

QUELQUES ASPECTS DE LA CONNAISSANCE PAR L'ANALYSE THERMIQUE, DES RESIDUS D'EVAPORATION DE SOLUTIONS MIXTES D'HYDROGENOCARBONATES DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM

C. VANDAEL, J. M. LEVERT et M. VANTHOURNHOUT

Faculté polytechnique de Mons, Belgique

(Reçu le 17 février 1975)

The difficulties in the study of residues of evaporation of mixed solutions of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ by thermal analytical methods are due to the behaviour of the individual magnesium compounds, and in particular of hydromagnesite. The complexity of the diagrams recorded increases with the heating rate; for instance, from a single-step loss of CO_2 to a two-step loss. Observations are presented in connection with the value of the $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$ ratio in the solution, and crystallization of MgCO_3 or its absence during thermolysis. Some of these are interpreted.

L'intérêt présenté par cette étude en ce qui concerne la connaissance de la composition des résidus d'évaporation a déjà été mis en évidence dans une de nos publications antérieures [1].

Il a déjà été montré à cette occasion que le comportement thermique des composés carbonatés du magnésium était responsable de la difficulté d'interprétation des courbes ATD et TG de ces résidus d'évaporation.

Les composés carbonatés du calcium et du magnésium

Les composés carbonatés du calcium et du magnésium susceptibles de se trouver dans les résidus étudiés constituent un ensemble assez impressionnant.

Certains ne sont stables qu'en atmosphère de CO_2 : la landsfordite, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, au-dessous de 13° , la nesquehonite, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, stable entre 13 et 50° , et le carbonate de magnésium monohydraté, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que l'on obtient par dessiccation du trihydrate au moyen d'anhydride phosphorique [2].

A l'air, ces carbonates hydratés évoluent vers un carbonate de magnésium, dont la formule brute peut s'écrire: $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, où x est généralement admis avec la valeur 5 ou 6 [3].

Selon certains auteurs, notamment Dell et Weller [4], il existerait plusieurs carbonates basiques de formules différentes, dont les plus couramment cités sont: $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ces deux composés sont désignés indistinctement sous le nom d'hydromagnesite et présentent le même diagramme de diffraction de rayons X, de sorte qu'il n'est pas

possible de les différencier par ce moyen. En réalité, il pourrait s'agir d'un seul et même composé.

D'autres composés, tels la giobertite ou magnésite, $MgCO_3$, et l'artinite, $2MgO \cdot CO_2 \cdot 4H_2O$, existent dans la nature. Le dernier cité n'a d'ailleurs jamais été obtenu en laboratoire [5].

En ce qui concerne les composés carbonatés du calcium, outre les trois variétés cristallines, calcite, aragonite et vatérite, ainsi qu'une variété amorphe, il existe encore des variétés hydratées à 1, 3, 5 et 6 molécules d'eau [5, 6].

D'autres composés mixtes, contenant à la fois du calcium et du magnésium, la dolomite, $CaMg(CO_3)_2$ et la huntite, $CaMg_3(CO_3)_4$ se forment dans des conditions totalement différentes de celles relatives à nos préparations et n'ont pas fait l'objet d'une attention particulière de notre part.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental d'ATD et AGE a déjà été décrit dans une publication antérieure [1].

Préparation des résidus d'évaporation

Les eaux synthétiques ayant servi de base à cette étude ont été préparées en introduisant dans de l'eau distillée, des quantités calculées de carbonate de magnésium Baker et du carbonate de calcium Merck pour analyse, de manière à faire varier le rapport atomique Ca/Mg depuis 0 (correspondant à une eau purement magnésienne) jusqu'à $\rightarrow \infty$ (correspondant à une eau purement calcique).

Ces composés ont été dissous en faisant barboter un courant de CO_2 de manière à transformer les carbonates en bicarbonates solubles, jusqu'à l'obtention d'une solution nettement saturée en CO_2 .

