

85. Recherches sur la vitesse de dissociation thermique des sulfates de calcium, de potassium et de sodium, seuls ou en présence d'adjuvants; action fortement accélératrice de la vapeur d'eau

par E. Briner, G. Pamm et H. Paillard.

(30 XII 43)

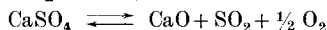
Dans un mémoire précédent¹⁾, nous avons exposé les résultats de nos recherches touchant les équilibres de dissociation des sulfates de calcium, de potassium et de sodium; à cette occasion, nous avons cité les principaux travaux dus à d'autres auteurs qui se sont occupés également de ces équilibres.

La vitesse de dissociation des sulfates est une autre face, d'un intérêt plus pratique, du problème de l'utilisation de ces corps; c'est pourquoi de nombreuses études, portant plus spécialement sur le sulfate de calcium, lui ont été consacrées. Certaines d'entre elles seront signalées à propos des résultats que nous avons obtenus dans nos propres recherches.

Celles-ci ont été motivées, d'une part par l'emploi que l'on peut faire des formules de la thermodynamique chimique pour prévoir et discuter l'effet exercé sur la vitesse de dissociation par l'accroissement de température ou par l'addition d'adjuvants, d'autre part par la mise à profit de l'action fortement accélératrice, encore relativement peu étudiée, de la vapeur d'eau sur cette même vitesse de dissociation.

Considérons d'abord l'application des formules de la thermodynamique chimique; théoriquement, cette application ne vise directement que les états d'équilibre; mais en fait, elle s'étend aussi à la vitesse de la réaction, si l'on remarque que, d'une façon générale, celle-ci est déterminée pour une part tout au moins, — car bien d'autres facteurs interviennent — par l'éloignement plus ou moins grand du système de son état d'équilibre.

Envisageons, par exemple, la dissociation du sulfate de calcium; elle est exprimée par l'équation



si l'on admet que la pression de SO_3 dans le mélange gazeux est négligeable à côté de celles de SO_2 et de O_2 , ce qui est à peu près le cas dans les conditions de nos essais (température relativement élevée, grande dilution des gaz dégagés par la dissociation).

La constante K_p de cet équilibre est donnée par les relations:

$$K_p = P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{2}{3^{3/2}} P^{3/2}$$

¹⁾ Helv. 31, 2220 (1948).

où P_{SO_2} et P_{O_2} désignent respectivement les pressions d'équilibre de SO_2 et de O_2 , et P la pression totale d'équilibre des gaz dégagés: $P = P_{SO_2} + P_{O_2}$ avec, comme condition: $P_{SO_2} = \frac{2}{3} P$ et $P_{O_2} = \frac{1}{3} P$.

Or, si l'on aspire les gaz dégagés par la dissociation, ou ce qui revient au même, si, comme nous l'avons fait, on les entraîne par un courant d'un autre gaz (N_2), la vitesse de dissociation augmentera nécessairement avec la pression d'équilibre. Le cas est d'ailleurs assimilable à une évaporation, celle-ci étant d'autant plus rapide que la tension de vapeur du liquide est plus forte. Ainsi, la constante d'équilibre que l'on peut déduire de l'énergie libre ΔG de la réaction par la relation bien connue $\Delta G = -RT \ln K_p$ fournira également des indications utiles dans l'étude de la vitesse de dissociation.

Nous examinerons de ce point de vue l'action sur la vitesse de dissociation des deux facteurs mentionnés plus haut: la température et l'addition d'adjuvants.

L'effet de la température sur l'équilibre peut être prévu et calculé, à partir de la chaleur Q_p dégagée par la réaction, en se servant de l'équation de *van't Hoff*:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-Q_p}{RT^2}$$

Dans la dissociation des sulfates, Q_p est négatif ($Q_p = -121,0$ kcal dans le cas de $CaSO_4$); il en sera ainsi également si l'on ajoute un adjuvant, bien qu'alors l'endothermicité de la réaction soit notablement diminuée. K_p et P augmenteront par conséquent avec la température et il en ira de même pour la vitesse de dissociation. Mais, cette augmentation qui résulte des caractéristiques de l'équilibre, sera encore accrue du fait de l'action favorable qu'exerce en général, et pour d'autres raisons, l'élévation de la température sur la vitesse de réaction.

On trouvera dans la partie expérimentale des tableaux et des courbes mettant en évidence l'influence de la température sur les vitesses de dissociation des trois sulfates étudiés.

Dans nos recherches, nous avons accordé une attention particulière à l'effet produit sur la dissociation par l'addition de corps dits adjuvants, tels que la silice, le métakaolin, etc. L'action des adjuvants sur l'équilibre de dissociation des sulfates a été étudiée dans le mémoire précédent, sur la base des formules de la thermodynamique chimique.

