

Chapitre III thermodynamique des transformation pyrométallurgique : transformation de particule solides

III-1-Données thermodynamique sur la réaction de formation des oxydes :

Dans un système tel que les trois phases M(solide ou liquide), MxOy(solide ou liquide) et O₂(gaz) sont en présence, la variance ν vaut dans le cas général

$$\nu = n - r - q + a - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1 \quad (\text{E-III-1-1})$$

D'après le théorème de Gibbs,

- n est le nombre de constituants du système
- r est le nombre d'équilibres chimiques indépendants
- q est le nombre de relations supplémentaires à l'équilibre entre les variables intensives des constituants d'une même phase.
- a est le nombre de facteurs physiques (souvent 2, pression et température)
- ϕ est le nombre de phases Il existe donc une relation univoque



Le sens direct correspond à la formation de l'oxyde. A la température T , l'affinité chimique A de ce système fait intervenir les activités $a(M)$ du corps simple, $a(MxOy)$ de l'oxyde et $a(O_2)$ de l'oxygène.

L'affinité chimique d'un système, dans lequel M est oxyde en $MxOy$ et ne mettant en jeu que du O_2 et des phases condensées, ne dépend que de la pression de ce gaz

$$A(T) = RT \ln P(O_2) P(O_2)_{eq} \quad (\text{E-III-1-2})$$

III-2-Réduction des oxydes

Les oxydes, de formule générale $MxOy$, résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre élément : seuls les premiers gaz nobles (hélium, néon, argon) ne donnent pas ce genre de combinaisons. De très énorme des métaux et non métaux brûlent dans O_2

De très nombreuses réactions conduisent à la formation d'un oxyde $MxOy$ par combustion d'une espèce B dans le O_2 . Selon la nature de M , elles se décomposent en trois catégories

M est un métal



M est un non-métal



M est un sous-oxyde



Dans toutes ces réactions, l'élément oxygène atteint son état d'oxydation minimal (-II), gagne deux électrons et est donc réduit.

On a généralement



Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde de formule M_xO_y à partir d'un corps simple M ou d'un sous-oxyde M_xO_y s'écrit en faisant intervenir une mole de dioxygène $2x \text{ M} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2y \text{ M}_x\text{O}_y$ (R-III-2-5)

III-3-Grillage des sulfures

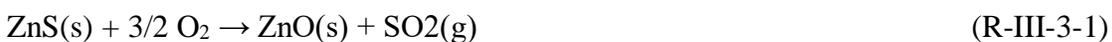
Cette opération est effectuée en présence ou absence d'air ou d'autres réactifs ; elle permet :

- de désulfurer presque totalement le minerai par la formation d'oxydes. Les minerais sulfurés tels que la blende (ZnS) et la galène (PbS) sont grillés pour former des oxydes et du dioxyde de soufre (SO₂) qui sera transformé en acide sulfurique employé, par la suite, comme agent de lixiviation ;
- de décomposer certains sels (FeAsS).

De nombreux procédés de grillage ont été mis au point en fonction du type de minerai traité. Les types de four sont nombreux (four de grillage par fluidisation, four de grillage à soles multiples).

3-1-Grillage de zinc

Le traitement du concentrée de sphalérite par de l'air conduit à la réaction de grillage



Cette réaction ne change pas l'état d'oxydation du zinc ; il s'agit en fait d'une oxydation du soufre, qui passe de l'état (-II) dans la sphalérite à l'état (+IV) dans le dioxyde, l'oxydant étant tout simplement le dioxygène de l'air. On peut établir, grâce aux données thermodynamiques, l'enthalpie libre standard de réaction, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_r G^\circ(T) = -439,1 + 0,073.T \quad (\text{E-III-3-1})$$

III-4-Chloruration des oxydes

III-4-1- Chloruration d'oxydes de fer

La chloruration de la wüstite par Cl_2 est débutée à basse température et la réaction est décrite par l'équation R-III-4-1. La magnétite réagit avec le chlore (réaction R-III-4-2) pour donner FeCl_3 et Fe_2O_3 . Fe_2O_3 est inerte vis-à-vis du chlore au-dessous de $700\text{ }^\circ\text{C}$. Au-dessus de cette température, les produits de la réaction de Fe_2O_3 avec Cl_2 (réaction R-III-4-3) sont FeCl_3 et O_2 . La similitude des courbes d'ATG de la wüstite et de la magnétite au-dessus de $270\text{ }^\circ\text{C}$, de la magnétite et de l'hématite au-dessus de $450\text{ }^\circ\text{C}$, confirment ces réactions.



