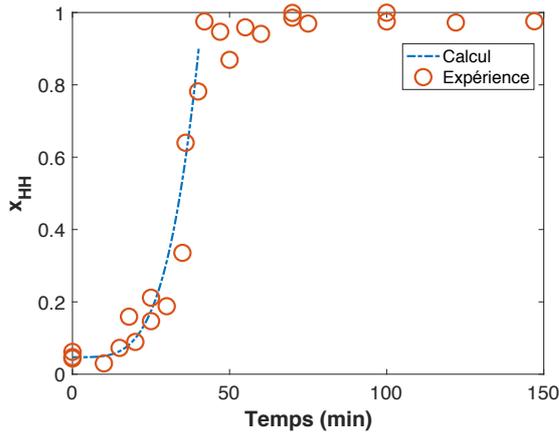




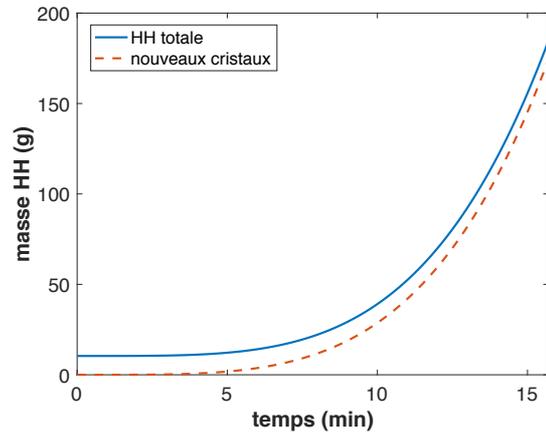
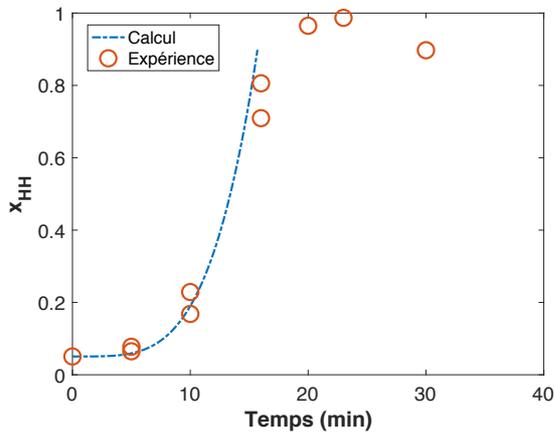
3. $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$, dans l'eau pure

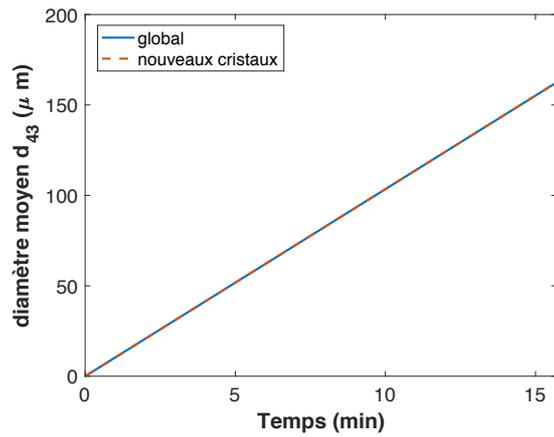
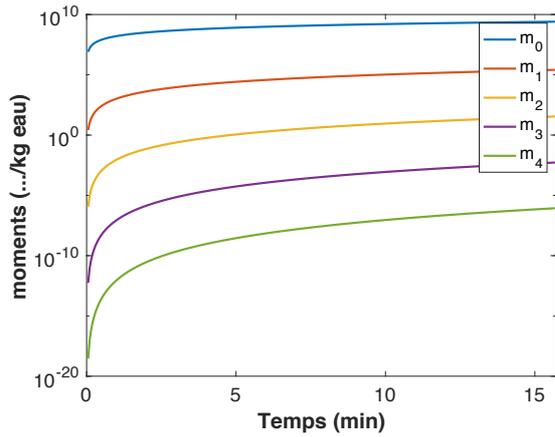


4. $T=125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R=5$, $N=1000\text{ rpm}$, dans l'eau pure