Il a été notamment rappelé que, lorsque l'adjuvant est solide et réagit avec le corps solide qui se dissocie en donnant également un composé solide, — c'est le cas le plus souvent réalisé dans nos essais — on pouvait appliquer la relation:

$$Q_p^{II} - Q_p^I = RT \ln \frac{K_p^{II}}{K_p^I}$$

dont la justification a été indiquée et dans laquelle I se rapporte à la réaction sans adjuvant et II à la réaction avec adjuvant.

Ainsi, dans l'exemple de la dissociation du sulfate de calcium, seul (I) ou en présence d'un adjuvant (II), les valeurs de la constante d'équilibre seront dans l'un ou l'autre cas respectivement:

$$K_p^I = (P_{\text{SO}_2}^I) \cdot (P_{\text{O}_2}^I)^{1/2} = \frac{2}{3^{3/2}} (P^I)^{3/2} \text{ et } K_p^{II} = (P_{\text{SO}_2}^{II}) \cdot (P_{\text{O}_2}^{II})^{1/2} = \frac{2}{3^{3/2}} (P^{II})^{3/2}$$

ce qui conduit à la relation:

$$Q_p^{II} - Q_p^I = RT \ln \frac{(P^{II})^{3/2}}{(P^I)^{3/2}}$$

De ce fait, l'accroissement, dû à l'adjuvant, de la pression d'équilibre P des gaz dégagés sera déterminé par le gain de chaleur de réaction $Q_p^{II} - Q_p^I$ résultant de l'addition de l'adjuvant. Or, selon le raisonnement développé plus haut, il en sera de même pour la vitesse de dissociation, dont l'augmentation devra également être en rapport avec le gain thermochimique procuré par l'adjuvant.

Au sujet de la vitesse de dissociation, précisons ici que dans la partie expérimentale nous avons pris comme grandeur susceptible de la mesurer, la valeur du rendement de décomposition du sulfate, soit la proportion de sulfate décomposé après un temps donné. Ce sont donc les variations de ce rendement qui nous ont renseignés sur l'action des différents facteurs dont l'influence sur la vitesse de réaction a été étudiée.

C'est ainsi que, comme cela s'était produit dans les équilibres de dissociation des sulfates, l'adjuvant métakaolin de formule brute $2 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ a provoqué des améliorations de rendement de décomposition beaucoup plus considérables que la silice, et cela surtout dans le cas des sulfates alcalins. La raison de ces améliorations se trouve donc aussi dans le gain thermochimique élevé, dû en partie, ainsi qu'on l'a montré pour l'équilibre de dissociation des sulfates, à la formation endothermique du kaolin à partir de la silice et de l'alumine.

Examinons maintenant le rôle de la vapeur d'eau sur la vitesse de dissociation des sulfates. Antérieurement, ce rôle avait fait l'objet de divers travaux dont quelques-uns seront cités plus loin. Comme suite à une série de recherches précédentes¹⁾, dans lesquelles a été mise en évidence la remarquable efficacité de cet agent dans la décomposition de CaSO_4 , nous avons déterminé d'une façon méthodique son action, seule ou associée à celle de divers adjuvants, sur la dissociation des trois sulfates étudiés.

Il convient de rappeler que, dans le mémoire précité, l'action de la vapeur d'eau a été attribuée à un effet d'hydrolyse. Cette manière

¹⁾ *E. Briner et Ch. Knodel, Helv.* **27**, 1406 (1944).

de voir a trouvé ultérieurement un appui dans l'action de la vapeur d'eau sur le chlorure de calcium¹⁾ et sur les chlorures alcalins²⁾, action qui donne lieu à un dégagement de HCl. Mais aux températures et dilutions auxquelles il se trouve dans nos essais, l'acide sulfurique, résultant de l'hydrolyse, doit être entièrement décomposé, ce qui n'est pas le cas pour HCl, dans les essais cités, car HCl est beaucoup plus stable aux températures élevées.

Ainsi, comme il a l'éte dit en des termes à peu près semblables³⁾, si les produits de l'hydrolyse, notamment H_2SO_4 , ne peuvent figurer dans l'équation représentant l'équilibre, la réactivité propre à l'eau n'en a pas moins exercé son action en facilitant et accélérant l'établissement d'un équilibre qui est constamment déplacé en faveur des produits gazeux et stables: le mélange $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, dégagé par la réaction; en effet, le mélange $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ est évacué d'une manière continue par le courant de vapeur d'eau accompagnée ou non d'un autre gaz entraîneur.

