

Étude cinétique et thermodynamique de l'attaque d'une fluorapatite par des mélanges d'acides sulfurique et phosphorique À 25 °C

K. Antar, K. Brahim, M. Jemal *

Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Laboratoire Thermodynamique Appliquée, 2092 Tunis El Manar, Tunisia

Received 4 April 2006; received in revised form 19 July 2006; accepted 19 July 2006

Available online 25 July 2006

Résumé

L'étude thermodynamique et cinétique de l'attaque d'une fluorapatite synthétique par des mélanges d'acides sulfurique et phosphorique a été réalisée à 25 °C par calorimétrie. La valeur de l'enthalpie globale de cette attaque est égale à -407.0 kJ/mol. L'interprétation des résultats calorimétriques par le modèle d'Avrami a permis de mettre en évidence l'existence de 2 étapes dont la première est la dissolution du solide, et la seconde, la précipitation du gypse. Le traitement par itération des courbes déconvoluées a permis de déduire les paramètres cinétiques et l'enthalpie de précipitation. Cette dernière ne s'écarte que de 2.3% de celle déterminée expérimentalement. L'ordre par rapport aux ions calcium et aux ions sulfate est trouvé égal à 2 et 0.5 respectivement.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Solution calorimetry; Fluorapatite; Kinetics; Avrami model; Thermodynamics; Gypsum precipitation

1. Introduction

La fabrication des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique par voie humide s'effectue par l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique et/ou l'acide phosphorique. Ces acides peuvent être introduits soit simultanément, soit successivement [1]. L'attaque en deux étapes permet d'abord de dissoudre le minerai phosphaté dans l'acide phosphorique dilué puis de faire précipiter le sulfate de calcium et conduire à une solution plus concentrée en H_3PO_4 . Plusieurs études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées pour proposer un mécanisme réactionnel de la dissolution des phosphates dans l'un ou l'autre de ces acides [2–7]. A notre connaissance, la dissolution dans le mélange d'acides phosphorique et sulfurique n'a fait l'objet jusqu'ici que d'une seule étude réalisée par Dorozhkin [8] sur un monocristal de fluorapatite. Plus récemment Abdel-Aal et col [10] ont étudié la cristallisation du sulfate de calcium dihydraté dans une solution à différentes concentrations en sulfate et à taux de sursaturation variable. Dans cette étude, ces auteurs ont rajouté la solution d'acide sulfurique à une solution obtenue en dissolvant l'orthophosphate de

calcium dibasique ($CaHPO_4$) dans l'acide phosphorique à 20% en masse.

Dans le présent travail nous avons suivi par microcalorimétrie à 25 °C, l'attaque d'une fluorapatite synthétique par une solution d'acides phosphorique et sulfurique (notée S_1) de composition proche de celle utilisée dans l'Industrie, et pour des rapports solide/liquide faibles. L'étude a également porté sur l'attaque par des solutions plus diluées en acide sulfurique.

La fluorapatite (ou Fap) utilisée est préparée par la méthode de double décomposition, préconisée par Heughebaert [11], qui consiste à verser goutte à goutte une solution de nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: ACROS de pureté >99.9%) sur une solution portée à l'ébullition, de fluorure d'ammonium (NH_4F : ACROS de pureté >99.9%) et de phosphate diammonique ($(NH_4)_2HPO_4$: FLUKA de pureté >99%). Le précipité obtenu est séché à l'étuve à 70 °C, puis calciné à 900 °C pendant 1 heure sous atmosphère d'argon. La pureté du produit est vérifiée par diffraction des rayons-X et spectroscopie IR.

2. Dispositif expérimental

Le calorimètre utilisé est de type Calvet C-80 de SETARAM, dont les cellules à retournement ont été modifiées par l'adjonction d'une résistance électrique, et ceci afin de réaliser

* Corresponding author. Tel.: +216 98902771; fax: +216 71885008.
E-mail address: jemal@planet.tn (M. Jemal).

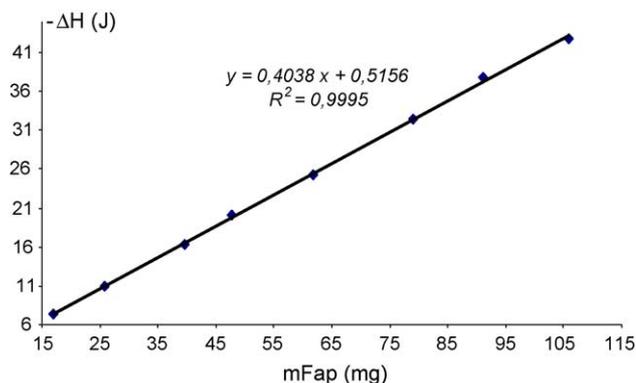


Fig. 1. Enthalpie mesurée en fonction de la masse de fluorapatite dissoute dans 4.5 mL de mélange d'acide.

