

## **ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES HYDRATES DU CHLORURE DE MAGNESIUM**

*F. E. Danes\**, *E. Saint-Aman\** et *L. Coudurier\*\*\**

\*UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE, FACULTE DES SCIENCES, CR 4/6,  
AV. LE GORGEU 29287 BREST CEDEX, FRANCE;

\*\*LABORATOIRE DE PHOTOCHEMIE, U. S. T. M. G., UFR DE CHIMIE, BP 68,  
38402 SAINT MARTIN D'HERES CEDEX, FRANCE;

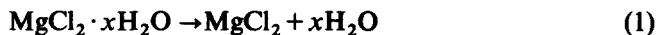
\*\*\*LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSICO-CHEMIE METALLURGI-  
QUES, ENSEEG,  
BP 75, DOMAINE UNIVERSITAIRE, 38402 SAINT MARTIN D'HERES CEDEX, FRANCE

(Reçu le 15 juin, 1987)

The thermodynamic study of the different compounds of the system  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  allows to draw the stability diagram of the 8 solid phases into a three-dimensional space (temperature, total pressure and ratio of  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  partial pressures). The evolution of the composition of solid and gaseous phases during an isobaric heating is described. The conclusions of this study are in good agreement with the experimental results obtained in laboratory and with the industrial requirements set for the different steps of the dehydration of  $\text{MgCl}_2$ .

### **Introduction**

De grandes quantités de  $\text{MgCl}_2$  sont converties en magnésium par électrolyse à l'état fondu de ce sel. La production de  $\text{MgCl}_2$  anhydre à partir d'oxyde, de carbonate ou de sulfate étant trop coûteuse, ce chlorure est généralement obtenu par évaporation de saumures chloromagnésiennes naturelles puis par déshydratation des cristallohydrates de magnésium :



Cette déshydratation peut être effectuée soit à l'aide d'agents déshydratants soit par décomposition thermique. La première solution nécessite des séparations et des récupérations difficiles qui compliquent la technologie du procédé. La déshydratation thermique, lorsqu'elle est effectuée sans précautions, est accompagnée d'une hydrolyse importante et conduit à la formation de

l'hydroxychlorure ou de l'oxyde de magnésium surtout lorsque la teneur en eau de constitution devient faible ( $xH_2O < 2,5$ ). Ces produits d'hydrolyse ainsi que l'eau qui n'a pas été éliminée au cours de la déshydratation sont préjudiciables à l'électrolyse de  $MgCl_2$ . Ils provoquent des dégagements gazeux ( $H_2$ ,  $O_2$ ) ou des dépôts de  $MgO$  sur les électrodes, ce qui a pour effets de diminuer le rendement énergétique, d'abaisser la qualité du métal et de causer une usure rapide des anodes en graphite par combustion avec l'oxygène. Pour ces raisons, les teneurs en eau et en oxyde ne doivent pas dépasser 0,4% et 0,2% respectivement [1]. Afin d'éviter la formation d'espèces indésirables, la déshydratation est généralement effectuée sous gaz chlorurant dans des conditions réductrices ou neutres. Ainsi certains procédés utilisent le phosgène ou le chlore mais la plupart emploient le gaz chlorhydrique. L'étude thermodynamique du système  $MgCl_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$  que nous proposons a pour but d'interpréter les résultats obtenus en laboratoire (analyse thermique) ou dans les conditions industrielles.

### I. Définition du système

Nous ne considérerons pas les solutions aqueuses ( $t < 100^\circ$ ) et les sels fondus ( $t_f(MgCl_2) = 714^\circ$ ). Nous ne tiendrons compte que des hydrates  $MgCl_2 \cdot xH_2O$  comportant 0, 1, 2, 4 et 6 molécules d'eau. Les hydrates de Treadwell [2] à 3, 4 et  $5H_2O$  qui ont été mis en évidence par des ruptures de pente sur les courbes d'analyse thermique sont probablement des phases métastables ou des mélanges mécaniques ne donnant pas de pics à effet thermique distincts. Les formes « actives » des hydrates à 2 et  $4H_2O$  qui selon Heide [3] seraient différentes des formes usuelles, ne sont, semble-t-il que des composés intermédiaires instables destinés à expliquer la cinétique de déshydratation.