Pour qualifier cette action spéciale à la vapeur d'eau, *V. Bischoff*⁴⁾ parle d'une action „*extractive*“ de l'eau due à l'affinité chimique, sans s'expliquer d'ailleurs sur la nature de cette action autrement qu'en la considérant comme une catalyse. Mais, ce terme de catalyse trouve bien une justification dans le mécanisme dont il vient d'être question, car bien souvent l'activité d'un catalyseur résulte de l'intervention, qu'il provoque, de produits intermédiaires instables.

Sans nous arrêter davantage au mécanisme du phénomène, relevons l'efficacité extrêmement marquée de la vapeur d'eau, telle que nous l'avons constatée dans nos essais. Ainsi, en ajoutant à l'azote, entraînant les gaz dégagés par la dissociation, des proportions de vapeur d'eau correspondant à peu près à un mélange entraîneur renfermant deux tiers de vapeur d'eau et un tiers d'azote, les rendements de décomposition ont été plus que décuplés.

En associant à l'action de la vapeur d'eau celle des adjuvants dont il a été question plus haut, on augmente encore ces rendements, quoique à un degré moins élevé. Comme dans les hydrolyses de CaCl_2 et des chlorures alcalins auxquels il a été fait allusion, le métakaolin s'est montré spécialement actif; la raison en a été donnée plus haut.

De telles améliorations permettent alors d'atteindre des rendements élevés de décomposition, soit rapidement en opérant à des températures assez hautes (supérieures à 800°), soit à des températures inférieures, en prolongeant suffisamment la durée de contact de la vapeur d'eau avec le mélange sulfate + adjuvant.

¹⁾ *E. Briner* et *N. Gagnaux*, *Helv.* **31**, 556 (1948).

²⁾ *E. Briner* et *P. Roth*, *Helv.* **31**, 1352 (1948).

³⁾ *E. Briner* et *Ch. Knodel*, loc. cit.

⁴⁾ *V. Bischoff*, Über den Einfluss von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung von Calciumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure, *Z. anorg. Ch.* **250**, 10 (1942).

Comme on pouvait le prévoir aussi, à des augmentations de proportion de vapeur d'eau dans les gaz entraîneurs, correspondent des augmentations du rendement de décomposition des sulfates. Mais, dans cette direction, on a obtenu des améliorations encore plus marquées de rendement en faisant circuler dans un dispositif approprié, un courant de vapeur d'eau sous pression réduite, sur le système sulfate — adjuvant. Dans ces conditions, en effet, l'action de la vapeur d'eau a été considérablement renforcée.

En terminant cet exposé destiné à donner une vue d'ensemble des résultats de ce travail, il y a lieu de relever que les rendements très favorables de décomposition des sulfates, tels qu'ils ont été obtenus en conjuguant l'action de la température, des adjuvants et de la vapeur d'eau, nous paraissent revêtir un certain intérêt pratique, en ce qui concerne plus spécialement la dissociation du sulfate de calcium, considéré comme matière première pour l'obtention du gaz sulfureux en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. C'est en nous inspirant de cette idée que nous avons procédé, en outre, à une série d'essais en utilisant comme adjuvant une catégorie de produits très abondants dans la nature, les bauxites.

Des trois bauxites dont nous avons étudié l'effet, une bauxite „réfractaire“, une bauxite „rouge“ — c'est celle qui est généralement employée pour l'obtention de l'alumine pure destinée à la fabrication de l'aluminium — et une bauxite „truitée“; celle-ci est une bauxite réfractaire moins riche en alumine, mais contenant davantage de silice que les deux autres. Cette dernière nous a donné les meilleurs résultats; elle s'est montrée en effet à peu près aussi active que le métakaolin.

Partie expérimentale.

Appareillage.

L'appareil que nous avons utilisé pour les essais à la pression ordinaire est identique à celui décrit dans un mémoire antérieur¹⁾; l'anhydride sulfureux contenant des traces d'anhydride sulfurique provenant de la décomposition des sulfates est absorbé dans un volume connu de soude caustique titrée.

Pour les essais en dépression, nous nous sommes servis d'un dispositif analogue à celui de P. Roth²⁾ et représenté par la fig. 1. Le ballon B surmonté d'un réfrigérant à reflux D contient de l'eau portée à vive ébullition. Un tube capillaire C permet un prélèvement de vapeur d'eau à débit constant. Pour pouvoir faire varier ce dernier, il faut disposer d'un jeu de tubes capillaires de différents diamètres que l'on étalonne dans des expériences à blanc. L'absorbent de Lunge T qui recueille l'anhydride sulfureux, est plongé dans un mélange de glace et de sel. Pour éviter le gel de la solution alcaline qu'il contient, cette dernière est additionnée d'alcool. La pression se lit sur le manomètre à mercure fermé R, et la température se mesure à l'aide d'un thermocouple relié au millivoltmètre mV.