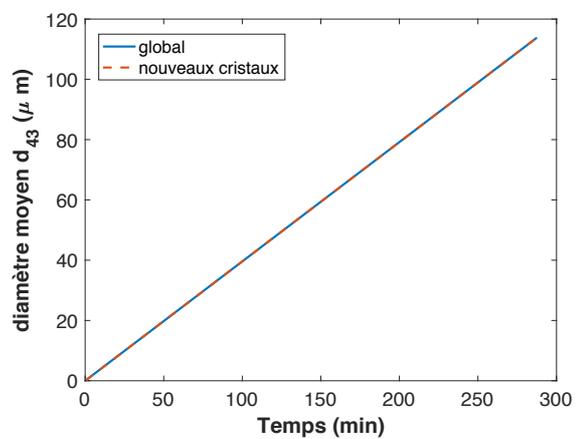
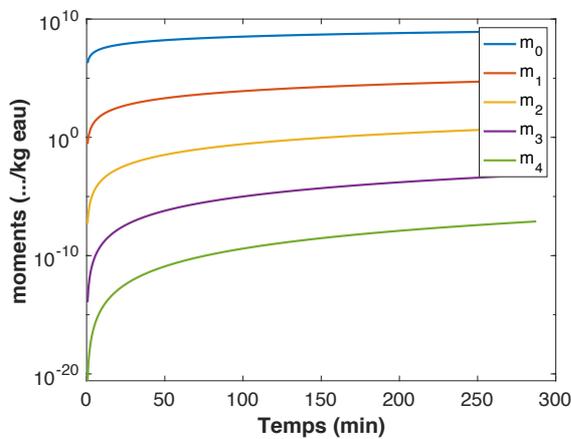
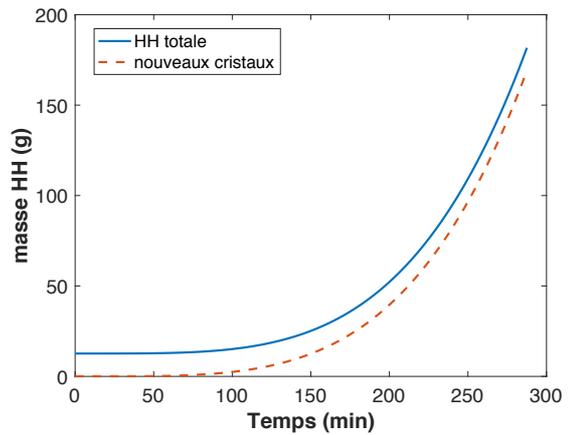
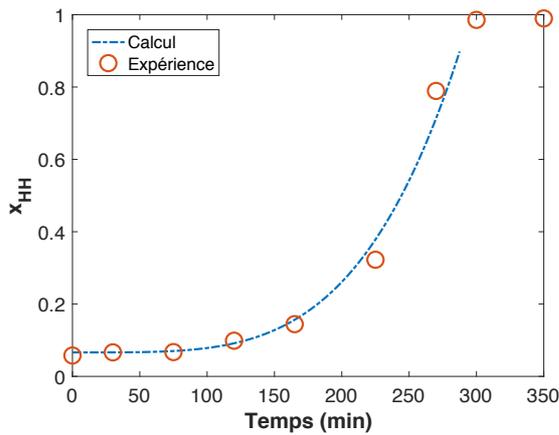
5. T=130 °C, R=5, N=1000rpm, dans l'eau pure



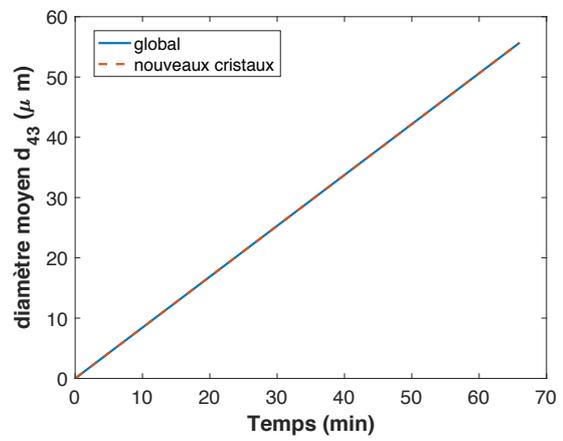
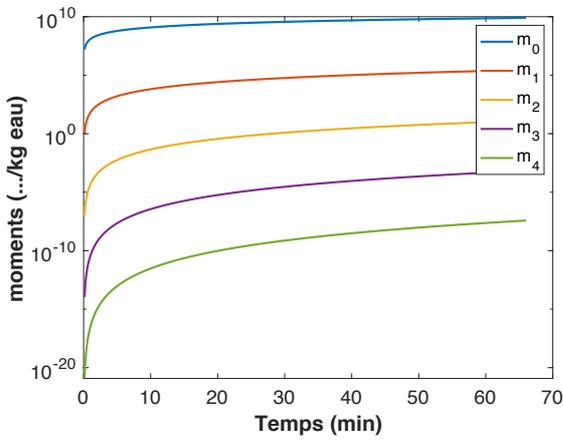
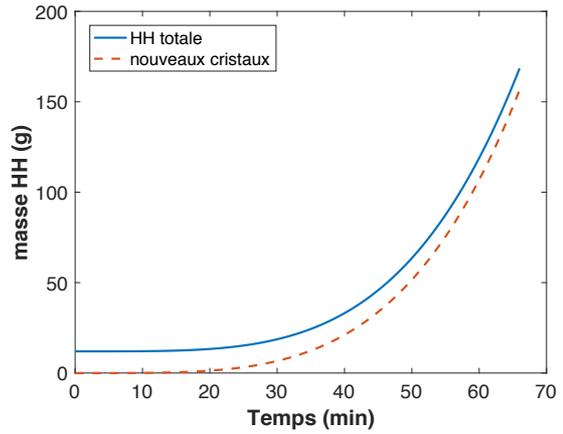
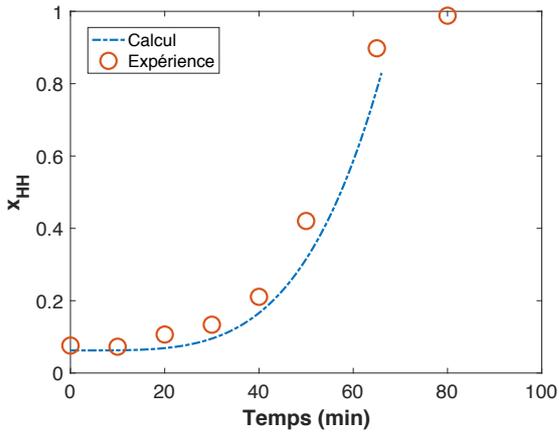