Les composés souschlorés de magnésium qui ont pu être séparés sont l'hydroxychlorure  $MgClOH$ , l'oxyde  $MgO$  et l'hydroxyde  $(Mg(OH)_2)$ . Savinkova [4] affirme que  $MgClOH$  est très soluble (25%) dans  $MgCl_2$  mais la variation maximale de la maille du réseau cristallin de  $MgCl_2$  avec le pourcentage d'oxygène est inférieure à 0,05%, dans le domaine de température explorée ( $400$  à  $500^\circ$ ) : les solutions solides de Savinkova sont probablement des mélanges mécaniques. D'autre part les hydroxychlorures dont le rapport  $O/Cl$  est supérieur à 1 [2, 5] n'existent qu'en solution aqueuse. Enfin entre  $100$  et  $700^\circ$  d'autres composés du type  $MgCl_{2+2x-2y}O_yH_{2x}$  ont été mis en évidence, avec les valeurs de  $x$  et de  $y$  qu'indique le tableau 1. Nous considérerons que dans tous les cas il s'agit de mélanges mécaniques de  $MgCl_2$  et  $MgO$  ou  $MgClOH$ , et éventuellement  $MgCl_2-H_2O$ , car l'homogénéité de ces composés n'a pas été établie. Aussi nous ne prendrons en compte que les 8 composés du tableau 2 que nous désignerons dans la

**Table 1** Valeurs de  $x$  et  $y$  pour les composés du type  $\text{MgCl}_{2+2x-2y}\text{O}_y\text{H}_{2x}$ 

[Réf.]	2	2	2	12	12
$x$	0	0	1/2	17/20	1/3
$y$	1/2	1/3	5/6	9/10	2/3

**Tableau 2** Grandeurs thermodynamiques des composés  $i$ 

$i$	Composés	$-\Delta H_f^\circ$ (*)	$S^\circ$ (**)	$C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ (***)				$T_m$ (****)	Références
				$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$d$		
1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	597 280	87,5	75,3	0	0	0	—	7,8
2	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	453 870	63,1	57,7	0	0	0	—	7,8
3	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	305 860	43,0	17,9131	85,2257	-59,3205	0	—	7,11
4	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	231 030	32,8	39,502	-21,1058	19,6361	-658240	—	7,11
5	$\text{MgCl}_2$	153 350	21,422	18,585	1,1855	0,7438	-172861	—	10
6	$\text{MgClOH}$	191 200	19,8	13,4	14,47	0	0	1200	9
7	$\text{MgO}$	143 700	6,435	10,3245	3,4955	-1,4014	-210954	900	7
8	$\text{Mg(OH)}_2$	221 000	15,1	11,23	24,581	0	0	541	9
9	$\text{H}_2\text{O(g)}$	57 795	45,106	6,7686	3,0358	0,0074	31172	1200	10
10	$\text{HCl(g)}$	22 063	44,643	7,1607	-1,0687	1,5396	-1327	800	10

\* Enthalpie molaire standard de formation à 298 K en  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

\*\* Entropie molaire standard à 298 K en  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

\*\*\* Capacité calorifique molaire standard en  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

\*\*\*\* Température maximale de validité de la loi  $C_p^\circ(T)$  en degré K.

suite du texte par leur numéro  $i$ . Le système auquel se rattache l'étude est le système ternaire réciproque  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  avec  $x \leq y$  pour tous les composés solides. Ceux-ci peuvent donc être représentés dans le triangle de Gibbs-Roozeboom [6]  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  de la figure 1 qui indique les différents composés qui peuvent coexister à l'équilibre entre 100 et 700°, suivant le rapport  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{HCl}}$ . Ces équilibres successifs se déduisent aisément de la figure 2.

## II. Diagramme de stabilité des composés

Les données thermodynamiques du tableau 2 permettent de calculer à toutes températures l'enthalpie libre standard,  $\Delta G^\circ(T)$ , des réactions mises en jeu suivant l'équation générale :



Les coefficients stoechiométriques  $q$  et  $r$  peuvent être positifs, négatifs ou nuls. A l'équilibre,  $\Delta G^\circ(T)$  est fonction des pressions partielles de HCL( $P_{\text{HCl}}$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$ ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ):

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \log P_{\text{H}_2\text{O}}^q \cdot P_{\text{HCl}}^r \quad (3)$$

La variance maximale de ce système triconstitué ( $v = 5 - \phi$  où  $\phi$  est le nombre de phases en présence) est de trois. On peut donc représenter les domaines de stabilité des différents composés dans un diagramme tridimensionnel. Les coordonnées que

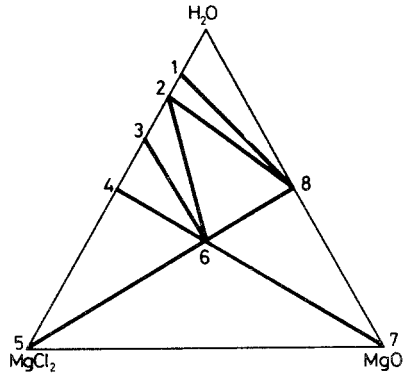


Fig. 1 Localisation des composés du système  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans le triangle de Gibbs-Roozeboom