La réaction de Fe_2O_3 avec Cl_2 en présence de charbon commence par l'adsorption du chlore sur la surface du charbon, suivie par la formation de chlorures solides de fer qui se volatilisent sous forme FeCl_3 . La chloruration de Fe_2O_3 en isotherme montre que la température affecte peu le taux de la chloruration de Fe_2O_3 , mais elle ne contrôle pas le degré de conversion de FeCl_2 en FeCl_3 . La pression de chlore a une faible influence sur le taux de chloruration, alors que le débit de chlore l'influence fortement. Les réactions intermédiaires de chloruration de Fe_2O_3 par $\text{Cl}_2 + \text{C}$ (réactions R-III-4-4 à R-III-4-6) aboutissant à la réaction totale (R-III-4-7).



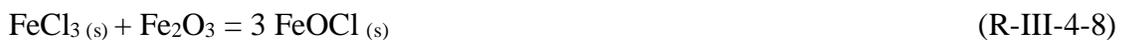
La chloruration de Fe_2O_3 par $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$ et $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ entre 700 et $900\text{ }^\circ\text{C}$ dans un montage horizontal indique que la constante d'équilibre de réaction de Fe_2O_3 avec Cl_2 (réaction R-III-4-3) s'exprime en fonction de la température selon la relation E-III-1. L'énergie d'activation est environ de $136,8\text{ kJ/mol}$ entre 700 et $900\text{ }^\circ\text{C}$. Les ordres de réactions par

rapport à Cl₂ pour les mélanges Cl₂+N₂ et Cl₂+O₂ à 900 °C sont 0,85 et 2,75, respectivement.

$$K_p = -14290/T+9,381$$

E-III-1

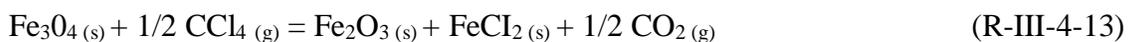
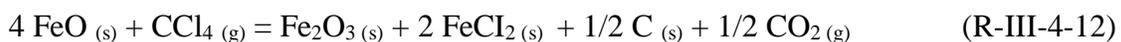
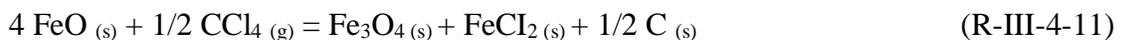
La chloruration des oxydes de fer par Cl₂, Cl₂+O₂ et HCl à l'aide de l'ATG jusqu'à environ 800 °C. montre que FeO est chloruré rapidement par le chlore en chlorure ferrique, tandis que Fe₃O₄ et Fe₂O₃ sont plus difficiles à être chlorurés. Les réactions de la chloruration des oxydes de fer par Cl₂ sont celles décrites par les équations R-III-4-1 à R-III-4-5. De plus FeCl_{3(s)} réagit avec Fe₂O₃ (réaction R-III-4-8) pour donner FeOCl qui se décompose à environ 400 °C (réaction R-III-4-9).