¹⁾ E. Briner et N. Gagnaux, Helv. **31**, 564 (1948).

²⁾ Pierre Roth, Thèse N° 1117, Genève (1948).

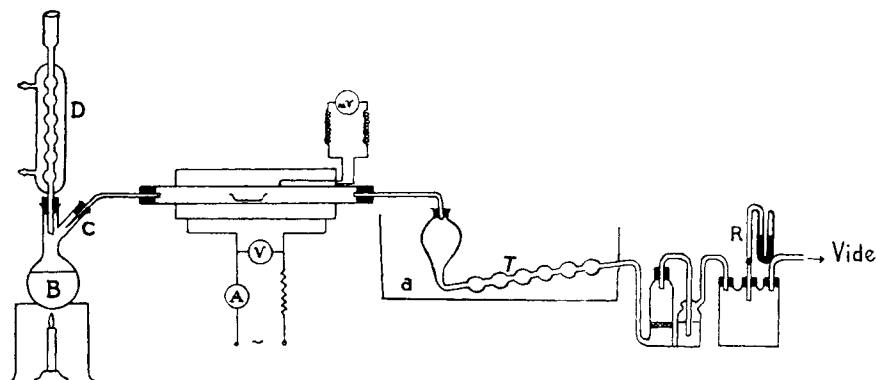


Fig. 1.

B ballon. D réfrigérant à reflux. C tube capillaire pour le prélèvement de la vapeur d'eau. mV millivoltmètre du thermocouple. T absorbeur de *Lunge* placé dans le bac a contenant le mélange glace-sel. R manomètre à mercure fermé.

Préparation des substances et méthodes analytiques.

Nous avons décrit dans un article précédent¹⁾ les caractères analytiques des trois sulfates, CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 que nous avons étudiés ainsi que ceux de divers adjuvants, silice, kaolin, etc. Nous ne revenons donc pas sur ce point, ainsi que sur la préparation de ces sulfates ou de leurs mélanges avec les divers adjuvants en vue des essais. Rappelons seulement que les sulfates ont été séchés à 300° et les adjuvants silice et kaolin et les bauxites dont il sera question plus loin ont été calcinés à 800° ; la calcination déshydrate le kaolin et le transforme en métakaolin.

Les gaz provenant de la décomposition des sulfates sont absorbés, comme nous l'avons dit, dans un volume connu de soude caustique 0,1-n. Un titrage en retour à l'aide d'acide chlorhydrique 0,1-n. en présence de phénolphthaléine permet le dosage aisé de l'anhydride sulfureux dégagé²⁾. Les résultats de cette analyse sont contrôlés par la mesure de la perte de poids que subit la nacelle de platine contenant les produits soumis à l'expérience.

Dans certains cas, nous avons analysé en employant les méthodes gravimétriques ordinaires, le résidu restant dans cette nacelle après décomposition totale des sulfates mis en œuvre; les résultats de ces analyses sont donnés en détail dans la thèse de *G. Pamm*³⁾, et seront discutés plus loin.

Bibliographie.

Parmi les travaux antérieurs ayant trait à notre sujet nous ne citerons ici que les plus importants⁴⁾.

La décomposition thermique du sulfate de calcium dans un courant d'air a été étudiée méthodiquement par *H. O. Hoffmann* et *H. Mostowitsch*⁵⁾, *Bhattand* et *H. E. Wilson*⁶⁾, *P. P. Budnikoff* et *J. R. Syrkin*⁷⁾ et ultérieurement par *V. Bischoff*⁸⁾.

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

2) Une partie du sulfite produit dans cette absorption se transforme en sulfate par autoxydation, l'azote industriel renfermant de l'oxygène; d'autre part, les gaz renferment des traces d'anhydride sulfurique. Nous avons quelquefois dosé séparément le sulfite et le sulfate, mais cette détermination n'est pas utile pour calculer les rendements de décomposition définis plus loin.