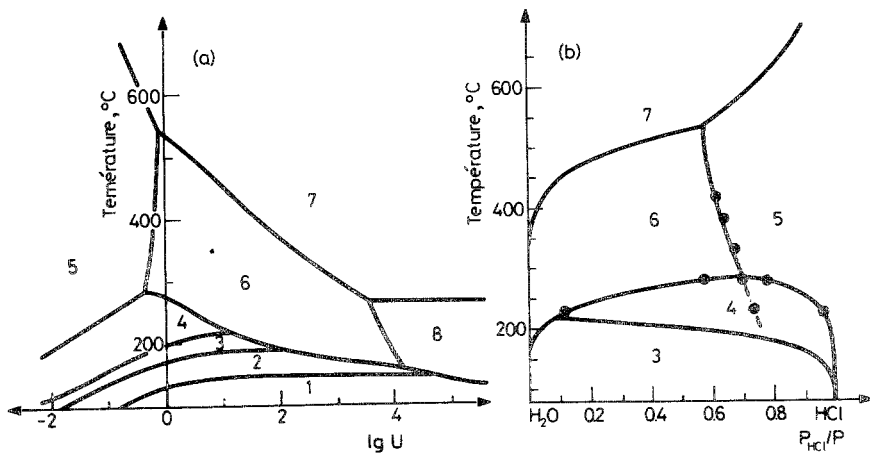


Fig. 2 Diagrammes isobares de stabilité des composés du tableau 2 sous  $P = 1$  atm ;  $t$  = température en  $^\circ\text{C}$  ;  $U = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{HCl}}$ . (a)  $t = f(\log(U))$  ; (b)  $t = f(\log(P_{\text{HCl}}/P))$  ; (●) à partir des données utilisées par Nadler [21] pour les équilibres 45, 46 et 56

nous avons choisies sont la température  $T$ , la somme  $P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCl}}$ , et le rapport  $U = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{HCl}}$ . L'addition d'un gaz inerte augmente cette variance d'une unité. Il est alors possible de fixer une variable supplémentaire, par exemple, la pression partielle de ce gaz ( $P_{\text{in}}$ ), ce qui revient à abaisser la somme des pressions :  $P - P_{\text{in}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCl}}$ . Lorsque trois phases, 2 solides et un gaz, sont en équilibre, la variance est de 2. Pour une pression  $P$  donnée, le rapport  $U$  n'est fonction que de  $T$ . La figure 2 représente les courbes  $T(\text{Log}(U))$  et  $T(P_{\text{HCl}}/P)$  pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCl}} = 1$  atm, pour tous les équilibres possibles. Les courbes se coupent aux points quadruples où coexistent trois solides et un gaz ( $v=1$ ). Ces points sont les caractéristiques les plus importantes du système : leur position dans le diagramme de stabilité permet, comme on le verra plus loin, de prévoir les transformations qui s'opèrent au chauffage. Les figures 3a et 3b indiquent l'évolution des points quadruples 236, 346, 456, 567, en fonction de  $T$ , de la pression  $P$  et du rapport  $U$ . Ces courbes ne se recoupent pas dans tout le domaine exploré (de 100 à 700° pour  $t$ , de  $10^{-5}$  à  $10^5$  pour  $U$  et  $10^{-4}$  à 10 atm pour  $P$ ). On en déduit qu'il n'existe pas de points invariants ( $v=0$ ) où coexisteraient quatre phases solides et un gaz.

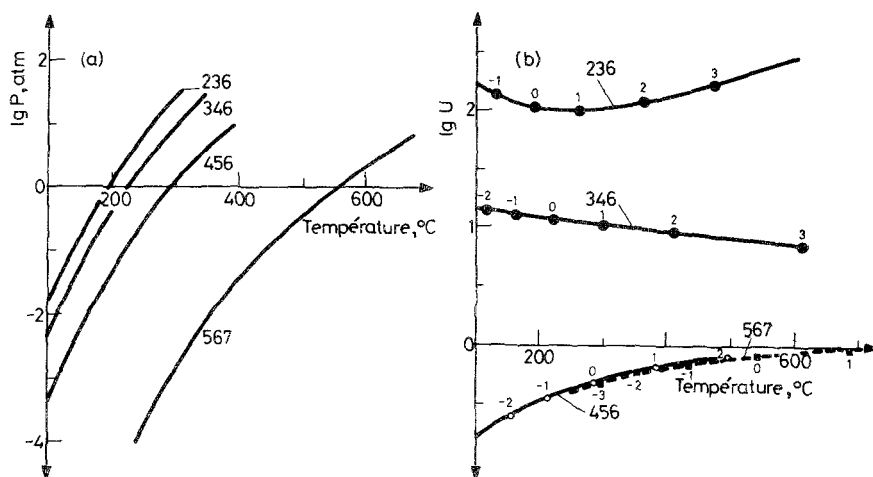


Fig. 3 Evolution des points quadruples en fonction de la température. (a)  $\log P/\text{atm} = f(t/^\circ\text{C})$ ; (b)  $\log U = f(t/^\circ\text{C})$ , paramétré en  $\log(P/\text{atm})$

