

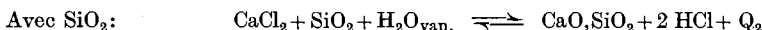
40. Recherches expérimentales sur la vitesse de décomposition des carbonates de calcium, sodium et potassium, seuls ou en présence d'adjuvants¹⁾ (silice, alumine, métakaolin et vapeur d'eau)

par D. Janjić, E. Briner et H. Paillard.

(14 XII 54)

Dans les recherches sur les chlorures, on avait étudié la vitesse de décomposition d'abord du chlorure de calcium²⁾, puis de plusieurs chlorures alcalins³⁾, et cela toujours dans un courant d'azote entraînant de la vapeur d'eau. Ces vitesses étaient mesurées par les quantités d'acide chlorhydrique produites du fait de la participation directe de la vapeur d'eau à la réaction.

Dans ces essais il ne pouvait être question de détermination expérimentale des équilibres. Toutefois, l'action d'adjuvants solides accélérant la vitesse de décomposition avait été reliée thermodynamiquement à un effet sur l'équilibre, l'éloignement du système de son état d'équilibre étant en effet un des facteurs de la vitesse. Par ex., dans le cas de CaCl_2 , cet équilibre est représenté par:



Q_1 et Q_2 sont les chaleurs de réaction.

Sur cette base, le gain énergétique réalisé sur la chaleur de réaction (ou sur l'enthalpie) pouvait alors être placé à l'origine de l'action favorable exercée par l'adjuvant SiO_2 .

Dans le cas des sulfates et des carbonates⁴⁾, cette base de calcul est beaucoup mieux justifiée, car, en l'absence d'adjuvant solide tout au moins, on se trouve en présence d'équilibres accessibles aussi bien aux mesures expérimentales qu'aux calculs thermodynamiques.

En ce qui concerne d'une façon générale l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur la vitesse de décomposition des sels, il importe de relever qu'elle a fait l'objet de constatations expérimentales déjà

¹⁾ Ces recherches font suite à des séries d'essais similaires effectués auparavant dans ce laboratoire sur divers chlorures et sulfates.

²⁾ E. Briner & N. Gagnaux, *Helv.* **31**, 563 (1948), et Mlle N. Gagnaux, Thèse, Genève 1947.

³⁾ E. Briner & P. Roth, *Helv.* **31**, 1352 (1948), et P. Roth, Thèse, Genève 1948.

⁴⁾ Les principales données bibliographiques concernant ces équilibres seront citées dans le mémoire suivant à propos des mesures expérimentales qui ont porté sur la dissociation des sulfates et des carbonates.

très anciennes. C'est ainsi qu'en 1811, *Gay-Lussac*¹⁾ a montré notamment que grâce à elle les carbonates pouvaient être facilement décomposés avec libération de CO_2 et que dans le cas des chlorures cette action de la vapeur d'eau est particulièrement efficace si l'on y associe celle d'adjuvants tels que la silice et l'alumine. Plus récemment, au sujet de la décomposition de CaSO_4 , *F. v. Bischoff*²⁾ a obtenu des résultats très favorables en combinant l'action de la vapeur d'eau avec celle de la silice. En raison de l'intérêt pratique de cette décomposition en vue de la production de SO_2 , l'action de la vapeur d'eau seule ou associée à divers adjuvants a fait l'objet de recherches systématiques dans ce laboratoire³⁾.

