Considerations sur la cinetique de la deshydratation endothermique du kaolin

R. Guennelon

► To cite this version:

R. Guennelon. Considerations sur la cinetique de la deshydratation endothermique du kaolin. BULLETIN DU GROUPE FRANCAIS DES ARGILES, 1959, 11, pp.27-40. hal-02732726

HAL Id: hal-02732726

<https://hal.inrae.fr/hal-02732726>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CONSIDÉRATIONS SUR LA CINÉTIQUE DE LA DÉSHYDRATATION ENDOTHERMIQUE DU KAOLIN

par

R. GUENNELON

(Avignon)

On a, depuis longtemps [1] [2], défini le phénomène de déshydratation endothermique du kaolin, à l'aide de considérations cinétiques. Celles-ci imposaient à la réaction d'être irréversible, y compris lorsqu'elle s'effectuait à l'air libre, avec élimination de la vapeur d'eau dégagée par simple action de convection dans le four :

On a donc été amené à appliquer la loi d'action de masse sous la forme :

$$v = \frac{dx}{dt} = k (a - x)^n \quad (1)$$

où "v" représente le nombre de molécules "dx" dissociées pendant le temps "dt", "a" et "x", le nombre de molécules existant au début de l'expérience et au temps "t".

Si l'on admet que la réaction est du premier ordre, on a successivement :

$$\frac{dx}{a - x} = k \cdot dt \quad (2)$$

$$x = a \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

$$\frac{dx}{dt} = a \cdot k \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

$$\log_{10} \frac{dx}{dt} = \log_{10} a \cdot k - 0,43429 \cdot k \cdot t \quad (5)$$

Si donc, on construit la courbe $\log_{10} \Delta x$ (où Δx représente les quantités dissociées pendant des intervalles de temps égaux) en fonction du temps "t" au début de chaque intervalle, la notion de premier ordre est valable, si l'on obtient une ligne droite. Nous admettrons pour l'instant qu'il en est bien ainsi pour tenter d'établir l'équation des analyses thermiques, afin de mettre en évidence l'influence de certains facteurs.

FORMULE DE LA THERMOGRAVIMÉTRIE CONTINUE

Si nous négligeons, dans cette étude, les paramètres tels que la capacité calorifique, la conductivité thermique, etc., etc., la perte de poids à température constante est donnée par la formule (3).

Le coefficient "k" est calculable par la formule d'Arrhénius :

$$k = A \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

où "R" est la constante des gaz parfaits, "T" la température absolue, "E" l'énergie d'activation, et "A" un coefficient (facteur de fréquence) sur la signification duquel nous ne nous étendrons pas.

Si "h" est le taux d'augmentation de la température par unité de temps, et τ le temps où une certaine température $T = h \cdot \tau$ est atteinte, la courbe isothermale correspondant à cette température a pour équation :

$$x = a \left[1 - e^{-k(t-\tau)} \right] \quad (7)$$

$$\text{avec : } k = A \cdot e^{-\frac{E}{Rh\tau}} \quad (8)$$

On peut considérer la courbe thermogravimétrique $x = G(t)$ comme l'enveloppe de la famille de courbes définies par l'équation (7) dépendant de deux paramètres k et τ liés par la relation (8).

$$\begin{cases} F(x, t, k, \tau) = x - a \left[1 - e^{-k(t-\tau)} \right] = 0 \\ \varphi(k, \tau) = k - A \cdot e^{-\frac{E}{Rh\tau}} = 0 \end{cases}$$

Fig. 1 - Courbe $x = G(t)$ enveloppe des courbes de déshydratation isothermale.

On obtiendra l'équation de l'enveloppe en éliminant k entre :

$$F(x, t, k, \tau) = 0 \quad \text{et}$$

$$F'_k \times \varphi'_\tau - F'_\tau \times \varphi'_k = 0$$

Les calculs effectués nous donnent les équations paramétriques, soit :

$$\begin{cases} x = a \left[1 - e^{-\frac{ARh\tau^2}{E} x e^{-\frac{E}{Rh\tau}}} \right] \\ t = \frac{Rh\tau^2}{E} + \tau \end{cases} \quad (9)$$

"t" représente l'abscisse du point de contact de l'enveloppe avec la courbe isotherme, correspondant à la température $h\tau$.

