

SUR L'EFFET EXOTHERMIQUE ASSOCIÉ A LA TRANSFORMATION
DE L'ANHYDRITE HEXAGONAL EN ANHYDRITE
ORTHORHOMBIQUE

M. MURAT

*Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon,
Villeurbanne, France*

(Reçu le 11 décembre 1970)

The DTA study of the thermal decomposition in air of fifty natural and synthetic gypsums shows that the exotherm of hexagonal-orthorhombic transformation of the anhydrite differs greatly from one sample to another. Intensity variations are attributed to differences in texture and thermal conductivity coefficients of gypsum minerals. The presence of a double effect, or the increase of the temperature maximum of the single effect observed in a significant number of samples are probably due to the presence of impurity in the crystal lattice.

Si on traite thermiquement à l'air du sulfate de calcium dihydraté ou gypse, en programmation linéaire de température, on observe, en macro-ATD (Fig. 1a), deux effets endothermiques consécutifs A et B, d'autant mieux séparés que la vitesse de chauffe est plus lente [1]. Ils traduisent la double réaction de déshydratation qui conduit à la formation d'anhydrite III hexagonal, dit "anhydrite soluble" $\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$ ($\varepsilon \leq 0.15$), véritable zéolite susceptible de se réhydrater rapidement en présence de vapeur d'eau à la température ordinaire. Cet anhydrite continue à perdre ses dernières traces d'eau par élévation de température, et manifeste, entre 300 et 400°, un effet exothermique C [2, 3] d'intensité relativement faible correspondant à une transformation cristalline hexagonal \rightarrow orthorhombique. On obtient alors l'anhydrite II, dit "insoluble", car non réhydratable en présence d'eau [4], tout au moins pendant les deux premières heures.

Si on traite non plus du gypse mais du semihydrate $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (variété poreuse microcristallisée), on observe successivement B et C dans les mêmes domaines de température que précédemment (Fig. 1b). Par contre, avec la variété α , on constate (Fig. 1c) que C se situe immédiatement après B [5] et en est d'autant moins rapproché que le semihydrate est moins cristallisé (cas des variétés dites "α de basse pression" [6]) (Fig. 1d).

L'étude cinétique de la déshydratation à l'air d'une série de gypses naturels et synthétiques [7] nous a conduit à enregistrer un nombre assez considérable de courbes d'ATD, non seulement dans le domaine de température correspondant aux réactions de déshydratation, mais dans l'intervalle 25–1000° afin de déterminer la nature de certains minéraux ou impuretés étrangères présentes dans le solide de départ [8, 9] (calcite, quartz, dolomite, argiles, etc.). L'étude de cette

série de courbes d'ATD nous a permis d'observer différents cas à propos de l'allure et de la position en température de l'effet exothermique C :

1) Sur 50 échantillons étudiés, environ la moitié présente un seul effet thermique (Fig. 2-1; 2-2; 2-3) dont la température θ_m du maximum est située entre 350 et 400°. L'aspect de ce pic varie beaucoup selon l'origine du minéral de départ, et peut s'écarter très notablement de la forme la plus régulière présentée sur la figure 2-1. Les intensités sont très différentes. Le pic peut être très aigu (Fig. 2-10; miné-

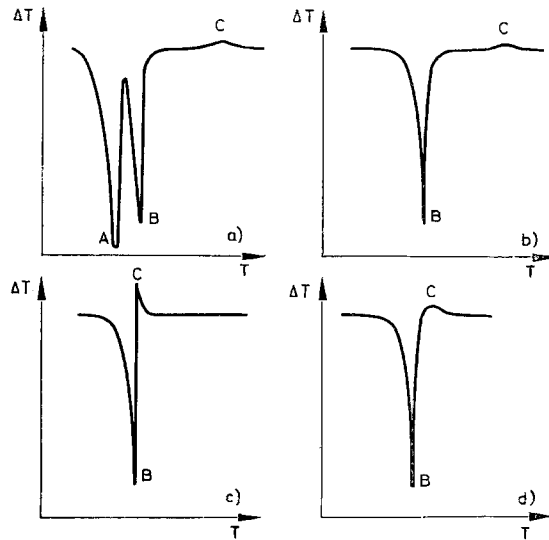


Fig. 1. Courbes d'ATD du gypse (a) et des semihydrates β (b), α (c), et des variétés " α de basse pression " (d)

