

# ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ET DE SA REACTION AVEC $\text{CaSO}_4$ PAR ATD-ATG COUPLEES

S. Chabchoub et M. Dogguy

Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Centre de Chimie Appliquée,  
Borj-Cedria, BP 95, Hammam-Lif, Tunisie

(Reçu le 14 Juin, 1994)

## Abstract

The dehydration of  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was examined with simultaneous DTA and TG. This dehydration permitted clearly the apparition of the following phases:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ .

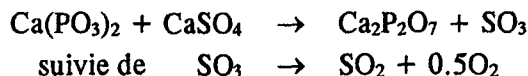
The reaction of  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  was also examined with the same techniques. It was found that the decomposition of  $\text{CaSO}_4$  takes place for relatively low temperature (between 600°C and 800°C).

**Keywords:**  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dehydration, DTA, TG

## Introduction

Ce travail trouve son origine dans la recherche d'une valorisation éventuelle du phosphogypse, sous-produit important de l'industrie des phosphates. Le phosphogypse pouvait constituer une source importante de dioxyde de soufre nécessaire pour la synthèse de l'acide sulfurique, agent utilisé dans l'attaque des phosphates. Etant donné que la décomposition thermique du phosphogypse est consommatrice d'énergie (1200°C), il est important alors de rechercher des réactions de décomposition à plus basse température [1].

Nous savons par ailleurs que



or  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  peut provenir de la déshydratation de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sous-produit de l'industrie phosphatière. Il serait donc intéressant d'étudier la réaction similaire à la précédente utilisant le  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La déshydratation de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a fait l'objet de plusieurs travaux [2-19] et il est établi que cette décomposition n'est pas simple mais dépend des conditions expérimentales.

Nous remarquons que toutes les études, bien que nombreuses, ne concordent pas. Nous avons préféré reprendre cette étude en utilisant les techniques: ATD-ATG couplées, IR, DRX et analyse chimique.

L'étude thermique a été réalisée à l'air libre.

## ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Résultats expérimentaux

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles sur différentes prises d'essais ont été réalisés selon trois vitesses de chauffe :  $10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $5 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $2 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$

Les résultats d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 Résultats de l'analyse thermique différentielle

Vitesse de chauffe											
$2 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$				$5 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$				$10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$			
$T_i$	$T_m$	$T_f$		$T_i$	$T_m$	$T_f$		$T_i$	$T_m$	$T_f$	
110	160	165	endo	110	165	180	endo	110	175	195	endo
167	175	182	endo	185	193	209	endo	197	215	225	endo
205	230	248	endo	210	238	255	endo	230	250	267	endo
				285		320	endo	270		303	endo
355	370	373	endo	360	385	390	endo	311	323	347	endo
373	375	377	exo	390	395	400	exo	410	423	439	exo

$T_i$  = Température du début du pic

$T_m$  = Température du milieu du pic

$T_f$  = Température de la fin du pic

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les courbes d'analyses thermogravimétriques et les courbes thermiques différentielles obtenues. Devant la complexité des courbes obtenues, nous avons jugé utile de les décrire.

### Vitesse de chauffe $2 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$

#### Courbe ATG

Pour tous les essais, la perte en masse commence toujours à une température inférieure à  $40^\circ\text{C}$ . Les courbes thermoanalytiques obtenues présentent cinq pseudo-paliers séparés par des portions de courbe de forte pente correspondant à différentes pertes de masse, et un sixième correspondant à une perte lente et continue (fig. 2).

Les températures prises approximativement au milieu des pseudo-paliers notés  $\theta_m$  sont: 85, 165, 188, 288, 360 et 400°C.