### III. Evolution du système en équilibre avec ses produits gazeux, au cours du chauffage isobare

Considérons une enceinte contenant un chlorure de magnésium hydraté, fermée par une soupape qui empêche l'entrée des gaz tout en permettant leur sortie lorsque leur pression est égale ou supérieure à celle qu'on veut fixer. On suppose que le

nombre de moles,  $\sum n_i$ , des solides à l'intérieur de l'enceinte est très grand par rapport à celui des gaz, c'est-à-dire :

$$\sum n_i \gg PV/RT \quad (4)$$

A l'aide des diagrammes de stabilité isobares de la figure 2 et d'un bilan de matière, on se propose de calculer le nombre de moles des composés qui existent à l'intérieur de l'enceinte ainsi que la composition des gaz, lorsque la température s'élève de 20 à  $t^\circ$ . On considérera successivement le trois cas possibles :

1. Lorsqu'on se trouve dans un domaine à deux phases, un solide et un gaz, aucune réaction ne se produit au chauffage et la composition du gaz reste constante.

2. Lorsque la température atteint une ligne d'équilibre, deux solides et un gaz sont en équilibre : le composé  $i$  se transforme en  $i'$  suivant une réaction de type (2). Mais cette réaction est extrêmement limitée et les quantités de composés solides ne varient pas de manière significative, car à une faible transformation de la phase solide correspond un volume important de gaz selon l'hypothèse (4). La composition des gaz évolue donc rapidement jusqu'au point quadruple où coexistent 3 solides  $i$ ,  $i'$ ,  $i''$  et un gaz.

3. Ce n'est qu'en ce point que se produit effectivement une transformation. En effet la variance à  $T_{i''i'}$  est égale à 1. Pour une pression donnée de HCl et H<sub>2</sub>O, dès que la température est supérieure à  $T_{i''i'}$ , une des phases  $i$  ou  $i'$  qui préexistait doit disparaître suivant l'une ou l'autre des réactions :



Les diagrammes de la figure 2 indiquent quels sont les deux composés solides en équilibre au-dessus de  $T_{i''i'}$ , sauf dans le cas des points quadruples 268 et 678 pour lesquels on ne peut pas savoir a priori si le système évoluera selon l'équilibre 26 ou 68 et 67 ou 78. En annexe, nous présentons un critère qui permet de conclure. Dans tous les cas, on peut calculer le nombre de moles de chacun des composés après transformation au point quadruple, à l'aide des bilans suivants :

$$\Delta n_i + \Delta n_{i'} + \Delta n_{i''} = 0 \quad (7)$$

avec  $\Delta n_i = n_i - n_i^\circ$ ,  $\Delta n_{i'} = n_{i'} - n_{i'}^\circ$ ,  $\Delta n_{i''} = n_{i''}$

et

$$U_{i''i'} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta n_{\text{HCl}}} = \frac{(q\Delta n_i + q'\Delta n_{i'})}{(r\Delta n_i + r'\Delta n_{i'})} \quad (8)$$

**Tableau 3** Bilans\* des transformations aux points quadruples sous  $P=1$  atm

Points quadruples	128	286	263	364	465	657
$t$ , °C	150,1	160,6	189,7	217,7	288,2	540,0
$U$	38097	13518	106,65	11,683	0,47026	0,84945
$n_1$	0	0	0	0	0	0
$n_2$	99997,4	99994,8	0	0	0	0
$n_3$	0	0	98101,8	0	0	0
$n_4$	0	0	0	89704,8	0	0
$n_5$	0	0	0	0	28691,9	51135,4
$n_6$	0	5,2	1898,2	10295,2	71308,1	0
$n_7$	0	0	0	0	0	48864,6
$n_8$	2,6	0	0	0	0	0
$\Delta n_{H_2O}$	200005,3	10,5	201882,4	98101,8	28691,9	22443,5
$\Delta n_{HCl}$	5,3	$8 \cdot 10^{-4}$	1892,9	8397,0	61012,9	26421,2
$Q^{**}/\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1}$	27592	—	33030	18023	14889	12161

\* Etat initial; 100000 moles de  $MgCl_2$ ,  $6H_2O$  et 0 mole pour les autres solides.

