



HAL
open science

Etude de la cinétique chimique des réactions multiples au cours de la réduction d'oxydes de fer : application à la réduction double hématite-magnétite-wüstite par l'hydrogène

Jean Bessières

► **To cite this version:**

Jean Bessières. Etude de la cinétique chimique des réactions multiples au cours de la réduction d'oxydes de fer : application à la réduction double hématite-magnétite-wüstite par l'hydrogène. Matériaux. Université Paul Verlaine - Metz, 1983. Français. NNT : 1983METZ003S . tel-01775651

HAL Id: tel-01775651

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775651>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée

A L'U.E.R. SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean BESSIÈRES

Maître-Assistant à l'Institut Universitaire de Technologie de Metz

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE
DES RÉACTIONS MULTIPLES
AU COURS DE LA RÉDUCTION D'OXYDES DE FER
APPLICATION A LA RÉDUCTION DOUBLE
HÉMATITE-MAGNÉTITE-WÜSTITE PAR L'HYDROGÈNE

Soutenue le 20 avril 1983 devant la Commission d'examen:

Président:	M. B. DELMON	Professeur
Examineurs:	MM. L.-C. DUFOUR	Maître de recherche du C.N.R.S.
"	Ch. GLEITZER	Directeur de recherche du C.N.R.S.
"	Ph. RIBOUD	Ingénieur à l'I.R.S.I.D.
"	R. BARO	Professeur
"	C. CARABATOS	Professeur
"	J.-J. HEIZMANN	Professeur

- UNIVERSITE DE METZ -

Président : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

AUTOMATIQUE

M. MUTEL Bernard

CHIMIE

Mme CAGNIANT Denise

M. FALLER Pierre

M. PAQUER Daniel

M. PLUVINAGE Guy

M. WENDLING Edgar

ECOLOGIE

M. NOURISSON Michel

M. PIHAN Jean-Claude

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

M. CHAUVIN André

M. COUSOT Patrick

M. DAX Jean-Pierre

M. RHIN Georges

M. ROGER Claude

M. ROUX André

M. SCHMITT Bruno

Mme SEC Antoinette

MECANIQUE

M. BERVEILLER Marcel

M. MOLINARI Alain

M. WEBER Jean-Daniel

PHYSIQUE

M. BARO Raymond

M. CARABATOS Constantin

M. CERTIER Michel

M. CHARLIER Alphonse

M. DURAND Dominique

M. HEIZMANN Jean-Julien

M. KLEIM Roland

M. LERAY Joseph

M. LONCHAMP Jean-Pierre

M. TAVARD Claude

M. UZAN Edmond

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1983 0065
Cote	S/M3 83/3
Loc	Magasin

*A ma femme
pour sa patience et sa compréhension*

*A Michel et Pascal
pour leurs encouragements*

- REMERCIEMENTS -

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Structurale de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur le Professeur J.J. HEIZMANN. Je suis particulièrement heureux de lui exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour ses encouragements et ses précieux conseils tout au long de l'élaboration de ce travail. Sa confiance, sa patience, son optimisme et sa disponibilité sans faille ont toujours été pour moi des sources "d'énergies nouvelles".

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. BARO qui, durant toute la période où il était Directeur du laboratoire, a toujours eu foi dans ce travail et n'a jamais cessé de m'encourager.

Je remercie très chaleureusement Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de Louvain, auteur de nombreux ouvrages sur la cinétique hétérogène, pour le vif intérêt qu'il a porté à mes travaux, pour ses idées originales, pour l'accueil très sympathique de toute son équipe de chercheurs lors de séminaires de travail très fructueux au sein de son laboratoire. Je suis également très sensible à l'honneur qu'il m'a fait en assurant la présidence du jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Ch. GLEITZER, Directeur de recherche au C.N.R.S. à l'Université de Nancy I, avec qui notre laboratoire collabore de façon suivie, sur les problèmes de réductibilité des oxydes de fer. J'ai été très sensible aux différentes discussions que nous avons eues et le remercie d'avoir pris le temps de juger ce mémoire malgré les importantes responsabilités qu'il assume au sein de plusieurs associations scientifiques.

Que Monsieur L.C. DUFOUR, Maître de recherche au C.N.R.S., membre du Laboratoire de Réactivité des Solides de l'Université de Dijon, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son enthousiasme sur ce travail et pour sa curiosité scientifique qui ont donné lieu à des discussions très animées.

Je suis particulièrement heureux de souligner la collaboration et les échanges d'idées que nous avons eus avec le Laboratoire de Physico-Chimie de l'I.R.S.I.D. Aussi je tiens spécialement à remercier Monsieur P. RIBOUD, Directeur de ce service, d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury. Je me permets de lui associer Monsieur C. OFFROY, Ingénieur dans ce service, pour ses remarques pertinentes sur ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur C. CARBATOS, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Tout ce travail n'a été possible que grâce à la collaboration de toute une équipe. Aussi est-ce avec un très vif plaisir que je remercie :

P. BECKER, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et son esprit critique qui nous ont permis de clarifier nos idées;

A. BESSIERES, mon frère, pour sa collaboration expérimentale et scientifique;

A. THIL, responsable de la réalisation des figures qui illustrent ce texte;

C. BUISSON, secrétaire du laboratoire, pour son dévouement et le soin apporté à la présentation de ce texte;

C. LARUELLE, Ingénieur, pour la programmation et la réalisation des abaques.

Enfin, à tous mes collègues du laboratoire, je désire exprimer toute ma gratitude pour le soutien dont ils m'ont entouré.

- TABLE DES MATIERES -

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I : MODELES REACTIONNELS PROPOSES POUR LA REDUCTION DES OXYDES DE FER</u>	7
INTRODUCTION.....	11
I. MODELES SANS INTERFACE.....	12
II. MODELES A INTERFACES.....	14
2.1. Réaction simple.....	14
2.1.1. Régime chimique ou interfacial.....	14
2.1.2. Régime mixte.....	18
2.2. Réactions multiples.....	18
2.2.1. Modèles à front unique	18
2.2.2. Modèle à plusieurs interfaces.....	21
CONCLUSION.....	24
<u>CHAPITRE II : ETUDE DE LA REDUCTION DE L'HEMATITE EN MAGNETITE PAR LE MELANGE REDUCTEUR HYDROGENE-VAPEUR D'EAU</u>	25
INTRODUCTION.....	29
I. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	30
1.1. Préparation des poudres.....	30
1.2. Préparation du réacteur.....	30
1.3. Choix des températures.....	32
1.4. Choix du débit gazeux.....	32
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	32
2.1. Analyse des courbes thermogravimétriques.....	32
2.2. Influence de la surface spécifique.....	38
2.3. Influence de la pression partielle l'hydrogène.....	41
2.4. Influence de la température et énergie d'activation...	42
III. DIFFUSION DANS LA COUCHE GAZEUSE.....	46
IV. COMPARAISON DES CINETIQUES DE REDUCTION PAR L'HYDROGENE ET PAR L'OXYDE DE CARBONE.....	48
CONCLUSION.....	52

CHAPITRE III : <u>ETUDE DE LA CINETIQUE DE REDUCTION DE LA MAGNETITE EN WUSTITE PAR LE MELANGE REDUCTEUR HYDROGENE-VAPEUR D'EAU...</u>	53
INTRODUCTION.....	57
I. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	58
1.1. Préparation des poudres.....	58
1.2. Mode opératoire.....	58
1.3. Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques.....	59
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	61
2.1. Mise en évidence du régime mixte.....	61
2.2. Influence de la surface spécifique.....	62
2.3. Influence de la pression partielle d'hydrogène.....	62
2.4. Influence de la température.....	62
III. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE QUETS, ULRICH, YANAGIYA.....	66
IV. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR REDUCTION AVEC LE CO...	71
CONCLUSION.....	72
CHAPITRE IV : <u>MODELE DE REDUCTION DE SPHERES D'OXYDE DE FER...</u>	73
INTRODUCTION.....	79
<u>PREMIERE PARTIE : REACTIONS DOUBLES</u>	80
I. REACTIONS SIMULTANÉES.....	81
1.1. Lois cinétiques,.....	81
1.2. Etude de la pénétration relative.....	82
1.3. Triangle réactionnel.....	85
II. REACTIONS SUCCESSIVES.....	87
2.1. $T_2 > (tf_c)_{12}$ Les réactions {1-2} et {2-3} se font séparément.....	87
2.2. $T_2 < (tf_c)_{12}$ Les réactions {1-2} et {2-3} sont imbriquées.....	89
III. APPLICATIONS.....	92
3.1. Réaction hématite - magnétite - wüstite.....	92
3.2. Réaction magnétite - wüstite - fer.....	93
3.3. Réaction hématite - magnétite - fer.....	93
IV. VERIFICATION EXPERIMENTALE.....	95
<u>DEUXIEME PARTIE : REACTION TRIPLE</u>	101
I. REACTIONS SIMULTANÉES.....	105
1.1. Etude de la pénétration relative.....	105
1.2. Triangle réactionnel.....	112

II. REACTIONS SUCCESSIVES.....	112
2.1. $T_2 > (tf_c)_{HM}$ et $T_3 > (tf_c)_{MW}$ Les trois réactions se font séparément.....	113
2.2. $T_2 < (tf_c)_{HM}$ et $T_3 > (tf_c)_{MW}$ Les réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite sont imbriquées.....	116
2.3. $T_2 > (tf_c)_{HM}$ et $T_3 < (tf_c)_{MW}$ Les réactions magnétite - wüstite et wüstite - fer sont imbriquées.....	117
2.4. $T_2 < (tf_c)_{HM}$, $T_3 < (tf_c)_{MW}$ et $t_2 < (tf_c)_{HM}$ Les trois réactions sont imbriquées.....	120
2.5. $T_2 < (tf_c)_{HM}$, $T_3 < (tf_c)_{MW}$ et $t_2 > (tf_c)_{HM}$ Les trois réactions sont imbriquées deux par deux.....	121
2.6. Comparaison des courbes.....	125
III. VERIFICATION EXPERIMENTALE.....	127
IV. EXEMPLES DE DETERMINATION DES CONSTANTES CINETIQUES.....	127
V. EVALUATION DES DIFFERENTES PHASES EN PRESENCE.....	129
5.1. Calcul de la composition d'une particule.....	129
5.2. Vérification expérimentale.....	131
CONCLUSION.....	137

CHAPITRE V : ETUDE DE LA REDUCTION DOUBLE HEMATITE - MAGNETITE - WUSTITE

<u>PAR LE MELANGE REDUCTEUR HYDROGENE - VAPEUR D'EAU.....</u>	139
INTRODUCTION.....	143
I. CONDITIONS OPERATOIRES.....	145
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	145
2.1. Exemples de détermination de la durée expérimentale des réactions isolées.....	147
2.2. Détermination de la durée théorique des réactions isolées.....	148
2.2.1. Réaction hématite - magnétite.....	149
2.2.2. Réaction magnétite - wüstite.....	149
2.2.3. Effet de couplage.....	150
III. INFLUENCE DU COUPLAGE SUR LA REACTION HEMATITE - MAGNETITE.....	153
3.1. Influence de la pression partielle d'hydrogène.....	153
3.2. Influence de la surface spécifique.....	153
3.3. Influence de la température.....	155

IV. INFLUENCE DU COUPLAGE SUR LA REACTION MAGNETITE - WUSTITE.....	161
4.1. Influence de la pression partielle d'hydrogène.....	161
4.2. Influence de la surface spécifique.....	161
4.3. Influence de la température.....	164
V. DISCUSSION.....	167
CONCLUSION.....	171
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	173
<u>ANNEXE I</u>	177
<u>ANNEXE II</u>	191
<u>Liste des symboles</u>	201
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	207

INTRODUCTION GENERALE

- INTRODUCTION -

Dans le monde actuel, l'acier occupe une place très importante. La réduction des minerais de fer, bien qu'ayant déjà fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, reste un sujet de recherche très intensif. Le but essentiel de ces recherches est de connaître leur cinétique de réduction, afin de pouvoir prévoir leur comportement dans les hauts fourneaux ou dans les réacteurs de réduction directe. Les différents processus réactionnels de la réduction ont été étudiés avec un grand nombre de variables expérimentales. Il n'est pas surprenant alors que des divergences dans l'observation, dans l'interprétation des résultats expérimentaux et dans l'établissement des lois cinétiques apparaissent à travers ces travaux. Des études bibliographiques portant sur ces observations ont été faites, et, parmi les plus importantes, nous pouvons citer celles de TOKUDA /1/, RIST /2/, SASTRI /3/ et KHANGAONKAR /4/.

La plupart des auteurs supposent que, lors de la réduction d'un minerai de fer, les différents oxydes intermédiaires sont présents, c'est-à-dire que les réactions se font simultanément. Cependant, pour les uns, les trois oxydes présents forment un front unique à l'interface fer - wüstite de l'échantillon et la réduction du minerai est contrôlée par la vitesse de la réaction à cet interface. Ils développent alors un modèle où l'interface réactionnel avance avec une vitesse constante ou variable selon que la réaction chimique interfaciale ou la diffusion sont les processus régulateurs. Pour les autres, au contraire, tous les interfaces sont distincts et leur présence est fonction de l'état de réduction de l'échantillon.

D'autres auteurs supposent que la réduction des minerais se fait étape par étape. Ainsi, dans la réduction de l'hématite en fer, la magnétite formée serait réduite en wüstite seulement lorsque toute l'hématite de départ aurait été transformée en magnétite, et la réduction de la wüstite en fer ne pourrait commencer que lorsque toute la magnétite aurait été réduite en wüstite. Dans

ce cas la réduction procède par réactions successives et pour chaque réaction intermédiaire un modèle réactionnel à front unique peut être appliqué.

Cependant les adeptes du front unique ne sont pas toujours d'accord sur le mécanisme qui contrôle la cinétique de la réaction. Ainsi certains /5/, /6/, pensent que la réaction évolue entièrement en régime chimique, d'autres /7/, /8/, montrent qu'elle évolue en régime de diffusion, et des travaux plus récents /9/, /10/, suggèrent que le processus réactionnel est une combinaison des deux définissant ainsi un régime mixte.

Pour essayer d'expliquer le mécanisme réactionnel de la réaction globale, des modèles mathématiques simulant le comportement de la réduction ont été établis. Certains d'entre eux sont simples et s'ajustent uniquement aux valeurs obtenues dans des conditions expérimentales bien définies. D'autres, plus complexes, peuvent s'ajuster à une série de données expérimentales. Enfin, des modèles très élaborés comportant un grand nombre de paramètres peuvent décrire d'une façon satisfaisante la cinétique de réduction. Cependant beaucoup, voire la totalité de ces paramètres, sont ajustés pour faire coïncider les résultats expérimentaux avec les expressions théoriques.

Parmi les nombreux modèles proposés pour la réduction des oxydes de fer, ceux qui prennent en considération la présence des différentes réactions (modèles à interfaces multiples) sont sans doute les plus vraisemblables. Les progrès dans l'étude de la cinétique de la réaction globale sont actuellement freinés par le nombre très important de paramètres à connaître (coefficients de diffusion, constantes chimiques, impuretés, surface, porosités...) pour pouvoir utiliser de tels modèles /11/. En effet, ces paramètres sont généralement évalués à partir de la réaction globale et, compte tenu de leur nombre important, une infinité de solutions peut être proposée pour décrire la cinétique de la réaction. De plus, les valeurs de ces paramètres, ainsi évalués, sont sans doute peu représentatives de la réalité.

MURAYAMA /12/ et TRUSHENSKI /13/, conscients de l'arbitraire dans la

manière de déterminer ces paramètres, appliquent un modèle à multi-interfaces en calculant au préalable les paramètres caractéristiques de chaque réaction au moyen de réactions successives. Cette approche, très intéressante, ne correspond pas à la réalité de la réduction. En effet, les réactions élémentaires sont isolées alors qu'elles évoluent simultanément dans la réaction globale, et l'effet de couplage des réactions, proposé par DELMON /14/, qui correspond à l'influence d'une réaction sur l'autre, est complètement ignoré. De plus, le fait qu'il s'écoule entre chaque réaction un temps non négligeable nécessaire à la préparation et à la stabilisation d'un nouveau mélange gazeux, permet à l'oxyde formé, maintenu à la température de réduction, de se modifier /15/, /16/, /17/, entraînant ainsi la modification de ses caractéristiques cinétiques.

Il nous est alors apparu nécessaire d'établir un modèle permettant de déterminer, à partir des courbes thermogravimétriques expérimentales, la cinétique de chaque réaction évoluant dans la réaction globale et d'en déduire l'effet de couplage entre elles. Pour éviter l'interférence entre les différents mécanismes réactionnels, ce travail a été volontairement limité au régime interfacial ou régime chimique. De même pour éviter l'influence des impuretés sur la cinétique, cette étude a été faite sur des oxydes de synthèse.

Dans ce travail, nous aborderons tout d'abord l'étude cinétique de la réduction, par un mélange réducteur $H_2 - H_2O$, des réactions simples hématite-magnétite et magnétite - wüstite évoluant isolément afin d'en connaître leur cinétique. Puis, à partir de notre modèle, nous étudierons ces mêmes réactions lorsqu'elles évoluent simultanément au sein de la réaction multiple hématite - wüstite, afin d'en déduire d'une part leurs cinétiques réelles, et d'autre part l'influence mutuelle de ces deux réactions.

CHAPITRE - I -

MODÈLES RÉACTIONNELS PROPOSÉS POUR
LA RÉDUCTION DES OXYDES DE FER

CHAPITRE I

MODELES REACTIONNELS PROPOSES POUR LA REDUCTION DES OXYDES DE FER

INTRODUCTION

I. MODELES SANS INTERFACE

II. MODELES A INTERFACES

2.1.- Réaction simple

2.1.1.- *Régime chimique ou interfacial*

2.1.2.- *Régime mixte*

2.2.- Réactions multiples

2.2.1.- *Modèles à front unique*

2.2.2.- *Modèle à plusieurs interfaces*

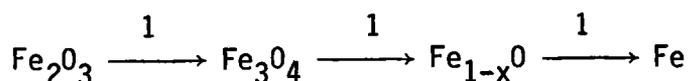
CONCLUSION

INTRODUCTION

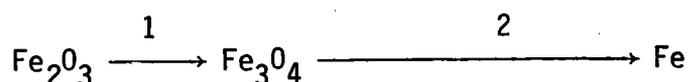
La cinétique de réduction des oxydes de fer est très complexe du fait que c'est une réaction hétérogène et qu'il y a plusieurs réactions qui sont en général simultanées. En effet, lors de la réduction de l'hématite, par exemple, les différents oxydes intermédiaires sont observés /18/, /19/, /20/.

Le schéma réactionnel de la réduction montre que plusieurs chemins sont possibles pour arriver au fer. Ceux-ci font intervenir :

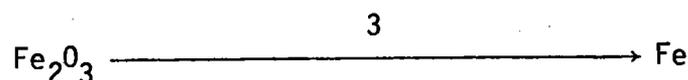
- soit une chaîne de réactions élémentaires



- soit une combinaison de réactions élémentaires et doubles



- soit la réaction triple



Selon les conditions expérimentales (température, concentration et débit du gaz réducteur) tous ces cas sont possibles. Dans chacun d'eux, la cinétique d'une ou de plusieurs réactions ayant lieu simultanément sera conditionnée par :

- les conditions expérimentales relatives à la réduction /18/, /20/, /21/, /22/;
- les caractéristiques propres du matériau à réduire (poudre, minerais ou boulettes /23/, /24/ - formes /25/ - porosité /26/, /27/ - impuretés /28/, /29/, /30/, /31/, /32/).
- l'évolution des produits formés (réarrangement cristallographique /16/, /17/, /36/ - frittage /37/, /38/).

Nous venons de classer en grandes rubriques les facteurs influençant la cinétique des réactions. Bien entendu ces différentes rubriques sont interdependantes. Ainsi, par exemple, les caractéristiques des matériaux produits sont largement fonction des conditions expérimentales et des caractéristiques initiales du matériau. La cinétique réactionnelle dépend donc d'une très grande quantité de paramètres plus ou moins dépendants les uns des autres, et il semble a priori difficile, voire impossible, d'en déduire des lois de comportement du matériau à la réduction.

Malgré cela, grâce à une quantité importante de travaux, il se dégage quelques lois cinétiques basées sur des modèles réactionnels qui décrivent plus ou moins bien le comportement de l'oxyde lors de la réduction. Ces modèles peuvent être classés en plusieurs catégories, suivant l'existence ou non d'interfaces unique ou multiple.