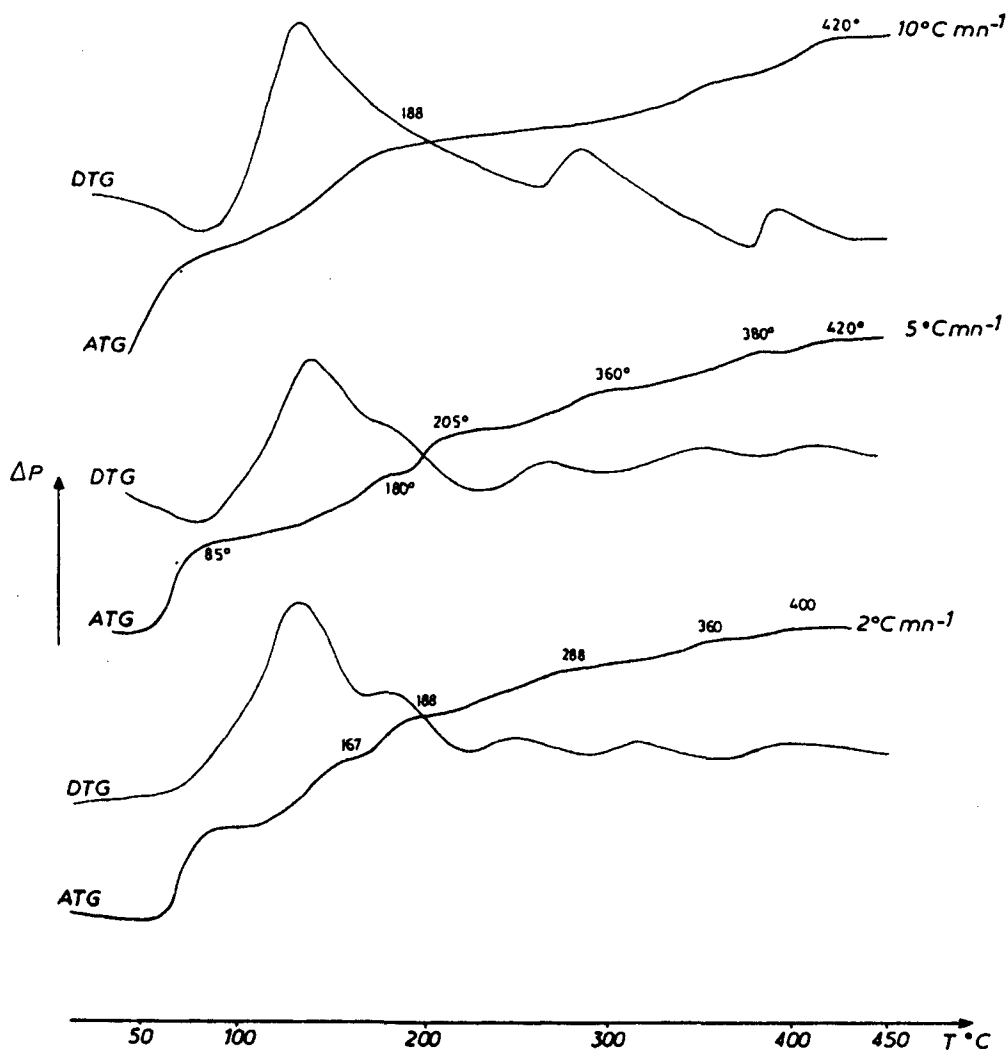


Fig. 1 Courbes d'analyse thermogravimétrique et courbes d'analyse thermogravimétrique dérivées pour les trois vitesses de chauffe: 2, 5 et 10  $\text{deg}\cdot\text{min}^{-1}$

### Courbe ATD

Les courbes ATD révèlent 3 pics endothermiques et un pic exothermique qui se présentent comme suit:

- un pic large relativement aplati qui s'étend de 100 à 175°C

- un pic intense à 230°C
- un pic moins intense que le précédent se situant à 360°C
- un pic exothermique se situant à 368°C.