des opérations d'étalonnage dans les mêmes conditions que la réaction proprement dite [9]. Nous avons vérifié la fiabilité de l'appareil pour des études cinétiques par la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle, étudiée précédemment par microcalorimétrie, par Willson, Beezer et al [12]. Le protocole expérimental suivi pour l'étude de la dissolution de la Fap peut être décrit comme suit: après stabilisation de l'appareil pendant une nuit, on fait dissoudre par retournement une masse variable (m) de Fap dans un volume constant de la solution d'acides (4.5 mL). La durée de l'expérience est de five heures et la température est de 25 °C. Après chaque expérience de dissolution, on effectue une opération d'étalonnage en faisant débiter dans la résistance électrique un courant délivré par une alimentation stabilisée. Le flux thermique qui en découle peut être exprimé en fonction du temps par une fonction de la forme:

$$s(t) = \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2}(1 - e^{-t/\tau_1}) + \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1}(1 - e^{-t/\tau_2})$$

où τ_1 et τ_2 sont les constantes de temps de l'appareil, que l'on peut calculer en utilisant la fonction optimisation du tableur Quattro Pro Windows. La connaissance de ces constantes permet de retrouver le signal échelon développé dans ces conditions et de tracer la courbe déconvoluée de la réaction d'attaque [9].

3. Etude thermodynamique

La Fig. 1 représente la variation de l'enthalpie, mesurée par intégration du signal calorimétrique brut, en fonction de la masse de la Fap dissoute dans la solution S_1 . Cette dernière a été préparée en mélangeant dans les proportions volumique 80/20 une solution d'acide phosphorique à 20% en masse de P_2O_5 et de l'acide sulfurique à 90% en masse. La pente de la droite obtenue permet de calculer une enthalpie globale égale à: $\Delta H = -407.0$ kJ/mol par mole de Fap attaquée. L'ordonnée à l'origine de cette droite (0.5156) est différente de zéro, ceci résulte d'un incrément exothermique consécutif à l'agitation par retournement de l'enceinte calorimétrique pour la mise en contact des réactifs.

On peut remarquer que l'enthalpie globale est bien plus faible que celle que nous avons déterminée précédemment [9] pour la dissolution de faibles quantités de Fap dans les solutions d'acide

Table 1

Enthalpie molaire de dissolution de la Fap dans des solutions d'acide phosphorique à 10, 18 et 30% en P_2O_5 [9]

Concentration de la solution acide	$\Delta_r H_{mes}$ (kJ/mol) (Fap)
10% P_2O_5	-180.0 ± 4.2
18% P_2O_5	-147.0 ± 1.7
30% P_2O_5	-171.0 ± 2.0

phosphorique à 10, 20 et à 30% en P_2O_5 (Tableau 1). Ceci est prévisible car la dissolution de la Fap s'accompagne ici de la précipitation du gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, mis en évidence par diffraction des rayons X, Fig. 2. Ce solide est souvent appelé phosphogypse, car il peut retenir dans sa structure une quantité de phosphate pouvant aller jusqu'à 2% en masse de P_2O_5 [10].

4. Etude cinétique globale

La connaissance des paramètres de la fonction de transfert, déterminés après chaque opération de dissolution, a permis de dresser l'ensemble des courbes déconvoluées. Comme dans le cas de la dissolution de la Fap dans l'acide phosphorique seul [9], nous avons essayé de rechercher un mécanisme réactionnel comportant plusieurs étapes. Dans le cas présent, les étapes considérées sont la dissolution de la Fap conduisant à $H_2PO_4^-$ et Ca^{2+} , la neutralisation de $H_2PO_4^-$ par H_2SO_4 et la précipitation du gypse. Mais en raison de la multiplication des étapes, cette tentative n'a pas abouti. Nous avons alors cherché à interpréter l'ensemble des résultats issus des thermogenèses par le modèle d'Avrami [14]. Selon ce modèle, la fraction x transformée est reliée au temps par la relation:

$$-\ln(1 - x) = kt^n$$

où k et n sont les paramètres d'Avrami et $x = q/Q_t$ avec q : quantité de chaleur dégagée à l'instant t et Q_t : quantité de chaleur globale.

La représentation de $\ln[-\ln(1 - q/Q_t)]$ en fonction de $\ln(t)$ pour différentes masses de Fap dissoutes comporte deux segments de droite, I et II, Fig. 3. Ce qui laisse supposer l'existence de deux domaines, chacun correspondant à une réaction prédominante.