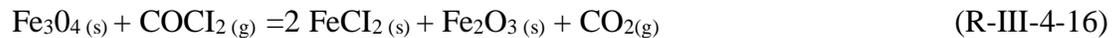
L'étude de la chloruration de Fe₂O₃ par Cl₂ en isotherme entre 700 et 900 °C donne une énergie d'activation apparente d'environ 96,2 kJ/mol. La chloruration de ces oxydes par Cl₂+O₂, montre que l'influence de la pression d'oxygène est faible pour des teneurs d'oxygène dans le mélange gazeux variant de 0 à 40 %. L'action d'HCl sur FeO (réaction R-III-4-10) conduit à la formation de FeCl₂. La magnétite et l'hématite sont chlorurées moins facilement que FeO. L'oxychlorure de fer (FeOCl) est formé par la réaction de FeCl₃ avec



La wüstite réagit avec CCl₄ en formant FeCl₂. De même, FeCl₂ et Fe₂O₃ sont formés au cours de la chloruration de Fe₃O₄. Les phases intermédiaires pendant la chloruration de Fe₂O₃ n'existe pas. Les principales réactions des oxydes de fer avec CCl₄ sont décrites par les équations R-III-4-11 à R-III-4-15.



La wüstite réagit avec COCl_2 . Le premier correspond à la formation de FeCl_2 et à la transformation simultanée de FeO en Fe_3O_4 . Le deuxième peut être expliqué par la formation de Fe_2O_3 et de FeCl_2 . La chloruration de magnétite se montre l'action de COCl_2 sur les oxydes de fer. L'analyse par DRX des résidus de la chloruration de FeO en montée continue de température et les isothermes de chloruration de FeO entre 267 et 537°C et de Fe_3O_4 entre 327 et 527°C confirment ces réactions de COCl_2 avec les oxydes de fer.



La chloruration des oxydes de fer en montée continue de température par $\text{Cl}_2 + \text{CO}$, n'est pas influencée par la présence de CO à des températures inférieures à 577 °C. Le rôle du monoxyde de carbone devient important au-dessus de 577 °C. C'est à cette température que l'hématite commence à se chlorurer par Cl_2 en présence de CO . Les calculs thermodynamiques, les ATG en montée continue de température et en isotherme, aussi bien que l'analyse par DRX des résidus de chloruration ont été utilisés.

Le tableau III-4-1 résume la chloruration de la wüstite et par différents réactifs.

Réactif	Montage	T, °C	Observations
$\text{CO} + \text{Cl}_2$	ATG**	27-727	Effet de CO au-dessus de 577 °C.
$\text{CO} + \text{Cl}_2$	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , FeCl_3 , FeOCl , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . L'effet de CO se manifeste au-dessus de 577 °C.
COCl_2	ATG	27-727	Formation des phases intermédiaires FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .
COCl_2	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .
CCl_4	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .
CCl_4	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .
Cl_2	ATG	25-800	Réaction aux basses températures. Formation de FeCl_3 et Fe_3O_4 .
Cl_2	ATG	25-800	Chloruration rapide pour donner FeCl_3 et Fe_3O_4 .
Cl_2	ATG	690-780	$E_a^* = 140 \text{ kJ/mol}$.
Cl_2	ATG	27-927	Formation de FeCl_2 , FeCl_3 , FeOCl , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	ATG	25-800	Peu d'influence d' O_2 pour des teneurs d' O_2 de 0 à 40 %.
HCl	ATG	25-800	Formation de FeCl_2 .
HCl	ATG, ATD ⁺	25-850	Formation de FeCl_2 , $E_a = 110,9 \text{ kJ/mol}$ entre 700 et 800 °C.

Tableau III-4-1 : Résumé des travaux sur la chloruration de la wüstite.

La chloruration de la magnétite sont groupés dans Tableau III-4-2.

Réactif	Montage	T, °C	Observations
CO+Cl ₂	ATG**	27-727	Effet de CO au-dessus de 577 °C.
COCl ₂	ATG	27-727	Formation de FeCl ₂ et Fe ₂ O ₃ .
CCl ₄	ATG	27-927	Formation de FeCl ₂ et Fe ₂ O ₃ .
Cl ₂	ATG	25-800	Produits initiaux de réaction : FeCl ₃ et Fe ₂ O ₃ .
Cl ₂	ATG	25-800	Produits initiaux de réaction : FeCl ₃ et Fe ₂ O ₃ .
Cl ₂	ATG	597-807	E _a * = 160 kJ/mol.
Cl ₂ +O ₂	ATG	25-800	Peu d'influence d'O ₂ pour des teneurs d'O ₂ de 0 à 40 %.
HCl	ATG	25-800	Formation de FeOCl qui se décompose entre 300 et 400 °C.