On peut en tirer l'équation de l'A. T. D., en représentation paramétrique.

$$y_1 = \frac{E}{RT_i} \times 0,43429$$

Fig. 2 - Variations de T_i en fonction de h .

La température à laquelle on observe le point d'inflexion est liée au temps τ par la formule :

$$T_o = h \cdot t = \frac{Rh^2\tau^2}{E} + h\tau$$

Comme $T_i = h\tau$, on aura :

$$T_o = \frac{R}{E} T_i^2 + T_i \quad (12)$$

Il y a donc un décalage entre la t° d'observation et la température effective :

$$T_o - T_i = \frac{R}{E} T_i^2$$

$$X = \frac{dx}{dt} = \frac{dx}{d\tau} \times \frac{d\tau}{dt}$$

$$\begin{cases} X = a \cdot A \cdot e^{\left(-\frac{E}{Rh\tau} + \frac{ARh}{E} \tau^2 e^{\frac{-E}{Rh\tau}}\right)} \\ t = \frac{Rh\tau^2}{E} + \tau \end{cases} \quad (10)$$

Le point d'inflexion de la courbe représentée par le système (9) est donné par la valeur de τ qui annule :

$$\begin{vmatrix} t' & x' \\ t'' & x'' \end{vmatrix} = 0$$

Après réduction, on obtient alors :

$$e^{\frac{E}{Rh\tau}} = \frac{ARh\tau^2}{E} (2Rh\tau + E)$$

A cette valeur de τ , correspond une courbe isothermale, obtenue pour la température T_i telle que :

$$e^{\frac{E}{RT_i}} = \frac{A \cdot R}{E^2 h} \times T_i^2 (2 R T_i + E) \quad (11)$$

Cette courbe est tangente du point d'inflexion à la courbe thermogravimétrique à température croissante.

On peut obtenir T_i en construisant les courbes :

$$y_1 = 0,43429 \cdot \frac{E}{R T_i}$$

et

$$y_2 = \log_{10} \cdot \frac{A R}{E^2} T_i^2 (2 R T_i + E)$$

En multipliant y_2 par $\frac{1}{h}$, on voit que si " h " augmente T_i augmente. Par suite, le point d'inflexion est situé sur une courbe isothermale, obtenue à température d'autant plus élevée que la vitesse de chauffe est plus grande.

Tous ces résultats s'appliquent au pic endothermique de l'A.T.D., puisque la valeur de τ qui annule $t'x'' - x't''$ annule la dérivée première de la courbe représentée par le système (10).

On peut donc calculer la quantité de produit non décomposé à la base du pic endothermique, qui est :

$$\frac{a - x}{x} = e^{\frac{-E}{RT_i + E}}$$

CONSIDÉRATIONS SUR L'ORDRE DE LA RÉACTION

Les auteurs ayant déjà envisagé la détermination cinétique de l'ordre de la réaction ont montré que le premier ordre était suivi jusqu'à un certain taux de dissociation (1, 3, 4, 5...), mais que par la suite, il n'en était plus de même.

Nous avons nous-mêmes appliqué la relation (5) pour vérifier la validité de cette notion de premier ordre dans nos conditions opératoires.

2 gr de kaolin d'Indre-et-Loire sont pesés dans une petite capsule de porcelaine et tassés par simple tapotement. On les chauffe à 250° à poids constant, et on les porte brusquement à une température que l'on maintient plusieurs jours.

Si α et β sont des coefficients permettant de passer des longueurs mesurées sur la courbe (l_∞, l et θ), aux valeurs de a, x et t , on a :

$$\log_{10} \Delta l = \log_{10} \beta \cdot k \cdot l_\infty - 0,43429 \beta \cdot k \cdot \theta \quad (13)$$

Les courbes représentatives sont portées sur la fig. 3, où l'on constate que, dès qu'un régime stable de température est atteint, on peut confondre les courbes avec une droite pendant un temps de réaction qui correspond à 85-90 % environ de rendement.

Il n'en est plus de même par la suite.

Comme nous avons opéré en l'absence de courant gazeux, c'est-à-dire sous la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, nous n'obtenons qu'une déshydratation incomplète aboutissant à un équilibre partiel, au bout de plusieurs jours de chauffe isotherme.

Nous avons voulu comparer les courbes de la figure 3 avec celles que l'on obtient en admettant qu'à la température de chaque essai, le nombre de molécules pouvant être dissociées est, soit : a_p , soit : a_t .