ral de l'île de Zante, Grèce) ou relativement aplati (Fig. 2-3; gypse du banc des Calottes, Vaucluse), ce qui est lié à la différence des coefficients de conductibilité thermique des minéraux. Les sulfates de calcium dihydratés, préparés par recristallisation des gypses naturels ou synthétiques (en milieu HCl dilué + alcool 20°) manifestent un effet C très aplati et étalé en température (Fig. 2-4; 2-6; 2-8). On peut attribuer cette diminution d'intensité à la texture cristalline particulière de ces solides: enchevêtrement lâche de longs cristaux aciculaires [10] identique à la laine de quartz. Si l'on broye modérément mais suffisamment un gypse recristallisé pour transformer les aiguilles en fine poudre, on retrouve une intensité plus importante (Fig. 2-9), ce qui met en évidence l'influence de la texture du solide sur la manifestation thermique de la transformation cristalline. Lehmann [11] a d'ailleurs montré que l'intensité de l'effet C, observé au cours de l'évolution thermique des semihydrates, augmentait avec la surface spécifique des échantillons. Ces observations sont à rapprocher de celles qu'avait signalées Piece en 1965 [12]: le gypse déshydraté sous vide manifeste un effet C dont l'intensité est bien supé-

rieure à celle que l'on observe lors du traitement thermique à l'air. Ce phénomène que Piece attribue à la plus grande surface spécifique de l'anhydrite soluble préparée sous vide, peut trouver une explication complémentaire tenant compte du coefficient de conductibilité thermique global moins important quand le matériel est traité sous vide, ce qui limite les transferts de chaleur vers le milieu extérieur au moment de la transformation, donc en accentue l'intensité.

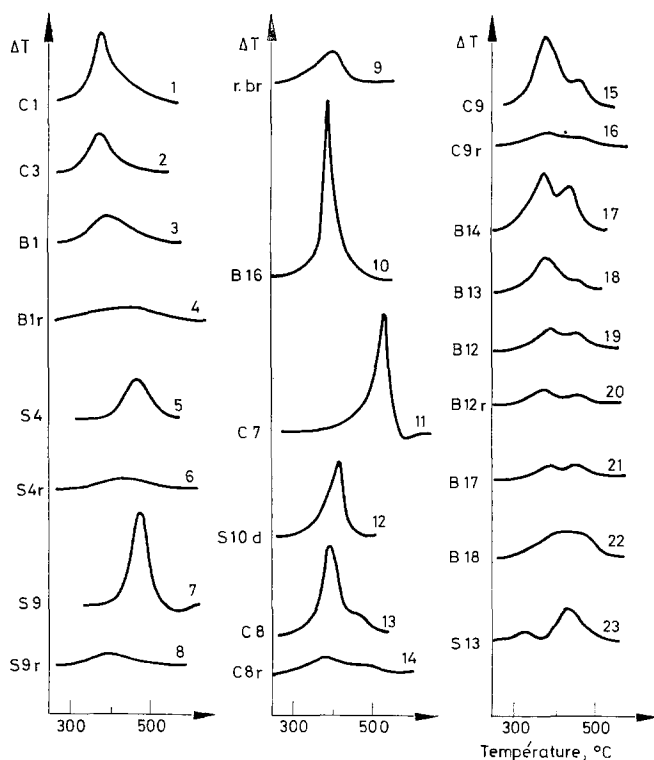


Fig. 2. Courbes d'ATD entre 300 et 600° de 23 échantillons de gypse — Masse d'échantillon: 1.6 g (900 mg à 1 g pour les gypses recristallisés) — Programme du traitement thermique: 300°/h — Cellule de mesure déjà décrite [18]. Les échantillons sont numérotés de la façon suivante, en fonction de leur origine: échantillons C: gypses naturels cristallisés (C 1 — Mormoiron — Vaucluse; C 3 — Marienglass-Suisse; C 8 — albâtre-Italie; C 9 — gypse fibreux de Sesimbra — Portugal); échantillons B: gypses naturels se présentant sous la forme de blocs constitués d'assemblages microcristallins (B 1 — Banc des Calottes — Vaucluse; B 16 — gypse de l'île de Zante — Grèce; B 14 — Mazan gris — Vaucluse; B 13 — Cognac — Charentes; B 12 — Rose des Sables; B 17 — gypse poreux d'Arabie Séoudite; B 18 — gypse massif d'Arabie Séoudite); échantillons S: gypses synthétiques (S 4 — "phosphogips" — Usine Progil — Roches de Condrieu — Rhône; S 9 — "phosphogips" — Usine Saint Gobain de l'Oseraie — Vaucluse; S 10 d — action de H_2SO_4 sur CaF_2 ; S 13 — action de K_2SO_4 sur $CaCl_2$ en solution). L'indice *r* signifie que le solide a été recristallisé. L'échantillon *r · br* est un gypse recristallisé puis broyé