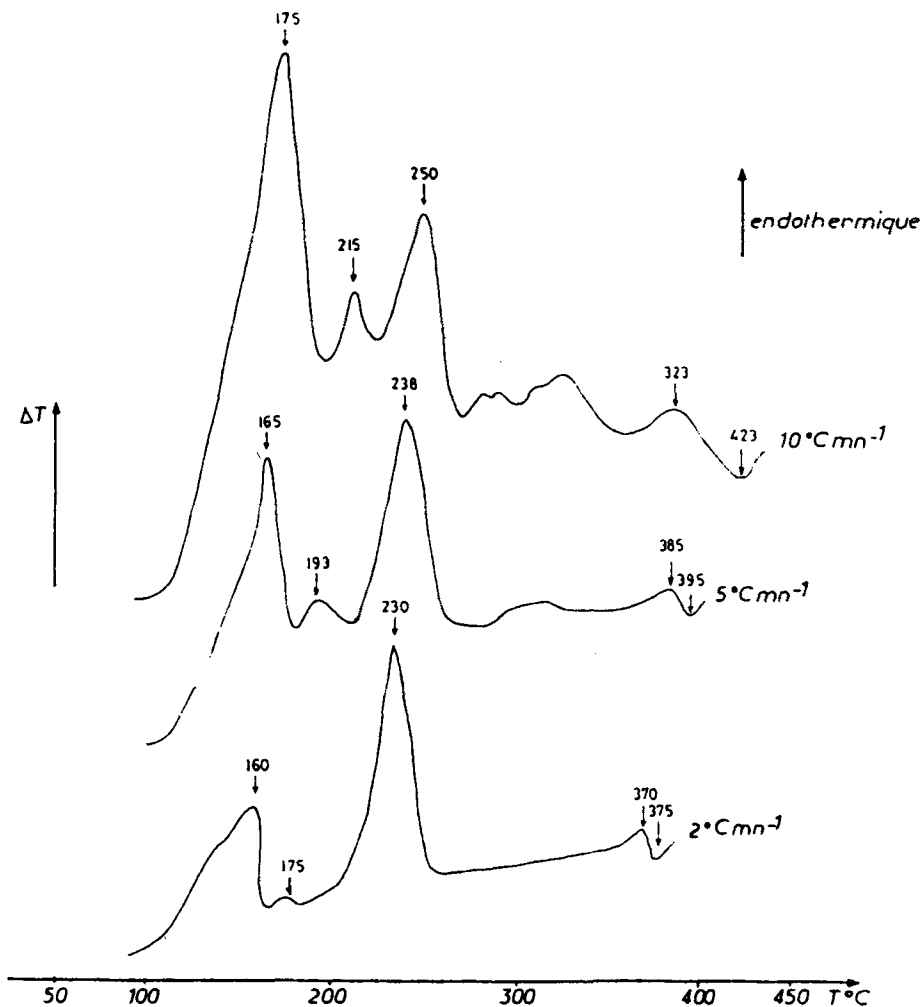


Fig. 2 Courbes d'analyse thermique différentielle pour les trois vitesses de chauffe: 2, 5 et 10  $\text{deg}\cdot\text{min}^{-1}$

### Vitesse de chauffe 5 $\text{deg}\cdot\text{min}^{-1}$

#### Courbe ATG

L'allure de la courbe ATG obtenue est similaire à la précédente. Elle présente aussi six pseudo-paliers dont les  $\theta_m$  sont: 85, 180, 205, 300, 380 et 420°C.

### Courbe ATD

La courbe ATD donne un ensemble de pics différents par rapport au cas précédent.

- un pic large et aplati à 291°C
- un pic exothermique à 393°C.

*Vitesse de chauffe 10 deg·min<sup>-1</sup>*

### Courbe ATG

Comme précédemment la perte en masse commence à une température inférieure à 40°C mais les courbes thermoanalytiques obtenues présente uniquement 3 pseudo-paliers se situant à: 188, 380 et 420°C.

### Courbe ATD

Nous observons le même ensemble d'accidents thermiques que pour 5 deg·min<sup>-1</sup> légèrement décalés vers les hautes températures: à 170, 204, 240°C, un massif se situant entre 303 et 311°C et un pic exothermique apparaissant à 420°C.

L'identification des phases intermédiaires apparues a été effectuée par DRX et IR sur des échantillons chauffés à la vitesse 2 deg·min<sup>-1</sup>, puis trempés aux différentes températures  $\theta_m$  correspondantes aux pseudo-paliers. Les figures 3 et 4 représentent les spectres DRX et IR. Certains produits ont été obtenus par trempé à l'air libre aux températures indiquées.