Tableau III-4-2 : Résumé des travaux sur la chloruration de la magnétite.

La chloruration de l'hématite sont groupés dans Tableau III-4-3.

Réactif	Montage	T, °C	Observations
C+Cl ₂	ATG	25-800	Formation de FeCl ₂ qui se volatilise sous forme FeCl ₃ .
CO+Cl ₂	ATG	27-727	Réaction au-dessus de 577 °C avec la formation de Fe ₂ Cl ₆ .
CO+Cl ₂	ATG	27-927	E _a = 84 kJ/mol entre 327 à 527 °C.
COCl ₂	ATG	27-727	Réaction au-dessus de 427 °C avec la formation de Fe ₂ Cl ₆ .
COCl ₂	ATG	27-927	E _a = 88 kJ/mol entre 237 à 297 °C, E _a = 60 kJ/mol entre 297 à 447 °C.
CCl ₄	ATG	27-927	E _a = 125 kJ/mol entre 397 et 597 °C. n ⁺⁺ CCl ₄ = 0,5 à 527 °C.
CCl ₄	ATG	27-927	E _a = 130 kJ/mol entre 452 à 552 °C.
Cl ₂	ATG	25-800	La réaction commence à 700 °C en générant FeCl ₃ et O ₂ .
Cl ₂	Horizontal	700-900	E _a = 136,8 kJ/mol, n _{Cl₂} = 0,85 pour le mélange Cl ₂ +N ₂ .
Cl ₂	ATG	25-900	E _a ≈ 96,2 kJ/mol entre 700 et 900 °C.
Cl ₂	ATG	597 à > 777	E _a = 188 à 191 kJ/mol entre 597 et 777 °C, E _a = 100 kJ/mol au-dessus de 777 °C.
Cl ₂	ATG	27-927	E _a = 188 kJ/mol entre 597 et 777 °C, E _a = 100 kJ/mol entre 777 et 807 °C.
Cl ₂	ATG	800-1200	E _a = 167 kJ/mol, n _{Cl₂} = 1.
Cl ₂ +O ₂	Horizontal	700-900	n _{Cl₂} = 2,75.
Cl ₂ +O ₂	ATG	25-900	Influence d'O ₂ faible pour des teneurs d'O ₂ de 0 à 40 %.
HCl	ATG	25-900	Formation de FeOCl qui se décompose entre 300 et 400 °C.
HCl	ATG	800-100	E _a = 34 kJ/mol, n _{HCl} = 1.
HCl	ATG, ATD ⁺	25-750	Formation de FeOCl, E _a = 5,9 kJ/mol.
FeCl ₃	ATD	25 à >500	Formation de FeOCl à 225 °C, volatilisation de FeCl ₃ à 307 °C, décomposition de FeOCl à 430 °C.

Tableau III-4-3 : Résumé des travaux sur la chloruration de l'hématite

III-4-2. Chloruration des oxydes de chrome :

Les produits de la chloruration de Cr₂O₃ sont en général les chlorures et les oxychlorures selon la pression d'oxygène du système. La chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂ à hautes températures pourra conduire à la formation de CrCl₂, CrCl₃ et CrCl₄. La formation des oxychlorures de chrome entre 700 et 1000°C est peu probable, car ils sont instables à des températures supérieures à 450-500 °C les (réactions R-III-4-19 et R-III-4-20). La relation E-III-4-2 permet le calcul de la concentration des gaz en équilibre.



$$k_p = \frac{p_{\text{CrCl}_4}^2}{p_{\text{CrCl}_3}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}} \quad (\text{E-III-4-2})$$

Les taux de conversion de CrCl_{3(g)} en CrCl_{4(g)} sont d'environ 88 et 55% à 700 et à 1000°C, respectivement. La réaction totale de chloruration de Cr₂O₃ par Cl₂ est décrite par l'équation (R-III-4-21).