La concentration totale des solutions calco-magnésiennes correspondait dans chaque cas à 150 mg de carbonate de magnésium Baker pur pour 5 litres d'eau, et une quantité de $CaCO_3$ définie par la valeur du rapport atomique Ca/Mg.

Les résidus ont alors été obtenus par évaporation des solutions dans des cristallisoirs en verre, à l'aide de deux lampes à rayonnement infrarouge.

Avant leur emploi, les résidus recueillis ont, bien entendu, été parfaitement homogénéisés.

Ce mode d'obtention des carbonates est intéressant en ce sens qu'il n'introduit pas de sels supplémentaires dans la solution et qu'il évite à coup sûr l'influence, par exemple, d'ions alcalins provenant de réactifs qui auraient servi à la précipitation.

Essais d'ATD et AGE en atmosphère d'azote (fig. 1 et 2).

Les conditions de travail en ATD et en AGE, appliquées aux résidus d'évaporation d'eaux, sont résumées ci-dessous:

ATD

- ordre de grandeur du poids de l'échantillon: 10 à 15 mg
- Nature de la substance de référence: Al_2O_3 , U.C.B. pour analyse, préalablement calcinée à 1200° .
- Vitesse de chauffage: $10^\circ/\text{min}$.
- Vitesse du gaz vecteur: 3 cc/min.
- Nature des creusets: platine.
- ΔT : sensibilité moyenne de la sonde: $40 \mu\text{V}/^\circ$.
- Sensibilité de l'enregistreur: $12 \mu\text{V}/\text{cm}$.

AGE

- Nature du gaz vecteur: N_2 .
- Température du thermostat: 60° .

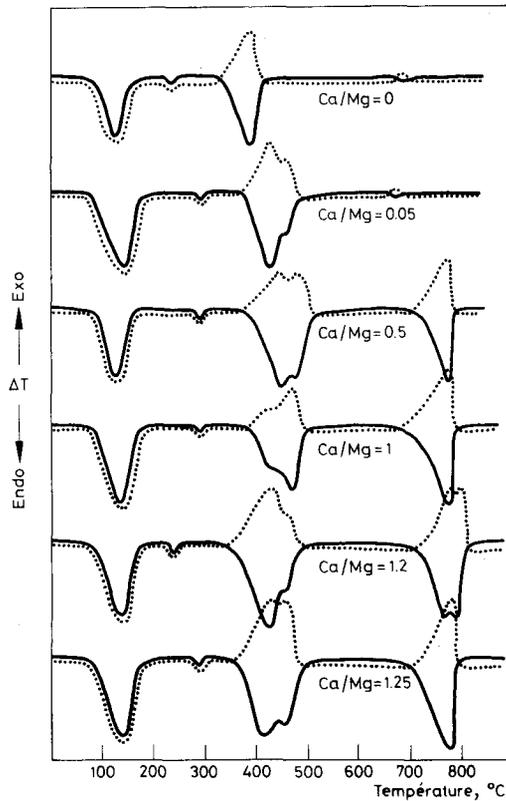


Fig. 1. Courbes ATD (—) et AGE (..), en atmosphère d'azote, des résidus d'évaporation dont les rapports atomiques Ca/Mg s'échelonnent de 0 à 1,25

- Vitesse d'agitation du bain thermostatique: 800 t/min.
- Alimentation des thermistances: 6 mA.
- Vitesse du gaz vecteur: 3 cc/min.
- Sensibilité de l'enregistreur: 1,5 mV.