\*\* Chaleur nécessaire à la transformation au point quadruple considéré.

où  $n_i$ ,  $n_{i'}$ ,  $n_{i''}$ ,  $n_i^{\circ}$ ,  $n_{i'}^{\circ}$  représentent respectivement le nombre final et initial de moles des composés  $i$ ,  $i'$ ,  $i''$  et  $\Delta n_{H_2O}$ ,  $\Delta n_{HCl}$  les variations du nombre de moles des gaz  $H_2O$  et  $HCl$  qui accompagnent les réactions (5) et (6). Des relations (7) et (8), on tire :

$$\frac{\Delta n_i}{n_{i''}} = \frac{-(q' - r'U_{i'v'})}{(q' - r'U_{i'v'}) - (q - rU_{i'v'})} \quad (9)$$

$$\frac{\Delta n_{i'}}{n_{i''}} = \frac{-(q - rU_{i'v'})}{(q - rU_{i'v'}) - (q' - r'U_{i'v'})} \quad (10)$$

avec

$$\Delta n_i = -n_i^{\circ} \text{ ou } \Delta n_{i'} = -n_{i'}^{\circ} \quad (11)$$

suivant que c'est la phase  $i$  ou  $i'$  qui disparaît. Le tableau 3 indique le nombre de moles des solides ou des gaz formés juste au-dessus des points quadruples successifs. On remarque qu'au-dessus de  $218^{\circ}$ , on obtient un produit contenant une forte proportion de  $MgClOH$  ou de  $MgO$ .

A partir du tableau 2, nous avons également calculé les quantités de chaleur nécessaires à l'échauffement des composés entre les températures correspondant aux différents points quadruples et aux réactions de type (2) (Tableau 4). On en déduit les quantités de chaleur,  $Q$  nécessaires aux transformations (5) et (6) qui s'opèrent aux points quadruples (Tableau 3).

**Tableau 4** Bilan thermique du chauffage isobare de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de 20 °C à 330 °C sous  $P=1$  atm

Composés ou réactions	1	1 → 2	2	2 → 3	3	3 → 4	4	4 → 5	5
Domaine de température, °C	20-150	150	150-190	190	190-220	220	220-290	290	290-330
Chaleur, $\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1}$	8789	27592	2308	32390	1353	16971	2353	18150	779

#### IV. Comparaison avec les résultats expérimentaux

De nombreuses expériences de laboratoire ont été effectuées sur la déshydratation des chlorures de magnésium dans des conditions proches de celles que nous avons décrites au paragraphe III. Nous n'avons retenu que les mesures isothermes d'équilibres solide-vapeur [2, 5] et les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles [3, 12, 13] effectuées sous pression totale constante de HCl et de  $\text{H}_2\text{O}$  : les résultats obtenus sous courant de gaz inerte ou sous atmosphère imposée sont difficiles à exploiter dans le cadre de cette étude. La décomposition thermique de chaque hydrate ne s'observe pas à une température fixe mais dans un large domaine de températures qui dépend du débit de gaz inerte, de la vitesse de chauffage, de la masse de l'échantillon et sa granulométrie. Les expériences que nous avons prises en compte [2, 3, 5, 12, 13] indiquent les températures,  $t$ , auxquelles s'effectuent les transformations, les fractions molaires,  $X$ , de HCl de la phase gazeuse, les pertes de masse cumulées,  $\Delta m$ , et les chaleurs  $q_r$ , nécessaires aux transformations. Dans le tableau 5, les résultats de ces expériences sont comparés à ceux que l'on déduit du tableau 3. On remarque tout d'abord que toutes les réactions de déshydratation ne se produisent effectivement qu'aux points quadruples, comme nous l'avons indiqué précédemment. On constate également qu'aux points 263, 364 et 465, les différences entre les valeurs de  $t$ ,  $X$ ,  $\Delta m$  et  $q_r$ , déterminées expérimentalement et celles que nous avons calculées sont faibles et du même ordre de grandeur que l'écart entre les valeurs mesurées par les différents auteurs.