I. MODELES SANS INTERFACE

Lorsque les matériaux de départ sont poreux, boulette par exemple, la réduction prend place dans une zone réactionnelle très étendue. Il y a diffusion rapide du mélange réducteur au sein de l'échantillon qui est alors réduit uniformément. Dans ce cas les grains constituant la boulette sont les entités à réduire.

Lorsque la diffusion est plus lente, la zone réactionnelle se limite à un front diffus /39/ qui peut être alors assimilé à un front réactionnel. Dans ce cas, les lois sont analogues à celles des modèles à interfaces.

SZEKELY /40/, /41/ propose un modèle non topo-chimique dans lequel une boulette est constituée d'un grand nombre de très fines particules sphériques de taille identique, non jointives (fig. 1.1.). La réduction d'une boulette d'oxyde est alors étudiée en supposant que la réaction s'effectue topo-chimiquement, c'est-à-dire aux fronts réactionnels de chaque grain. Cette réaction est alimentée par une diffusion gazeuse entre les grains et une diffusion dans la couche réduite de chaque grain. Ce modèle a été vérifié par l'auteur lors de la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.

En fait ce modèle ne peut décrire correctement la réduction d'une boulette qu'à la condition de connaître au préalable les constantes cinétiques des réactions qui évoluent dans chaque grain. Cela n'est possible que par une étude préalable sur des poudres. Ce modèle n'est utilisable que lorsqu'il n'y a qu'une seule réaction.

PARK /42/ propose une modification à ce modèle pour l'appliquer à un solide non poreux. Cet auteur pose, comme hypothèse, que la boulette lors du passage du premier front réducteur se dégrade progressivement par propagation des fissures et des cassures pour former des grains. Ces grains sont ensuite réduits pour donner le produit final. La durée de la réduction est alors égale à la durée de passage du premier front réducteur dans toute la boulette augmentée de la durée de la réduction d'un grain.

TRUSHENSKI /13/ développe un modèle non topochimique pour décrire la réduction de sphères poreuses non frittées d'hématite en fer. Dans ce modèle il considère les trois réactions et les variations des caractéristiques des différents oxydes en cours de réduction. En plus de la diffusion gazeuse et des différentes réactions chimiques dans le corps poreux, ce modèle prend en considération les variations de :

- la taille des boulettes
- la diffusivité
- la surface réactionnelle
- la porosité locale.

Tous ces paramètres et leurs variations sont évalués de façon à ce qu'il y ait un bon accord entre l'expérience et le modèle. Toutefois ce dernier contient à notre avis beaucoup trop de paramètres ajustables pour qu'il puisse décrire la réalité complexe du phénomène.

Comme le signale SOHN /11/ ces paramètres ajustables devraient être prédéterminées par des expériences adéquates pour être utilisés ensuite dans le modèle.

II. MODELES A INTERFACES

2.1.- Réaction simple

Lorsque le matériau de départ est dense, la cinétique d'un grain d'oxyde pour une réaction élémentaire peut se décrire par les étapes suivantes (fig. 1.2.) /2/, /43/, /44/, /45/ :

1. Diffusion du mélange réducteur dans le film gazeux entourant la particule.
2. Diffusion du mélange réducteur à travers la couche réduite jusqu'à l'interface réactionnel.
3. Réaction chimique localisée à l'interface réactionnel et nucléation créant cet interface.
4. Diffusion vers l'extérieur de la particule des produits gazeux formés lors de la réaction chimique.
5. Diffusion de ces produits à travers le film gazeux vers l'extérieur.

L'importance relative de ces processus dépend des conditions expérimentales (température, concentration, débits gazeux), de la nature et de la taille de l'échantillon des produits formés, et, en fonction de cette importance, plusieurs régimes ont été définis.

2.1.1.- Régime chimique ou interfacial (la réaction chimique est le processus régulateur).

Pour que la réduction d'un oxyde soit gouvernée par la réaction chimique à l'interface réactionnel, plusieurs conditions sont à satisfaire.

- Les débits gazeux doivent être suffisants de telle sorte que la

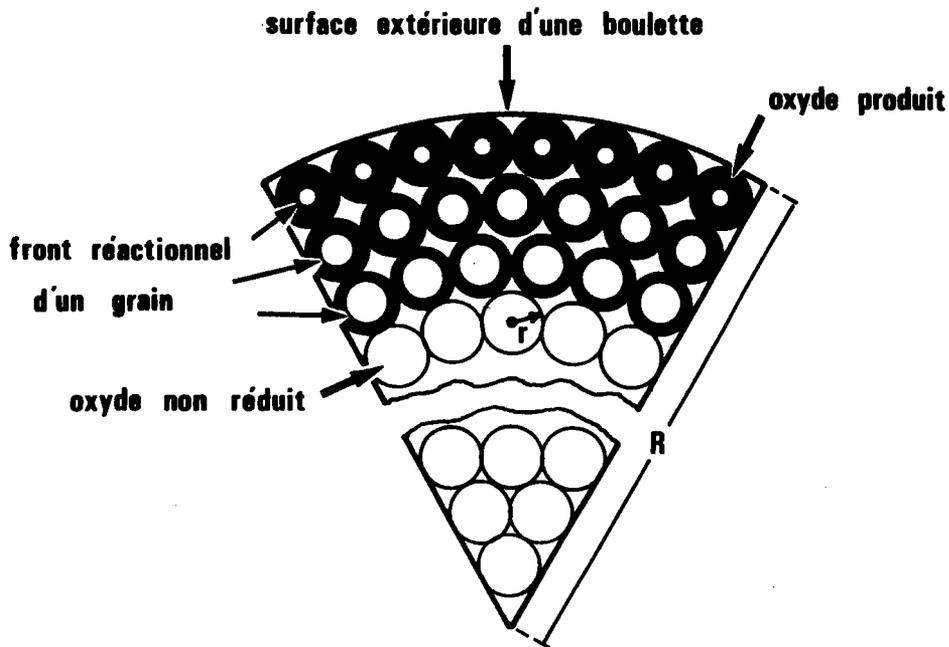


Figure 1.1. : Modèle réactionnel correspondant à la réduction d'une boulette d'hématite en fer, proposé par SZEKELY /40/.
 R = rayon de la boulette
 r = rayon d'un grain.

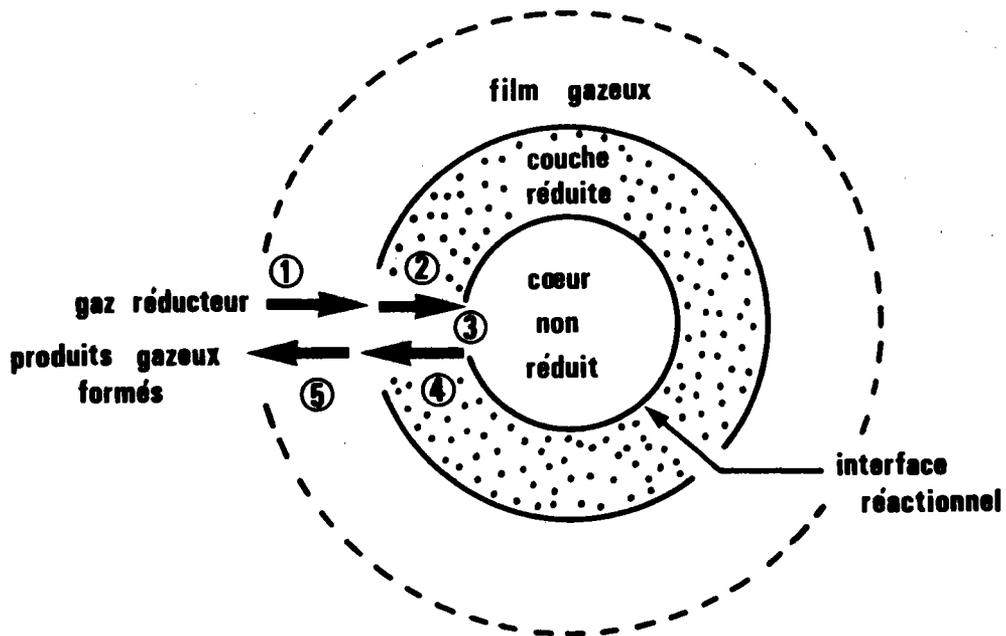


Figure 1.2. : Modèle de réduction topo-chimique correspondant à une réaction élémentaire. (Les numéros correspondent aux étapes décrites dans le paragraphe 2.1.).

diffusion gazeuse dans la couche limite soit rapide et n'entrave pas l'arrivée du mélange réducteur à la surface externe de la particule /46/.

- La diffusion gazeuse à travers la couche d'oxyde ou de fer formé doit être rapide également. Cette condition peut être réalisée soit parce que la couche réduite est poreuse, soit parce que l'épaisseur de cette couche est faible.

- La germination de l'oxyde ou du fer qui se forme, doit être instantanée /43/.

Ces trois conditions étant remplies, la vitesse de réaction est alors proportionnelle à la surface réactionnelle.

Lors de la réduction en fer ($T < 400^{\circ}\text{C}$) de boulettes de magnétite de forme sphérique, Mc KEWAN /47/, /48/, observe effectivement une proportionnalité entre la vitesse de réduction et la surface de l'interface, ce qui indiquerait une influence négligeable de la diffusion. Cependant les boulettes étant constituées de particules, la surface réactive réelle doit être beaucoup plus importante que la surface mathématique déduite du rayon moyen de l'interface calculé à partir du rayon initial de la boulette. Il semble alors difficile de déduire de telles expériences les constantes cinétiques réelles de la réaction.

Pour pouvoir négliger l'influence perturbatrice de la diffusion dans leurs études cinétiques, HEIZMANN /49/, A. BESSIERES /50/, BECKER /37/, EL RAHAIBY /51/, /52/, ont travaillé sur des échantillons de très faible épaisseur. Les trois premiers auteurs ont réduit des poudres d'hématite en magnétite /49/, /37/, et des poudres de magnétite en wüstite /50/ dont le diamètre des particules était de quelques microns, et ont montré que la diffusion est effectivement négligeable quand le diamètre des particules est inférieur à 5000 Å environ. Ils ont montré également que la vitesse réactionnelle est proportionnelle à la surface réactionnelle mesurée par adsorption gazeuse.

A basses températures ($T < 300^{\circ}\text{C}$), BECKER et EL-RAHAIBY qui a réduit des plaquettes de wüstite de $50\ \mu$ d'épaisseur, indiquent que la germination n'est plus instantanée et ralentit de ce fait la vitesse de la réaction.

2.1.2.- Régime mixte (La réaction chimique et la diffusion sont les processus régulateurs)

Lorsque la taille des particules augmente, la diffusion dans la couche réduite et la réaction à l'interface réactionnel doivent être combinées. Un tel régime est appelé régime mixte. W.K. LU /53/ a établi les lois cinétiques relatives à ce régime en considérant qu'en régime stationnaire la concentration à l'interface s'ajuste en fonction de la vitesse de la réaction chimique et de celle de transport des gaz dans la couche produite.

Ce modèle a été appliqué avec succès lors de la réduction de poudre d'hématite en magnétite par NABI /45/, HEIZMANN /10/ et de magnétite en wüstite par A. BESSIERES /54/. Dans chaque cas les débits gazeux étaient suffisamment importants pour que la diffusion dans le film gazeux puisse être négligée.

Dans un tel régime, comme le signale W.K. LU /53/ et RIST /2/ et comme le vérifie expérimentalement HEIZMANN /10/, la réaction chimique contrôle le début de la réaction et, au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche réduite augmente, l'influence de la diffusion devient plus importante. Une telle évolution conduit à un régime diffusionnel lorsque l'épaisseur devient importante et peu perméable aux gaz réducteurs. Ce phénomène semble avoir été observé par WILHELEM /8/ lors de la réduction de minerai d'hématite en magnétite.

2.2.- Réactions multiples

2.2.1.- Modèles à front unique

Le modèle topochemique, pour décrire la réduction de sphères d'hématite en fer, le plus couramment utilisé est celui décrit par EDSTROM /55/. Ce

modèle suppose que l'épaisseur des couches de magnétite et de wüstite sont très faibles de manière à ce que la réaction prenne place dans une zone très étroite entre la couche de fer et le coeur non réduit, de sorte que la réduction globale est ramenée à une seule réaction (fig. 1.3.). Les processus régulateurs sont les mêmes que ceux décrits dans le paragraphe précédent, et les lois cinétiques sont de ce fait comparables. L'étape la plus lente est encore identifiée comme celle qui contrôle la vitesse de la réaction.

BOGDANDY /56/ lors de la réduction d'oxyde de fer observe que l'étape la plus lente est la diffusion du gaz à travers la couche de fer et attribue ce phénomène à une couche protectrice du fer, empêchant la diffusion du gaz à l'intérieur de la boulette. KAWASAKI /57/ trouve que la cinétique de réduction de boulettes d'oxyde de fer est contrôlée à la fois par la diffusion dans la couche de fer et dans le film gazeux.

Mc. KEWAN /6/, /48/, /58/, THEMELIS et GAUVIN /59/, QUETS /60/, /61/, supposent que la diffusion à travers la couche de fer produite est très rapide et développent un modèle dans lequel la réaction chimique à l'interface oxyde/fer contrôle la réaction globale. Cette hypothèse est vérifiée expérimentalement par une progression linéaire de l'interface réactionnel. Cependant, une proportionnalité apparente peut être observée même si le régime chimique n'est pas le seul phénomène régulateur de la réaction /62/. Ainsi, ces auteurs reconnaissent que même pour un minerai dense, la diffusion du gaz réducteur à travers la couche réduite influence la vitesse globale, sauf pour de très petits échantillons (poudre) et pour les basses températures de réduction ($T < 600^{\circ}\text{C}$).

OLSON /63/, W. LU /53/, SETH et ROSS /64/ décrivent un modèle dans lequel la réaction chimique et la diffusion contrôlent simultanément la cinétique. WARNER /39/ admet l'influence simultanée de tous les processus régulateurs de la réduction, mais ne peut les mettre en évidence expérimentalement.

SPITZER /65/ développe un modèle prenant en compte toutes les étapes réactionnelles. Il établit une équation permettant de déterminer la vitesse d'avancement de l'interface. La résolution de cette équation se

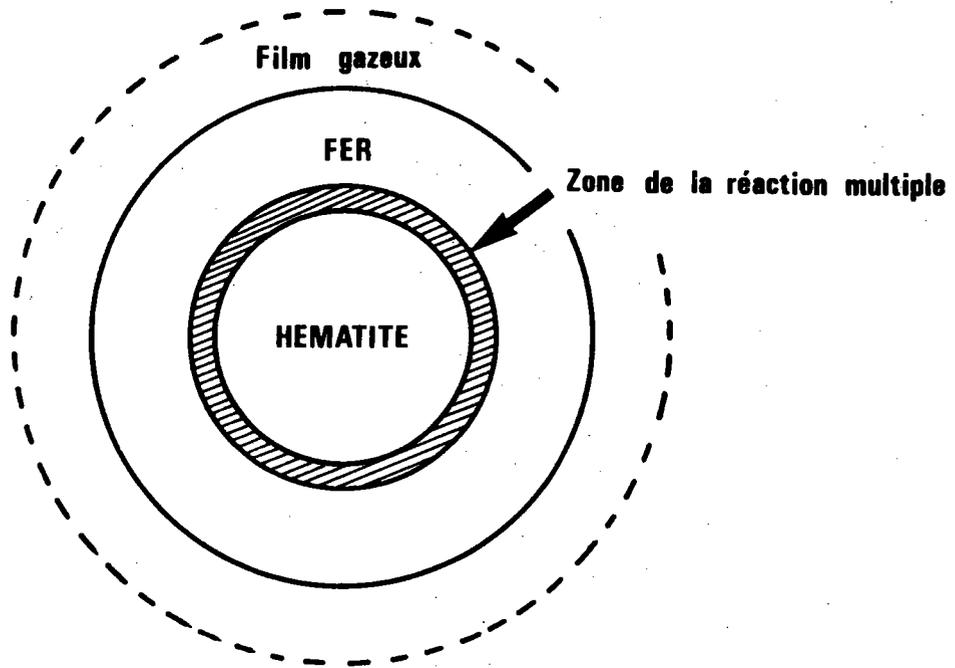


Figure 1.3. : Modèle de réduction topochimique correspondant à la réduction d'une boulette d'hématite en fer selon EDSTROM /57/.

fait par approximations successives mais la solution trouvée n'est pas unique car, d'une part, trop de paramètres cinétiques inconnus interviennent dans la mise en équation du modèle, et, d'autre part, il ne tient pas compte de l'influence des oxydes intermédiaires.

Le modèle topochemique d'EDSTROM utilisé par de nombreux auteurs, ne peut pas s'appliquer dans les cas où les épaisseurs des couches d'oxydes intermédiaires ne sont plus négligeables. La présence de ces oxydes intermédiaires est cependant fréquemment observée et la cinétique de réduction ne peut être convenablement décrite qu'à l'aide d'un modèle à multi-interfaces.

2.2.2.- Modèles à plusieurs interfaces

L'observation macroscopique de monocristaux ou de boulettes d'hématite partiellement réduits a montré l'existence d'interfaces marquées ou de zones étroites réactionnelles entre les différents oxydes intermédiaires /19/,/21/. Ces observations sont des justifications pour utiliser un modèle à multi-interfaces lors de la réduction des oxydes de fer.

SPITZER /66/ propose un tel modèle dans lequel l'échantillon d'oxyde est supposé se réduire topochemiquement aux trois interfaces fer/wüstite, wüstite/magnétite et magnétite/hématite. Le schéma réactionnel de la réduction est donné figure 1.4. La perte d'oxygène a lieu à chacun des trois interfaces, chaque couche d'oxyde étant perméable aux gaz réducteurs. Le processus réactionnel est le suivant :

- Transport du gaz réducteur dans le film gazeux entourant la boulette jusqu'à sa surface externe,

- Diffusion du gaz à travers la couche de fer poreuse jusqu'à l'interface fer/wüstite.

- Réaction chimique d'une partie du gaz réducteur avec la wüstite pour former le fer.

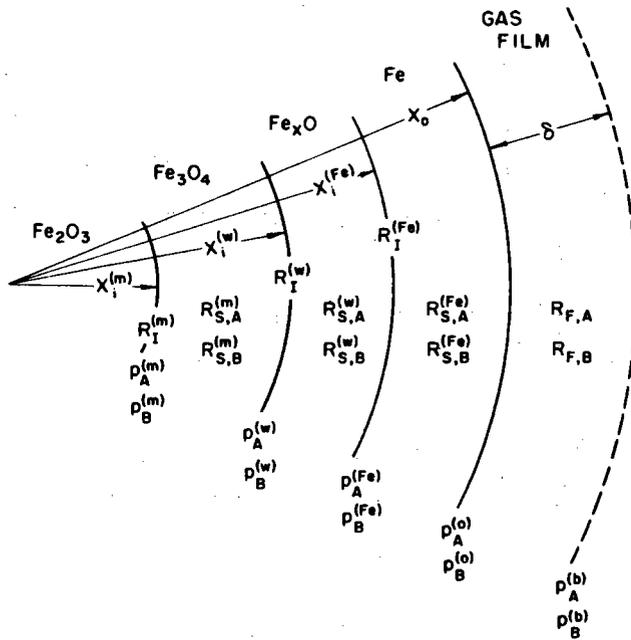


Figure 1.4. : Modèle de réduction topo-chimique correspondant à la réduction d'une boulette d'hématite en fer proposé par SPITZER /66/.

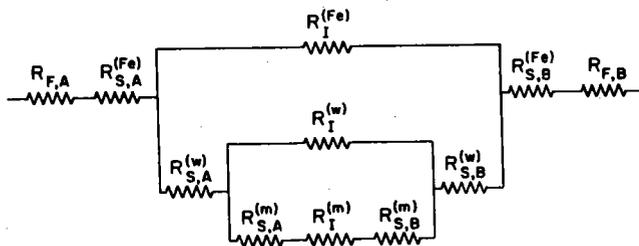


Figure 1.5. : Analogie électronique du modèle réactionnel, représenté figure 4.1., selon SPITZER /66/.

- Diffusion du gaz réducteur à travers la couche de wüstite jusqu'à l'interface wüstite/magnétite.

- Réaction chimique d'une partie du gaz avec la magnétite pour former la wüstite.

- Diffusion du gaz réducteur à travers la couche de magnétite jusqu'à l'interface magnétite/hématite.

- Réaction chimique du gaz avec l'hématite pour former la magnétite.