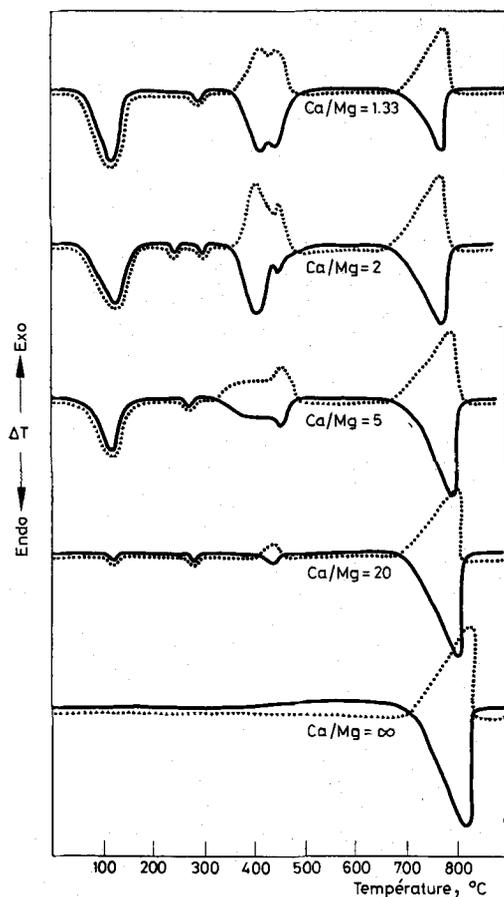


Fig. 2. Courbes ATD (—) et AGE (..), en atmosphère d'azote, des résidus d'évaporation dont les rapports atomiques Ca/Mg s'échelonnent de 1,33 à l'infini

Les courbes ATD et AGE des résidus d'évaporation correspondant à des valeurs du rapport atomique Ca/Mg s'échelonnant de 0 à 1,25 (fig. 1) et de 1,33 à l'infini (fig. 2) doivent s'interpréter comme suit:

1) les courbes ATD sont dessinées en trait plein et les courbes AGE en trait pointillé.

2) en ATD, les phénomènes endothermiques correspondent à des accidents situés sous la ligne de base.

3) en AGE, les accidents sous la ligne de base correspondent à des départs d'eau; ceux au-dessus de la ligne de base à des départs de CO_2 .

Tous les enregistrements effectués à partir des résidus d'eau contenant du magnésium présentent deux accidents thermiques correspondant à des départs d'eau, l'un invariablement dans le voisinage de 130° , l'autre aux environs, soit de 245° , soit de 290° . Dans certains cas, comme celui du résidu pour lequel $\text{Ca/Mg} = 2$, on peut observer la présence simultanée des trois accidents, à 130 , 245 et 290° .

Le résidu de l'eau purement magnésienne ($\text{Ca/Mg} = 0$) montre la particularité d'un pic endothermique associé à un dégagement de CO_2 à 390° (*).

A l'introduction de calcium dans le résidu correspond un dédoublement de ce pic, accompagné d'un déplacement des accidents dans un domaine de températures compris entre 415° et 480° ; l'AGE révèle de plus une très forte proportion de CO_2 .

Il est intéressant d'observer l'évolution de l'importance relative de ces pics en fonction du rapport Ca/Mg , et qui se traduit par une inversion des hauteurs.

Les accidents endothermiques situés entre 760 et 820° sont relatifs à la décomposition du carbonate de calcium et les températures qui y correspondent croissent normalement avec la quantité de calcium présente dans les résidus.

Pour le résidu de l'eau magnésienne et celui de l'eau correspondant à $\text{Ca/Mg} = 0,05$, les très petit accident endothermique situé dans le voisinage de 680° pourrait peut-être correspondre à une légère contamination par du CaCO_3 (le dosage du calcium dans le carbonate de magnésium Baker conduit à une valeur de $0,08\%$ en Ca).

Faits essentiels émergeant de cette étude

En réalité, il s'agit d'un ensemble de constatations dont l'interprétation n'est pas aussi simple qu'on serait tenté de le croire de prime abord.

Sans le moindre doute, le problème est lié à la présence du magnésium et il faut le considérer avec la variation du rapport Ca/Mg .

L'inversion des hauteurs des pics compris entre 400 et 500° montre l'influence importante du rapport Ca/Mg sur la manifestation des deux accidents thermiques.