VII.10 Les détails de simulation de la transformation dans l'acide succinique par les vitesses de nucléation primaire et de croissance estimées de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate avec l'effet de la température

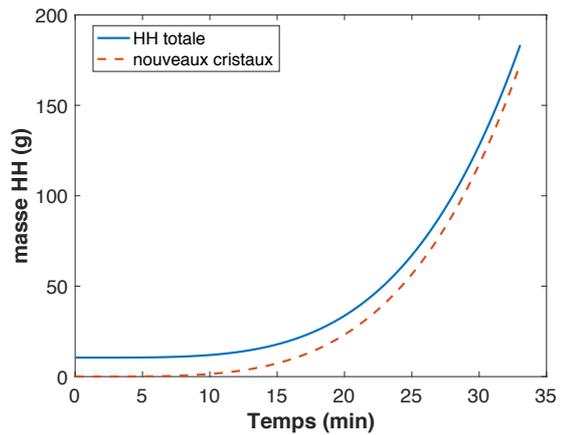
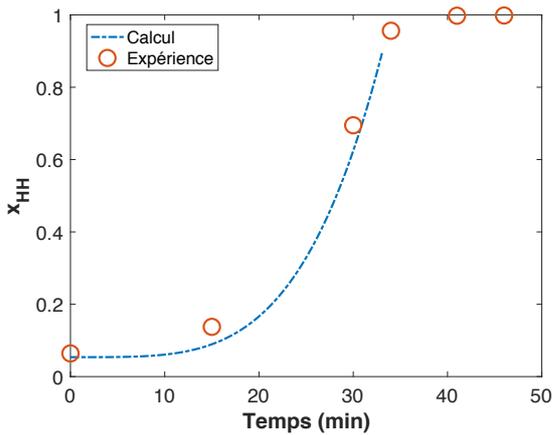
1. 115 °C, R=5, ASu=0,02 g/100 g eau, N=1000 rpm

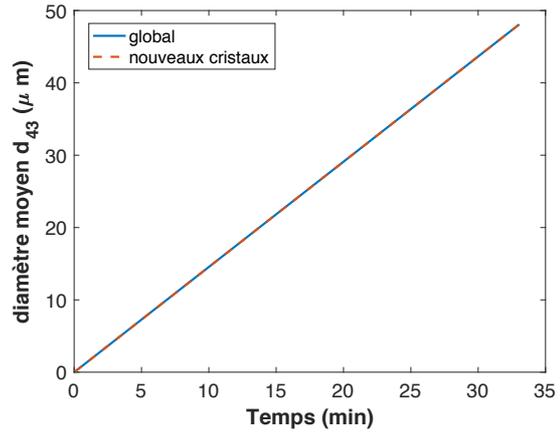
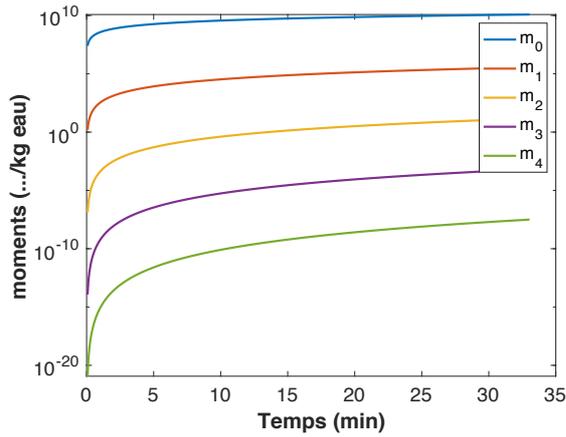


2. 120 °C, R=5, ASu=0,02 g/100 g eau, N=1000 rpm



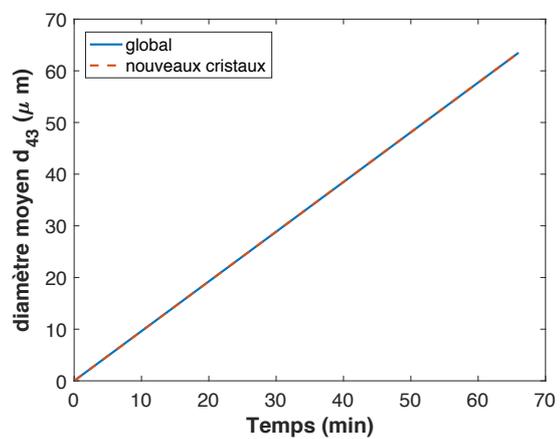
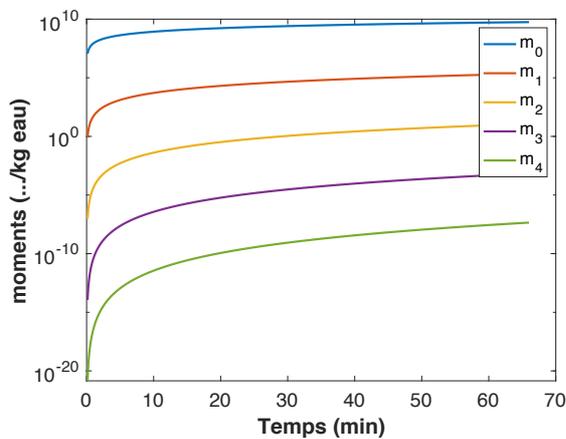
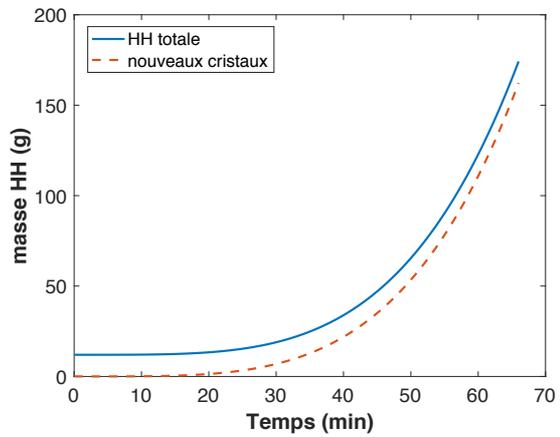
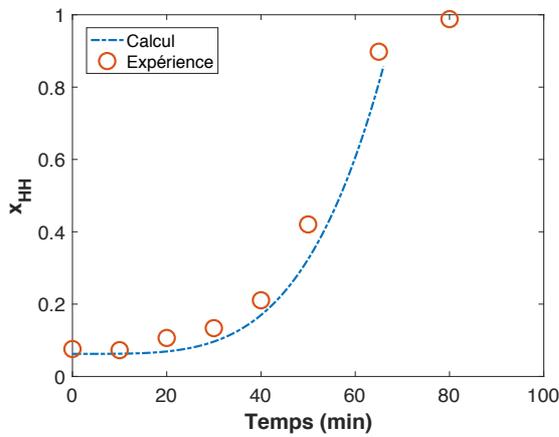
3. 125 °C, R=5, ASu=0,02 g/100 g eau, N=1000 rpm