La formation de CrO₂Cl₂ durant la chloruration de Cr₂O₃ par le chlore en présence d'oxygène est aussi observée entre 627 et 977°C selon la réaction (R-III-4-22).



Pour des PCI₂ faibles (R-III-4-23).



Le tableau III-4-4 résume la chloruration de la Cr₂O₃ et par différents réactifs.

Réactif	T, °C	Observations
C+Cl ₂	≤ 950	Début de réaction à T ≥ 200 °C, Produit de réaction CrCl ₃ .
Cl ₂	700-1000	Formation de CrCl ₃ et CrCl ₄ .
Cl ₂	≤ 950	Début de réaction à T ≥ 500 °C, Produit de réaction CrO ₂ Cl ₂ .
Cl ₂ +O ₂	900	Formation de CrO ₂ Cl ₂ .
Cl ₂ +O ₂	627-927	Formation de CrO ₂ Cl ₂ , Pression maximale de CrO ₂ Cl ₂ pour Cl ₂ /O ₂ = 4.
Cl ₂ +O ₂	627-1077	Formation de CrO ₂ Cl ₂ .
Cl ₂ +O ₂	900-1100	Formation de CrO ₂ Cl ₂ .

Tableau III-4-4 : Résumé des travaux sur la chloruration de Cr₂O₃

III-4-. 3. chloruration de l'oxyde de magnésium :

La réactivité de MgO vis-à-vis de Cl₂ est négligeable à 640 °C en absence de carbone. L'ajout du carbone aboutit à la chloruration de MgO à 500°C provoquant un pic exothermique dans la courbe de l'ATD. Les taux de conversion de MgO en MgCl₂ sont élevés en début de réaction pour des rapports de C/MgO = 1 et 2. La suite de la réaction est caractérisée par des taux de réaction assez faibles convergeant vers 60 %. Donc la formation de MgCl₂ solide puisse être la cause du ralentissement de la suite de la réaction de carbochloruration de MgO par Cl₂+C. L'équation R-III-4-24 décrit la réaction de MgO avec C+Cl.



La quantité de MgCl₂ formé à 970 °C, au cours de la chloruration de MgO par Cl₂ est très faible. Pendant le traitement de MgO par C+Cl₂, pour des rapports C/MgO = 1, 2 et 3, respectivement. Ils observent des pics exothermiques à 530, 485 et 475 °C, donc le rôle du carbone s'exprime d'après la réaction R-III-4-25. Les énergies d'activation dans la gamme de températures d'environ 450 à 500 °C sont 182,4, 191,6 et 260 kJ/mol pour des rapports de C/MgO = 0,5, 1 et 2, respectivement.



L'action de Cl₂ sur MgO est décrite selon la réaction R-III-4-26. Cette réaction est rapide au début de la chloruration. Puis, le taux de réaction baisse avec le temps.



III. 4. 4. Chloruration d'oxyde d'aluminium :

L'oxyde d'aluminium n'est pas réactif vis-à-vis du chlore jusqu'à 1000 °C. Par contre, la chloruration de ce solide en présence d'un agent réducteur, comme C ou CO₂ peut s'effectuer dès 300°C.

En concluent que les points suivants peuvent être retenus pour la chloruration des oxydes:

1. le produit final de la chloruration des oxydes de fer par Cl₂ , C+Cl₂, CO+ Cl₂, CO Cl₂ et CCl₄ est FeCl₃.

2. la chloruration de Cr_2O_3 aboutit à la formation de chlorures ou d'oxychlorures de chrome, selon la pression d'oxygène dans le système,
3. l'oxyde de magnésium se chlorure en formant MgCl_2 . Ce chlorure entoure les grains de MgO et par conséquent freine l'avancement de la chloruration de MgO ,
4. les oxydes de fer contenu dans la chromite peuvent être carbochlorurés aux basses températures. A des températures plus élevées, la carbochloruration conduit à la chloruration complète des constituants de la chromite.