Dans l'industrie les conditions opératoires sont diverses. Dans une première étape, certains procédés utilisent directement une saumure concentrée comme matière première. Cette saumure est généralement pulvérisée dans un gaz de combustion dont la température est de l'ordre de 500° [18, 20]. Le solide ainsi obtenu est à une température bien supérieure à celle du point quadruple 263. Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, d'obtenir un produit fortement déshydraté mais



**Tableau 5** Vérification expérimentale de l'évolution du système sous  $P = 1$  atm

Grandeurs	Points quadruples	Valeurs théoriques	Résultats expérimentaux				
			[2]	[3]	[5]	[12]	[13]
$t$ , °C	263	190	185		189	190	200
	364	218	225			230	240
	465	288	280			290	300
$X^*$ , %	263	1	2				
	364	8	17			6	
	465	68	70			69	
$\Delta m^{**}$ , %	263	36	35			34	
	364	46	46			48	
	465	60	58	58		59	
$q_r^{***}$ , %	263	50				44	49
	364	27				33	34
	465	23				23	17

\* $X$  : taux molaire de HCl dans le gaz.

\*\* $\Delta m$  : perte de masse cumulée (par rapport à l'hexahydrate).

\*\*\* $q_r$  : rapport de la chaleur nécessaire à la transformation au point quadruple considéré et de la somme des chaleurs relatives aux trois points quadruples étudiés.

qui contient un fort pourcentage de  $MgClOH$  ou de  $MgO$  (de 4 à 8% suivant les procédés). Ces espèces indésirables seront transformées en  $MgCl_2$  sous HCl, dans une étape ultérieure. Par contre les procédés qui utilisent l'hexahydrate cristallisé comme matière première et dont la température des réacteurs ne dépasse pas celle du point quadruple 263 [21], obtiennent un dihydrate ne contenant pas plus de 2% de  $MgClOH$  comme le prévoient nos calculs.

L'étape suivante de déshydratation ( $MgCl_2 \cdot xH_2O \rightarrow MgCl_2$  avec  $x \leq 2$ ) est la plus délicate, car il faut non seulement éviter la formation de  $MgClOH$  et de  $MgO$ , mais transformer ces espèces, provenant de la première étape, en  $MgCl_2$ . Pour cela du gaz chlorhydrique est envoyé à travers le réacteur de déshydratation. Les conditions ( $T$ ,  $P$ ,  $P_{HCl}/P_{H_2O}$ ) qui règnent en tous points de ce réacteur doivent être telles que, compte tenu de la vapeur d'eau produite au cours des transformations, on se situe dans le domaine de stabilité de  $MgCl_2$ . On constate dans le tableau 6 que cette condition est vérifiée pour tous les procédés : la température du solide est toujours comprise entre les courbes d'équilibres 45 et 57 des diagrammes de la figure 2. De plus, pour éviter tout échauffement local qui risquerait de produire  $MgO$ , la température maximale du gaz caloporteur ou des résistances chauffantes ne dépasse jamais celle qu'indique la courbe d'équilibre 57. En ce qui concerne le rapport

$P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ , on remarque (tableau 6) que le gaz chlorhydrique est généralement employé en excès, ce qui permet de satisfaire les conditions thermodynamiques déjà évoquées, d'accélérer les transformations de  $\text{MgClOH}$  et de  $\text{MgO}$  en  $\text{MgCl}_2$ , mais également parce que ce gaz est souvent utilisé comme fluide caloporteur pour le chauffage des solides. Seuls [15] et [20] obtiennent des rapports  $P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  à peine supérieurs à ceux que nous avons calculés dans les mêmes conditions de températures et de pressions, le premier en utilisant un gaz inerte comme caloporteur, le second en envoyant dans le réacteur du gaz chlorhydrique à des températures élevées, voisines de celles qu'indique la courbe d'équilibre 57.

**Tableau 6** Comparaison des conditions industrielles et thermodynamiques de l'étape finale de la déshydratation

[Réf.]	$P$ , atm	$t$ , °C	$X^*$ , %	$X_{\text{th}}^{**}$ , %
15	0,11	330	73	65
16	0,12	350	83	63
17	1	315	80	66
18	1	295	88	68
1	1	330	92	65
19	1	330	95	65
20	2,5	320	70	68
21	2,5	330	88	65

\* $X$ : rapport  $P_{\text{HCl}}/P$  utilisé dans le procédé considéré.

\*\* $X_{\text{th}}$ : rapport  $P_{\text{HCl}}/P$  déduit de l'étude thermodynamique.