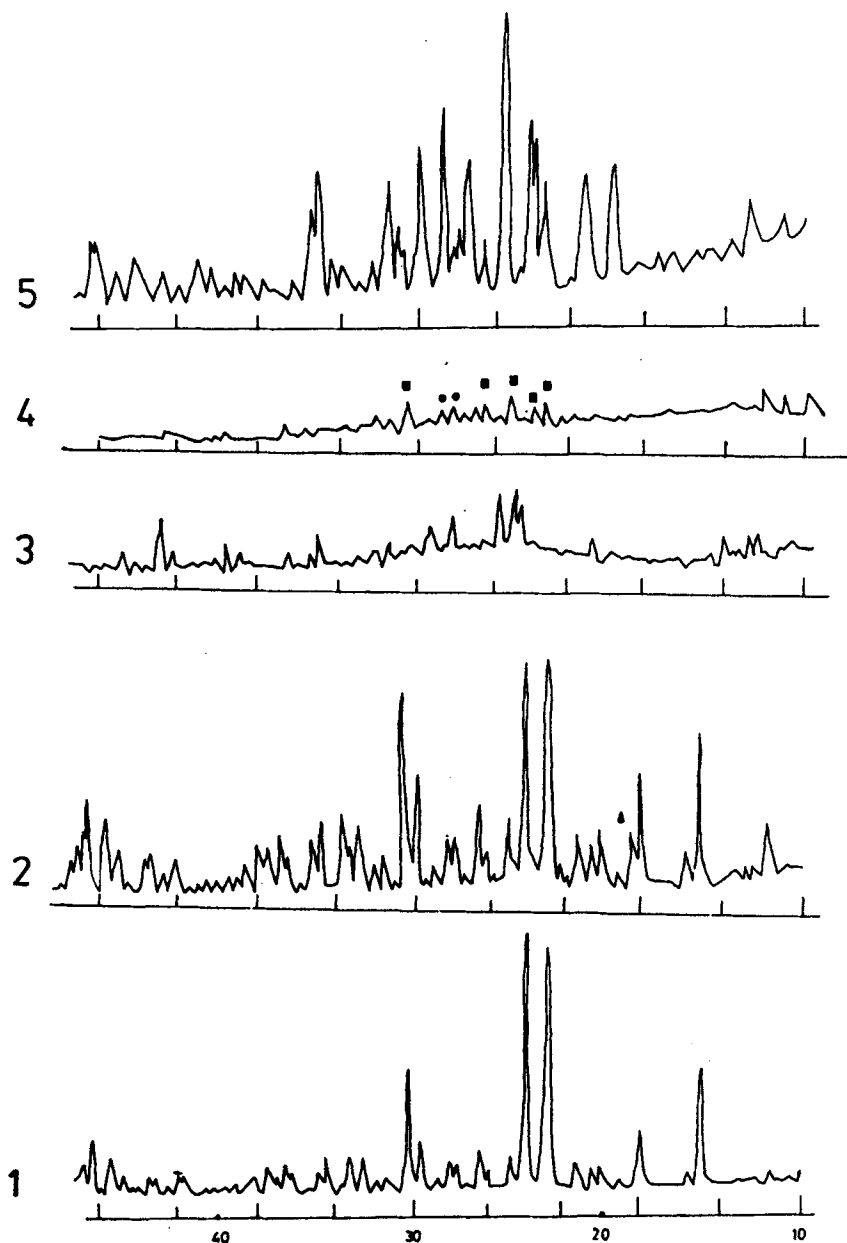
### *Interprétation*

#### Pseudo-palier à 85°C

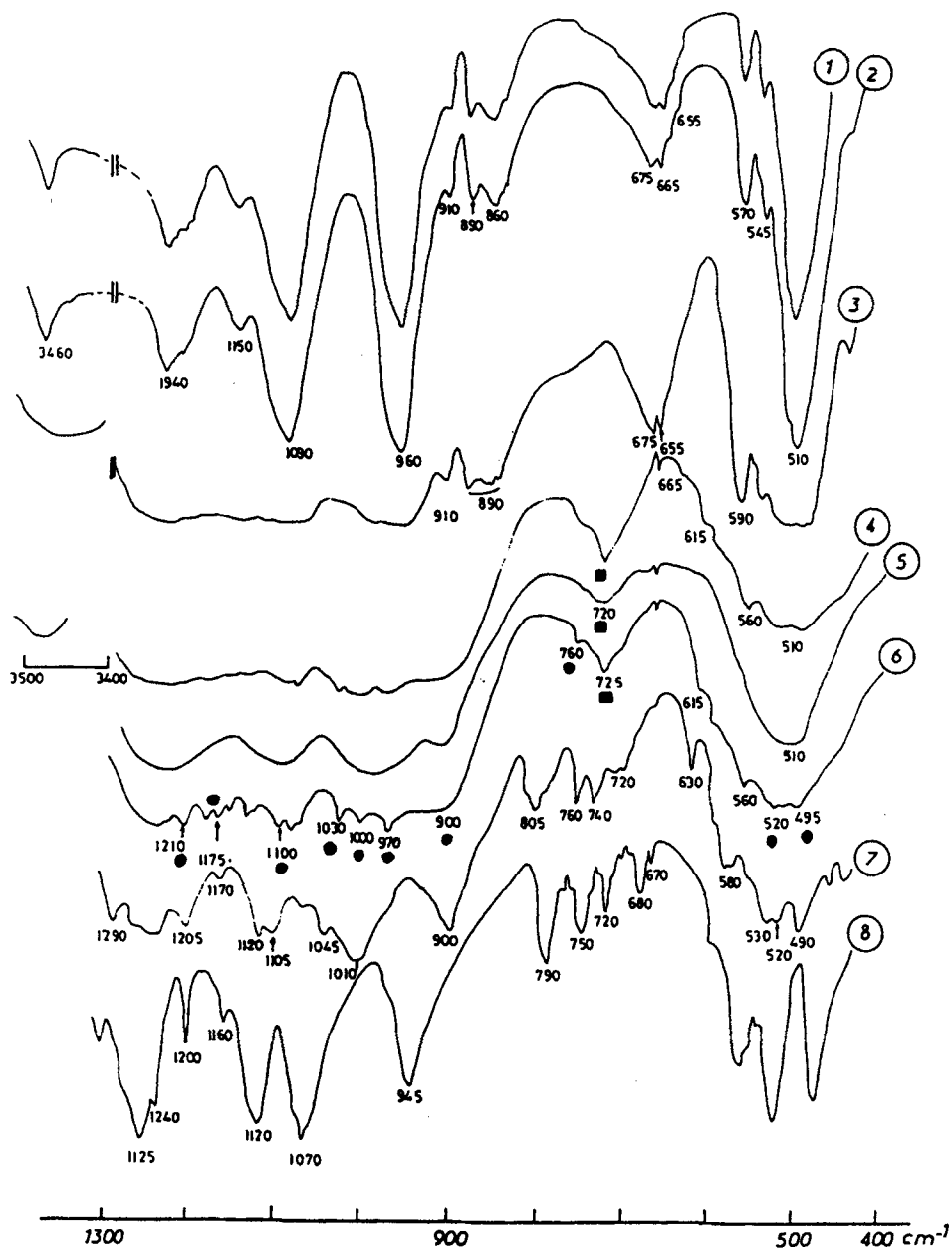
Les spectres RX et IR du produit obtenu après la trempé sont identiques à ceux de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nous pensons que la perte en masse est dûe uniquement au départ de l'eau d'humidité enrobant les grains, en effet cette perte en eau dépend de l'échantillon utilisé.