3) *G. Pamm, thèse, Genève.*

4) Pour une bibliographie plus complète voir *G. Pamm, loc. cit.*

5) *H. O. Hoffmann et H. Mostowitsch, Trans. Am. Inst. of min. eng. 39, 39 (1909).*

6) *Bhattand et H. E. Wilson, J. indian Inst. Sci. 10A, 117 (1928).*

7) *P. P. Budnikoff et J. R. Syrkin, Chem. Z. 1923, 22.* 8) *V. Bischoff, loc. cit.*

L'effet de la vapeur d'eau sur la décomposition du sulfate de calcium a été examiné par *E. Briner* et *Ch. Knodel*¹⁾ qui observèrent à 1300° une décomposition cinq fois plus forte en présence de vapeur d'eau que dans un courant d'air. *V. Bischoff*²⁾ a entrepris des essais sur l'action simultanée de la vapeur d'eau³⁾ et d'un adjuvant, la silice, sur le sulfate de calcium et obtint les rendements de décomposition suivants: 75% à 1050°, 90% à 1100° et 100% à 1150°.

*Wuite*⁴⁾ mentionne la décomposition du sulfate de potassium sous l'action de la température avec départ d'anhydride sulfurique. Ce phénomène a fait l'objet de travaux de *Cobb*⁵⁾ et de *Mlle Marchal*⁶⁾; cette dernière observe que l'addition d'alumine ou de silice favorise cette décomposition.

Ces mêmes auteurs se sont préoccupés du sulfate de sodium, qui se comporte d'une manière analogue. Les premiers essais de décomposition de ce sulfate par la chaleur et en présence de vapeur d'eau ont été entrepris dans un but industriel par la *Salzwerk Heilbronn A.G.*⁷⁾; lorsqu'on insuffle de la vapeur d'eau dans du sulfate de sodium fondu, la décomposition est assez marquée. *K. I. Losev*⁸⁾ a repris ces expériences à la température de 1400° et note que la présence d'argile ou de carbone active cette décomposition par la vapeur d'eau.

Essais.

Pour mettre en évidence le mode d'action des différents facteurs: température, pression, durée, action des adjuvants solides, action de la vapeur d'eau seule ou en présence d'adjuvants, nous avons procédé à une série d'essais systématiques. Nous ne donnons ici que les résultats les plus caractéristiques, le mode opératoire détaillé se trouvant décrit dans la thèse de *G. Pamm*⁹⁾.

Le rendement de décomposition (exprimé en %) qui figure dans les tableaux ci-après, représente la proportion, en centièmes, de sulfates décomposés en une heure (sauf indication contraire); il est une mesure comparative de la vitesse de la réaction, suffisante pour déterminer le rôle de chacun des facteurs mentionnés plus haut.

Tableau 1.
Sans vapeur d'eau; 38,2 l/h azote.

	seuls	1 mol. sulfate + 1 mol. SiO ₂	1 mol. sulfate + $\frac{1}{3}$ mol. métakaolin	Température
CaSO ₄ . .	1,5 %	3,5%	4,2%	900°
K ₂ SO ₄ . .	1,25%	1,5%	5,6%	900°
Na ₂ SO ₄ . .	0,6%	1%	5,5%	800° ¹⁰⁾

1) *E. Briner* et *Ch. Knodel*, loc. cit.

2) *V. Bischoff*, loc. cit.

3) Dans l'ancien traité de chimie de *Pelouze* et *Frémy* T. 2, p. 272 (1854), on indique déjà que la dissociation de CaSO₄ en présence de SiO₂ est favorisée par l'action de la vapeur d'eau.

4) *Wuite*, Z. phys. Ch. **86**, 349 (1914).

5) *Cobb*, J. Soc. Chem. Ind. **29**, 399 (1910).

6) *Marchal*, J. Chim. phys. **22**, 413 (1925); *Bl.* **45**, 225 (1929).

7) *Salzwerk Heilbronn A.G.*, D.P. 33044 (1928).

8) *K. I. Losev*, Ukr. chem. Ž. **9**, 86 (1934).

9) *G. Pamm*, loc. cit.

10) Pour des raisons exposées dans l'article précédent sur les équilibres de dissociation, nous avons travaillé en général dans des conditions de température où les divers sulfates étudiés se trouvent encore à l'état solide. C'est la raison pour laquelle le sulfate de sodium a été étudié à 800° seulement, car il fond au-dessus de cette température.

On remarque que le gain occasionné par l'addition de silice est plus grand pour le sulfate de calcium que pour les sulfates alcalins; le phénomène inverse se produit avec le métakaolin.

L'action de la vapeur d'eau sur les sulfates sans addition d'adjuvant solide ressort des tableaux suivants:

Tableau 2.

12 l/h d'azote et 26,2 l/h de vapeur d'eau; 2 millimol. de sulfate.

