

ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE DIFFERENTES KAOLINITES ET METAKAOLINITES DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES CRISTALLOCHIMIQUES.

M. MURAT¹, M. EL M. CHBIHI² et D. MATHURIN²

¹Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, Laboratoire des Solides et Matériaux Minéraux, 20 Av A. Einstein, 69621 Villeurbanne (France).

²Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, Laboratoire de Thermochimie Minérale, associé au C.N.R.S. N°116, 20 Av A. Einstein, 69621 Villeurbanne (France).

ABSTRACT

Both enthalpy and rate of dissolution, in hydrofluoric acid, of some kaolinites and their thermal activation products (metakaolinites), have been determined in an isoperibolic calorimeter and an adiabatic calorimeter, respectively. Results obtained have allowed to find the optimal temperature of thermal activation of kaolinite leading to a solid with an optimal reactivity, to relate the dissolution rate of the different solids to their crystallochemical characteristics, and to calculate the dehydroxylation enthalpy of kaolinite : this enthalpy, which takes into account the creation of disorder in metakaolinite structure, varies between 0.696 kJ.g⁻¹ and 1.012 kJ.g⁻¹ depending on the crystallinity state of the starting kaolinite.

INTRODUCTION

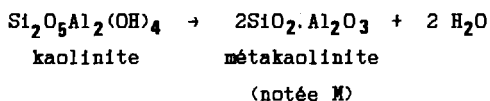
Le développement de nouveaux géomatériaux à base de minéraux argileux thermiquement activés fait appel à une caractérisation préalable de la matière première et de son produit de dissociation thermique, lequel doit présenter une structure cristallographiquement désorganisée (1). Il en est ainsi pour la métakaolinite obtenue par déshydroxylation de la kaolinite (2-5), mais aussi pour certaines phases transitoires résultant de la dissociation thermique de la montmorillonite ou de l'illite (5-6).

Le but de ce travail est de présenter quelques résultats originaux concernant la caractérisation des kaolinites et métakaolinites à partir de la mesures des enthalpies de dissolution dans l'acide fluorhydrique, et de relier la cinétique de dissolution aux caractéristiques cristallochimiques des solides concernés.

PRODUITS UTILISES

Les essais ont porté sur quatre échantillons d'argiles kaoliniques relativement pures (> à 90 % en kaolinite), différant par leur état de cristallinité, et sur leurs produits d'activation thermique à différentes températures entre 400°C et 925°C.

Les réactions mises en jeu au cours de cette activation sont la déshydroxylation de la kaolinite :



et l'éventuelle transformation de la métakaolinite en silice amorphe et en mullite ou spinelle à partir de 900°C (7).

L'état de cristallinité des kaolinites de départ a été caractérisé par diffraction des rayons X en appliquant les tests de Hinckley (8) et de Range, Range et Weiss (9) (Tableau 1.).

APPAREILLAGE (10, 11).

Selon le but recherché, deux types de calorimètre ont été utilisés :

- pour la détermination de l'enthalpie de dissolution (ΔsolH) : un calorimètre isopéribolique LKB 8700 à enceinte extérieure isotherme, comportant une cellule porte-échantillon en téflon (12). A l'instant choisi, cette cellule est ouverte par le jeu d'un piston et le solide (20 à 25 mg) est mis en contact avec une solution de HF à 14 mole/l. Une thermistance Fenwall G.B. 32P2, constituant l'une des branches d'un pont de Wheatstone permet de détecter les variations de température du système réactionnel.
- pour une approche cinétique, un calorimètre adiabatique Prolabo à régulateur automatique différentiel. L'échantillon (1,5 g) est placé dans une ampoule, laquelle est ouverte au moment voulu pour mettre le solide en contact avec une solution de HF 1,325 mole/l. La variation de température dans l'enceinte réactionnelle (vase en platine de 700 ml) est mesurée par une thermistance G.B.35P2 constituant l'une des branches d'un pont de Wheatstone.

Un certain nombre de corrections ont été effectuées (10, 11) concernant l'effet thermique associé à la dissolution du quartz éventuellement présent en petite quantité dans le kaolin de départ, et celui dû à la dilution de HF provenant de la dissolution d'un solide comportant des groupements hydroxyles libérés sous forme d'eau (cas des kaolinites).

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Enthalpie de dissolution (ΔsolH) des kaolinites et métakaolinites.

Les valeurs des enthalpies de dissolution des kaolinites de départ montrent que la dissolution est d'autant plus exothermique que le solide est plus désorganisé (Tableau 1.)