Du point de vue théorique, cette action efficace de la vapeur d'eau a été rattachée⁴⁾ au pouvoir hydrolysant élevé de la vapeur d'eau surchauffée. Ainsi, même aux températures assez élevées auxquelles on a opéré, les concentrations d'équilibre des produits de l'hydrolyse: acide et base, respectivement H_2SO_4 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont encore très faibles; en sorte que pratiquement $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap.}}$ n'a plus à figurer dans l'équation d'équilibre. Mais le pouvoir hydrolysant de la vapeur d'eau n'en exerce pas moins son effet en facilitant et accélérant l'établissement de l'équilibre. Ce dernier est d'ailleurs constamment déplacé dans le sens de l'hydrolyse, puisque les produits gazeux, dans les conditions de ces essais, sont évacués d'une manière continue. Ajoutons que dans l'exemple choisi de la décomposition CaSO_4 , aux températures et pressions régnant dans le système étudié, SO_3 est à peu près entièrement dissocié en SO_2 et O_2 . Dans ce travail, on a appliqué des techniques opératoires semblables à celles utilisées précédemment dans ce laboratoire: c'est notamment le dosage de CO_2 libéré qui a servi à établir le rendement de la décomposition. Les principaux résultats sont consignés dans les tableaux.

Partie expérimentale.

A différentes températures, on a fait passer un courant d'azote seul ou d'azote et de vapeur d'eau sur: CaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 seuls ou additionnés d'adjuvants (SiO_2 , Al_2O_3 et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — métakaolin), et on a dosé la quantité de CO_2 issu de la décomposition de ces carbonates à différentes températures. L'appareillage utilisé est décrit dans un mémoire antérieur⁵⁾. Toutefois, nous avons remplacé, pour notre travail, le barboteur à boules de *Lunge* par deux flacons laveurs à plaques de verre fritté, ce qui a grandement facilité l'absorption du CO_2 par la solution de baryte.

¹⁾ Ces résultats sont exposés dans l'ouvrage de *Gay-Lussac & Thénard*, «Recherches physicochimiques», Tome II (1811).

²⁾ *F. v. Bischoff*, Z. anorg. Chem. **250**, 10 (1942).

³⁾ *E. Briner & Ch. Knodel*, Helv. **37**, 1406 (1944); ces recherches ont été complétées et étendues à Na_2SO_4 et à K_2SO_4 par *E. Briner, G. Pamm & H. Paillard*, Helv. **32**, 635 (1949).

⁴⁾ *E. Briner & Ch. Knodel*, Helv., loc. cit.

⁵⁾ *E. Briner, G. Pamm & H. Paillard*, Helv. **32**, 635 (1949), et *G. Pamm*, Thèse, Genève 1948.

Mode opératoire. Nous introduisons une nacelle en platine ($10 \times 1 \times 0,5$ cm), contenant le carbonate à décomposer, dans un tube de quartz placé dans un four électrique à résistance. La température est mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique: platine, platine-rhodium, disposé à l'extérieur du tube de quartz et juste au-dessus du milieu de la nacelle. La différence de la température entre l'extérieur et l'intérieur du tube ne dépasse pas 5°C sur toute la partie de l'espace où se trouve la nacelle. Une fois la température réglée, un courant d'azote (15 l/h) provenant d'un cylindre est envoyé dans le four pour entraîner CO_2 issu de la décomposition du carbonate.

Au cours des essais qui concernent l'action de la vapeur d'eau sur la décomposition, le courant d'azote, préalablement chauffé dans un serpentin, traverse un barboteur à plaque frittée contenant 100 cm^3 d'eau où il se charge de vapeur. Afin d'éviter la condensation de cette dernière au cours de son trajet, on utilise une rampe chauffante électrique. La jonction avec le tube de quartz se fait à l'aide d'un joint à brides. Le serpentin et le barboteur sont plongés dans un bac contenant environ 20 l d'eau, muni d'agitateur et chauffé à 80° par une résistance; la quantité d'eau est largement suffisante pour que l'on puisse aisément maintenir la température constante à $0,5^{\circ}$ près.