" a_p " représente le nombre de molécules dissociées lorsque l'équilibre est atteint, " a_t " le nombre de molécules totales présentes dans l'échantillon.

$l_{\infty p}$ et $l_{\infty t}$ sont les pertes de poids correspondantes mesurées en unités de longueur sur les courbes.

De l'équation (2), on tire :

$$L(a - x) = -kt + La$$

$$\log_{10} (l_{\infty} - l) = -0,43429 \beta \cdot k \cdot \theta + \log_{10} l_{\infty} \quad (14)$$

Fig. 3 - Représentation de $\log_{10} \Delta l$ en fonction de θ

Fig. 4 - Représentation de $\log_{10} (l_{\infty} - l)$ en fonction de θ

Les courbes de la figure 4 établies pour $l_{\infty p}$ et $l_{\infty t}$ indiquent qu'il est possible de trouver une région où la courbe est assimilable à une droite et que les courbes pour $l_{\infty t}$ se confondent, pendant un certain temps également, au point de vue pente avec celles de la figure 3. Ceci est normal puisque les coefficients de θ dans les équations 13 et 14 sont les mêmes.

Si l'on intègre l'équation (1) pour $n = 2$, on obtient :

$$\frac{1}{a - x} = kt + \frac{1}{a}$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{1}{l_{\infty} - l} = \alpha \cdot \beta \cdot k \cdot \theta + \frac{1}{l_{\infty}} \quad (15)$$

On constate sur la figure 5 que pour ℓ_{∞} , on obtient également des segments de droite, en portant $\frac{1}{\ell_{\infty} - \ell}$ en fonction de θ , au moment où les courbes correspondant à $n = 1$ s'incurvent.

Fig. 5 - Représentation de $\frac{1}{\ell_{\infty} - \ell}$ en fonction de θ

D'ailleurs on peut calculer "n" directement. On a :

$$\begin{aligned} v_1 &= k (a - x_1)^n \\ v_2 &= k (a - x_2)^n \\ v_2/v_1 &= [a - x_2/a - x_1]^n \\ \log_{10} v_2 - \log_{10} v_1 &= n [\log_{10} (a - x_2) - \log_{10} (a - x_1)] \end{aligned}$$

On obtient pour "n" des valeurs progressivement croissantes avec le temps de réaction.

L'impossibilité d'obtenir une valeur fixe pour "n", jointe à l'existence d'un palier à chaque température, dans les conditions naturelles de pression nous amène à formuler l'hypothèse que la réaction :

ne serait qu'une réaction globale dont les caractéristiques cinétiques dépendraient d'une réaction auxiliaire plus lente.

Celle-ci imposerait donc sa vitesse et, partant, l'ordre de la réaction ou sa réversibilité éventuelle.

En effet, s'il semble difficile d'admettre que la déshydratation du kaolin soit une véritable réaction réversible, il faut néanmoins reconnaître que certains faits semblent le prouver. L'existence d'une réaction secondaire réversible permettrait de les expliquer.

HYPOTHÈSE DE LA SEMI-REVERSIBILITÉ DE LA RÉACTION

Les lois sur le déplacement de l'équilibre nous apprennent que toute modification des conditions d'expériences provoque un changement déterminé dans un certain sens qui, s'il était seul agissant, entraînerait une variation en sens contraire de la modification apportée.

En particulier, l'augmentation (ou la diminution de température) d'un système en équilibre provoque le déplacement de cet état, selon la réaction endothermique (ou exothermique).

Or, dans la déshydratation, lorsqu'un palier est atteint une légère augmentation de la température entraîne une nouvelle perte de poids aboutissant à nouveau palier.

Si, au contraire, on diminue la température il y a reprise de poids et atteinte d'un nouveau palier inférieur au palier initial.

De même, nous avons vérifié que si l'on entretient sous la pression atmosphérique une pression partielle de vapeur d'eau plus élevée que celle existant dans l'atmosphère du laboratoire, le palier atteint est baissé, par rapport à celui que l'on obtient en coupant ultérieurement la communication avec la source de vapeur (fig. 6).

Fig. 6 - Variations du palier en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

Quelques auteurs ont montré par exemple que le pic de l'A. T. D. se déplaçait vers les températures élevées si l'on augmente la pression de vapeur (STONE, 1952).