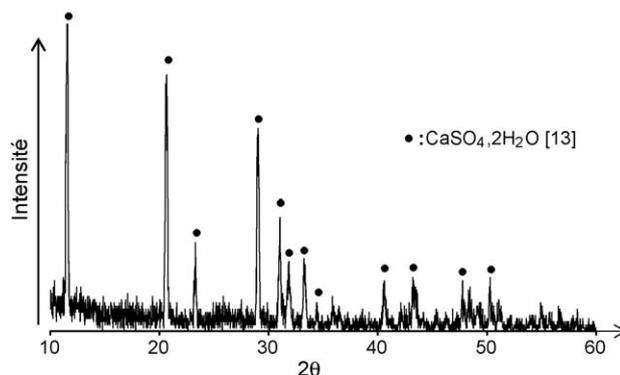


Fig. 2. Diagramme de diffraction des rayons X du précipité isolé suite à la dissolution de la Fap dans le mélange d'acide.

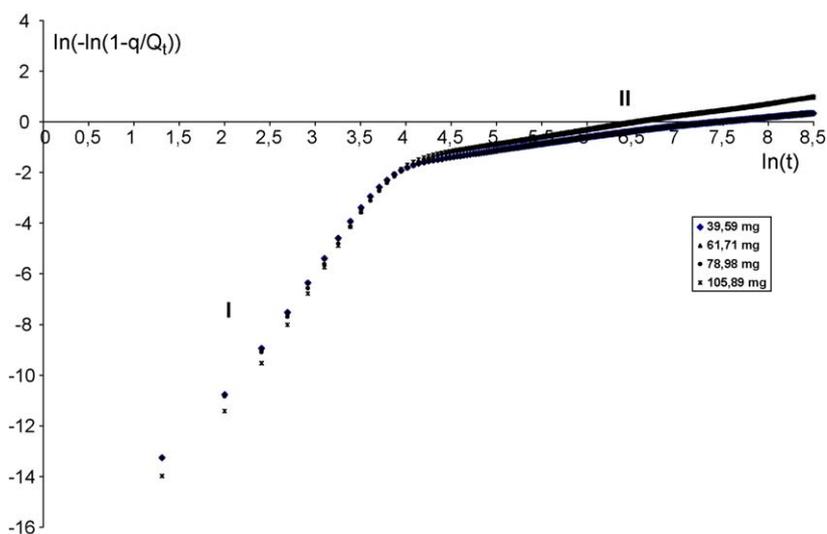


Fig. 3. $\ln[-\ln(1 - q/Q_t)] = f(\ln(t))$ pour différentes masses de Fap dissoutes.

Les Tableaux 2 and 3 rassemblent les valeurs des paramètres k et n calculées dans les domaines I et II de la Fig. 3, pour différentes masses de Fap attaquées.

À l'origine la théorie d'Avrami a été développée pour interpréter la cinétique de cristallisation d'un composé à partir de son état fondu [14]. Mais l'existence d'un changement de pente dans la représentation d'Avrami a été attribuée dans d'autres travaux [15–17] à l'apparition d'un nouveau phénomène lors d'un changement de phase. Par exemple, en étudiant la cristallisation de nylon 1212, Liu et col [15] ont attribué ce changement de pente à une cristallisation secondaire. De même, en étudiant la cristallisation de la phase Bi-2223 à haute température, Yavuz et col [16] ont mis en évidence l'existence de deux ou trois changements de pente dans la représentation d'Avrami. Ils les ont attribués à un changement de mécanisme. On peut également citer l'étude de la fusion d'un monocristal d'acide acétylsalicylic, effectuée par Perlovich et Bauer-Brandl [17], qui ont établi une analogie entre la fusion et la cristallisation. L'existence de deux domaines dans la représentation d'Avrami a été attribuée par ces auteurs à une croissance bi-dimensionnelle et tri-dimensionnelle de la phase liquide.

La théorie d'Avrami a été également appliquée à des processus de dissolution et de précipitation. Kabai [18] a appliqué

cette théorie pour interpréter des résultats de dissolution de plus de 50 métaux et oxydes. Plus récemment Wells et col [19] ont montré que la dissolution des hématites substituées dans une solution d'acide chlorhydrique obéit à la loi d'Avrami. Il en est de même pour la dissolution de l'hydroxyde de nickel dans une solution d'ammoniac, étudiée par Miyake et Maeda [20]. D'autres travaux ont également fait appel à cette théorie pour interpréter les résultats de la précipitation du sulfate de calcium dans des solutions d'acide sulfurique [21,22].

Dans le cas présent on peut penser que le premier domaine de la Fig. 3 correspond principalement à l'attaque de la Fap par l'acide phosphorique et le second, à la précipitation du gypse. Cette hypothèse trouvera sa justification plus loin.