Toujours en ce qui concerne cette influence, les résidus pour lesquels le rapport Ca/Mg est inférieur à $1,25$ ont montré, en diffraction de rayons X, la présence d'aragonite seule. Pour des valeurs supérieures à $1,25$ apparaissent les raies de la calcite à côté de celles de l'aragonite et cela, de manière d'autant plus manifeste que le rapport Ca/Mg est plus élevé. Cette influence du magnésium sur la nature physique du CaCO_3 a d'ailleurs déjà été démontrée par d'autres auteurs [7, 8].

* En réalité, ce pic à 390° se dédouble en atmosphère de CO_2 (440 et 475°), alors que les accidents de 130° et $240-290^\circ$ restent en place. En conséquence, on peut admettre la superposition de deux accidents simultanés dans le pic à 390° , en atmosphère d'azote.

Abstraction faite de l'influence du rapport Ca/Mg, on peut dégager certaines observations de caractère qualitatif relatives, soit aux composés du calcium, soit aux composés du magnésium.

1) en ce qui concerne les composés carbonatés du calcium, on n'a identifié, au cours de ce travail, que la présence d'aragonite et de calcite (par diffraction X), à l'exclusion de vaterite et de carbonates de calcium hydratés.

2) en ce qui concerne les composés carbonatés du magnésium, c'est leur présence dans les résidus d'évaporation qui amène les vraies difficultés dans l'interprétation des diagrammes enregistrés; dans le comportement de l'hydromagnésite réside la véritable clé du problème.

Comportement thermique de l'hydromagnésite

Au sujet de l'hydromagnésite, on retrouve dans nos essais, ainsi que dans la plupart des publications qui lui sont relatives, plusieurs caractéristiques d'indétermination et de non similitude.

a) *en thermogravimétrie*, on observe dans la courbe descendante finale (fig. 3), la présence d'un petit coude situé à des températures variables, ou même absent, au sujet duquel une explication ne peut être fournie de manière définitive.

Suivant les conditions de l'essai, la courbe se termine ou non par un palier, rappelant l'aspect d'un talon plat ou d'un talon éculé.

b) *en analyse thermique différentielle*, selon les auteurs et selon les conditions de l'essai:

1) le nombre de signaux endothermiques varie.

2) d'un diagramme à l'autre, l'importance relative d'un accident thermique considéré diffère.

3) vers 500°, on observe, dans certaines conditions, (fig. 4) la présence d'un pic exothermique très aigu; dans d'autres essais, ce pic est absent.

Ce phénomène exothermique est attribuable à la cristallisation de $MgCO_3$ et non pas de MgO , comme il avait parfois été supposé dans le passé. Ceci a d'ailleurs été constaté par nous de manière certaine à l'aide de la diffraction des rayons X (voir aussi pour la même constatation: De Vleeschauwer [9] ainsi que Dell et Weller [4]).

Il est très intéressant de noter que la cristallisation du $MgCO_3$ s'amorce alors que sa décomposition est déjà engagée, ce qui jusqu'à présent n'a pas été souligné suffisamment.

c) *en analyse des gaz émis*, il s'agit évidemment de départs d'eau et de CO_2 .

En ce qui concerne le dégagement de CO_2 , certains auteurs le décrivent comme se faisant en deux étapes; pour d'autres, il se fait en une seule étape.

Signalons le travail des auteurs italiens Visintin et Cignetti [10] dans lequel on a porté en graphique la décarbonatation de l'hydromagnésite répondant à la formule $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 6H_2O$ dans un essai procédant à faible vitesse de

chauffage ($1,7^\circ/\text{min}$); selon ces auteurs, le départ de CO_2 procède en une seule étape, débute à 300° et se termine avant 500° .