Au cours de tous nos essais, nous avons maintenu rigoureusement le même débit d'azote (15 l/h). En travaillant avec la vapeur d'eau, on a constaté que $4,5\text{ g/h}$ d'eau sont entraînés par le courant d'azote. Le débit de ce gaz est contrôlé au moyen d'un anémomètre à acide sulfurique; des laveurs à acide sulfurique placés à l'entrée et à la sortie de cet anémomètre empêchent la dilution de l'acide. La circulation des gaz est facilitée par l'action d'une trompe produisant une dépression de 10 mm de Hg; on évite des fluctuations du débit d'azote à l'aide de deux flacons de 10 l , jouant le rôle d'amortisseurs, disposés l'un au début et l'autre à la fin du circuit. Le contrôle de l'étanchéité des joints se fait à l'aide d'un manomètre à mercure placé entre le réfrigérant et les flacons absorbateurs.

Les carbonates employés: CaCO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 sont des produits pro anal.; leur titre dépasse $99,98\%$. Les adjuvants solides utilisés ont fait l'objet d'analyses dont voici les résultats: alumine, Al_2O_3 : $99,9\%$; silice amorphe, SiO_2 : $99,8\%$; kaolin déshydraté (métakaolin), SiO_2 : $53,2\%$, Al_2O_3 : $45,4\%$, H_2O : 1% , Fe_2O_3 : traces.

Les mélanges — carbonates + adjuvants solides — en proportions équimoléculaires, sont préalablement finement broyés et ensuite mélangés à l'aide d'une secoueuse pendant 12 h dans une boîte métallique spécialement agencée pour obtenir une poudre aussi homogène que possible.

Dosage de CO_2 . Dans la solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de titre connu ayant servi à l'absorption de CO_2 , on titre au moyen de HCl $0,1\text{-N}$, d'abord l'alcalinité restante (indicateur: phénol-phtaléine) et ensuite BaCO_3 (indicateur: orangé de méthyle).

Résultats. L'ensemble de nos résultats est donné dans les trois tableaux ci-après, suivis chacun d'un commentaire relatif à l'influence particulière des adjuvants sur la décomposition.

Tableau I.

Carbonate de calcium.

Variation du rendement mesuré par le CO_2 dégagé, en fonction de la température. Durée de l'essai: 1 heure .

A

par heure: 15 litres d'azote			
t $^{\circ}\text{C}$	Rendement en %		
	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{métakaolin}$
400	1	2	2
500	2	4	5
600	34	51	42

B

par heure: 15 litres d'azote + 4,5 g de vapeur d'eau			
t °C	Rendement en %		
	CaCO ₃	CaCO ₃ + SiO ₂	CaCO ₃ + métakaolin
200	2	2,50	1,50
300	2,20	4	3
400	2,50	7,50	5
500	4	14	7,50
600	80	83	78

De la comparaison des tableaux I (A) et I (B), il ressort qu'à températures égales, le rendement est toujours supérieur lorsque la réaction a lieu en présence de la vapeur d'eau. Ainsi, par ex. on note qu'en ajoutant la vapeur d'eau à 600°, le rendement passe de 34% à 80% dans la décomposition de CaCO₃ seul. L'influence des deux autres adjuvants essayés est assez marquée en l'absence de vapeur d'eau. Leur effet est plus grand à 400° qu'à 600°; d'une manière générale, cet effet diminue lorsque la température augmente.

Lorsqu'on travaille avec les adjuvants solides en présence de vapeur d'eau, on constate que leur effet subsiste à un degré même assez accentué et se fait sentir notamment dans le fait que la décomposition se manifeste à une température plus basse.

En comparant l'effet de SiO₂ par rapport à celui de métakaolin, on remarque que le premier exerce presque toujours une influence plus grande sur la décomposition que le second.

Tableau II.

Carbonate de sodium.

Variation du rendement mesuré par le CO₂ dégagé, en fonction de la température. Durée de l'essai: 1 heure.

