

M0030/93A

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE MAGISTER

**Contribution à l'étude de la valorisation du
phosphogypse Algérien.**

Soutenue le 27/10/93

par Mr BRADA Moussa

Jury:

Mr CHITOUR S.E, Professeur à l'E.N.P

Mr DIBOUN M., Professeur à l'U.S.T.H.B

Mr CHAALAL O., Maître de conférence au C.U.Tiaret

Mr BENDJEMAA A., Maître assistant à l'E N P

Mme YAGOUB F., Maître assistante à l'E.N.P

Mr ATTATRA B., Ingénieur à ASMIDAL.

Président

Rapporteur

"

Examinateur

"

Invité.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique
THESE DE MAGISTER

**Contribution à l'étude de la valorisation du
phosphogypse Algérien.**

Soutenue le 27/10/93
par Mr BRADA Moussa

Jury:

Mr CHITOUR S.E, Professeur à l'E.N.P	Président
Mr DIBOUN M., Professeur à l'U.S.T.H.B	Rapporteur
Mr CHAALAL O., Maître de conférence au C.U.Tiaret	"
Mr BENDJEMAA A., Maître assistant à l'E N P	Examineur
Mme YAGOUB F., Maître assistante à l'E.N.P	"
Mr ATTATRA B., Ingénieur à ASMIDAL.	Invité.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A mes parents:
A ma femme:
A mes enfants.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale du département de génie chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction de Mr A. BENDJEMAA Maître assistant (chargé de cours). Je suis heureux de lui témoigner ma reconnaissance respectueuse pour son aide et les conseils qu'il m'a prodigué.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur S.E. CHITOUR qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Messieurs M. DIBOUN, Professeur à l'U.S.T.H.B, et O. CHAALAL Maître de conférence au C.U.Tiaret, ont bien voulu accepter de juger ce travail. Je leur fais part de toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mme F. YAGOUB, Maître assistante à l'E.N.P., qui a accepté de participer à mon jury.

Je remercie Mr le professeur M. BELBACHIR et son équipe en particulier Mrs M. BELHADJI et A. BELAROUI de nous avoir accueilli dans leur laboratoire de mesures d'analyse physico-chimique de l'université d'Oran (Es-senia).

Mr M. KABLI et Melle K.GUELLIL du laboratoire d'analyse RX de l'E.N.D.M.C (Boumerdès) ont eu l'amabilité de nous accueillir dans leur service, qu'ils trouvent ici l'expression de nos vifs remerciements.

Je remercie également Mr M.MEKNASSI , directeur de la cimenterie de Oued Sly (Chlef), et Mr M'hamed DEHCHAR Technicien du laboratoire d'analyse pour les moyens de travail mis à notre disposition et pour leur amabilité.

Je n'oublierai pas Mr K. BOUCHENTOUF, directeur des études de l'Institut d'Hydraulique de Chlef, qui m'a facilité la tâche pour la réalisation de cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	4
Chapitre I.....	6
VALORISATION DU PHOSPHOGYPSE.....	6
1°-Utilisation du phosphogypse pour l'amendement des sols salins: ...	6
2°- Production du sulfate d'ammonium.....	6
3°- Production de plâtre et de matériaux de construction.....	7
4°- Utilisation du phosphogypse comme adjuvant pour le ciment.....	
5°- Utilisation du phosphogypse comme matériau dans la technique routière:.....	
6°-Récupération du soufre élémentaire.....	
6.1.Procédé Elcor:.....	
6.2.Procédé Natron:.....	
7°- Production d'acide sulfurique et de ciment:.....	
Chapitre II.....	10
METHODES DE DESULFURATION.....	10
II.1 Principe de désulfuration.....	10
II.2 Procédés de désulfuration.....	12
II.2.1 Procédé Muller Kuhne :.....	12
II.2.2 Reacteur à lit fluidisé.....	14
II.2.3 Procédé Lurgi:.....	15
II.2.4 Reacteur à lit fluidisé à deux zones.....	16
II.3 Mécanisme réactionnel de la décomposition par réduction du sulfate de calcium :.....	17
Chapitre III	
Exploitation des données thermodynamiques du processus de décomposition du phosphogypse.....	19
Chapitre IV	
CARACTERISATION DU PHOSPHOGYPSE ALGERIEN.....	23
IV.1 Cinétique de déshydratation du phosphogypse.....	23
IV.2 Déshydratation par analyse enthalpique différentielle (D.S.C) :.....	26
IV.2.1 Description de l'Analyse enthalpique différentielle (D.S.C.): ..	26
IV.2.2 Expérimentation:.....	27
IV.2.3 Résultats expérimentaux et interprétation:.....	27
IV.3 Analyse chimique du phosphogypse.....	31

Chapitre V.....	
APPLICATION DU PROCEDE DE DESULFURATION GYPSE-ACIDE SULFURIQUE.....	33
A-ANALYSE CHIMIQUE.....	4
V.1-Influence du charbon sur la désulfuration:.....	4
1.1 Calcul de la quantité optimale de charbon:.....	4
1.2 Calcul du taux de conversion :.....	35
1.3 Calcination du phosphogypse en présence du charbon réducteur:	
1.4. Calcination du phosphogypse sans le réducteur:.....	35
V.2- Influence de la silice sur la désulfuration:.....	37
V.3- Influence de l'alumine sur la désulfuration:.....	38
V.4- Influence de l'argile sur la désulfuration:.....	39
V.5-Variation du taux de conversion en fonction du temps pour chaque additif	
V.6- Influence du temps de calcination:.....	41
V.7 Influence du mélange (phosphogypse-réducteur- additifs) sur la désulfuration:.....	42
V.8. Influence de la température:.....	45
B. ANALYSE PAR DIFFRACTOMETRIE X.....	49
1. Définition. Méthode.....	49
2. Conditions expérimentales:.....	50
3. Expérimentation:.....	50
3.1. Influence des additifs:.....	50
3.2. Influence de la température.....	58
Chapitre VI.....	
Etude des résidus de la calcination.....	65
VI.1 Composition potentielle du clinker:.....	65
VI.2 Etude comparative des résultats :.....	66
VI.3 Influence des impuretés.....	68
VI.3.1 Influence du P205.....	68
VI.3.2. Influence du fluor :.....	69
CONCLUSION GENERALE.....	70
BIBLIOGRAPHIE.....	73
ANNEXES.....	80
Annexe 1: Analyse chimique du phosphogypse.....	81
Annexe 2 : Données thermodynamiques:.....	86
Annexe 3: Fiches A.S.T.M.....	87
Annexe 4: Résultats expérimentaux (Diffractogramme RX).....	88

Symboles.

- G: enthalpie libre (cal/mole)..
K: constante d'équilibre.
N: rapport molaire (C/CaSO₄)
Ra: rapport massique (Al₂O₃/phosphogypse)
Rg: rapport massique (argile/phosphogypse)
Rm: rapport massique(mélange/phosphogypse)
Rs: rapport massique (SiO₂/phosphogypse)
Si: teneur initiale en soufre
Sf: teneur finale en soufre
t: temps de calcination (mn)
T: température de calcination (°C)
C₃S: silicate tricalcique
C₂S: silicate dicalcique
C₄AF: alumino-ferro tétracalcique
X: taux de conversion
C₃A: aluminate tricalcique
m_C: masse de charbon
M_C: rapport massique (charbon/phosphogypse)

INTRODUCTION

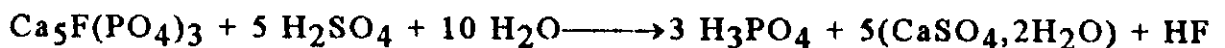
Depuis des décennies, le monde entreprend des efforts considérables en vue de l'augmentation de la production agricole pour répondre à des besoins alimentaires sans cesse croissants.

L'un des facteurs utilisés pour accroître cette production agricole est l'utilisation des engrais phosphatés qui sont obtenus à partir de l'acide phosphorique (fabriqué lui-même à partir de l'acide sulfurique) et du phosphate.

Les pays comme l'Algérie, qui possèdent de grands gisements de phosphate et qui ont besoin de grandes quantités d'acide sulfurique pour produire l'acide phosphorique et par conséquent les engrais, se trouvent confrontés à un réel problème engendré par le prix du soufre qui augmente d'année en année.

En plus du prix du soufre, la fabrication de l'acide phosphorique donne lieu à un autre problème d'autant plus sérieux qui touche à l'environnement et qui est matérialisé par la production du phosphogypse.

Le phosphogypse est un sous produit de la fabrication par voie humide, de l'acide phosphorique à partir du phosphate naturel et de l'acide sulfurique selon la réaction globale suivante:



Le développement de l'industrie de l'acide phosphorique entraîne des productions de plus en plus importantes de phosphogypse.

Au complexe des engrais phosphatés de Annaba, la production journalière de phosphogypse s'élève à 2600 T/j pour 500 T/j d'acide phosphorique [34]. Actuellement ce phosphogypse est rejeté à la mer. Les rejets de phosphogypse sont préjudiciables sur deux plans:

- ils constituent un facteur de pollution important notamment lorsqu'il s'agit de rejets à la mer ou dans des cours d'eau;
- ils occasionnent la perte de quantités importantes de soufre.

La présente étude concerne la désulfuration du phosphogypse, par voie thermique, dans le but de récupérer du soufre, sous la forme SO_2 , destiné à la fabrication de l'acide sulfurique. Par ailleurs, le résidu de la calcination a été étudié.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux différentes possibilités d'utilisation et de valorisation du phosphogypse.

Dans le deuxième chapitre, réservé aux différentes méthodes de désulfuration, nous donnons le principe de la désulfuration et le mécanisme réactionnel des réactions de décomposition du sulfate de calcium.

Le troisième chapitre est consacré à la déshydratation et caractérisation du phosphogypse Algérien.

Dans le quatrième chapitre, on montre à l'aide des données thermodynamiques la probabilité de la réaction de décomposition du $CaSO_4$ avec l'obtention du CaO et SO_2 .

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations en insistant, plus précisément, sur l'influence de certains paramètres sur le taux de conversion du sulfate de calcium présent dans le phosphogypse.

Dans le dernier chapitre réservé à l'étude des résidus de la calcination, la comparaison de la composition potentielle du clinker obtenu avec ceux publiés par d'autres auteurs nous permettra d'évaluer la validité de notre méthode de désulfuration.

Enfin, on terminera par une conclusion générale où on s'efforcera de dégager l'intérêt de ce travail et de donner les perspectives de son développement éventuel.

Chapitre I

VALORISATION DU PHOSPHOGYPSE

La nécessité de trouver des installations appropriées pour stocker les quantités aussi importantes de phosphogypse produit et les problèmes de pollution que pose le rejet de ce sous produit à la mer, incite de plus en plus à étudier les possibilités de sa valorisation.

Parmi les possibilités de récupération et de valorisation du phosphogypse nous pouvons citer notamment:

1°-Utilisation du phosphogypse pour l'amendement des sols salins:

Le soufre est le quatrième élément macronutritif pour les plantes. Le phosphogypse étant une source d'approvisionnement en soufre et en calcium peut être utilisé pour l'amendement des sols [6,24]. Son utilisation reste cependant conditionnée par:

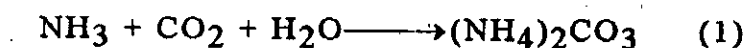
-la détermination des superficies à amender et les quantités de gypse à mettre en oeuvre.

-la proximité des terres à traiter par rapport à l'usine d'engrais de Annaba. Pour les régions éloignées de Annaba, les frais de transport ne permettraient pas une utilisation rentable du phosphogypse.

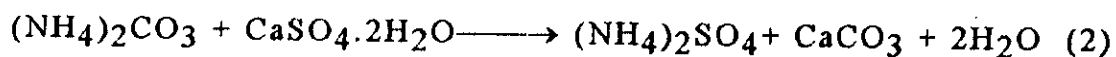
-Un traitement préalable du phosphogypse est nécessaire, notamment son séchage.

2°- Production du sulfate d'ammonium.

Le procédé de fabrication du sulfate d'ammonium à partir du gypse, dit "procédé au gypse" est connu sous le nom de procédé Mersiburg, utilise le carbonate d'ammonium, préparé à partir de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique selon la réaction (1).



La réaction entre le carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et le gypse $(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})$ donne une solution de sulfate d'ammonium et un précipité de carbonate de calcium CaCO_3 [29] selon la réaction (2).



Ce procédé est largement utilisé et le know-how à l'échelle industrielle est disponible dans différents pays (en Europe, Inde, Japon .).

La fabrication du sulfate d'ammonium à partir du phosphogypse pourrait être avantageuse sur le plan économique pour les raisons essentielles suivantes:

- disponibilité de toutes les matières premières et utilités sur le site de Annaba.

- L'utilisation du sulfate d'ammonium pour la fertilisation azotée permettrait de dégager des quantités importantes de nitrate d'ammonium qui pourraient être réservées à l'exportation.

3°) Production de plâtre et de matériaux de construction.

Les applications du phosphogypse sont nombreuses dans l'industrie des matériaux de construction, notamment dans le bâtiment où il est utilisé sous forme de plâtre et d'éléments de construction.

4°) Utilisation du phosphogypse comme adjuvant pour le ciment :

Le phosphogypse peut être utilisé comme additif au ciment et ce, de deux façons:

- Il peut être ajouté avec la préparation du clinker. La quantité à ajouter pouvant varier entre 1.5 et 3.5% .Le ciment ainsi produit est généralement meilleur que le ciment portland normal car il acquiert plus rapidement de la résistance au départ et offre également une plus grande résistance à la corrosion par les sulfates.

- Ajouté après l'élaboration du clinker, le phosphogypse permet de retarder le temps de prise. Il tend également à compenser le phénomène de contraction qui accompagne en général la prise de béton.

5°) Utilisation du phosphogypse comme matériau dans la technique routière:

La route qui absorbe les quantités considérables de matériaux a toujours constitué un domaine privilégié pour l'utilisation des déchets se présentant en grandes quantités. Les bitumes, laitiers, schistes houillers sont d'utilisation classique. Le soufre, les déchets de matières plastiques, le phosphogypse sont d'utilisation plus récentes.

Le phosphogypse est utilisé dans les couches de fondation et en terrassement.

6°)-Récupération du soufre élémentaire.

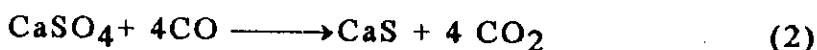
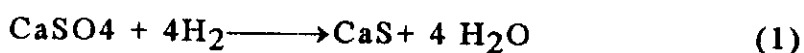
Des recherches pour la récupération de soufre élémentaire à partir du sulfate de calcium et du phosphogypse ont été menées dans plusieurs pays notamment les U.S.A, le royaume uni et l'Allemagne [29].

Les principaux procédés [25, 38] développés sont:

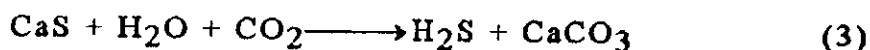
- le procédé d'Elcor Chemical Corporation (U.S.A) [29], [35]
- le procédé Natron (Brésil) [34].

6.1. Procédé Elcor:

Il est basé sur la réaction du sulfate de calcium avec un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone pour donner du sulfure de calcium suivant les réactions (1) et (2) vers 900°C,



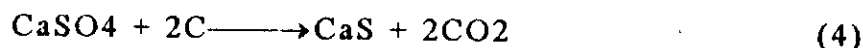
Le sulfure de calcium solide est séparé des gaz puis traité dans une tour au CO₂ et à l'eau avec formation de carbonate de calcium solide et dégagement de sulfure d'hydrogène (H₂S) gazeux suivant la réaction (3):



Le sulfure d'hydrogène est ensuite transformé en soufre dans une unité de CLAUS.

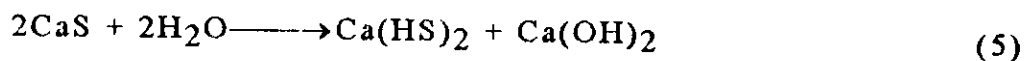
6.2. Procédé Natron:

Dans ce procédé, la réduction du sulfate de calcium s'effectue dans un four rotatif à l'aide de charbon. A 900°C le sulfure de calcium est formé selon la réaction (4):

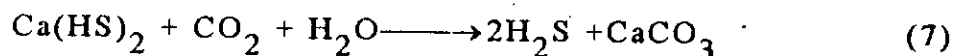
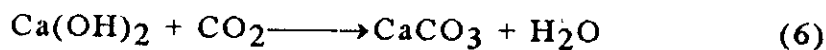


Il se présente deux options:

a) Option 1: Le sulfure de calcium est hydrolysé pour donner de l'hydrosulfure de calcium qui est maintenu en solution:



Après séparation des solides qui sont traités à l'aide de CO₂ avant leur rejet, l'hydrosulfure de calcium est traité dans un réacteur au CO₂ et à l'eau avec formation de carbonate de calcium et de sulfure d'hydrogène:



Le sulfure d'hydrogène est par la suite transformé en soufre dans une unité de clauss.

b) Option 2: Elle consiste en l'envoi direct du sulfure de calcium au réacteur où il réagit avec du CO₂, puis il est hydrolysé pour donner du carbonate de calcium et du sulfure d'hydrogène. Le carbonate de calcium solide est séparé des gaz dans des hydrocyclones. Le sulfure d'hydrogène est transformé en soufre dans une unité de Claus.

7°) Production d'acide sulfurique et de ciment:

Les résultats obtenus par les différentes sociétés notamment Chemiewer Coswig montrent que le procédé de fabrication d'acide sulfurique et de ciment à partir du gypse est techniquement maîtrisé et peut être appliqué au traitement de phosphogypse moyennant des aménagements nécessaires à la purification de ce sous produit [29, 36].

Cette dernière possibilité semble présenter un grand intérêt sur le plan économique. En effet ,elle permet de fabriquer , non pas un seul, mais deux produits, à savoir l'acide sulfurique et le ciment en réalisant un cycle acide sulfurique pratiquement complet. Ceci permet d'une part , l'arrêt des importations de soufre et d'autre part, de mettre sur le marché national une quantité importante de ciment.

Cette dernière possibilité de valorisation du phosphogypse est l'objet de notre travail.

Chapitre II

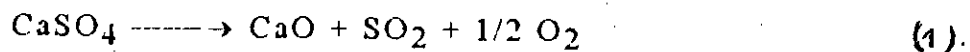
METHODES DE DESULFURATION

II.1 Principe de désulfuration.

La plupart des méthodes utilisées pour la désulfuration du gypse fait intervenir les réactions à hautes températures. Ces conditions entraînent des variations multiples du gypse [22] se résumant comme suit :

- Entre 110-180°C le gypse perd les 3/4 de son eau d'hydratation pour former l'hémihydrate ou semi-hydrate ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$).
- A 215°C l'hémihydrate perd son eau d'hydratation restante pour former l'anhydrite soluble (βCaSO_4)
- A 350°C l'anhydrite soluble change en anhydrite insoluble (γCaSO_4).
- A 1225°C l'anhydrite insoluble subit un changement isotrope dans la structure cristalline pour former (αCaSO_4).

Au delà de cette température une petite quantité d'anhydrite se décompose pour former l'oxyde de calcium et l'oxyde de soufre selon la réaction:

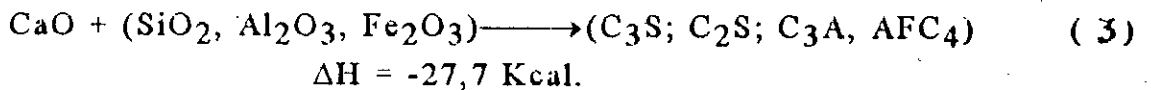
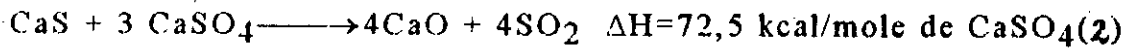


Une concentration élevée de SO_2 peut-être obtenue par addition au CaSO_4 de la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et Fe_2O_3 à hautes températures [18, 17, 16, 15]. [12, 14, 19, 22]

II.2 Procédés de désulfuration

II.2.1 Procédé Müller Kühne :

Dans ce procédé, le sulfate de calcium subit dans un four tubulaire rotatif des transformations selon les réactions suivantes:



Le carbone nécessaire à la réaction (1) est fourni sous forme de coke, les additifs nécessaires à la réaction (3) sont introduits sous forme de sable, argile, etc...

Tous ces matériaux sont séchés, broyés et finalement mélangés avec le phosphogypse préalablement préparé [3,4,6,18,19].

Le gaz dégagé durant la calcination contient environ (5-10%) de SO_2 qui pourrait être récupéré et utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique

Le CaO produit par la réaction (2) réagit ensuite avec les additifs ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$) à 1450°C environ pour former le clinker de ciment (figure 1).

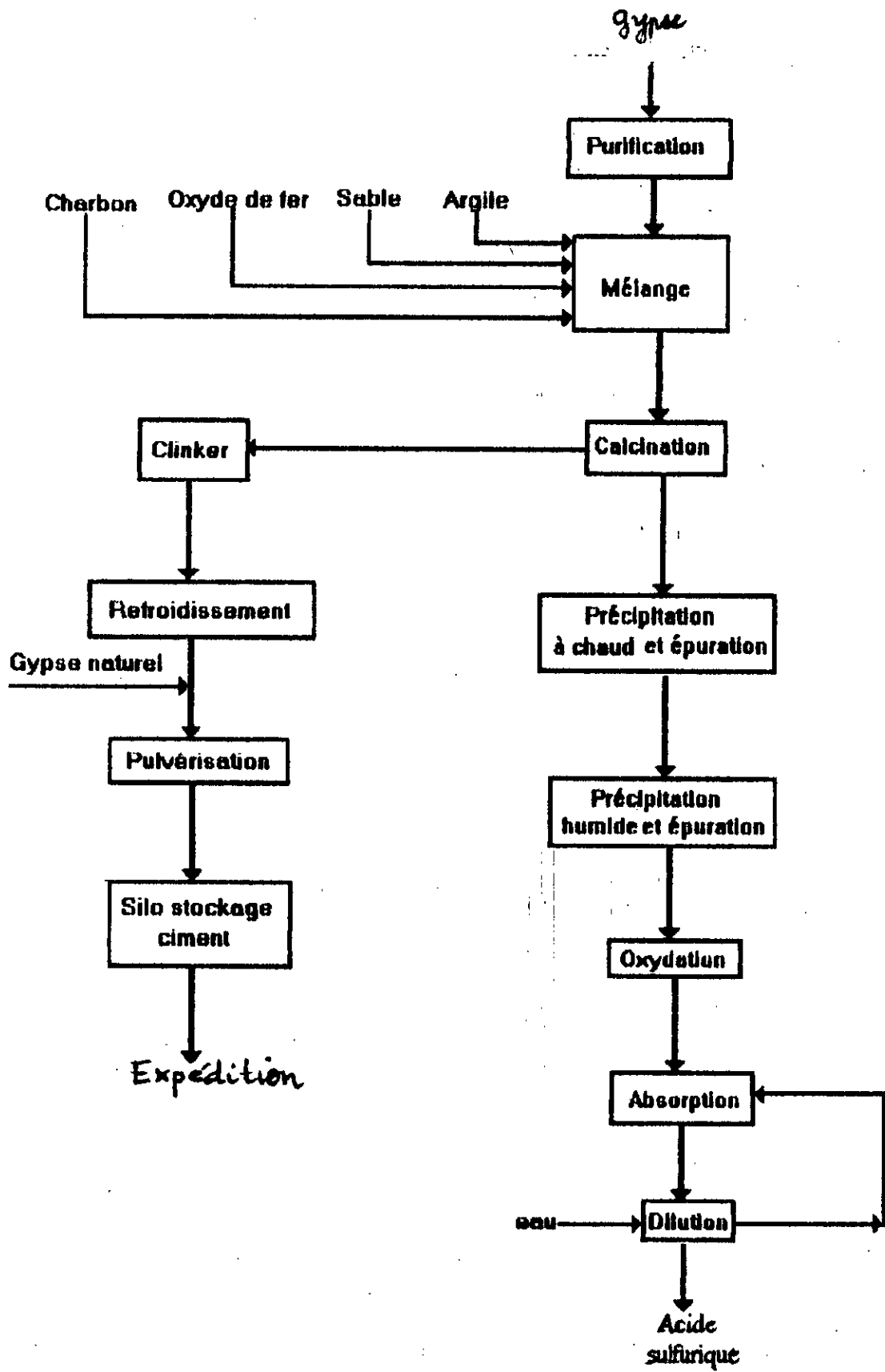


Figure 1. Fabrication d'acide sulfurique et ciment par le procédé Müller-Kühne

II.2.2 Réacteurs à lits fluidisés

Une technique pour produire le SO_2 et le CaO à partir du phosphogypse était réalisée à l'échelle de laboratoire et à l'échelle pilote dans des réacteurs à lits fluidisés [10, 24, 46, 48, 53].

Le SO_2 produit par cette méthode est convenable pour la transformation en acide sulfurique par des méthodes conventionnelles et le sous produit de la chaux vive apparaît prometteur pour un certain nombre d'applications. Des résultats similaires ont été réalisés avec deux méthodes différentes.

Dans une méthode, un solide réducteur (le charbon) a été utilisé, par contre, dans l'autre cas des réducteurs gazeux ont été utilisés. Le gaz butane- propane a été utilisé par Videnov et coll. (1978)

Les deux méthodes donnent plus de 98% de soufre dans l'intervalle de température 1100 -1200°C.

Dans un réacteur à lit fluidisé, Wheelock (1968) obtient un taux de conversion de 90% en calcinant à 1250°C pendant 1 heure des quantités équimoléculaires de CaSO_4 et SiO_2 , alors qu'en ajoutant 4% de Fe_2O_3 durant 15 mn, il obtient un taux de conversion de 100%.

11.2.3 Procédé Lurgi:

Dans un réacteur à lit fluidisé, Knosel et ses coll. (1987) en mélangeant (84% de phosphogypse, 12% d'argile, 4% de sable et approximativement 0.08 kg d'antracite/kg de phosphogypse) à 1060°C, ont obtenu une décomposition de 99%. Le clinker de ciment est obtenu en ajoutant Al_2O_3 et SiO_2 au CaO obtenu (fig 2).

Le processus Lurgi se compose essentiellement des parties suivantes:

- séchage et purification du gypse,
- calcination,
- décomposition,
- clinkerisation

Le diagramme de fonctionnement pour la production du clinker et de gaz riche en SO_2 à partir du phosphogypse est donné ci après.

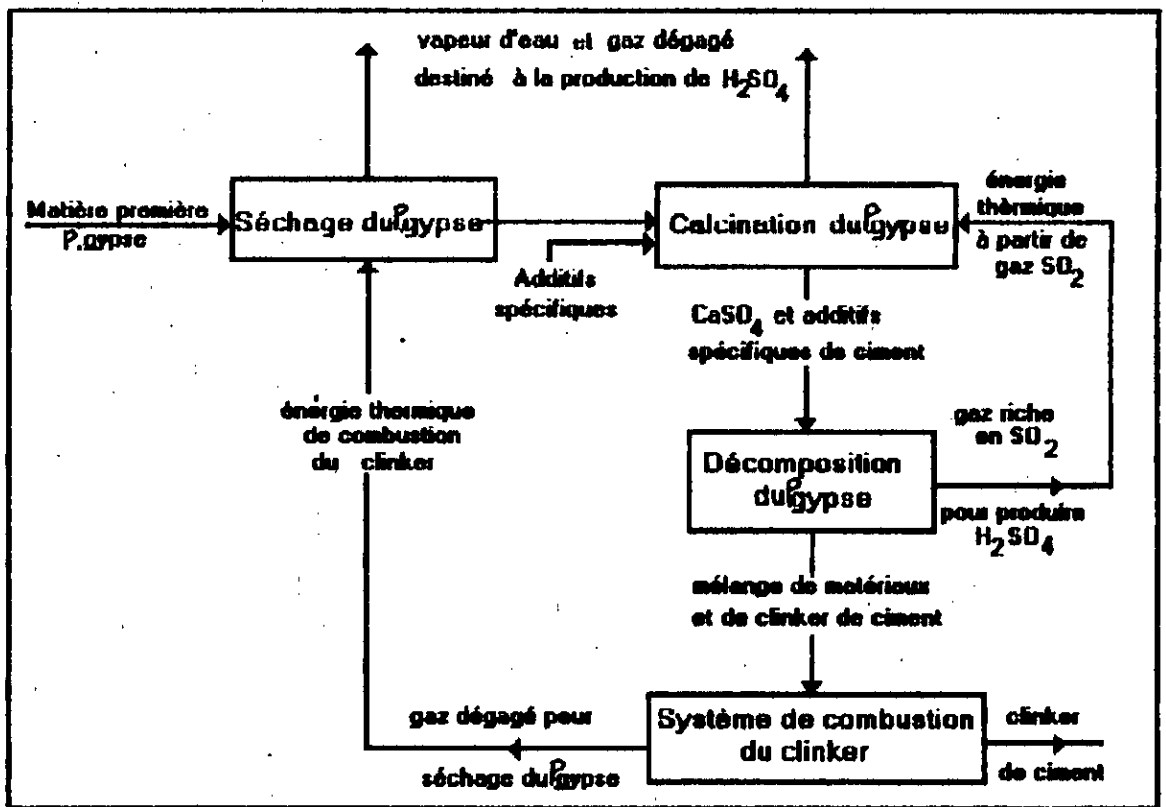


Figure 2: Diagramme de fonctionnement pour la production du clinker et du gaz SO_2 à partir du phosphogypse

II.2.4 Réacteur à lit fluidisé à deux zones:

Un processus pour la décomposition des rejets de gypse en SO_2 et CaO (chaux vive) a été démontré en utilisant un unique réacteur à lit fluidisé à deux zones opérant à des températures dans l'intervalle 1050-1150°C.