De même, EYRAUD et GOTON, étudiant la cinétique de déshydratation de l'hydragillite et de la boehmite [7], ont montré l'effet inhibiteur considérable de la vapeur d'eau.

Il est donc logique de s'attendre alors à des manifestations cinétiques explicables par l'existence d'un équilibre simple ou complexe.

L'étude des phases du système en fait un système univariant à 2 constituants indépendants. Il devrait donc exister une tension de dissociation pour chaque température.

Nous avons pu vérifier, sommairement pour l'instant, que l'on peut obtenir une tension de dissociation qui, vers 550-600°, atteint une atmosphère. Nous nous proposons de poursuivre les mesures dans cette voie, et de mesurer le taux de dissociation en fonction de la température et de la pression, en opérant à volume constant et à pression constante. Nous pourrions ainsi déterminer les constantes de cet équilibre en fonction de la température. On peut noter d'ailleurs que la loi d'action de masse appliquée à ce système hétérogène se traduit par :

$$(p_{H_2O})^x = k_p$$

REVERSIBILITÉ ET RÉACTION AUXILIAIRE

La réaction globale :

implique le départ simultané de 2 molécules d'eau et, pour qu'il y ait réversibilité, l'introduction de 2 molécules d'eau dans le réseau du silicate d'alumine.

Or, en écrivant le kaolin,

on constate, comme l'ont déjà signalé Mlle CAILLÈRE et S. HENIN [8], que le comportement de Al est du même ordre que dans le diaspoire qui a une température de déshydratation voisine.

Un premier départ d'eau s'effectuerait selon le schéma suivant :

Le silicate restant se comporterait alors comme le diaspoire.

Si la deuxième réaction est réversible, en fonctionnant de droite à gauche, elle ralentira la réaction globale qui deviendra une réaction limitée.

Ceci amènerait à admettre un comportement différent des divers OH^- du réseau.

Or, la formule structurale de la kaolinite,

montre que 1/3 des $(\text{OH})^-$ se situent entre le plan des Si et le plan des Al et que ces $(\text{OH})^-$ sont distants les uns des autres de 4,88 Å environ et sont au contraire à 2,94 Å environ du plus proche hydroxyle de la couche des $(\text{OH})^-$ extérieurs.

Par suite, les ions OH^- ou OH^+ , internes, formeraient une molécule d'eau, de préférence avec les OH^- de la couche externe; mais l'emplacement de ces OH^- internes sera inaccessible à nouveau, à d'autres groupements OH^- . On ne pourra donc par suite avoir une réaction de réhydratation complète.

Fig. 7 - Représentation schématique possible de la déshydratation.

Fig. 8 - Représentation schématique possible d'OH sur la couche externe des feuillets.

Les schémas des figures 7 et 8 indiquent la répartition des OH dans le réseau et l'une des possibilités de réorganisation lors de la déshydratation, aboutissant à la formule:

Par fixation de 2 molécules d'eau, on obtiendrait :

La structure de la couche tétraédrique et de la moitié de la couche octaédrique persisterait pendant la déshydratation et la réversibilité intéresserait la couche externe des octaèdres-Al. Par la suite, d'autres réarrangements peuvent intervenir.

CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

La déshydratation serait donc conditionnée par la marche de la réaction :

Soit $2a$ le nombre de molécules de diaspoire que l'on peut constituer à partir de " a " molécules de kaolin.

Les vitesses dans le sens (1) et dans le sens (2) sont :

$$v_1 = k (2a - 2x)^2$$

$$v_2 = k' (x^2)$$

à l'équilibre :

$$4k (a - x)^2 = k' \cdot x^2$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{x^2}{4 (a - x)^2} = K_p.$$

Fig. 9 - Représentation de $\log_{10} \frac{l_p}{l_\infty - l_p}$ en fonction de $\frac{1}{T} \times 10^3$

En appliquant la formule d'Arrhénius à cette réaction d'équilibre, il vient :

$$\frac{x^2}{4(a-x)^2} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (16)$$

et :

$$\log_{10} \frac{x}{a-x} = \frac{1}{2} \left(\log_{10} 4A - 0,43429 \frac{E}{RT} \right) \quad (17)$$

Dans la zone où a lieu la déshydratation, c'est-à-dire entre $\frac{1}{T} \times 10^3 = 1,4$ et $1,1$, la courbe $\log \frac{\ell_p}{\ell_\infty - \ell_p}$ en fonction de $\frac{1}{T} \times 10^3$ semble bien être une droite (fig. 9).