Les différentes métakaolinites préparées par activation thermique des quatre échantillons de départ à différentes températures entre 400°C et 925°C présen-

tent une variation de ΔsolH avec un maximum pour une température de l'ordre de 700°C-750°C (Fig. 1.).

Pour l'échantillon MK2 qui a été plus particulièrement étudié en tant que liant pour géomatériaux (2-6) la courbe $\Delta\text{solH} = f(T)$ a exactement la même allure que celle donnant les valeurs des résistances mécaniques à 28 jours en fonction de la température T de préparation (2, 10, 11).

TABLEAU 1.

Indices de cristallinité et enthalpie de dissolution (ΔsolH) des kaolinites

N° échantillons et (origine)	I_c		QF		$-\Delta\text{solH}/\text{J.g}^{-1}$
	(13, 14)	ce travail	(13, 14)	ce travail	
K4 (Angleterre)		1,30		0,69	1895
K2 (Charentes)		0,86		0,69	2055
FU4 (Charentes)	0,93	0,90		0,68	2060
FU7 (Charentes)	0,35 - 0,65	0,70	0,50 - 0,63	0,73	2171

I_c = test de Hinckley (8)

QF = test de Range, Range et Weiss (9)

Ordre croissant de cristallinité : FU7 < FU4 \approx K2 < K4

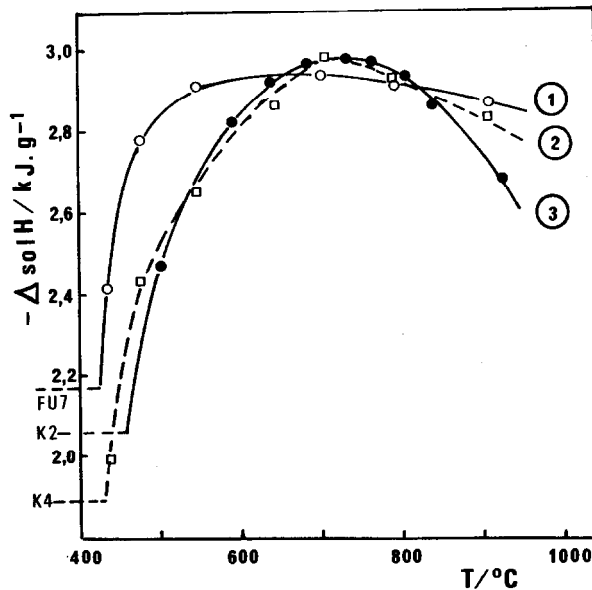


Fig. 1. Enthalpie de dissolution (ΔsolH) des métakaolinites en fonction de la température d'activation thermique des kaolinites de départ : FU7 (courbe 1), K2 (courbe 2), K4 (courbe 3).

La métakaolinite qui présente la meilleure réactivité au niveau de l'hydratation en présence d'hydroxyde de calcium est donc celle qui présente également la valeur maximale de l'enthalpie de dissolution. L'allure des courbes $\Delta\text{solH} =$

f(T) diffère cependant selon l'origine du kaolin à partir duquel a été obtenue la métakaolinite : cette courbe est beaucoup plus aplatie par exemple avec l'échantillon MFU7 (Fig. 1.) : ce résultat laisse supposer que la métakaolinite préparée par activation thermique du kaolin FU7, kaolin qui est le plus désorganisé et se dissocie donc à plus basse température, doit présenter une réactivité déjà appréciable dès une température de préparation de 500°C (Fig. 1.). Le rôle de l'état de désorganisation du kaolin de départ doit donc être pris en considération pour définir les conditions optimales de préparation d'un liant synthétique comme la métakaolinite.

Enthalpie de déshydroxylation ΔrH des kaolinites

A partir de la mesure des enthalpies de dissolution des kaolinites de départ et de celles des métakaolinites à leur état d'amorphisation maximal, on peut calculer la valeur de l'enthalpie de déshydroxylation ΔrH de la kaolinite. On constate que cette valeur varie selon les caractéristiques cristallographiques du kaolin (Tableau 2.), la valeur la plus élevée étant obtenue avec le kaolin le mieux cristallisé (kaolin anglais K4).

TABLEAU 2..

Enthalpie de dissolution ($\Delta solH$) des kaolinites et des métakaolinites à leur maximum de réactivité et enthalpie de déshydroxylation (ΔrH) des kaolinites.

