

DIAGRAMME POLYTHERMIQUE DU SYSTEME TERNAIRE KCl–FeCl₂–H₂O ENTRE 0 ET 70°C

A. Atbir¹, L. Aneflous¹, A. Marrouche¹, M. El Hadek¹, R. Cohen-Adad² et M.-Th. Cohen-Adad²

¹Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés Faculté des Sciences Université Ibn Zohr B. P. 28/S Agadir, Maroc

²Physicochimie Minérale II Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Luminescents URA 442 Université Claude Bernard Lyon I, France

(Reçu le 10 Février, 1998; accepté après corrections le 5 Février, 1999)

Abstract

Polytherm diagram of the ternary system KCl–FeCl₂–H₂O between 0 and 70°C. Phase equilibria in the KCl–FeCl₂–H₂O system were studied over the temperature range 0–70°C by conductimetric and analytical methods.

A solubility polytherm of the system was constructed. We have observed the crystallization fields of the KCl and FeCl₂·6H₂O (at 0°C), KCl and FeCl₂·4H₂O (at 15, 30 and 40°C) and KCl, FeCl₂·4H₂O and of a double salt KCl·FeCl₂·2H₂O are obtained at 70°C.

Keywords: FeCl₂, phase diagram, potassium chloride, ternary system

Introduction

Ce travail est motivé par la recherche d'un procédé économique d'extraction du potassium sous forme de KCl à partir des sels potassiques du bassin de Khemisset et des saumures du sud Marocain.

Un tel procédé nécessite une connaissance préalable du système quinaire K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺/Cl⁻–H₂O qui représente les trois principaux gisements de potassium: la carnallite (KCl·MgCl₂·6H₂O), la sylvinite (KCl) et la rinnéite (3KCl·NaCl·FeCl₂), et ceci, pour définir le cheminement et préciser l'évolution d'un mélange initial au cours de l'extraction de KCl, MgCl₂, FeCl₂ et NaCl.

Dans cette optique, on se propose de faire en première étape une étude complète du système ternaire KCl–FeCl₂–H₂O.

Les solutions aqueuses de chlorure ferreux laissent cristalliser l'hydrate FeCl₂·6H₂O entre –36,5 et 12,3°C, l'hydrate FeCl₂·4H₂O entre 12,3 et 76,5°C et enfin l'hydrate FeCl₂·2H₂O pour des températures supérieures à 76,5°C [1].

Dans le cas du système binaire KCl–H₂O, le sel anhydre KCl est stable dans tout le domaine de température [2].

Dans le ternaire KCl–FeCl₂–H₂O, l'existence de sels doubles hydratés a été signalée. Cependant, les données bibliographiques sont contradictoires: Boeke [3] et Wilke [4] indiquent l'existence de deux sels doubles hydratés dont l'un est KCl·FeCl₂·2H₂O pour une température supérieure à 38,3°C, tandis que l'autre: 2KCl·FeCl₂·2H₂O, pourrait s'obtenir par mélange à ébullition des solutions binaires. Quan et ses collaborateurs ont mis en évidence deux phases solides de composition KFeCl_x·mH₂O et KFeCl_x·mH₂O dans les pores des dépôts du cuivre [5].

Ces différentes phases n'ont pas été confirmées par Legrand à 0, 20 et 40°C [6] et par Chou et Phan à 25, 40, 50, 60, 70 et 75°C [7]. Ces derniers auteurs ont été intéressés uniquement à la solubilité d'un sel dans une solution de l'autre pour une température donnée.

Nous avons été donc amenés à reprendre l'étude du système ternaire KCl–FeCl₂–H₂O et d'établir son diagramme polythermique de 0 à 70°C afin de mettre en évidence la nature des phases cristallines qui se manifestent, de préciser les limites de leurs domaines d'existence et de fixer leurs conditions de précipitation et de séparation.

Techniques expérimentales

Expression de la composition

Le mode de représentation du système ternaire, adopté dans ce travail, est un triangle rectangle dont l'origine correspond à l'eau pure.

