

DIAGRAMME POLYThERMIQUE DU SYSTEME TERNAIRE NaCl–FeCl₂–H₂O ENTRE 0 ET 70°C

*A. Atbir¹, S. Mançour Billah¹, 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

²Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents, URA 442, Université Claude
Bernard, Lyon I, France

(Reçu le Juin 12, 1999)

Abstract

The phase diagram of ternary system Na⁺, Fe²⁺/Cl⁻–H₂O was established over the temperature range 0–70°C by conductimetric and analytical methods. A solubility polytherm of the system was constructed. For each temperature, we have determined the nature of the solid phase in equilibrium with the solution and the limit of its area of existence.

Keywords: ferrous chloride, phase diagram, sodium 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⁺, Mg⁺⁺, 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, nous avons établi en premier lieu le diagramme de phases du système ternaire KCl–FeCl₂–H₂O [1]. En continuation, une étude analogue a été réalisée pour le système ternaire NaCl–FeCl₂–H₂O afin de mettre en évidence d'une part, la nature des phases solides en présence et d'autre part, de préciser les limites de leurs domaines d'existence et leurs conditions de précipitation et de séparation.

Les diagrammes de phases des systèmes binaires H₂O–NaCl, H₂O–FeCl₂ ont été en totalité modélisés [2–3]. L'exploitation des données bibliographiques [4–6] et expérimentales a permis d'établir une équation du liquidus de toutes les phases solides FeCl₂·6H₂O, FeCl₂·4H₂O et FeCl₂·2H₂O en équilibre avec la solution.

Le système binaire NaCl-H₂O présente, en plus de NaCl anhydre, un hydrate NaCl·2H₂O qui se décompose à 0,1°C et un point eutectique à -21,2°C [7, 8]. Spencer [9] et Crawford [10] ont mentionné l'existence d'un eutectique métastable à -28°C correspondant à l'équilibre : glace + NaCl ↔ liquide.

Le système ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O a été étudié par Bursa et Przepiera [11] à 20, 40 et 60°C. Puis repris par Afonichkin [12] à 0 et 25°C.

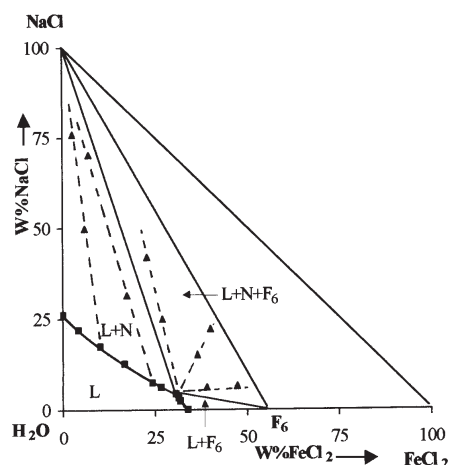


Fig. 1 Isotherme 0°C du système ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O ; L – liquide ; N – NaCl ; F₆ – FeCl₂·6H₂O

Chou et Phan [13] ont étudié le même système de 25 à 75°C sous une atmosphère par la méthode polythermique visuelle. Ces derniers auteurs se sont intéressés uniquement à la solubilité d'un sel dans une solution de l'autre pour une température donnée.

Nous avons donc été amenés à compléter l'étude de quelques isothermes et à établir en totalité le diagramme polythermique de 0 à 70°C du système ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O afin de mettre en évidence la nature des phases cristallines en équilibre avec la solution.

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 :

$$W\%FeCl_2 = \frac{100mFeCl_2}{mFeCl_2 + mNaCl + mH_2O}$$

$$W\%NaCl = \frac{100mNaCl}{mFeCl_2 + mNaCl + mH_2O}$$

$$W\%H_2O = \frac{100mH_2O}{mFeCl_2 + mNaCl + mH_2O}$$

Méthodologie

Nous avons adopté les mêmes techniques expérimentales [14–16], produits chimiques et méthodes analytiques [17, 18] exposés dans les publications précédentes [1, 19–21]

Résultats

L'étude du diagramme polythermique de 0 à 70°C du système ternaire NaCl–FeCl₂–H₂O a été effectuée sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques.

Isotherme 0°C

Deux phases solides, NaCl et FeCl₂·6H₂O, sont en équilibre avec la solution. Le domaine de cristallisation de l'hydrate FeCl₂·6H₂O est le plus restreint (Fig. 1).