Cette étude thermodynamique explique donc parfaitement les résultats expérimentaux obtenus en laboratoire et permet d'indiquer clairement les conditions industrielles à respecter pour obtenir  $\text{MgCl}_2$  anhydre, quelle que soit la pression totale utilisée (de 0,1 à 2,5 atm). En effet, il est difficile de prévoir l'évolution du système sans tracer le diagramme de stabilité. Pour ne pas l'avoir fait, Nadler [21], bien qu'utilisant des constantes thermodynamiques compatibles avec les données du tableau 2 (figure 2), calcule trois conditions à respecter pour obtenir  $\text{MgCl}_2$  à partir de  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à 327° :

$$P_{\text{HCl}} > 2 \text{ atm} ; P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 2,1 ; P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,94 \text{ atm} \quad (12)$$

et en conclut qu'il faut que la pression à l'intérieur du réacteur soit supérieure à 2,5 atmosphères. Cette conclusion tient au fait que cet auteur considère les équilibres 46, 45 et 56 indépendamment les uns des autres, sans tenir compte ni de l'existence du point quadruple 456, ni de la variance du système. Ainsi des trois conditions [12]

préconisées par Nadler, seule la seconde est valable, les deux autres étant trop restrictives : il est possible d'obtenir  $\text{MgCl}_2$  anhydre sans faire intervenir des pressions élevées, comme le montrent d'ailleurs d'autres brevets.

### Conclusion

Les données thermodynamiques sur les composés de magnésium ( $\text{MgCl}_2$  et ses hydrates à 1, 2, 4 et 6  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgClOH}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Mg(OH)}_2$ ) nous ont permis de construire un diagramme indiquant les domaines de stabilité de ces composés en fonction de trois variables indépendantes : la température, la somme des pressions partielles de  $\text{HCl}$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  et le rapport de ces pressions ou la pression partielle de  $\text{HCl}$ . A l'aide de ce diagramme nous avons décrit l'évolution des composés solides en équilibre avec les produits gazeux qui se forment au cours du chauffage isobare sans apport de gaz extérieur, et calculé les quantités de solides formés, de gaz dégagés à toutes températures et les chaleurs nécessaires aux transformations. Ces valeurs concordent parfaitement avec celles obtenues en laboratoire dans les études isothermes ou d'analyse thermique différentielle ou thermogravimétrique. Ce diagramme indique les conditions industrielles à respecter dans toutes les étapes de la déshydratation et en tous points des réacteurs pour éviter la formation des espèces souschlorées, et en particulier les températures limites et les pressions minimales de  $\text{HCl}$  qui doivent régner à l'intérieur du réacteur pour obtenir  $\text{MgCl}_2$  anhydre dans la dernière étape du procédé.

### Annexe

Evolution du système aux points quadruples au cours du chauffage isobare. Le bilan (relation (7)) des composés qui existent au-dessus des points quadruples où s'effectuent les réactions (5) et (6) indique que la somme  $\Delta n_i + \Delta n_{i'}$  est toujours négative ( $\Delta n_i + \Delta n_{i'} = -n_{i''}$ ). Deux cas se présentent suivant que  $\Delta n_i$  et  $\Delta n_{i'}$  sont de signes opposés ou tous deux négatifs. Dans le premier cas, on montre aisément que les courbes d'équilibre  $ii'$ ,  $ii''$  et  $i'i''$  se rencontrent au point quadruple  $ii'i''$  en formant un « Y renversé ». Le diagramme de stabilité est alors suffisant pour indiquer quel est le composé  $i$  ou  $i'$  qui disparaît au chauffage.

Lorsque les deux courbes d'équilibre se coupent au point quadruple en formant un « Y droit », c'est-à-dire orsqe  $\Delta n_i$  et  $\Delta n_{i'}$  sont tous deux négatifs, le diagramme de stabilité ne permet pas de savoir a priori quel est le composé  $i$  ou  $i'$  qui disparaît au chauffage, c'est-à-dire quel est le chemin,  $ii''$  ou  $i'i''$  emprunté par le système. Un critère simple permet de la prévoir : il suffit pour cela de comparer les variations du

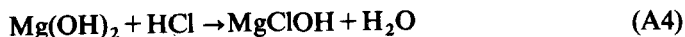
nombre de moles  $\Delta n_i$  et  $\Delta n_{i'}$  au nombre de moles initiales,  $n_i^0$  et  $n_{i'}^0$ , en écrivant par exemple :

$$F = \frac{\Delta n_i}{n_i^0} \bigg/ \frac{\Delta n_{i'}}{n_{i'}^0} \quad (\text{A1})$$

$F$  peut facilement être calculé à l'aide des relations (9) et (10) :

$$F = - \frac{q' - r' U_{i'i''}}{q - r U_{i'i''}} \cdot \frac{n_{i'}^0}{n_i^0} \quad (\text{A2})$$

Lorsque  $F$  est supérieur à 1, c'est-à-dire lorsque  $\Delta n_i/n_i^0 < \Delta n_{i'}/n_{i'}^0$ , c'est le composé  $i$  qui disparaît et inversement. Par exemple au point quadruple 268, se produisent les réactions suivantes :



$q=3$ ,  $r=1$ ,  $q'=1$ ,  $r'=-1$ ,  $n_i^0 = 99997,4$ ,  $n_{i'}^0 = 2,6$  et  $U = 13518$  (tableau 3 avec  $i = \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (composé 2),  $i' = \text{Mg}(\text{OH})_2$  (composé 8),  $i'' = \text{MgClOH}$  (composé 6).