La désulfuration a été trouvée supérieure à 95% et la concentration en SO_2 était supérieure à 5%.

En réduisant la température de 1150 à 1050°C, la désulfuration du phosphogypse décline de 98 à 87% [24].

Les résultats étaient affectés notablement par la température, le débit d'alimentation et le potentiel de réduction de la zone inférieure [24,58].

Un schéma simplifié est donné ci après.

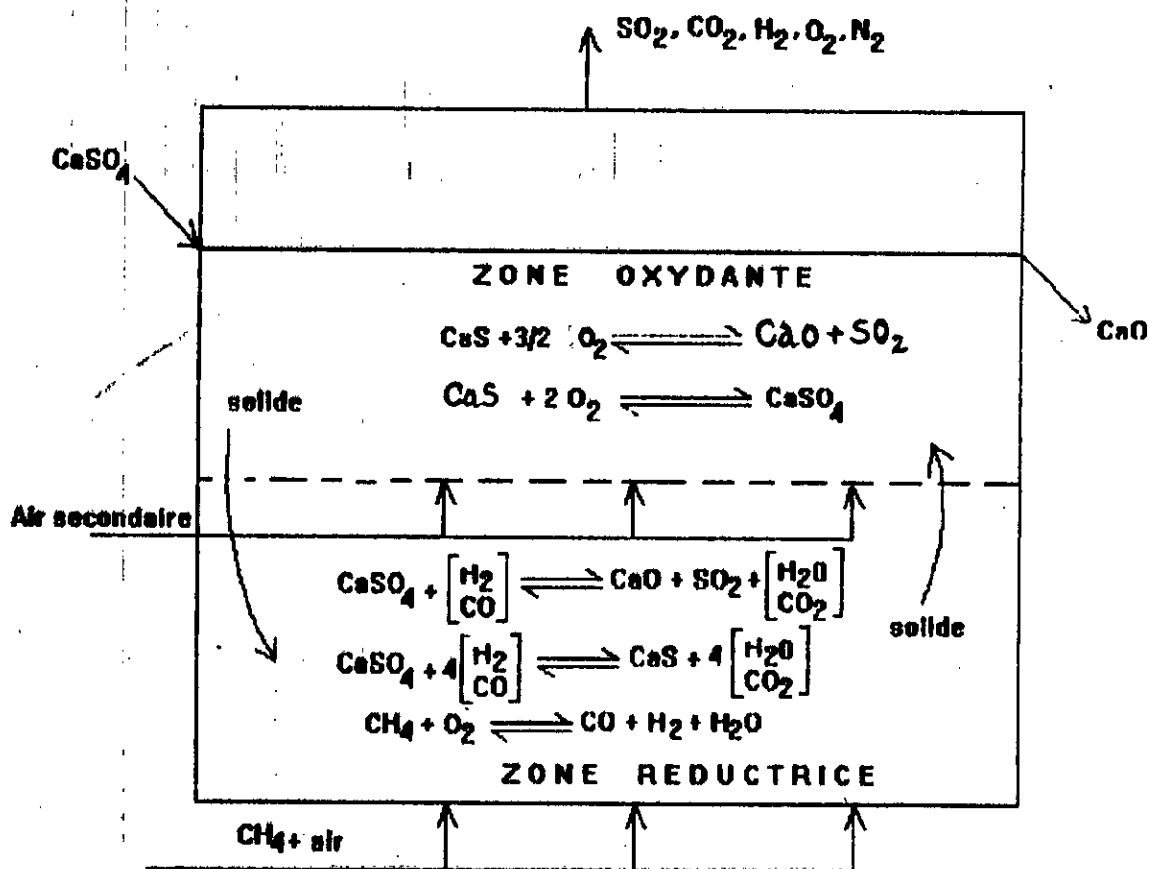
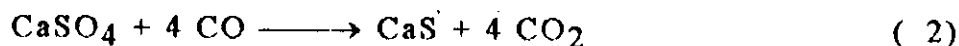


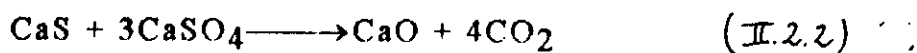
Figure 3: Réacteur à lit fluidisé à deux zones [24].

II.3 Mécanisme réactionnel de la décomposition par réduction du sulfate de calcium :

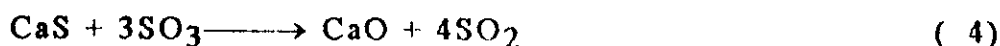
Les réactions de réduction montre que le CaS est formé comme intermédiaire. La réaction (II.2.4) est supposé procéder par des gaz intermédiaires CO₂ et CO comme indiqué ci-dessous [1 ,] :



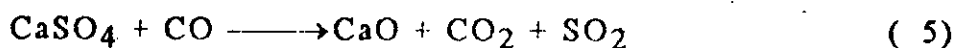
De même, il était supposé que la réaction (9) procède par étapes selon l'espèce du gaz intermédiaire SO₃ formé par dissociation du sulfate de calcium .



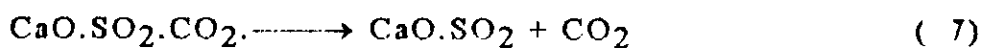
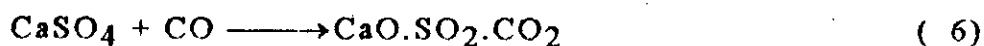
Dans l'étude ci après Chun et Yang [8] montrèrent comment la réaction (II.2.2) suit le mécanisme suivant:



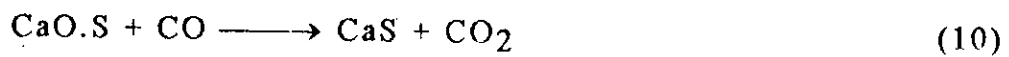
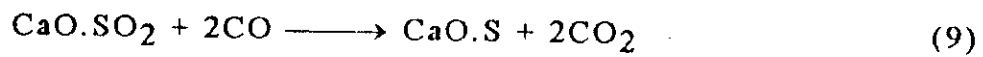
Dans d'autres nouveaux processus [5,10,18,20], le sulfate de calcium est traité avec des gaz réducteurs dans un réacteur à lit fluidisé, sous des conditions qui provoquent la réaction (5).



Robbins L. proposa un mécanisme réactionnel pour la décomposition par réduction du sulfate. Ce mécanisme comprend la réaction de CO non adsorbé avec le CaSO₄ pour produire un intermédiaire instable (réaction 6) suivi par la désorption du CO₂ (réaction 7) et puis la désorption de SO₂ (réaction 8).



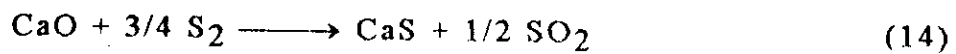
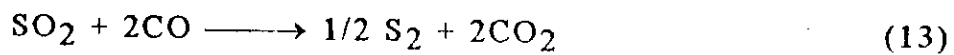
Il suggère également un mécanisme réactionnel interprétant la formation de CaS, qui se compose des réactions (6, 7) suivi des réactions (9) et (10).



Un mécanisme similaire mais moins détaillé est proposé par Pechkovski et Ketov pour expliquer la décomposition du CaSO_4 par réduction. Ce mécanisme comprend CaS comme un intermédiaire et se compose des réactions (11) et (12)



Les étapes additionnelles suivantes sont proposées pour expliquer la formation du CaS :

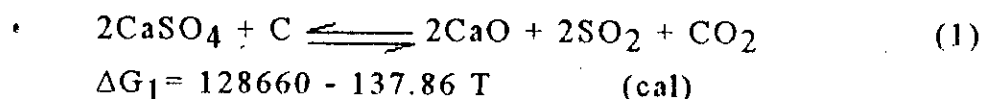


CHAPITRE III

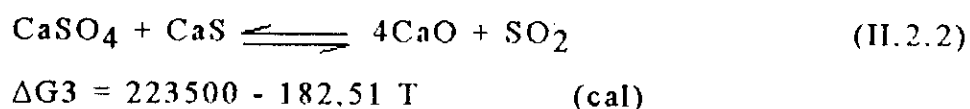
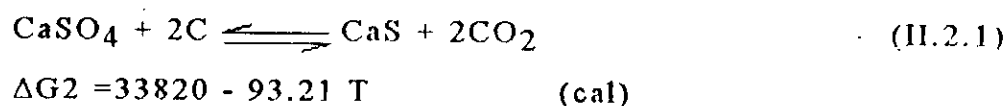
Exploitation des données thermodynamiques du processus de décomposition du phosphogypse.

Dans ce chapitre, on montre à l'aide des données thermodynamiques la probabilité de la réaction de décomposition du sulfate de calcium avec l'obtention du CaO et SO₂ dans le cas de l'application du charbon comme réducteur. Les variations d'enthalpie libre qui accompagnent les réactions de décomposition du sulfate de calcium en présence de charbon sont dérivées des travaux effectués par Turkdogan et Vinters.

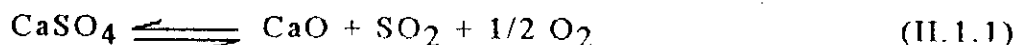
Le sulfate de calcium réagit avec le charbon suivant la réaction globale ci dessous:



Cependant, la réaction (1) s'effectue en deux étapes selon les réactions suivantes:



Le sulfate de calcium se décompose à plus de 1250°C selon la réaction:



En utilisant les constantes thermodynamiques citées en annexe (2), on déduit l'expression de ΔG pour la réaction (II.1.1).

$$\Delta H^\circ_{298} = + 119.56 \text{ kcal/mole}$$

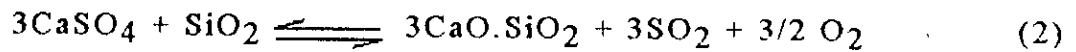
$$\Delta S^\circ_{298} = + 67.90 \text{ cal/mole degré}$$

$$\Delta C_p = - 0.04 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mole degré}$$

On néglige ΔC_p , sans tenir compte de la température, on aura :

$$\Delta G_4 = 119560 - 67.9 T \quad (\text{cal})$$

En présence de silice on aura:



$$\Delta H^\circ_{298} = 331.68 \text{ kcal/mole}$$

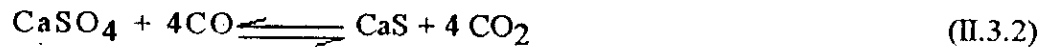
$$\Delta S^\circ_{298} = 205.5 \text{ cal/mole degré}$$

$$\Delta C_p = -0.43 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mole degré}$$

On néglige ΔC_p , sans tenir compte de la température, on aura:

$$\Delta G_5 = 331680 - 205,5 T \quad (\text{cal})$$

En utilisant CO comme réducteur l'équilibre CaS-CaSO₄ est représenté par:



$$\Delta G_6 = 47500 + 5.71 T \quad (\text{cal})$$

Les constantes thermodynamiques sont données par la littérature (Kireev V.). La valeur de ΔG° est calculée pour chaque réaction en utilisant les expressions ci dessus. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I:

Tableau I: Variation d'enthalpie libre en fonction de la température.

T (K)	$10^{-4}\Delta G_1^\circ$	$10^{-4}\Delta G_2^\circ$	$10^{-4}\Delta G_3^\circ$	$10^{-4}\Delta G_4^\circ$	$10^{-4}\Delta G_5^\circ$
298	8.76	0,60	16.91	9.93	27.04
673	3.59	-2,89	10.07	7.39	19.33
1073	-1.93	-6,62	2.77	4.67	11.12
1473	-7.44	-10.35	-4.53	1.95	2.9
1773	-11.58	-13.14	-10.01	-0.082	-3.27

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.

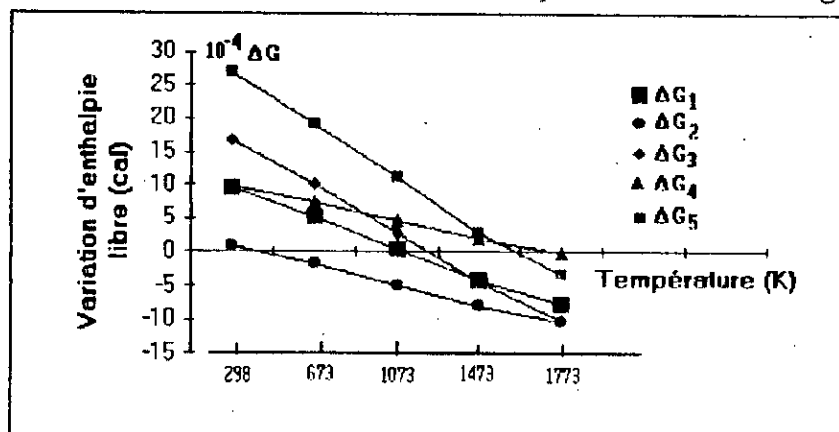


Figure 8. Variation d'enthalpie libre en fonction de la température

Les constantes d'équilibre sont calculées à l'aide de l'équation:

$$\log K = \frac{-\Delta G}{2.303RT}$$

Tableau II: Constante d'équilibre en fonction de la température

T (K)	LogK1	LogK2	LogK3	LogK4	LogK5
298	-64.24	-4.40	-123.21	-72.36	-197.02
673	-11.66	9.38	-32.48	-23.83	-62.38
1073	3.93	13.48	-5.6	-9.45	-22.5
1473	11.04	15.35	6.68	-2.88	-4.27
1773	14.27	16.18	12.26	0.1	4

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante:

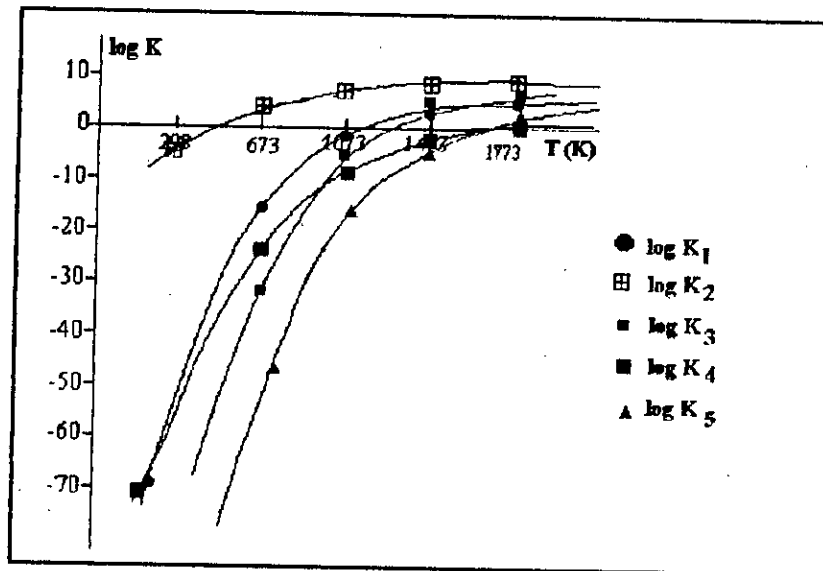


Figure . Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température

Commentaire:

Des figures $\Delta G = f(T)$ et $\text{Log } K = f(T)$, nous déduisons la température du début de décomposition du CaSO_4 pour les différentes réactions citées précédemment. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après.

Tableau III : Résultats obtenus des températures initiales de décomposition du CaSO_4

ΔG° cal	R E A C T I O N S	initiale de décomposition du CaSO_4
ΔG_4°	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	1773
ΔG°_2	$\text{CaSO}_4 + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{CaS} + 2\text{CO}_2$	363
ΔG°_3	$3\text{CaSO}_4 + \text{CaS} \rightleftharpoons 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$	1240
ΔG°_1	$2\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$	933
ΔG°_5	$3\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{SO}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2$	1620

Commentaire:

Nous constatons que les températures du début de décomposition sont 363K, 1240 et 933K respectivement pour les réactions (II.1.2), (II.2.2) et (IV.1).

Les réactions (II.21) et (IV.1) donnant SO_2 sont favorisées à hautes températures.

La réaction secondaire indésirable qui conduit à la formation de CaS est réalisable à basse température, vers 363 K.

Le début de la décomposition du CaSO_4 avec la formation de SO_2 décroît de 1773 K à 933 K en utilisant le charbon comme réducteur.

La présence de la silice (réaction IV.2) fait donc décroître la température du début de décomposition du sulfate de calcium de 1773 à 1620°C.

Pour l'obtention du CaO et SO_2 il est alors nécessaire de traiter du CaSO_4 , donc du phosphogypse, à la température au delà de 1130 K, tout en tenant compte de la norme équimoléculaire du réducteur.

Karblane et coll., en utilisant des réducteurs gazeux (H_2 , CO, CH_4 , C_2H_6) et en présence d'additifs (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) ont trouvé que l'accélération de la décomposition du CaSO_4 est plus intéressante et que la température initiale de décomposition décroît jusqu'à 650-700 K.

Chapitre IV

CARACTERISATION DU PHOSPHOGYPSE ALGERIEN

Pour cette étude, l'entreprise ASMIDAL nous a fourni un échantillon de phosphogypse qui a fait l'objet d'une analyse générale et d'un traitement thermique, après avoir subi les opérations suivantes: séchage, broyage manuel et tamisage.

IV.1. Déshydratation classique du phosphogypse

A la sortie de l'usine de fabrication d'acide phosphorique, le phosphogypse est généralement très humide. Pour l'utilisation dans le procédé gypse-acide sulfurique, on doit avoir une humidité réduite la plus constante possible du phosphogypse. Nous avons alors suivi la cinétique de déshydratation du phosphogypse à des températures variées (105°C, 150°C et 220°C).

IV.1.1. Mode opératoire:

L'échantillon de phosphogypse brut, de masse $m=10$ gr, est introduit dans l'étuve à la température fixe $T = 105^{\circ}\text{C}$. Toutes les 10 mn, on retire l'échantillon qu'on laisse refroidir, pendant 20mn, dans un dessiccateur. On pèse le nouveau poids. On remet ensuite l'échantillon dans l'étuve, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un poids constant. De même pour les autres températures.

IV.1.2. Résultats expérimentaux et interprétation:

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci après.

Tableau I: Perte de poids du phosphogypse ($m=10\text{gr}$) en fonction du temps à différentes températures (105°C , 150°C , 220°C).

Temps (mn)	Perte de poids (gr)		
	T = 105°C	T = 150°C	T = 220°C
0	0	0	0
10	1.9	2.34	2.4
20	2.09	2.83	2.99
30	2.09	3.25	3.3
40	2.1	3.56	3.61
50	2.12	3.59	3.73
60	2.12	3.6	3.75

Nous avons représenté la perte de poids du phosphogypse en fonction du temps à différentes températures.

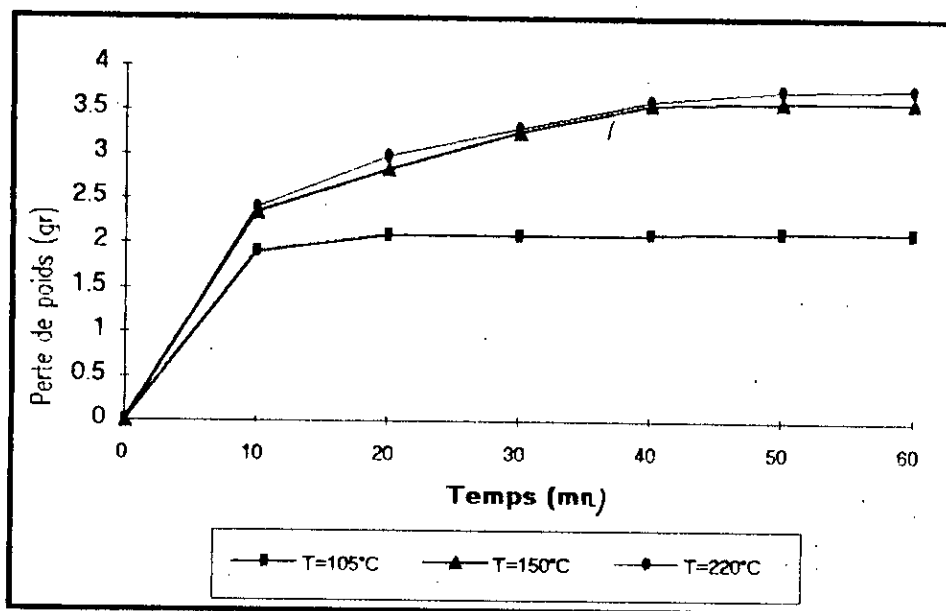


Figure 5 : Perte de poids du phosphogypse en fonction du temps à différentes températures.

Commentaire:

On distingue grossièrement trois parties:

- une perte de poids assez rapide dans des dix premières minutes;
- une perte moins rapide dans les vingt minutes qui suivent;
- une perte très lente par la suite.

Une première interprétation conduit à penser que la portion de la courbe de déshydratation à forte pente ainsi obtenue correspond à la transformation du gypse en semi-hydrate ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$), soit à la perte de 1,5 moles d'eau par le gypse; la branche suivante de la courbe (à faible pente) correspond à la perte de la 1/2 mole d'eau restante et conduisant à la formation d'anhydrite.

A la température 220°C , il s'agit d'anhydrite dit "soluble", susceptible de se réhydrater rapidement en semi-hydrate par absorption de la vapeur d'eau de l'air[27][43]

A 105°C , l'humidité obtenu est de 20.8%.

A 220°C , elle est de 37.5% et correspond à l'eau totale dégagée.

L'eau de cristallisation expérimentale est alors de 16.7%. Ce qui est faible par rapport au % théorique qui est de 20.91%.

En réalité, à 105°C l'humidité obtenu correspond à l'eau d'imbibition plus une partie de l'eau de cristallisation.

Notre méthode de calcul suppose que la destruction de l'édifice cristallin ne s'effectue qu'à une température supérieure à 105°C . Or ce n'est pas le cas, car la D.S.C montre que le dihydrate commence à se détruire à une température plus faible.

IV.2. Déshydratation par analyse enthalpique différentielle (D.S.C) :

Introduction

Tous les auteurs ayant entrepris l'étude de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sont unanimes à signaler la présence de deux pics successifs endothermique à des températures d'ailleurs controversés.

Grim et Rowland ont obtenu le double pic entre 130 et 180°C alors que pour West et Sutton les deux pics endothermiques apparaissent respectivement à 180 et à 215°C.

Aux températures plus élevées vers 390°C, plusieurs auteurs [,] ont obtenu un pic exothermique qui correspond à la transformation de l'anhydrite soluble en anhydrite insoluble.

IV.2.1 Description de l'Analyse enthalpique différentielle (D.S.C) :

L'analyse enthalpique différentielle (figure 5) ne diffère pas beaucoup de l'analyse thermique différentielle sur le plan appareillage. L'appareil est constitué de deux fours contenant respectivement la référence et le matériau à étudier, la mesure repose sur le principe de compensation de puissance lorsqu'une réaction endothermique ou exothermique se produit.

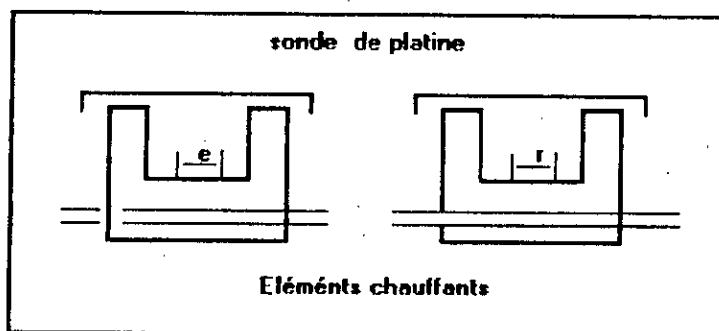


figure 5: four de D.S.C

Le système est divisé en deux boucles, l'une sert au contrôle de la température. Les températures de l'échantillon et de la référence peuvent augmenter à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée. La seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrer de manière à réduire cette différence.

IV.2.2 Expérimentation:

L'étude a été effectuée au moyen d'un appareil "Setaram D.S.C 92". L'expérience a été faite sous une atmosphère d'hélium avec des creuets en aluminium de forme cylindrique contenant 14.1 milligrammes de phosphogypse brut. L'échantillon de référence est de l'alumine calcinée. La courbe D.S.C obtenu est alors constituée de deux pics endothermiques plus ou moins bien séparés selon la vitesse de chauffage. La figure (6) donne le résultat obtenu à la vitesse de 10°C/mn. Une analyse a été effectuée à 20°C/mn. Elle n'a pas donné de résultat du fait que la vitesse de chauffage assez élevée.

IV.2.3 Résultats expérimentaux et interprétation:

On distingue deux pics endothermiques dans l'intervalle de température 87-175°C. On constate que la déshydratation est décelable à partir de 87.95°C.

Gardet J.J. et ses coll. ont obtenu 86°C sous air comme température de début de déshydratation du sulfate de calcium dihydraté.

Le premier pic (max 110°C) apparaît dans l'intervalle de température 88-125°C. Il traduit sensiblement le départ de 1.5 moles d'eau et correspond à la transformation endothermique du dihydrate en hémihydrate.

Avec l'accroissement de la température, il apparaît un deuxième pic endothermique (max 158°C) dans l'intervalle de température 127.1-175°C, moins intense, correspondant au départ de 0.5 mole d'eau de l'hémihydrate avec formation de l'anhydrite soluble.

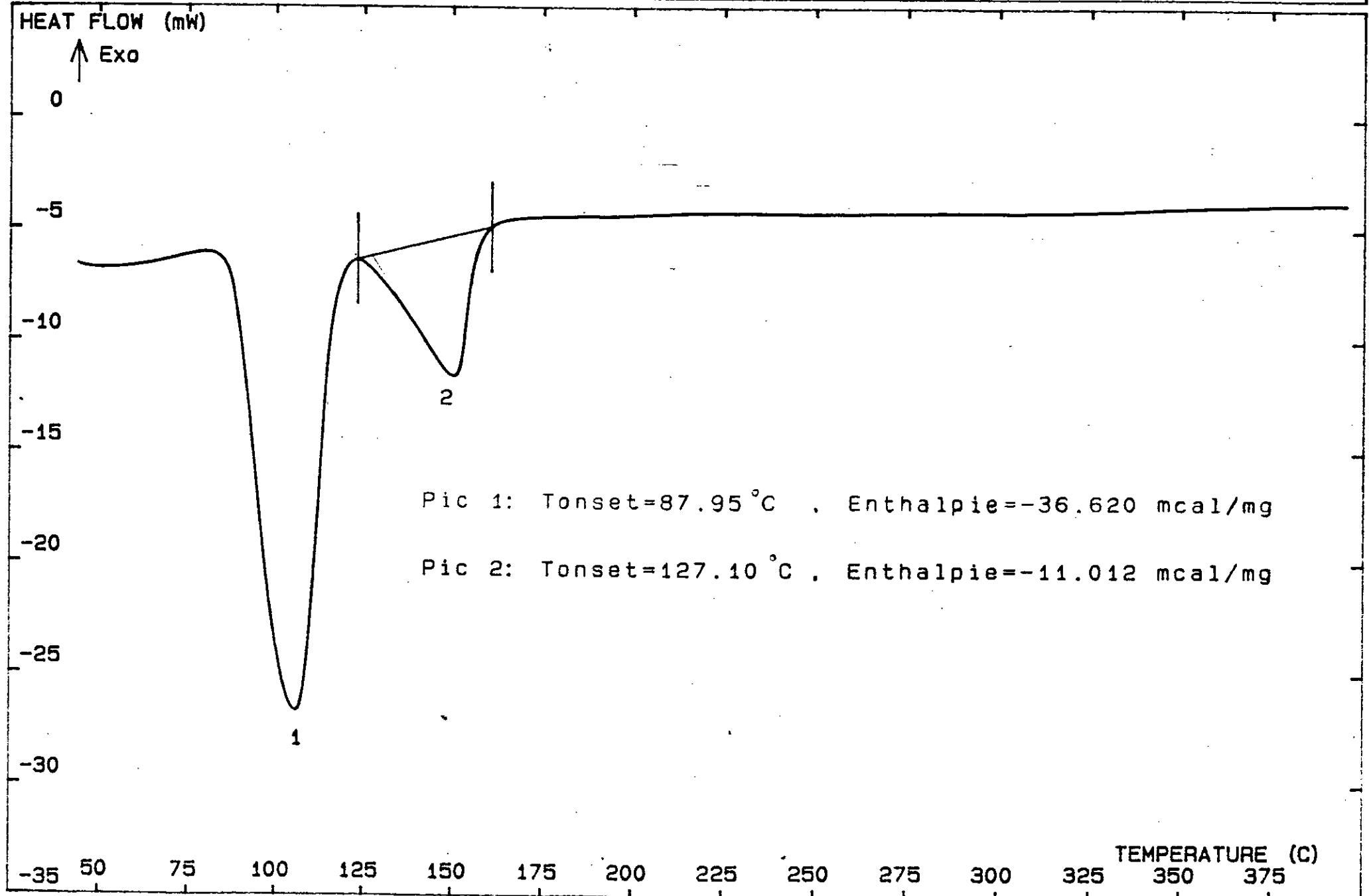
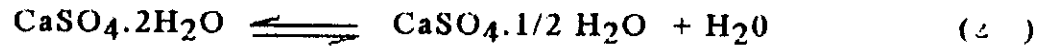


Fig6. Déshydratation du phosphogypse par D.S.C

Commentaire:

La déshydratation du phosphogypse s'opère en deux étapes en donnant d'abord de l'hémihydrate puis du sulfate anhydre. C'est ce qu'on peut exprimer sous la forme de l'équation suivante:



L'enthalpie de la réaction (25) est obtenue égale à 36.620 kcal/mgr.