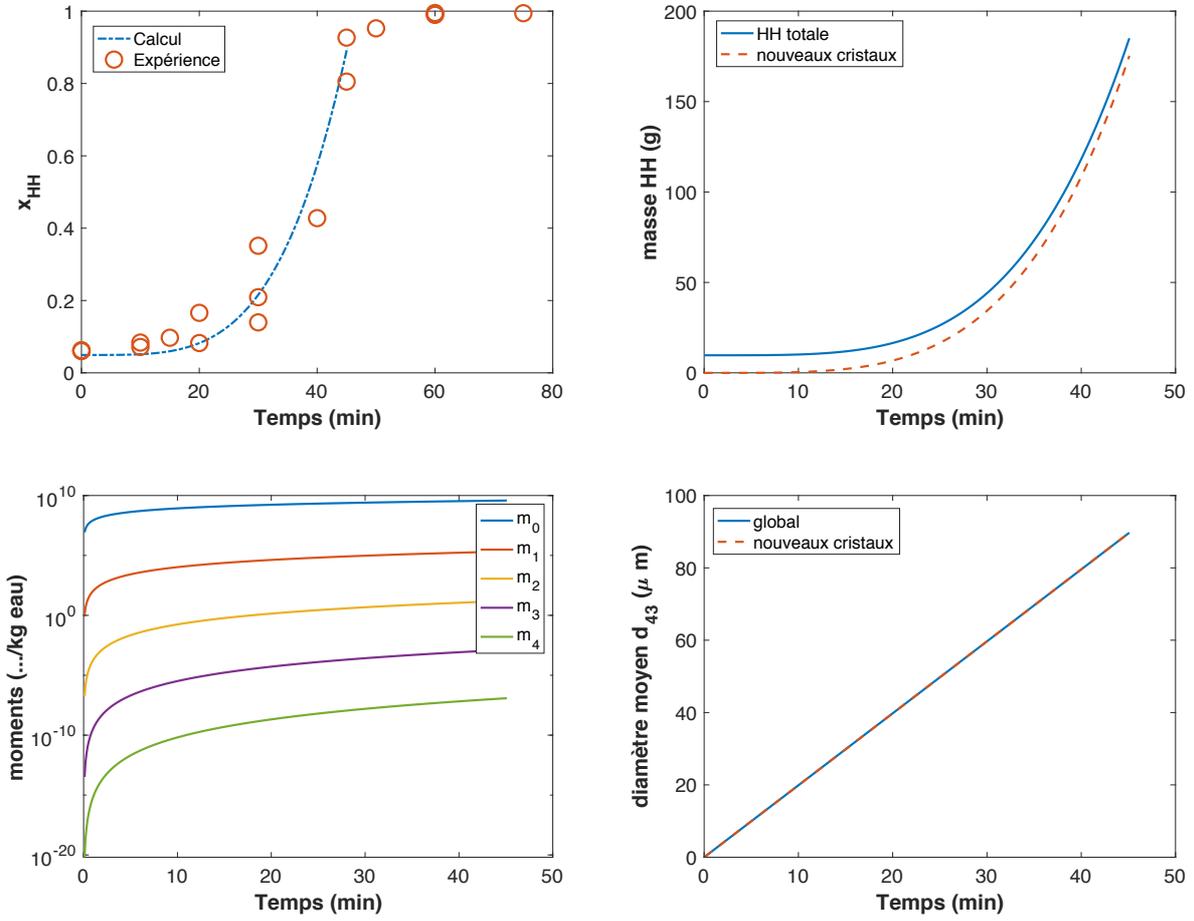


VII.11 Les détails de simulation de la transformation dans l'acide succinique par les vitesses de nucléation primaire et de croissance estimées de cristaux de sulfate de calcium hémihydrate avec l'effet de la concentration d'acide