Nos propres essais nous ont conduits à deux séries de courbes, l'une réalisée à partir de la mesure de la variation de conductibilité thermique des gaz émis en fonc-

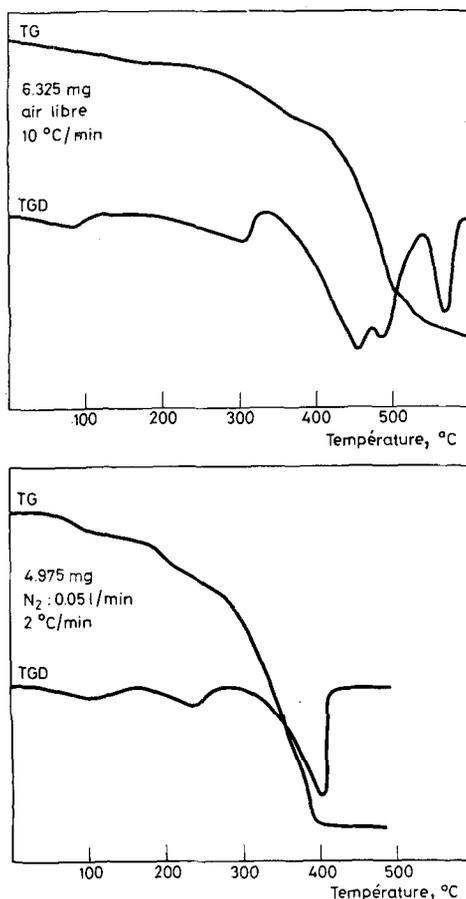


Fig. 3. Courbes TG et TGD du carbonate de magnésium Baker, à $10^\circ/\text{min}$ et $2^\circ/\text{min}$

tion de l'évolution de la température, l'autre en absorbant le CO_2 dans une solution de soude dont on mesure la variation de conductivité au cours du temps.

Ces deux ensembles de courbes montrent que, dans certaines conditions, on observe deux départs de CO_2 , dans d'autres conditions, un seul départ.

Par exemple, en mesurant la conductivité d'une solution de soude absorbant le CO_2 émis lors d'un essai réalisé à $0,5^\circ/\text{min}$, on observe, pour la nesquehonite ainsi

que pour l'hydromagnésite (figure 5), un départ de CO_2 en une seule étape (début 325° , fin vers 460°C), ainsi qu'il avait été démontré par Visintin et Cignetti [10].

Pour des vitesses de chauffage plus élevées, le départ de CO_2 a lieu en deux étapes, dont l'importance est fonction de la vitesse de chauffage (fig. 6).

Les hypothèses que l'on peut tenter d'avancer au sujet du processus de décomposition résultent du grand nombre d'essais que nous avons enregistrés. Nous sommes

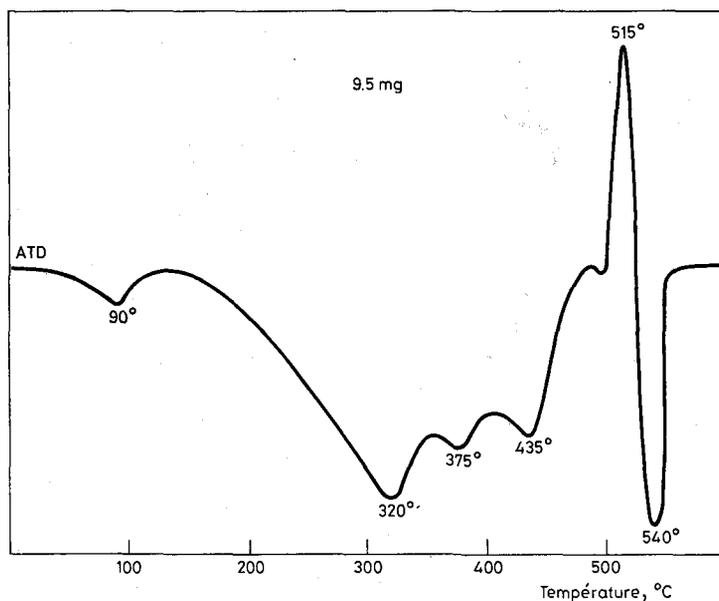


Fig. 4. Courbe ATD du carbonate de magnésium Baker, en atmosphère d'azote et à vitesse de chauffage élevée ($19^\circ/\text{min}$)