Récemment Sevim et col [22] ont étudié la cinétique de la dissolution du phosphate naturel dans l'acide sulfurique seul. Cette équipe a trouvé que leurs résultats peuvent s'interpréter par le modèle d'Avrami avec un paramètre $n = 0.7$. Cette valeur est très différente de la valeur que nous avons trouvée dans le domaine I et s'écarte légèrement de celle qui correspond au domaine II, Tableau 3. Quoi qu'il en soit, elle ne peut correspondre qu'à ce dernier domaine, car la technique utilisée par ces auteurs (filtration et dosage) ne permet pas de suivre la réaction dès le début. Leurs premières mesures ont eu lieu à environ 150 s après le démarrage, soit bien après le temps correspondant au changement de pente de la courbe de la Fig. 1 (55 s).

Table 2

Paramètres k et n correspondant au domaine I de la Fig. 3

Masse de Fap attaquée (mg)	39.59	61.71	78.98	105.89
$k \times 10^9$	2.68	0.392	2.71	0.778
n	4.62	5.05	4.56	4.92

Table 3

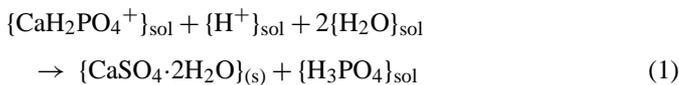
Paramètres k et n correspondant au domaine II de la Fig. 3

Masse de Fap attaquée (mg)	39.59	61.71	78.98	105.89
$k \times 10^2$	4.95	3.48	2.70	3.41
n	0.39	0.50	0.54	0.51

5. Etude cinétique dans le domaine II

Dans les travaux précédents [9,23], nous avons montré que pour les faibles valeurs du rapport solide/liquide, les résultats de l'attaque de la même Fap par l'acide phosphorique pouvaient s'interpréter par un mécanisme comportant deux étapes simultanées, qui sont: la dissolution du solide conduisant aux ions Ca^{2+} et H_2PO_4^- , et la combinaison de ces derniers pour conduire à l'ion complexe $[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]$ en solution. Si l'on admet que ce mécanisme est maintenu dans le mélange $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$,

le domaine II de la Fig. 1 correspondrait à la réaction:



En présence d'un excès d'acide sulfurique, la vitesse de cette réaction s'exprime par la relation:

$$v = -\frac{d[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]^m$$

avec k_{app} et m sont respectivement la constante de vitesse apparente et l'ordre par rapport à $[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]$.

$$[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] = \frac{Q_t - q}{V\Delta H}$$

q est la quantité d'énergie dégagée à l'instant t , ce dernier étant compté à partir du temps correspondant au changement de pente de la courbe d'Avrami (55 s). Q_t est la quantité totale d'énergie dégagée, ΔH l'enthalpie de la réaction (1) et V le volume de liquide (4.5 mL).

d'où

$$\frac{d[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]}{dt} = -\frac{1}{V\Delta H} \frac{dq}{dt}$$

ainsi

$$v = \frac{1}{V\Delta H} \frac{dq}{dt} = k_{\text{app}} \left(\frac{Q_t - q}{V\Delta H} \right)^m$$

D'où l'expression du flux:

$$\frac{dq}{dt} = k_{\text{app}} (V\Delta H)^{1-m} (Q_t - q)^m \quad (2)$$

Connaissant le flux de chaleur à chaque instant t , nous avons recherché par itération les valeurs de k_{app} , m et ΔH qui conduisent à la meilleure coïncidence entre le flux calculé par cette relation et le flux donné par la courbe déconvoluée. La Fig. 4 montre des exemples de résultats de l'itération pour trois masses différentes de Fap dissoutes. On peut constater une bonne coïncidence entre les courbes.

Le Tableau 4 regroupe les valeurs de m , k_{app} , et ΔH déduites de l'itération, pour différentes masses de Fap introduites.

Ces résultats montrent que la cristallisation du sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dans les solutions saturées, obtenues par dissolution de la Fap dans la solution S_1 est du second ordre par rapport au calcium. Cette valeur a été trouvée auparavant par plusieurs auteurs [24–27]. Mais l'analyse de leurs

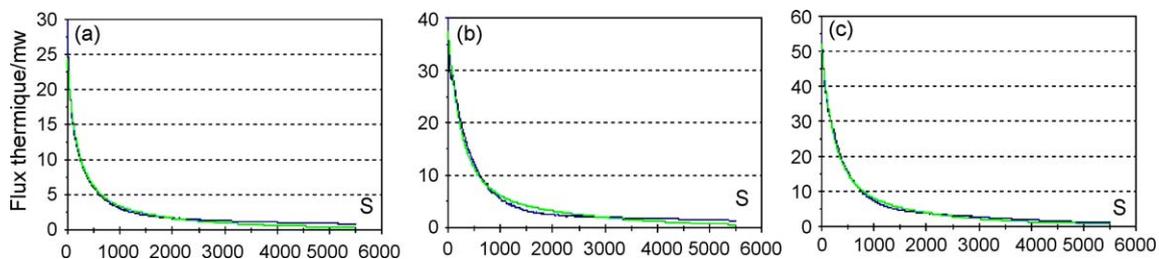


Fig. 4. Résultat de l'itération de l'équation (1) et des thermogénèses déterminées pour différentes masses de Fap dissoutes dans la solution S_1 : (a) mFap = 39.59 mg; (b) mFap = 78.98 mg; (c) mFap = 105.89 mg. En noir: thermogénèse; En vert: courbe calculée.