La composition de l'équilibre invariant (liquide ↔ NaCl + FeCl₂·6H₂O) est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1 Valeurs de solubilité à 0°C du système NaCl–FeCl₂–H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution	
<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}		
				0	26,17	N	*
				4,2	21,93	N	*
2,59	75,89	5,87	49,87	10,13	17,34	N	**
				16,69	12,59	N	*
7,01	70,17	17,35	31,41	24,23	7,46	N	**
				26,58	6,14	N	*
47,31	6,55	39,01	6,22	30,64	4,41	N + F ₆	**
39,99	22,14	36,45	15,11	30,64	4,41	N + F ₆	**
22,79	41,98	26,97	24,89	30,64	4,41	N + F ₆	**
				31,36	3,22	F ₆	*
				31,91	2,38	F ₆	*
				33,93	0	F ₆	*

N – NaCl ; F₆ – FeCl₂·6H₂O ;

* – méthode conductimétrique ; ** – méthode des ensembles et des restes

Tableau 2 Valeurs de solubilité à 15°C du système NaCl-FeCl₂-H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution	
W% _{FeCl₂}	W% _{NaCl}	W% _{FeCl₂}	W% _{NaCl}	W% _{FeCl₂}	W% _{NaCl}		
				0	25,99	N	*
2,64	74,24	4,79	50,97	7,25	20,04	N	**
				17,21	12,99	N	*
				23,04	9,11	N	*
7,31	72,11	14,98	45,63	25,40	7,80	N	**
				30,50	4,96	N	*
				33,76	3,46	N	*
27,41	45,66	29,21	34,22	36,18	2,90	N + F ₄	**
47,84	18,78	42,85	12,56	36,18	2,90	N + F ₄	**
57,22	5,12	46,25	4,25	36,18	2,90	N + F ₄	**
				36,67	2,16	F ₄	*
				37,33	1,62	F ₄	*
				37,55	1,25	F ₄	*
				39,98	0	F ₄	*

N – NaCl ; F₄ – FeCl₂·4H₂O ;

* – méthode conductimétrique ; ** – méthode des ensembles et des restes

Dans notre étude, la précision sur la température est de 0,1°C. De ce fait l'hydrate NaCl₂·2H₂O, qui possède un domaine d'existence très restreint et se décompose à 0.1°C [7, 8], n'est pas accessible à l'expérimentation pour l'isotherme 0°C.

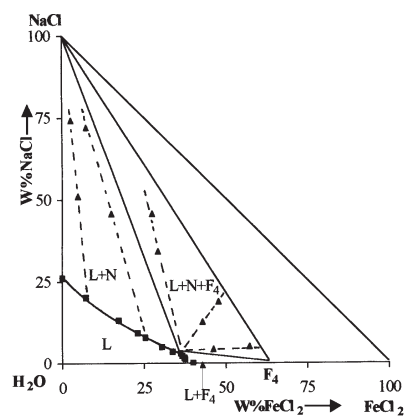


Fig. 2 Isotherme 15°C du système ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O ; L – liquide ; N – NaCl ; F₄ – FeCl₂·4H₂O

Isotherme 15°C

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

Isothermes 30, 40 et 70°C

A part la position des liquidus et la composition des points invariants, ces trois isothermes présentent la même allure que l'isotherme 15°C ; la figure 3 représente l'isotherme 70°C.

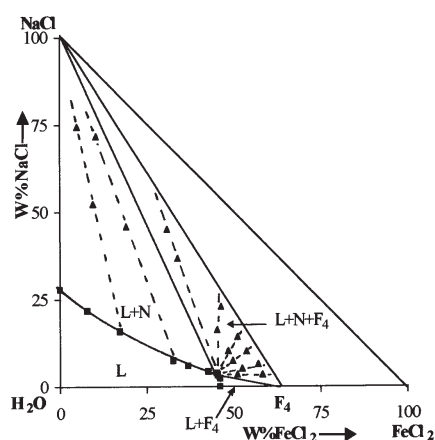


Fig. 3 Isotherme 70°C du système ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O ; L – liquide ; N – NaCl ; F₄ – FeCl₂·4H₂O

Pour chaque isotherme, on observe également un seul point invariant dont les coordonnées sont rassemblées dans les tableaux 3, 4 et 5. Pour les trois isothermes, le chlorure ferreux tetrahydraté présente le domaine de précipitation le plus restreint.

Conclusion

Au cours de cette étude nous avons établi les diagrammes des équilibres liquide-solide du système ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O à 0, 15, 30, 40 et 70°C sous atmosphère d'azote. Les phases solides observées sont :

NaCl et FeCl₂·6H₂O à 0°C

NaCl et FeCl₂·4H₂O à 15, 30, 40 et 70°C

Les résultats sont en général en bon accord avec ceux de la bibliographie. Aucun sel double n'a été observé dans ce domaine de température pour le ternaire NaCl-FeCl₂-H₂O.