A

par heure: 15 litres d'azote				
t °C	Rendement en %			
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + SiO ₂	Na ₂ CO ₃ + Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ + métakaolin
500	0,70	6	8,50	6,50
600	1,20	12	13,50	22,50
700	3	21	26	52,50

B

par heure: 15 litres d'azote + 4,5 g de vapeur d'eau				
t °C	Rendement en %			
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + SiO ₂	Na ₂ CO ₃ + Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃ + métakaolin
100	0,70	1,50	8	0
300	1,00	4	12	1
400	1,50	8	15	2,70
500	2	13	19	12
600	3	24	38	40
700	4	52	53	72

Les résultats figurant dans les tableaux II (A) et II (B) font ressortir l'importance très marquée de l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition.

En ce qui concerne l'action des adjuvants solides, on constate que le métakaolin est plus actif que la silice, lorsqu'on travaille en absence de vapeur d'eau. Par contre, en présence de vapeur d'eau, l'action de SiO_2 accélère davantage la décomposition du moins dans l'intervalle de 100° à 500° ; au-dessus de 500° , c'est de nouveau le métakaolin qui exerce une action plus marquée.

Quant à Al_2O_3 , à 700° par ex., en l'absence de vapeur d'eau son action est un peu plus marquée que celle de la silice, tout en étant bien inférieure à celle de métakaolin; en présence de vapeur d'eau, son action est à peu près égale à celle de SiO_2 , mais toujours bien moins marquée que celle du métakaolin.

On note enfin que l'action des adjuvants se fait sentir ici à une température inférieure à celle à laquelle on l'observe dans le cas de CaCO_3 , puisque l'on constate déjà une décomposition de Na_2CO_3 assez notable à 100° .

Tableau III.

Carbonate de potassium.

Variation du rendement mesuré par le CO_2 dégagé, en fonction de la température. Durée de l'essai: 1 heure.

A

par heure: 15 litres d'azote			
t° C	Rendement en %		
	K_2CO_3	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{métakaolin}$
500	0,70	3	6
600	1,20	17,50	22,50
700	0,70	47,50	52,50

B

par heure: 15 litres d'azote + 4,5 g de vapeur d'eau			
t °C	Rendement en %		
	K_2CO_3	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{métakaolin}$
100	0,70	4	1
300	1,50	10	5
400	2	13	9,50
500	2,50	20	17,50
600	2	35	45
700	1,50	55	77

Les essais portant sur K_2CO_3 ont conduit à des résultats semblables à ceux qui viennent d'être exposés au sujet de Na_2CO_3 , à cette différence près que la silice exerce en général, une action plus marquée sur la décomposition de K_2CO_3 que sur celle de Na_2CO_3 , soit sans, soit avec la vapeur d'eau.

Comparaison du comportement des trois carbonates.

1. Lorsqu'on compare le rendement en CO_2 , on constate que CaCO_3 se décompose davantage que les carbonates alcalins, que cette

décomposition ait lieu sans ou avec des adjuvants. L'interprétation de cette différence de comportement peut être recherchée dans le fait que la décomposition des carbonates alcalins est plus endothermique que celle de CaCO_3 .

2. Quant à l'effet produit par des adjuvants solides en l'absence de la vapeur d'eau, on remarque que la silice exerce une action plus favorable sur la décomposition de CaCO_3 que le métakaolin. Or, dans le cas de la décomposition des carbonates alcalins, c'est l'effet du métakaolin qui dépasse celui de la silice. Toutefois, lorsqu'on associe la vapeur d'eau aux adjuvants solides, on constate que l'action du métakaolin est plus marquée que celle de la silice, et cela pour les trois carbonates.

3. Enfin, K_2CO_3 se distingue des deux autres carbonates par le rendement de décomposition qui passe, lorsqu'on augmente la température, par un maximum d'ailleurs faiblement marquée (1,2 % à 600° en l'absence de vapeur d'eau, et 2,5 % à 500° en présence de cet adjuvant).

Comparaison du comportement des carbonates avec celui des sulfates.