D'après les relations (9) et (10),  $\Delta n_i$  et  $\Delta n_{i'}$  sont tous deux négatifs ( $\Delta n_i/\Delta n_{i''} = \Delta n_{i'}/\Delta n_{i''} = -0,5$ ). comme  $F$  est bien inférieur à 1 ( $F = 2,6 \cdot 10^{-5}$ ), c'est la phase 8 ( $i'$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), très minoritaire qui disparaît et le système évolue en suivant la ligne d'équilibre 26.

## Bibliographie

- 1 I. Blaker, Brevet, Norvège, 122.916 (1971), cf. CA 077, 166805.
- 2 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. n° 27 (Mg), Vol. B, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.
- 3 K. Heide et H. J. Eichkorn, J. Thermal Anal., 7 (1975) 397-409.
- 4 A. I. Orekhova, R. P. Lelekova et E. I. Savinkova, Zhurnal' Prikladnoy Khimii, 52 (1979) 2597-2599.
- 5 P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson Editeur, Paris, vol. 14, (1981), p. 170-177.
- 6 H. J. Abendroth, A. Peters et W. Fisher, Revue de Chimie Minérale, 11 (1974) 556-567.
- 7 C. R. C. Handbook of Chemistry and Physics, 6th edition, R. C. Weast (Ed.), C. R. C. Press, Inc., Boca Raton, U. S. A., (1985).
- 8 Kirk and Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, H. F. Mark, D. F. Othmer (Ed.), John Wiley and Sons, New York, vol. 14, (1981).
- 9 I. Barin et O. Knacke, Thermodynamic Properties of Inorganic Substances, Springer Verlnal (India), 19 (1977) 33-36, cf. CA 088,
- 10 JANAF Thermodynamical Tables, 2nd edition, N. S. R. D. S., Nat. Bureau of Standard Office of Standard Reference Data, Washington D. C., (1971).
- 11 B. Cheynet, THERMODATA, Grenoble, France.

- 12 D. Petzold and R. Naumann, *J. Thermal Anal.*, 19 (1980) 25-34.
- 13 E. Buzágh-Gere, S. Gál et J. Simon, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 400 (1973) 37-44.
- 14 M. T. Saugier, M. Noailly et R. Cohen-Adad, *J. Thermal Anal.*, 11 (1977) 87-100.
- 15 P. K. Som, S. K. R. Choudhury et H. K. Chakrabarta, *Natl. Metall. Lab. Tech. Journal (India)*, 19 (1977) 33-36, cf CA 088, 172882.
- 16 A. H. Larson, *Brevet, U. S. A.*, 3.493.333, (1970).
- 17 V. V. Teterin, *Brevet, U. R. S. S.*, 1.065.340, (1984).
- 18 L. R. Lyons et R. L. Powell, *Brevet, U. S. A.*, 3.338.668 (1967).
- 19 M. Ermeta, *Brevet, U. S. A.*, 4.085.198 (1978).
- 20 Shell Int. Research Maatschappij B. V., *Brevet, Pays-Bas*, 1.473.562 (1977).
- 21 M. Nadler, *Brevet, U. S. A.*, 3.395.977 (1968).

**Zusammenfassung** — Auf Grund der Thermoanalyse der einzelnen Verbindungen des Systems  $MgCl_2$ ,  $H_2O$  und  $HCl$  können die Stabilitätsdiagramme der acht Festphasen in einem dreidimensionalen Raum (Temperatur, Gesamtdruck und Quotient des Partialdruckes von  $HCl$  und  $H_2O$ ) dargestellt werden. Die Entwicklung der Zusammensetzung der festen und der gasförmigen Phase während einer isobaren Erwärmung wird beschrieben. Die Schlußfolgerungen dieser Untersuchung stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen aus dem Laboratorium und mit den industriellen Anforderungen gegenüber den einzelnen Schritten der Dehydratierung von  $MgCl_2$ .

**Резюме** — Термодинамическое изучение различных соединений в системе хлорид магния — вода — хлористый водород позволило вывести диаграмму устойчивости восьми твердых фаз в трехкоординатной системе (температура, общее давление и парциальные давления воды и хлористого водорода). Описано определение состава твердых и газообразных фаз во время изобарного нагрева. Сделанные заключения хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными в лаборатории и на промышленных установках, показывающие различные стадии дегидратации хлорида магния.