Température	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
400°	—	3,6%	4 %
500°	—	4 %	4,8%
600°	1%	5,4%	6,2%
700°	7%	7,2%	7,7%
800°	13%	9,2%	10,7%
900°	17%	14,6%	24 % produit fondu

En comparant ces données aux chiffres du tableau précédent, on remarque immédiatement l'action profonde exercée par la vapeur d'eau sur la vitesse de décomposition des sulfates étudiés; cette action est supérieure à celle des adjuvants solides. Elle est encore plus marquée avec le produit fondu. On note également que la température à laquelle les sulfates commencent à se décomposer d'une manière appréciable est fortement abaissée par la présence de vapeur d'eau. Le tableau comparatif ci-dessous permet de se rendre compte de l'effet de la vapeur lors de la dissociation thermique des sulfates.

Tableau 3.

Sulfates seuls	Sans vapeur d'eau	En présence de vapeur d'eau	Température
CaSO ₄ . .	1,5 %	17 %	900°
K ₂ SO ₄ . .	1,25%	14,6%	900°
Na ₂ SO ₄ . .	0,6 %	10,7%	800°

Les résultats que nous consignons ci-dessous se rapportent à l'action simultanée de la vapeur d'eau et d'adjuvants solides.

Tableau 4.

Présence de silice: 12 l/h d'azote; 26,2 l/h de vapeur d'eau;
2 millimol. de sulfate + 2 millimol. de SiO₂.

Température	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
400°	—	4,9%	6,2%
500°	—	5,5%	6,9%
600°	2,9%	7,3%	7,9%
700°	10,8%	11,5%	13 %
800°	21,6%	15,6%	17 %
900°	25,2%	20,0%	25,6% produit fondu

L'action simultanée de silice et de vapeur d'eau augmente les rendements de décomposition; cette action se marque surtout sur le sulfate de calcium.

En prolongeant la durée de l'expérience de telle sorte que la majeure partie du sulfate soit décomposée et ait réagi avec l'adjuvant solide et en analysant le résidu contenu dans la nacelle, nous avons trouvé des chiffres qui permettent de conclure en première approximation, à la formation des silicates CaSiO_3 , K_2SiO_3 et Na_2SiO_3 .

Tableau 5.

Présence de métakaolin: 12 l/h azote; 26,2 l/h vapeur d'eau; 2 millimol. de sulfates: mélange CaSO_4 ou K_2SO_4 ou $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{3} (2 \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Température	CaSO_4	K_2SO_4	Na_2SO_4
400°	—	6,5%	7,2%
500°	—	10 %	11,4%
600°	5,3%	14,2%	16,4%
700°	15 %	20,8%	24,6%
800°	25 %	34,2%	46,3% produit fondu
900°	29,8%	42,3%	53,5% „ „

On voit tout de suite que le métakaolin en présence de vapeur d'eau est un adjuvant très actif dont l'action se fait sentir sur tous les sulfates étudiés, mais plus spécialement sur les sulfates de potassium et de sodium.

Nous avons également procédé à quelques analyses du résidu restant dans la nacelle après prolongation de l'expérience; les chiffres trouvés permettent de présumer la présence des silico-aluminates 3CaO , Al_2O_3 , 2SiO_2 ; Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 et K_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 .

La fig. 2 représente graphiquement les différents résultats obtenus en présence de vapeur d'eau et à la pression ordinaire.

L'effet marqué exercé par le métakaolin sur la décomposition des différents sulfates étudiés, nous a incité à faire quelques essais avec des bauxites qui sont des mélanges naturels de silice et d'alumine avec des quantités variables d'oxydes de fer et de calcium. Nous avons à disposition trois espèces de ces minéraux dont voici la composition, comparée à celle du métakaolin:

	Bauxite réfractaire	rouge	truitée	Métakaolin
SiO_2 . . .	44,8%	0,9 %	1,7%	54,1%
Al_2O_3 . . .	41 %	62 %	59 %	45,5%
Fe_2O_3 . . .	0,4%	26,5%	32,2%	traces
CaO . . .	3,8%	—	4,9%	

Le tableau suivant donne les résultats obtenus par l'action simultanée de ces bauxites et de la vapeur d'eau sur le sulfate de calcium:

Tableau 6.

Température	Bauxite réfractaire	rouge	truitée
600°	7 %	4 %	4,6%
700°	15,5%	9,9%	10 %
800°	25 %	21 %	20,8%
900°	30 %	22,6%	22,4%

Ces données indiquent que la bauxite réfractaire exerce une action assez semblable à celle du métakaolin. Cette constatation et les teneurs relativement voisines des deux produits en SiO_2 et Al_2O_3 portent à croire que dans la bauxite réfractaire, après calcination à 800° , SiO_2 et Al_2O_3 sont liés de la même façon que dans le métakaolin.