2) La température du maximum de l'effet C peut être située au-delà de 400° avec certains échantillons naturels tel le gypse du Spitzberg (évaaporite marin) [13] (Fig. 2-11), mais surtout avec les dihydrates ou "phosphogips" sous-produits de la fabrication industrielle de l'acide phosphorique (Fig. 2-5 et 2-7). Ce phénomène avait déjà été signalé, en particulier par Eipeltauer [14]. On peut attribuer cette élévation de Θ_m , dans le cas des "phosphogips", à la présence d'ions phosphates dans le réseau cristallin. Ces ions stabiliseraient thermiquement l'anhydrite. Le phénomène est assez général dans le cas des sulfates de calcium: on sait en effet que la présence d'ions Na^+ [15, 16] ou NO_3^- [17] dans le réseau stabilise thermiquement le semihydrate. La position du maximum de température (405°) (Fig. 2-12) dans le cas d'un gypse préparé par interaction entre la fluorine et l'acide sulfurique laisse supposer que la présence de fluor dans les "phosphogips" n'apporte pas une stabilisation très importante, ce qui permet de penser que ce sont bien les ions phosphates qui jouent un rôle dans la transformation de l'anhydrite.

3) Un nombre assez important d'échantillons présente un dédoublement souvent marqué de l'effet C en C_1 et C_2 . Ce phénomène, déjà observé par Schedling et Wein [3], est nettement mis en évidence sur les courbes 13, 15, 17, 18, 19, 21, 23 de la figure 2. Les pics C_1 et C_2 peuvent présenter des intensités relatives variables ou même former un seul massif (Fig. 2-12), selon l'origine des échantillons. Il est délicat d'interpréter cette particularité de la transformation de l'anhydrite hexagonal en deux étapes. Nous ne pensons pas que ce phénomène soit lié à la texture du solide, car il se manifeste avec des minéraux qui présentent au départ des morphologies très différentes (albâtre, gypses fibreux, rose des sables, poudres synthétiques, etc.). Nous pensons plutôt qu'il est dû à la présence d'impuretés, quelquefois très probablement des matériaux organiques étrangers susceptibles de présenter un effet exothermique correspondant à leur oxydation dans ce domaine de température [9, 14], mais le plus souvent des impuretés minérales, qui ne manifestent pas d'effet thermique entre 300° et 500° , mais sont incorporées au réseau cristallin et modifient la cinétique de la transformation cristalline.

Cette hypothèse est vérifiée en étudiant les minéraux recristallisés dans les conditions précédemment décrites. On constate assez souvent qu'après recristallisation les échantillons manifestent le dédoublement du pic C, les intensités observées étant évidemment moins importantes que dans le cas des minéraux d'origine compacte-tenu des différences texturales (Fig. 2-14; 2-16; 2-20). Seule la présence d'impuretés, qui ont "suivi" le dihydrate lors de sa recristallisation en milieu liquide (par adsorption pendant la croissance cristalline), sont susceptibles d'expliquer de tels phénomènes. On pourrait penser que l'effet C_2 est attribuable à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'oxyde ferrique (provenant par exemple de magnétite présente initialement dans le minéral). Des essais avec des mélanges synthétiques gypse-oxydes de fer permettent d'écarter cette hypothèse.

En conclusion, il apparaît que les trois facteurs "texture", "coefficient de conductibilité thermique" et "présence d'impureté" jouent un rôle important lors de la transformation de l'anhydrite hexagonal en anhydrite orthorhombique. Les deux premiers influent très nettement sur l'intensité du pic exothermique associé,

alors que le troisième doit être responsable de sa manifestation ou de son dédoublement à température plus élevée. Dans l'état actuel des choses, il est difficile de préciser le rôle de ces impuretés lors de la transformation. Cependant, il ne semble pas exister de liens bien établis entre les facteurs qui modifient la cinétique de déshydratation du gypse et ceux qui modifient la cinétique de transformation cristalline de l'anhydrite.