- Transport des gaz produits au cours des réactions chimiques jusqu'à l'extérieur de la boulette par diffusion à travers les différentes couches d'oxydes.

SPITZER calcule la vitesse globale de la réaction par une analogie électrique (figure 1.5.). Dans ce schéma, chaque processus est représenté par une résistance. L'intensité totale dans le circuit représente la vitesse globale de la réaction et la tension aux bornes du circuit représente le potentiel réducteur employé. Pour un potentiel réducteur donné, une infinité de solutions est donc possible. Il suffit en effet que l'ensemble des résistances constituant le circuit ait même résistance équivalente.

MURAYAMA /68/ applique ce modèle en déterminant au préalable les constantes chimiques des réactions élémentaires correspondant aux résistances $R_I^{(s)}$ du modèle de SPITZER (fig. 1.5.), c'est-à-dire trois résistances sur les onze nécessaires. T. TSAY /67/ applique ce modèle, mais en estimant les résistances $R_S^{(1)}$ correspondant à la diffusion du gaz à travers les couches des différents oxydes. Ces améliorations restent cependant insuffisantes car les auteurs doivent estimer les résistances encore inconnues et les ajuster à l'aide de coefficients (tortuosité des pores, facteur de labyrinthe ...) de façon à ce que la courbe théorique coïncide au mieux avec les courbes expérimentales.

En outre, les valeurs des constantes chimiques, déterminées lorsque les réactions évoluent seules, ne correspondent pas nécessairement à la réalité du phénomène car elles ne tiennent pas compte de l'influence mutuelle des réactions.

CONCLUSION

Un modèle permettant de décrire complètement la cinétique de réduction d'un oxyde de fer est très difficile à établir parce que trop de paramètres sont nécessaires pour traduire correctement le phénomène réel. Le désaccord apparent dans les résultats obtenus par les différents auteurs vient du fait qu'une série particulière de données expérimentales peut facilement s'ajuster à l'un des modèles existants. Cette vérification n'implique pas nécessairement l'élimination d'autres modèles qui pourraient être vérifiés avec d'autres conditions expérimentales.

Parmi les modèles proposés, seuls ceux de TRUSHENSKI et SPITZER tiennent compte de l'existence des différents oxydes dans l'échantillon. Tous les autres modèles peuvent s'en déduire en fonction des particularités des conditions expérimentales de la réaction. Ainsi, par exemple, les modèles qui ne considèrent qu'un interface sont des cas particuliers du modèle de SPITZER lorsque les trois interfaces progressent à la même vitesse.

Ces deux modèles, bien que décrivant correctement des courbes cinétiques expérimentales, contiennent beaucoup trop de paramètres inconnus, lesquels sont déterminés et ajustés par une méthode d'essais et d'erreurs. Les valeurs de ces paramètres, ainsi calculés, risquent d'être très différentes des valeurs réelles.

Aussi, pour progresser dans la connaissance de la cinétique de réduction des oxydes de fer, il est nécessaire de limiter au maximum le nombre de paramètres à déterminer.

Dans cette optique, nous proposons une méthode expérimentale et théorique permettant d'étudier uniquement les réactions chimiques lorsqu'elles évoluent au sein d'une réaction multiple. Cette méthode implique des conditions expérimentales rigoureuses qui nous permettent de nous affranchir des phénomènes diffusionnels.

CHAPITRE - II -

ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'HÉMATITE EN MAGNÉTITE
PAR LE MÉLANGE RÉDUCTEUR HYDROGÈNE-VAPEUR D'EAU

CHAPITRE II

ETUDE DE LA REDUCTION DE L'HEMATITE EN MAGNETITE PAR LE MELANGE REDUCTEUR HYDROGENE - VAPEUR D'EAU

INTRODUCTION

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

- 1.1.- Préparation des poudres
- 1.2.- Préparation du réacteur
- 1.3.- Choix des températures
- 1.4.- Choix du débit gazeux

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 2.1.- Analyse des courbes thermogravimétriques
- 2.2.- Influence de la surface spécifique
- 2.3.- Influence de la pression partielle d'hydrogène
- 2.4.- Influence de la température et énergie d'activation

III. DIFFUSION DANS LA COUCHE GAZEUSE

IV. COMPARAISON DES CINETIQUES DE REDUCTION PAR L'HYDROGENE ET PAR L'OXYDE DE CARBONE

CONCLUSION

INTRODUCTION

Comme nous venons de le voir, avant d'étudier le couplage de plusieurs réactions élémentaires, il est nécessaire de les étudier séparément. Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus concernant la réduction de l'hématite en magnétite par le mélange réducteur $H_2 + H_2O$.

Lors de la réduction de l'hématite en magnétite, un changement de structure important apparaît. Ce changement s'accompagne d'une dégradation de l'oxyde comme l'ont observé BRILL-EDWARD /69/ et W. LU /70/, ou d'une croissance épitaxiale de la magnétite sur l'hématite initiale, différentes suivant la température de réduction (BURSILL /16/, HEIZMANN /17/). Il est donc clair que cette réaction conditionne les suivantes. Pourtant les constantes cinétiques relatives à cette première réduction sont mal connues. Les chercheurs qui ont travaillé sur la réduction de l'hématite en magnétite ne sont pas toujours d'accord sur le processus réactionnel réglant la vitesse de la réaction, aussi il n'est pas étonnant que les énergies d'activation varient de 14,5 à 33 kcal/mole (Tableau 2.1.). Ce tableau fait ressortir deux valeurs moyennes de l'énergie d'activation correspondant respectivement à 22 et 30 kcal/mole.

Dans le but de déterminer les constantes cinétiques de la réaction chimique, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales qui nous permettent d'observer le régime chimique. Nous avons travaillé sur des poudres d'hématite de synthèse, constituées de microcristaux très fins que nous avons parfaitement caractérisés, pour que l'épaisseur réduite reste toujours faible afin que les phénomènes de diffusion ne viennent pas perturber l'acte chimique lui-même.

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1.1.-Préparation des poudres

Les poudres d'hématite de synthèse utilisées sont obtenues à partir d'un gel d'hydroxide ferrique résultant de la précipitation d'une solution de nitrate ferrique par l'ammoniaque. Le précipité est lavé à l'eau distillée puis séché à 200°C (BECKER /71/). Ces poudres sont ensuite chauffées à des températures variant de 500°C à 900°C, pendant des temps très supérieurs à la durée d'une réaction de réduction, afin de pouvoir négliger l'influence du frittage de l'hématite durant la réaction. Ce traitement thermique permet d'obtenir une gamme de poudres d'hématite dont les surfaces spécifiques (mesurées à l'argon par la méthode B.E.T.) s'échelonnent entre 0,33 et 9 m²/g, ce qui correspond à des rayons variant respectivement de 17,3 x 10⁻⁵ à 0,63 x 10⁻⁵ cm. Leur observation au microscope à balayage (Figure 2.1.), au microscope électronique et aux rayons X, montre que, pour une surface spécifique donnée, les particules sont des cristallites, approximativement sphériques, de même rayon moyen /62/. L'analyse de ces poudres au LAMMA montre que les seules impuretés présentes sont le sodium (0,01 %), l'aluminium (0,005 %) et le potassium (0,005 %).

1.2.- Préparation du réacteur

Une faible quantité d'hématite (comprise entre 50 et 100 mg) est dispersée dans de la laine de quartz pour isoler chaque particule, évitant ainsi leur interaction. L'ensemble est placé dans une nacelle en fil de platine pour permettre au gaz réducteur d'atteindre toutes les particules. Cette nacelle, suspendue à un fil de platine, est placée dans le tube laboratoire d'une thermobalance (Figure 2.2.).

Le mélange réducteur H₂/H₂O est préparé à partir d'un courant d'hydrogène (N 55) se chargeant en vapeur d'eau dans un saturateur. Ce saturateur est constitué d'une colonne à pastilles de verre fritté permettant une dispersion de l'hydrogène dans l'eau. L'ensemble est immergé dans une cuve dont la température est maintenue supérieure, de quelques degrés, à celle définie par le rapport H₂/H₂O du mélange réducteur utilisé. Pour ajuster la

concentration, l'excès de vapeur est éliminé par le passage du mélange gazeux dans un condenseur. Ce condenseur est constitué par trois colonnes en série, également immergées dans un bain dont la température est réglée à 0,1°C près. Le mélange H_2/H_2O , constitué dans le saturateur, perd son excès d'eau par condensation. Ce système permet d'avoir un mélange $H_2 + H_2O$ où la pression partielle de la vapeur d'eau P_{H_2O} est fixée, et ne dépend que de la température du système saturateur-condenseur. La pression totale dans cet ensemble est égale à la pression atmosphérique.

Le mélange gazeux est ensuite amené dans la thermobalance par un circuit en tube de cuivre. Tous les conduits sont thermostatés à une température supérieure à 100°C pour éviter la condensation de la vapeur d'eau sur les parois (Figure 2.3.).

AUTEURS	INTERVALLES DE TEMPERATURE EN°C	AGENT REDUCTEUR	MATERIAU DE DEPART	ENERGIE D'ACTIVATION en k cal/mole
KUZENTSOV /72/	300°	H_2		30
HANSEN /73/	450°	H_2	minerai	14.6
COLOMBO /74/	250 - 400	H_2	minerai et poudre synthétique	26
NABI /75/	800 - 1000	$H_2 + H_2O$	cylindre de minerai	22
DOBOVISEK /76/	300 - 350	H_2	minerai	33
NABI /45/	650 - 800	$H_2 + H_2O + N_2$	poudre synthétique	33
GABALLAH /77/	340 - 600	$H_2 + N_2$	poudre "MERCK"	23,5
YANAGIYA /78/	700 - 1000	H_2	poudre synthétique	27
SRINIVAVAN /79/	690 - 800	$H_2 + H_2O$	minerai	14,5

Tableau 2.1.

1.3.- Choix des températures

Les températures de réduction employées, comprises entre 500 et 800°C, sont maintenues constantes durant toute la réaction. Elles ont été choisies inférieures ou égales aux températures du traitement thermique afin d'éviter un nouveau frittage de l'hématite qui risquerait d'en modifier les caractéristiques initiales.

1.4.- Choix du débit gazeux

Le gaz réducteur est envoyé sur l'échantillon, préalablement porté à la température de réduction, en atmosphère neutre (hélium).

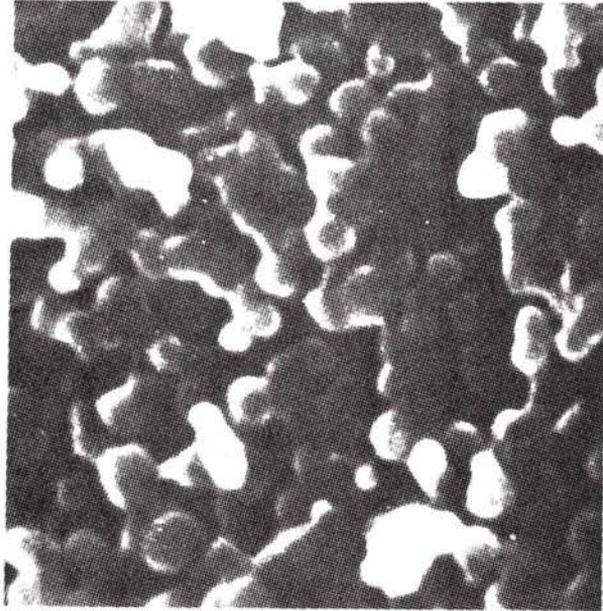
Les débits gazeux employés sont compris entre 50 et 220 l/h suivant la pression partielle de la vapeur du mélange réducteur utilisé. Ces débits correspondent à des vitesses linéaires dans le tube laboratoire comprises entre 3 et 12 cm/s.

Des quantités différentes, comprises entre 50 et 150 mg, de poudre de même surface spécifique, ont été réduites dans les mêmes conditions de température, de pression et de débit. La valeur minimale du débit a alors été choisie de telle sorte que les écarts entre les temps de réduction totale n'excèdent pas 5 %. Dans ces conditions de débit, nous pouvons donc considérer que la poudre se réduit comme N particules indépendantes de même rayon moyen et que la concentration C_0 au voisinage de celle-ci demeure constante au cours de la réaction.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1.- Analyse des courbes thermogravimétriques

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placé nous permettent d'étudier la cinétique de réduction de chaque particule en appliquant les lois de réduction relatives aux sphères denses. L'avancement $\alpha = 1 - X$ de la réaction, qui représente la perte de poids relative de l'échantillon, est déterminé à partir des courbes thermogravimétriques.



0,2 μ

Figure 2.1. : Poudre d'hématite de $S_g = 3,8 \text{ m}^2/\text{g}$, observée au microscope électronique à balayage.

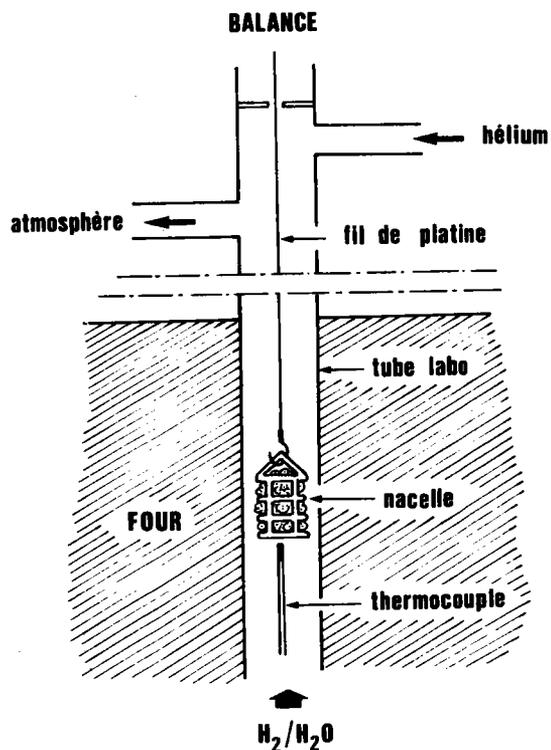


Figure 2.2. : Réacteur : la poudre est dispersée dans la laine de quartz à l'intérieur d'une nacelle en fil de platine.

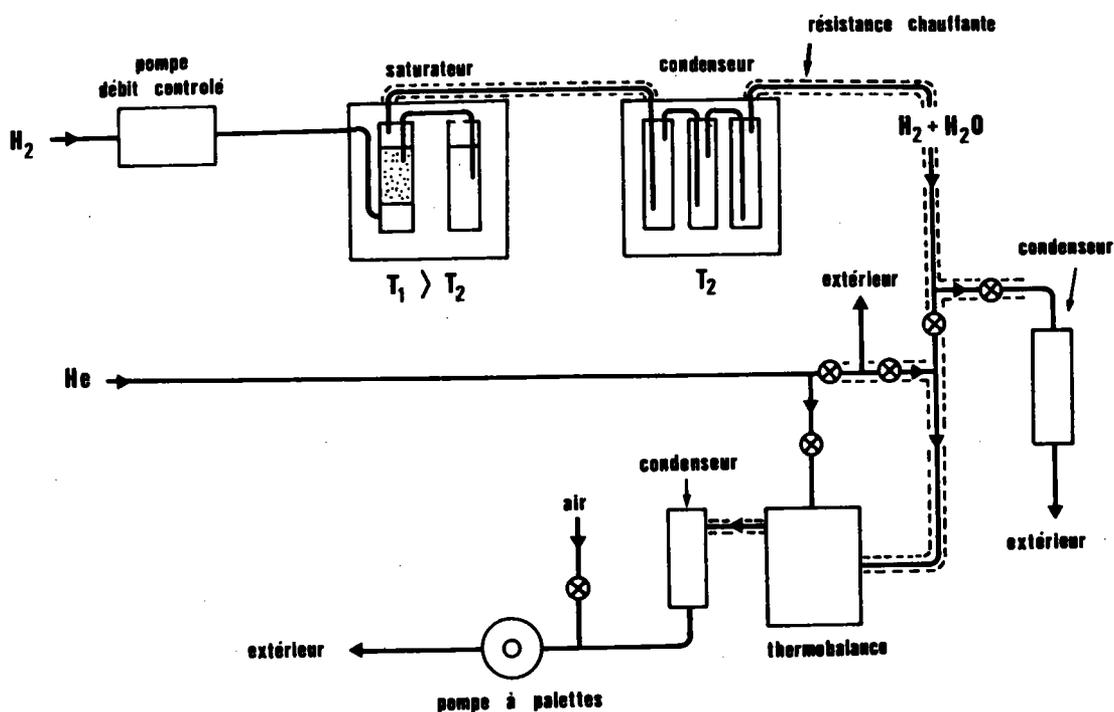


Figure 2.3. : Représentation schématique de la circulation des gaz dans le réacteur H_2/H_2O .

X représente le rapport du poids d'oxygène restant à enlever au temps t, au poids total d'oxygène à enlever, soit :

$$X = \frac{\Delta Pr}{\Delta P_{tot}} \quad (2.1.)$$

A partir des valeurs de α , il est possible de déterminer l'épaisseur relative de la couche réduite ou pénétration relative :

$$\frac{R_o - R_i}{R_o} = \frac{z}{R_o} = 1 - X_{HM}^{1/3} \quad (2.2.)$$

qui représente la position de l'interface réactionnel à l'intérieur des particules (Figures 2.4.),

avec : R_o = rayon initial de la particule

R_i : rayon de l'interface réactionnel.

Sur la figure 2.5., nous avons reporté une courbe thermogravimétrique et la pénétration relative correspondante, en fonction du temps. Nous remarquons que, du début à la fin de la réaction, la pénétration relative est représentée par une droite passant par l'origine. Cette droite a pour expression :

$$1 - X_{HM}^{1/3} = k_{HM} t = \frac{t}{(t_{fc})_{HM}} \quad (2.3.)$$

$(k)_{HM}$ est la constante de vitesse de la réaction hématite-magnétite exprimée en S^{-1}

$(t_{fc})_{HM}$ est le temps final de la réaction lorsque celle-ci évolue en régime chimique.

Il en résulte que :

- la vitesse de progression du front réactionnel est constante
- l'effet perturbateur de la diffusion est négligeable.

La réaction évolue donc entièrement en régime chimique ou interfacial du début à la fin de la réaction. Nous avons observé le régime chimique initial sur tous nos échantillons quelles que soient nos conditions opératoires. Toutefois, pour quelques échantillons réduits à une température de 500°C, la réaction, lorsqu'elle touche à son terme, s'écarte du régime chimique. Cet écart est dû au début de l'influence de la diffusion.

La vitesse expérimentale de la réaction (Figure 2.7.) est déterminée par dérivation de la courbe thermogravimétrique (Figure 2.6.). La variation de cette vitesse expérimentale en fonction de l'avancement α est représentée figure 2.7. Si nous comparons cette courbe avec la courbe théorique des vitesses, calculée à partir de la relation (2.4.) établie par HEIZMANN /62/, nous voyons qu'il y a un bon accord (Figure 2.7.) :

$$V_c = \frac{3}{(t_{f_c})_{HM}} X^{2/3} \Delta P_{tot} \quad (2.4.)$$

Il en résulte que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface de l'interface réactionnel qui varie comme le terme $X^{2/3} = \frac{4\pi}{4\pi} \frac{R_i^2}{R_o^2}$.

Nous pouvons alors définir la vitesse spécifique initiale :

$$V_{0c} = \frac{3}{(t_{f_c})_{HM}} \quad (2.5.)$$

qui représente la vitesse initiale de la réaction ($X = 1$) par unité de perte de poids.

2.2.- Influence de la surface spécifique

La variation de la vitesse spécifique initiale de la réaction chimique, en fonction de la surface spécifique, pour une température et une concentration données, montre que la vitesse spécifique initiale est proportionnelle à la surface spécifique (Figure 2.8.). La vitesse initiale de la réaction

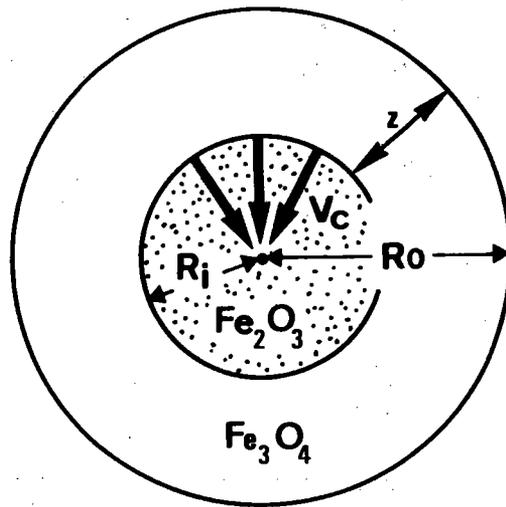


Figure 2.4. : Représentation schématique de l'avancement de l'interface réactionnel hématite-magnétite.