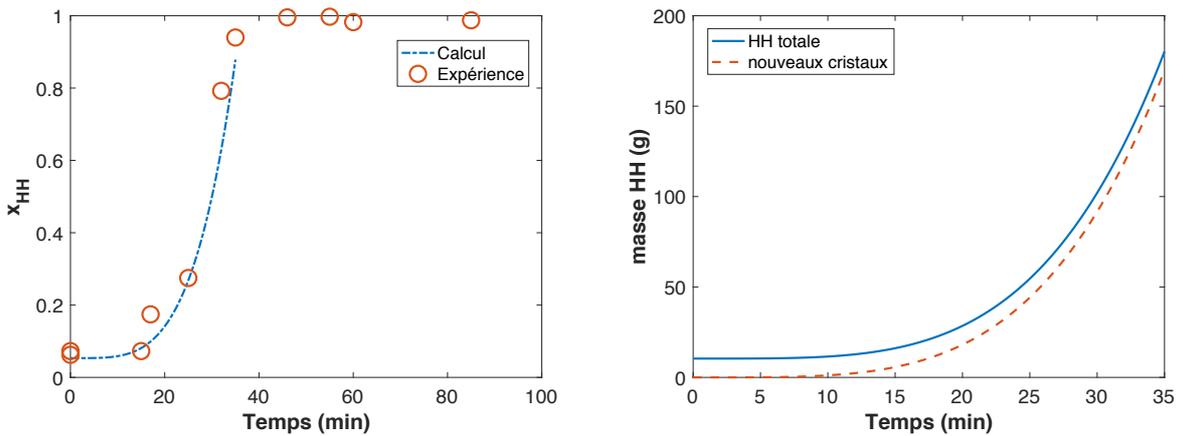
1. 120 °C, R=5, ASu=0,02 g/100 g eau, N=1000 rpm

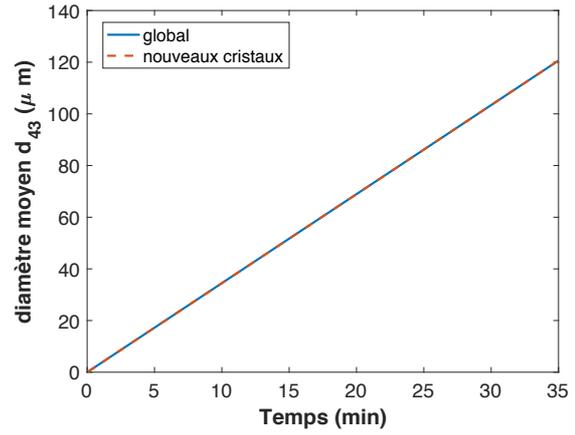
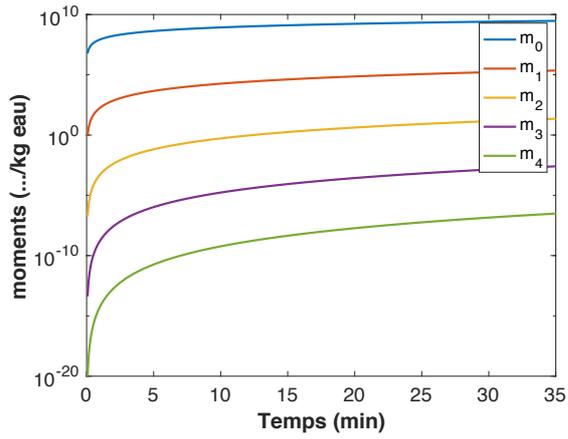


2. 120 °C, R=5, ASu=0,05 g/100 g eau, N=1000 rpm



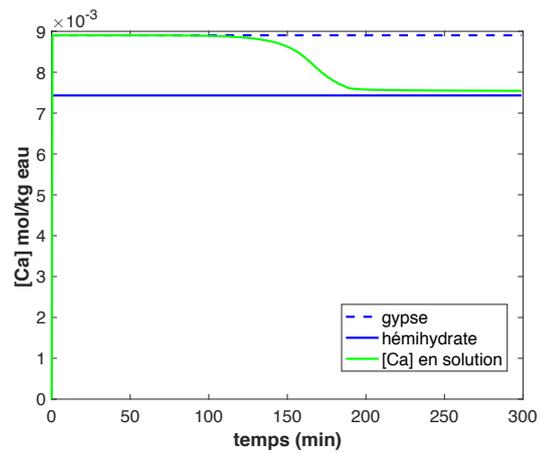
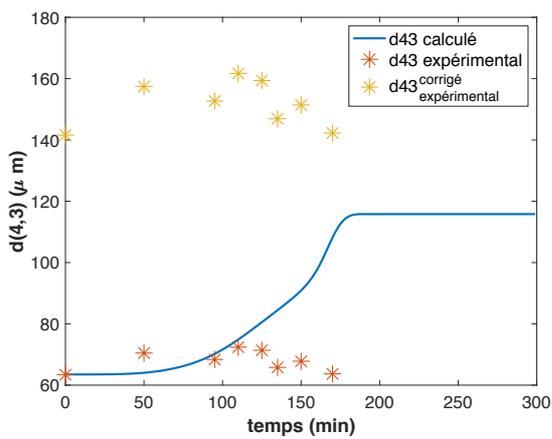
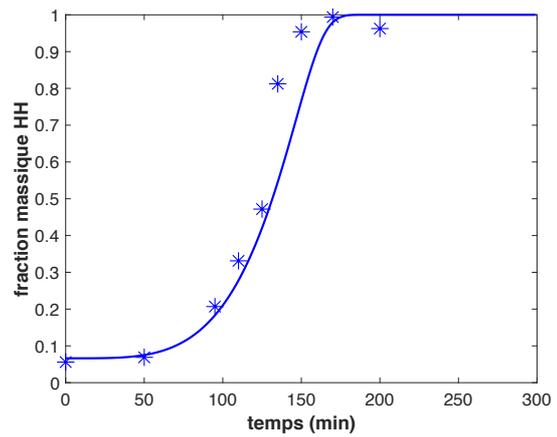
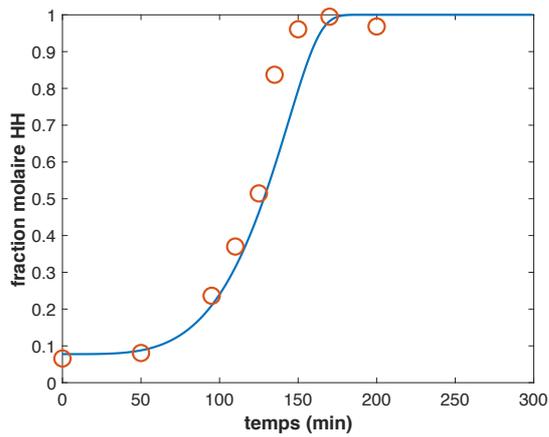
3. 120 °C, R=5, ASu=0,10 g/100 g eau, N=1000 rpm