Ce comportement semble être lié à la structure même du gypse [18] où l'on peut distinguer deux modes de liaison des molécules d'eau (figure 7).

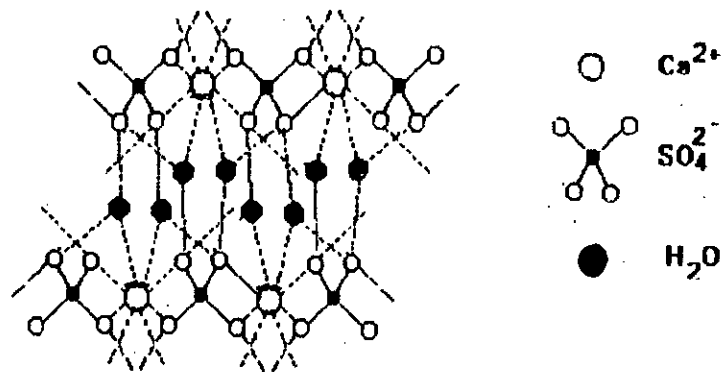


figure 7: structure du dihydrate selon Pascal [18].

-Une liaison type I, forte, avec un ion Ca et un oxygène du feuillet dont elles font partie;

-Une liaison type II, faible, avec un ion oxygène du feuillet adjacent.

Le stade suivant de la déshydratation est la formation du sulfate anhydre. Les équations se complètent donc ainsi:



L'enthalpie de la réaction (26) est obtenue égale à 11.012 kcal/mgr.

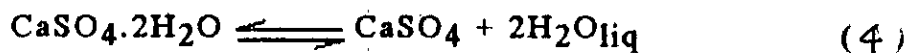
Le départ de l'eau s'opère donc progressivement et la déshydratation complète entraîne finalement la destruction de l'hémihydrate avec formation du réseau de l'anhydrite.

A des températures assez élevées ($T > 390^\circ\text{C}$) l'anhydrite soluble change en anhydrite insoluble.



Si l'on poursuit la calcination il se forme au delà de 1200°C de l'anhydrite "surcuit".

Kelley et coll [9] donnent l'équation (1) pour la réaction globale de déshydratation du gypse.



$$\Delta G = 163.89T + 0.125T^2 - 65.17T \log T - 2495 \quad (\text{cal/mole}). \quad (1)$$

Pour obtenir la transformation en anhydrite "insoluble" stable, il faut en effet, chauffer à des températures bien supérieures, voisines de 350°C [22, 37]. [22, 43]

IV.3 ANALYSE CHIMIQUE DU PHOSPHOGYPSE

Les méthodes d'analyse utilisées sont classiques, nous les rappelons brièvement:

-L'anhydride sulfurique SO_3 est précipité sous forme de BaSO_4 et dosé par gravimétrie.

- L'oxyde de calcium CaO , l'oxyde de magnésium MgO et l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 sont dosés par complexométric à l'éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A).

- L'oxyde de fer Fe_2O_3 est déterminé par colorimétrie à l'acide sulfosalicique.

-La silice SiO_2 est précipité sous forme d'acide silicique H_2SiO_3 et dosé par gravimétrie.

- Le fluor est déterminé par potentiométrie.

- L'anhydride phosphorique P_2O_5 est déterminé par colorimétrie (formation d'un complexe phosphovanado molybdique).

Les différentes méthodes sont décrites en annexe. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-après.

Tableau II: Résultats des analyses du phosphogypse effectuées à la cimenterie de Chlef.

CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	F	H ₂ O
35.98	43.71	0.46	0.16	0.48	0.39	1.64	0.6	16.70

Tableau III : Résultats des analyses effectuées par ASMIDAL

Composés	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	F	H ₂ O
Analyse du 31/1/84	32.07	45.02	0.90	0.00	0.075	0.086	1.46	0.42	20.23
Analyse du 30/3/84	32.63	46.60	0.78	0.09	0.00	0.035	1.27	0.62	18.62

Interprétation des résultats:

Les résultats que nous avons obtenus sont comparables à ceux relevés par ASMIDAL sur la base de l'analyse chimique.

Les analyses chimiques montrent que le phosphogypse est humide et surtout constitué de sulfate de calcium (75-80%). Il contient d'autres composés chimiques (silice, fluor, oxyde de fer, oxyde de magnésium et oxyde d'aluminium). Les derniers éléments sont présents à l'état de traces.

Chapitre V

APPLICATION DU PROCÉDE DE DESULFURATION GYPSE- ACIDE SULFURIQUE

Après avoir déterminé la teneur en soufre de notre phosphogypse, nous essayons de rechercher les quantités optimales de chacun des additifs et d'étudier leurs influences sur la désulfuration.

On note par ailleurs, que toutes les expériences qui suivent ont été effectuées, dans un four à moufle "Heuraeus", à une température de 1000°C pendant une heure, en utilisant 10 gr de phosphogypse.

A-ANALYSE CHIMIQUE

V.1. Influence du charbon sur la désulfuration:

Le charbon utilisé a été préalablement séché à 350°C, broyé et tamisé. Seules les particules de diamètres (0.08 - 0.125 mm) ont été utilisées. Notre charbon est du type peu cendreuse (5 % de cendres).

1.1. Calcul de la quantité optimale de charbon:

La calcination du phosphogypse en présence de différentes quantités de charbon a été effectuée dans les conditions citées précédemment.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau VII: Résultats de la calcination du phosphogypse en présence de différents teneurs en charbon à 1000°C et t= 1 heure.

m_c (gr)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
X%	0	13.5	22.5	26.3	28.6	28.6	28.6	28.6

Nous avons tracé le graphe $X \% = f(M_c)$ correspondant au taux de conversion du phosphogypse en fonction de *rapport* M_c

des charbon / phosphogypse

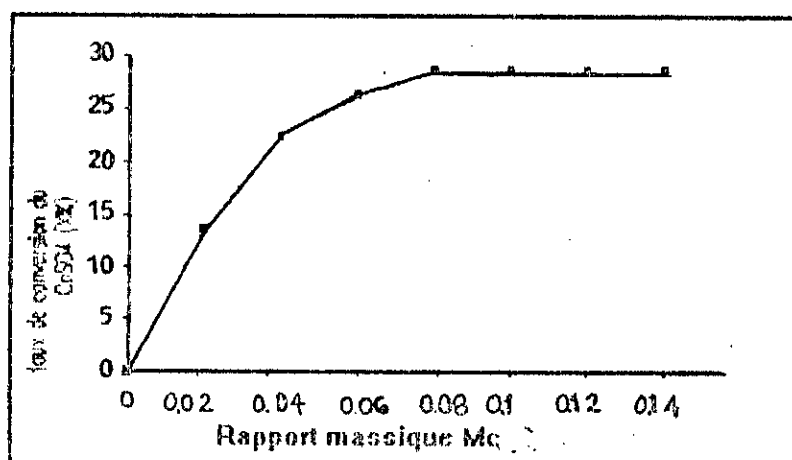


Figure 10: Taux de conversion du $CaSO_4$ en fonction du rapport massique M_c (C/phosphogypsc)

Commentaire:

La figure (10) montre que le taux de conversion augmente avec le rapport massique M_c et devient constant ensuite pour $M_c > 0.08$. Nous déduisons alors que le rapport massique optimal M_c est égal à 0.08, c'est-à-dire $m_c = 0,8$.

Par le contrôle de la quantité de charbon ajouté à la quantité de sulfate, la réaction préférentielle peut être réalisée pour donner essentiellement chacun du SO_2 et CaS .

En présence de petites quantités de charbon, le sulfate est décomposé en CaO et SO_2 . En présence de grandes quantités de charbon, les produits de réactions sont CaS et CO_2 [41].

Il a été trouvé qu'en augmentant le rapport N ($C/CaSO_4$) jusqu'à 3, la vitesse de décomposition et le taux de conversion ont assez augmenté pour l'obtention du sulfure de calcium [1].

1.2 Calcul du taux de conversion :

Après analyse chimique du produit résiduel de la calcination, le taux de conversion est calculé selon la relation ci-dessous:

$$X\% = \frac{S_i - S_f}{S_i} \times 100$$

1.3 Calcination du phosphogypse en présence du charbon réducteur:

Nous avons calciné le mélange (phosphogypse - charbon) à 1000°C durant des temps de séjour différents. Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci après.

Tableau VIII: Résultats de la calcination du phosphogypse en fonction du temps à 1000°C, en présence du réducteur; $m_c = 0.8 \text{ gr}$

t (mn)	0	10	20	30	40	50	60
X%	0	18.60	27.27	28.92	28.60	29.08	28.70

1.4. Calcination du phosphogypse sans le réducteur:

Nous avons effectué le même essai que précédemment mais, sans le réducteur. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau IX: Taux de conversion du phosphogypse en fonction du temps à 1000°C.

t (mn)	0	10	20	30	40	50	60
X%	0	8.53	8.69	8.99	9.08	9.11	9.09

Nous avons tracé le graphe $X \% = f(t)$ représentant le taux de conversion du phosphogypse en fonction du temps, avec et sans le réducteur.

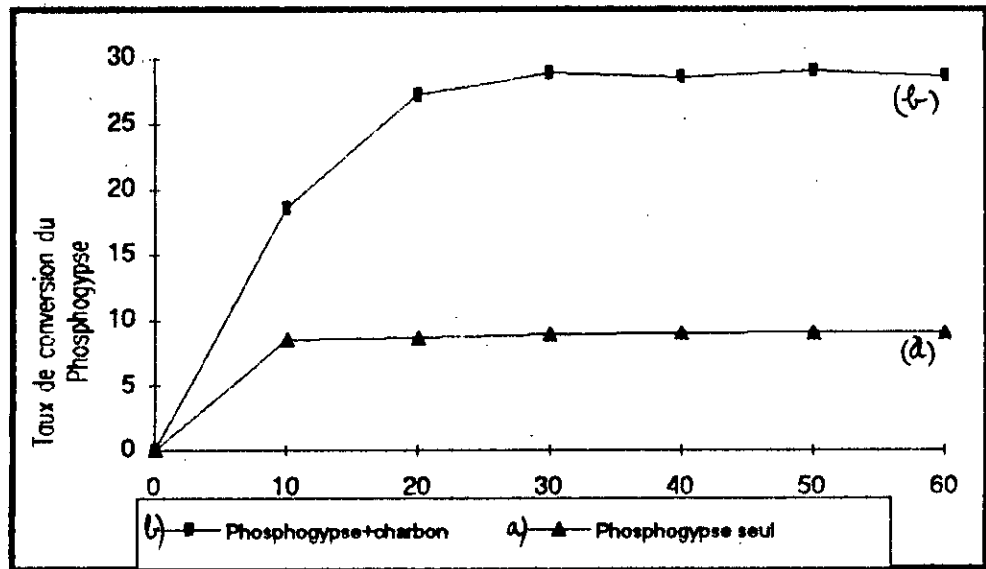


Figure 11. Taux de conversion du phosphogypse en fonction du temps

Interprétation des résultats:

La figure (11b) montre que le taux de conversion du phosphogypse est assez rapide durant le premier quart d'heure, moins rapide durant le deuxième quart d'heure et constant ensuite. Par contre, la figure (11a) montre que le taux de conversion est très faible.

A la température de 1000°C pendant 1 heure de calcination, la présence du réducteur augmente considérablement le taux de conversion du phosphogypse. Il est de 28.6 % en présence du réducteur contre 8 % en son absence.

Nous concluons alors que le charbon a une influence remarquable sur la décomposition thermochimique du sulfate de calcium présent dans le phosphogypse.

V.2- Influence de la silice sur la désulfuration:

De la même manière, nous avons calculé le rapport massique optimal R_s . Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci après.

Tableau X: Résultats de la calcination du phosphogypse en fonction de la teneur en silice à $T = 1000^\circ\text{C}$; $t = 1\text{h}$; $m_c = 0.8\text{gr}$

m_s	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8
R_s	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28
X%	0	32.00	35.21	35.20	34.50	34.50	35.24	35.02

Nous avons tracé le graphe $X\% = f(R_s)$ représentant le taux de conversion du phosphogypse en fonction du rapport massique R_s ($\text{SiO}_2/\text{P.gypse}$) à $T = 1000^\circ\text{C}$ et $t = 1\text{h}$.

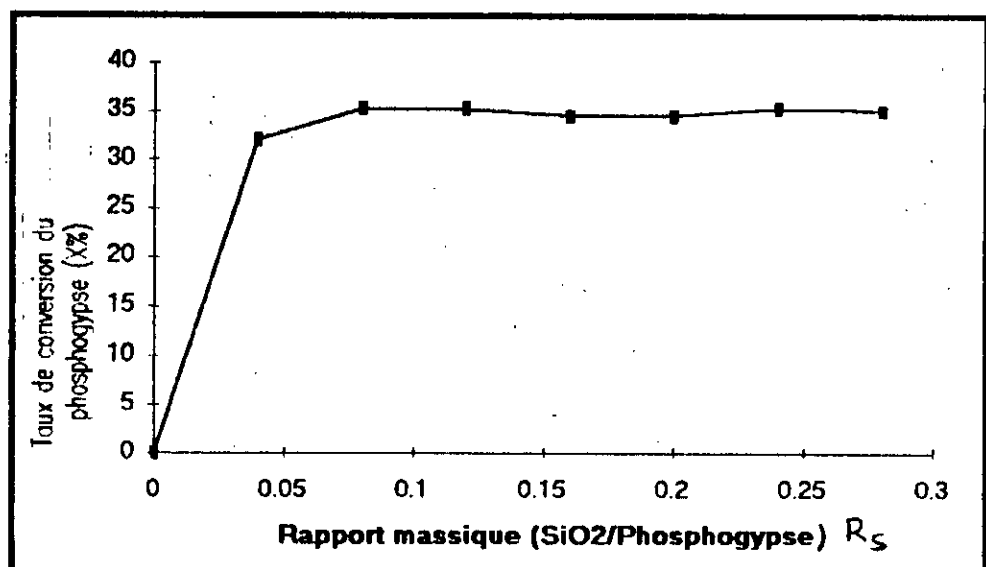


Figure 12: Taux de conversion du phosphogypse en fonction du rapport massique R_s ($\text{SiO}_2 / \text{Phosphogypse}$) à $T=1000^\circ\text{C}$ et $t = 1\text{h}$; $m_c = 0,8\text{gr}$

Résultats et discussion:

De la figure 12, nous déduisons que le rapport massique R_s est égal à 0,1. L'analyse de notre échantillon résiduel après calcination a donné 28.32% de SO_3 ce qui correspond à un taux de conversion de 35.21%.

V.3- Influence de l'alumine sur la désulfuration:

De même que précédemment, nous avons calculé le rapport massique optimal R_a (alumine / phosphogypse). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci après.

Tableau XI: Résultats de la calcination du phosphogypse en fonction de la teneur en alumine à $T = 1000^\circ\text{C}$ et $t = 1\text{h}$; $m_c = 0.8\text{gr}$

$m\text{Al}_2\text{O}_3$	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
R_a	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24
X%	0	29.95	31.26	31.66	31.45	31.56	31.66

Nous avons tracé le graphe $X \% = f(R_a)$ représentant le taux de conversion du phosphogypse en fonction du rapport massique R_a (alumine/ phosphogypse) à $T = 1000^\circ\text{C}$ et $t = 1\text{h}$; $m_c = 0.8\text{gr}$

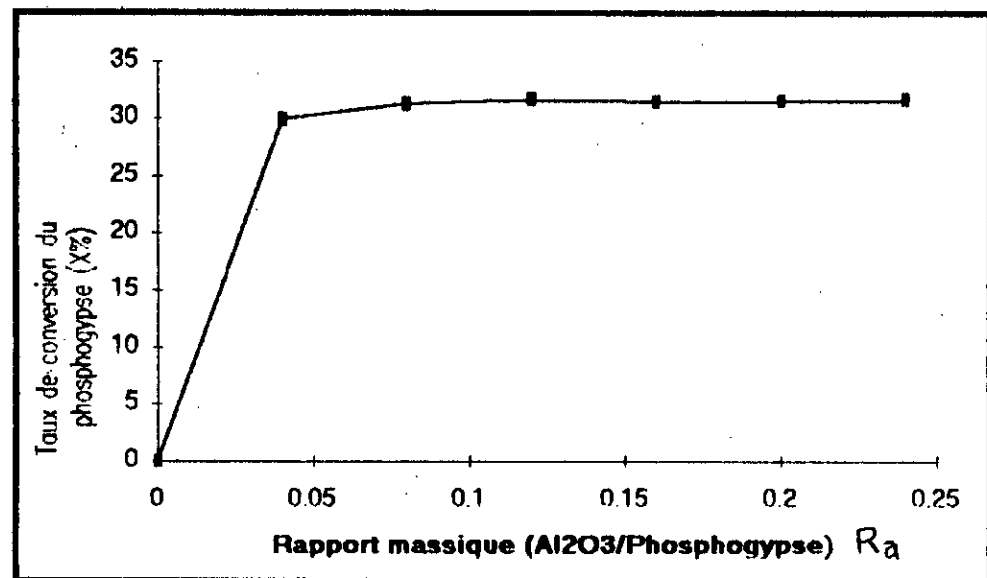


Figure 13 :Taux de conversion du phosphogypse en fonction du rapport massique R_a ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Phosphogypse}$) à $T=1000^\circ\text{C}$ et $t = 1\text{h}$; $m_c = 0.8\text{gr}$

Résultats et discussion:

Le rapport massique R_a obtenu est de 0.08. L'analyse de l'échantillon résiduel après calcination donne un taux de conversion de 31,66 % .

V.4- Influence de l'argile sur la désulfuration:

L'argile utilisée est la bentonite de Mostaganem dont la composition chimique est donnée ci après:

Tableau XII: Composition chimique de la bentonite de Mostaganem [28]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	S
66.00	14.20	2.42	3.86	3.00	0.34	1.42	1.30	0.03	0.07	0.10

Le rapport massique optimal R_g (argile/phosphogypse) est obtenu de la même manière que précédemment. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tableau XIII: Résultats de la calcination du phosphogypse en fonction de la teneur en argile à T = 1000°C et t = 1h; m_c = 0.8 gr

m _{arg}	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8
R _g	0	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28
X%	0	33.4	36.5	39.2	40.2	41.8	42.2	42.3

Nous avons tracé aussi le graphe X % = f (R_g) représentant le taux de conversion du phosphogypse en fonction du rapport massique R_g (argile / phosphogypse) à T = 1000°C et t = 1 h.

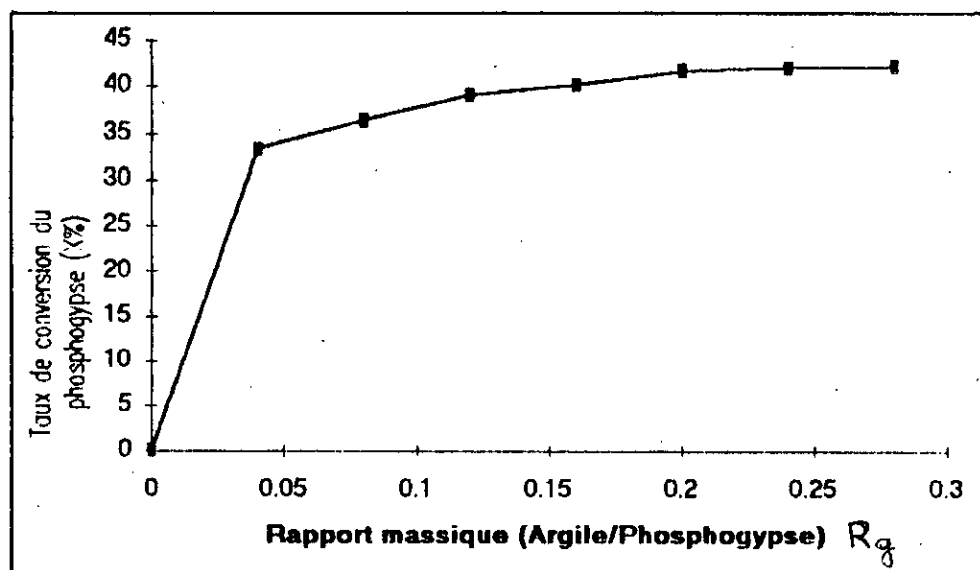


Figure 14: Taux de conversion du phosphogypse en fonction du rapport massique R_g (argile / phosphogypse) à T=1000°C et t = 1h

Résultats et discussion:

Le rapport massique optimal Rg (argile/phosphogypse) est obtenu égal à 0,2. L'analyse du produit résiduel après calcination donne un taux de conversion de 42.3%.

V.5 Variation du taux de conversion en fonction du temps pour chaque additif:

Pour chacun des additifs, nous avons représenté le taux de conversion du mélange (phosphogypse-charbon-additif) en fonction du temps à 1000°C. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci dessous:

Tableau XIV: Taux de conversion du mélange (phosphogypse + réducteur + additif) en fonction du temps de séjour à 1000°C; $t = 1h$; $m_c = 0.8g$

t(mn)	0	10	20	30	40	50	60
X%Al ₂ O ₃	0	19.0	26.5	30.2	30.9	32.0	31.6
X%SiO ₂	0	22.9	27.5	34.3	35.6	35.3	35.6
X%argile	0	24.2	30.2	36.5	40.8	42.3	42.3

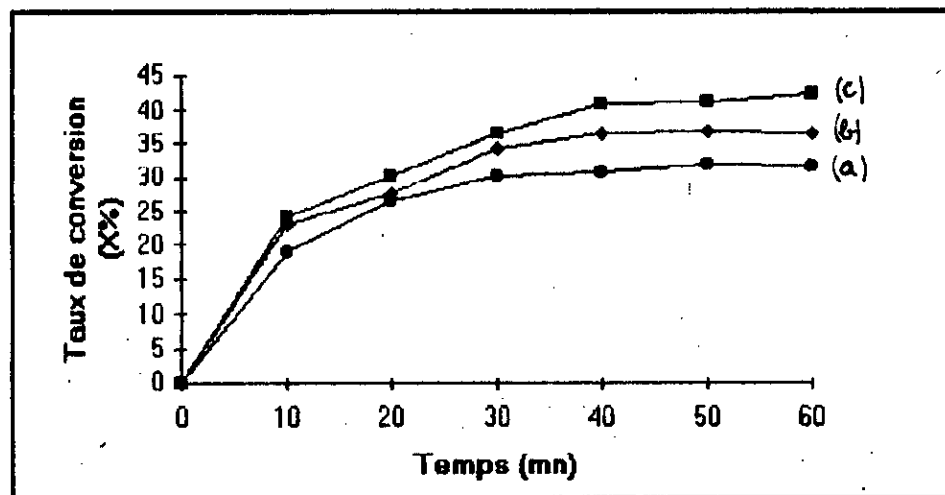


Figure 5. Variation du taux de conversion du mélange (phosphogypse-additif) en fonction du temps à 1000°C

a) ● Al₂O₃ b) ◆ SiO₂ c) ■ Argile

Interprétation des résultats:

On constate que le taux de conversion du sulfate de calcium est assez important en utilisant chacun des additifs. Il est de 32, 35, et 42% en utilisant respectivement l'alumine, la silice et l'argile à 1000°C durant une heure de calcination.

Il apparaît que l'argile est un adjuvant favorisant, d'une manière remarquable, la décomposition du sulfate de calcium.

Il résulte de ces essais qu'à travers des additifs appropriés, il est possible d'accélérer le processus de décomposition thermochimique du sulfate de calcium présent dans le phosphogypse.

V.6 Influence du temps de calcination:

A partir des essais effectués précédemment, nous constatons que le taux de conversion augmente avec la durée de la calcination jusqu'à $t = 40$ mn. Au delà de cette valeur le taux de conversion est constant.

Nous déduisons alors que le temps optimum de traitement thermochimique du phosphogypse est de 40 mn.

V.7 Influence du mélange (phosphogypse-réducteur- additifs) sur la désulfuration:

Au mélange (phosphogypse + charbon + argile), nous avons ajouté diverses quantités de silice.

Les résultats de la calcination de ce mélange sont récapitulés dans le tableau suivant:

Tableau XV: Résultats de la calcination du mélange (phosphogypse + charbon + argile + SiO₂) à T = 1000°C et 40 mn.

m _{SiO₂}	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
X%	0	19.5	34.3	41.0	43.2	46.1	46.2	46.1

Les résultats obtenus montrent qu'en ajoutant au mélange (phosphogypse-charbon-argile) une quantité optimale de silice égale à 10.1, le taux de conversion du CaSO₄ serait de 46%.

Nous avons ensuite calciné le mélange (phosphogypse-charbon-argile-SiO₂) après avoir ajouté diverses quantités d'alumine.

Les résultats de la calcination de ce mélange sont récapitulés dans le tableau ci dessous:

Tableau XVI: Résultats de la calcination du mélange (phosphogypse + charbon + argile + SiO₂ + Al₂O₃) à T=1000°C et t = 40 mn, m_c = 0.8

m _{Al₂O₃}	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
X%	0	33.3	42.1	45.5	48.4	50.3	52.3	53.2	53.2

Nous avons représenté le taux de conversion du mélange précédent en fonction de la teneur en alumine à T = 1000°C et t = 40 mn

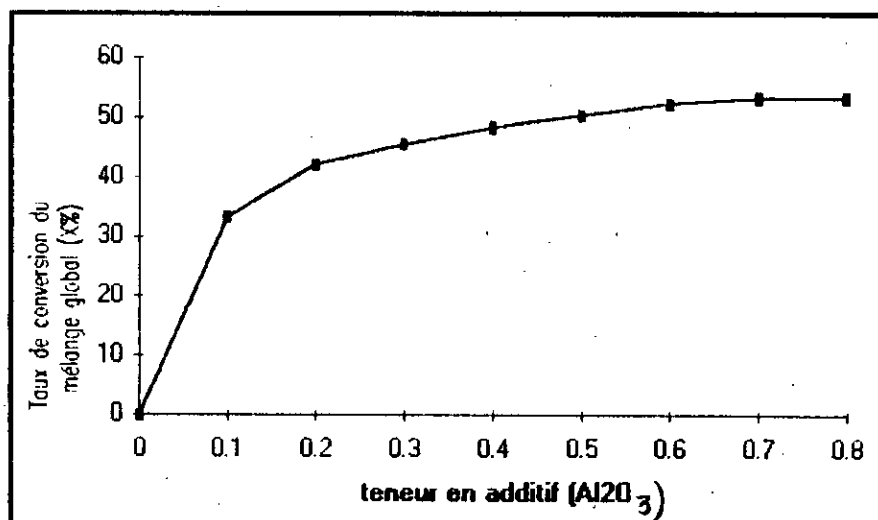


Figure 16. Taux de conversion du mélange global en fonction de la teneur en alumine à $T = 1000^{\circ}\text{C}$ et $t = 40$ mn.

Résultats expérimentaux et interprétation:

La calcination du phosphogypse en présence du réducteur, à 1000°C pendant 40mn, montre que la désulfuration est remarquante en utilisant chacun des additifs, comme le montre le tableau ci dessous:

Tableau XVII: Taux de conversion du phosphogypse en présence du charbon pour chacun des additifs à $T=1000^{\circ}\text{C}$ et $t = 40$ mn; $m_c = 0.8\text{gr}$

Additifs	SiO ₂	Al ₂ O ₃	argile	mélange
X%	35.21	31.66	42.3	53.03

Le mélange global, obtenu est constitué de 72% de phosphogypse, 15% d'argile, 7% de silice et 6% d'alumine. On ajoute 0.8 gr de charbon pour 10gr de phosphogypse.