Table 4

Ordre, constante de vitesse et enthalpie molaire de la réaction de précipitation du sulfate de calcium dihydraté, déterminées par itération de l'équation (1)

Masse de Fap dissoute (mg)	39.59	61.71	78.98	105.89
m	2	2	1.99	1.98
k_{app} ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0.1039	0.1050	0.1058	0.1062
$-\Delta H$ (kJ/mol de Fap)	229.0	229.1	230.3	231.2

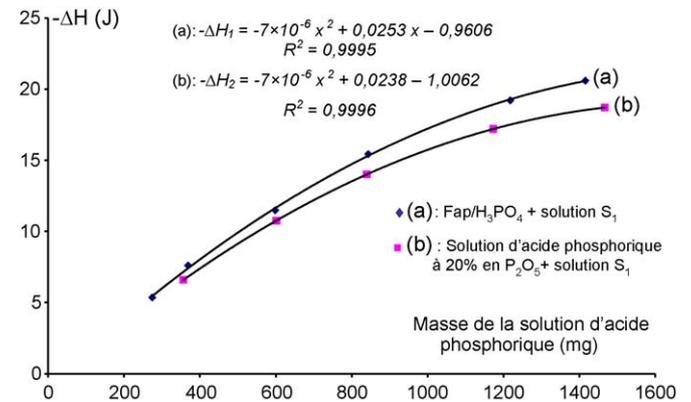


Fig. 5. Enthalpie mesurée en fonction de la masse de la solution d'acide phosphorique à 20%, pour les deux séries de mesures réalisées (voir texte).

résultats montre qu'il s'agit plutôt d'un ordre global, c'est-à-dire par rapport aux ions calcium et sulfate à la fois.

6. Détermination de l'enthalpie de précipitation du gypse

Nous avons voulu confirmer la valeur de l'enthalpie de la réaction (2), déduite de l'itération, en déterminant expérimentalement la quantité de chaleur résultant de l'addition d'une solution contenant l'ion complexe $[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]$, au mélange des deux acides. Pour ce faire, une série d'expériences a été réalisée en mélangeant des masses variables d'une solution Fap/ H_3PO_4 avec 1.5 mL de la solution S_1 . La solution Fap/ H_3PO_4 est obtenue en dissolvant 85.14 mg de Fap dans 11.6888 g de solution à 20% en P_2O_5 . Les quantités de chaleur ainsi mesurées peuvent être exprimées par une loi parabolique de la forme $\Delta H_1 = 7 \times 10^{-06} m^2 - 0.0253 m + 0.9606$ où m est la masse de solution acide contenue dans la prise d'essai, Fig. 5(a). Mais la précipitation du gypse dans ces conditions s'accompagne de la dilution de l'acide. L'enthalpie de cette dilution a été déterminée en mélangeant des masses variables

Table 5

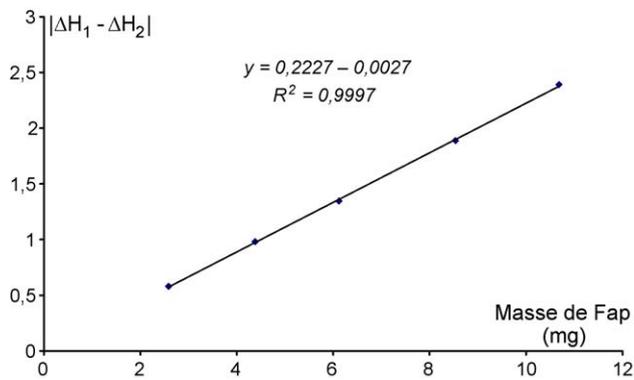
Paramètres n et k correspondant au premier domaine de la Fig. 7

	Dissolution de la Fap dans la solution S ₂			Dissolution de la Fap dans la solution S ₃		
mFap (mg)	38.63	60.71	75.71	39.79	61.50	74.57
n	3.61	4.07	3.80	3.91	4.31	4.21
$k \times 10^9$	12	0.92	3.78	0.58	1.2	1.32