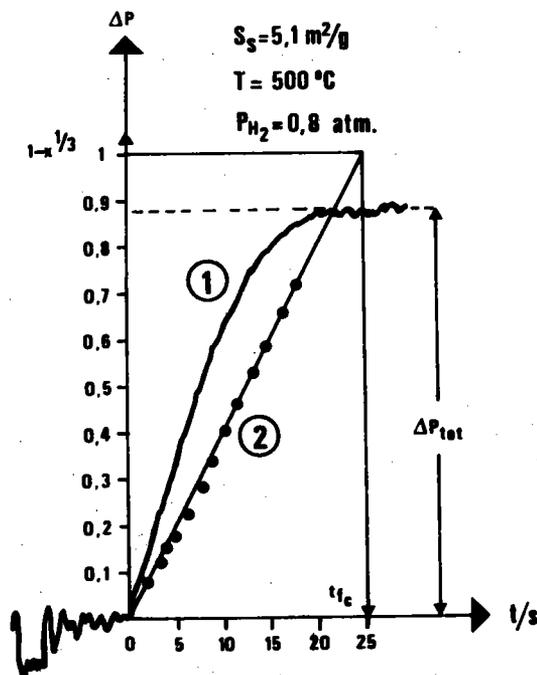


Figure 2.5. : Réduction de poudre d'hématite en magnétite par le mélange H_2/H_2O .

- (1) Courbe thermogravimétrique.
- (2) Courbe pénétration relative correspondante.

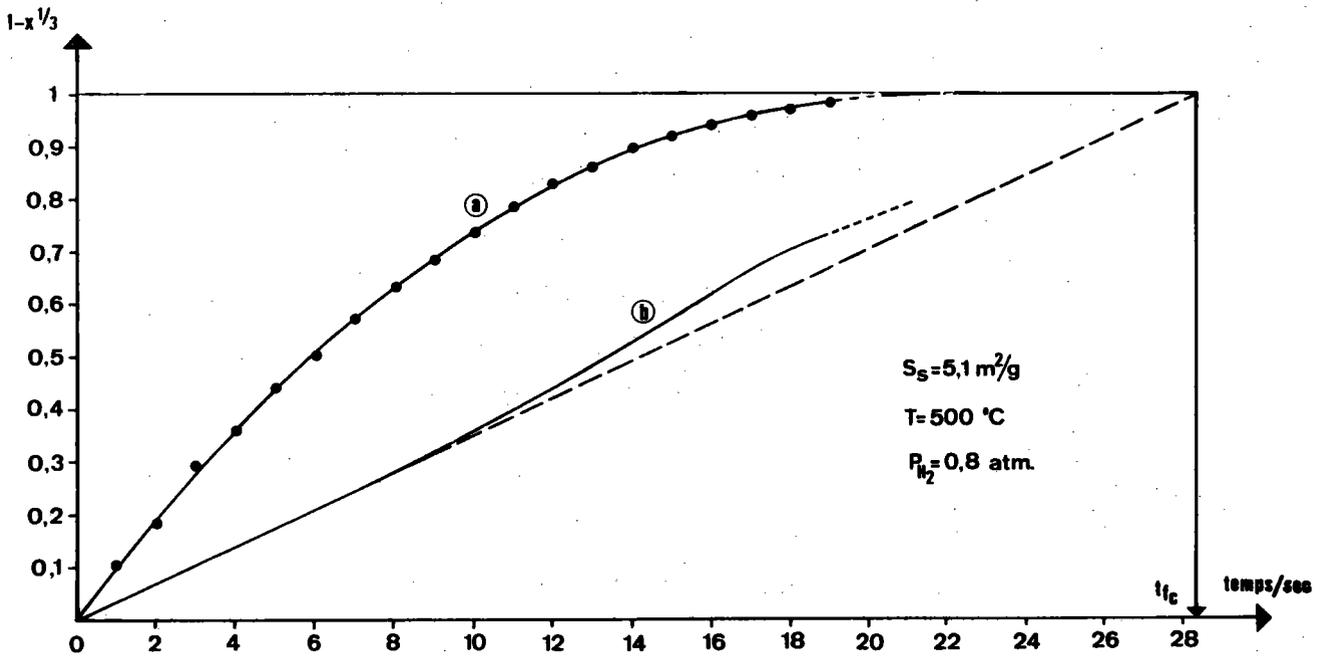


Figure 2.6. : Réduction de poudre d'hématite en magnétite par un mélange H_2/H_2O .

- (a) Courbe thermogravimétrique lissée.
- (b) Courbe de pénétration relative correspondante.

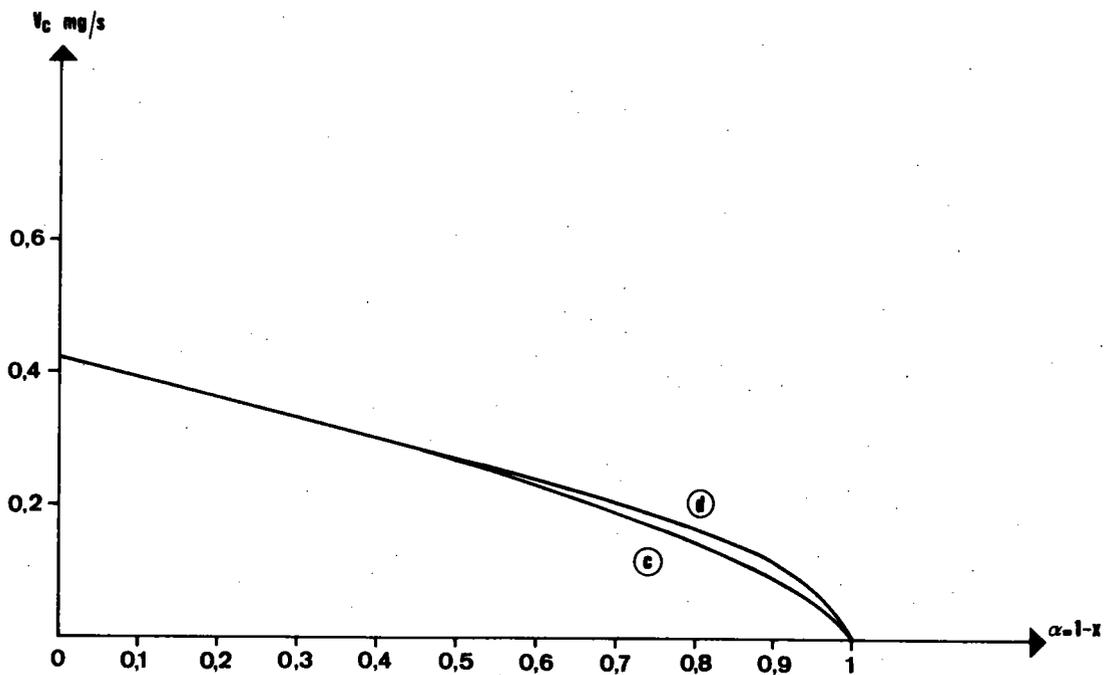


Figure 2.7. : Réduction de poudre d'hématite en magnétite par un mélange H_2/H_2O .

- (c) Courbe de la vitesse expérimentale obtenue par dérivation de la courbe (a).
- (d) Courbe théorique de la vitesse chimique de la réaction.

chimique est alors proportionnelle à la surface réactionnelle initiale. La vitesse de la réaction chimique est donc proportionnelle du début à la fin de la réaction à la surface de l'interface réactionnel.

2.3.- Influence de la pression partielle d'hydrogène

Pour des poudres de même surface spécifique, réduites à température constante, sous des pressions d'hydrogène variables, nous constatons que :

- pour des poudres de surface spécifique de 0.73, 4.6 et 5.1 m²/g, les vitesses spécifiques sont proportionnelles au carré de la pression partielle d'hydrogène $P_{H_2}^2$ (Figure 2.9.);

- pour des poudres dont la surface spécifique est de 9 m²/g, l'ordre de la réaction tendrait vers 1 pour des pressions partielles élevées (Figures 2.9. et 2.10.).

Ces résultats concordent avec ceux trouvés par W.K. LU. Cet auteur a d'abord supposé que cette réaction était du premier ordre /75/, puis, dans des travaux plus récents, il indique que la réaction serait du deuxième ordre /45/. Cette observation pourrait s'expliquer par un changement de mécanisme régulateur de la cinétique de la réaction chimique, perturbée par l'adsorption d'eau /80/, qui, comme tout phénomène d'adsorption est fonction de la surface. Cependant cette hypothèse reste à confirmer.

La vitesse de la réaction chimique étant proportionnelle à la surface de l'interface, nous pouvons écrire les deux lois suivantes :

$$V_c = k_{HM} (P_{H_2} - P_{H_2}^*) 4\pi R_0^2 X_{HM}^{2/3} \quad (2.6.)$$

dans le cas d'une réaction du premier ordre

$$V_c = h_{HM} (P_{H_2} - P_{H_2}^*)^2 4\pi R_0^2 X_{HM}^{2/3} \quad (2.7.)$$

dans le cas d'une réaction du deuxième ordre.

k_{HM} = constante cinétique dépendant de la température lorsque la réaction est du premier ordre

h_{HM} = constante cinétique dépendant de la température lorsque la réaction est du deuxième ordre

P_{H_2} = pression partielle d'hydrogène à l'extérieur de la particule

$P_{H_2}^*$ = pression partielle de l'hydrogène correspondant à l'équilibre entre l'hématite et la magnétite

$4\pi R_0^2 X^{2/3}$ est un terme représentant la surface de l'interface réactionnel.

Dans des travaux précédents HEIZMANN /49/ a montré que la loi représentant la variation de la pénétration relative en fonction du temps a pour expression :

$$1 - X_{HM}^{1/3} = \frac{k_{HM}(P_{H_2} - P_{H_2}^*)}{R_0 m q} t = \frac{t}{(t_{fc})_{HM}} \quad (2.8.)$$

dans le cas où la réaction chimique est du premier ordre.

Par analogie, nous pouvons également écrire, dans le cas où la réaction chimique est du deuxième ordre :

$$1 - X_{HM}^{1/3} = \frac{h_{HM}(P_{H_2} - P_{H_2}^*)^2}{R_0 m q} t = \frac{t}{(t_{fc})_{HM}} \quad (2.9.)$$

avec : m = masse de l'atome d'oxygène

q = nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume.

2.4.- Influence de la température et énergie d'activation

A partir du temps final de réaction, déduit des courbes pénétration relative, nous avons calculé les valeurs des constantes de vitesse k et h

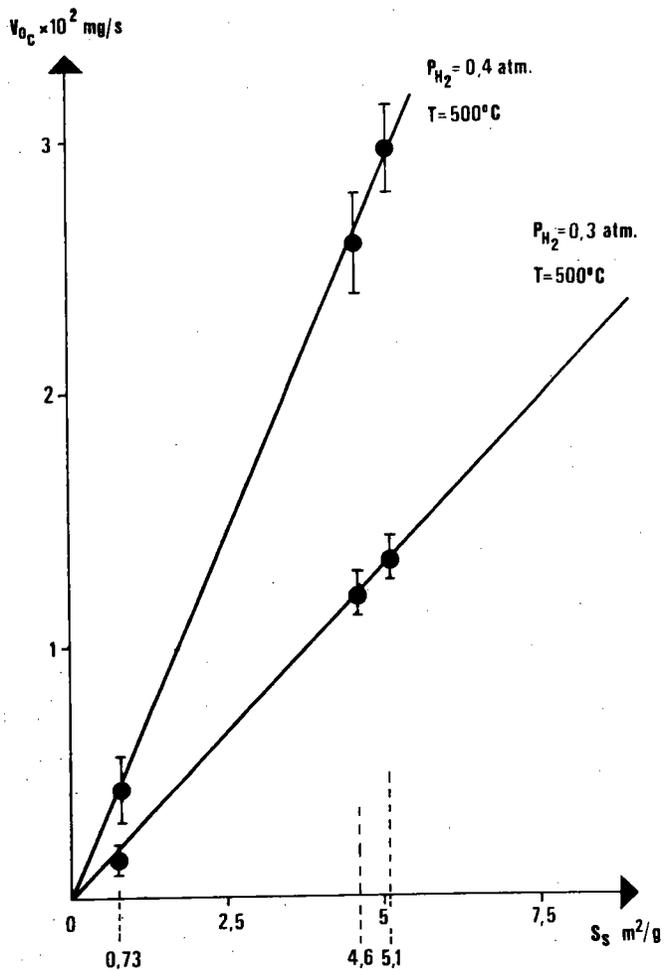


Figure 2.8. : Variation de la vitesse spécifique initiale de la réaction hématite-magnétite en fonction de la surface spécifique.

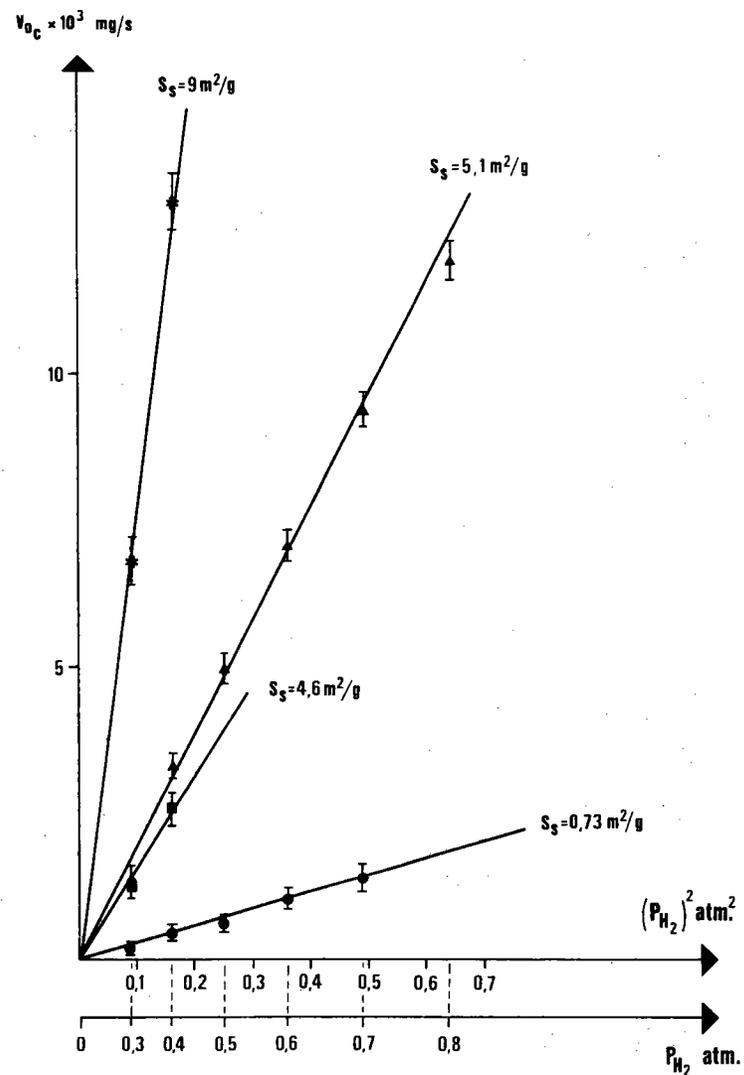


Figure 2.9. : Variation de la vitesse spécifique initiale de la réaction hématite-magnétite en fonction du carré de la pression d'hydrogène. $T = 500^\circ\text{C}$.

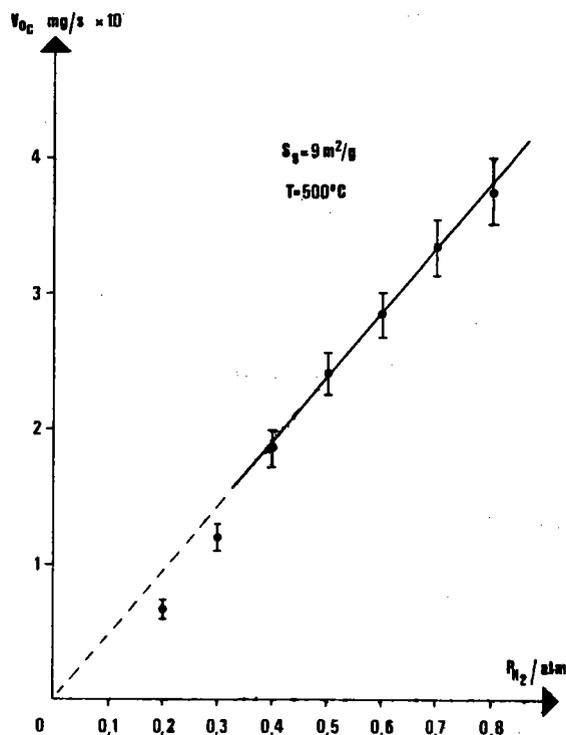


Figure 2.10. : Variation de la vitesse spécifique de la réaction hématite-magnétite en fonction de la pression d'hydrogène.

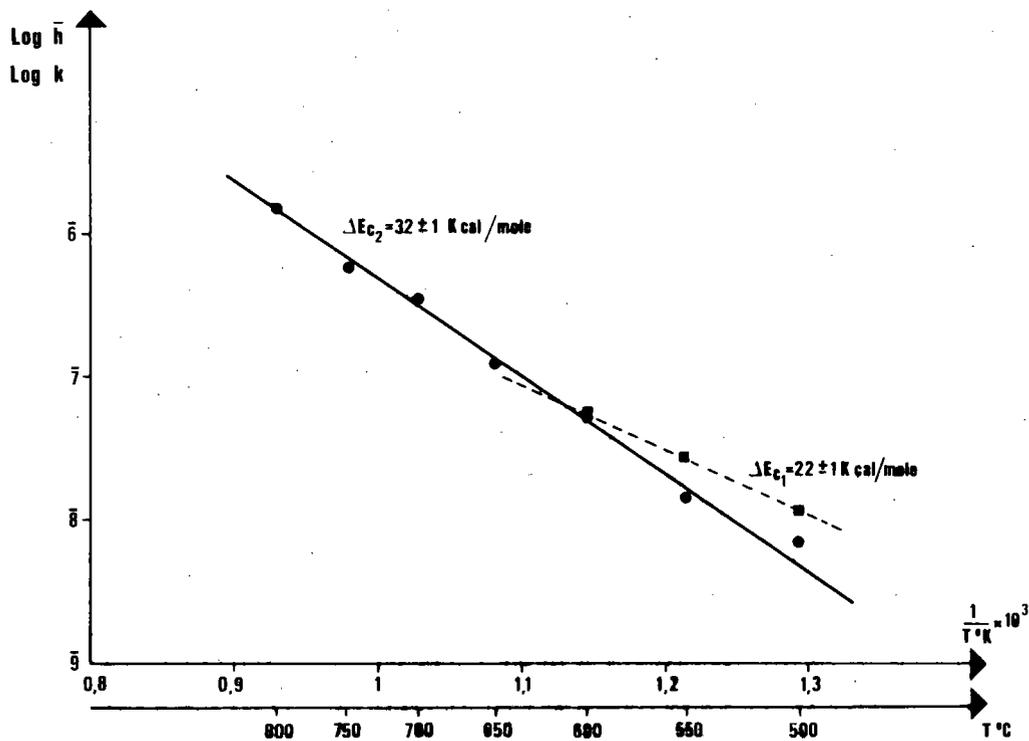


Figure 2.11. : Variation des constantes de vitesse de la réaction hématite-magnétite en fonction de la température.
 ----- constante k_{HM} (réaction du premier ordre)
 ———— constante \bar{h}_{HM} (réaction du deuxième ordre).

selon que la réaction chimique suit une loi du premier ou du deuxième ordre (Tableaux 2.2. et 2.3.). La variation de ces constantes en fonction de l'inverse de la température suit la loi d'Arrhénius (Figure 2.11.) :

- quand la réaction chimique est du premier ordre, nous avons

$$k_{HM} = k_{o_{HM}} \exp \left(- \frac{\Delta E_{c_1}}{RT} \right) \quad (2.10.)$$

avec : $k_{o_{HM}} = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ mole s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$

R = constante des gaz parfaits

ΔE_{c_1} = énergie d'activation dont la valeur est $\Delta E_{c_1} = 22 \pm 1 \text{ kcal/mole}$

- quand la réaction chimique est du deuxième ordre, nous avons

$$h_{HM} = h_{o_{HM}} \exp \left(- \frac{\Delta E_{c_2}}{RT} \right) \quad (2.11.)$$

avec : $h_{o_{HM}} = 5 \text{ mole s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-2}$.