Commentaire:

Le tableau ci dessus montre que le mélange global donne un meilleur taux de conversion par rapport aux différents additifs.

On constate qu'il est possible, par une adjonction de quantités appropriées de silice et d'alumine au mélange (phosphogypse-charbon-argile) d'obtenir une élévation notable du rendement.

A 1000°C, nous avons obtenu une désulfuration remarquable en utilisant les différents additifs alors que le sulfate de calcium pur ne commence à se décomposer que vers 1500°C.

Ces résultats confirment donc l'utilité de l'usage de ces additifs pour abaisser la température de réaction et faciliter ainsi la décomposition du sulfate de calcium présent dans le phosphogypse.

Les différents additifs introduits avec le phosphogypse et le charbon n'entrent pas dans les réactions principales de désulfuration (II.2.2; IV.1) (~~II.2.2, IV.1~~) mais, ont un effet accélérateur sur la vitesse de désulfuration en favorisant d'autres réactions.

V.8. Influence de la température:

Nous avons calciné le mélange (phosphogypse - charbon - additifs) à différentes températures pendant 40 mn. Les produits résiduels ont été analysés et les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux ci après.

Tableau XVIII.1 : Teneur en soufre en fonction du temps à T=1000°C

t (mn)	0	10	20	30	40	50
ΔmSO_3	0	5.9	10.58	14.21	17.48	18.12
%SO ₃	43.71	33.96	26.44	21.77	20.50	20.50

Tableau XVIII.2 : Teneur en soufre en fonction du temps à T=1100°C.

t (mn)	0	10	20	30	40	50
ΔmSO_3	0	10.71	18.36	23.17	24.63	25.11
%SO ₃	43.71	33.02	25.35	20.54	19.16	18.61

Tableau XVIII.3 : Teneur en soufre en fonction du temps à T=1150°C

t (mn)	0	10	20	30	40	50
ΔmSO_3	0	19.41	25.44	29.94	30.27	30.82
%SO ₃	43.71	24.30	18.27	13.77	13.08	12.89

Nous avons représenté la teneur en soufre en fonction du temps à différentes températures (figure 17).

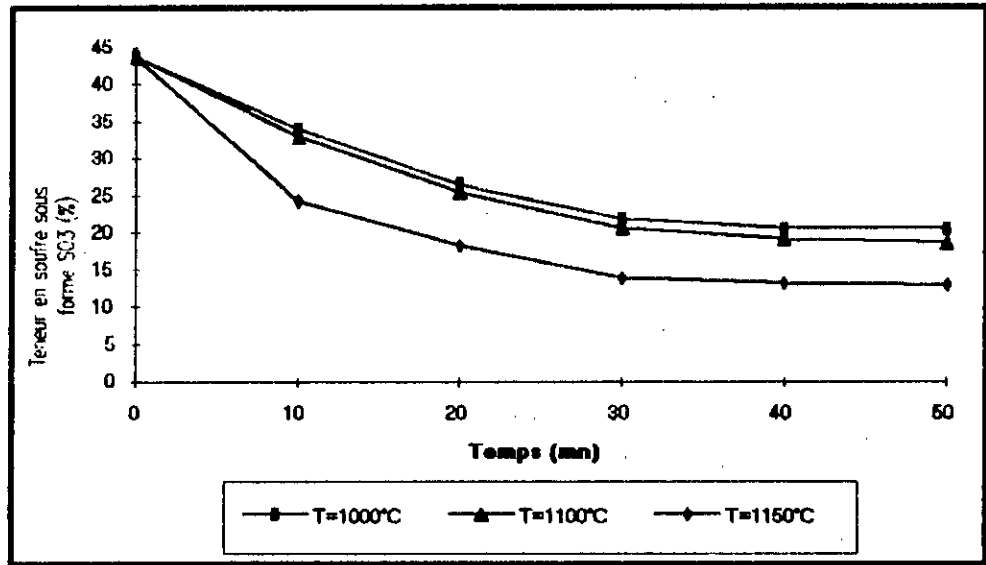


Figure 17: Teneur en soufre en fonction du temps à différentes températures (1000, 1100, 1150°C).

Interprétation des résultats:

La figure (17) montre que la teneur en soufre du mélange (phosphogypse -charbon - additifs) diminue avec le temps de calcination. On déduit alors que, plus la température de calcination augmente et plus la décomposition thermochimique du sulfate de calcium est importante.

Nous avons calculé ensuite le taux de conversion du sulfate de calcium présent dans le mélange précédent, aux différentes températures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau XIX: Taux de conversion du mélange global en fonction du temps à différentes températures.

t (mn)	0	10	20	30	40	50
%X à 1000°C	0	22.3	39.5	50.2	53.0	53.0
%X à 1100°C	0	24.5	42.0	53.1	57.5	58.7
%X à 1150°C	0	44.4	58.2	68.5	69.4	70.5

Nous avons représenté le taux de conversion du mélange global en fonction du temps à différentes températures (figure 18).

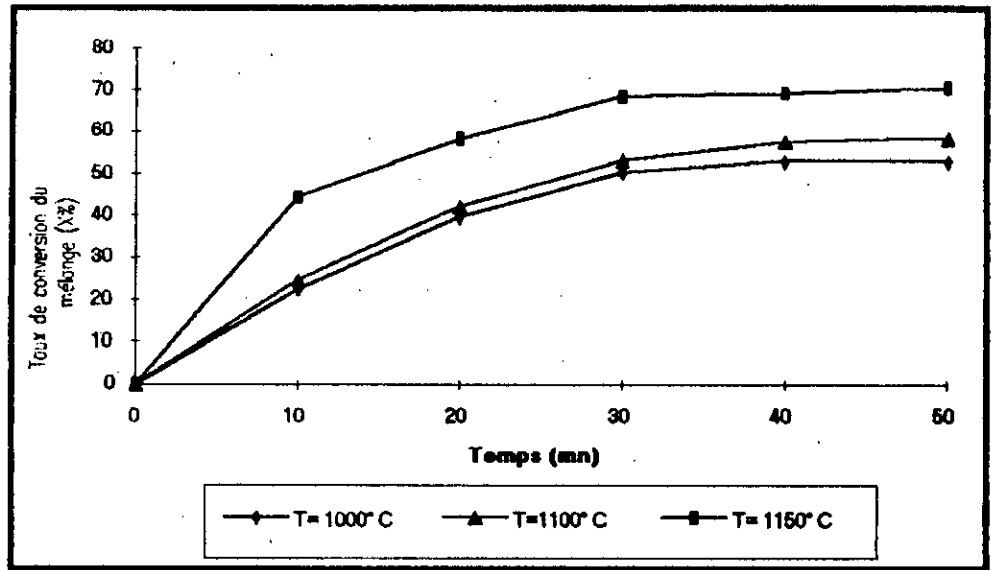


Figure 18: Taux de conversion du mélange global en fonction du temps à différentes températures (1000, 1100, 1150°C).

Nous déduisons ensuite, le taux de conversion du mélange global en fonction de la température. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau XX: Taux de conversion du mélange global en fonction de la température.

T (°C)	1000	1100	1150
X%	53.0	59.0	70.0

La figure 19 ci-dessous donne la représentation en histogramme du taux de conversion du mélange global en fonction de la température à t = 40mn.

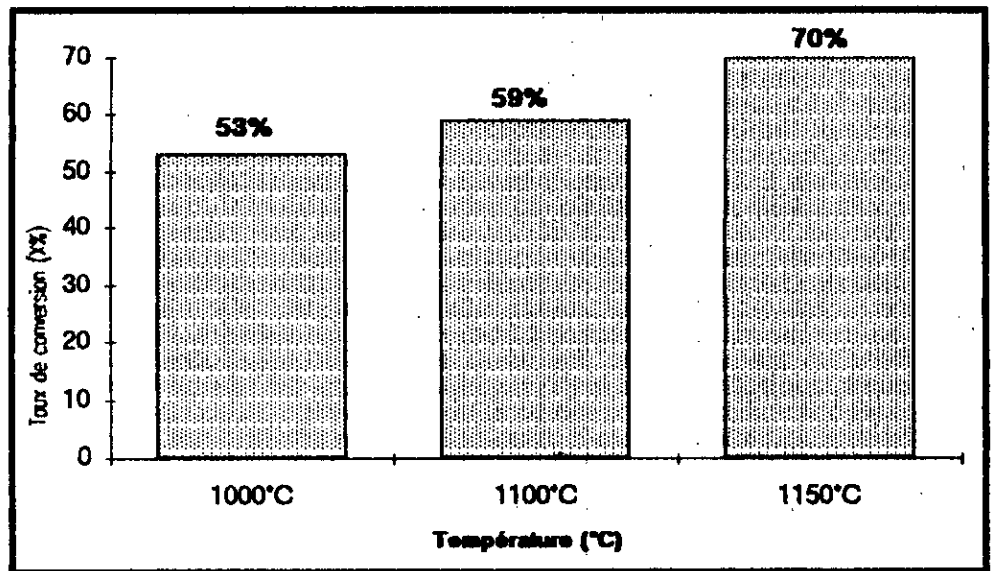


Figure 19: Taux de conversion du mélange global en fonction de la température à $t = 40$ mn.

Interprétation des résultats:

La figure (18) montre que le taux de conversion augmente avec la température et le temps de calcination.

Plus la température augmente et plus la vitesse de destruction thermo-chimique du phosphogypse est importante.

La figure (19) montre que la décomposition quantitative de CaSO_4 est de 53% à 1000°C, 59% à 1100°C et 70% à 1150°C en 40 mn.

On note que la désulfuration n'est pas totale et qu'il est possible d'obtenir une désulfuration plus importante en élevant la température de calcination, qui permettra aussi d'éliminer les réactions latérales donnant le sulfure de calcium.

On conclut alors que l'influence de la température sur la désulfuration et la différence par rapport au CaSO_4 pur est liée aux additifs et aux impuretés spécifiques que contient le phosphogypse.

B. ANALYSE PAR DIFFRACTOMETRIE X

1. Définition. Méthode

C'est une méthode d'étude des minéraux cristallisés qui utilise la diffraction des rayons X sur les plans atomiques des réseaux cristallins (loi de Bragg).

Les propriétés de la diffraction des rayons X et leur longueur d'onde similaire aux dimensions des réseaux cristallins nous permettent de décrire la structure interne, le type de réseau et sa symétrie, de déterminer la forme de la maille, sa dimension et le nombre d'atomes qu'elles contient, et d'identifier les phases minérales.

Le diffractomètre comprend un générateur de rayons X, un goniomètre et un compteur qui recueille le rayonnement X diffracté par l'échantillon étudié. Le goniomètre permet d'effectuer la rotation de l'échantillon et du compteur, d'un angle respectif de θ et 2θ par rapport au faisceau incident, afin que les conditions de Bragg soient toujours réalisées:

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

d: distance inter-réticulaire

n: nombre entier

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

θ : angle entre le plan atomique et le faisceau incident

Lors de l'analyse, on effectue un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . A chaque valeur d'angle, correspond une seule distance inter-réticulaire (exprimée en A) qui lui est inversement proportionnelle [39].

La détermination du spectre se fait au moyen du fichier A.S.T.M. (American Society for testing and materials), maintenant dénommé J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [voir Annexe 3].

Sample: P 1 File: P1.RD

15-MAR-93 09:46

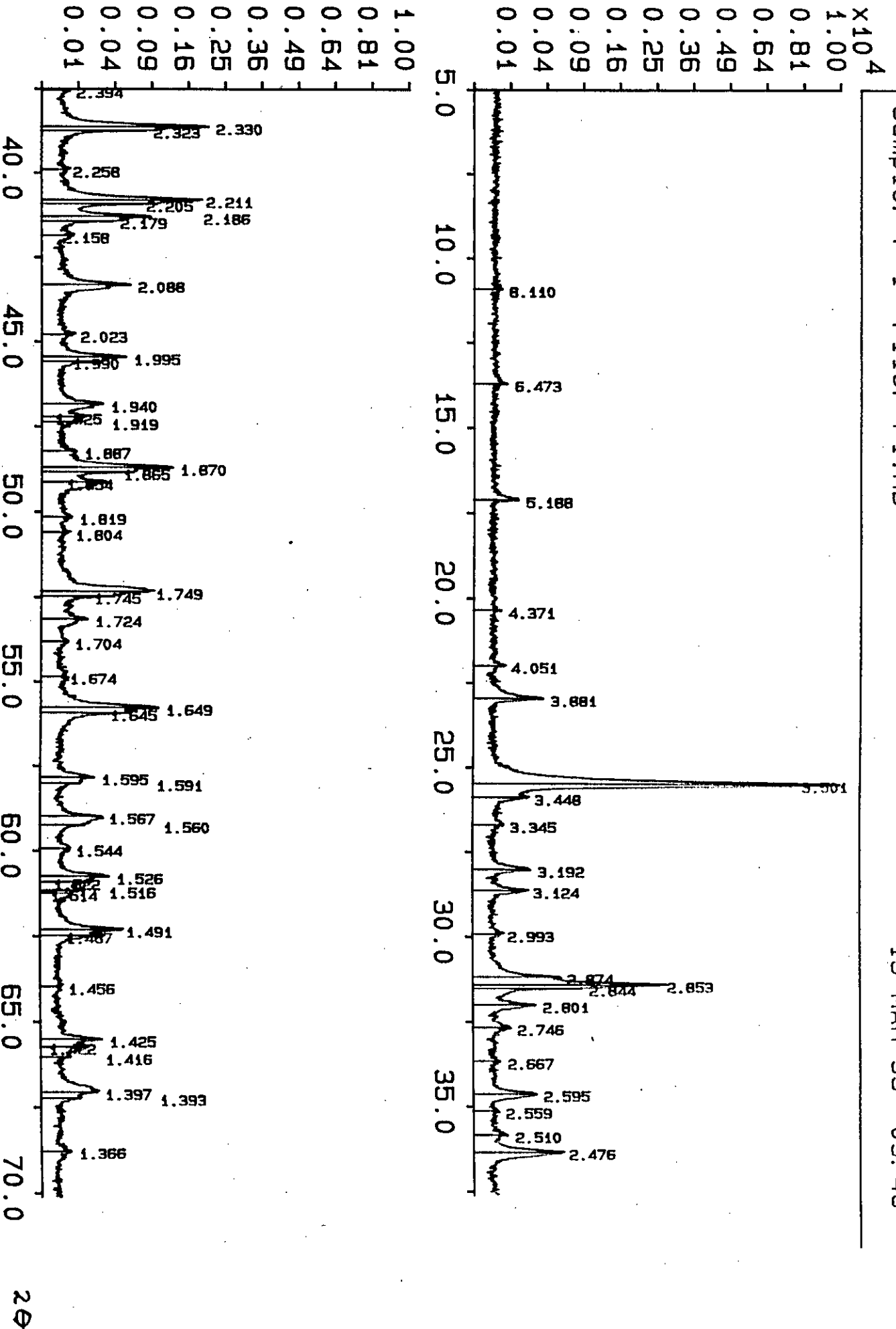


Fig20: Diagramme de diffraction du phosphogypse brute à T=1000°C.

Sample: P 2 File: P2.RD

15-MAR-93 09:58

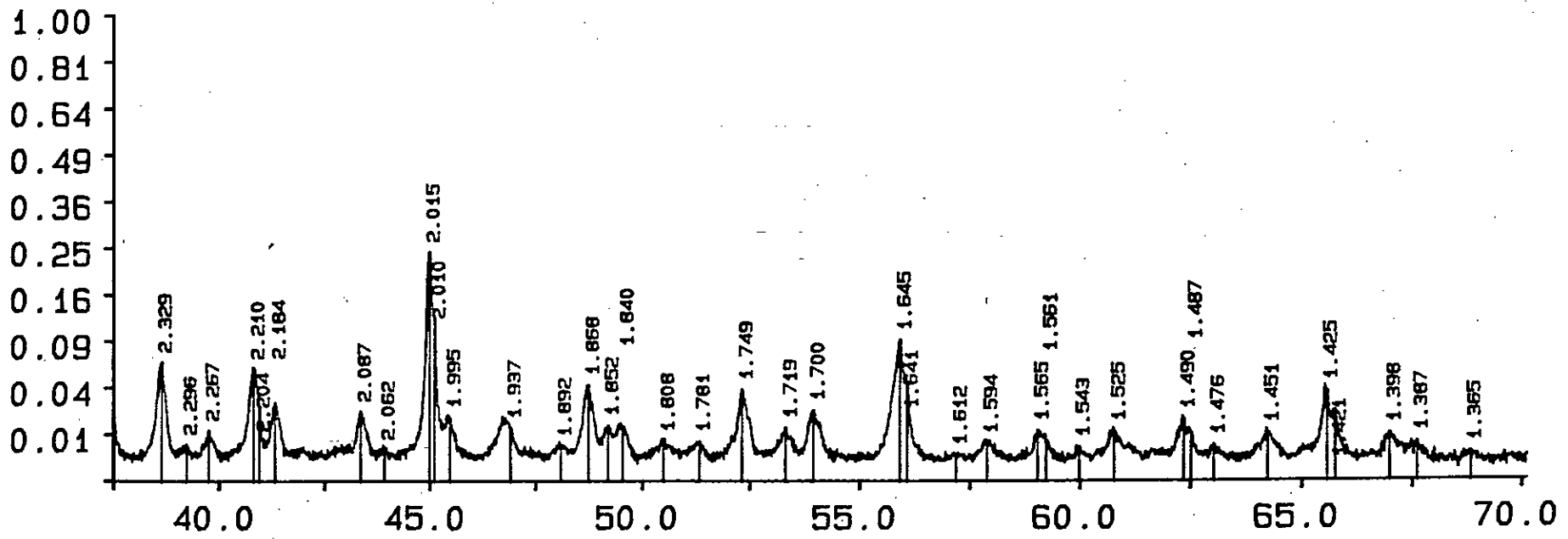
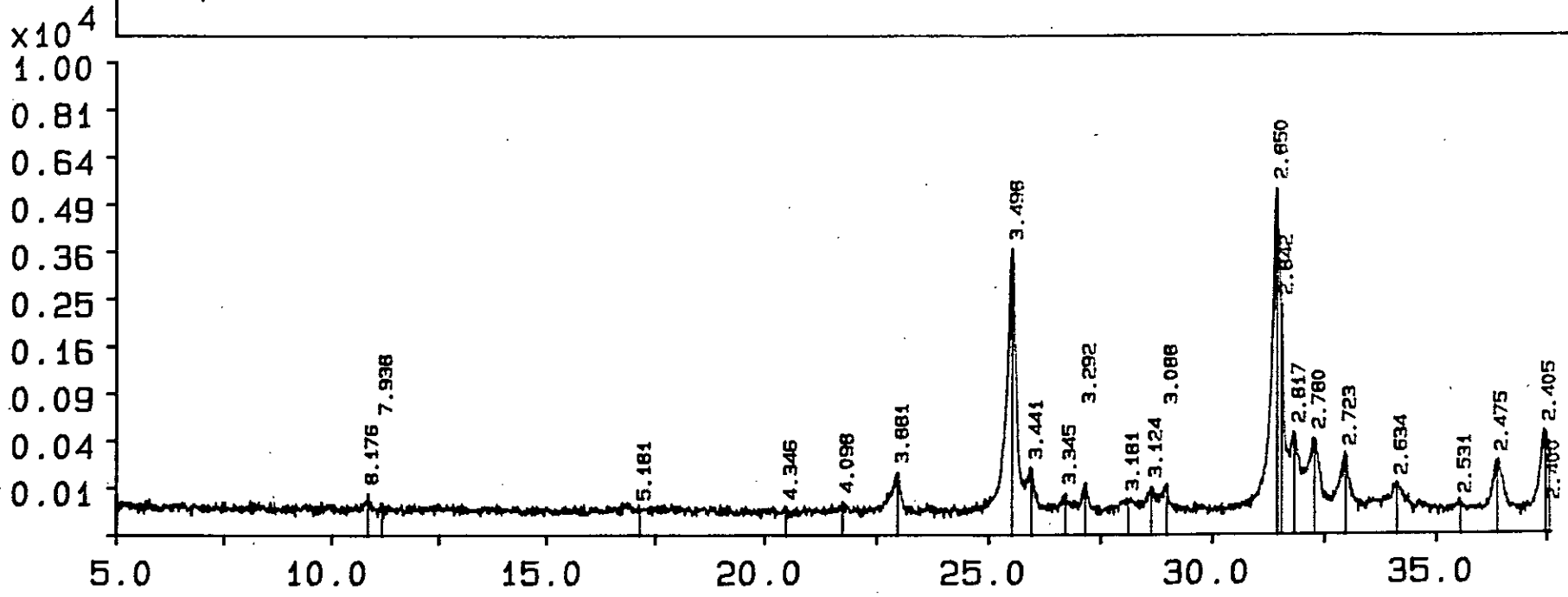


Fig 21: Diagramme de diffraction du mélange (Phosphogypse-charbon) à $T = 1000^\circ\text{C}$.

20

Les diffractogrammes (3, 4, 5) figures (22, 23, 24) montrent que la décomposition thermochimique du sulfate de calcium est remarquable en ajoutant chacun des additifs (alumine, silice et argile).

Pour une meilleure comparaison nous avons représenté les quatre diagrammes de diffraction (1,2,3,5) sur la même figure 25.

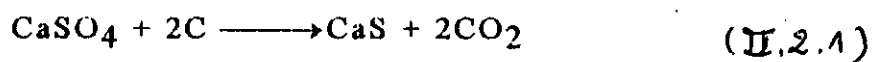
Le diffractogramme 6 montre qu'en utilisant ensemble les différents additifs, la décomposition thermochimique du sulfate de calcium est d'autant plus importante (fig 26).

Nous déduisons alors que l'ordre croissant de décomposition thermochimique du phosphogypse est le suivant:

phosphogypse brut < (ph.gypse + charbon) < (ph.gypse + charbon + Alumine) < (ph.gypse + Charbon + silice) < (ph.gypse + charbon + argile) < (ph.gypse + charbon + alumine + silice + argile).

L'analyse par diffraction RX confirme donc les résultats obtenus par l'analyse chimique classique. Elle montre aussi que la décomposition thermochimique du sulfate de calcium n'est pas totale et que le soufre présent dans le résidu existe sous la forme de sulfate et de sulfure de calcium.

On conclut donc que la première étape dans le schéma de conversion du phosphogypse comprend alors la réduction du sulfate de calcium en sulfure de calcium selon la réaction:



Ce résultat est en accord avec la théorie.

Sample: P 3 File: P3.RD

15-MAR-93 10:07

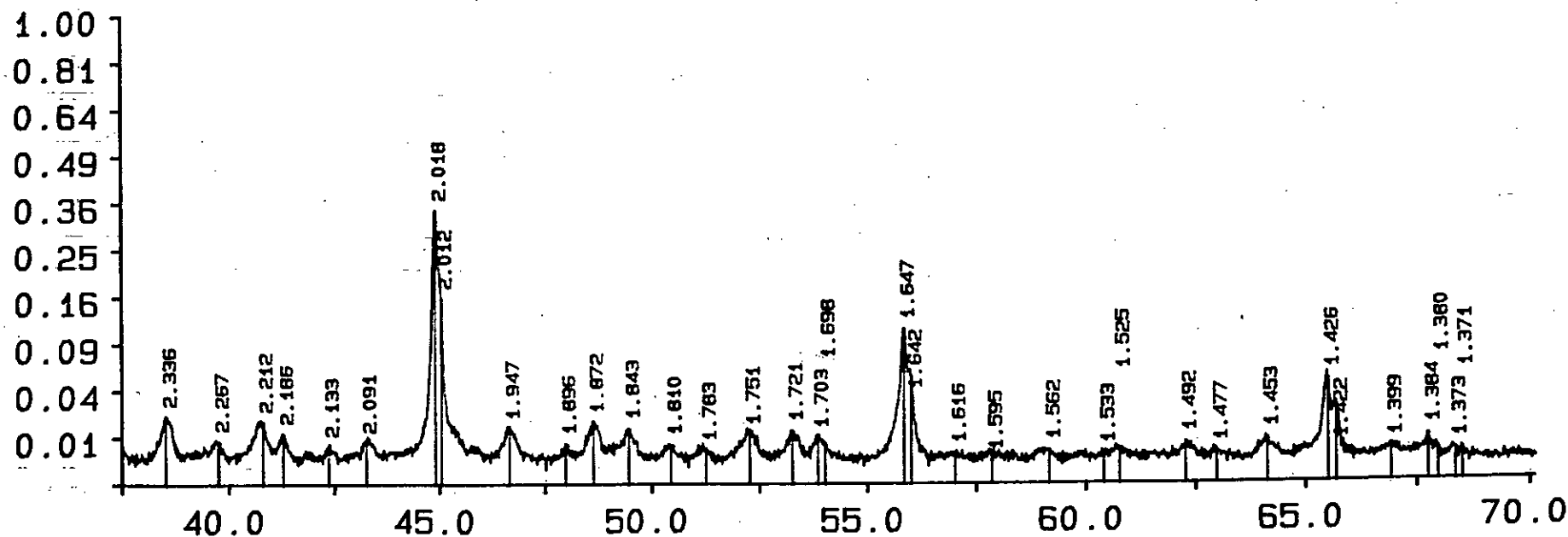
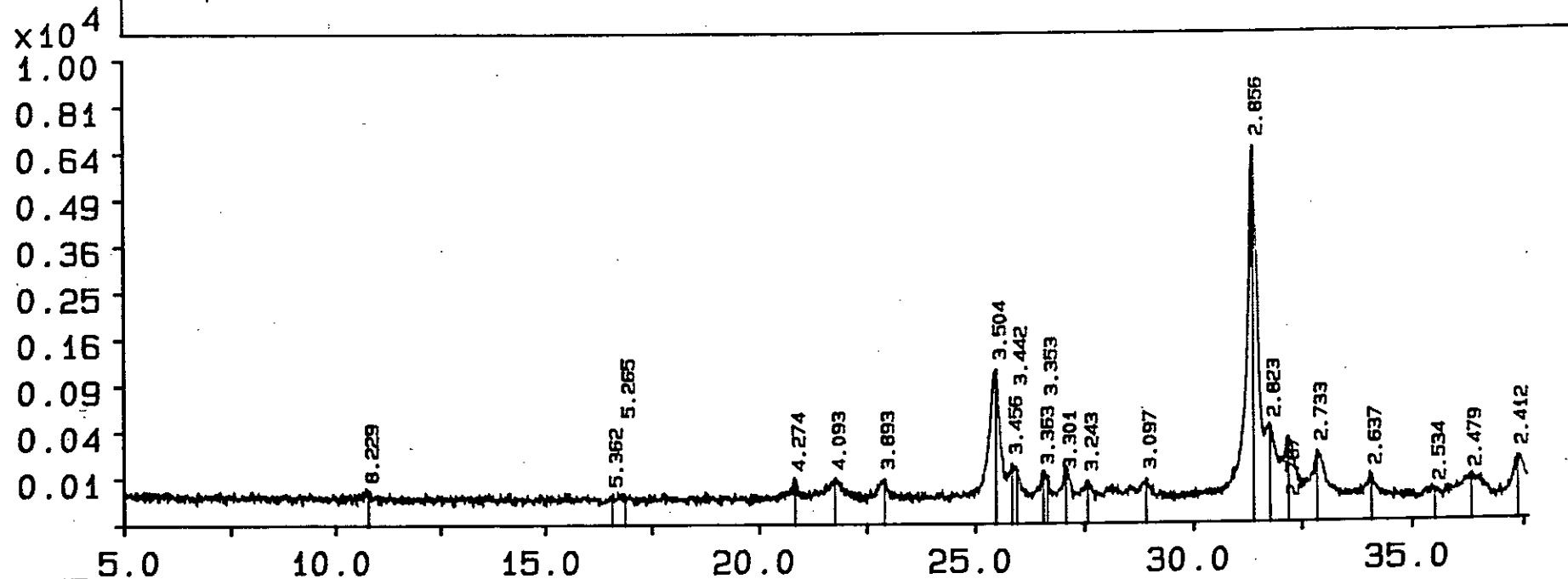


Fig 22. Diagramme de diffraction du melanae (Phosphogunse-charbon-silice) à T=1000°C.