Enthalpie (J.g ⁻¹)	Echantillons							
	K4	MK4	K2	MK2	FU4	MFU4	FU7	MFU7
$\Delta solH$	1895	2982	2059	2976	2060	3121	2171	2935
ΔrH	1012		843		967		696	

Le domaine des valeurs de ΔrH (de 696 à 1012 J.g⁻¹) obtenues dans ce travail est plus restreint que celui fourni par la littérature (de 544 à 1230 J.g⁻¹) (15). En fait on ne peut trouver une valeur unique car l'état cristallographique "parfait" pour un minéral argileux n'est pas accessible, chaque kaolinite naturelle présentant sa valeur propre de ΔrH en fonction de son état de cristallinité. Il en est de même d'ailleurs pour les paramètres cinétiques de la réaction de déshydroxylation (16).

La valeur de ΔrH doit en fait comporter au moins deux termes :

$$\Delta rH = \Delta rH1 + \Delta rH2$$

$\Delta rH1$ est l'enthalpie correspondant à une réaction de déshydroxylation mettant en jeu la kaolinite à l'état cristallisé (réactif) et la métakaolinite également à l'état cristallisé (produit). $\Delta rH2$ est l'enthalpie correspondant à la création du désordre (amorphisation) dans la métakaolinite. Les valeurs de $\Delta rH1$ et de $\Delta rH2$ peuvent donc conduire à une somme dont la valeur fluctue selon l'ori-

gine des matières premières considérées.

Il faut signaler aussi que ΔrH_2 est difficile à atteindre par l'expérience car lors de la recristallisation thermique de la métakaolinite à partir de 950°C-980°C, on n'obtient pas la métakaolinite à l'état cristallisé, mais un mélange de phases dites "haute-température" (7) constituées essentiellement de silice amorphe, de mullite et d'alumine γ ou phase spinelle.

Il ne faut pas oublier enfin que la structure de la métakaolinite comporte des groupements hydroxyles résiduels situés sur différents types de sites tétraédriques (Al, Si) ou octaédriques (Al), (17). Ces groupements, qui stabilisent probablement la structure désorganisée du solide, doivent aussi être pris en compte dans les calculs thermodynamiques, ce qui ne semble avoir été fait jusqu'à présent et nécessiterait une étude complémentaire.

Ces différents arguments peuvent expliquer que l'on ne puisse trouver une valeur unique pour la grandeur que l'on appelle communément "enthalpie de déshydroxylation de la kaolinite".

Aspect cinétique

Dans l'hypothèse d'une dissolution stœchiométrique, le taux de dissolution à un instant donné t , peut se formuler par :

$$\alpha = \Delta T / \Delta T_{\max}$$

ΔT est l'accroissement de température observé à l'instant t au calorimètre adiabatique et ΔT_{\max} l'élévation de température correspondant à une dissolution totale calculée pour 1 g de solide à partir de son enthalpie de dissolution mesurée au calorimètre isopéribolique.

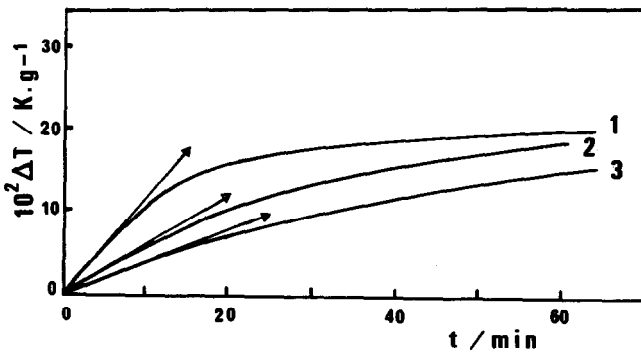


Fig. 2. Dissolution des kaolinites. Elévation de température mesurée au calorimètre adiabatique : FU7 (courbe 1), K2 (courbe 2), K4 (courbe 3). L'échantillon FU4 conduit à une courbe pratiquement identique à celle de l'échantillon K2.

On peut faire les trois constatations suivantes qui recourent certains résultats plus anciens de Jambor (18) :

- la vitesse initiale de dissolution des kaolinites (que l'on peut caractériser par la pente de la tangente à la courbe d'élévation de la température en fonction du temps - $\Delta T = f(t)$ - pour le temps $t = 0$, au cours de la dissolution mesurée au calorimètre adiabatique (Fig. 2.), est d'autant plus importante que l'état de désorganisation cristalline du solide de départ est plus élevé,

- cette vitesse, mesurée sur les courbes $\alpha = f(t)$ (Fig. 3.), est toujours plus faible que celle des métakaolinites préparées par activation thermique de ces mêmes kaolinites,