L'énergie d'activation a pour valeur dans ce cas $\Delta E_{c_2} = 32 \pm 1 \text{ kcal/mole}$.

T°C	P _{H2}	S _s cm ² /g	Tf _c (s)	h	h̄
500°C	0,3	4,6	250	6 · 10 ⁻⁹	7.5 · 10 ⁻⁹
		5,1	228	6,9 · 10 ⁻⁹	
	0,4	0,73	720	7,4 · 10 ⁻⁹	
		4,6 5,1	115 100	6,9 · 10 ⁻⁹ 7,5 · 10 ⁻⁹	
	0,5	0,73	480	7 · 10 ⁻⁹	
		5,1	60	8 · 10 ⁻⁹	
0,6	0,73	280	8,4 · 10 ⁻⁹		
	5,1	42	8 · 10 ⁻⁹		
0,7	0,73	210	8,3 · 10 ⁻⁹		
	5,1	32	7,7 · 10 ⁻⁹		
0,8	5,1	25	7,5 · 10 ⁻⁹		

Tableau 2.2. : Calcul de la constante de vitesse h.

T°C	500	550	600	650	700	750	800
\bar{h}	7.46×10^{-9}	1.36×10^{-9}	5.53×10^{-8}	1.21×10^{-8}	3.56×10^{-7}	5.75×10^{-7}	1.5×10^{-6}
\bar{k}	1.14×10^{-8}	2.7×10^{-8}	5.7×10^{-8}				

Tableau 2.3. : Valeur des constantes de vitesse h et k en fonction de la température.

Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi trouvées confirment celles avancées par NABI (Tableau 2.1.), ainsi que les deux valeurs moyennes calculées à partir des résultats des autres auteurs. Les deux valeurs différentes de l'énergie d'activation confirment la présence de deux mécanismes régulateurs différents de la réaction chimique. Celle-ci consisterait en trois étapes : l'adsorption, la réaction de surface, et la désorption. La plus lente d'entre elles règle la cinétique de la réaction chimique.

Il est possible cependant que, compte tenu des grandes vitesses de réaction, le film gazeux entrave la diffusion du mélange réducteur vers la surface extérieure de l'échantillon ou du produit gazeux formé vers l'extérieur. Ceci semble peu probable car nous avons choisi des débits tels que le temps de réduction soit indépendant de la quantité de poudre réduit. Cependant, dans le paragraphe suivant, nous allons vérifier que la diffusion dans le film gazeux entourant l'échantillon est négligeable.

III. DIFFUSION DANS LA COUCHE GAZEUSE

Bien que le débit utilisé soit suffisamment important pour assurer une concentration constante au voisinage de la particule, il peut exister une couche gazeuse stagnante entourant la particule. La diffusion du mélange réducteur à travers cette couche pourrait être le processus qui règle la vitesse de la réaction.

La résistance au transfert provient essentiellement du phénomène de diffusion moléculaire à travers la couche laminaire. Ainsi pour un grain sphérique dans un écoulement stationnaire, la conductance de diffusion externe k_e , d'après la définition donnée par LE GOFF /46/ a pour expression :

$$k_e = D^{2/3} \nu^{1/6} \left(\frac{u_m}{d_g}\right)^{1/2} \quad (2.12.)$$

D : coefficient de diffusion du gaz dans le film gazeux en cm^2/s .

$\nu = \frac{\mu}{\rho}$: viscosité cinématique du fluide en stoke

μ : viscosité dynamique du gaz en poise

ρ : masse moléculaire du mélange en g/cm^3

u_m : vitesse linéaire d'écoulement du gaz en cm/s

d_g : diamètre des grains en cm

k_e : conductance de diffusion externe en cm/s

La réaction chimique à la surface de l'échantillon se fait avec une vitesse spécifique donnée par la relation :

$$V_c = B (C_{H_2} - C_{H_2}^*) S = k RT (P_{H_2} - P_{H_2}^*) S \quad (2.13.)$$

B = constante de la réaction chimique en cm/s

S = surface de l'échantillon.

Si $B \gg k_e$ la réaction chimique est très rapide et c'est la diffusion à travers la couche stagnante externe qui règle la vitesse de la réaction.

Si $B \ll k_e$ la réaction chimique est très lente et c'est la réaction à l'interface réactionnel qui régit la vitesse de la réaction.

Il est alors indispensable de calculer ces valeurs. La méthode pour calculer le coefficient k_e est donnée en annexe. Les valeurs moyennes de la conductance de diffusion \bar{k}_e , calculée pour un diamètre moyen d'une

particule égale à 10^{-5} cm, en fonction de la température, sont reportées dans le Tableau 2.4. Les valeurs de la constante $B_1 = k RT$ dans le cas d'une réaction du premier ordre, et $B_2 = h RT$ dans le cas d'une réaction du second ordre, calculées à partir des constantes de vitesse respectives, sont données dans le Tableau 2.5.

Si nous comparons les valeurs de ces coefficients à 1000°C ($\bar{B} = 1.04 \cdot 10^{-1}$ cm/s, $\bar{k}_e = 4.93 \cdot 10^3$ cm/s), température pour laquelle l'écart est le plus faible, nous voyons que :

$$\bar{k}_e \gg \bar{B}$$

Ainsi, quelles que soient les conditions expérimentales (température et concentration du mélange gazeux) la conductance de diffusion est toujours très supérieure à la vitesse de la réaction chimique. La diffusion dans le film gazeux ne perturbe donc pas la réaction et c'est bien le régime chimique que nous avons observé.

IV. COMPARAISON DES CINÉTIQUES DE RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE ET PAR L'OXYDE DE CARBONE

Les résultats que nous avons obtenus peuvent être comparés à ceux obtenus dans une précédente étude sur la réduction de poudres analogues par l'oxyde de carbone /49/. De cette comparaison nous pouvons déduire que :

1) La réaction évolue dans les deux cas en régime chimique tant que la surface spécifique est supérieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ environ. Pour des surfaces spécifiques inférieures, seule la réduction par l'oxyde de carbone est perturbée par la diffusion gazeuse. Ce fait se justifie car la diffusivité de l'oxyde de carbone dans la couche réduite est beaucoup plus faible que celle de l'hydrogène. Toutefois, il est possible que la diffusion de l'hydrogène limite également la vitesse de réaction pour des échantillons de surfaces spécifiques bien inférieures à celles que nous avons utilisées.

T°C			700	800	900	1000
u_m	5.66	$\bar{k}_e \times 10^{-3}$	3,32	3.84	4.37	4.93
en cm/s	11.32	en cm/s	4.7	5.42	6.18	6.97

Tableau 2.4. : Valeur moyenne de la conductance de diffusion en fonction de la température.

T°C	700	800	900	1000
h	$3.61 \cdot 10^{-7}$	$1.67 \cdot 10^{-6}$	$5.96 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$
B_1	$2.92 \cdot 10^{-3}$	$1.49 \cdot 10^{-2}$	$5.81 \cdot 10^{-2}$	$1.84 \cdot 10^{-1}$
k	$1.72 \cdot 10^{-7}$	$4.94 \cdot 10^{-7}$	$1.18 \cdot 10^{-6}$	$2.47 \cdot 10^{-6}$
B_2	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$4.41 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$2.62 \cdot 10^{-2}$
\bar{B} cm/s	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$9.66 \cdot 10^{-3}$	$3.48 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$

Tableau 2.5. : Valeur de la constante de la réaction chimique en fonction de la température.

2) L'ordre de la réaction chimique dans le cas de l'oxyde de carbone est toujours égal à 1, tandis qu'il est égal à 2, excepté pour des poudres de grande surface spécifique dans le cas de l'hydrogène.

3) Les énergies d'activation sont très différentes puisque celle correspondant à la réduction par l'oxyde de carbone est de 8 kcal/mole.

Les ordres des réactions de réduction par l'hydrogène et par l'oxyde de carbone étant généralement différents, nous avons choisi de comparer les vitesses de progression des interfaces réactionnels qui ont mêmes dimensions.

Les variations de ces vitesses en fonction de la température et de la concentration sont représentées sur la Figure 2.12. Sur ce diagramme est tracée la courbe d'égalité des vitesses de réaction à concentration égale. Cette courbe délimite le diagramme en deux zones.

Lorsque les réactions sont du premier ordre, l'hydrogène est le réducteur le plus efficace pour des températures de réaction supérieures à 625°C, quelle que soit la composition du mélange réducteur. Par contre, quand la réaction avec l'hydrogène est du deuxième ordre, la température à partir de laquelle l'hydrogène devient le réducteur le plus efficace n'est plus constante, mais augmente lorsque la teneur en hydrogène diminue.

Cependant, ce diagramme est tracé à partir de réactions évoluant uniquement en régime chimique. Pour des échantillons de tailles importantes (surfaces spécifiques plus faibles) le ralentissement de la vitesse de réaction, dû à la diffusion de l'oxyde de carbone, serait plus important que celui dû à la diffusion de l'hydrogène. Dans ces conditions, la température d'efficacité de l'oxyde de carbone serait inférieure à 625°C et dépendrait de la taille des échantillons.

Ainsi, contrairement à l'idée généralement admise, l'hydrogène n'est pas toujours le réducteur le plus efficace. A concentrations gazeuses égales par exemple, la réduction par l'oxyde de carbone serait la plus rapide à basse température, du moins tant que les phénomènes diffusionnels ne viennent pas perturber les réactions chimiques.

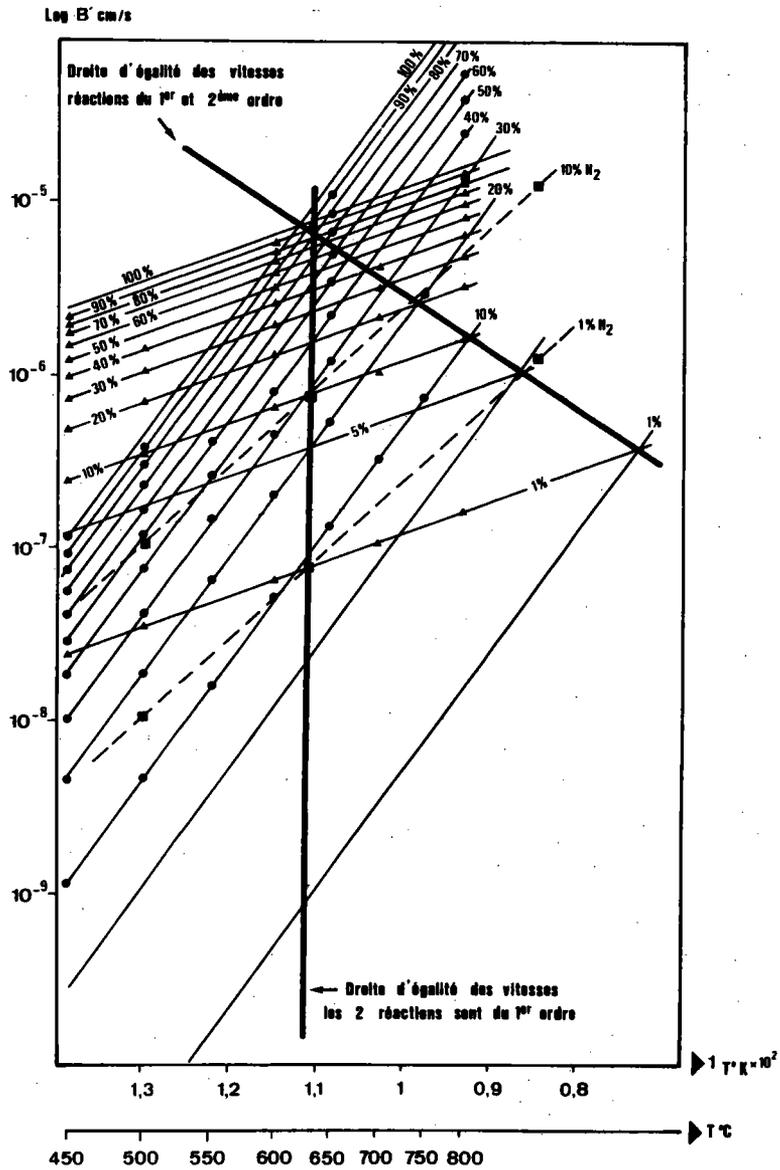


Figure 2.12. : Variation des vitesses d'avancement du front hématite-magnétite en fonction de la température et de la concentration.

- Réduction par le mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ lorsque la réaction est du deuxième ordre.
- Réduction par le mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ lorsque la réaction est du premier ordre.
- ▲ Réduction par le mélange CO/CO_2 (réaction du premier ordre).

CONCLUSION

L'étude de la réaction simple hématite - magnétite, lors de la réduction par un mélange réducteur H_2/H_2O , nous a permis d'isoler l'acte chimique des phénomènes diffusionnels et d'en déduire ses caractéristiques réactionnelles. Ainsi nous avons pu mettre en évidence deux des processus régulateurs de la réaction chimique dont les énergies d'activation et les ordres réactionnels sont différents. Leur importance relative dépend essentiellement de la concentration en vapeur d'eau et de la surface réactionnelle correspondant à l'état de division de la poudre. Nous avons pu voir également que, quel que soit l'ordre de la réaction, en régime chimique, l'interface réactionnel progresse dans les particules à une vitesse constante.

CHAPITRE - III -

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE RÉDUCTION DE LA MAGNÉTITE EN
WÜSTITE PAR LE MÉLANGE RÉDUCTEUR HYDROGÈNE-VAPEUR D'EAU

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE REDUCTION DE LA MAGNETITE EN MUSTITE PAR LE MELANGE REDUCTEUR HYDROGENE - VAPEUR D'EAU

INTRODUCTION

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

- 1.1.- Préparation des poudres
- 1.2.- Mode opératoire
- 1.3.- Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 2.1.- Mise en évidence du régime mixte
- 2.2.- Influence de la surface spécifique
- 2.3.- Influence de la pression partielle d'hydrogène
- 2.4.- Influence de la température

III. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE QUETS, ULRICH, YANAGIYA

IV. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR REDUCTION AVEC LE CO

CONCLUSION

INTRODUCTION

De par son importance industrielle, la réduction de la magnétite a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. La majorité de ceux-ci étudie la cinétique de réduction de minerai ou de poudre synthétique de magnétite jusqu'au fer. Comme pour l'hématite, les résultats sont assez divergents, suivant que l'étude porte soit sur la réaction simple magnétite \rightarrow fer (Mc KEWAN /47/, GABALLAH /77/, AL-KAHTANY /81/) pour une température inférieure à 570°C, soit sur la réaction double magnétite - wüstite - fer (QUETS /60/, STRANGWAY /82/, LIEN /83/, TRUSHENSKI /13/, ENGLISH /84/). Ainsi, lors de la réduction de boulettes de magnétite par l'hydrogène, et suivant le processus de réduction observé, les énergies d'activation varient de 3,2 kcal/mole /60/ à 41 kcal/mole /82/.

La cinétique de cette réaction, évoluant seule ou au sein d'une réaction multiple, a été étudiée en utilisant comme agent réducteur soit l'oxyde de carbone par BESSIERES /50/, MURAYAMA /68/, soit l'hydrogène par QUETS /61/, ULRICH /85/ et YANAGIYA /78/. Là encore les résultats obtenus divergent car le processus réactionnel n'est généralement pas parfaitement défini.

Pour déterminer les constantes de la réaction chimique, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales favorables à son observation. Comme dans le cas de la réduction de l'hématite, nous avons utilisé des poudres très fines, de manière à ce que les phénomènes diffusionnels, dans l'épaisseur de la couche de wüstite formée, soient négligeables pendant toute la réaction ou une grande partie de celle-ci.

I. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1.1.- Préparation des poudres

Les poudres de magnétite que nous avons utilisées sont obtenues en réduisant, par un mélange gazeux CO/CO₂ à 5% des poudres d'hématite de synthèse analogues à celles utilisées dans l'étude précédente. Ces réductions, faites dans un intervalle de températures comprises entre 650 et 1000°C, nous ont permis d'obtenir des poudres de magnétite dont les surfaces spécifiques s'échelonnent de 0,8 à 20 m²/g. L'observation de ces poudres au microscope à balayage montre qu'elles sont formées de cristallites assimilables à des sphères de même rayon moyen (Figure 3.1.). L'analyse au LAMMA montre que les seules impuretés présentes sont le sodium (0,015 %), l'aluminium (0,01 %) et le potassium (0,007 %).

1.2.- Mode opératoire

La poudre de magnétite est dispersée dans de la laine de quartz placée dans une nacelle en fil de platine. L'ensemble est placé dans le tube laboratoire d'une thermobalance. La production du mélange réducteur H₂/H₂O est obtenue de la même façon que celle décrite dans le chapitre précédent. Les débits gazeux employés sont compris entre 90 et 220 l/h. Le débit minimum est choisi de sorte que la durée d'une réduction totale, pour des quantités différentes de magnétite, reste constante. Dans ces conditions, les particules se réduisent indépendamment les unes des autres et la concentration, au front réactionnel de chacune d'elles, reste constante au cours de la réduction. La conductance de diffusion externe, dans le film gazeux entourant la particule, est du même ordre de grandeur que celle calculée dans le chapitre précédent pour une particule d'hématite. Dans ces conditions, la diffusion du mélange réducteur à travers la couche gazeuse ne perturbe pas la réaction chimique au front réactionnel.

Les températures de réduction choisies sont toujours inférieures aux températures de réduction qui ont été utilisées lors de l'élaboration de la poudre de magnétite. Cette précaution évite les risques de frittage de

la magnétite au cours de son séjour dans l'enceinte réactionnelle.

Nous avons balayé le champ de stabilité de la wüstite (Figure 3.2.) tant en température qu'en concentration des gaz réducteurs, ceci pour des surfaces spécifiques différentes.

1.3.- Méthode d'analyse des courbes thermogravimétriques

La méthode d'analyse utilisée est la même que celle employée pour l'analyse des courbes thermogravimétriques lors de la réduction de l'hématite en magnétite, puisque les particules de magnétite sont également des sphères denses. Ainsi, en régime chimique, le front réactionnel progresse à une vitesse constante.

La pénétration relative est donnée par une expression analogue à la relation (2.3.), soit :

$$1 - x_{MW}^{1/3} = k_{MW}t = \frac{t}{(t_{fc})_{MW}} \quad (3.1.)$$

et sa représentation graphique est une droite passant par l'origine, tant que la réaction chimique contrôle la réduction.

La vitesse expérimentale de la réaction est déterminée par dérivation des courbes thermogravimétriques et la vitesse théorique est donnée par l'expression :

$$V_c = \frac{3}{(t_{fc})_{MW}} x^{2/3} \Delta P_{tot} \quad (3.2.)$$

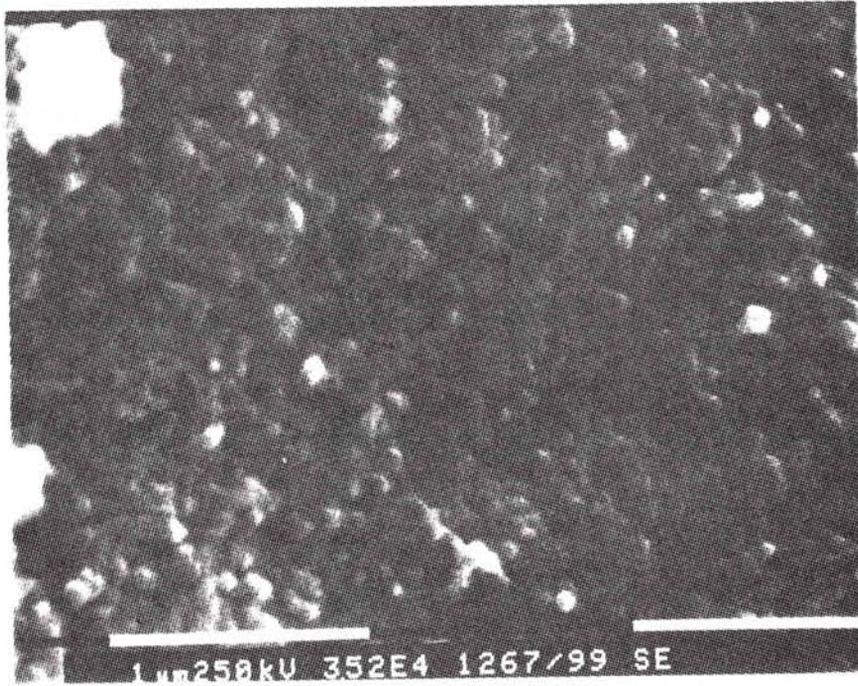


Figure 3.1. : Poudre de magnétite ($S_G = 10\text{m}^2/\text{g}$) observée au microscope électronique à balayage.