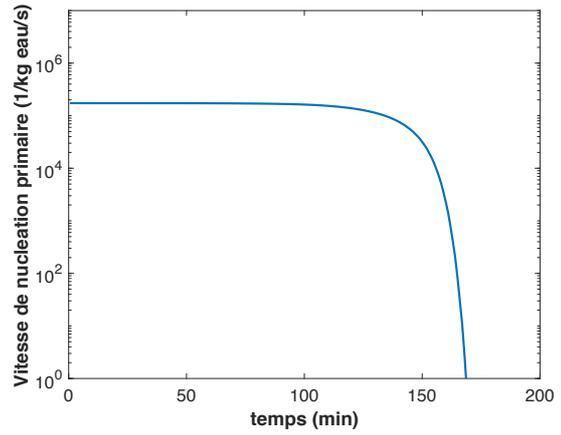
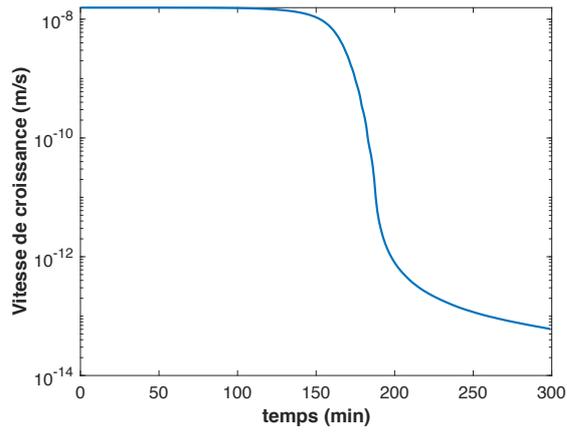




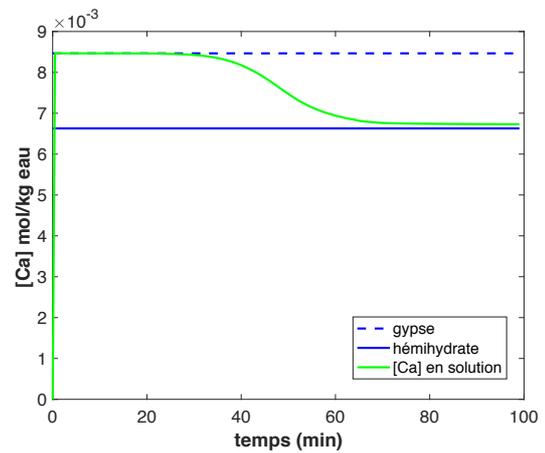
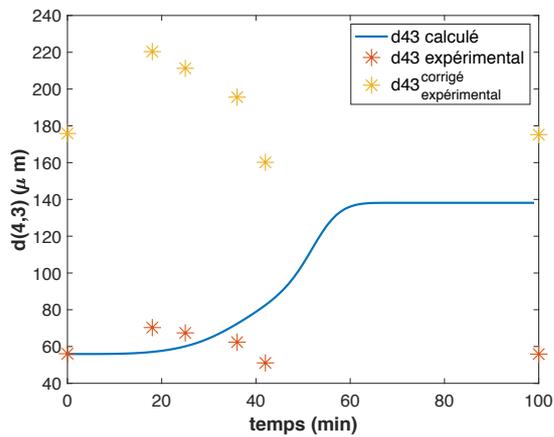
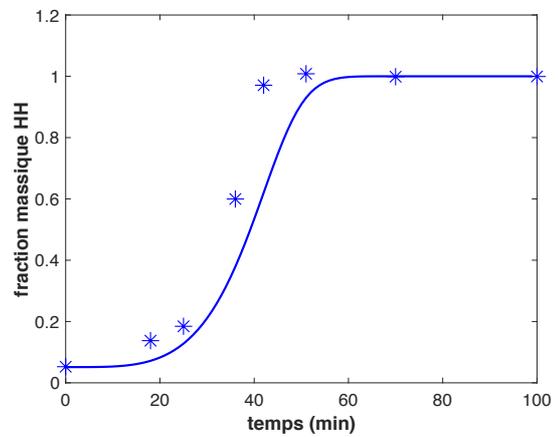
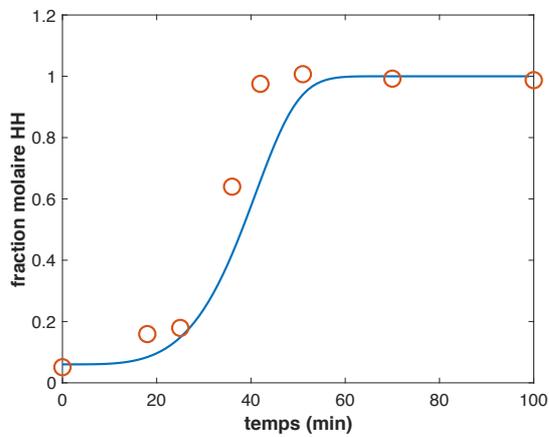
VII.12 Résultats supplémentaires pour modèle complet