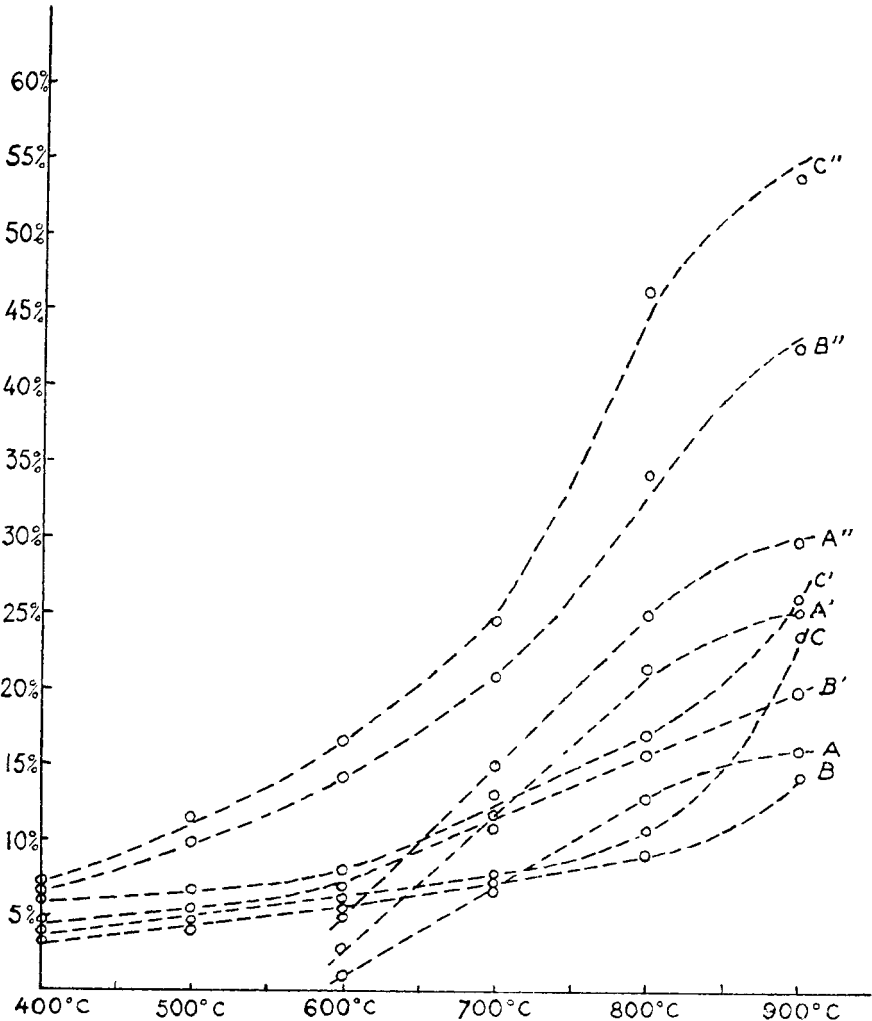


Fig. 2.

A = CaSO_4 seul. A' = CaSO_4 + silice. A'' = CaSO_4 + kaolin. B = K_2SO_4 seul.
 B' = K_2SO_4 + silice. B'' = K_2SO_4 + kaolin. C = Na_2SO_4 seul. C' = Na_2SO_4 + silice.
 C'' = Na_2SO_4 + kaolin.

Pour nous rendre compte de quelle manière la décomposition des sulfates variait en fonction du temps, nous avons entrepris quelques essais de longue durée dans lesquels on dosait toutes les heures la quantité d'anhydride sulfureux dégagé. Ces expériences

ont été faites avec les sulfates de calcium et de potassium seuls ou additionnés de métakaolin, toujours en présence de vapeur d'eau. Les courbes de la fig. 3 rendent compte de nos observations; comme on le voit, la réaction tend à se ralentir surtout lorsqu'on travaille avec des mélanges contenant du métakaolin; ce ralentissement est dû entre autres à la formation de croûtes peu perméables de silico-aluminates à la surface de la nacelle.