Table 6

Paramètres n et k correspondant au deuxième domaine de la Fig. 7

	Dissolution de la Fap dans la solution S ₂			Dissolution de la Fap dans la solution S ₃		
mFap (mg)	38.63	60.71	75.71	39.79	61.50	74.57
n	0.70	0.65	0.70	0.73	0.77	0.69
$k \times 10^2$	1.50	1.75	1.49	0.60	0.46	0.53

Fig. 6. Représentation de $|\Delta H_1 - \Delta H_2|$ en fonction de la masse de Fap dans la solution Fap/H₃PO₄.

de solution acide à 20% en P₂O₅ exempte de Fap, à 1.5 mL de solution S₁, Fig. 5(b). L'enthalpie de précipitation se déduit de la différence entre les quantités de chaleur données par les courbes a et b pour une masse de solution (H₃PO₄) donnée, donc pour une masse de Fap donnée. La représentation de cette différence en fonction de la masse de Fap dans la solution Fap/H₃PO₄, calculée dans la prise d'essai, est une droite de pente 0.2227, Fig. 6; d'où l'on peut déduire pour l'enthalpie de la réaction (2) la valeur de -224.5 kJ/mol de Fap, soit -22.5 kJ/mol de gypse.

La valeur -224.5 kJ ne diffère de la moyenne des valeurs du Tableau 1 (-229.8 kJ) que de 2.3%. Additionnée à l'enthalpie de l'attaque de la Fap par la solution H₃PO₄ à 18% en masse de P₂O₅ (-171 kJ, Tableau 1), elle conduit à -395.5 kJ, valeur qui ne s'écarte que 2.8% de l'enthalpie globale déterminée

Table 7

Variation de τ en fonction de la concentration en SO₄²⁻

[SO ₄ ²⁻] (mol L ⁻¹)	3.702	1.851	0.924
τ (s)	55	141	182

par l'attaque de la Fap par le mélange sulfo-phosphorique (-407.0 kJ/mol de Fap). En attribuant à l'enthalpie de précipitation la valeur mesurée expérimentalement, nous avons recherché les paramètres k et m donnant la meilleure coïncidence entre les flux calculé et déconvolué. Les valeurs trouvées pour ces deux paramètres sont pratiquement les mêmes que celles figurant dans le Tableau 4.

On peut donc conclure que l'attaque par ce mélange comporte vraisemblablement deux étapes successives dont la première est la formation du complexe [CaH₂PO₄⁺] en solution, et la seconde la précipitation du phosphogypse selon la réaction (2). La valeur de n supérieure à 3, obtenue pour le domaine I de la Fig. 3, ne permet pas de faire des hypothèses sur le mécanisme de la dissolution [17], par contre la valeur de n voisine de 0.5, déterminée dans le domaine II, laisse penser à une précipitation contrôlée par un phénomène de diffusion [28].

7. Influence de la concentration en acide sulfurique

Pour rechercher l'influence de cette concentration sur la réaction d'attaque par le mélange, nous avons réalisé les mêmes expériences que précédemment avec des solutions acides ayant la même concentration en P₂O₅ et une concentration en SO₄²⁻

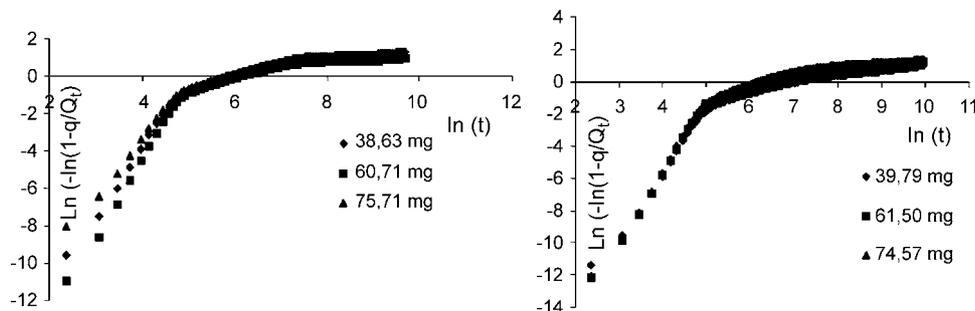
Fig. 7. $\ln[-\ln(1 - q/Q_i)]$ en fonction de $\ln(t)$ pour différentes masses de Fap dissoutes dans la solution S₂ (a) et dans la solution S₃ (b).