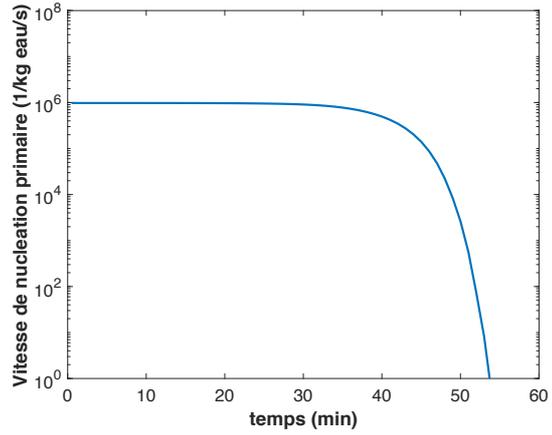
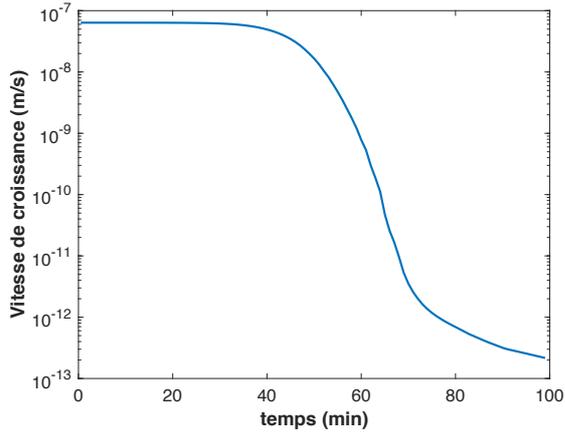
1. 120 °C, R=5, N=1000 rpm, dans l'eau pure



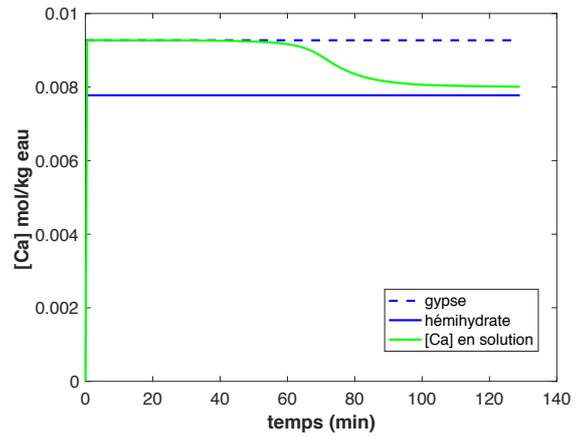
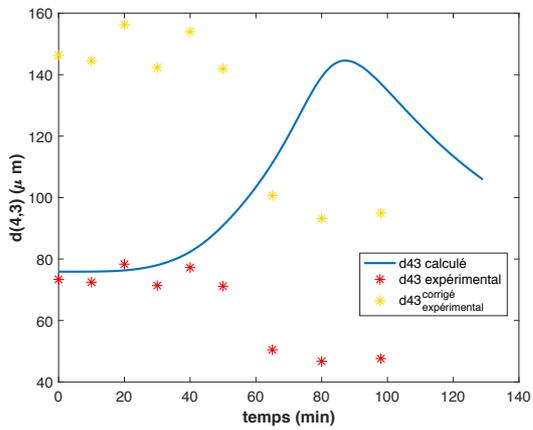
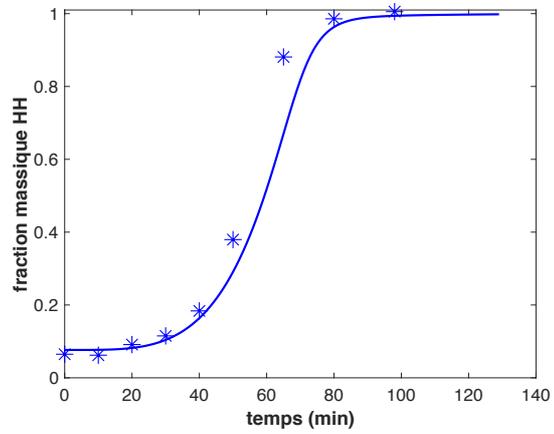
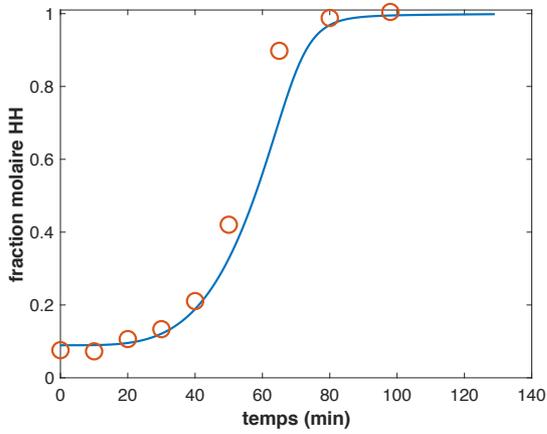