2θ

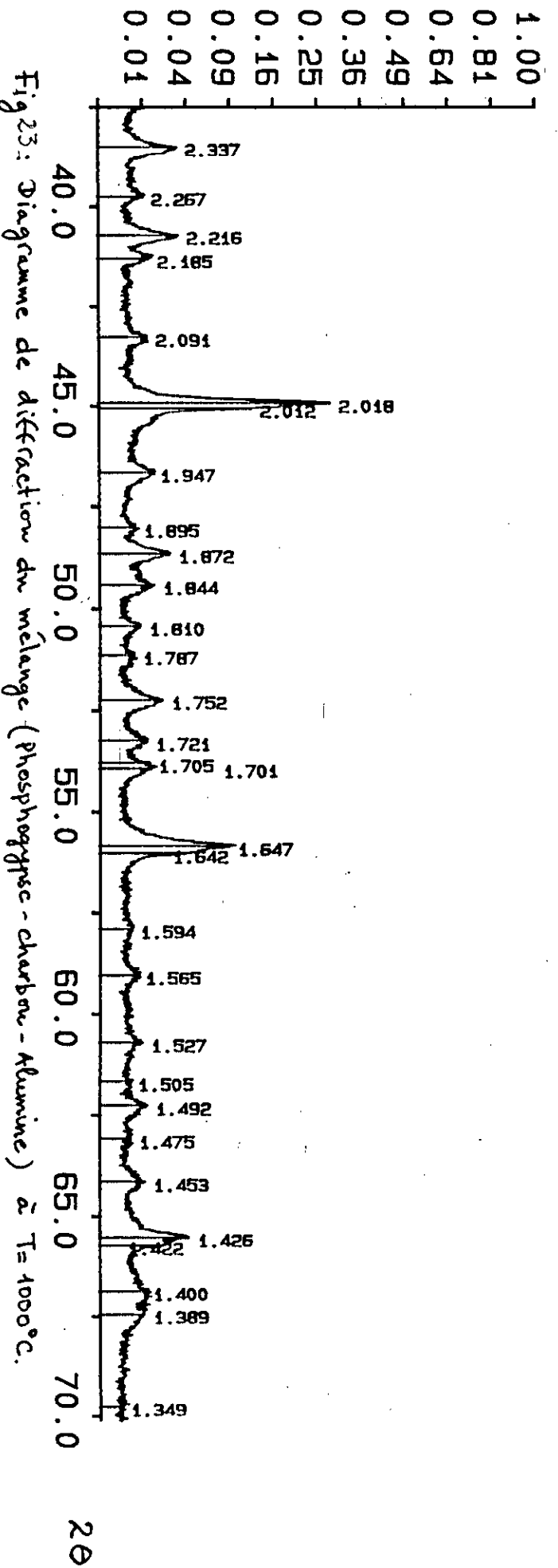
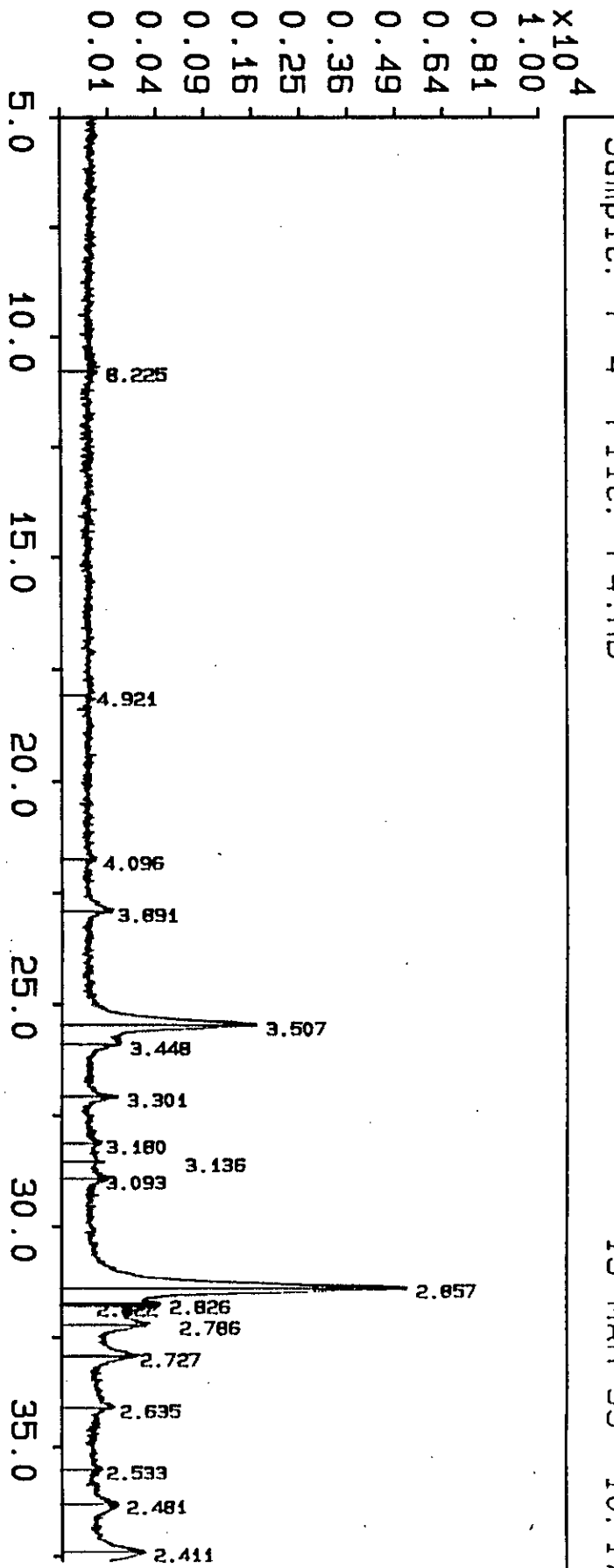


Fig 23: Diagramme de diffraction du mélange (Phosphogypse - Charbon - Alumine) à T = 1000°C.

Sample: P 5 File: P5.RD

15-MAR-93 10:25

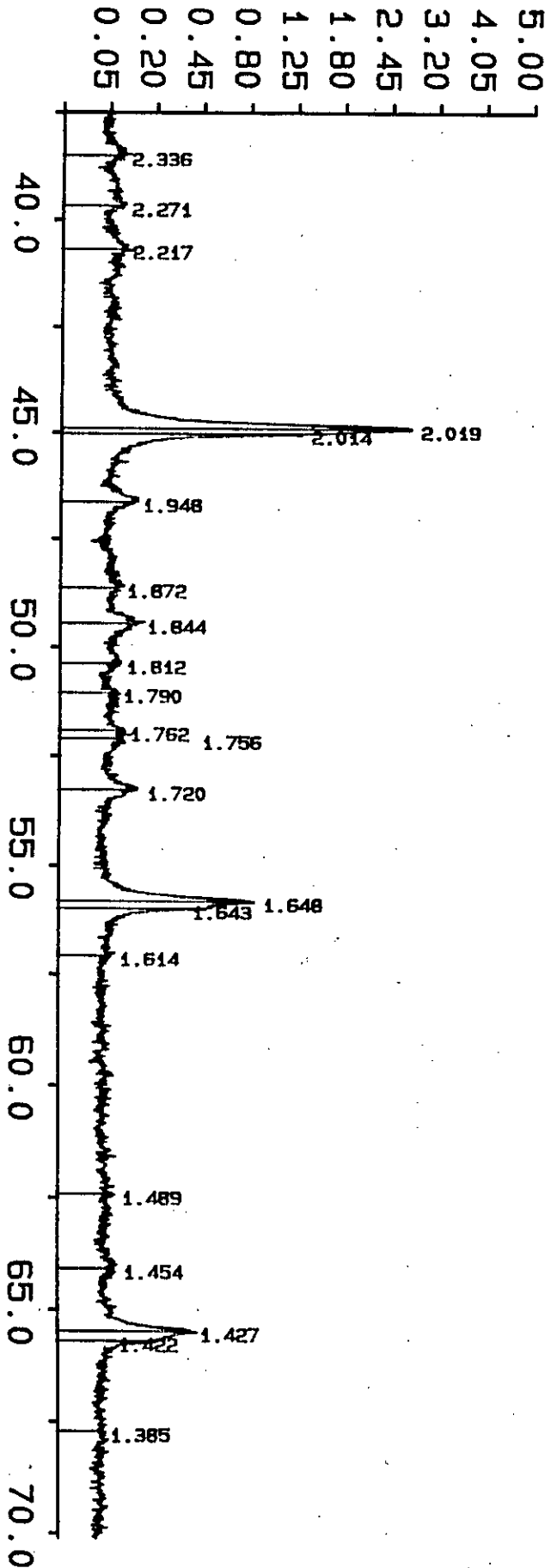
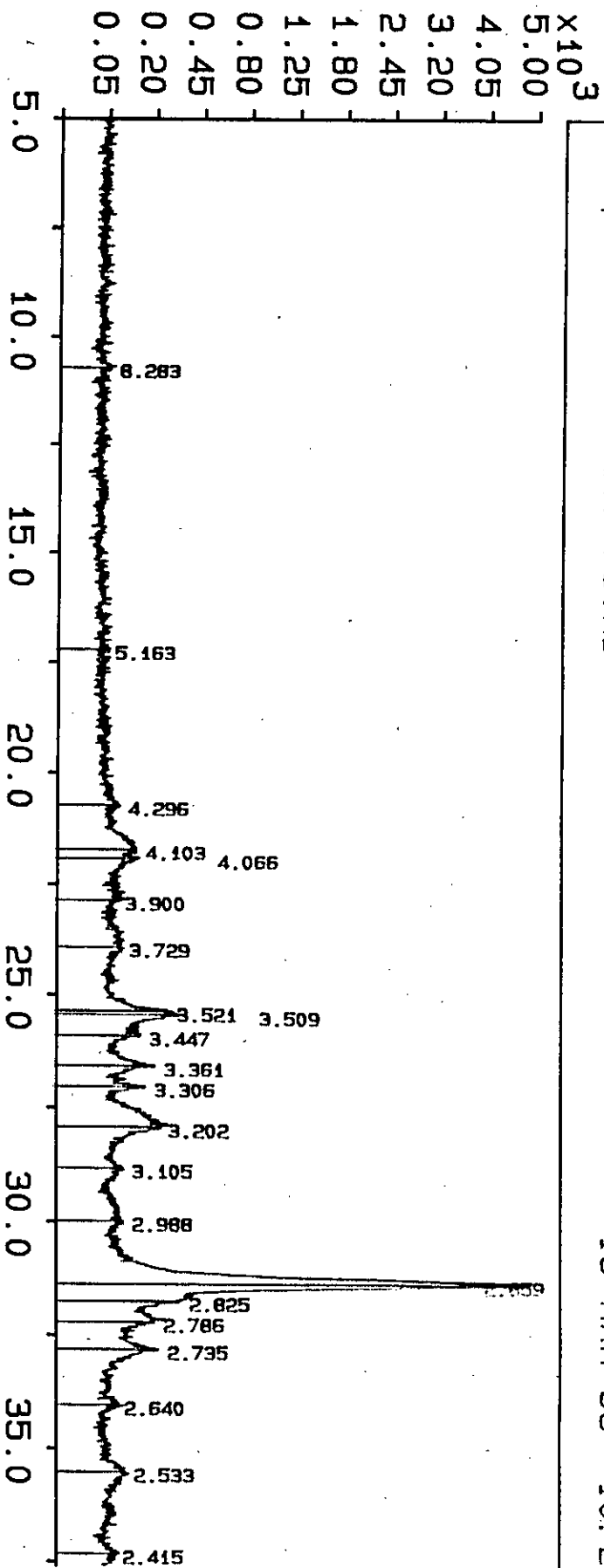


Fig 24: Diagramme de diffraction du mélange (Phosphogypse - Charbon-argile) à T = 1000°C.

29-MAR-93 10:48

Sample: P 1 File: P1.RD
Additional files: P2.RD P3.RD P5.RD

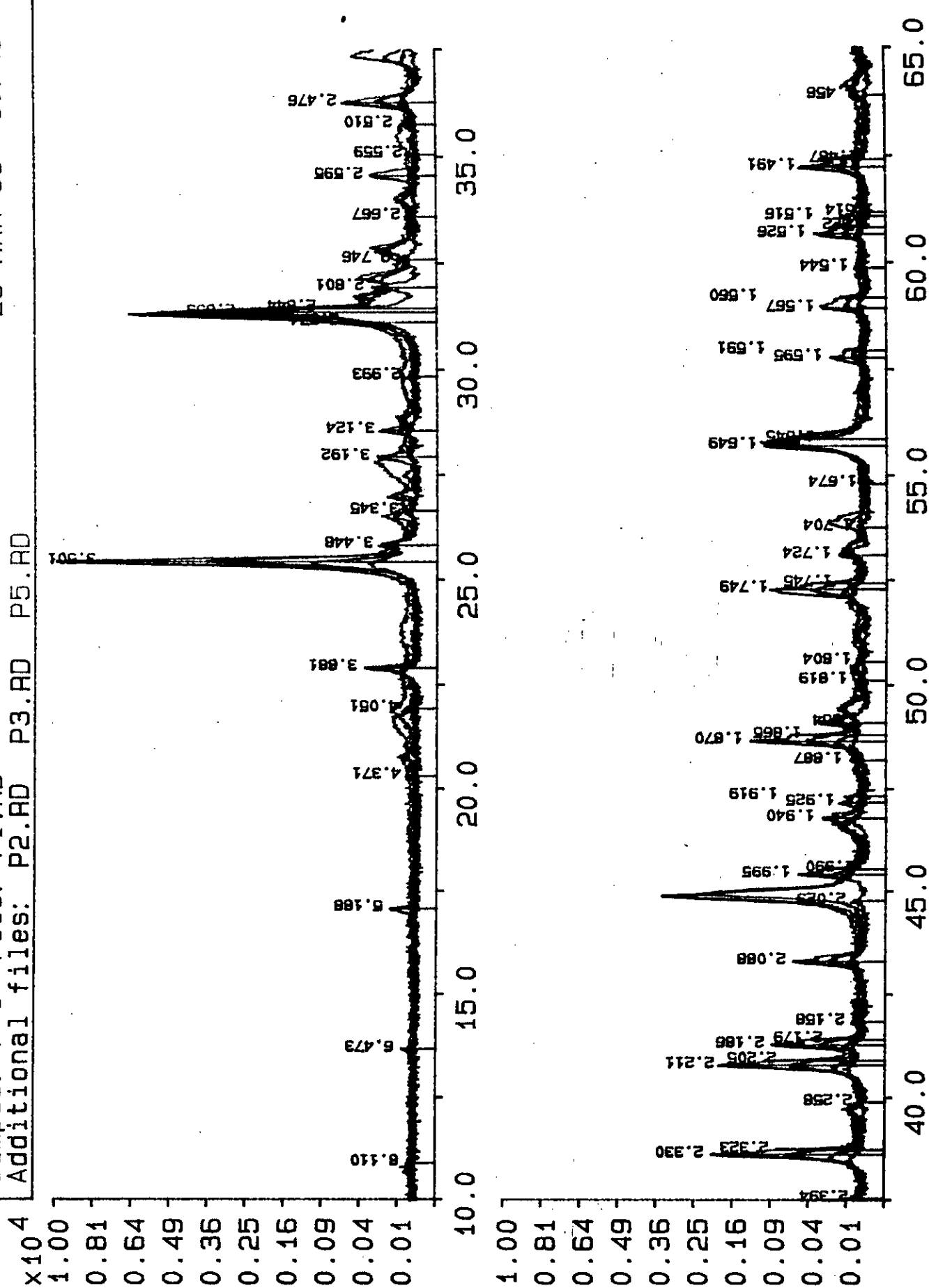


Fig 25.

3.2 Influence de la température:

Le mélange global (phosphogypse -réducteur- additifs) est calciné à hautes températures (1000, 1150, 1300 et 1400°C). Le produit résiduel est analysé par diffraction RX. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (26, 27 28 et 29).

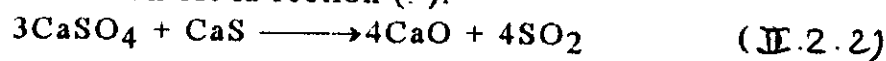
Pour une meilleure comparaison, nous avons représenté les quatre diagrammes de diffraction sur la même figure (30).

Commentaire:

Les pics relatifs au CaSO_4 ($d = 3.50 \text{ \AA}$), CaS ($d = 2.85 \text{ \AA}$) et CaO ($d = 2.40 \text{ \AA}$) apparaissent sur les diffractogrammes (figures 26, 27 28) respectivement aux angles 25.5, 31.5 et 37.5 degrés 2θ .

On constate que plus la température augmente et plus l'intensité des pics de CaSO_4 et CaS diminue. Par contre, celle de CaO augmente avec la température.

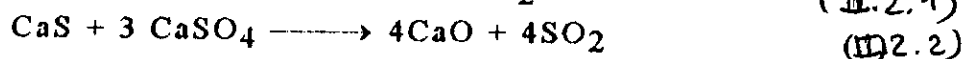
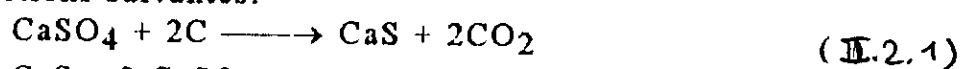
Plus le sulfure de calcium diminue et plus l'anhydride sulfureux est dégagé. La seule réaction solide-solide qui interprète cette observation est la réaction (.):



Le rapport %S (CaSO_4/CaS) est 3/1.

On conclut alors que le CaSO_4 se décompose à hautes températures pour donner chacun du CaO et SO_2 . Le sulfure de calcium est obtenu comme produit intermédiaire.

La décomposition du sulfate de calcium s'effectue alors selon les réactions suivantes:



Le diagramme obtenu à 1400°C est constitué d'une simple bosse dans les petits angles de diffraction (fig 29). Du côté des grands angles, le voile est continu sur le spectre. Il n'y a pas de raies, le solide est à l'état amorphe.

Ces résultats sont en accord avec la théorie et ceux publiés par plusieurs auteurs [4, 14, 22, 47, 52].

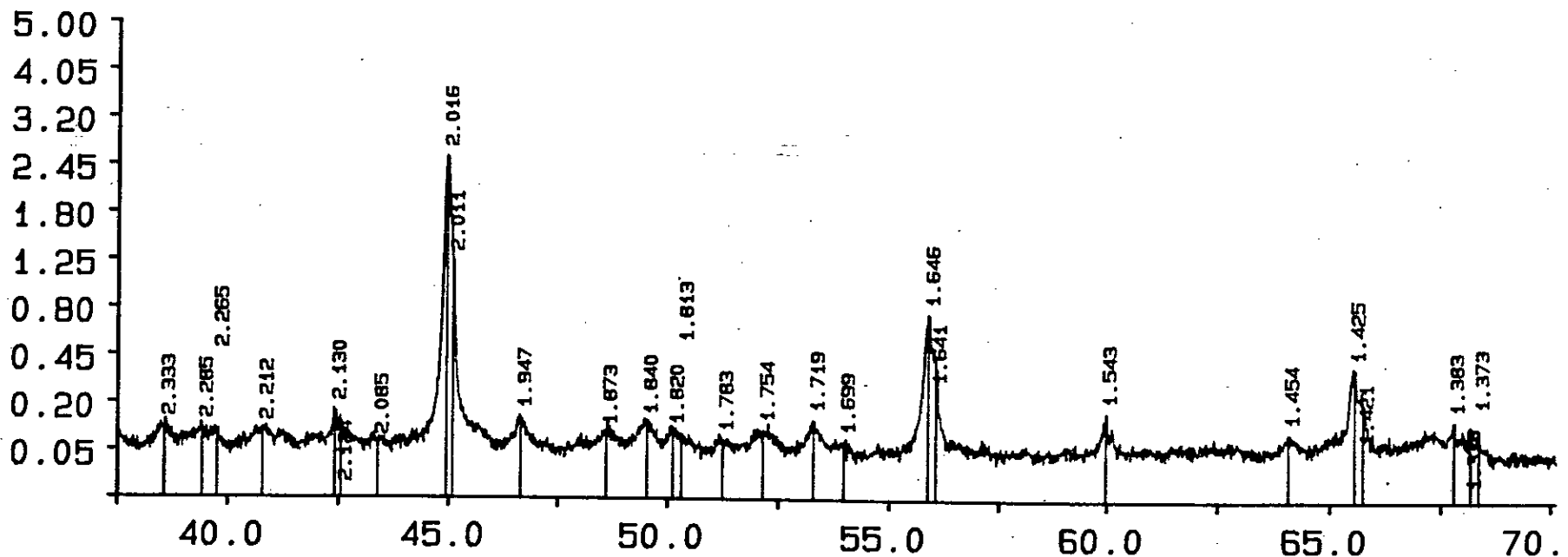
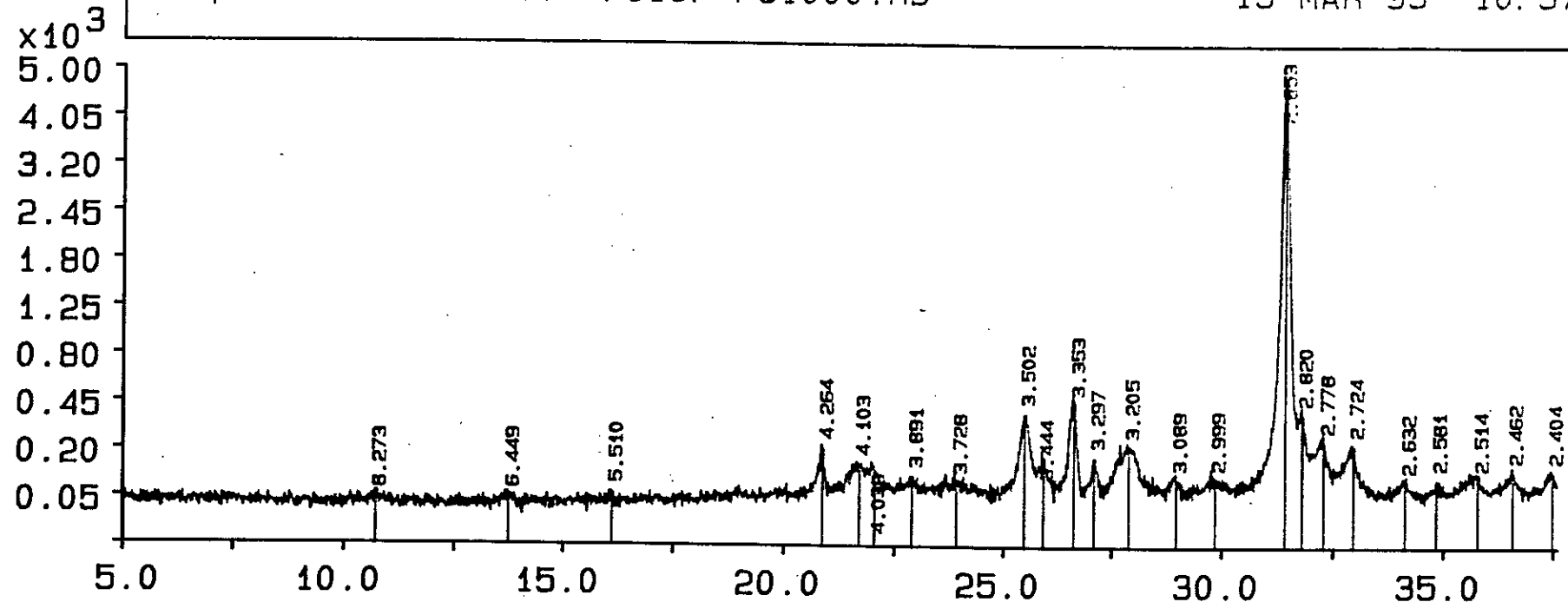


Fig 26.: Diagramme de diffraction du mélange (Phosphogypse-charbon-silice-alumine-argile) à T=1000°C

Sample: P6 11500C File: P61150.RD

15-MAR-93 11:15

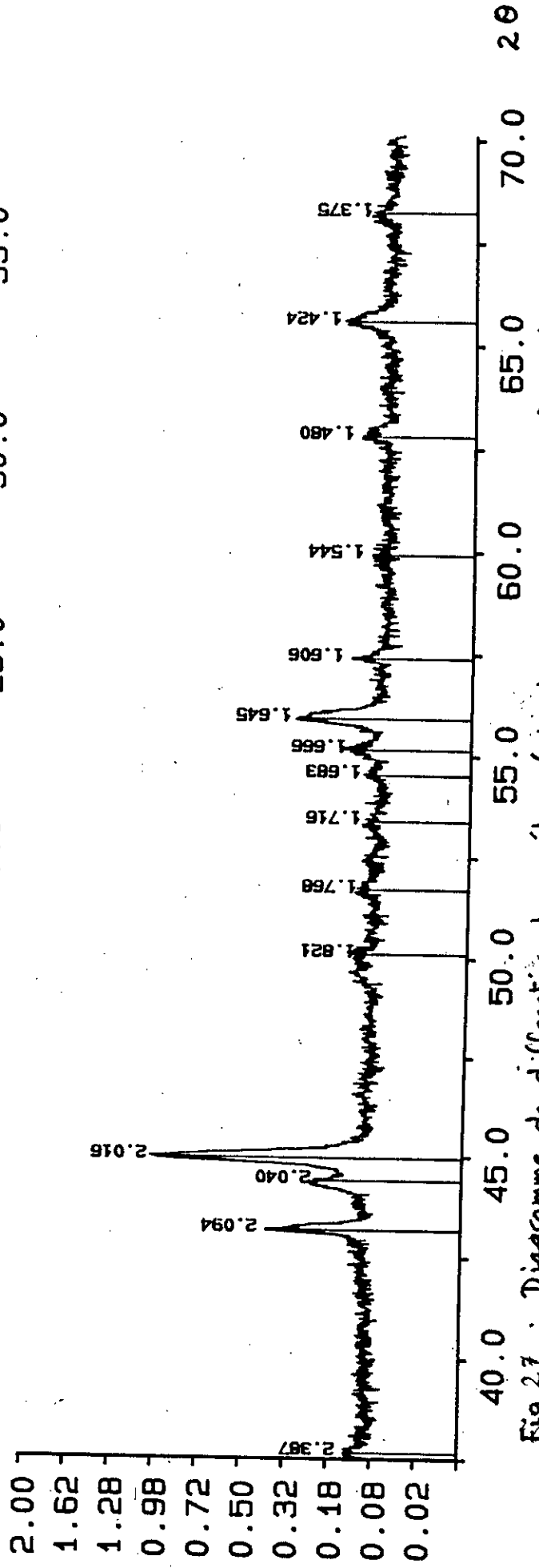
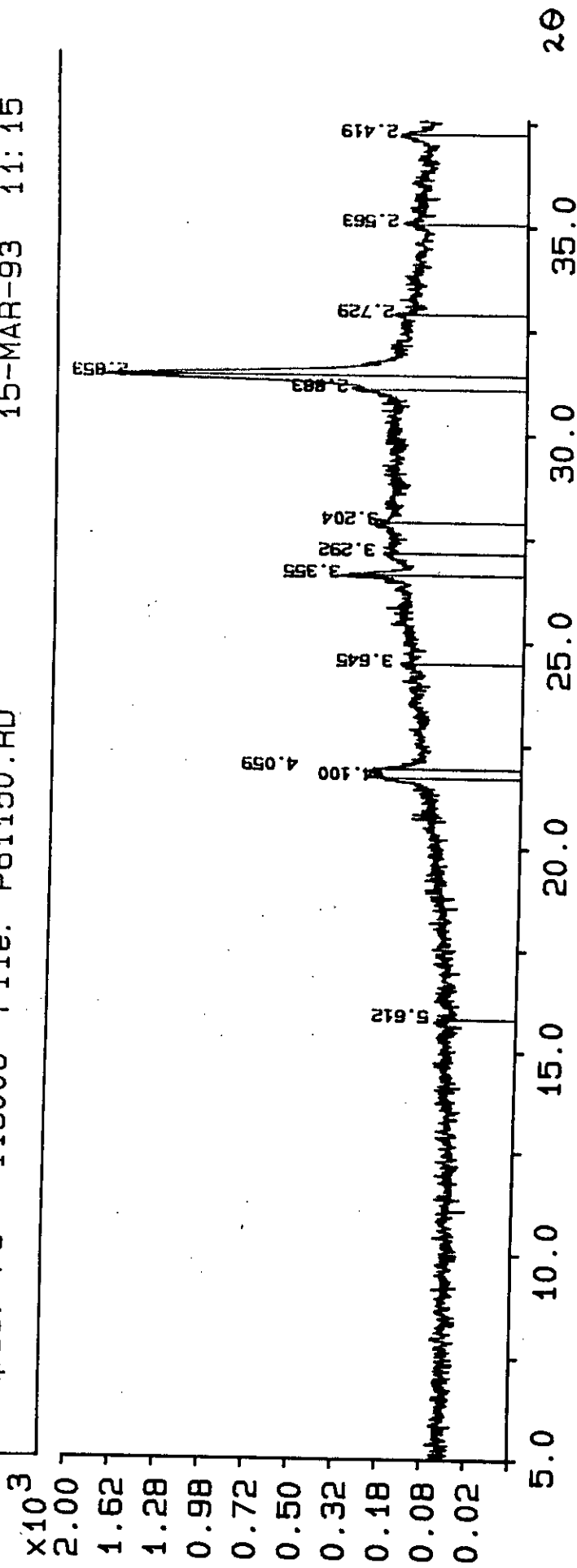


Fig 27 : Diagramme de diffraction du mélange (phosphogypse - charbon - silice - alumine - argile) à T= 1150°C.