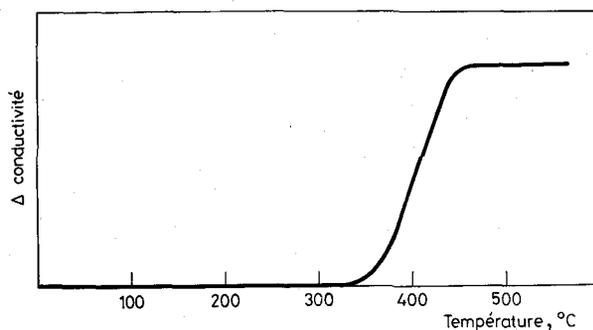


Fig. 5. Evolution de la conductivité d'une solution de soude absorbant le CO_2 émis lors de la décomposition de nesquehonite chauffée à $0,5^\circ/\text{min}$

arrivés à la conclusion qu'il faut considérer plus d'un mécanisme de thermolyse pour pouvoir interpréter les diagrammes.

a) en analyse thermique différentielle

- à faible vitesse de chauffage ($3,2^\circ/\text{min}$), la courbe ATD est très simple et montre trois accidents endothermiques et *aucun pic exothermique* (fig 7). A 80° et 275° , il y a des départs d'eau; à partir de 360° , le reste de la molécule se décompose, la réaction se terminant à 470° avec production de MgO. Lors de cet essai à faible vitesse de chauffage on n'observe plus de pic exothermique; la raison en est qu'il n'y a pas eu formation de MgCO_3 dont la cristallisation amène l'effet exothermique aux environs de 500° . La décomposition du MgCO_3 au-delà de 500° est d'ailleurs également absente.
- à plus grande vitesse de chauffage ($19^\circ/\text{min}$), la courbe ATD devient plus complexe, le nombre d'accidents endothermiques croît et le *pic exothermique* à 510° correspondant à la cristallisation du MgCO_3 est bien évident (fig. 4).

b) en analyse des gaz émis, on retrouve les mêmes conclusions, c'est-à-dire que le dégagement de CO_2 se fait en une seule étape à faible vitesse de chauffage (fig. 5).

c) en analyse thermogravimétrique, la courbe de décomposition est également très simple à vitesse de chauffage faible ($2^\circ/\text{min}$).

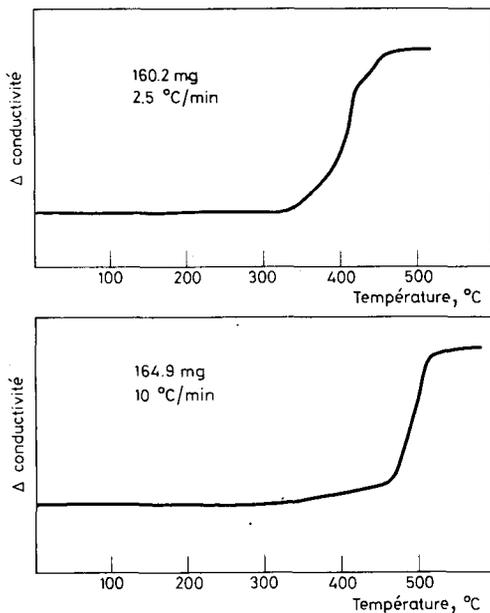


Fig. 6. Evolution de la conductivité d'une solution de soude absorbant le CO_2 émis lors de la décomposition de carbonate de magnésium Baker chauffé à $2,5$ et $10^\circ/\text{min}$

1) Pour le carbonate de magnésium Baker (fig. 8), on observe:

- départ d'une molécule d'eau correspondant à l'accident endothermique en ATD, situé à 80°.
- départ de trois molécules d'eau correspondant à l'accident endothermique à 270° en ATD.
- immédiatement après débute la décomposition, en une seule venue, du reste de la molécule, c'est-à-dire le départ simultané de $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$.