Les observations que nous venons de décrire peuvent présenter un intérêt dans la cuisson industrielle du gypse: en effet, la préparation de plâtre dit "surcuit", ou anhydrite orthorhombique, nécessite un contrôle systématique préalable (enregistrement de la courbe ATD) des matières premières (gypses naturels ou synthétiques), afin de pouvoir fixer la température de fonctionnement du four, température qui devra être plus élevée par exemple pour les "phosphogips" que pour bon nombre de gypses naturels.

Bibliographie

1. I. BARSHAD, *Am. Mineralogist*, 37 (1952) 667.
J. A. SCHEDLING et J. WEIN, *Sitzber. Österr. Akad. Wiss.*, 164 (1955) 175.
R. PIECE, *Bull. Suisse Minéral. Petrog.*, 41/2 (1961) 303.
H. LEHMANN et H. HOLLAND, *Dtsch. Tonind. Ztg.*, 90 (1966) 2.
2. P. JOLIBOIS et P. LEFEBVRE, *Compt. Rend.*, 176 (1923) 1476.
3. J. A. SCHEDLING et J. WEIN, *Acta Phys. Austriaca*, 10, 3 (1956) 247.
4. L. CHASSEVENT, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1926) 277.
5. D. A. POWELL, *Nature*, 182 (1958) 792.
6. P. BARRIAC et M. MURAT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1968) 4772.
7. M. MURAT et C. COMEL, *Compt. Rend.* 270 (1970) 15, 1849, IXème Congr. Int. Eurogypsum, Lucerne 22-25 sept. 1970 — *Dtsch. Tonind. Ztg.*, 95 (1971) 29.
8. T. WIEDMAN, *Dtsch. Tonind. Ztg.*, 82, 16 (1958) 331.
9. D. A. HOLDRIDGE, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 64 (1965) 211.
10. M. MURAT, C. BARDOT et P. BARRIAC, *Rev. Mat. Constr.* 664/665 (1971) 33.
11. H. LEHMANN, *Dtsch. Tonind. Ztg.*, 91 (1967) 6.
12. R. PIECE, *Science et Techniques de l'Industrie du Plâtre*, C. A. S. T. I. N. S. A. de Lyon, 20-24 sept. 1965.
13. J. CORBEL, M. MURAT et G. GALLO, *Compt. Rend.*, 270 (1970) 2887.
14. E. EIPeltauer, *Chemie-Ing.-Techn.*, 40 (1968) 56.
15. E. EIPeltauer, *Dtsch. Zement-Kalk-Gips*, 9 (1956) 501.
16. D. A. POWELL, *Austral. J. Chem.*, 15 (1962) 868.
17. D. A. POWELL et J. S. WAY, *Austral. J. Chem.*, 15 (1962) 386.
18. M. MURAT et J. GIELLY, *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 21 (1969) 151.

RÉSUMÉ — L'étude, par ATD, de la décomposition thermique, à l'air, de cinquante gypses naturels et synthétiques, montre que le pic exothermique associé à la transformation hexagonal-orthorhombique de l'anhydrite diffère nettement d'un échantillon à un autre. Les variations d'intensité sont attribuées à des différences de texture et de conductibilité thermique des minéraux. La présence d'un effet thermique dédoublé ou sa manifestation à température plus élevée pour un nombre assez important d'échantillons est probablement due à la présence d'impuretés dans le réseau cristallin.

ZUSAMMENFASSUNG — Die differentialthermoanalytische Prüfung der thermischen Zersetzung von 50 natürlichen und künstlichen Gipsen zeigte, daß die dem Übergang von hexagonaler in die orthorhombische Form entsprechende endothermische Spitze von Probe zu Probe ziemlich verschieden ist. Die Intensitätsunterschiede sind auf Differenzen in der Struktur und der Wärmeleitfähigkeit der Mineralien zurückzuführen. Die doppelte oder nur bei höherer Temperatur erfolgende Erscheinung des Wärmeeffektes bei zahlreichen Proben ist wahrscheinlich Verunreinigungen im Kristallgitter zuzuschreiben.

Резюме — Исследование методом ДТА термического разложения в атмосфере воздуха пятидесяти природных и синтетических гипсов показывает, что экзотерма гексагонально-орторомбического превращения ангидрита значительно различается при переходе от одного образца к другому. Изменения интенсивности относят за счет разницы в текстуре и коэффициентах теплопроводности гипсовых минералов. Наличие двойного эффекта или возрастание температурного максимума одиночного эффекта, наблюдаемые для значительного числа образцов, возможно, обусловлены присутствием примесей в кристаллической решетке.