Mais pour les faibles températures, la vitesse est si faible que l'équilibre est très long à atteindre et, pour les fortes températures, le ralentissement dû à la diminution des groupements $\left(Al \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix} \right)$ ne permet d'atteindre que lentement le palier final : de plus, dans cette zone, $\ell_\infty - \ell_p$ est très faible et les erreurs de mesure sont fortes.

Fig. 10 - Courbe thermogravimétrique (216 heures à 435°)

Une réaction semi-réversible comme celle que nous avons indiquée est possible, mais la véritable expression de la constante d'équilibre est à préciser.

Il est bien évident qu'un comportement variable sera la conséquence du degré de cristallinité de la kaolinite.

Quoiqu'il en soit, les exemples de kaolins chauffés pendant plusieurs heures à des températures supérieures à 400°, montrent que dans ces conditions, les réactions cessent complètement, mais reprennent dès que l'on augmente la température.

De même, nous avons vérifié que, dans nos conditions opératoires, on n'obtenait pas de déshydratation totale pour des durées de réaction longues, quelle que soit la température à laquelle on opère. La figure 10 reproduit une courbe thermogravimétrique, pour un chauffage de 216 heures à 435° environ. Dans ce cas, un palier représentant 1,6 % de la perte de poids totale est atteint; la deuxième partie de la courbe représente le développement de la réaction à 465°, le palier n'est pas encore atteint au bout de 60 heures; une nouvelle augmentation de la température jusqu'à 515° environ correspond à la troisième partie de la courbe, allant ensuite dans la quatrième partie jusqu'à la déshydratation totale.

Nous pensons conclure qu'il est nécessaire de poursuivre les essais dans trois directions principales.

1° L'existence d'une pression de dissociation doit être mise clairement en évidence par des mesures directes qui aboutiront à justifier l'action de la vapeur d'eau sur le palier de la courbe de déshydratation.

2° La mise en évidence et la mesure d'une vitesse de reprise de poids en fonction de la tension de vapeur de l'enceinte sont à envisager.

3° Enfin, il reste à considérer la nature des composés obtenus par action de la vapeur d'eau pour des pressions variables, après déshydratation à l'air libre, ou en courant gazeux inerte, aux alentours de 475-500°. Les travaux effectués dans ce sens, en opérant à l'aide de pressions élevées, et à températures voisines de 350-400°, ont montré qu'il y avait une certaine restauration de la structure du kaolin, primitivement chauffé à plus haute température (RUSTUM ROY et G. W. BRINDLEY, 1956).

PUBLICATIONS CONSULTÉES

- [1] MURRAY, Kinetics of clay dehydration.
Clay Minerals Bulletin, vol. 2, n° 13, Déc. 1955, p. 255.
- [2] SEWELL (E. C.), The consequence for D.T.A. of assuming a reaction to be first order.
Clay Minerals Bulletin, vol. 2, n° 13, Déc. 1955, p. 233.
- [3] ALLISON (E. B.), Quantitative thermal analysis of clay minerals.
Clay Minerals Bulletin, vol. 2, n° 13.
- [4] JACOBS, Kinetic of the thermal dehydration of kaolinite.
Nature G.B. Oct. 18, 1958, vol. 182; p. 1086.
- [5] SABATIER (G.), Cinétique de la déshydratation de quelques silicates.
J. Chim. phys. Phys. Chim. biol. France 1955, 52 n° 1, p. 60-4.
- [6] GRIM, Clay mineralogy.
Mac Graw Hill Books C° - 1953.
- [7] EYRAUD, GOTON & PRETTRE, Etude de la déshydratation de l'hydrargillite par l'emploi simultané de la thermogravimétrie, etc., etc..
C.R. Acad. Sci. Fr. (1955) 240, n° 10, 1082-4.
- [8] CAILLERE & HENIN, Sur la signification des résultats de l'A.T.D. Verres et silicates Industriels 1948.

DISCUSSION

1) Dr BRINDLEY :

Any investigation of the dehydration kinetics of kaolinite and halloysite must take account of the inhomogeneous dehydration of even a small quantity of these clays. In an extensive investigation of this problem, Brindley and Nakahira (1957) showed that the dehydration rate constants for discs of kaolinite held at constant temperature, but having different thicknesses, vary very considerably.