#### Pseudo-palier à 165°C

Il se manifeste après une perte légèrement inférieure à une demi mole d'eau, le pic ATD correspondant est intense et apparaît comme la somme des accidents thermiques observés à 85 et 165°C. Il s'étale de 100 à 175°C. Il ressort de la comparaison des spectres IR et des diffractogrammes RX aux spectres de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que:



**Fig. 3** Diagrammes de diffraction des rayons X des phases apparues au cours de chauffage ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ); 1.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ ); 2.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) ( $165^\circ\text{C}$ ) ( $\blacktriangle$ ); 3.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{phase amorphe}$  ( $288^\circ\text{C}$ ); 4.  $\text{CaHP}_3\text{O}_{10} + \text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$  ( $\bullet$ ) ( $360^\circ\text{C}$ ) ( $\blacksquare$ ) 5.  $\beta\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ( $800^\circ\text{C}$ )



**Fig. 4** Spectres d'absorption infrarouge des phases apparues au cours du chauffage de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 1.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (25°C); 2.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (100°C); 3.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  mal cristallisé (188°C); 4.  $\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  + phase amorphe (288°C); 5.  $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$  (■) +  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  (●) (360°C); 6.  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  (●) + phase amorphe (380°C); 7.  $\beta\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  + phase amorphe (400°C); 8.  $\beta\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  (800°C)

– en IR l'intensité de la bande à  $3460\text{ cm}^{-1}$  relative à l'élongation symétrique et antisymétrique des molécules d'eau liées par un pont Hydrogène.

– en DRX:

\*la raie à  $5.0049\text{ \AA}$  se dédouble en  $5.0050$  et  $4.9494\text{ \AA}$

\*la raie à  $3.4229\text{ \AA}$  se déplace légèrement à  $3.3972\text{ \AA}$

\*certains raies  $3.7187\text{ \AA}$ ,  $3.614\text{ \AA}$  et  $3.1607\text{ \AA}$  voient leur intensité diminuer et d'autres  $3.8956$ ,  $3.1607$  et  $3.014\text{ \AA}$  augmentent d'intensité.

Nous pouvons alors déduire qu'entre  $85$  et  $165^\circ\text{C}$  la déshydratation donne naissance au composé  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  déjà signalé dans la littérature [20].

### Pseudo-palier à $188^\circ\text{C}$

Le palier à  $188^\circ\text{C}$  correspond approximativement à une perte totale d'une mole d'eau. L'analyse radiocristallographique met en évidence une phase majoritaire :  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  et la phase précédemment signalée  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Toutefois, la phase  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  apparaît mal cristallisée. Cette mauvaise cristallisation est due probablement au fait que la température est assez élevée et proche de celle de la décomposition et par conséquent aussitôt, qu'elle se forme cette phase commence à se décomposer. Le spectre IR, montre une nette diminution de l'intensité ainsi qu'une mauvaise résolution de la bande qui s'étend de  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

L'accident thermique en ATD correspondant est large et apparaît entre  $209$  et  $227^\circ\text{C}$ .

### Pseudo-palier à $288^\circ\text{C}$

Le pseudo-palier observé à  $288^\circ\text{C}$  dans la courbe ATG est mal défini et la perte en masse ne peut être bien calculée. Les produits trempés sont constitués d'un mélange de produits solides visqueux.

Les diffractogrammes montrent effectivement des raies larges qui correspondent à la phase  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  mal cristallisée et une autre amorphe.

### Pseudo-palier à $360^\circ\text{C}$

Ce pseudo-palier comme le précédent est mal défini puisque la perte en masse devient pratiquement continue. Les produits trempés sont constitués de liquides très visqueux et de phase solide. Les spectres RX révèlent la présence d'une phase amorphe et deux autres phases mal cristallisées  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$  en quantité majoritaire.

Les spectres IR montrent nettement la présence de la bande  $720\text{ cm}^{-1}$  due à l'ion  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ .

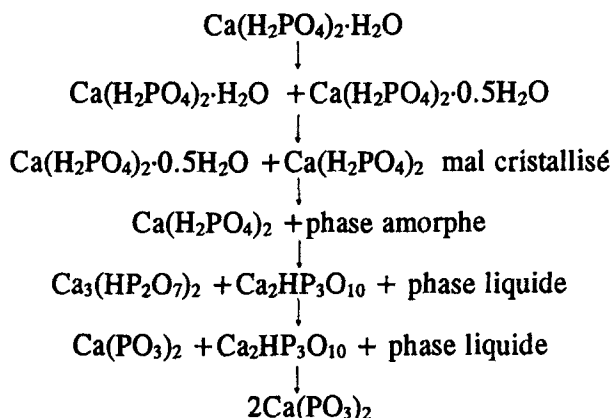


## Pseudo-palier à 400°C

La courbe ATD montre un pic exothermique à 368°C qui correspond à la cristallisation de la phase amorphe. Les spectres RX montrent la présence de  $\beta\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  (raies intenses) et de  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  en faible quantité.