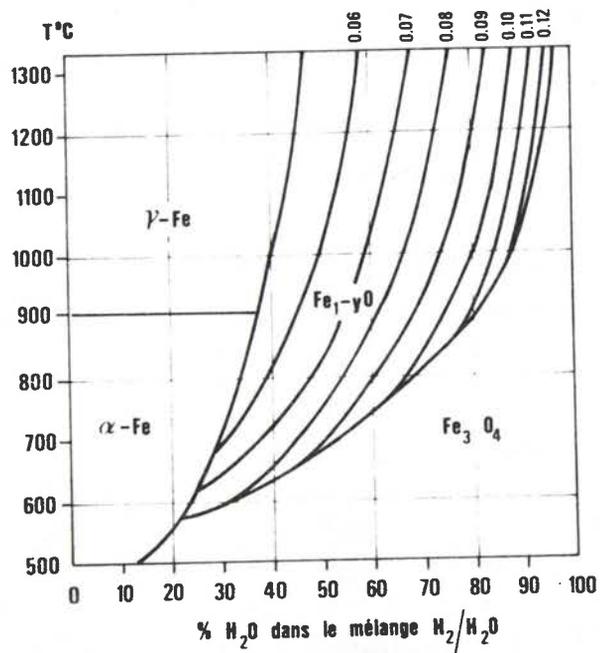


Figure 3.2. : Diagramme d'équilibre des oxydes de fer.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1.- Mise en oeuvre du régime chimique

Le régime chimique est observé durant la totalité de la réaction pour des surfaces spécifiques et des potentiels réducteurs d'autant plus élevés que la température de réduction est faible. Ainsi, par exemple, une poudre de surface spécifique égale à $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ est réduite entièrement en régime chimique pour des températures inférieures ou égales à 850°C et des pressions partielles d'hydrogène supérieures à $0,5 \text{ atm}$.

La Figure 3.3. qui représente la courbe thermogravimétrique (a) et la pénétration relative (b) correspondante, montre que cette dernière est une droite passant par l'origine du début à la fin de la réaction. La pente de cette droite nous permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction chimique. Nous constatons sur la Figure 3.4. que la vitesse expérimentale (c) et la vitesse calculée (d) sont identiques. La vitesse de la réaction est donc bien proportionnelle à la surface de l'interface réactionnel.

En régime chimique, l'interface magnétite - wüstite progresse avec une vitesse constante dans la particule.

Par contre, pour des températures, des surfaces spécifiques, et des pressions partielles d'hydrogène inférieures aux valeurs indiquées ci-dessus, la durée du régime chimique, par rapport à la durée totale de la réaction, diminue.

Pour une surface spécifique de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$, par exemple, la courbe représentant la pénétration relative s'écarte de la droite du régime chimique (Figure 3.5.), indiquant l'influence non négligeable de la diffusion dans la couche de wüstite formée. Les courbes de vitesse expérimentale et théorique, représentées Figure 3.6., ne coïncident plus. Ainsi, contrairement à la réaction hématite - magnétite qui évolue toujours en régime chimique, la réaction magnétite - wüstite peut être influencée par la diffusion. Ce phénomène est vraisemblablement dû au fait que, lors de la réaction hématite - magnétite, la destruction du réseau cristallin correspond à un bouleversement beaucoup plus important que lors de la réaction magnétite - wüstite. Il en résulte que la perméabilité de la couche de wüstite reste vraisemblablement plus grande.

Tant que les phénomènes diffusionnels sont négligeables, nous pouvons donc considérer que les lois relatives à un avancement à vitesse constante du front réactionnel sont vérifiées.

2.2.- Influence de la surface spécifique

Pour une température donnée et une pression partielle d'hydrogène constante, nous avons calculé la vitesse spécifique initiale V_{0c} de la réaction chimique, pour des échantillons de surfaces spécifiques différentes. Nous avons constaté que cette vitesse spécifique initiale est proportionnelle à la surface spécifique (Figure 3.7.).

La vitesse de la réaction chimique est donc directement proportionnelle à la surface réactionnelle, comme nous l'avons constaté lors de la réduction de l'hématite en magnétite.

2.3.- Influence de la pression partielle d'hydrogène

Pour des échantillons de même surface spécifique, réduits à température constante, nous avons étudié l'influence de la variation du potentiel réducteur ($P_{H_2} - P_{H_2}^*$) sur la vitesse spécifique initiale. Nous constatons, sur la Figure 3.8., que celle-ci est toujours proportionnelle au potentiel réducteur. La réaction chimique est donc toujours du premier ordre.

2.4.- Influence de la température

A partir de l'expression (3.3.) analogue à la relation (2.9.)

$$1 - X_{MW}^{1/3} = \frac{k_{MW} (P_{H_2} - P_{H_2}^*) t}{R_0 m q} = \frac{t}{(t f_c)_{MW}} \quad (3.3.)$$

donnant la pénétration relative, nous pouvons calculer, en fonction des conditions expérimentales, les valeurs de la constante cinétique k_{MW} de la réaction chimique (Tableaux 3.1. et 3.2.). La représentation graphique de la variation de $\text{Log}(k_{MW})$ en fonction de $1/T$ est une droite (Figure 3.9.). La constante cinétique k_{MW} suit la loi d'Arrhenius, d'expression :

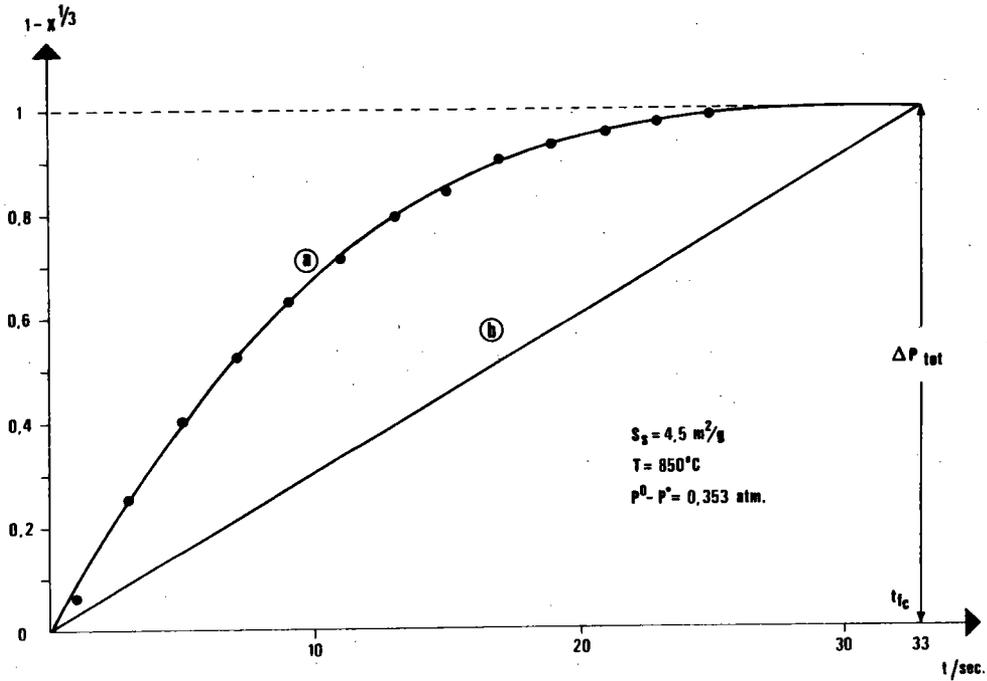


Figure 3.3. : Réduction de poudre de magnétite ($S_s = 4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) en wüstite par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

a) Courbe thermogravimétrique lissée.

b) Courbe pénétration relative correspondante.

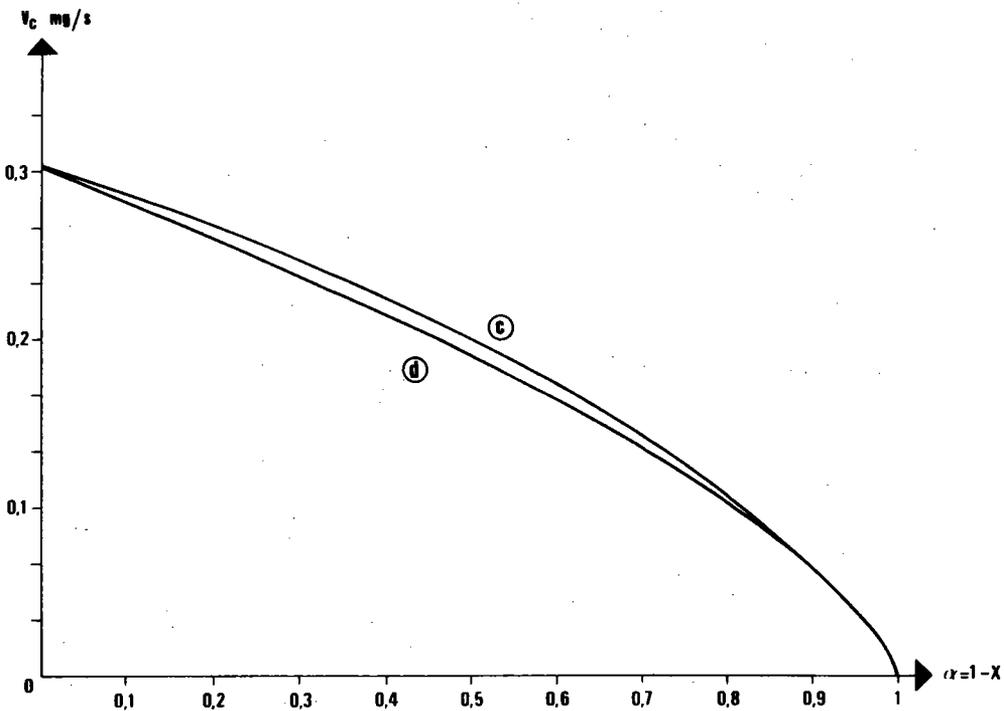


Figure 3.4. : Réduction de poudre de magnétite ($S_s = 4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) en wüstite par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

c) Courbe représentant la vitesse expérimentale obtenue par dérivation de la courbe thermogravimétrique (a).

d) Courbe de la vitesse chimique théorique de la réaction.

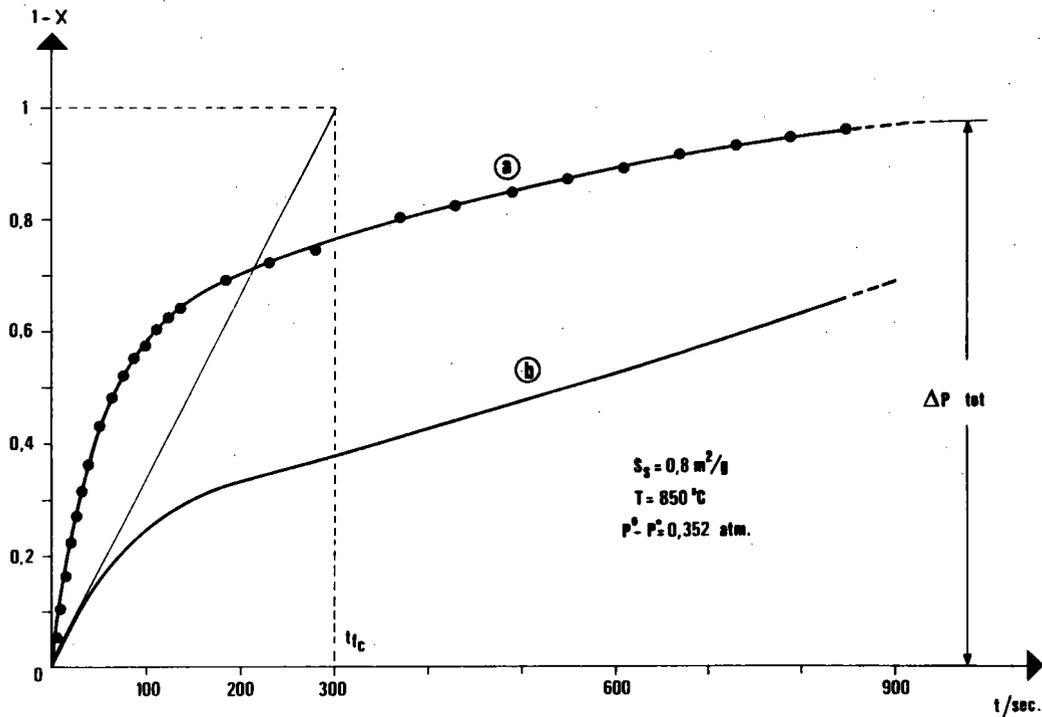


Figure 3.5. : Réduction de poudre de magnétite ($S_S = 0,8 \text{ m}^2/\text{g}$) en wüstite par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

- a) Courbe thermogravimétrique lissée.
- b) Courbe pénétration relative correspondante.

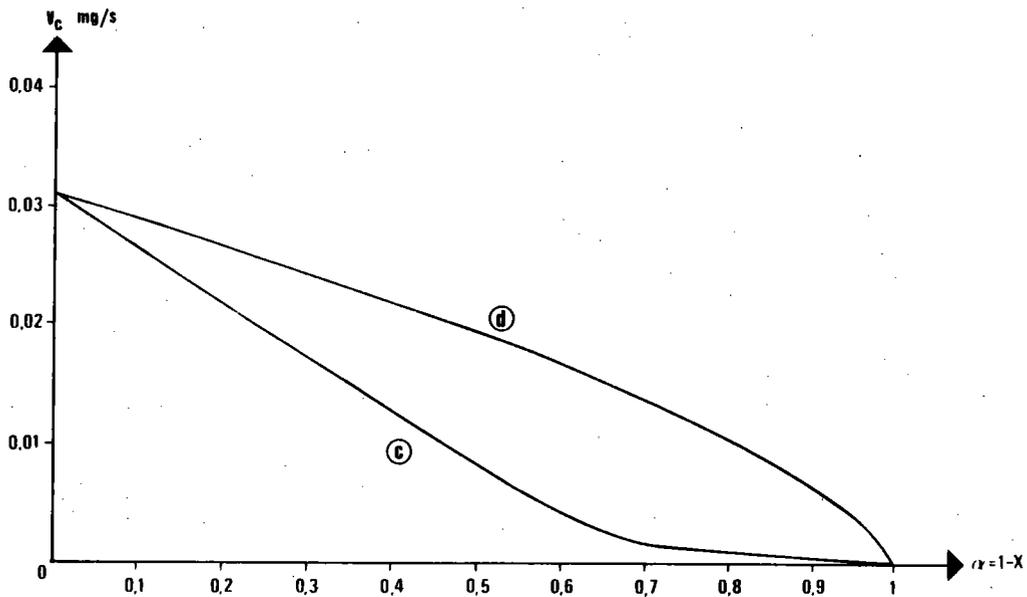


Figure 3.6. : Réduction de poudre de magnétite ($S_S = 0,8 \text{ m}^2/\text{g}$) en wüstite par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

- c) Courbe de la vitesse expérimentale déduite de la courbe a).
- d) Courbe de la vitesse chimique théorique de la réaction.

$$k_{MW} = k_{0MW} \exp \left(- \frac{\Delta E_{cMW}}{RT} \right) \quad (3.4.)$$

avec : $k_{0MW} = 1.46 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ mole}$

A partir de la pente de cette droite, nous pouvons déterminer l'énergie d'activation de la réaction chimique, soit :

$$\Delta E_{cMW} = 20 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

La valeur de la constante k_{MW} nous permet de calculer la vitesse de progression du front réactionnel en utilisant la relation :

$$B'_{MW} = \frac{k_{MW}}{mq} (P_{H_2} - P_{H_2}^*) \quad (3.5.)$$

où B' est exprimé en cm/s.

T (°C)	$P_{H_2} - P_{H_2}^*$ (atm)	S_s (cm ² /g)	t_{fc} (s)	$k \times 10^8$ (s ⁻¹ cm ⁻² atm ⁻¹ mole)	$\bar{k} \times 10^8$
800	0,286	4,5	80	1,25	1,46
		1,5	205	1,47	
	0,19	4,5	86	1,76	
		1,5	312	1,45	
		0,8	630	1,35	

Tableau 3.1. : Calcul de la constante de vitesse.

T°C	700	750	800	850	900	950	1000
$\bar{k} \times 10^8$	0,5	0,9	1,5	2	3	4,6	7,1

Tableau 3.2. : Variations de la constante de vitesse en fonction de la température.

Sur la Figure 3.10., nous avons porté les valeurs de la constante B'_{MW} , calculées pour un potentiel réducteur de 1%, en fonction de la température. Sur cette même figure, nous avons également reporté les constantes de progression de l'interface hématite - magnétite lorsque la réaction chimique est du premier ou du deuxième ordre. Nous pouvons constater que, quelle que soit la température, à potentiel réducteur égal, nous avons :

$$B'_{HM} \text{ 1\%} > B'_{MW} \text{ 1\%}$$

Pour des conditions opératoires données (concentration et température), le diagramme d'équilibre 3.2. permet de connaître le potentiel réducteur ($P_{H_2} - P_{H_2}^*$) correspondant à la réaction magnétite - wüstite. Ce potentiel étant généralement inférieur à celui correspondant à la réaction hématite - magnétite, la vitesse d'avancement du front réactionnel de la réduction hématite - magnétite est plus grande que la vitesse d'avancement du front de réaction de la réduction magnétite - wüstite.

III. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE QUETS, ULRICH ET YANAGIYA

Les résultats des études cinétiques faites par ces auteurs, sur la réduction de la magnétite en wüstite, exprimés dans les mêmes unités que celles que nous avons employées, sont regroupés dans le Tableau 3.3. et comparés aux nôtres. Nous avons choisi, quand cela était possible, les mêmes conditions expérimentales de température et de potentiel réducteur.

Nous remarquons que les vitesses de progression du front réactionnel B' ou les constantes cinétiques k sont très différentes et sont de 40 à 4000 fois plus élevées que les nôtres.

Ceci peut s'expliquer, comme l'a signalé SZEKELY /86/, par le fait que l'épaisseur du front n'étant pas négligeable dans le cas de boulettes ou de disques, le nombre de grains qui participent à la réaction est

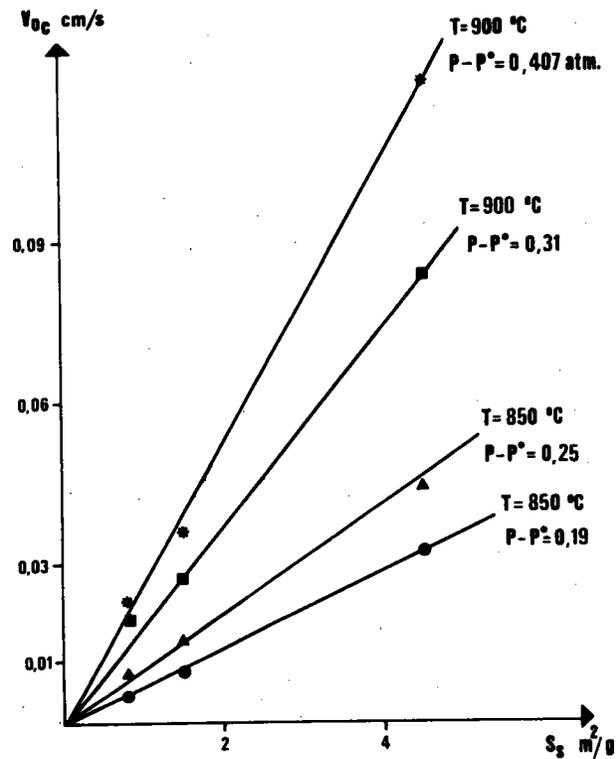


Figure 3.7. : Variation de la vitesse spécifique initiale, correspondant à la réaction magnétite - wüstite, en fonction de la surface spécifique.