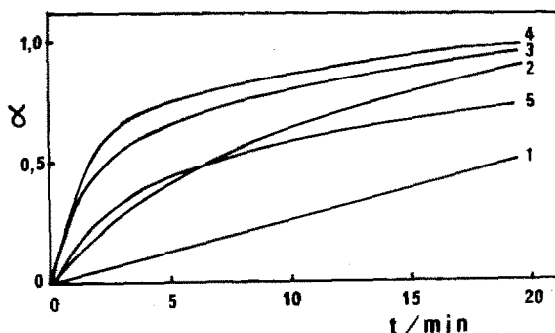


Fig. 3. Taux de dissolution (α) de la kaolinite K2 (courbe 1) et des métakaolinites MK2 préparées à 443°C, 552°C, 737°C, et 910°C (respectivement courbes 2, 3, 4, et 5).

- la vitesse initiale de dissolution des métakaolinites augmente avec la température d'activation thermique jusqu'à ce que le degré de désorganisation ou d'amorphisation maximal soit obtenu (max. de $|\Delta \text{solH}|$). Elle diminue ensuite lorsque commence à se manifester la recristallisation thermique partielle des phases haute-température tout en restant supérieure à celle d'une kaolinite non totalement déshydroxylée (comparer MK2 910 et MK2 443, Fig. 3.).

La modélisation du processus de dissolution est plus délicate, mais nous avons pu vérifier que la dissolution n'était pas contrôlée par la diffusion, tout du moins dans les conditions expérimentales adoptées ici.

CONCLUSION

La méthode proposée permet de caractériser assez rapidement l'état de désorganisation d'un solide. Son application aux kaolinites et métakaolinites a permis de mettre en évidence le rôle important joué par les caractéristiques cristallographiques des produits de départ dans le processus de déshydroxylation, et de définir avec une assez bonne précision la température de traitement thermique conduisant à une métakaolinite de réactivité optimale. Cette température est abaissée pour des métakaolinites préparées par activation thermique de kaolinites très mal cristallisées.

Ces résultats concordent très bien avec ceux obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge (19) et par méthode de dissolution dans l'acide fluorhydrique dilué (20, 21).

Une connaissance précise de l'enthalpie de déshydroxylation "vraie" de la kaolinite nécessiterait la détermination de l'enthalpie associée à la création du désordre dans la métakaolinite, et une approche thermodynamique du rôle des groupements hydroxyles contenus dans cette dernière.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Murat, J. Ambroise, J. Pera, et J.P. Bastide, C. R. Acad. Sci., 299, Sér. II (1984) 1179-81
- 2 M. Murat et A. Bachiorrini, Bull. Minéralogie, 105 (1982) 543-55
- 3 M. Murat, Cement. Concr. Res., 13 (1983) 259-66 et 511-18
- 4 M. Murat et C. Comel, Cement Concr. Res., 13 (1983) 631-37
- 5 J. Ambroise, Thèse, Lyon, 1984
- 6 J. Ambroise, M. Murat, et J. Pera, Cement Concr. Res., 15 (1985) 83-88 et 261-68
- 7 J. Lemaitre, A.J. Léonard, et B. Delmon, Bull. Minéralogie, 105 (1982) 501-07
- 8 D.W. Hinckley, Clays and Clay Min., 11 (1963) 229-35
- 9 F. Dimanche, A. Rassel, P. Tarte et J. Thorez, Miner. Sci. Eng., 6 (4) (1974) 184-205
- 10 D. Mathurin, M. El M. Chbihi et M. Murat, Termochimica Acta, 98 (1986) 49-55
- 11 M. El. M. Chbihi, Thèse, Lyon, 1986
- 12 P. Germain, G. Perachon, et J. Thourey, J. Fluorine Chem., 11 (1978) 555-60
- 13 O. Liétard, Thèse, Nancy, 1977
- 14 J.M. Cases, O. Liétard, J. Yvon et J.F. Delon, Bull. Minéralogie, 105 (1982) 439-45
- 15 R. Wollast, Silicates Industriels, Belg., 31 (1966) 463
- 16 M. Eddleston et J.G. Cabrera, 2d Europ. Symp. on Thermal Analysis, D. Dollimore Ed., Heyden, 1981, p.464
- 17 K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold, et M.E. Bowden, J. Amer. Ceram. Soc., 65, (6), (1985), 293
- 18 J. Jambor, Rev. Mat. Constr. Trav. Publ., 564 (1962) 240
- 19 A. Bachiorrini et M. Murat, C. R. Acad. Sci., 303, Sér. II (1986) 1783-86
- 20 M. Driouche, Thèse, Lyon, 1987
- 21 M. Murat et M. Driouche, Cement Concr. Res., sous presse (1987)