En effet la formation de  $\beta\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  se poursuit au dépend de  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ .

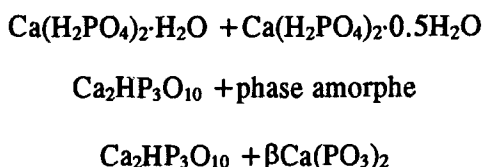
Nous pouvons proposer alors le schéma de décomposition suivant:

Vitesse 5 deg·min<sup>-1</sup> et 10 deg·min<sup>-1</sup>

Compte tenu de l'étude précédente, il devient aisé d'interpréter les courbes d'ATG et d'ATD réalisées respectivement à la vitesse de chauffe 5 et 10 deg·min<sup>-1</sup>.

En effet au cours du chauffage à 5 deg·min<sup>-1</sup>, le mélange se comporte d'une manière similaire à celui chauffé à 2 deg·min<sup>-1</sup>. Nous assistons à la formation des mêmes phases mais pour des  $T_m$  décalées vers les hautes températures.

Par contre pour la vitesse 10 deg·min<sup>-1</sup> trois pseudo-paliers sont observés qui correspondent respectivement à la formation des mélanges suivants:



Les courbes ATD mettent mieux en évidence l'effet de la vitesse de chauffe sur le mécanisme de la déshydratation et la formation des phases amorphes. En effet le pic aplati apparaissant à 291°C et s'étalant de 280 à 320°C ( $\nu = 5 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$ ) se dédouble en deux massifs thermiques apparaissant vers

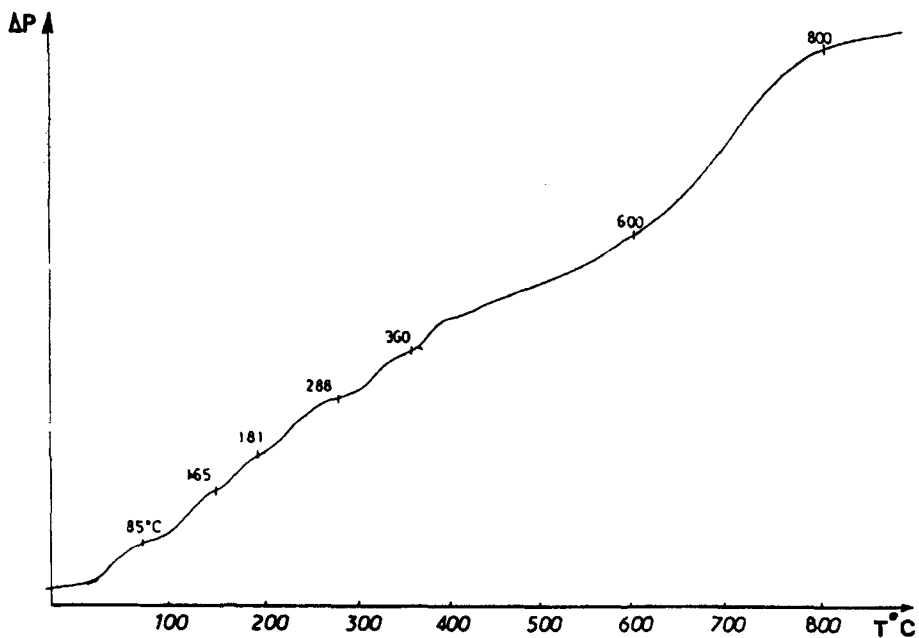


Fig. 5 Courbe thermogravimétrique du mélange équimolaire :  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$

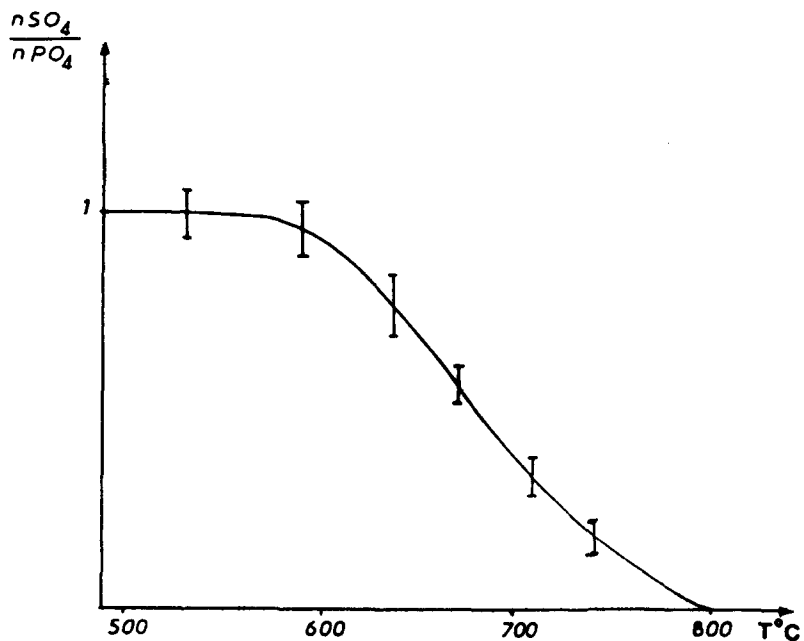


Fig. 6 Variation de la teneur en sulfate du mélange équimolaire en fonction de la température