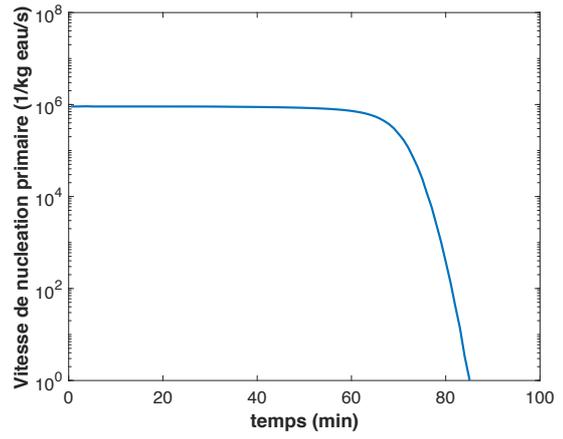
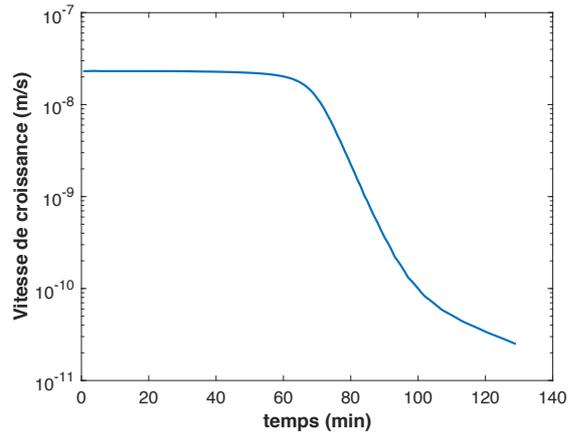
2. 125 °C, R=5, N=1000 rpm, dans l'eau pure





3. 120 °C, R=5, N=1000 rpm, ASu=0,02 g/100 g eau





RÉSUMÉ

De nombreuses transformations de solides en solution, polymorphiques ou non, en industrie minérale ou pharmaceutique, se déroulent par la dissolution d'un premier solide en vue de la cristallisation d'un second. Au lieu de la voie traditionnelle de séchage, la transformation du gypse (sulfate de calcium dihydrate) en α -bassanite (sulfate de calcium hémihydrate) peut s'effectuer en solution aqueuse : en augmentant suffisamment la température, le gypse devient plus soluble dans l'eau que l'hémihydrate, qui a alors la possibilité de cristalliser. Un appareillage et un mode opératoire originaux ont été conçus pour investiguer la sensibilité de la cinétique de la transformation et des caractéristiques des cristaux d'hémihydrate obtenus à ces conditions opératoires. En effet, cette voie de dissolution-recristallisation permet le contrôle du facteur d'aspect des cristaux d'hémihydrate, voire celui de leur taille moyenne et de leur dispersion de taille, par le choix de ses conditions physico-chimiques : température, pH, utilisation d'additifs, et ensemencement de la solution avec des particules d'hémihydrate appropriées. Les techniques d'analyse images sont développées afin d'identifier le rapport d'aspect des particules. Un modèle cinétique prenant en compte la dissolution du gypse, la nucléation et la croissance du sulfate de calcium hémihydrate, les équilibres en phase aqueuse et de solubilité, a été élaboré, et ses équations résolues avec le logiciel MATLAB. Couplée à une méthode numérique d'optimisation, cette résolution sous MATLAB permet d'examiner la validité des hypothèses sur les processus retenus et d'identifier leurs paramètres cinétiques.

MOTS CLÉS

Cinétique, Cristallisation, Modélisation, Contrôle morphologique, Dissolution, Gypse, Sulfate de calcium hémihydrate

ABSTRACT

In mineral or pharmaceutical industry, many transformations of solids in solution (polymorphic or not), take place by the dissolution of the first solid and the crystallization of the second solid. Instead of the traditional drying process, the conversion of gypsum (calcium sulfate dihydrate) to α -bassanite (calcium sulphate hemihydrate) can be carried out in aqueous solution by increasing the temperature sufficiently. At this moment, the gypsum becomes more soluble in water than the hemihydrate, which then has the possibility to crystallize. An apparatus and an original procedure have been designed to investigate the sensitivity of the kinetics of transformation and the characteristics of the hemihydrate crystals obtained under its operating conditions. In fact, this dissolution-recrystallization route allows to control the aspect ratio of the hemihydrate crystals, and even their average size and size dispersion, by the choice of its physicochemical conditions such as temperature, pH, use of additives, and seeding the solution with the appropriate hemihydrate particles. Image analysis techniques are developed to identify the aspect ratio of the particles. A kinetic model taking into account the dissolution of gypsum, the nucleation and the growth of calcium sulphate hemihydrate and their equilibrium in aqueous phase and solubility had been developed and the equations of this model are solved with the help of MATLAB software. Coupled with a numerical optimization method, this resolution under MATLAB makes it possible to examine the validity of the assumptions on the selected processes and to identify their kinetic parameters.

KEYWORDS

Kinetics, Crystallization, Modeling, Morphology control, Dissolution, Gypsum, Calcium sulphate hemihydrate