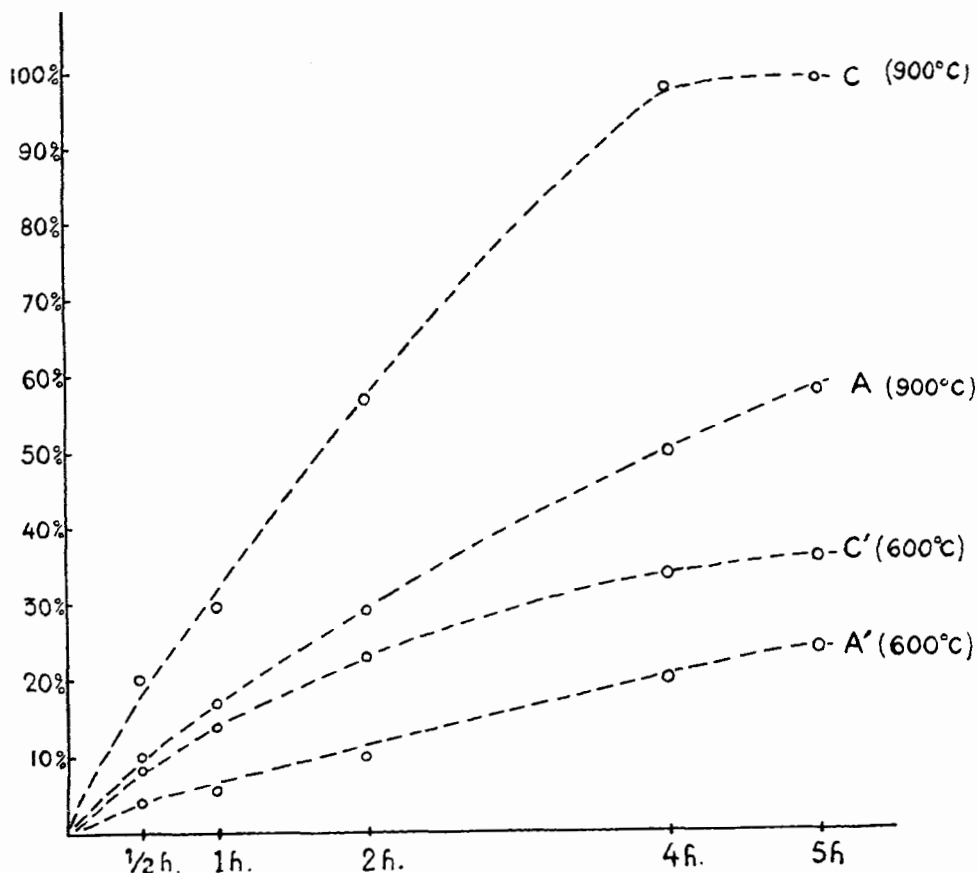


Fig. 3.

A = CaSO_4 seul. C = CaSO_4 + kaolin. A' = K_2SO_4 seul. C' = K_2SO_4 + kaolin.

Essais sous dépression.

Pour ces essais, nous avons employé l'appareil décrit précédemment et représenté par la fig. 1 et opéré sous une pression de 12 à 13 mm de mercure avec un débit de vapeur de 27 g à l'heure. Pour mettre en évidence l'influence exercée par la diminution de la pression, nous avons fait des expériences avec la même quantité d'eau dans les conditions ordinaires. Les résultats que nous avons obtenus se trouvent dans le tableau 7, page 646.

On note que l'abaissement de la pression procure un gain sur le rendement qui, aux températures de 800–900°, est d'environ 10%.

Tableau 7.

Température	CaSO ₄ + SiO ₂		CaSO ₄ + métakaolin	
	pression atm.	pression 12—13 mm	pression atm.	pression 12—13 mm
600°	2,9%	4,1%	5,3%	6,9%
700°	10,8%	19,0%	15,0%	22,6%
800°	21,6%	30,2%	25,0%	34,0%
900°	25,2%	36,2%	29,8%	38,0%

RÉSUMÉ.

L'étude de la vitesse de dissociation thermique des sulfates de calcium, de potassium et de sodium qui a déjà fait l'objet de nombreuses recherches, a été reprise, d'une part, en faisant un emploi justifié des formules de la thermodynamique chimique pour prévoir et discuter l'action de la température et des adjuvants, et d'autre part, en mettant à profit l'effet accélérateur de la vapeur d'eau, effet dont nous donnons une interprétation.

Nous décrivons l'appareillage et les méthodes de travail qui ont permis de procéder à des mesures méthodiques en faisant varier la température, la nature des adjuvants et la composition du gaz (azote seul ou vapeur d'eau seule ou mélanges des deux) entraînant les produits gazeux (SO₂, O₂) de la dissociation.

Comme on pouvait le prévoir d'après les résultats de l'étude précédente ayant porté sur l'équilibre de dissociation des trois sulfates, l'addition d'adjuvants, silice et surtout métakaolin, augmente notablement la vitesse de décomposition des sulfates.

L'influence de la vapeur d'eau s'est montrée particulièrement intense, en sorte qu'en associant cette action à celle des adjuvants déjà indiqués, ou de produits abondants dans la nature comme la bauxite réfractaire, on a pu atteindre des rendements très favorables, ce qui confère à ces résultats un certain intérêt pratique.

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