La composition d'un mélange quelconque du système est définie au moyen de trois variables exprimant les pourcentages pondéraux des deux sels et de l'eau:

$$W\%FeCl_2 = \frac{100m_{FeCl_2}}{m_{FeCl_2} + m_{KCl} + m_{H_2O}} \quad W\%KCl = \frac{100m_{KCl}}{m_{FeCl_2} + m_{KCl} + m_{H_2O}}$$

$$W\%H_2O = \frac{100m_{H_2O}}{m_{FeCl_2} + m_{KCl} + m_{H_2O}}$$

Méthodologie

Le diagramme des équilibres liquide–solide du système ternaire KCl–FeCl₂–H₂O a été essentiellement établi par la méthode conductimétrique [8]. Les méthodes des ensembles [9] et des restes [10] ont été utilisées d'une façon complémentaire. Chaque isotherme a été étudiée sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques.

Produits utilisés

Le composé KCl disponible dans le commerce est un produit Merck RP. Le chlorure ferreux tétrahydraté est préparé en attaquant le fer en poudre (produit Merck RP) par

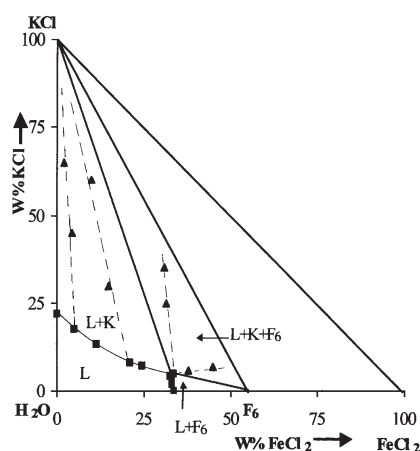


Fig. 1 Isotherme 0°C du système ternaire KCl-FeCl₂-H₂O; L=Liquide; K=KCl; F₆=FeCl₂·6H₂O

l'acide chlorhydrique. Après filtration, la solution est évaporée sous pression réduite à 38°C. Les cristaux obtenus, sont lavés puis dissous et recristallisés de nouveau.

Méthodes analytiques

Les ions chlorures ont été titrés par potentiométrie au nitrate d'argent [11]. Les ions ferreux ont été dosés par le bichromate de potassium en utilisant le diphenylamine sulfonate de baryum comme indicateur coloré [11].

Tableau 1 Valeurs de solubilité à 0°C du système KCl-FeCl₂-H₂O; K=KCl; F₆=FeCl₂·6H₂O

Solution		Ensemble		Reste		Phases solides en équilibre avec la solution
W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl	
0	21,95					K *
4,99	17,61	4,5	44,28	2,31	65,57	K **
11,37	13,38					K *
21,08	8,27	15,68	30,28	9,87	59,91	K **
24,4	7,18					K *
33,54	4,87	31,5	24,93	30,85	35,21	K+F ₆ **
33,54	4,87	38,1	6,2	45,02	6,98	K+F ₆ **
32,51	4,26					F ₆ *
33,22	3,17					F ₆ *
33,26	2,06					F ₆ *
33,93	0					F ₆ *

*: méthode conductimétrique; **: méthodes des ensembles et des restes

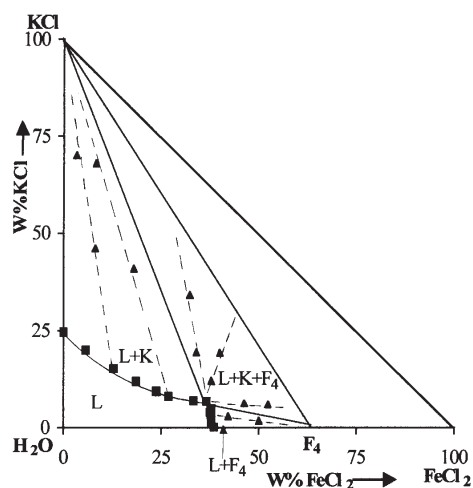


Fig. 2 Isotherme 15°C du système ternaire KCl-FeCl₂-H₂O; L=Liquide; K=KCl; F₄=FeCl₂·4H₂O

Tableau 2 Valeurs de solubilité à 15°C du système KCl-FeCl₂-H₂O; K=KCl; F₄=FeCl₂·4H₂O