Tableau 3 Valeurs de solubilité à 30°C du système NaCl-FeCl₂-H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution	
<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}		
				0	26,26	N	*
2,74	74,69	5,29	48,69	7,34	20,31	N	**
				12,02	16,62	N	*
				22,97	9,08	N	*
8,95	71,85	13,69	53,71	27,98	6,45	N	**
				33,97	4,44	N	**
38,45	30,41	37,98	16,98	38,37	3,50	N + F ₄	**
53,12	9,36	46,98	7,11	38,37	3,50	N + F ₄	**
49,13	1,52	43,56	2,08	38,77	2,86	F ₄	**
				39,49	0,93	F ₄	*
				39,66	0	F ₄	*

N – NaCl ; F₄ – FeCl₂·4H₂O ;

* – méthode conductimétrique ; ** – méthode des ensembles et des restes

Tableau 4 Valeurs de solubilité à 40°C du système NaCl-FeCl₂-H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution	
<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}		
				0	26,22	N	*
				7,25	20,07	N	*
3,98	78,65	9,56	48,25	15,73	14,51	N	**
				21,30	10,57	N	*
				30,56	7,05	N	*
9,18	72,91	18,39	47,92	33,15	5,39	N	**
				36,54	3,74	N	*
31,75	40,25	34,11	25,49	38,66	3,96	N + F ₄	**
52,97	11,64	45,78	8,69	38,66	3,96	N + F ₄	**
				39,30	3,15	F ₄	*
52,75	1,02	45,21	1,89	39,71	1,93	F ₄	**
				41,25	0	F ₄	*

N – NaCl ; F₄ – FeCl₂·4H₂O ;

* – méthode conductimétrique ; ** – méthode des ensembles et des restes

Tableau 5 Valeurs de solubilité à 70°C du système NaCl-FeCl₂-H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution	
<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}	<i>W</i> % _{FeCl₂}	<i>W</i> % _{NaCl}		
				0	27,86	N	*
				7,87	21,79	N	*
4,98	74,58	9,57	52,31	17,23	15,89	N	**
10,36	71,79	19,08	45,82	32,59	7,51	N	**
				36,79	5,98	N	*
				42,66	4,37	N	*
30,81	45,11	33,88	36,81	45,12	3,86	N + F ₄	**
46,32	22,98	45,21	16,32	45,12	3,86	N + F ₄	**
50,95	14,41	48,38	10,35	45,12	3,86	N + F ₄	**
53,61	10,23	49,63	7,51	45,12	3,86	N + F ₄	**
56,91	6,53	52,41	5,32	45,12	3,86	N + F ₄	**
58,21	3,54	51,02	3,62	45,12	3,86	N + F ₄	**
				45,33	3,39	F ₄	*
				46,01	2,32	F ₄	*
				46,06	0	F ₄	*

N – NaCl ; F₄ – FeCl₂·4H₂O ;

* – méthode conductimétrique ; ** – méthode des ensembles et des restes

Références

- 1 A. Atbir, L. Aneflous, A. Marrouche, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, J. Thermal Anal. and Cal. (accepté), (1998).
- 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, Vol. 47, 1991.
- 3 A. Atbir, A. Marrouche, H. Atif, L. Boukbir, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, J. Chim. Phys. (soumise), (1998).
- 4 F. Schimmel, Z. Anorg. Chem., 176 (1928) 285.
- 5 L. S. Ruby, B. G. Zabransky and J. G. Stevens, J. Chem. Phys., 54, N°11 (1971) 4559.
- 6 G. Nagy, L. Kacsoh, J. Nyeste and I. Dezsi, J. Thermal Anal., 4 (1972) 251.
- 7 W. F. Linke, Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compound, 4th edn., Vols 1 and 2; Amer. Chem. Soc., Van Nostrand, 1965.
- 8 D. W. Davis, T. K. Lowenstein and R. J. Spencer, Geochim. Cosmochim. Acta., 54 (1989) 591.
- 9 R. J. Spencer, N. Moller and J. H. Weare, Geochim Cosmochim. Acta., 54 (1990) 575.
- 10 M. L. Crawford and L. Hollister, Mineral. Assoc. Canada, 6 chap. 4 (1981) 75.
- 11 S. Bursa and A. Andrzejewicz, Chem. Stosowan., 19 (1975) 391.
- 12 O. V. Afonichkin and T. I. Gaidukova, Zh. Khim., 74 (1976) 30.
- 13 I. M. Chou and L. D. Phan, J. Chem. Eng. Data., 30 (1985) 216.

- 14 M. Bouchacourt, Thèse de 3ème cycle, Lyon, N°494 (1976).
- 15 A. Chretien, Ann. Chim. Fr., 12 (1929) 26.
- 16 F. A. H. Schreinemakers, J. Phys. Chem., 11 (1893) 76.
- 17 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative II, Ed. Masson & Cie, Paris 1974.
- 18 M. Pinta, Spectrophotométrie d'Absorption Atomique, Application à l'Analyse Chimique, Ed Masson & Cie, Paris 1971.
- 19 A. Atbir, L. Aneflous, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, Ann. Chim. Fr., 21 (1996) 239.
- 20 A. Atbir, L. Aneflous, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, Ann. Chim. Fr., 21 (1996) 347.
- 21 A. Atbir, A. Marrouche, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th., Cohen-Adad, J. Chim. Phys., 94 (1997) 1274.