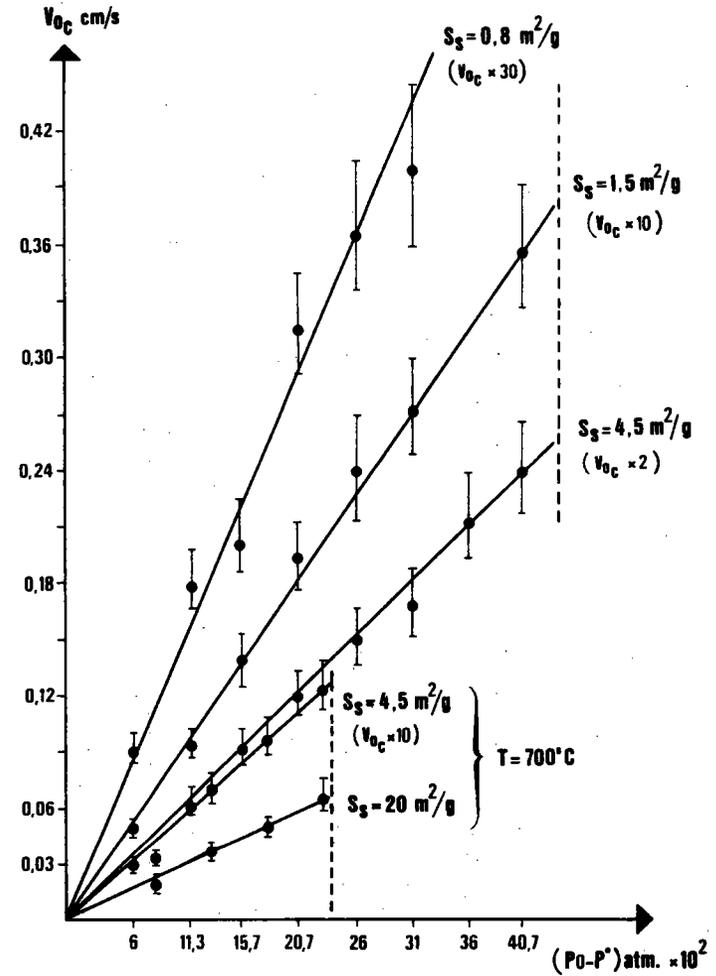


Figure 3.8. : Variation de la vitesse spécifique initiale, correspondant à la réaction magnétite - wüstite, en fonction de la pression d'hydrogène à l'interface réactionnel.

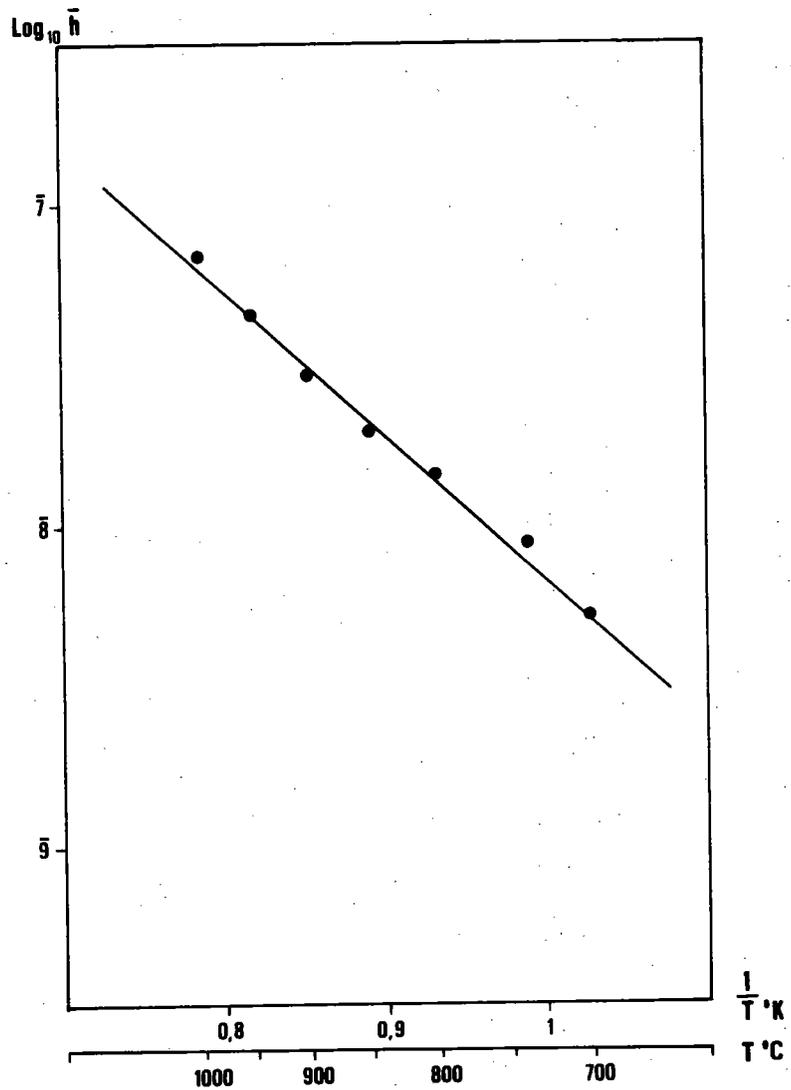


Figure 3.9. : Variation de la constante de vitesse k_{MW} en fonction de la température.

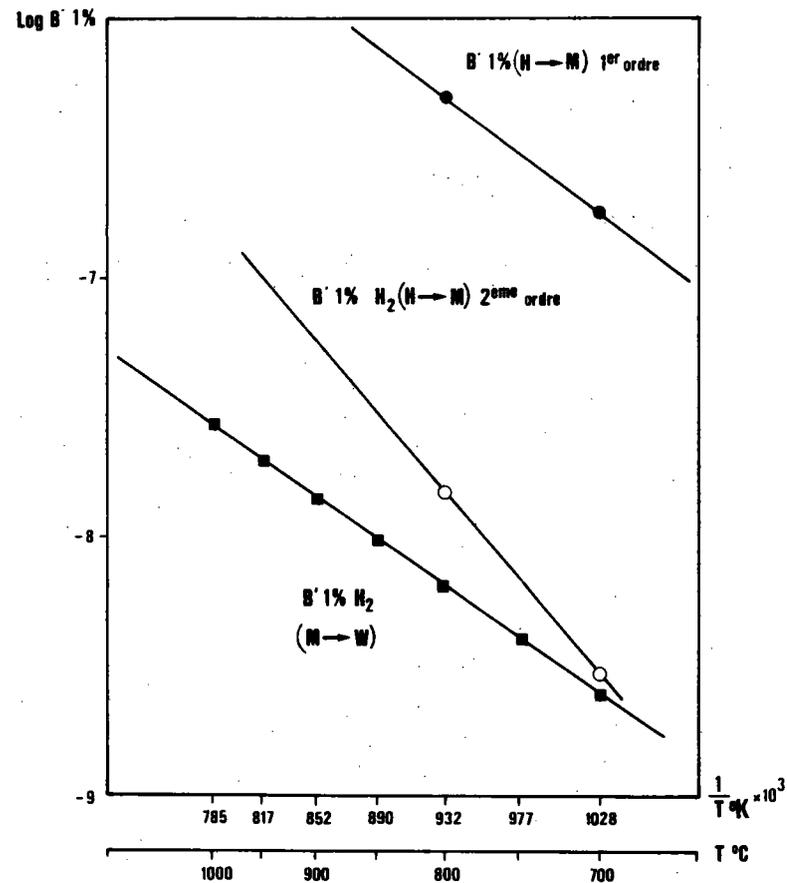


Figure 3.10. : Variation de la vitesse d'avancement du front réactionnel, ramenée à une pression d'hydrogène de 1%, en fonction de la température, pour les réactions hématite \rightarrow magnétite /49/ et magnétite \rightarrow wüstite /50/.

élevé, augmentant ainsi la surface réactive. Ainsi, la surface réactionnelle, correspondant à la surface de l'échantillon, prise en considération par ces auteurs, est certainement plus faible que la surface réactive réelle.

Cette disparité des valeurs des vitesses de réduction a également été observée lors de la réduction de boulettes d'hématite en magnétite par l'oxyde de carbone (FUNES /87/). En effet, des boulettes de même porosité, préparées à partir de poudres analogues, de différentes tailles moyennes de grains, se réduisent d'autant plus rapidement que les grains sont fins.

La valeur de l'énergie d'activation de 20 kcal/mole, que nous attribuons à la réduction contrôlée uniquement par la réaction chimique, est plus élevée que celle proposée par QUETS. Cet écart peut s'expliquer par le fait que lorsque le produit de départ est sous forme de boulette ou de disque, la valeur de l'énergie apparente de la réaction doit être comprise entre la valeur de l'énergie d'activation de la réaction chimique et celle de la diffusion intergranulaire des gaz (DELMON /43/, HEIZMANN /10/), cette dernière étant de l'ordre de 5 à 10 kcal/mole (YANAGIYA /78/, FUNES /87/). Les valeurs données par QUETS et ULRICH sont effectivement comprises entre ces valeurs. Ceci indiquerait que les réductions effectuées par ces auteurs évoluaient en un régime mixte résultant du régime chimique et de la diffusion intergranulaire. Par contre, la valeur donnée par YANAGIYA, obtenue par une réduction étagée à partir de boulettes d'hématite, semble trop élevée. La valeur élevée de la vitesse du front d'avancement de l'interface réactionnel B' laisse supposer que la réaction se fait sous un régime de diffusion gazeuse.

	QUETS /61/	ULRICH /85/	YANAGIYA /78/	SPITZER /66/	PRESENTE ETUDE	
Echantillons	disques réduits à partir de Fe_2O_3 $\varnothing = 1,2$ cm $e = 1,25$ cm	disques de fer oxydés $\varnothing = 1,6$ cm $e = 0,09$ cm	boulette réduite à partir de Fe_2O_3 $\varnothing = 1,4$ cm	boulette réduite à partir de Fe_2O_3 $\varnothing = 0,9$ cm	poudres réduites à partir de Fe_2O_3 et frittées	
T	800	800	800	900	800	900
$P_{H_2} - P_{H_2}^*$	0,29	0,3	0,3	0,8	0,29	0,8
k	$6,25 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
k/k étude	43	62	4400	430	1	1
B'	$8,45 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$4,63 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$
ΔE_c	16,4	19	28,6	-	20	
Unités : T en °C - P_{H_2} en atm - B' en $cm \cdot s^{-1}$ - k en $s^{-1} cm^{-2} atm^{-1} mole$ - ΔE_c en $k cal mole^{-1}$						

Tableau 3.3. : Comparaison des valeurs des constantes cinétiques.

IV. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR REDUCTION AVEC L'OXYDE DE CARBONE

Une étude /50/ analogue faite sur les mêmes échantillons réduits par un mélange réducteur CO/CO₂ a montré :

- que la réaction chimique contrôle toujours le début de la réduction et son importance relative dépend de la grosseur des particules;

- que cette réaction est du premier ordre;

- que la constante de vitesse de la réaction chimique suit la loi d'Arrhénius;

- que la valeur de l'énergie d'activation est égale à 25,5 k cal/mole.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux que nous avons obtenus dans cette étude. Cette comparaison fait ressortir que :

- la réaction chimique a été isolée, quel que soit le gaz réducteur, pour des poudres dont la surface spécifique est supérieure à 1 m²/g avec des températures de réduction supérieures à 850°C. Pour des surfaces spécifiques inférieures à 1 m²/g la durée du régime chimique diminue, mais est toujours présent dans les premiers temps de la réaction;

- les réactions chimiques sont toujours du premier ordre;

- les constantes de vitesse de la réaction chimique suivent une loi d'Arrhénius;

- Pour un même potentiel réducteur, la vitesse d'avancement du front réactionnel magnétite - wüstite est plus élevée lorsque l'oxyde de carbone est utilisé comme agent réducteur /88/, du moins tant que la diffusion gazeuse ne vient pas perturber la réaction chimique.

CONCLUSION

Dans cette étude sur la réduction de poudre de magnétite en wüstite, par un mélange réducteur hydrogène plus vapeur d'eau, nous avons montré que la réaction évoluait, en fonction des conditions expérimentales et de la taille des grains, soit totalement, soit partiellement, en régime chimique. La proportionnalité de la vitesse spécifique initiale au potentiel réducteur ($P_{H_2} - P_{H_2}^*$) indique que la réaction chimique est du premier ordre.

Nous avons également montré que la réaction a lieu à l'interface réactionnel, lequel progresse avec une vitesse constante.

La comparaison des vitesses du front réactionnel, des réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite, montre que pour un même potentiel réducteur, l'interface hématite - magnétite avance toujours plus rapidement que l'interface magnétite - wüstite. Ainsi, dans la réaction double hématite - magnétite - wüstite, les deux interfaces réactionnels correspondant aux réactions simples doivent exister simultanément tant que la réduction de l'hématite en magnétite n'est pas terminée.

Or, certains auteurs, tel WISWANATH, pensent que lors de la réduction de l'hématite en wüstite, la réaction magnétite - wüstite ne peut commencer que lorsque la réaction hématite - magnétite est complètement terminée. D'autres, au contraire, tel que Mc KEWAN, montrent que dans une réaction multiple les fronts réactionnels peuvent être confondus. Les résultats de nos expériences indiquent que les fronts sont généralement distincts mais que, sous certaines conditions expérimentales, ils peuvent être confondus. Pour essayer d'expliquer ces observations il est nécessaire d'étudier ces réactions lorsqu'elles évoluent au sein d'une réaction multiple.

CHAPITRE - IV -

MODÈLE DE RÉDUCTION DE SPHÈRES D'OXYDE DE FER

CHAPITRE IV

MODELE DE REDUCTION DE SPHERES D'OXYDE DE FER

INTRODUCTION

- PREMIERE PARTIE : REACTIONS DOUBLES

I. REACTIONS SIMULTANEEES

- 1.1.- Lois cinétiques
- 1.2.- Etude de la pénétration relative
- 1.3.- Triangle réactionnel

II. REACTIONS SUCCESSIVES

- 2.1.- $T_2 > (tf_c)_{12}$ Les réactions {1-2} et {2-3} se font séparément
- 2.2.- $T_2 < (tf_c)_{12}$ Les réactions {1-2} et {2-3} sont imbriquées

III. APPLICATIONS

- 3.1.- Réaction hématite - magnétite - wüstite
- 3.2.- Réaction magnétite - wüstite - fer
- 3.3.- Réaction hématite - magnétite - fer

IV. VERIFICATION EXPERIMENTALE

- DEUXIEME PARTIE : REACTION TRIPLE

I. REACTIONS SIMULTANEEES

- 1.1.- Etude de la pénétration relative
- 1.2.- Triangle réactionnel

II. REACTIONS SUCCESSIVES

- 2.1.- $T_2 > (tf_c)_{HM}$ et $T_3 > (tf_c)_{MW}$ Les trois réactions se font séparément
- 2.2.- $T_2 < (tf_c)_{HM}$ et $T_3 > (tf_c)_{MW}$ Les réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite sont imbriquées
- 2.3.- $T_2 > (tf_c)_{HM}$ et $T_3 < (tf_c)_{MW}$ Les réactions magnétite-wüstite et wüstite-fer sont imbriquées

$$2.4.- T_2 < (t_{fc})_{HM}, T_3 < (t_{fc})_{MW} \text{ et } t_2 < (t_{fc})_{HM}$$

Les trois réactions sont imbriquées

$$2.5.- T_2 < (t_{fc})_{HM}, T_3 < (t_{fc})_{MW} \text{ et } t_2 > (t_{fc})_{HM}$$

Les trois réactions sont imbriquées deux par deux

2.6.- Comparaison des courbes

III. VERIFICATION EXPERIMENTALE

IV. EXEMPLES DE DETERMINATION DES CONSTANTES CINETIQUES

V. EVALUATION DES DIFFERENTES PHASES EN PRESENCE

5.1.- Calcul de la composition d'une particule

5.2.- Vérification expérimentale

CONCLUSION

PREMIERE PARTIE

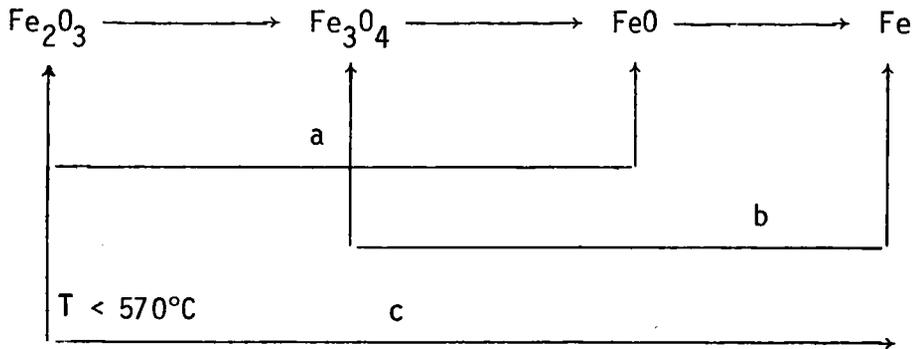
REACTIONS DOUBLES

INTRODUCTION

Dans les deux chapitres précédents concernant les réactions simples hématite \rightarrow magnétite et magnétite - wüstite, nous avons vérifié qu'en régime chimique le front de réaction dans un grain progresse avec une vitesse constante, quel que soit le potentiel réducteur du gaz. Il est raisonnable de penser, a priori, que, lorsque nous avons jumelage de plusieurs réactions, chacune d'elles donnerait lieu à un interface progressant de l'extérieur vers l'intérieur de la particule. D'après les expériences faites sur la réduction de l'hématite en fer, quelques auteurs (SPITZER /66/, TURKDOGAN /21/, ENGLISH /84/, A. BESSIERES /19/, observent effectivement la présence simultanée des différents interfaces. D'autres, au contraire, (Mc KEWAN /89/, SPITZER /65/) considèrent qu'il n'y a qu'un seul interface où se regroupent les réactions élémentaires. Enfin, une autre catégorie d'auteurs (KAWASAKI /57/, WISWANATH /90/, TRUSHENSKI /13/) pense que dans une particule ou une boulette, il n'y a pas existence simultanée des interfaces. Dans ce cas, les réactions seraient successives, c'est-à-dire par exemple que, lors de la réduction de l'hématite en wüstite, la réduction de la magnétite formée ne pourrait débiter que lorsque l'hématite aurait été complètement transformée en magnétite. Cela suppose donc l'existence d'un temps de latence ou d'incubation nécessaire au démarrage des réactions suivantes. L'existence de ce temps de latence est actuellement étudié par EL-MOUJAHID et RIST /91/ pour la réaction wustite-fer

Dans ce chapitre nous présentons un modèle, compatible avec toutes ces observations, dans lequel chacun des interfaces réactionnels, correspondant aux réactions simples, progresse avec sa vitesse propre, laquelle est constante. Pour plus de clarté, nous avons traité en premier le cas particulier des réactions doubles sans temps d'incubation pour terminer par le cas général des trois réactions couplées avec temps d'incubation. Tous les cas étudiés sont des cas particuliers de ce cas général de la réduction de l'hématite en fer lorsque celle-ci évolue en régime chimique uniquement.

Le schéma réactionnel de la réduction montre que plusieurs réactions doubles sont possibles.



Nous appellerons (1) le produit de départ, (2) le produit intermédiaire et (3) le produit final.

Considérons à l'intérieur d'une particule les deux interfaces distincts réactionnels propres à chacune des réactions élémentaires (Figure 4.1.). Leur vitesse de progression constante V_{ij} s'exprime par la relation :

$$V_{ij} = \frac{R_o - R_{ij}}{t} = \frac{z_{ij}}{t} = \frac{R_o}{(t_{f_c})_{ij}} = c^{te} \quad (4.1.)$$

R_o est le rayon initial de la particule

R_{ij} est le rayon de l'interface réactionnel entre les solides i et j au temps t

$(t_{f_c})_{ij}$ est la durée totale de progression de cet interface lorsque la réaction évolue en régime chimique

X_{ij} désigne la réaction élémentaire entre les solides i et j

z_{ij} est l'épaisseur de la couche réduite lors de la réaction ij

Cette relation peut s'exprimer en fonction des différents avancements partiels $1 - X_{ij} = 1 - \frac{R_{ij}^3}{R_o^3}$ soit :

$$\frac{z_{ij}}{R_0} = \frac{R_0 - R_{ij}}{R_0} = 1 - X_{ij}^{1/3} = \frac{t}{(t_{fc})_{ij}} = k_{ij}t \quad (4.2.)$$

où k_{ij} est la constante de vitesse de la réaction ij exprimée en s^{-1}
 $\frac{z_{ij}}{R_0}$ ou $1 - X_{ij}^{1/3}$ est appelé pénétration relative ou épaisseur relative de la couche réduite.