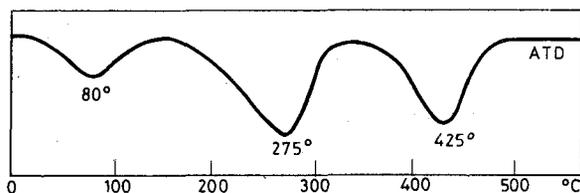


Fig. 7. Courbe ATD du carbonate de magnésium Baker en atmosphère d'azote à faible vitesse de chauffage ($3,2^\circ/\text{min}$)

2) Pour l'hydromagnésite naturelle (provenant du Val d'Astico, en Italie), on observe une évolution similaire, sauf le départ de la première molécule d'eau vers 80°; en effet, l'hydromagnésite naturelle correspond à la formule $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^*$

À plus grande vitesse de chauffage, on observe pour le carbonate de magnésium Baker un dégagement de CO_2 en deux étapes (fig. 3).

À ce sujet, on peut se reporter au travail de Van Heek, Jüntgen et Peters [11], relatif à la cinétique de décomposition en fonction de la température de poids importants de substance allant jusqu'à 10 g; le dégagement de CO_2 résultant de la décomposition de carbonate basique de magnésium est suivi qualitativement de manière continue, par spectrométrie de masse.

Pour des vitesses de chauffage élevées, ces auteurs observent une tendance de plus en plus nette à la formation de MgCO_3 , celui-ci se formant avant que l'hydromagnésite ne soit totalement décomposée en MgO .

Les courbes thermogravimétriques que nous avons obtenues se terminent alors de manière caractéristique par un talon éculé.

* Le carbonate de magnésium synthétique (carbonate de magnésium Baker, par exemple) correspond, lui, à la formule $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

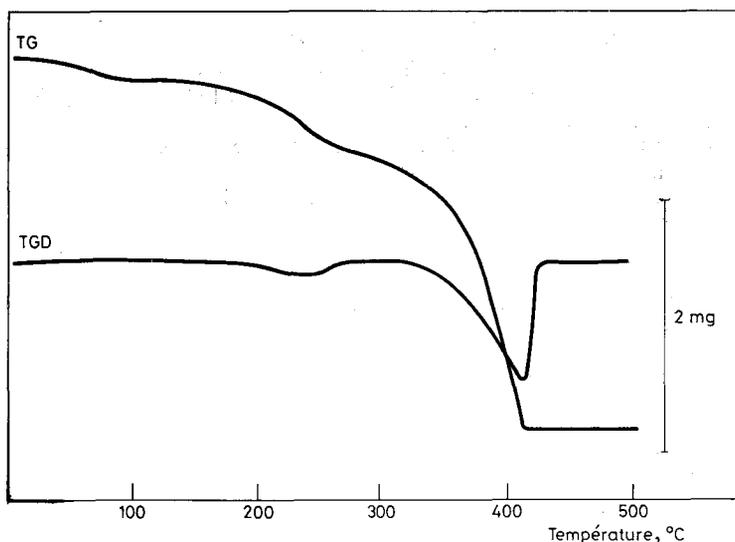


Fig. 8. Courbes TG et TGD du carbonate de magnésium Baker chauffé à raison de 2°/min, en atmosphère d'azote 50 cm³/min

Le fait essentiel de notre étude réside donc dans l'existence de deux mécanismes de décomposition, voire plusieurs, dépendant de la vitesse de chauffage imposée. Cette étude se poursuit à l'heure actuelle.*

*

Nos remerciements vont à Monsieur V. De Michele, Conservateur de la Section de Minéralogie au Musée d'Histoire Naturelle de Milan, pour l'envoi de beaux échantillons d'hydromagnésite naturelle provenant de la carrière Menegolli du Val d'Astico (Vicenza).

