



HAL
open science

Transformation hydrothermale du gypse en a-sulfate de calcium hémhydrate : effet de la température et de l'ajout d'acide succinique sur les cinétiques de nucléation et de croissance

Yi Rong, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Alain Gaunand

► To cite this version:

Yi Rong, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Alain Gaunand. Transformation hydrothermale du gypse en a-sulfate de calcium hémhydrate : effet de la température et de l'ajout d'acide succinique sur les cinétiques de nucléation et de croissance. CRISTAL 9 - 9ème édition des colloques " Cristal ", LRGP ENSIC, May 2019, Nancy, France. <hal-05068042>

HAL Id: hal-05068042

<https://imt-mines-albi.hal.science/hal-05068042v1>

Submitted on 14 May 2025

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.



HAL Authorization

Transformation hydrothermale du gypse en α -sulfate de calcium hémihydrate : effet de la température et de l'ajout d'acide succinique sur les cinétiques de nucléation et de croissance

Yi RONG^{1,2}, Fabien BAILLON², Fabienne ESPITALIER² et Alain GAUNAND¹

¹ Université Paris Sciences et lettres, Mines Paris-Tech, Centre Thermodynamique des Procédés, France

² Université de Toulouse, Mines Albi, CNRS, Centre RAPSODEE, France

Fabienne.Espitalier@mines-albi.fr

Alain.Gaunand@mines-paristech.fr

RESUME

L'étude cinétique de la transformation du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en bassanite ($\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) par recristallisation solvo-thermale a été réalisée en conditions strictement isothermes dans un réacteur fermé de 2 L à agitation mécanique [1]. Plusieurs méthodes de suivi ont été utilisées simultanément : analyse de la teneur en eau par desiccation infra-rouge, mesure de la distribution de taille en volume des particules par diffraction laser, observation des cristaux par microscopie électronique à balayage. Les cristaux de bassanite sont des prismes à base hexagonale et l'analyse et le traitement des images de microscopie en fournit le rapport d'aspect k (Longueur/diamètre du cylindre circonscrit). Pour un rapport massique initial eau/gypse ($R = 5$) et une vitesse d'agitation (1000 tours/min) constants, l'influence de la température ($T = 115, 117, 120, 125$ et 130 °C), et celle de la concentration en acide succinique (0,02 %, 0,05 % et 0,1 % g/g d'eau) ont été étudiées [2]. Dans l'eau pure, la cinétique de transformation augmente fortement avec la température : le temps de demi-conversion du gypse en bassanite est 50 fois plus élevé à 115 qu'à 130 °C, et les cristaux deviennent aciculaires - k passe de 1.6 à 8.3. En revanche, l'acide succinique ajouté agit comme un protecteur de surface de gypse, et surtout s'adsorbe sur les faces polaires des cristaux de bassanite, et modifie leur faciès. Aux températures les plus grandes, la présence d'acide succinique produit des particules monocristallines peu agglomérées. À 120 °C, le ratio d'aspect des particules de bassanite croît nettement avec la concentration d'acide succinique. À concentration d'acide succinique de 0.02 %, ce rapport d'aspect ne dépend pas de la température dans le domaine 115-125 °C.

Afin d'identifier les mécanismes et cinétiques de nucléation et de croissance de la bassanite, un modèle simplifié est proposé. Il considère que le rapport de sursaturation S reste constant pendant la majorité de la transformation : la dissolution du gypse compense la consommation de calcium et de sulfate en solution pour la cristallisation de la bassanite. Cette hypothèse permet de considérer des vitesses de nucléation et de croissance constantes à température et/ou concentration d'acide succinique constantes. Plusieurs lois de croissance - ordre cinétique ajustable, modèle *Birth and Spread* ou $B+S$, modèle de croissance bi-vis ou BFC. Le choix parmi ces trois expressions cinétiques est effectué à partir des variations expérimentales de la fraction molaire de bassanite, en phase aqueuse pure et en présence d'acide succinique. Le modèle $B+S$ apparaît être le plus adapté, avec une énergie d'activation de 208 kJ/mol pour la transformation dans l'eau pure, et de 22 kJ/mol lorsque de l'acide succinique à 0,02 % massique est présent. Cependant, le modèle proposé et les lois cinétiques retenues ne permettent pas de décrire l'expérience à 115 °C dans l'eau pure.

MOTS-CLÉS

Gypse, bassanite, hydrothermal, rapport d'aspect, modèle cinétique.

RÉFÉRENCES

- [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>
- [2] 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>