Figure 1 shows dehydration curves for small powder discs of kaolinite held at $497 \pm 1^\circ\text{C}$. The thicknesses of the discs are respectively : (a) 0.38 mm, (b) 0.83 mm, (c) 1.55 mm, (d) 2.68 mm. The quantity w/w_0 is the fraction of unreacted kaolinite and a linear relation between $\log(w/w_0)$ and time t corresponds to first order kinetics, namely, $-dw/dt = kt$. The reaction constant k is the gradient of the straight line relating $\log(w/w_0)$ and t .

It is evident that first order kinetics are obeyed only for $(w/w_0) > 30\%$. Thereafter the reaction is retarded and tends to a limiting value.

When a disc of kaolinite reacted to any given extent, for example 50%, is examined, then one finds that the dehydration is very inhomogeneous. The exterior surface may be 95% dehydrated when the interior is only 30-40% dehydrated.

Figure 1 - Dehydration of kaolinite discs at a constant temperature of $497 \pm 1^\circ\text{C}$. Curves (a) - (d) correspond to discs of different thicknesses, see text.

The reason for this inhomogeneity is that the rate constant k is very dependent on relative humidity. Since the reacting kaolinite generates a water vapor atmosphere, and since the permeability of kaolinite is small, there must exist a change in water vapor pressure from the interior to the exterior of the specimen, and in consequence the rate constant k is not uniform throughout the specimen.

Stone (1952), and Stone and Rowland (1955) have made differential thermal analyses in water vapor atmospheres up to pressures of 6 atm. and have proved directly that the endothermic reaction is moved to higher temperatures by increased water vapor pressure. Since reaction rates vary rapidly with temperature, it is easily understood that the reaction constant k must vary considerably with water vapor pressure.

In their experiments, Brindley and Nakahira tried to use extremely thin layers of kaolinite in order to minimize the effects of internal water vapor pressure, and in figure 1, curve 2 corresponds to such a thin layer.

Experimentally it was found that for any given temperature, the reaction constant k varies with thickness x of specimen according to the equation

$$1/k = a + bx$$

and therefore $k(x = 0) = 1/a$. In this manner, the reaction constant for the infinitely thin specimen can be obtained.

Unless attention is given to these inherent difficulties, investigations of reaction kinetics of kaolinite give results that are nearly meaningless.

RÉFÉRENCES

- [1] G. W. BRINDLEY and M. NAKAHIRA, J. Amer. Ceramic Soc., 40, 346-350 (1957).
See also Clay Minerals Bull., 3, 114-119 (1957).
- [2] R. L. STONE, J. Amer. Ceramic Soc., 35, 90-99 (1952).
- [3] R. L. STONE and R. A. ROWLAND, "Clays and Clay Minerals, Proc. 3rd Nat. Conf.," pp. 103-116 (1955).

2) G. SABATIER :

Des recherches sur la cinétique de la déshydratation des phyllites ont été effectuées, il y a quelques années, au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne (Journ. Chim. Phys. 52 (1955), 60).

Ces recherches ont montré que :

1° Conformément aux remarques du Pr BRINDLEY la vitesse de dissociation dépend de la forme de l'échantillon. Toutefois, opérant sur des poudres non tassées, sur une masse donnée de produit, et faisant varier la surface libre de l'échantillon, on constate que les vitesses de dissociation tendent vers des valeurs définies lorsque l'on fait croître cette surface au-delà d'une certaine limite, de l'ordre de 50 cm²/gr.

2° Sous cette réserve, nos résultats paraissent en accord, au moins qualitatif, avec ceux présentés par M. Guennelon.

3° Pour les interpréter on ne doit pas perdre de vue le point de vue cristallographique. La cinétique de la déshydratation varie, en effet, selon que la perte d'eau entraîne la destruction du réseau cristallin, comme pour la kaolinite ou le talc, ou qu'au contraire la structure cristalline est préservée, comme pour la pyrophyllite et les micas.

4° Dans l'application de ces résultats à l'interprétation des courbes d'ATD, où la vitesse de chauffage est très grande, il ne paraît pas possible de négliger le fait que toutes les parties de l'échantillon ne se trouvent pas portées simultanément à la même température.