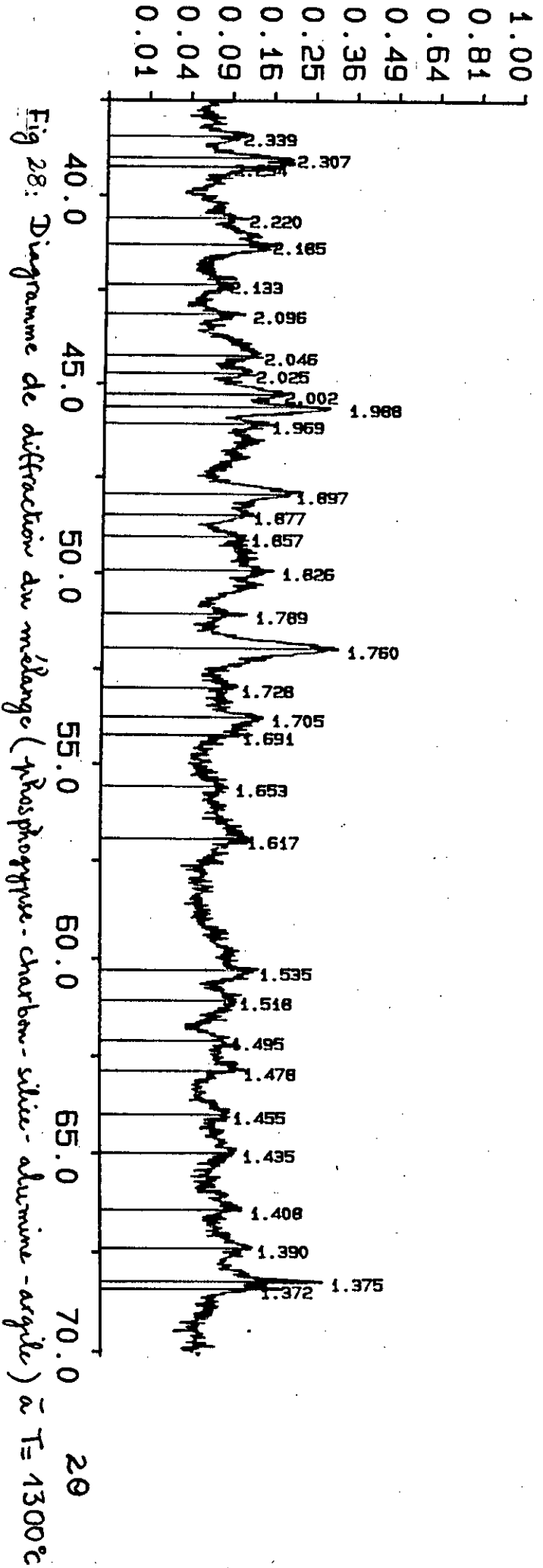
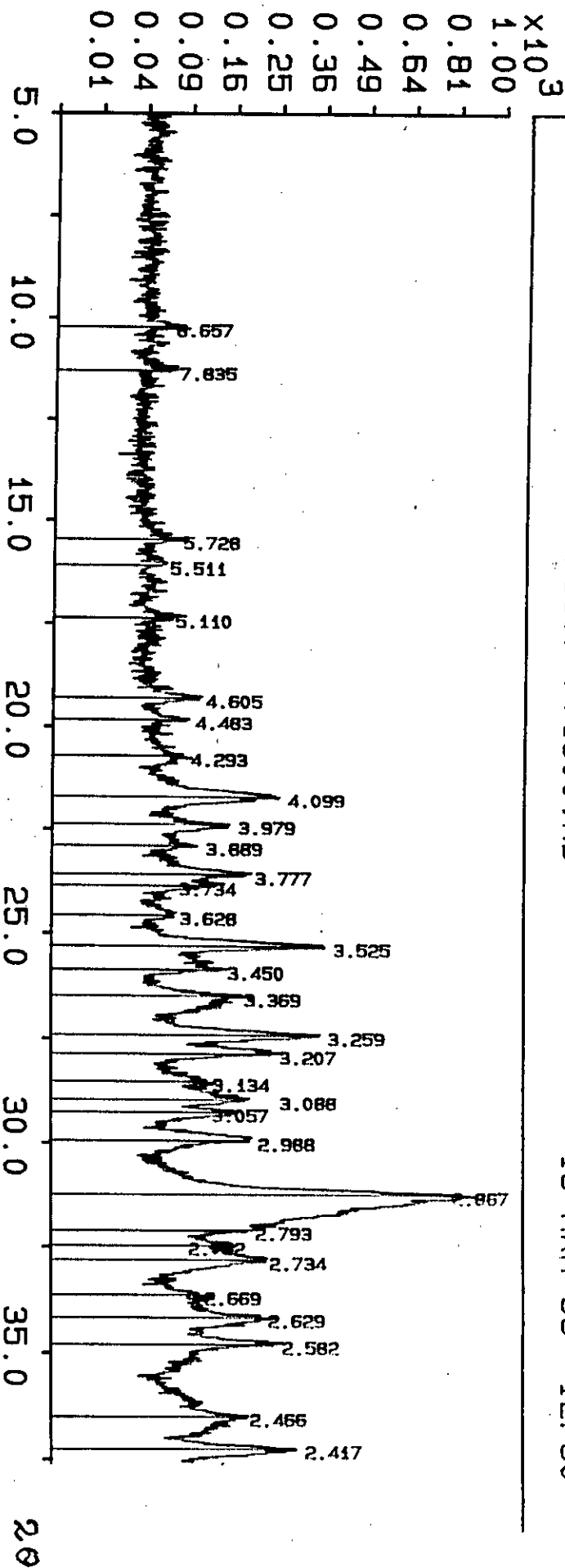


Fig 28: Diagramme de diffraction du mélange (Phosphogypse - Charbon - silice - alumine - argile) à T= 1300°C

Sample: P9 ` 14000C File: P91400.RD

21-MAR-93 09:47

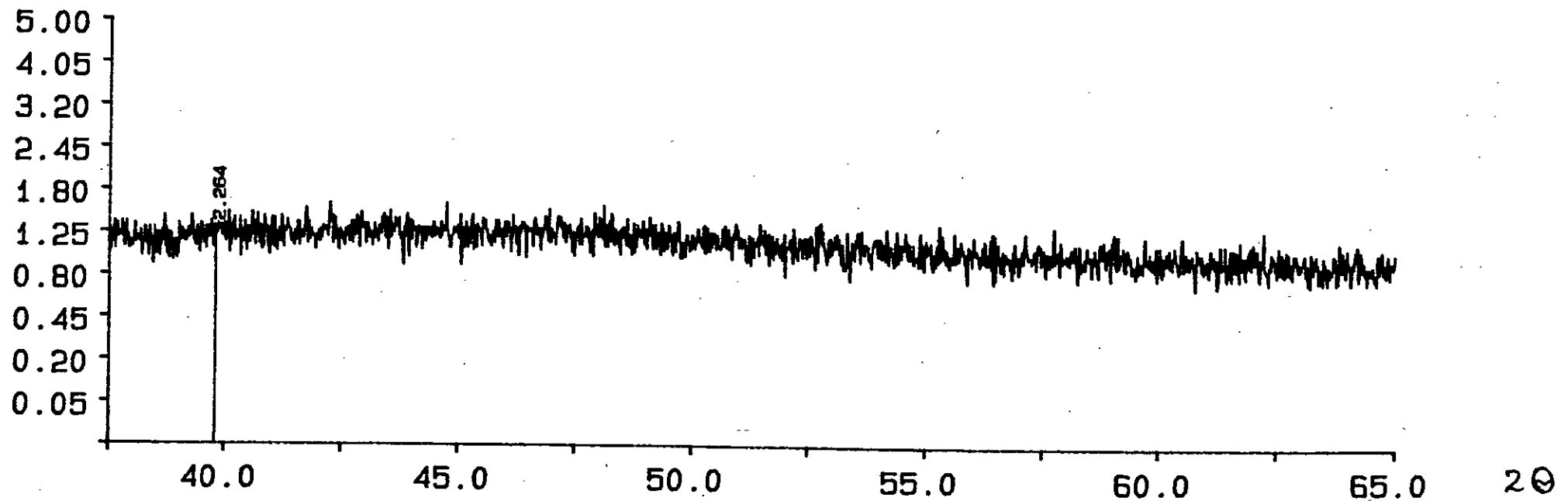
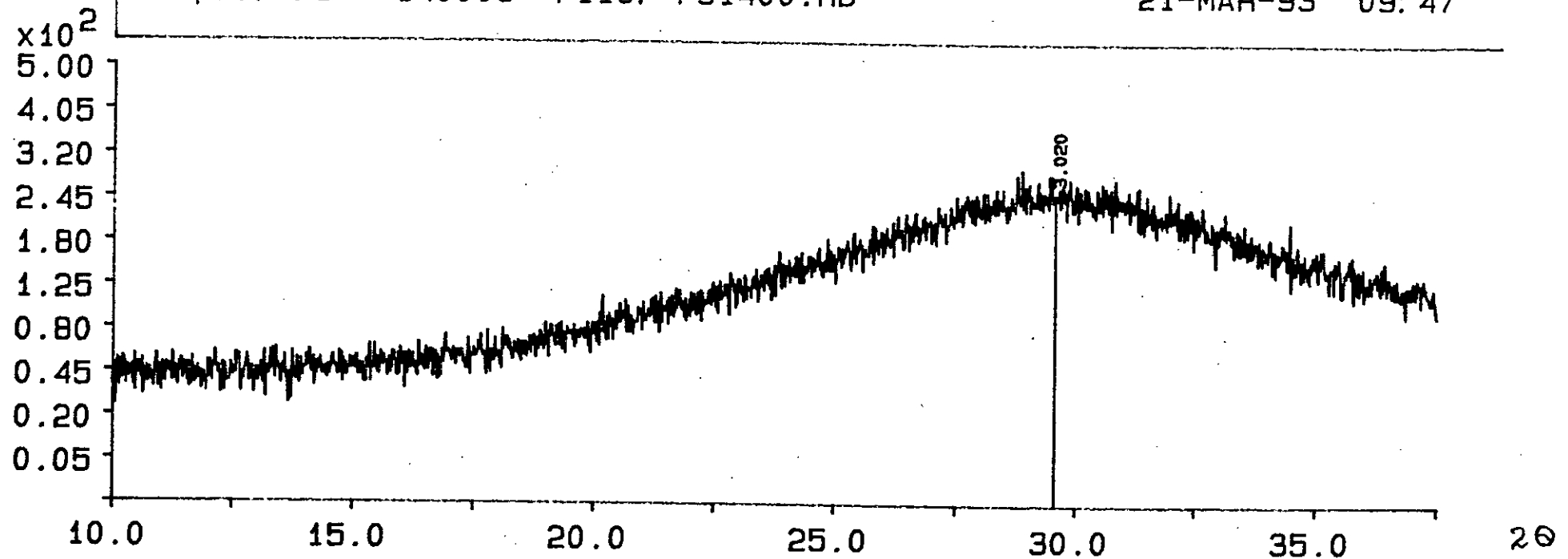


Fig 29: Diagramme de diffraction du mélange (phosphogypse - charbon - silice - alumine - argile) à $T=1400^\circ\text{C}$

Sample: P6 ` 1000C File: P61000.RD

21-MAR-93 11:53

Additional files: P61150.RD P71300.RD P91400.RD

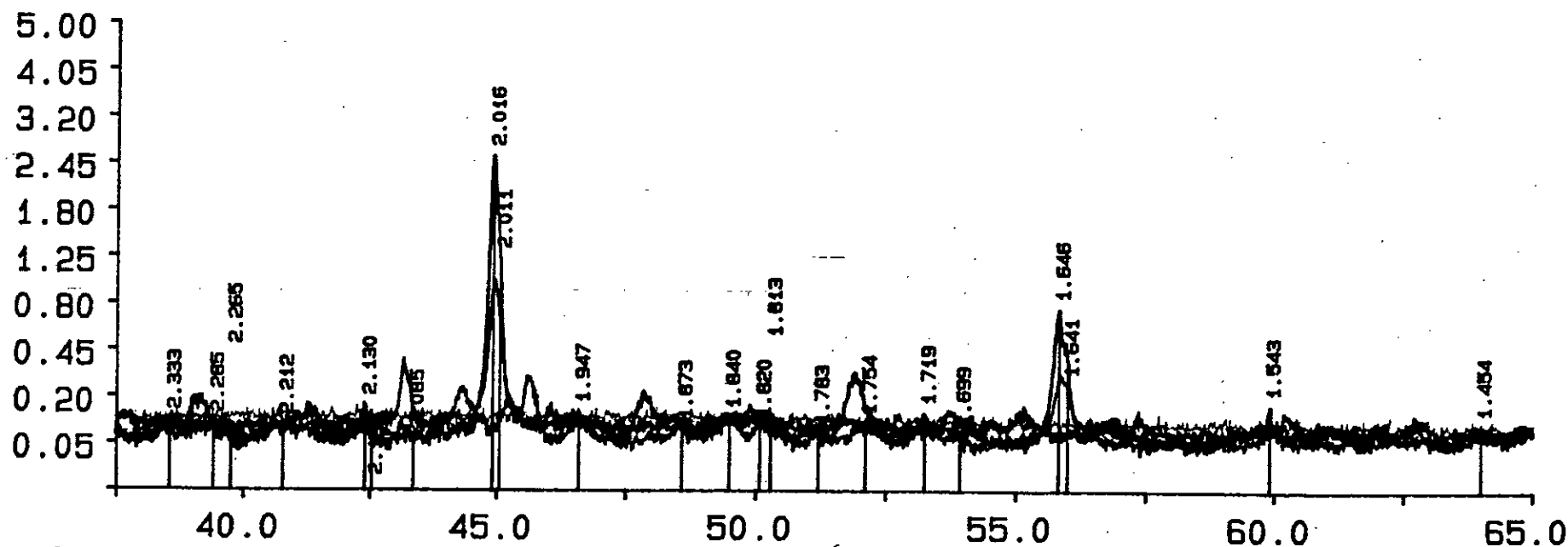
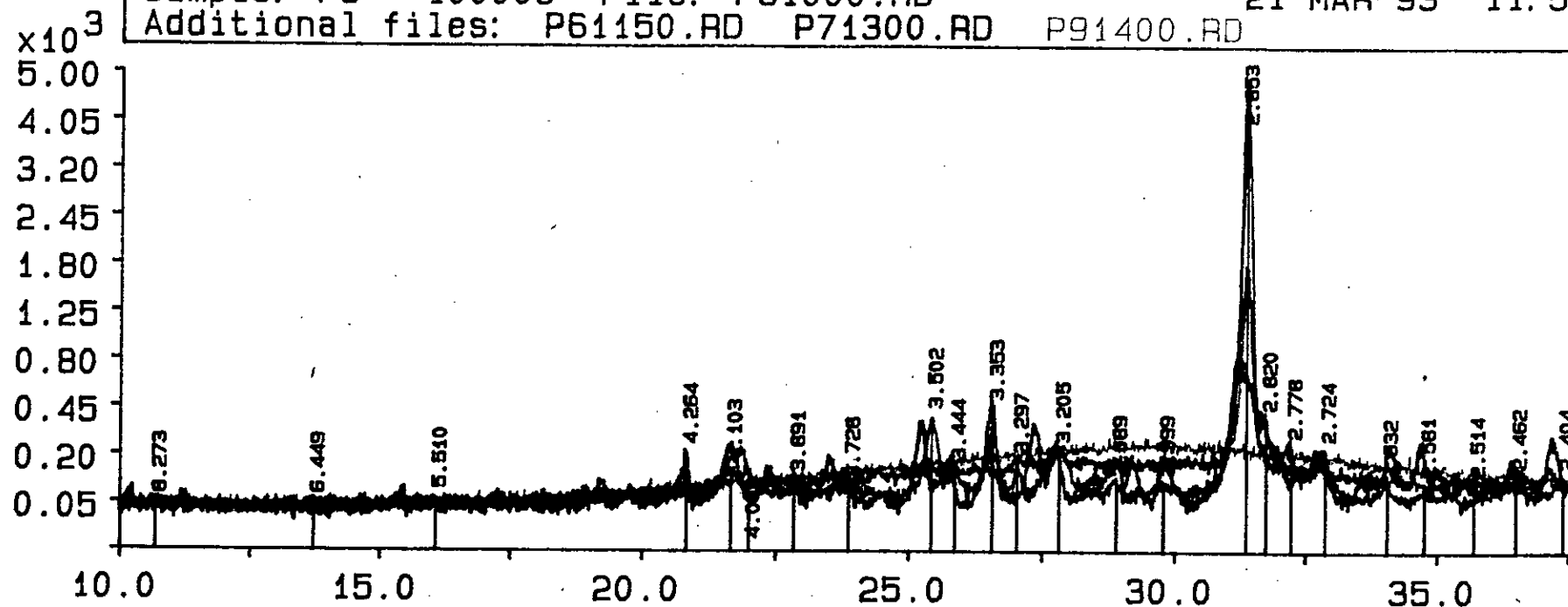


fig 30 Diagramme de diffraction, RX du mélange (Phosphogypse - charbon - additifs) à différentes températures: 1000°C, 1150°C, 1300°C, 1400°C.

Chapitre VI

Etude des résidus de la calcination

VI.1 Composition potentielle du clinker:

Plusieurs travaux [3, 4, 5] montrèrent que les résidus issus de la calcination du phosphogypse contiennent les constituants essentiels du clinker. Dans cette optique, nous avons jugé donc utile d'analyser le résidu que nous avons obtenu dont les résultats sont présentés sur le tableau suivant:

Tableau XXI : Résultats de l'analyse chimique du mélange global (phosphogypse - charbon - additifs) calciné à 1150°C et 40mn:

CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F
29.6	12.89	1.00	13.46	2.00	0.70	1.60	0.40

Les résultats ci dessus obtenu à 1150°C en 40 mn montrent que le phosphogypse se transforme et qu'il est très difficile d'obtenir la décomposition thermochimique totale du CaSO₄. A cette température (1150°C), on observe une teneur en SO₃ assez importante du fait que la décomposition du sulfate n'est pas totale. Le tableau ci après donne la composition typique d'un ciment Portland.

Tableau XXII: Composition chimique d'un ciment Portland [4]:

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O+Na ₂ O	autres
63.0	20.0	6.0	3.0	1.5	2.0	1.0	3.5

La composition potentielle du clinker est calculée à l'aide des équations de Dahl [5] ci dessous:

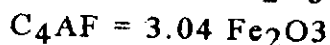
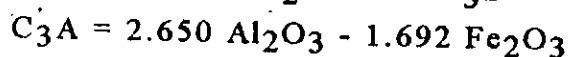
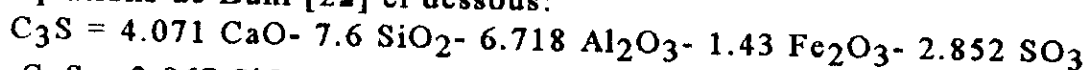


Tableau XXIII: Composition potentielle du clinker obtenu à 1150°C et 40 mn

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
-31.75	62.53	1.47	2.13

VI.2 Etude comparative des résultats :

Nous avons comparé la composition potentielle du résidu que nous avons obtenu à celles du clinker relevées par Clur [5] à partir du phosphogypse d'Afrique du sud d'une part et d'un clinker ordinaire obtenu à partir de calcaire et d'argile [4] d'autre part. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci après.

Tableau XXIV: Composition potentielle de deux types de clinker .

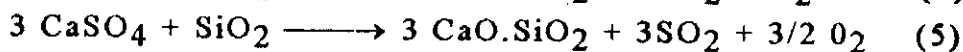
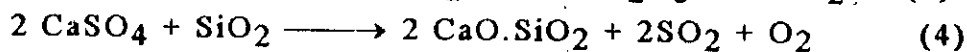
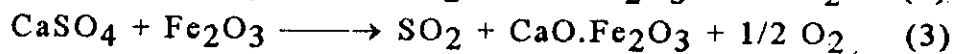
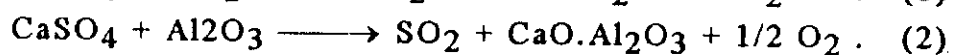
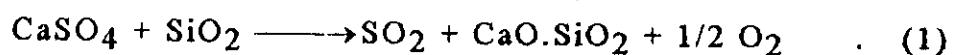
Composition potentielle du clinker	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker d'Afrique du Sud	52.4	21.0	8.1	/
Clinker ordinaire	54.1	16.6	10.8	8.1

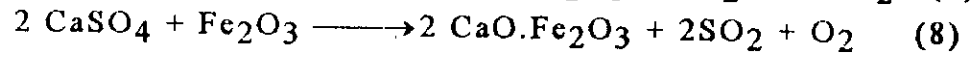
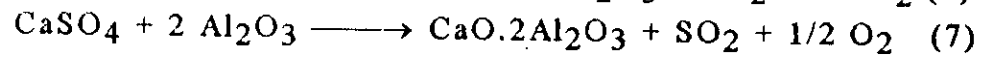
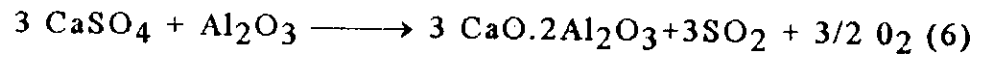
Commentaire :

Le tableau XXIV montre que les constituants les plus importants sont les deux silicates qui, ensemble contiennent environ 70% de la composition potentielle du clinker.

Les résultats obtenus montrent que notre résidu ne contient que du silicate dicalcique C₂S (62.53%). Le C₃S, composé essentiel du clinker, n'existe pas car la température de calcination utilisée (1150°C) est faible.

Les additifs et le CaO obtenu forment des combinaisons nouvelles selon les réactions suivantes:





Il en résulte que l'argile, la silice et l'alumine qui ont été ajoutés au mélange forment avec les quantités appropriées de CaO un résidu contenant potentiellement les composés du clinker de ciment.

Il faut alors calciner à des températures bien supérieures à celle utilisée, voisines de 1450°C, pour former les silicates de calcium.

VI.3 Influence des impuretés

Comme le succès du procédé dépend de la qualité du ciment produit, la qualité de la matière première joue un rôle important. Les impuretés qui, au contraire affectent fortement le développement sont les phosphates (P_2O_5) et les fluorures.

VI.3.1 Influence du P_2O_5

Le P_2O_5 demeurant dans le phosphogypse reste après calcination dans le clinker de ciment.

L'influence de la teneur en P_2O_5 sur la qualité du ciment portland a déjà été étudié par Nurse R.W. [Binder W.]. Cette étude a montré qu'une teneur croissante en P_2O_5 entraîne une baisse de la teneur en silicate tricalcique et une augmentation en silicate dicalcique. Ceci a une influence négative surtout sur la résistance du ciment, comme on peut le constater d'après le tableau suivant:

Tableau XXV: Influence des impuretés sur la résistance du ciment en utilisant le phosphogypse et l'anhydrite.

	avec du phosphogypse	avec du phosphogypse	avec du $CaSO_4$ naturel
P_2O_5	2%	1%	0
F	0.10-0.15	0.10-0.15	0
Rp après 1jour	70	100	120
Rp après 3jours	190	200	220
Rp après 7 jours	250	320	320
Rp après 28 jours	420	450	400

Rp: Résistance à la pression (kg/cm^2)

Plusieurs auteurs [3,4,6,18,19] limitent la teneur maximale en P_2O_5 à 0.5% dans le phosphogypse pour son utilisation dans le procédé gypse- acide sulfurique.

VI.3.2. Influence du Fluor :

Suivant la provenance du phosphate naturel et les conditions opératoires, environ 10 à 40% du fluor contenu dans le phosphate est éliminé sous forme de composés fluorés gazeux qui se retrouvent dans les gaz contenant SO₂.

Une teneur accrue en fluor du clinker peut provoquer des perturbations dans la prise du ciment produit ainsi.

Plusieurs auteurs [3, 6, 19] présentent une limite de la teneur en fluor du phosphogypse au maximum à 0.15% .

Suivant le phosphate brut utilisé et le procédé d'acide phosphorique, la teneur en fluor du phosphogypse peut cependant varier entre 0.1 et plus de 1%.

Pour les phosphogypses dans lesquels la teneur en fluor est trop élevée, plusieurs procédés de purification sont mis en oeuvre.

CONCLUSION GENERALE

Les rejets de phosphogypse sont préjudiciables sur deux plans: écologique (en particulier sur la faune et la flore), et aussi économique (perte de soufre), d'où l'intérêt de cette contribution qui consiste à la valorisation de ce sous produit.

Pour cela, nous avons adopté le procédé gypse-acide sulfurique au phosphogypse Algérien afin de récupérer d'une part le soufre, qui jusqu'à nos jours est importé, et d'autre part le clinker de ciment.

Au moyen de ce procédé, dans un premier stade le sulfate de calcium (composé essentiel du phosphogypse) est transformé par réduction en sulfure de calcium lequel réagit ensuite avec d'autres sulfates pour donner par décomposition SO_2 et CaO .

Le CaO ainsi obtenu entre en réaction avec les additifs (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3) pour donner du clinker de ciment.

Le SO_2 dégagé pourrait être transformé en acide sulfurique.

Les expériences effectuées dans ce travail, nous ont permis de récupérer le soufre, sous la forme SO_2 , en utilisant des additifs appropriés tels que la silice, l'alumine, l'argile et le charbon comme réducteur.

Ces additifs, comme nous l'avons constaté, permettent à la fois l'accélération du processus de désulfuration et la diminution de la température de décomposition du sulfate de calcium.

Comme conséquence de l'application des additifs, l'énergie spécifique de consommation est réduite et la concentration du SO_2 est augmenté.

La diffraction RX montre que la décomposition thermo-chimique n'est pas totale et que le soufre présent dans le résidu existe sous la forme CaSO_4 et CaS à 1150°C .

Après calcination du phosphogypse à 1150°C , l'analyse des résidus obtenus montre qu'ils contiennent tous les composés chimiques nécessaires à la formation d'un clinker. Il faut alors calciner à des températures bien supérieures, voisines de 1450°C , pour former les silicates de calcium.

On note cependant, qu'une réduction préalable des teneurs en F et P_2O_5 serait nécessaire pour l'obtention d'un clinker de bonne qualité.

Perspectives

Les résultats obtenus, déjà positifs, demandent à être améliorés. Il conviendrait, en particulier, de:

- utiliser un four rotatif allant jusqu'à 1500°C,
- essayer d'autres additifs (Cr_2O_3 , FeS , CaCl_2 ,.....)
- utiliser des réducteurs gazeux (H_2 , Ar, CH_4 ,...).

Enfin, une étude technico-économique détaillée permettrait de faire ressortir les avantages et les inconvénients de la fabrication d'acide sulfurique et de ciment à partir du phosphogypse de Annaba.