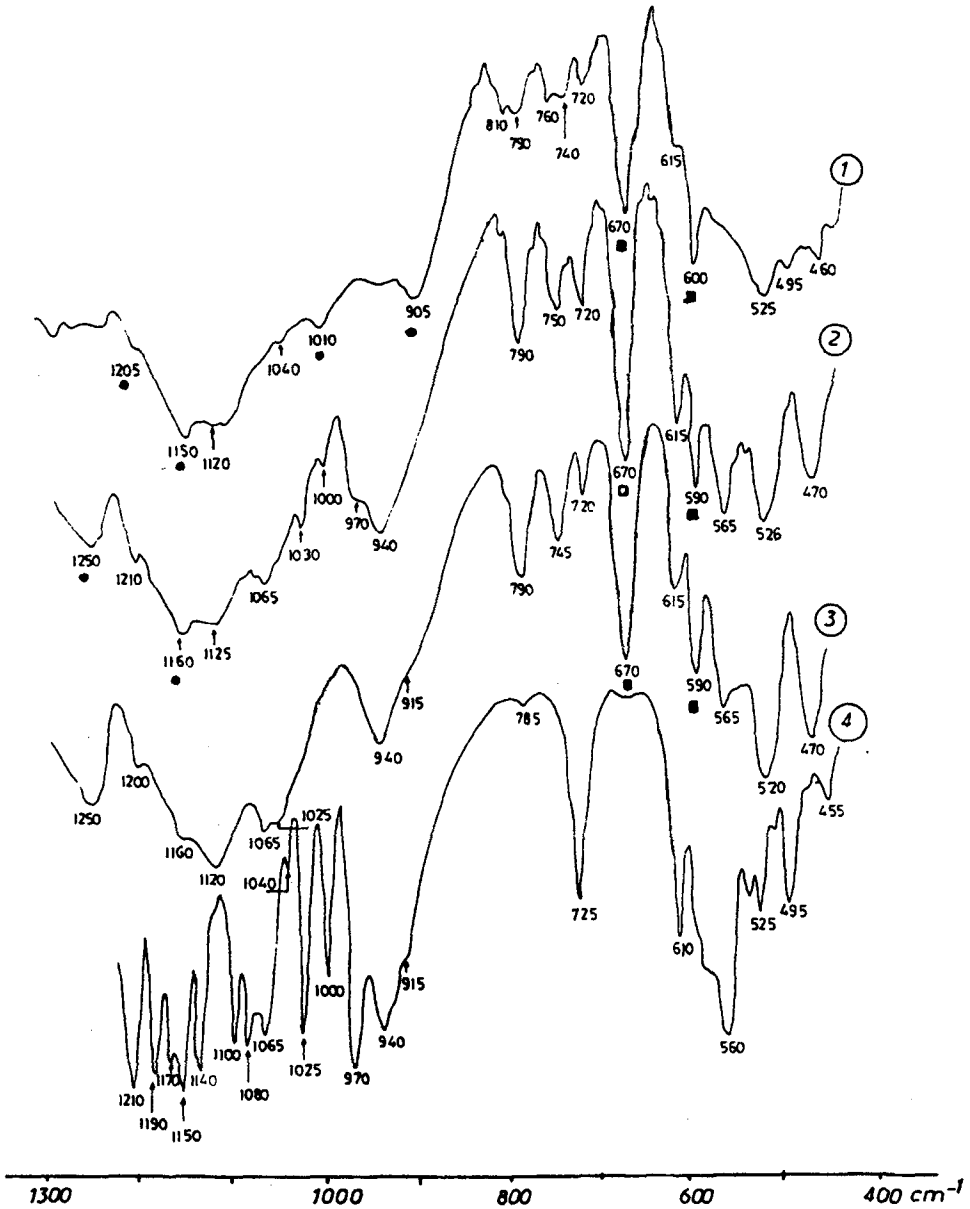


Fig. 7 Evolution thermique du mélange équimolaire de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  et  $\text{CaSO}_4$  suivi par IR:  
 1.  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  (●) +  $\text{CaSO}_4$  (■) (500°C); 2.  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  (●) +  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  +  $\text{CaSO}_4$  (■) (600°C); 3.  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  (●) +  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  +  $\text{CaSO}_4$  (■) (700°C); 4.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (800°C)

270 et 290°C. Ceci traduirait certainement l'hétérogénéité de la phase amorphe formée. Nous n'avons pas pu expliquer ces résultats et des études supplémen-

taires sont obligatoires pour élucider le mécanisme expliquant l'évolution de la phase amorphe.