Solution		Ensemble		Reste		Phases solides en équilibre avec la solution	
W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl		
0	24,6					K	*
5,67	20,01					K	*
12,87	15,14	8,02	46,13	3,26	70,15	K	**
18,66	11,82					K	*
23,74	9,31					K	*
27	7,94	17,94	40,9	8,22	68,01	K	**
33,35	6,92					K	*
36,62	6,72	33,98	19,44	32,26	34,16	K+F ₄	**
36,62	6,72	37,86	11,98	39,98	19,38	K+F ₄	**
36,62	6,72	46,25	6,25	52,32	5,98	K+F ₄	**
37,87	4,95					F ₄	*
37,53	3,84					F ₄	*
37,8	3,38	42,09	2,97	50,02	1,76	F ₄	**
37,96	2,35					F ₄	*
37,88	1,38					F ₄	*
38,54	0					F ₄	*

*: méthode conductimétrique; **: méthodes des ensembles et des restes

Bien que la teneur en potassium peut être déduite de la neutralité électrique, elle a été dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique [12].

Les phases solides ont été caractérisées par leurs diagrammes de diffraction X.

Résultats

Isotherme 0°C

Les phases solides en équilibre avec la solution sont KCl et FeCl₂·6H₂O (Fig. 1). Un seul invariant est observé dont les coordonnées sont présentées dans le Tableau 1.

Isotherme 15°C

Contrairement à l'isotherme précédente, le chlorure ferreux cristallise à cette température avec quatre molécules d'eau. La courbe de liquidus se compose de deux branches délimitant les domaines de cristallisation de KCl et de FeCl₂·4H₂O (Fig. 2). Les coordonnées du point invariant sont rassemblées dans le Tableau 2.

Isothermes 30 et 40°C

Ces deux isothermes présentent la même allure que l'isotherme 15°C. Pour chaque isotherme, on observe également un seul point invariant dont les coordonnées sont rassemblées dans les Tableaux 3 et 4. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la bibliographie.

Tableau 3 Valeurs de solubilité à 30°C du système KCl-FeCl₂-H₂O; K=KCl; F₄=FeCl₂·4H₂O

Solution		Ensemble		Reste		Phases solides en équilibre avec la solution	
W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl		
0	26,84					K	*
4,94	23,24					K	*
12,35	17,75	7,31	50,76	3,97	75,33	K	**
23,6	11,9					K	*
27,02	11,6	14,24	52,01	9,31	70,25	K	**
31,76	9,34					K	*
38,58	8	40,01	19,38	40,98	30,41	K+F ₄	**
38,58	8	46,98	8,97	53,12	9,36	K+F ₄	**
38,94	5,09	45,32	3,68	53,61	2,6	F ₄	**
39,67	0					F ₄	*

*: méthode conductimétrique; **: méthodes des ensembles et des restes

Tableau 4 Valeurs de solubilité à 40°C du système KCl-FeCl₂-H₂O; K=KCl; KF₂=KClFeCl₂·2H₂O; F₄=FeCl₂·4H₂O

Solution		Ensemble		Reste		Phases solides en équilibre avec la solution	
W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl		
0	28,67					K	*
6,63	23,42					K	*
14,66	17,96	8,19	52,37	2,75	79,65	K	**
25,69	12,95					K	*
28,85	11,31					K	*
34,91	10,26	20,18	48,17	11,04	70,09	K	**
38,84	10,72	35,69	28,16	32,98	35,45	K+F ₄	**
38,84	10,72	45,78	10,47	53,12	9,36	K+F ₄	**
39,7	8,24					F ₄	*
40,33	3,84	46,78	2,98	54,02	1,99	F ₄	**
41,25	0					F ₄	*

*: méthode conductimétrique; **: méthodes des ensembles et des restes

Isotherme 70°C

Dans cette isotherme, en plus des deux branches de liquidus relatives à KCl et FeCl₂·4H₂O, déjà signalées par Chou et Phan [7], on observe une branche supplémentaire, relative à KClFeCl₂·2H₂O (Fig. 3). Ce sel présente une solubilité incongruente. Les coordonnées des deux points invariants relatifs aux équilibres (Liq.+KCl+KClFeCl₂·2H₂O) et (Liq.+KClFeCl₂·2H₂O+FeCl₂·4H₂O) sont rassemblées dans le Tableau 5.