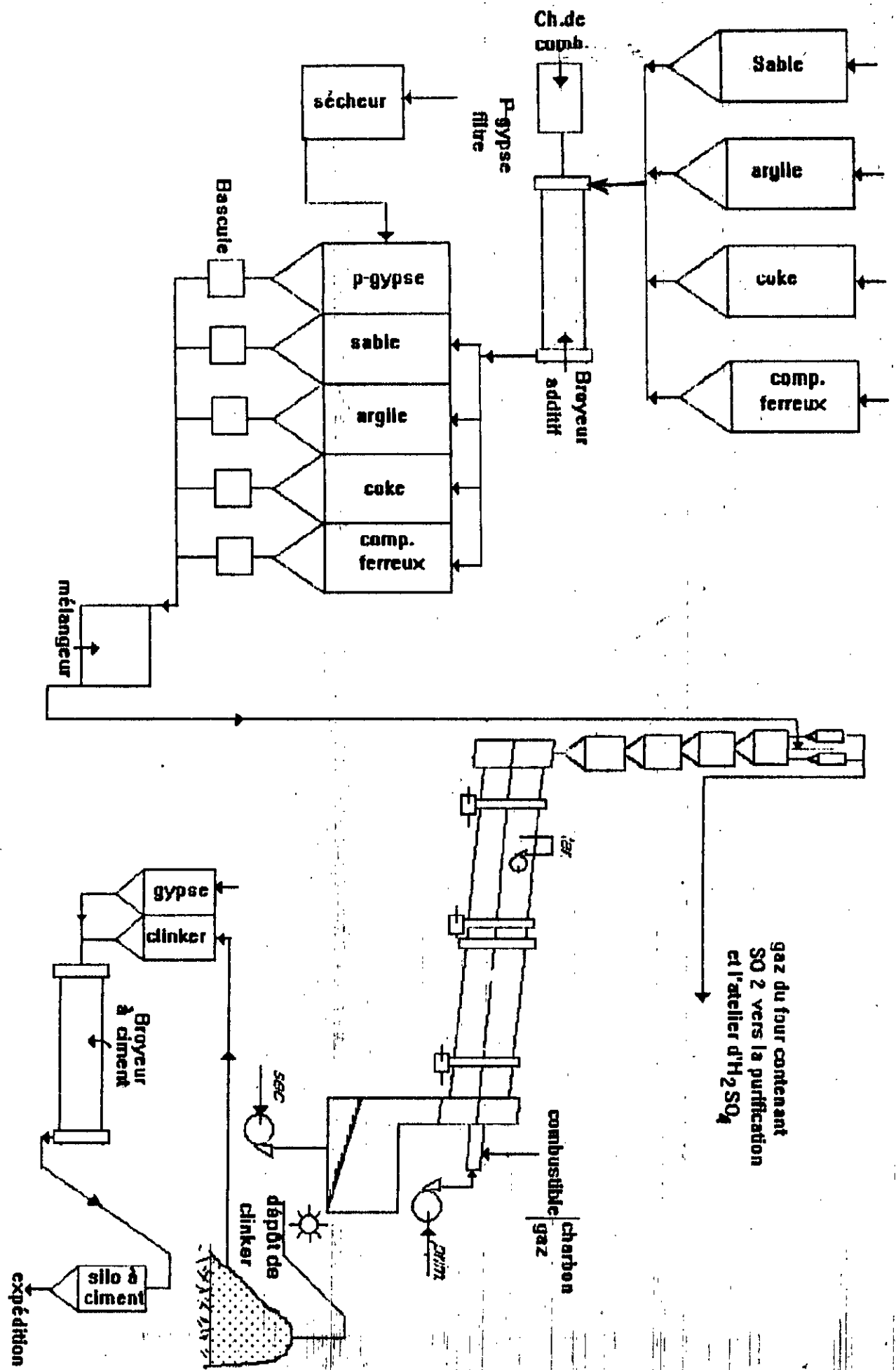


figure 31. procédé de fabrication d'H₂SO₄ et ciment à partir du P-gypse

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Baraka A.H., Gruncharov I., Kirilov P.,
1988. Réduction of naturel gypsum with coal; God Vissh Khim Tekhnol Inst., Sofia, 30 (1) 42-50.
- [2]. Baraka A.H.; Kirilov P.; Dombalov I.; Pèlovski Y., Gruncharov I.
1988. Thermochemical decomposition of natural gypsum under reduction gas atmospher; God Vissh Khim Tekh. Inst., Sofia, 30 (1) 51-56.
- [3]. Binder W.,
1974. The use of by-product gypsum for making SO₂ gas and portland cement. Presented at ISMA conference, Prague, Czech
- [4]. British Sulphur Corp.,
1977. Getting rid of phosphogypsum-II; Portland cement and sulphuric acid. Phosphorus Potassium N°89, 36-44.
- [5]. Chen, J.M.; Yang R.T.
1979. Fluidized bed combustion of coal with lime additives. Kinetics and mechanism of regeneration of the lime sorbent. Ind; Eng. Chem. Fund. 18 (2), 134-138.
- [6] Clur.D.A.,
1988. FEDMIS sulphuric acid/Cement from phosphogypsum Process. In Proc. Second Int. Symp. on Phosphogypsum (Miami, FL, Dec 1986); Florida Institute of Phosphate Research: Bartow, FL, Jan 1988; Vol III, pp 39-49.
- [7] E.N. FERPHOS.
1988. Journées d'études sur l'utilisation du phosphate naturel dans la nutrition végétale et animale.
- [8] GARDET J.J; GUILHOT B.
1969. Etude de la déshydratation dans l'air et sous vide du gypse. Bulletin de la société chimique de France.

- [9] Gardet J J, Guillot B.
1970. Etudes des formes hydratées du sulfate de calcium. Bulletin de la société chimique de France.
- [10] Gordan J.F. Macdonald
1953. Anhydrite-gypsum equilibrium relations. American Journal of Science, Vol.251, pp.884-898.
- [11] Grim R.E.; Rowland R.A
1944. J. Am. Chem. Soc., 27, 65.
- [12] Gruncharov Iv.; Pelovski Y; Dombalov Iv ; Kirilov Pl.; Videnov N. 1986. New Processing of phosphogypsum to Sulphuric Acid. In Proc. Second Int. Symp. on Phosphogypsum (Miami, FL, Dec 1986); Florida Inst. of Phosphate research: Bartow, FL; Jan 1988; Vol II; pp 109-116.
- [13] Gruncharov I.; Pelovski Y.; Kirilov Pl. and Dombalov I.
1986. Effect of some additives on the thermochemical decomposition of phosphogypsum Gypsum-lime N° 205 pp 385 - 388 .
- [14] Hull W.Q.; Schon F.; Zirngibl H.;
1957. Sulfuric Acid from Anhydrit. Ind. Eng. Chem. Volume 49, N°8, 1204-1214.
- [15] Jae Seung Oh and Wheelock T.D.;
1990. Reductive Decomposition of calcium sulfate with carbon monoxide: Reaction Mechanism. Ind. Eng. Chem Res. 29, 544-550
- [16] Karblane E., Kuusk A., Kuusik R.,
1980. Thermodynamic analysis of the process of high temperature decomposition of phosphogypsum. Tr. Tallin. Politekh Inst. Part 479, 21-28
- [17] Kireev V
1975. Cours de chimie physique. Ed Mir Moscou.

[18] Kuehle K.H.; Knoesel K.R.;
1986. Energy Saving process for thermal decomposition of Phosphogypsum and other calcium Sulphates for the production of H₂SO₄ and Cement clinker by Applying the circulating Fluid Bed-CFB . In proc. Second int. Symp.on Phosphogypsum (Miami,FL, Dec 1986); Florida Institute of Phosphate Research : Bartow,FL,Jan 1988 ; Vol II , pp 25-37 .

[19] Knoesel K.R.; Lutz R.;
1987. New technology for the processing of phosphogypsum to sulfuric acid and cement clinker.Presented at the seminar on phosphogypsum utilization. Istanbul, Turkey, October .

[20] Kuusik R., Trukkel A.,
1985. Thermal analysis of calcium sulfate in reducing medium.Eesti NSV Tead Akad. Toim, Keem . 34 (1), 58-62.

[21] Marcoen J.M.
1974. Application de l'A.T.D l'I.R et de la diffraction RX à l'étude des différents états cristallins d'un minéral hydraté: le gypse. Bull. Rech. Agro. Gembloux 9 (1), 13-27.

[22].Margaret M.Ragin and Donald R.Brooks.
1990. Conversion of sulfate calcium sulfate to calcium sulfide. Tuscaloosa Research Center, U.S. Bureau of Mines, PGII, PA 29223. Tuscaloosa, AL.

[23] Mohellebi F.
1983. Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu²⁺ et Zn²⁺ .Thèse de magister. E.N.P.A

[24] Morris C.E., Wheelock T.D.
1985. Processing waste gypsum in a fluidized bed reactor.Aiche symposium. Series N°255, Vol 83. Chicago, Illinois.

[25] Papadakis ,Venuat .
1970. Industrie de la chaux , du ciment et du plâtre

[26] Pascal P

Nouveau traité de chimie minérale Tome IV. Paris; Masson.

[27] Pechkovski V.V; Ketov A.N.

1961. Characteristic features of reduction of sulfates by solid and gaseous reducing agents. Sb. Nauch. Tr. Permsk. Politekh. Inst. 10, 3-32.

[28] Peres L.S.; Brocchi E.A.; Kohler H.M.;

1988. Aspectos termodinamicos e cinéticos da redução de gipsta. Metalurgia - ABM, Volume 44, N°372, 1165 - 1168

[29] Phosphorous-potassium.

1986. Recovering sulfur values from by product phos.gypsum. N°146, pp 32-37.

[30] Robbins L.A.

1966. Gas adsorption and polymorphism in the reductive decomposition of calcium sulfate. Ph.D. Dissertation, Iowa State University Ames.

[31] Sahmoune M.N

1991. Contribution à l'étude de la défluoruration du phosphate de Djebel Onk. Thèse de magister .Eco.Nat.Pol.d'Alger.

[32] Setaram

1987. Calorimètre différentiel programmé D.S.C 92.

[33] Sulphur

1968. Sulphuric acid and cement from phosphoric acid by product phosphogypsum. British Sulphur Corp N°74, pp27-29.

[34] Sulphur

1968. Elcor Chemical Corp's Rock House Project. British Sulphur Corp N°79, pp29-30.

[35] Sulphur

1970. Cement and sulphuric acid by product gypsum. British Sulphur Corp. N°86, pp 31-32.

[36] Sulphur.

1980. Elemental sulphur production. British Sulphur Corp N°147, pp36-38.

[37] Sulphur.

1983. Recovering the sulphur values from gypsum. British Sulphur Corp N°167, pp 38-39

[38] Swift W.M. and Wilberding T.D.

1975. Decomposition of calcium sulfate in a two fluidized bed reactor . Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev., Vol 14, N°3.

[39] Thirty M.; Forette N.; Schmidt J.M.

Technique de diffraction des rayons X et interprétation des diagrammes. Notes techniques. Eco. Nat. Sup. des mines de Paris. Centre de géologie générale et minière. Laboratoire des rayons X.

[40]. Touaibia D.,

1987. les Possibilités de valorisation du phosphogypse. Journées Techniques tenues du 16 au 17 Avril, Tunis.

[41]. Turkdogan E.T. and Vinters J.V.,

1976. Reduction of calcium sulphate by carbon. Inst.Min.and Metall., Sec.C.85. pp C117 - C123

[42] Venkata Swamy Y. and Chakrabari J.N.

1982. Coal désulfuration techniques. A review. Journal of mines, metals and fuels. pp 219-223.

[43]. Viellefon J.

1979. Contribution à l'amélioration des sols gypseux. Cahiers ORSTOM, serie Pédologie; vol. XVII, N°3, pp 195-223.

[44] Videnov N.; Bakalova I.; Pelovski I.

1979. Physicochemical studies of thermal deshydratation of phosphogypsum. Part I. God. Vissh. Khim. Tekhnol. Inst, Sofia. 26 (4), 32-7.

[45] Videnov N.; Bakalova.

1979. Physicochemical studies of thermal deshydration of phosphogypsum. Part II. God.Vissh. Khim. Tekhnol. Inst, Sofia. 26 (4), 38-44

[46] Videnov N.; Gruncharov Iv.; Dombalov Iv.; Pelovski I.; Tudtscharova F.

1978. Processing of phosphogypsum in a fluidized bed reactor and production of calcium oxyde and sulfur dioxyde. God.Vissh.Tekhno.Inst. Sofia.24 (2) 65-72.

[47] West R.R; Sutton W.J

1954. J. Am. Cer. Soc., 37, 221.

[48]. Wheelock T.D.,

1980. Desulfurization of phosphogypsum. International symposium on phosphogypsum, Lake Buena Vista, Florida, November 5-7.

[49] Wheelock T.D ; Boylan D.R

1960. Reductive decomposition of gypsum by carbon monoxyde. Ind Eng. Chem. Vol 52, N°3. pp 215-218.

[50] Wheelock T.D; Boylan D.R.

1968. Sulphuric acid from calcium sulfate. Chem. Eng. Prog. Vol 64, N°11, pp 87-92.

[51] Wheelock T.D; Fan C.W. and Floy K.R.

1986. Utilisation of phosphogypsum for the production of sulphuric acid. 2nd International symposium on phosphogypsum. Miami, U.S.A. pp 3-24.

[52]. Wheelock T.D. and Morris C.E.

1986. Recovery of sulfur Dioxyde and Lime from Waste Gypsum. TIZ-Fachberichte, 110 (1), 37-46.

[53]. Wheelock T.D. and Riel T.;
1990. Cyclic Operation of a Fluidized bed Reactor for decomposing calcium sulfate. Presented at AIChE National Meeting. ORLANDO, Florida, March 18-22.

[54] Winnacker
1964. Technologie minérale. Tome III/2.

ANNEXES

ANNEXE 1

Analyse chimique du phosphogypse

- Peser 0.5 gr de phosphogypse sec et broyé, les placer dans un creuset en platine.
- Ajouter 3 gr de Na_2CO_3 ; bien mélanger, puis couvrir le tout avec Na_2CO_3 .
- Chauffer pendant 10 mn sur une plaque chauffante.
- Mettre le creuset dans le four à moufle à $T = 1000^\circ\text{C}$ pendant 20 mn.
- Agiter le creuset toutes les dix minutes.
- Sortir le creuset ,le refroidir,le mettre dans une capsule en porcelaine.
- Ajouter 20 ml d'HCl dilué à 50 % pour attaquer le résidu du creuset; couvrir le creuset avec du verre à montre .
- Verser le contenu du creuset dans la capsule.
- Laver le creuset avec de l'eau chaude ainsi que le verre à montre.
- Mettre la capsule sur le bain de sable jusqu'au séchage .
- Une fois séchée, mettre la capsule dans une étuve à 100°C pendant 3 heures.
- Sortir la capsule de l'étuve, ajouter une petite quantité d'eau chaude dans la capsule.
- Ajouter HCl concentré (quantité identique).
- Mettre la capsule sur le bain de sable pendant 15 mn.
- Préparer un filtre dans un entonnoir.
- Filtrer dans une fiole de 500 ml, laver avec de l'eau chaude la capsule (8 à 10 fois).
- Calcination du résidu pendant 1 heure dans un four à 1000°C .

$$\text{SiO}_2 = (m_2 - m_1) \cdot 100 / 0.5$$



- Compléter le filtrat au trait jauge , bien agiter.
- Préparer deux béchers.
- Prendre dans chaque bécher 100 ml du filtrat .
- Ajouter dans chaque bécher 100 ml d'eau froide .
- Ajouter 2 à 3 gouttes de HNO_3 concentré dans chaque bécher .
- Porter les deux béchers à l'ébullition (sur la plaque chauffante).
- Ajouter 2 à 3 gouttes de méthyl rouge dans chaque bécher (couleur rose) .
- Neutraliser avec NH_4OH (couleur jaune).

Filtration

- Préparer deux filtres dans deux entonnoirs.-
- Filtrer dans une fiole (pour chaque bécher) de 500 ml
- Laver les béchers avec NH_4NO_3 chaude (8 à 10 fois) .
- Laisser la solution se refroidir.

Calcination de R_2O_3

- Calciner un seul filtre dans un four à moufle à $1000^\circ C$ pendant 1h.

$$R_2O_3 = (P_2 - P_1) \cdot 10 \cdot 100$$

P_2 = creuset + filtre

P_1 = creuset vide

$$Al_2O_3 = R_2O_3 - Fe_2O_3$$

Fe_2O_3

- Laver le deuxième filtre dans un bécher avec de l'eau chaude
- Ajouter HCl (1/1) à 50% .
- Porter à l'ébullition.
- Ajouter 2 à 3 gouttes de $SnCl_2$ (après ébullition) .
- Laisser refroidir.
- Ajouter 15 ml de $HgCl_2$.
- Ajouter 15 ml de H_3PO_4
- Ajouter 2-3 gouttes de phényl amine.
- Titrer avec $K_2Cr_2O_7$; noter le volume V (couleur violette) .

$$Fe_2O_3 = V : 2$$

CaO

- Compléter une des deux fioles au trait jauge par l'eau distillée; Agiter.
- Prendre, dans un bécher, 100 ml du filtrat .
- Ajouter 100 ml d'eau froide.
- Ajouter 0,2 - 0,3 gr de l'indicateur N-N Dotite
- Ajouter 2 ml de triéthanol amine.
- Ajouter 15 ml de KOH (PH = 13).
- Titrer avec l'E.D.T.A (couleur bleu clair).

$$\text{CaO} = V_{(\text{E.D.T.A})} * 5$$

MgO

- Prendre 100ml du filtrat de la fiole de CaO dans un bécher de 500 ml.
- Ajouter 100 ml d'eau froide .
- Ajouter 2 à 3 gouttes d' E.B.T.(noir d'ériochrome)
- Ajouter 2 à 3 gouttes de Na₂S.
- Ajouter 15 ml de solution tampon (pH=10).
- Titrer avec l'E.D.T.A (vert bouteille).

$$\text{MgO} = (V_{\text{MgO}} - V_{\text{CaO}}) * V_{(\text{E.D.T.A})} * 5$$

SO₃

- Peser 0,5 gr de phosphogypse (à placer dans un bécher de 100 ml).
- Ajouter 20 ml d'HCl , mélanger .
- Ajouter 10 ml d'eau distillée.
- Laisser reposer 5 mn sur le bain de sable,
- Filtrer dans un bécher de 500 ml;
- Laver avec de l'eau distillée chaude sur plaque chauffante
- Chauffer le filtrat jusqu'à ébullition sur la plaque chauffante.
- Porter à l'ébullition, ajouter BaCl₂ goutte à goutte au filtrat.
- Sécher un bécher sur bain de sable pendant 3 heures jusqu'à précipitation - Filtrer une deuxième fois,laver avec de l'eau chaude .
- Récupération du filtre ,
- Calciner à 800° C pendant 30 mn .

$$\% \text{SO}_3 = (P_2 - P_1) . 0,343 . 100 / 0,5$$

Analyse du fluor

Le dosage de l'ion fluorure (F^-) libre se fait dans le phosphogypse par potentiométrie, au moyen d'une électrode spécifique de l'ion fluorure (électrode METROHM, modèle PX1).

On pèse 0.1 gr à 0.1 mgr près de l'échantillon à analyser dans un creuset en nickel dans lequel on ajoutera quelques pastilles de soude.

On place ce creuset dans un four à $600^\circ C$ pendant 15 mn pour réaliser la fusion alcaline, puis on le retire en l'agitant doucement et on le laisse refroidir .

Dans un bécher en téflon, on verse 100 ml d'une solution tampon de citrate de sodium; on plonge le creuset en nickel refroidi qui séjournera 24 h au minimum , ceci permettra le détachement de la masse fondu.

A la fin, on ajustera le PH de la solution obtenue à 5.6, soit avec de l'acide acétique CH_3COOH , soit avec une solution diluée d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH 0.2N .

Pour déterminer la teneur en fluor il faut étalonner l'ionomètre.

Pour tester l'appareil, préparer des solutions étalons comprises entre 0.01M et 0.0001M.

Le tracé du graphe, déviation = f(concentration), donne une droite traduisant le bon fonctionnement de l'électrode[]

Analyse du P_2O_5

-Prendre un volume de solution à analyser correspondant à 20 mg de P_2O_5 dans un bécher de 250 ml.

- Ajouter 30 ml du mélange de 2 acides (HNO_3 , H_2SO_4), puis le poser sur bain marie; Porter à la température de 80 à 90°C.

- Ajouter rapidement 50 ml d'une solution de sulfomolybdate d'ammonium ; Agiter ; Poser sur le bain à 80-90°C pendant 4 à 5 h.

- Filtrer le précipité.

- Le laver par la solution de Na_2SO_4 (1 à 2 %) pour éliminer toutes traces d'acides (chaque fois utiliser environ 5ml de Na_2SO_4 1-2%).

- Laisser le papier filtre avec le précipité en bécher de 100 ml .

- Ajouter V_1 ml de $NaOH$ 0.1N. Agiter à l'aide d'une baguette en verre jusqu'à dissolution complète du précipité.

- Ajouter 5 gouttes de phénolphthaléine (solution rose); Agiter .

- Titrer par H_2SO_4 0.1N jusqu'à la disparition de la couleur rose.

- Noter le volume V_2 de H_2SO_4 0.1N utilisé.

$$\% P_2O_5 = (V_1 - V_2) \cdot 0.0002537 \cdot 100 / C$$

V_1 : volume de $NaOH$ 0.1N

V_2 : volume de H_2SO_4 0.1N

0.0002537: quantité de P_2O_5 correspondante à 1 ml de $NaOH$ pour la réaction avec le précipité.

C: quantité en gr d'échantillon analytique correspondante au volume pris à analyser.

Annexe 2

Données thermodynamiques:

composés	$\Delta H(\text{kcal/mole})$	$S^\circ(\text{cal/mole})$	$C_p(\text{cal/mole deg})$
CaSO_4	-342.42	25.50	23.29
CaO	-151.90	09.50	10.23
SO_2	-70.96	59.40	09.51
CO_2	-94.05	51.06	8.87
SiO_2	-217.5	10.00	10.62
$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-688.1	40.30	41.00

Annexe 3

Fiches A.S.T.M.

1- Composé: CaSO_4

d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
3.87800	5	1.93902	3	1.51597	1	1.21595	3
3.49852	100	1.91708	1S	1.49021	5	1.20007	2
3.11973	2	1.86916	16	1.42518	2	1.17815	1
2.84886	28	1.85266	3	1.41849	1	1.16680	4
2.79619	3	1.7456	11	1.39570	3	1.16505	5
2.47404	7	1.74859	10	1.3664	3	1.16418	5
2.32757	20	1.73194	1S	1.36564	1S	1.15027	1
2.20908	20	1.64856	15	1.31940	4	1.14854	1
2.18397	8	1.59411	2	1.29749	1	1.14507	1S
2.08658	8	1.56434	4	1.27666	6	1.10538	7
1.99371	4	1.52496	3	1.23724	1		

2-composé: CaO

d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
2.77768	36	1.38909	16	0.98198	12	0.80196	16
2.40645	100	1.20271	6	0.92541	6		
1.70122	54	1.10366	6	0.84993	6		
1.45019	16	1.07540	16	0.81346	10		

3-Composé: CaS

d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
3.27967	1S	1.64432	21	1.16244	14	0.85824	8
2.84506	100	1.42422	10	1.00653	4	0.82218	2
2.01271	70	1.30660	1S	0.94904	8	0.78977	8
1.71652	1S	1.27396	20	0.90014	8		

T = 1000°C

Annexe 4
P1.51

CaSO₄; CaO

Peak n°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Sign
							Al	Ac	De	
1	10.9000	0.12	49.	72.	0.4104	0.46	X	X		1.00
2	13.6700	0.06	79.	58.	0.4725	0.75	X	X		1.32
3	17.0775	0.12	182.	40.	0.4880	1.74	X	X		4.79
4	20.3000	0.12	22.	31.	0.4711	0.21	X	X		0.78
5	21.9225	0.06	59.	29.	0.4511	0.50	X	X		1.41
6	22.8950	0.10	388.	29.	0.3812	3.65	X	X		5.32
7	25.4200	0.14	10630.	27.	0.5011	100.00	X	X		64.57
8	25.8450	0.12	207.	27.	0.4484	1.95	X	X		2.69
9	26.6275	0.12	45.	26.	0.3450	0.42	X	X		1.12
10	27.9250	0.14	213.	24.	0.3125	2.04	X	X		7.55
11	28.5475	0.10	177.	24.	0.3129	1.66	X	X		3.55
12	29.8275	0.12	31.	23.	0.2930	0.30	X	X		0.66
13	31.0975	0.08	454.	21.	0.2736	4.27	X	X		2.63
14	31.3250	0.10	2294.	21.	0.2533	21.53	X			14.79
15	31.4250	0.06	986.	21.	0.2514	9.28		X		0.71
16	31.9200	0.10	199.	21.	0.2404	1.87	X	X		3.89
17	32.5775	0.08	67.	20.	0.2464	0.63	X	X		1.10
18	33.5775	0.16	15.	19.	0.2668	0.14	X	X		0.74
19	34.5325	0.14	219.	19.	0.2552	2.06	X	X		7.24
20	35.0350	0.12	14.	18.	0.2552	0.13	X	X		0.76
21	35.7375	0.08	42.	18.	0.2404	0.40	X	X		0.89
22	36.2450	0.12	433.	18.	0.2465	4.07	X	X		7.24
23	37.5350	0.12	20.	18.	0.2343	0.19	X	X		1.26
24	38.6125	0.10	1362.	17.	0.2299	12.81	X			12.88
25	38.7275	0.04	681.	17.	0.2389	6.41		X		3.09
26	39.8900	0.16	18.	16.	0.2582	0.17	X	X		1.05
27	40.7825	0.08	1225.	16.	0.2408	11.52	X			6.92
28	40.9000	0.04	620.	16.	0.2404	5.83		X		3.72
29	41.2750	0.06	576.	15.	0.2485	5.42	X			2.45
30	41.4025	0.04	299.	15.	0.2485	2.82		X		3.63
31	41.8350	0.08	37.	15.	0.2157	0.35	X	X		0.66
32	43.2925	0.08	350.	14.	0.2082	3.29	X	X		3.24
33	44.7625	0.08	34.	14.	0.2230	0.32	X	X		0.95
34	45.4200	0.08	289.	14.	0.1992	2.82	X			3.47
35	45.5500	0.06	149.	14.	0.1992	1.40		X		1.17
36	46.3000	0.10	156.	14.	0.1936	1.47	X	X		3.55
37	47.1750	0.08	72.	13.	0.1925	0.68	X			1.51
38	47.3500	0.06	45.	13.	0.1923	0.42		X		0.83
39	48.1825	0.10	36.	13.	0.1887	0.34	X	X		1.35
40	48.6550	0.08	686.	13.	0.1869	6.46	X			5.13
41	48.7950	0.06	339.	13.	0.1869	3.19		X		1.51
42	49.1000	0.08	174.	13.	0.1854	1.64	X	X		2.40
43	50.1025	0.08	26.	12.	0.1819	0.24	X	X		0.72
44	50.5575	0.16	14.	12.	0.1803	0.14	X			0.89
45	51.2725	0.14	454.	12.	0.1748	4.27	X			10.00
46	52.4050	0.06	237.	12.	0.1738	2.23		X		0.95
47	53.0825	0.10	66.	12.	0.1739	0.62	X	X		2.40
48	53.7450	0.20	C 14.	12.	0.1704	0.14	X	X		1.45
49	54.7825	0.24	13.	11.	0.1674	0.12	X	X		1.23
50	55.7000	0.10	511.	11.	0.1648	4.81	X			7.06
51	55.8600	0.06	276.	11.	0.1648	2.59		X		1.23
52	57.7575	0.08	86.	10.	0.1595	0.81	X			1.41
53	57.9250	0.08	55.	10.	0.1547	0.52		X		1.00
54	58.9075	0.14	100.	10.	0.1566	6.94	X			6.09
55	59.1625	0.12	66.	10.	0.1564	0.62		X		1.55
56	59.8525	0.20	21.	10.	0.1544	0.20	X	X		1.91
57	60.6475	0.08	446.	10.	0.1525	1.38	X			2.51
58	60.8200	0.08	86.	10.	0.1521	0.91	X	X		1.15
59	61.0625	0.06	53.	10.	0.1516	0.50	X	X		1.62
60	61.1575	0.16	30.	10.	0.1517	0.28		X		0.87
61	62.2175	0.10	219.	10.	0.1490	2.06	X			6.17
62	62.3900	0.08	128.	10.	0.1490	1.20		X		2.34
63	63.8725	0.24	5.	9.	0.1456	0.05	X	X		1.07
64	65.4200	0.08	108.	8.	0.1425	1.02	X			2.34
65	65.6225	0.06	66.	8.	0.1425	0.62		X		1.51
66	65.9300	0.08	18.	8.	0.1415	0.17		X		0.66
67	66.4525	0.10	92.	8.	0.1396	0.87		X		2.04
68	67.1250	0.06	45.	8.	0.1396	0.42		X		1.05
69	68.6725	0.08	18.	8.	0.1365	0.17	X			0.66