Table 8
Ordre, constante de vitesse et enthalpie molaire de la réaction (1), déterminés par itération de l'équation I dans le cas de la dissolution de la Fap dans la solution S₂ et S₃

	Dissolution de la Fap dans la solution S ₂			Dissolution de la Fap dans la solution S ₃		
mFap (mg)	38.63	60.71	75.71	39.79	61.50	74.57
<i>m</i>	1.93	1.92	1.95	1.89	1.92	1.96
<i>k</i> _{app} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.0739	0.0740	0.0744	0.0526	0.0530	0.0528
−Δ <i>H</i> (kJ/mol de Fap)	230.6	227.7	226.6	222.5	225.1	223.2

plus faible que S₁. Ce sont les solutions notées S₂ et S₃ fabriquées comme suit:

- S₂: 80% en vol. (de sol. à 20% en P₂O₅) + 10% en vol. (de H₂SO₄ à 90%) + 10% en vol. (d'eau).
- S₃: 80% en vol. (de sol. à 20% en P₂O₅) + 5% en vol. (de H₂SO₄ à 90%) + 15% en vol. (d'eau).

La Fig. 7 a et b représente, pour différentes masses de Fap dissoutes, $\ln[-\ln(1 - q/Q_t)]$ en fonction de $\ln(t)$, et ceci dans le cas de l'attaque par les solutions S₂ et S₃ respectivement.

Les Tableaux 5 and 6 regroupent les valeurs des paramètres d'Avrami *n* et *k* correspondant aux deux premiers domaines de ces courbes.

On remarque que les courbes présentent en début de réaction deux segments de droite, avec des valeurs de *n* voisines de celles déterminées avec la solution S₁. Le début de l'attaque semble donc se produire avec le même mécanisme que celui détaillé ci-dessus. Pour des périodes plus longues, d'autres changements de pente apparaissent sur les courbes d'Avrami: la cristallisation du gypse dans ces deux solutions semble se poursuivre avec un mécanisme différent de celui des premiers instants.

On peut également remarquer que la variation de la concentration de SO₄²⁻ n'a pas beaucoup d'effet sur la valeur du paramètre *k*. Par contre cette variation influence considérablement le temps τ correspondant au changement de pente de la courbe d'Avrami, Tableau 7. Ce temps, à partir duquel commence la précipitation du gypse, correspond vraisemblablement à la fin de la période de dissolution-induction. Il a été montré en effet [10,29–30] qu'en absence de germes d'initiation, la précipitation du gypse à partir des solutions sursaturées se produit après un temps de latence d'autant plus court que la sursaturation est élevée. La diminution de τ lorsque la concentration en SO₄²⁻ augmente, relevée sur le Tableau 7, confirme cette constatation.

Nous avons par ailleurs cherché à déterminer par itération de l'équation (2) les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la précipitation du gypse selon la réaction (2) en supposant, comme précédemment, qu'elle se produit à partir de τ . Les résultats conduisent aux valeurs de l'ordre, de la constante de vitesse et de l'enthalpie de réaction, qui figurent dans le Tableau 8.

On remarque qu'on retrouve pour l'ordre *m* et l'enthalpie Δ*H* des valeurs proches de celles déterminées précédemment. De plus, comme on est en présence d'un excès d'acide sulfurique, la constante de vitesse apparente est fonction de la concentration en ions sulfate. La représentation de $\ln(k_{app})$ en fonction

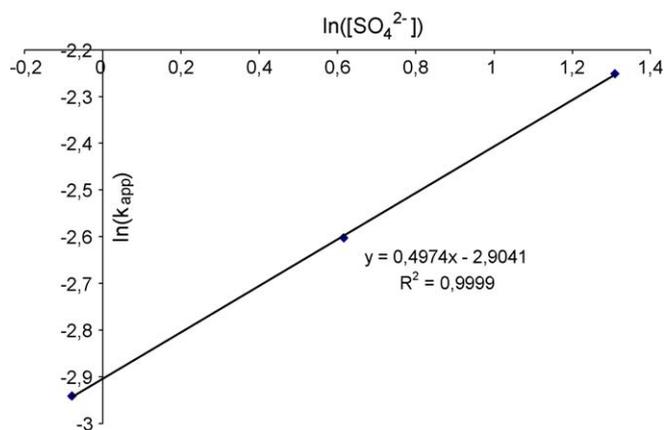


Fig. 8. $\ln(k_{app})$ en fonction de $\ln([SO_4^{2-}])$.

de $\ln([SO_4^{2-}])$ conduit à une droite, Fig. 8, de pente voisine de 0.5, ce qui correspond à l'ordre par rapport aux ions sulfate. La réaction de précipitation du gypse admet ainsi un ordre global égal à 2.5. Cette valeur de l'ordre global a été trouvée par Hatakka et col [31] qui ont suivi la précipitation du gypse à partir d'une solution contenant Na₂SO₄ et Ca(NO₃)₂. Mais l'ordre partiel trouvé par ces auteurs est de 1.3 et 1.2 pour les ions calcium et sulfate respectivement.