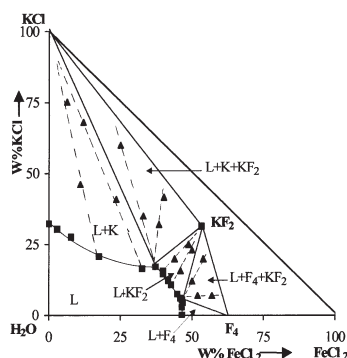


Fig. 3 Isotherme 70°C du système ternaire KCl-FeCl₂-H₂O; KF₂=KClFeCl₂·2H₂O; L=Liquide; K=KCl; F₄=FeCl₂·4H₂O

Tableau 5 Valeurs de solubilité à 70°C du système KCl-FeCl₂-H₂O; K=KCl; KF₂=KClFeCl₂·2H₂O; F₄=FeCl₂·4H₂O

Solution		Ensemble		Reste		Phases solides en équilibre avec la solution	
W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl	W%FeCl ₂	W%KCl		
0	32,24					K	*
2,94	30,3					K	*
7,82	27,6					K	*
17,57	20,67	10,99	46,13	6,32	75,21	K	**
32,63	16,45	23,56	40,9	11,96	68,01	K	**
37,29	17,06	32,97	35,12	25	60,41	K+KF ₂	**
37,29	17,06	38,49	31,99	40,2	41,64	K+KF ₂	**
39,93	15,66	44,01	20	48,86	25,1	KF ₂	**
39,95	14,69					KF ₂	*
41,7	12,26					KF ₂	*
42,76	10,67	46	15,73	49,88	23,31	KF ₂	**
44,88	7,54					KF ₂	*
45,94	6,01					KF ₂	*
46,57	5,42	49,98	12,14	54	20,2	KF ₂ +F ₄	**
46,57	5,42	52,01	7,11	57,44	6,99	KF ₂ +F ₄	**
46,88	4,47					F ₄	*
46,53	2,88					F ₄	*
46,61	0					F ₄	*

*: méthode conductimétrique **: méthodes des ensembles et des restes

Conclusion

Les isothermes 0, 15, 30, 40 et 70°C du ternaire KCl-FeCl₂-H₂O ont été tracées en totalité. Les résultats sont en général en bon accord avec ceux de la bibliographie, à l'exception de l'isotherme 70°C dans laquelle une phase supplémentaire: KClFeCl₂·2H₂O a été mise en évidence.

En continuation, une étude analogue a été reprise pour le système ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O afin de mettre en évidence la nature des phases solides en présence ainsi que les limites des différents domaines du diagramme.

Références

- 1 L. S. Ruby, B. G. Zabransky and J. G. Stevens, J. Chem. Phys., 54 (1971) 4559.
- 2 R. Cohen-Adad and J. W. Lorimer, I.U.P.A.C. Solubility Data-Series, Alkali Metal and Ammonium Chlorides in Water and D₂O, Pergamon Press, Oxford 1991, Vol. 47.
- 3 H. E. Boeke, Neues Jahrb. Min., 1 (1911) 48.

- 4 Wilke-Dorfurte and G. Heyne, Ber., 45 (1912) 1013.
- 5 R. Quan, P. L. Coke and S. E. Kesler, Geol. Soc. Am. Abstr. Prog., 16 (1984) 629.
- 6 M. Legrand and R. S. Paris, Bull. Soc. Chim. Fr., 11 (1967) 4283.
- 7 I. M. Chou and L. D. Phan, J. Chem. Eng. Data, 31 (1986) 154.
- 8 M. Bouchacourt, Thèse de 3ème cycle, Lyon, 1976, n° 494.
- 9 A. Chretien, Ann. Chem. Fr., 12 (1929) 26.
- 10 F. A. H. Schreinemakers, J. Phys. Chem., 11 (1893) 76.
- 11 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative II, Ed. Masson et Cie, Paris 1974.
- 12 M. Pinta, Spectrophotométrie d'Absorption Atomique, Application à l'Analyse Chimique, Ed. Masson et Cie, Paris 1971.