T = 1000°C

P2.D1

CaSO₄; CaS; CaO

Peak n°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type A1 A2 Dt	Sign
1	10.8125	0.12	64.	74.	8.1758	1.40	X X	1.38
2	11.1375	0.06	38.	72.	7.9380	0.94	X X	0.85
3	17.1000	1.28	16.	42.	5.1812	0.35	X X	0.93
4	20.4200	0.10	16.	32.	4.3457	0.35	X X	0.83
5	21.6700	0.32	117.	29.	4.0977	0.37	X X	0.68
6	22.8950	0.10	174.	29.	3.8812	3.80	X X	2.57
7	25.4400	0.14	3532.	27.	3.4784	53.60	X X	33.88
8	25.8750	0.02	130.	27.	2.4404	3.92	X X	1.17
9	26.6300	0.12	37.	26.	3.3447	0.91	X X	1.51
10	27.0625	0.12	91.	26.	3.2922	1.77	X X	3.16
11	28.0300	0.24	27.	26.	3.1807	0.59	X X	1.23
12	28.5475	0.12	62.	25.	3.1243	1.36	X X	0.83
13	28.9875	0.08	79.	25.	3.0862	1.73	X X	1.29
14	31.3575	0.12	4593.	24.	2.8504	100.00	X	26.30
15	31.4575	0.06	1910.	24.	2.8486	41.67	X	0.98
16	31.7400	0.14	376.	24.	2.8169	8.21	X X	5.89
17	32.1750	0.10	339.	23.	2.7799	7.39	X X	2.75
18	32.8650	0.10	204.	23.	2.7230	4.46	X X	3.16
19	34.0100	0.16	69.	23.	2.6339	1.50	X X	1.66
20	35.4400	0.12	12.	22.	2.5308	0.25	X X	0.89
21	36.2675	0.12	154.	22.	2.4750	3.35	X X	3.16
22	37.3550	0.12	335.	21.	2.4054	7.31	X	4.68
23	37.4450	0.08	246.	21.	2.4057	5.38	X	0.71
24	38.6225	0.16	445.	21.	2.3293	9.71	X X	13.18
25	39.2125	0.20	38.	21.	2.2956	0.40	X X	1.29
26	39.7380	0.08	52.	20.	2.2669	1.13	X X	0.78
27	40.8000	0.18	400.	20.	2.2099	8.73	X	14.45
28	40.7225	0.06	196.	20.	2.2090	4.28	X	0.71
29	41.2975	0.12	369.	20.	2.1844	3.69	X X	7.76
30	43.3175	0.12	721.	19.	2.0874	2.64	X X	3.09
31	43.8750	0.12	112.	19.	2.0619	0.25	X X	0.65
32	44.7425	0.08	1459.	18.	2.0153	31.94	X	6.92
33	45.6500	0.04	740.	18.	2.0144	16.14	X X	4.47
34	45.4375	0.12	702.	18.	1.9945	2.23	X X	1.95
35	46.5950	0.12	67.	18.	1.9974	1.47	X X	1.20
36	48.0525	0.20	19.	17.	1.8919	0.42	X X	1.20
37	48.6950	0.12	225.	17.	1.8694	4.91	X X	4.07
38	49.1500	0.12	62.	16.	1.8522	1.36	X X	0.85
39	49.4725	0.20	67.	16.	1.8402	1.47	X X	2.75
40	50.4400	0.08	31.	15.	1.8078	0.68	X X	0.89
41	51.2625	0.20	22.	15.	1.7807	0.98	X X	1.48
42	52.2950	0.14	190.	14.	1.7492	4.16	X X	6.46
43	53.2575	0.12	50.	14.	1.7186	1.10	X X	1.82
44	53.8300	0.14	110.	14.	1.7002	2.41	X X	3.09
45	55.7375	0.10	449.	13.	1.6452	9.81	X	4.37
46	56.0600	0.04	219.	13.	1.6448	4.78	X	2.45
47	57.1000	0.24	9.	12.	1.6118	0.12	X X	0.56
48	57.8100	0.20	24.	12.	1.5936	0.52	X X	2.63
49	58.9575	0.16	40.	12.	1.5653	0.87	X	1.58
50	59.1450	0.16	29.	12.	1.5647	0.64	X	0.74
51	59.5925	0.16	9.	11.	1.5433	0.20	X X	0.68
52	60.6275	0.10	49.	11.	1.5248	1.07	X X	1.91
53	62.2525	0.08	17.	10.	1.4902	1.69	X	1.48
54	62.4200	0.10	45.	10.	1.4902	0.98	X	1.51
55	62.9250	0.12	12.	10.	1.4758	0.25	X X	0.78
56	64.1350	0.10	51.	10.	1.4509	0.81	X X	1.38
57	65.4625	0.10	169.	9.	1.4246	3.69	X	4.17
58	65.6575	0.08	35.	9.	1.4244	1.85	X	1.23
59	66.8950	0.10	26.	9.	1.3979	0.71	X X	3.55
60	67.4975	0.14	15.	8.	1.3865	0.33	X X	0.71
61	69.7100	0.16	5.	8.	1.3650	0.12	X X	0.71

14-MAR-93 11:57

Pak n°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Sign.
							A1	A2	Ot	
1	10.7425	0.20	50.	85.	8.2289	0.92	X	X		1.02
2	16.5200	0.10	23.	46.	5.3618	0.42	X	X		0.79
3	16.8250	0.40	17.	46.	5.2653	0.31	X	X		1.02
4	20.7675	0.08	80.	38.	4.2737 ^u	1.58	X	X		1.35
5	21.6950	0.16	81.	36.	4.0931	1.48	X	X		0.93
6	22.8250	0.16	66.	36.	3.8929	1.20	X	X		1.45
7	25.3950	0.16	1136.	35.	3.5045	20.80	X	X		18.62
8	25.7600	0.08	121.	35.	3.4557	2.22	X			0.69
9	25.8675	0.16	90.	35.	3.4500	1.65		X		2.34
10	26.4800	0.08	98.	34.	3.3633 ^y	1.79	X			1.17
11	26.5625	0.08	79.	34.	3.3530	1.45	X	X		0.68
12	26.9900	0.10	108.	34.	3.3009	1.98	X	X		2.09
13	27.4800	0.06	48.	32.	3.2431	0.87	X	X		0.66
14	28.8075	0.20	46.	31.	3.0966	0.85	X	X		2.14
15	31.2900	0.12	5461.	30.	2.8564	100.00	X	X		27.54
16	31.6650	0.14	357.	29.	2.8234	6.54	X	X		3.47
17	32.0925	0.10	253.	29.	2.7868	4.63	X	X		2.09
18	32.7475	0.10	142.	28.	2.7325	2.59	X	X		1.86
19	33.9650	0.06	49.	27.	2.6373	0.90	X	X		1.12
20	35.4000	0.20	9.	26.	2.5336	0.16	X	X		0.68
21	36.2025	0.20	44.	23.	2.4793	0.80	X	X		1.00
22	37.2525	0.10	104.	24.	2.4118	1.91	X	X		1.12
23	38.5150	0.08	132.	23.	2.3356	2.42	X	X		0.87
24	39.7225	0.16	41.	22.	2.2673	0.75	X	X		2.00
25	40.7675	0.08	106.	21.	2.2116	1.94	X	X		0.87
26	41.2575	0.08	58.	21.	2.1864	1.06	X	X		0.74
27	42.3350	0.20	19.	20.	2.1332	0.35	X	X		1.86
28	43.2225	0.24	40.	19.	2.0915	0.73	X	X		3.24
29	44.8800	0.10	2125.	18.	2.0180	38.91	X			12.88
30	45.6150	0.06	986.	18.	2.0172	18.05		X		1.74
31	46.6100	0.28	67.	18.	1.9470	1.23	X	X		5.89
32	47.9450	0.16	20.	17.	1.8959	0.37	X	X		1.00
33	48.5875	0.06	85.	17.	1.8723	1.55	X	X		0.78
34	49.4175	0.20	59.	16.	1.8428	1.09	X	X		2.82
35	50.3875	0.24	23.	16.	1.8096	0.42	X	X		2.51
36	51.1925	0.32	16.	15.	1.7830	0.29	X	X		2.88
37	52.2025	0.16	58.	15.	1.7508	1.06	X	X		1.45
38	53.1875	0.08	53.	14.	1.7207	0.98	X	X		0.95
39	53.7825	0.10	41.	14.	1.7031	0.75	X			0.72
40	53.9475	0.32	22.	14.	1.7024	0.40		X		2.14
41	55.7700	0.10	524.	14.	1.6470	9.60	X			7.24
42	55.9375	0.06	269.	14.	1.6465	4.92		X		1.12
43	56.9300	0.32	8.	13.	1.6162	0.14	X	X		0.68
44	57.7700	0.24	8.	13.	1.5946	0.14	X	X		0.74
45	59.0800	0.20	12.	12.	1.5624	0.21	X	X		0.76
46	60.3200	0.16	8.	12.	1.5332	0.14	X	X		0.69
47	60.6625	0.24	14.	12.	1.5254	0.25	X	X		0.69
48	62.1625	0.24	18.	12.	1.4921	0.34	X	X		1.62
49	62.8750	0.24	9.	11.	1.4769	0.16	X	X		1.00
50	64.0325	0.16	28.	11.	1.4530	0.51	X			0.79
51	65.4100	0.12	213.	10.	1.4257	3.90	X			6.17
52	65.5975	0.12	110.	10.	1.4255	2.02		X		3.55
53	66.8075	0.24	12.	10.	1.3992	0.22	X	X		1.15
54	67.6350	0.08	27.	10.	1.3841	0.50	X			0.89
55	67.8475	0.08	15.	10.	1.3836	0.28		X		0.83
56	68.2375	0.10	10.	10.	1.3733	0.19	X			0.81
57	68.4150	1.00	10.	10.	1.3741	0.12		X		0.81

14-MAR-93 03769

14/07

T = 1000 °C
t = 1 hr

P4.D1

CaS, CaSO₄; CaO.

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)	Type			Sign
							A1	A2	Dt	
1	10.7475	0.48	25.	88.	8.2251	0.56	X	X	0.91	
2	18.0125	0.48	15.	49.	4.9207	0.34	X	X	0.93	
3	21.6800	0.12	21.	35.	4.0959	0.47	X	X	0.74	
4	22.8350	0.12	98.	32.	3.8913	2.19	X	X	2.40	
5	25.3775	0.14	1764.	30.	3.5069	39.41	X	X	18.62	
6	25.8200	0.08	130.	30.	3.4478	2.90	X	X	0.76	
7	26.9875	0.06	83.	30.	3.3012	1.85	X	X	0.71	
8	28.0325	0.12	30.	30.	3.1805	0.68	X	X	0.91	
9	28.4425	0.12	29.	30.	3.1355	0.65	X	X	0.68	
10	28.8400	0.16	52.	30.	3.0932	1.16	X	X	1.51	
11	31.2850	0.16	4476.	30.	2.8568	100.00	X	X	40.74	
12	31.6300	0.12	331.	30.	2.8265	7.40	X		2.29	
13	31.6825	0.08	320.	30.	2.8219	7.16	X	X	3.55	
14	32.1050	0.12	253.	29.	2.7857	5.65	X	X	3.09	
15	32.8175	0.10	174.	29.	2.7268	3.89	X	X	1.62	
16	33.9900	0.10	66.	27.	2.6354	1.47	X	X	1.29	
17	35.4025	0.08	27.	26.	2.5334	0.60	X	X	0.65	
18	36.1825	0.06	81.	25.	2.4806	1.81	X	X	0.74	
19	37.2700	0.16	185.	24.	2.4107	4.13	X	X	5.50	
20	38.4850	0.10	180.	23.	2.3373	4.01	X	X	1.95	
21	39.7225	0.12	56.	22.	2.2673	1.26	X	X	1.82	
22	40.6850	0.10	180.	22.	2.2159	4.01	X	X	1.74	
23	41.2800	0.10	69.	21.	2.1853	1.54	X	X	0.68	
24	43.2350	0.28	56.	20.	2.0909	1.26	X	X	5.25	
25	44.8775	0.10	1706.	19.	2.0181	38.11	X		10.96	
26	45.0100	0.06	773.	19.	2.0174	17.27		X	1.17	
27	46.6050	0.28	77.	18.	1.9472	1.73	X	X	5.37	
28	47.9750	0.16	22.	18.	1.8948	0.49	X	X	0.68	
29	48.6025	0.10	139.	17.	1.8718	3.11	X	X	5.50	
30	49.3700	0.20	61.	17.	1.8445	1.36	X	X	2.14	
31	50.3625	0.20	30.	16.	1.8104	0.68	X	X	2.34	
32	51.0775	0.20	15.	16.	1.7867	0.34	X	X	0.69	
33	52.1700	0.10	88.	15.	1.7519	1.97	X	X	1.17	
34	53.1775	0.20	45.	15.	1.7210	1.00	X	X	2.14	
35	53.7200	0.12	44.	14.	1.7049	0.97	X		0.89	
36	53.8425	0.24	53.	14.	1.7013	1.19	X	X	2.19	
37	55.7750	0.10	458.	14.	1.6469	10.23	X		4.79	
38	55.9575	0.10	190.	14.	1.6460	4.26		X	1.74	
39	57.8050	0.32	13.	13.	1.5938	0.29	X	X	1.12	
40	58.9550	0.24	26.	13.	1.5654	0.58	X	X	1.70	
41	60.6100	0.16	26.	12.	1.5265	0.58	X	X	0.81	
42	61.5600	0.24	10.	12.	1.5052	0.21	X	X	0.71	
43	62.1600	0.16	37.	12.	1.4922	0.83	X	X	1.23	
44	62.9775	0.24	10.	12.	1.4747	0.23	X	X	0.72	
45	64.0350	0.20	30.	11.	1.4529	0.68	X	X	1.29	
46	65.4075	0.12	177.	11.	1.4257	3.95	X		3.55	
47	65.6125	0.08	86.	11.	1.4252	1.93		X	0.76	
48	66.7575	0.24	38.	10.	1.4001	0.86	X	X	1.17	
49	67.3350	0.40	34.	10.	1.3895	0.75	X	X	1.45	
50	69.6350	0.24	4.	10.	1.3491	0.10	X	X	0.68	

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Sign
							A1	A2	Ot	
1	10.6725	0.12	42.	98.	8.2827	0.97	X	X	0.89	
2	17.1600	1.60	16.	59.	5.1632	0.37	X	X	0.83	
3	20.6600	0.24	38.	58.	4.2957	0.88	X	X	0.79	
4	21.6425	0.32	110.	56.	4.1029	2.53	X	X	2.19	
5	21.8425	0.06	123.	55.	4.0658	2.83	X	X	0.87	
6	22.7850	0.16	49.	53.	3.8997	1.12	X	X	0.68	
7	23.8450	0.32	32.	50.	3.7287	1.19	X	X	0.76	
8	25.2775	0.08	253.	48.	3.5205	5.80	Y		0.91	
9	25.3600	0.10	282.	48.	3.5092	6.48	X	X	1.02	
10	25.8250	0.12	96.	48.	3.4474	2.20	X	X	1.41	
11	26.5000	0.08	154.	46.	3.3608	3.53	X	X	1.12	
12	26.9500	0.12	102.	45.	3.3057	2.34	X	X	2.75	
13	27.8400	0.20	106.	45.	3.2020	4.50	X	X	3.09	
14	28.7275	0.16	42.	44.	3.1051	0.97	X	X	0.71	
15	29.8825	0.48	37.	41.	2.9876	0.85	X	X	1.48	
16	31.2650	0.18	4356.	40.	2.8586	100.00	X	X	53.70	
17	31.6425	0.12	272.	40.	2.8254	6.25	X	X	1.45	
18	32.1025	0.16	139.	38.	2.7859 ^L	3.20	X	X	1.45	
19	32.7150	0.06	142.	38.	2.7352	3.25	X	X	1.41	
20	33.9325	0.20	31.	37.	2.6397	0.72	X	X	1.78	
21	35.4025	0.32	42.	36.	2.5334	0.97	X	X	1.51	
22	37.2025	0.16	24.	35.	2.4149 ^L	0.55	X	X	0.71	
23	38.5000	0.24	25.	34.	2.3364	0.57	X	X	1.86	
24	39.6550	0.12	28.	32.	2.2710	0.64	X	X	1.20	
25	40.8575	0.24	29.	31.	2.2173	0.67	X	X	0.83	
26	44.8500	0.14	1739.	32.	2.0193	39.92	X		20.42	
27	44.9825	0.06	961.	32.	2.0186	22.06		X	0.78	
28	46.5825	0.12	49.	30.	1.9481	1.12	X	X	0.93	
29	48.5825	0.24	15.	28.	1.8725	0.35	X	X	1.05	
30	49.3950	0.06	56.	27.	1.8436	1.29	X	X	0.76	
31	50.3175	0.32	18.	26.	1.8119	0.42	X	X	2.19	
32	50.9825	0.12	16.	26.	1.7898	0.37	X	X	0.68	
33	51.8550	0.16	24.	24.	1.7618	0.55	X		0.69	
34	52.0350	0.32	22.	24.	1.7561	0.51	X	X	2.63	
35	53.2000	0.10	52.	23.	1.7203 ^L	1.19	X	X	1.07	
36	55.7450	0.10	408.	21.	1.6477	9.37	X		4.79	
37	55.9200	0.08	228.	20.	1.6470	5.23		X	1.78	
38	56.9975	0.24	9.	20.	1.6144	0.21	X	X	0.71	
39	62.3175	0.80	8.	18.	1.4888	0.18	X	X	0.72	
40	63.9775	0.40	13.	18.	1.4541 ^L	0.30	X	X	1.58	
41	65.3650	0.12	161.	17.	1.4265	3.70	X		3.98	
42	65.5925	0.10	81.	17.	1.4256	1.86		X	1.17	
43	67.6000	0.64	4.	17.	1.3847	0.10	X	X	0.66	

14-MAR-93 15:31

T = 1000°C

P61000

CaSO₄; CaS; CaO

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Sign
							A1	A2	Ot	
1	10.6850	0.24	36.	88.	8.2731	0.88	X	X		0.81
2	13.7200	0.24	31.	69.	6.4491	0.77	X	X		0.95
3	16.0725	0.12	28.	62.	5.5100	0.69	X	X		0.72
4	20.28175	0.08	199.	67.	4.2636	4.85	X	X		1.91
5	21.6425	0.16	123.	64.	4.1029	3.04	X	X		0.68
6	21.9900	0.16	102.	62.	4.0388	2.49	X	X		0.79
7	22.8375	0.24	50.	61.	3.8908	1.23	X	X		0.95
8	23.8525	0.64	42.	58.	3.7275	1.03	X	X		1.17
9	25.4100	0.14	350.	55.	3.5625	6.54	X	X		4.27
10	25.8450	0.12	119.	53.	3.4445	2.90	X	X		0.66
11	26.5600	0.18	449.	52.	3.3534	10.97	X	X		14.79
12	27.0200	0.08	112.	50.	3.2973	2.74	X	X		0.87
13	27.8100	0.24	172.	49.	3.2054	4.19	X	X		2.88
14	28.8825	0.20	56.	48.	3.0888	1.37	X	X		1.78
15	29.7625	0.24	53.	46.	2.9994	1.30	X	X		1.05
16	31.3275	0.18	1096.	44.	2.8531	100.00	X	X		53.70
17	31.7025	0.08	313.	44.	2.8202	7.65	X	X		1.15
18	32.2000	0.10	169.	42.	2.7777	4.13	X	X		1.17
19	32.8525	0.10	149.	41.	2.7240	3.63	X	X		1.51
20	34.0300	0.20	42.	40.	2.6324	1.03	X	X		1.51
21	34.7350	0.16	30.	40.	2.5806	0.74	X	X		0.74
22	35.6800	0.24	52.	38.	2.5144	1.27	X	X		1.20
23	36.4700	0.08	62.	37.	2.4617	1.52	X	X		0.66
24	37.3725	0.12	62.	36.	2.4043	1.52	X	X		1.05
25	38.5575	0.24	49.	35.	2.3331	1.20	X	X		2.19
26	39.4100	0.08	42.	34.	2.2846	1.03	X	X		0.68
27	39.7575	0.16	35.	34.	2.2654	0.85	X	X		0.87
28	40.7650	0.32	36.	32.	2.2117	0.88	X	X		1.58
29	42.4000	0.06	77.	31.	2.1301	1.89	X			0.69
30	42.5300	0.06	55.	31.	2.1291	1.34		X		1.00
31	43.3950	0.24	18.	31.	2.0854	0.43	X	X		0.72
32	44.9175	0.12	1584.	30.	2.0164	38.67	X			13.80
33	45.0475	0.06	882.	29.	2.0158	21.54		X		0.87
34	46.6025	0.20	55.	28.	1.9473	1.34	X	X		2.40
35	48.5625	0.20	31.	27.	1.8792	0.77	X	X		0.93
36	49.4850	0.24	32.	27.	1.8404	1.27	X	X		2.40
37	50.0725	0.20	34.	26.	1.8202	0.82	X			1.32
38	50.2775	0.32	23.	26.	1.8177	0.56		X		1.41
39	51.1825	0.24	17.	26.	1.7833	0.41	X	X		0.72
40	52.1000	0.48	29.	25.	1.7540	0.71	X	X		3.16
41	53.2325	0.06	48.	25.	1.7194	1.16	X	X		0.81
42	53.9150	0.24	12.	24.	1.6992	0.28	X	X		0.74
43	55.8175	0.12	357.	23.	1.6457	8.72	X			5.89
44	55.9825	0.06	199.	23.	1.6453	4.85		X		2.00
45	59.8950	0.08	52.	23.	1.5430	1.27	X			1.41
46	63.9725	0.24	13.	25.	1.4942	0.37	X	X		1.41
47	65.4500	0.14	149.	26.	1.4249	3.63	X			6.03
48	65.6325	0.08	76.	26.	1.4249	1.85		X		0.98
49	67.6815	0.06	29.	28.	1.3831	0.71	X	X		1.15
50	68.0625	0.08	27.	28.	1.3764	0.66	X			1.12
51	68.2500	0.06	18.	28.	1.3765	0.45		X		1.35

15-MAR-93 10:51

T = 1000 °C

P61450.111

Peak n°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Sign
							A1	A2	Gt	
1	15.7800	0.24	19.	76.	3.6115	1.38	X	X	0.66	
2	21.6600	0.16	151.	90.	4.0996	10.82	X	X	1.10	
3	24.8800	0.10	193.	88.	4.0589	13.81	X	X	1.32	
4	24.4025	0.12	56.	102.	3.6447	4.02	X	X	0.66	
5	26.5450	0.10	216.	119.	3.3552	15.45	X	X	2.57	
6	27.0650	0.24	72.	117.	3.2919	5.17	X	X	1.07	
7	27.8200	0.18	61.	130.	3.2013	4.35	X	X	0.83	
8	30.9975	0.10	119.	119.	2.8827	8.49	X	X	1.23	
9	31.3275	0.18	1399.	112.	2.8531	100.00	X	X	26.30	
10	32.7950	0.12	18.	119.	2.7287	1.32	X	X	0.71	
11	34.4750	0.16	19.	90.	2.5634	1.38	X	X	0.76	
12	37.1325	0.16	44.	74.	2.4193	3.11	X	X	1.23	
13	37.6550	0.28	23.	71.	2.3869	1.65	X	X	2.34	
14	43.1975	0.08	182.	58.	2.0945	13.03	X	X	1.70	
15	44.3650	0.16	90.	58.	2.0402	6.45	X	X	2.19	
16	44.9250	0.16	543.	36.	2.0164	38.61	X	X	11.22	
17	50.0525	0.24	19.	53.	1.8209	1.38	X	X	1.00	
18	51.6550	0.40	16.	49.	1.7681	1.11	X	X	1.70	
19	53.3350	0.40	8.	46.	1.7163	0.60	X	X	1.02	
20	54.4800	0.20	12.	44.	1.6829	0.83	X	X	0.74	
21	55.0950	0.28	29.	44.	1.6650	2.08	X	X	2.04	
22	55.8425	0.08	121.	41.	1.6450	8.65	X	X	0.98	
23	57.3325	0.12	23.	40.	1.6058	1.65	X	X	1.48	
24	59.8600	0.64	6.	35.	1.5439	0.45	X	X	0.69	
25	62.7175	0.12	24.	34.	1.4802	1.72	X	X	1.10	
26	65.1825	0.24	42.	30.	1.4243	3.02	X	X	2.34	
27	68.1225	0.20	17.	27.	1.3753	1.20	X	X	0.83	

15-MAR-93 11:49

21-MAR-93 9:43

P91400.111

T = 1400 °C

Peak no	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/I _{max} (%)	Type			Sign
							A1	A2	Gt	
1	29.5575	1.12	20.	216.	3.0198	100.00	X	X	1.15	
2	39.7875	0.96	12.	77.	2.2637	60.49	X	X	0.78	

Peak n°	Angle (deg)	Tip width (deg)	Peak (cts)	Backg (cts)	D spac (Ang)	I/Imax (%)	Type			Sign
							A1	M2	Ot	
1	10.2100	0.12	94.	102.	8.6569	12.91	X	X		1.62
2	11.2850	0.06	81.	86.	7.8345	11.11	X	X		0.65
3	15.4575	0.08	85.	58.	5.7278	11.61	X	X		0.71
4	16.0700	0.12	42.	56.	5.9109	5.80	X	X		0.74
5	17.3400	0.16	50.	53.	5.1100	6.91	X	X		1.07
6	19.2600	0.14	106.	49.	4.6047	14.55	X	X		2.57
7	19.7875	0.08	76.	48.	4.4831	10.38	X	X		0.81
8	20.6725	0.24	59.	46.	4.2932	8.13	X	X		1.38
9	21.6650	0.18	272.	45.	4.0987	37.35	X	X		4.57
10	22.3275	0.08	129.	44.	3.9785	17.52	X	X		0.91
11	22.8475	0.06	77.	44.	3.8892	10.62	X	X		0.72
12	23.5375	0.12	182.	42.	3.7767	25.00	X	X		2.34
13	23.8100	0.12	104.	42.	3.7341	14.27	X	X		1.58
14	24.5150	0.20	42.	41.	3.6283	5.80	X	X		1.38
15	25.2415	0.14	372.	40.	3.5246	51.10	X	X		7.59
16	25.8050	0.06	112.	40.	3.4477	15.41	X	X		1.26
17	26.4315	0.08	154.	40.	3.3686	21.09	X	X		1.15
18	27.3475	0.16	370.	38.	3.2586	42.49	X	X		7.08
19	27.1975	0.08	207.	38.	3.2068	28.44	X	X		1.23
20	28.4575	0.16	77.	37.	3.1339	10.62	X	X		0.95
21	28.8875	0.10	146.	37.	3.0882	20.08	X	X		1.02
22	29.1425	0.08	130.	37.	3.0567	17.83	X	X		0.76
23	29.8800	0.20	144.	36.	2.9879	19.75	X	X		7.08
24	31.1700	0.12	729.	35.	2.8671	100.00	X	X		3.31
25	32.0225	0.10	146.	35.	2.7927	20.08	X	X		0.81
26	32.5825	0.12	102.	35.	2.7625	13.99	X	X		1.00
27	32.7350	0.20	156.	34.	2.7335	21.43	X	X		3.02
28	33.5550	0.16	58.	34.	2.6686	7.92	X	X		0.79
29	34.0800	0.14	161.	34.	2.6287	22.12	X	X		3.24
30	34.7150	0.12	172.	32.	2.5820	23.59	X	X		3.39
31	36.4050	0.08	110.	32.	2.4659	15.13	X	X		0.68
32	37.1650	0.14	172.	31.	2.4172	23.51	X	X		3.89
33	38.4600	0.10	48.	31.	2.3388	6.52	X	X		0.78
34	39.0425	0.20	83.	31.	2.3069	11.36	X	X		2.09
35	39.2475	0.16	94.	30.	2.2936	12.91	X	X		1.20
36	40.5475	0.12	38.	30.	2.2204	5.27	X	X		1.02
37	41.2450	0.24	69.	30.	2.1845	9.45	X	X		2.51
38	42.3475	0.32	25.	30.	2.1326	3.43	X	X		1.35
39	43.1325	0.06	37.	29.	2.0956	5.10	X	X		0.74
40	44.2350	0.24	56.	29.	2.0459	7.72	X	X		1.82
41	44.7175	0.16	46.	29.	2.0249	6.34	X	X		0.81
42	45.2615	0.20	89.	29.	2.0016	12.12	X	X		1.82
43	45.6050	0.12	139.	28.	1.9876	19.10	X	X		2.57
44	46.0600	0.16	67.	28.	1.9690	8.35	X	X		1.15
45	47.4150	0.32	91.	28.	1.8970	12.91	X	X		7.41
46	48.4550	0.20	45.	28.	1.8771	6.16	X	X		1.20
47	49.0200	0.16	37.	28.	1.8568	5.10	X	X		0.71
48	49.8975	0.16	58.	27.	1.8262	7.92	X	X		0.91
49	51.0150	0.12	26.	27.	1.7888	3.57	X	X		1.15
50	51.9050	0.06	146.	27.	1.7602	20.08	X	X		0.71
51	52.9550	0.12	27.	27.	1.7277	3.71	X	X		1.26
52	53.7175	0.20	50.	26.	1.7050	6.91	X	X		1.86
53	54.1850	0.08	34.	26.	1.6911	4.61	X	X		0.66
54	55.5400	0.24	17.	26.	1.6533	2.31	X	X		1.00
55	56.8850	0.40	28.	26.	1.6173	3.85	X	X		1.82
56	60.2350	0.16	40.	25.	1.5352	5.44	X	X		1.15
57	60.9475	0.40	24.	25.	1.5178	3.21	X	X		2.09
58	62.0250	0.32	18.	24.	1.4951	2.42	X	X		1.26
59	62.8025	0.12	28.	24.	1.4784	3.85	X	X		1.10
60	63.4375	0.32	18.	23.	1.4549	2.42	X	X		1.07
61	64.9100	0.24	21.	23.	1.4354	2.90	X	X		1.17
62	66.3500	0.20	23.	22.	1.4077	3.16	X	X		1.05
63	67.3125	0.12	35.	22.	1.3899	4.78	X	X		1.17
64	68.1450	0.06	90.	21.	1.3749	12.38	X	X		0.95
65	68.3350	0.06	48.	21.	1.3750	6.53	X	X		1.29