Nous avons indiqué plus haut que nos recherches sur la dissociation des carbonates avaient été entreprises comme suite aux travaux effectués dans ce laboratoire sur la dissociation des sulfates. En comparant entre eux les résultats que nous avons obtenus dans ces deux groupes, il faut noter que, du fait de la stabilité plus grande des sulfates, ces derniers ont été étudiés à des températures plus élevées que les carbonates. Pour cette raison, nous avons pris, comme base d'estimation de l'effet dû aux adjuvants, les températures auxquelles les rendements de décomposition sont à peu près égaux.

On peut dégager de cette comparaison deux constatations principales :

1. Les adjuvants solides — la silice et le métakaolin — ont un effet beaucoup plus grand sur la décomposition des carbonates de Na et K que sur celle des sulfates correspondants; tandis que dans le cas du carbonate et du sulfate de Ca cette différence est bien moins marquée.

Exemple. Le rendement de la décomposition de K_2SO_4 à 800° passe de 1,25 % à 1,5 % en présence de la silice alors que, avec le même adjuvant, le rendement de la décomposition de K_2CO_3 à 600° passe de 1,2 % à 17,5 %.

2. La vapeur d'eau, seule ou en présence des adjuvants solides, exerce une influence bien plus marquée sur la décomposition des sulfates que sur celle des carbonates. Si l'on ajoute un adjuvant solide à la vapeur d'eau, son effet est beaucoup moins marqué sur les sulfates que sur les carbonates.

Exemple. Sous l'effet de la vapeur d'eau seule, le rendement de la décomposition de Na_2SO_4 à 900° passe de 0,6% à 24%, alors que celui de la décomposition de Na_2CO_3 à 600° ne passe que de 1,2% à 3%.

Si, dans les mêmes conditions de température, on ajoute à la vapeur d'eau l'adjuvant silice, le rendement de la décomposition de Na_2SO_4 à 900° n'augmente que de 24% à 25,6%, alors que celui de la décomposition de Na_2CO_3 à 600° passe de 3% à 24%.

RÉSUMÉ.

Nous décrivons une méthode et un appareillage permettant l'étude de la vitesse de décomposition thermique des carbonates de calcium, de sodium et de potassium, seuls, ou en présence d'adjuvants (silice, alumine, métakaolin et vapeur d'eau).

La vapeur d'eau seule et les adjuvants solides exercent une action accélératrice individuelle sur la décomposition des trois carbonates étudiés. La présence simultanée de la vapeur d'eau et d'un adjuvant solide augmente encore cette action. Toutefois, le comportement des trois carbonates étudiés est assez différent quantitativement et qualitativement.

Nous avons comparé ces résultats avec ceux qui ont été obtenus pour les trois sulfates correspondants, lors de recherches antérieures

Laboratoires de chimie technique, théorique et
d'électrochimie de l'Université de Genève.

41. Recherches sur les équilibres de dissociation du carbonate de calcium seul ou en présence de silice

par D. Janjić, E. Briner et H. Paillard.

(14 XII 54)

Faisant suite aux mesures de vitesse de décomposition des carbonates, avec ou sans adjuvants, exposées dans le mémoire précédent, nous avons étudié ces systèmes en espace clos, c'est à dire statiquement, de même qu'on l'a fait précédemment dans ce laboratoire pour les sulfates¹⁾.

Etudiant d'abord le CaCO_3 seul, nous en avons déterminé la tension ou pression de dissociation à différentes températures. Comme c'est le cas pour ce type de réaction, et notamment pour la dissociation de CaSO_4 étudiée précédemment¹⁾, la tension de dissociation mesurée par la pression du gaz CO_2 doit être constante pour chaque température donnée, si l'équilibre est établi. En effet, les constituants solides du

¹⁾ E. Briner, G. Pamm & H. Paillard, *Helv.* **31**, 2220 (1948) et G. Pamm, Thèse, Genève 1948.