En conclusion, dans le schéma de décomposition que nous avons proposé nous mentionnons qu'il ne nous a pas été possible de mettre en évidence les phases:

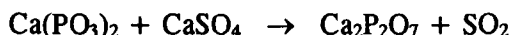
$\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ca}_{1.37}\text{H}_{1.26}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  décrite dans la littérature [3, 11] malgré plusieurs essais. Nous confirmons par contre l'apparition des phases  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaHP}_3\text{O}_{10}$  ainsi que  $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ . Il est important de noter qu'aucune étape proposée ne correspond à l'apparition d'une phase pure.

### Etude de la réaction de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaSO}_4$

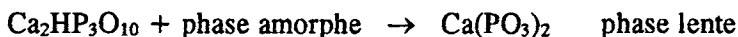
Un mélange équimolaire de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaSO}_4$  est chauffé à l'ATG. La figure 5 montre la courbe thermogravimétrique obtenue. Elle présente pour les températures inférieures à  $400^\circ\text{C}$  une allure identique à celle de la déshydratation de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puis une perte en masse importante entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$ .

L'analyse chimique montre que le rapport  $n\text{SO}_4/n\text{PO}_4$  ( $n$ : nombre d'ions de chaque espèce) diminue à partir de  $600^\circ\text{C}$  pour s'annuler à  $800^\circ\text{C}$  (fig. 6).

Les spectres IR (fig. 7) des échantillons trempés à des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$  montrent la présence de la phase  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  qui proviendrait de la réaction du polyphosphate  $\beta\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  avec le sulfate de calcium



Ceci nous permet d'expliquer la perte en masse par le dégagement de  $\text{SO}_2$ . Or d'après J. C. Heughebaert le départ de  $\text{SO}_2$  est relativement rapide entre  $600$  et  $700^\circ\text{C}$ . Dans notre cas la perte lente de  $\text{SO}_2$  pourrait être due à la formation lente de  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Nous pouvons alors proposer le mécanisme suivant:



### Références

- 1 S. Chabchoub et M. Dogguy, *Thermochim. Acta.*, 120 (1987) 143-160.
- 2 A. Boule, *Ann. Chim.*, 17 (1942) 213.
- 3 A. Boule et M. P. Dubost, *C. R. Acad. Sci.*, 247 (1958) 1864.
- 4 C. Morin, M. P. Dubost et A. Boule, *C. R. Acad. Sci.*, 249 (1959) 1116.
- 5 S. Ohashi et J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 830.
- 6 G. Montel et Vu Qung Kinh, *C. R. Acad. Sci.*, 249 (1959) 117.
- 7 C. Morin, *Bull. Soc. Chim. France*, (1961) 1726.

- 8 E. Thilo et I. Grunze, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **290** (1957) 224.
- 9 A. O. Mcintosh et W. F. Jablonski, *Anal. Chem.*, **28** (1956) 1424.
- 10 A. Boule et M. P. Dubost, *C. R. Acad. Sci.*, **247** (1958) 1864.
- 11 M. P. Dubost, *Bull. Soc. Chim.*, **1** (1959) 810.
- 12 M. N. Nautsev, V. N. Jerrofelev, G. L. Pitshadze, M. E. Denisov, A. A. Vishnyyakeva et M. A. Abilova, *Khim. Promishl.*, **6** (1970) 438.
- 13 L. N. Shtsegrov, E. D. Dz'uba et V. N. Makatun, *Zh. Neorgan. Materiali*, **9** (1973) 2022.
- 14 V. V. Petskowskh, E. D. Dz'uba, L. C. Enseko, G. P. Salonets and M. N. Kusel, *Neorgan. Materiali*, **13** (1977) 2092.
- 15 F. Paulik, J. Paulik et L. Erdey, *Talanta*, **13** (1966) 1405.
- 16 F. Paulik et J. Paulik, *J. Thermal Anal.*, **5** (1973) 253.
- 17 J. Paulik et F. Paulik, *J. Thermochim. Acta.*, **3** (1971) 13.
- 18 J. Paulik et F. Paulik, *J. Thermal Anal.*, **8** (1975) 557.
- 19 S. Ohashi et J. R. Van Waler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 830.
- 20 M. Pyldme, K. Tynsuaadu, F. Paulik, J. Paulik et M. Arnold, *J. Thermal Anal.*, **17** (1979) 479.
- 21 M. Marraha, J.-C. Heughebaert et G. Bonel, *Ceram. Inter.* **9-3** (1983) 93.

**Zusammenfassung** — Mittels simultaner DTA und TG wurde die Dehydratation von  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  untersucht. Diese Hydratation ermöglichte eindeutig die nachstehenden Phasen:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Die Reaktion von  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4$  wurde mit den gleichen Techniken ebenfalls untersucht. Man fand, daß die Zersetzung von  $\text{CaSO}_4$  bei relativ niedrigen Temperaturen stattfindet (zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$ ).