Bibliographie

1. C. VANDAEL, J. M. LEVERT et M. VANTHOURNHOUT, *J. Thermal. Anal.*, 5 (1973) 445.
2. T. DUPUIS, dans *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, tome IV, p. 231, Editeur P. Pascal, Masson et Cie, Paris, 1958.
3. A. F. BOEGLIN et T. P. WHALEY (International Minerals and Chemical Corporation), dans *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2ème édition, vol. 12, p. 712, Editeurs R. E. KIRK et D. F. OTHMER, The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 1967.
4. R. M. DELL et S. W. WELLER, *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 2203.
5. C. PALACHE, H. BERMAN et C. FRONDEL, *Dana's System of Mineralogy*, 7ème édition, vol. II, p. 263, p. 227, John Wiley and Sons, New York, 1957.

* Depuis la présentation de cette communication, les auteurs ont présenté une première suite intitulée: "Comportement thermique à faible vitesse de chauffage des hydroxycarbonates de magnésium (hydromagnésite, artinite et nesquehonite)" à l'occasion des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, à Rennes, le 10 mai 1974.

6. H. MARSCHNE, *Science*, 165 (1969) 1119.
7. J. DEDEK, *Le Carbonate de Chaux*, p. 173, Librairie Universitaire, Louvain, 1966.
8. H. E. USDOWSKI, *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 10 (1963) p. 337, cité dans *Carbonate Rocks*, p. 97, Editeurs G. V. Chilingar, H. J. Bissell et R. W. Fairbridge, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
9. W. F. DE VLEESCHAUWER, *Travail de thèse Active Magnesia*, Techn. Hogsch. Delft, 1967, Edit. Waltman (Delft), p. 25.
10. B. VISINTIN et M. CIGNETTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 90 (1960) 863.
11. K. H. VAN HECK, H. JUNGTEN et W. PETERS, *Ber. der Bunsengesellschaft*, 71 (1967) 113.

RÉSUMÉ — Les difficultés de l'étude des résidus d'évaporation de solutions mixtes de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ et de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, par les méthodes thermiques d'analyse résident dans le comportement des seuls composés magnésiques, en particulier l'hydromagnésite. La complexité des diagrammes enregistrés augmente avec la vitesse de chauffage; par exemple, un seul départ de CO_2 ou deux départs. Des observations sont présentées, notamment celles liées à la valeur du rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$ dans la solution et à la cristallisation de MgCO_3 ou à son absence pendant la thermolyse. Quelques-unes sont interprétées.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Schwierigkeiten der thermoanalytischen Untersuchung der Verflüchtigungsrückstände gemischter Lösungen von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bestehen im Verhalten der Magnesiumverbindungen, besonders in dem des Hydromagnesits. Die Komplexität der registrierten Diagramme nimmt mit der Aufheizgeschwindigkeit zu; z. B. können eine oder zwei Entwicklungsstufen von CO_2 beobachtet werden. Einige Beobachtungen bezüglich des Verhältnisses Ca/Mg in der Lösung und der Kristallisation von MgCO_3 oder des Ausbleibens von Letzteren, während der Thermolyse werden mitgeteilt. Einige dieser Beobachtungen werden erklärt.

Резюме — Трудности, возникающие при изучении термическими аналитическими методами, остатков после выпаривания смешанных растворов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, обусловлены особым поведением соединений магния и в особенности — гидроокиси магния. Сложность регистрируемых диаграмм возрастает с увеличением скорости нагрева, например, из одноступенчатого выделения CO_2 до двухступенчатого. Представлены наблюдения в связи с значением отношения $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$ в растворе и кристаллизацией MgCO_3 или отсутствием ее во время термолиза. Некоторые из этих наблюдений интерпретированы.