En conclusion l'exploitation des résultats microcalorimétriques par le modèle d'Avrami a permis de suggérer l'existence de deux étapes lors de l'attaque d'une fluorapatite par le mélange d'acides phosphorique et sulfurique. La première correspond à la dissolution du solide, et la seconde, à la précipitation du gypse. Ce résultat est confirmé en comparant l'enthalpie de la réaction globale à la somme de l'enthalpie de dissolution dans H₃PO₄ seul et de l'enthalpie de précipitation du gypse, déduite de l'itération d'un modèle cinétique ou déterminée expérimentalement à partir d'expériences complémentaires. L'existence de la première étape ne peut pas être mise en évidence par les techniques discontinues classiques basées sur le prélèvement et l'analyse, car la durée de cette étape ne dépasse pas quelques minutes. La microcalorimétrie offre ainsi la possibilité de suivre en continu et en temps réel le déroulement de la réaction d'attaque.

References

- [1] P. Becker, *Phosphates and Phosphoric Acid*, Marcel Dekker, 1989.
- [2] E.O. Huffmann, W.E. Cate, M.E. Deming, K. Elmore, *J. Agric. Food Chem.* 5 (4) (1957) 266.
- [3] T. Kanazawa, T. Umegaki, *Nippon Kagaku Kaishi* 2 (1972) 335.

- [4] F. Gioia, G. Mura, A. Viola, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (3) (1977) 390.
- [5] K. Shakourzadeh, R. Bloise, F. Baratin, *Ind. Miner. Technol.* 9 (1984) 443.
- [6] S.V. Sluis, Y. Meszaros, M. Gerda, V. Rosmalen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2501.
- [7] K. Ardhaoui, A. Ben Cherifa, M. Jemal, *J. Therm. Anal. Cal.* 81 (2005) 251–254.
- [8] S.V. Dorozhkin, *J. Prakt. Chem.* 338 (1996) 620.
- [9] K. Brahim, I. Khattech, J.D. Dubès, M. Jemal, *Thermochim. Acta* 436 (2005) 43–50.
- [10] E.A. Abdel-Aal, M.M. Rashed, H. El-Shall, *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 313–321.
- [11] J.C. Heughebaert, Thèse de Doctorat d'état, INP Toulouse, 1977.
- [12] R.J. Willson, A.E. Beezer, J.C. Mitchell, W. Loh, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7108.
- [14] M. Avrami, Kinetics of phase change III, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177.
- [15] M. Liu, Q. Zhao, *Polymer* 44 (2003) 2537–2545.
- [16] M. Yavuz, H. Maeda, *J. Alloys Compd.* 28 (1998) 280–289.
- [17] G.L. Perlovich, A. Bauer-Brandl, *J. Therm Anal. Cal.* 63 (2001) 653–661.
- [18] J. Kabai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung* 78 (1973) 57.
- [19] M.A. Wells, R.J. Gilkes, R.W. Fitzpatrick, *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 60–72.
- [20] M. Miyake, M. Maeda, *Metall. Mater. Trans. B* 37B (2006) 181.
- [21] H. Okur, T. Tekin, A.K. Ozer, M. Bayramoglu, *Hydrometallurgy* 67 (2002) 79–86.
- [22] F. Sevim, H. Saraç, M.M. Kocakerim, A. Yartasi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2052.
- [23] K. Brahim, K. Antar, M. Jemal, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 1 (2007) (Sous Presse).
- [24] E. çetin, I. Eroglu, S. Ozkar, *J. Cryst. Growth* 231 (2001) 559.
- [25] G.H. Nancollas, M.M. Reddy, F. Tsai, *J. Cryst. Growth* 20 (1973) 125.
- [26] J.S. Gill, G.H. Nancollas, *J. Cryst. Growth* 48 (1980) 34.
- [27] B.R. Smith, F. Sweett, *J. Coll. Interf. Sci.* 37 (1971) 612.
- [28] C.N.R. Rao, K.J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, Mc Graw-Hill, 1978, p. 93.
- [29] N.S. Tavaro, *Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design*, Plenum Press, New York, 1995, p. 61.
- [30] F. Alimi, H. Elfil, A. Gadri, *Desalination* 157 (2003) 16.
- [31] H. Hatakka, P. Oinas, J. Reunanen, S. Palosaari, *Acta Polytech. Scand.* 244 (1997) 102–104.

Abstract

A calorimetric study of the kinetics and thermodynamics of the attack of synthetic fluorapatite by mixtures of sulfuric and phosphoric acids is undertaken at 25 °C. The global enthalpy of the attack equals -407.0 kJ/mol. Interpretation of the calorimetric results by Avrami model shows the existence of two steps. The first is attributed to the dissolution of the solid, and the second to precipitation of gypsum. The deconvoluted curves were analysed iteratively to obtain the kinetic parameters and the enthalpy of precipitation. The later quantity does not differ from the experimental value by more than 2.3% and the reaction order equals 2 and 0.5 for calcium and sulphate ions respectively.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.