I. REACTIONS SIMULTANÉES (temps d'incubation égal à 0)

1.1.- Lois cinétiques

Soit une réaction double {1-3} composée de deux réactions élémentaires {1-2} et {2-3}. L'avancement global de la réaction double ($1 - X_{13}$) peut s'exprimer en fonction des deux avancements partiels ($1 - X_{12}$) et ($1 - X_{23}$) des réactions simples.

$$1 - X_{13} = \alpha_{12} (1 - X_{12}) + \alpha_{23} (1 - X_{23}) \quad (4.3.)$$

où α_{12} et α_{23} sont des coefficients dépendant de la perte d'oxygène propre à chaque réaction élémentaire.

En effet : $\alpha_{ij} = \frac{\text{perte d'oxygène au cours de la réaction } \{ij\}}{\text{perte totale d'oxygène au cours de la réaction double}}$

$$\alpha_{12} + \alpha_{23} = \alpha_{13} = 1 \quad (4.4.)$$

la relation (4.3.) peut s'écrire :

$$X_{13} = \alpha_{12} X_{12} + \alpha_{23} X_{23} \quad (4.5.)$$

En supposant que les vitesses de progression des deux interfaces V_{12} et V_{23} sont constantes, nous pouvons exprimer en fonction du temps l'avancement global de la réaction double. En effet, chaque réaction simple obéit à la loi cinétique définie par la relation (4.2.), soit :

$$z_{12}/R_0 = 1 - X_{12}^{1/3} = k_{12}t \quad \text{pour la première réaction}$$

$$z_{23}/R_0 = 1 - X_{23}^{1/3} = k_{23}t \quad \text{pour la deuxième réaction}$$

A partir de ces relations, il est possible de calculer les valeurs X_{12} et X_{23} et de les reporter dans l'expression (4.5.), soit :

$$X_{13} = \alpha_{12} (1 - k_{12}t)^3 + \alpha_{23} (1 - k_{23}t)^3$$

$$X_{13} = 1 - 3 (\alpha_{12} k_{12} + \alpha_{23} k_{23})t + 3 (\alpha_{12} k_{12}^2 + \alpha_{23} k_{23}^2)t^2 - (\alpha_{12} k_{12}^3 +$$

$$\alpha_{23} k_{23}^3)t^3 = f(t) \quad (4.6.)$$

1.2.- Etude de la pénétration relative

La position des fronts réactionnels dans l'échantillon dépend de la valeur relative de leur vitesse de progression. Deux cas sont à envisager.

A) Premier cas $V_{12} > V_{23}$

La vitesse de progression V_{12} du front de la première réaction est plus grande que la vitesse de progression V_{23} du front de la deuxième réaction. Il y a présence simultanée des deux interfaces réactionnels jusqu'à ce que le front qui progresse le plus rapidement disparaisse. Ensuite, il ne reste que l'interface relatif à la deuxième réaction.

a) Existence des deux interfaces $0 < t < (tf_c)_{12}$

Les deux interfaces sont présents dans l'échantillon. La pénétration relative correspondant à la réaction globale s'écrit à partir de la relation (4.6.) :

$$1 - X_{13}^{1/3} = 1 - f(t)^{1/3} = 1 - \{1 - 3(\alpha_{12} k_{12} + \alpha_{23} k_{23})t + 3(\alpha_{12} k_{12}^2 + \alpha_{23} k_{23}^2)t^2 - (\alpha_{12} k_{12}^3 + \alpha_{23} k_{23}^3)t^3\}^{1/3} = G(t) \quad (4.7.)$$

La pente à l'origine est donnée par la valeur de la dérivée de cette fonction au temps $t = 0$, soit :

$$G'(0) = \alpha_{12} k_{12} + \alpha_{23} k_{23} \quad (4.8.)$$

b) Existence d'un interface $(tf_c)_{12} < t < (tf_c)_{23}$

La première réaction {1-2} est terminée ($X_{12} = 0$). La relation (4.5.) devient :

$$X_{13} = \alpha_{23} X_{23} = \alpha_{23} (1 - k_{23}t)^3$$

et la pénétration relative s'écrit :

$$1 - X_{13}^{1/3} = 1 - \alpha_{23}^{1/3} + \alpha_{23}^{1/3} k_{23}t \quad (4.9.)$$

La représentation graphique de la relation (4.9.) en fonction du temps, est une droite d'ordonnée à l'origine $(1 - \alpha_{23}^{1/3})$ et de pente $\alpha_{23}^{1/3} k_{23}$.

A partir de la pente à l'origine $G'(0) = \alpha_{12} k_{12} + \alpha_{23} k_{23}$ et de la pente relative à la deuxième réaction $\alpha_{23}^{1/3} k_{23}$, il est possible de déterminer les constantes réactionnelles de chaque réaction simple k_{12} et k_{23} lorsqu'elles évoluent au sein de la réaction double.

Cas limite

Si la première réaction est instantanée $(tf_c)_{12} = 0$, la pénétration relative est réduite à deux segments de droite. ¹² Le premier, relatif à la première réaction, est confondu avec l'axe des ordonnées entre les valeurs 0 et $(1 - \alpha_{23}^{1/3})$. Le second, relatif à la deuxième réaction, correspond à la droite d'équation (4.9.). La Figure (4.2.) donne la représentation schématique en fonction du temps de ce cas limite.

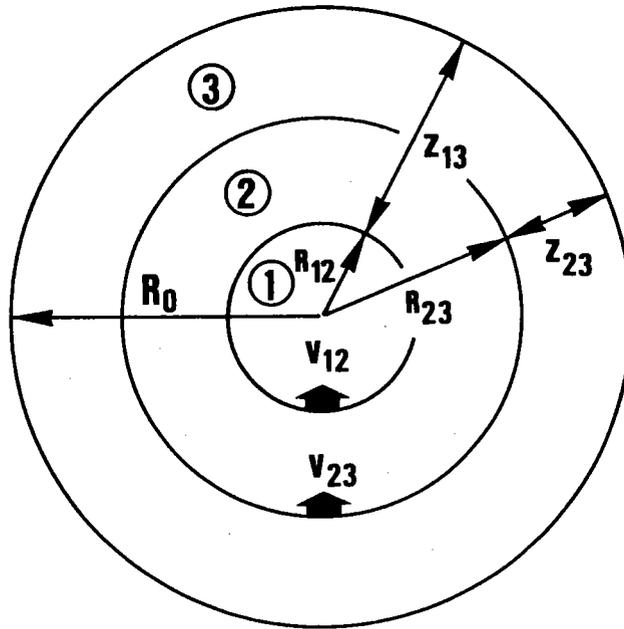


Figure 4.1. : Représentation schématique de l'avancement des fronts réactionnels dans une réaction double.

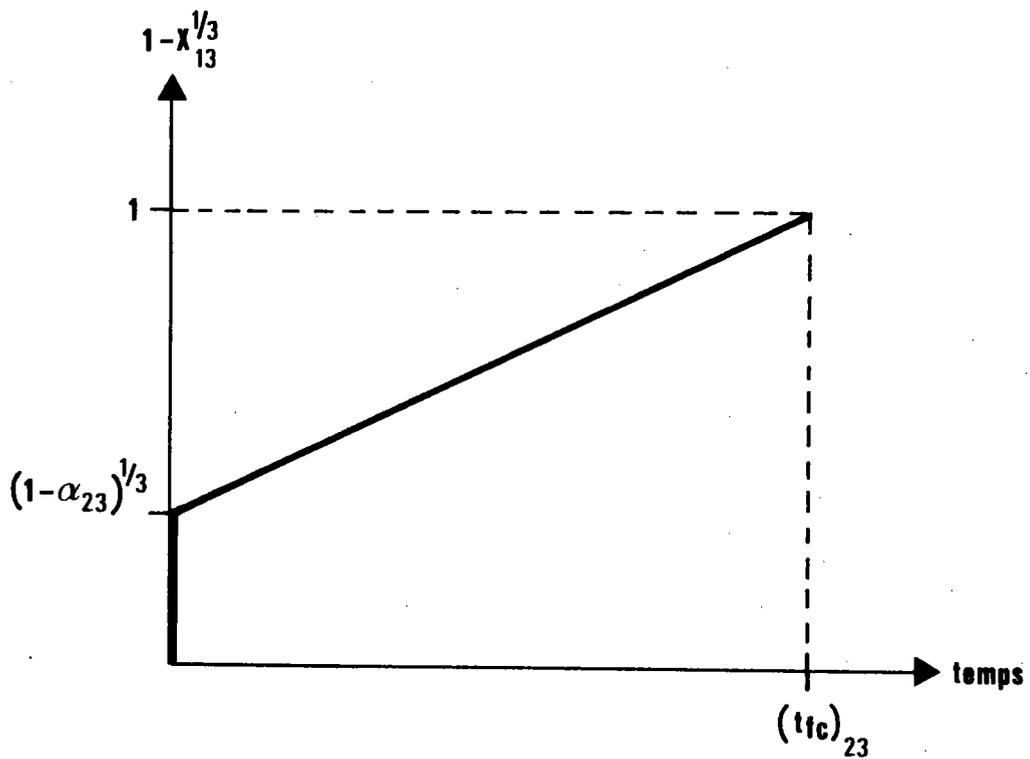


Figure 4.2. : Représentation schématique de la pénétration relative d'une réaction double en fonction du temps. Cas limite où la première réaction est instantanée.

B) Deuxième cas $V_{12} \leq V_{23}$

La vitesse de progression V_{23} de l'interface, correspondant à la deuxième réaction {2-3} est plus grande que la vitesse de progression V_{12} de l'interface correspondant à la première réaction {1-2}. Dans ce cas, l'avancement de la deuxième réaction est limité par celui de la première, les deux réactions sont simultanées, les deux fronts réactionnels sont confondus et progressent à la même vitesse. Dans ce cas la constante cinétique apparente de la deuxième réaction est égale à la constante cinétique de la première réaction : $k_{12} = k_{23}$. La relation (4.7.) s'écrit alors :

$$1 - X_{13}^{1/3} = k_{12}t = k_{23}t \quad (4.10.)$$

Cette expression est l'équation d'une ligne droite passant par l'origine du début à la fin de la réaction.

1.3.- Triangle réactionnel

Le cas précédent, correspondant à l'égalité des vitesses des fronts réactionnels, et le cas limite où la réaction est instantanée, définissent un triangle dont les sommets ont pour coordonnées (0,0), $(0, 1 - \alpha_{23}^{1/3})$ et $(\frac{1}{k_{23}}, 1)$ (Figure 4.3.). Seule la position du dernier sommet dépend de la vitesse de la réaction. Si le temps est exprimé en coordonnées réduites $((tf_c)_{23} = \frac{1}{k_{12}} = 1)$, les coordonnées du troisième sommet deviennent (1,1) et sa position est alors invariante.

Il en résulte qu'en régime chimique, quelles que soient les conditions expérimentales, la courbe représentant en coordonnées réduites la pénétration relative correspondant à une réaction double, s'inscrit toujours dans ce triangle. Sa position dans ce triangle dépend du rapport $k = k_{12}/k_{23}$ des constantes réactionnelles des deux réactions élémentaires (Figure 4.4.), ce qui permet de déterminer la cinétique de chaque réaction élémentaire au sein de la réaction double.

En effet, l'abscisse du point de raccordement de la fonction $G(t)$ et de la droite, donne le rapport des deux constantes de vitesse k_{23}/k_{12} . La connaissance de la durée totale de la réaction $(tf_c)_{23} = \frac{1}{k_{23}}$ permet de

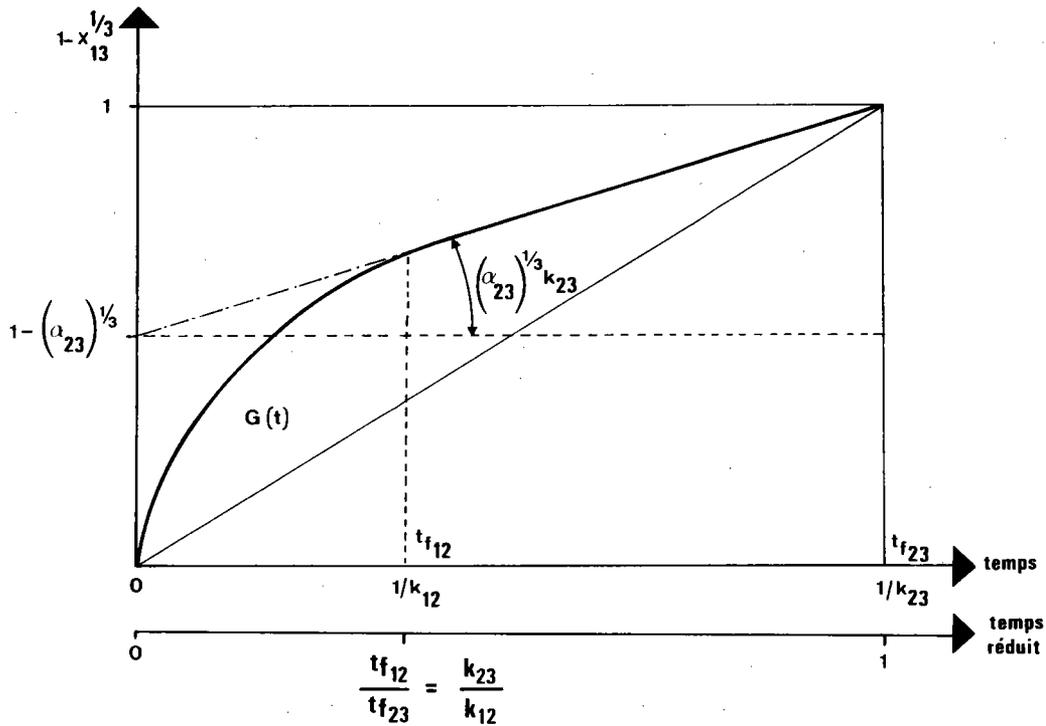


Figure 4.3. : Représentation schématique de la pénétration relative d'une réaction double en fonction du temps.

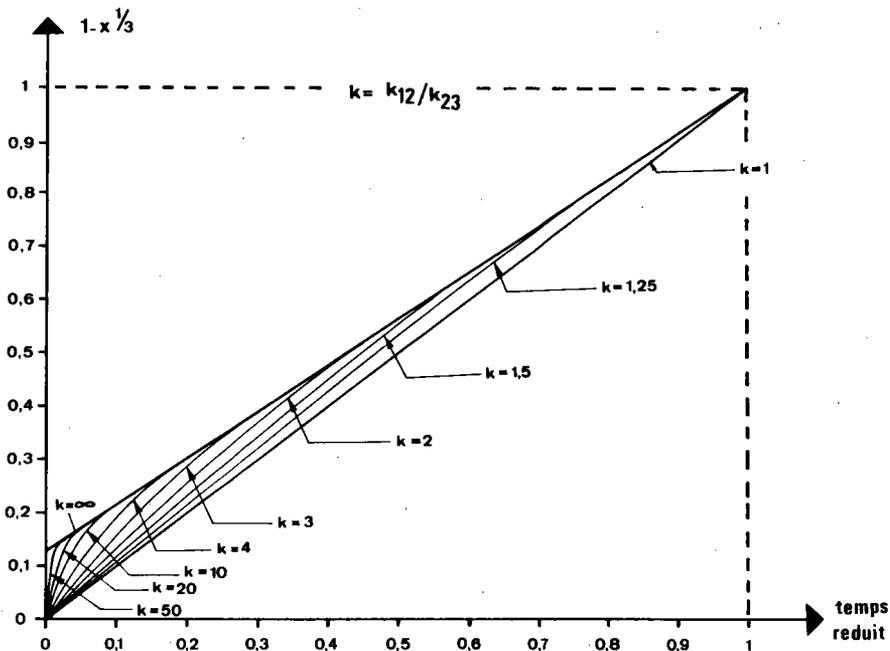


Figure 4.4. : Position des courbes pénétration relative, correspondant à différentes valeurs du rapport k , dans le triangle réactionnel (Réaction double hématite-magnétite-wüstite).

déterminer facilement k_{12} et k_{23} . Ces valeurs doivent confirmer celles trouvées selon la méthode précédente déduite de la valeur de la dérivée à l'origine et de la pente de la droite correspondant à la réaction {2-3}.

II. REACTIONS SUCCESSIVES (Le temps d'incubation de la 2ème réaction est différent de 0)

Deux cas sont à envisager selon que la durée du temps d'incubation T_2 de la deuxième réaction est supérieur ou inférieur à la durée de progression de l'interface de la première réaction. Ce temps T_2 est compté à partir de l'apparition du produit intermédiaire (2). Ainsi, dans la réaction hématite - magnétite - wüstite, T_2 correspond à la durée de germination de la wüstite sur la magnétite comptée dès l'apparition de la magnétite. Comme la première réaction se fait sans temps de latence, T_2 est compté à partir du début de la réduction.

2.1.- $T_2 > (tf_c)_{12}$ Les réactions {1-2} et {2-3} se font séparément

Le temps d'incubation est supérieur à la durée de la première réaction, c'est-à-dire que la deuxième réaction ne débute que lorsque la première est entièrement terminée. Les deux réactions n'ont pas lieu en même temps, un seul front sera présent dans la particule. L'épaisseur relative de la couche réduite suivant le temps de réaction est alors donnée par les relations :

a) : $0 < t \leq (tf_c)_{12}$

$$z_{12}/R_0 = 1 - X_{12}^{1/3} = k_{12}t \text{ pour la première réaction}$$

b) : $(tf_c)_{12} < t \leq (tf_c)_{23} + T_2$

$$z_{23}/R_0 = 1 - X_{23}^{1/3} = k_{23}(t + T_2) \text{ pour la deuxième réaction}$$

A) $0 < t < (t_{fc})_{12}$ Existence du premier front

Le front réactionnel correspondant à la réaction {2-3} n'existe pas. L'avancement $1 - X_{23}$ du deuxième front est nul, d'où $X_{23} = 1$. La relation (4.5.) a pour expression :

$$X_{23} = \alpha_{12} X_{12} + \alpha_{23} = \alpha_{12} (1 - k_{12}t)^3 + \alpha_{23} = g(t) \quad (4.11.)$$

La pénétration relative s'écrit :

$$1 - X_{13}^{1/3} = 1 - g(t)^{1/3} = H(t) \quad (4.12.)$$

La pente à l'origine de cette courbe, égale à la dérivée de la fonction $H(t)$ au temps $t = 0$, est donnée par la relation :

$$H'(0) = \alpha_{12} k_{12} \quad (4.13.)$$

B) $(t_{fc})_{12} < t < T_2$ Palier

La première réaction est terminée, mais la deuxième n'a pas débuté. Pendant cet intervalle de temps, la perte de poids de la réaction globale est nulle. La pénétration relative a pour expression :

$$1 - X_{13}^{1/3} = 1 - \alpha_{23}^{1/3} = c^{te} \quad (4.14.)$$

La représentation graphique de cette relation en fonction du temps est une droite, parallèle à l'axe du temps, et dont l'ordonnée ne dépend que de la perte d'oxygène propre à la première réaction. Dans cet intervalle de temps considéré, un palier d'attente doit être observé.

C) $T_2 < t < T_2 + (t f_c)_{23}$ Existence du deuxième front

A partir du temps T_2 , la deuxième réaction commence. A l'intérieur de la particule il n'existe qu'un seul interface. La première réaction étant terminée, $X_{12} = 0$, la relation (4.5.) s'écrit :

$$X_{13} = \alpha_{23} (1 - k_{23} (t - T_2))^3 \quad (4.15.)$$

La pénétration relative correspondant à la réaction globale s'écrit alors :

$$1 - X_{13}^{1/3} = 1 - \alpha_{23}^{1/3} + \alpha_{23}^{1/3} k_{23} (t - T_2) = 1 - \alpha_{23}^{1/3} (1 + k_{23} T_2) + \alpha_{23}^{1/3} k_{23} t \quad (4.16.)$$

Cette équation est celle d'une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $1 - \alpha_{23}^{1/3} (1 + k_{23} T_2)$ et dont la pente est égale à $\alpha_{23}^{1/3} k_{23}$. La représentation schématique de la pénétration relative en fonction du temps est donnée par la Figure 4.5.

2.2.- $T_2 < (t f_c)_{12}$ Les réactions {1-2} et {2-3} sont imbriquées

Le temps d'incubation est inférieur à la durée de la première réaction, c'est-à-dire que la deuxième réaction débute lorsque la première n'est pas encore terminée.

A) $0 < t < T_2$ Existence d'un front

Dans cet intervalle de temps, seul le front correspondant à la première réaction existe. La deuxième réaction n'a pas commencé et la valeur $1 - X_{23}$ de son avancement est nul. Il y a une seule réaction dans la particule et la pénétration relative est donnée par l'expression (4.12.).

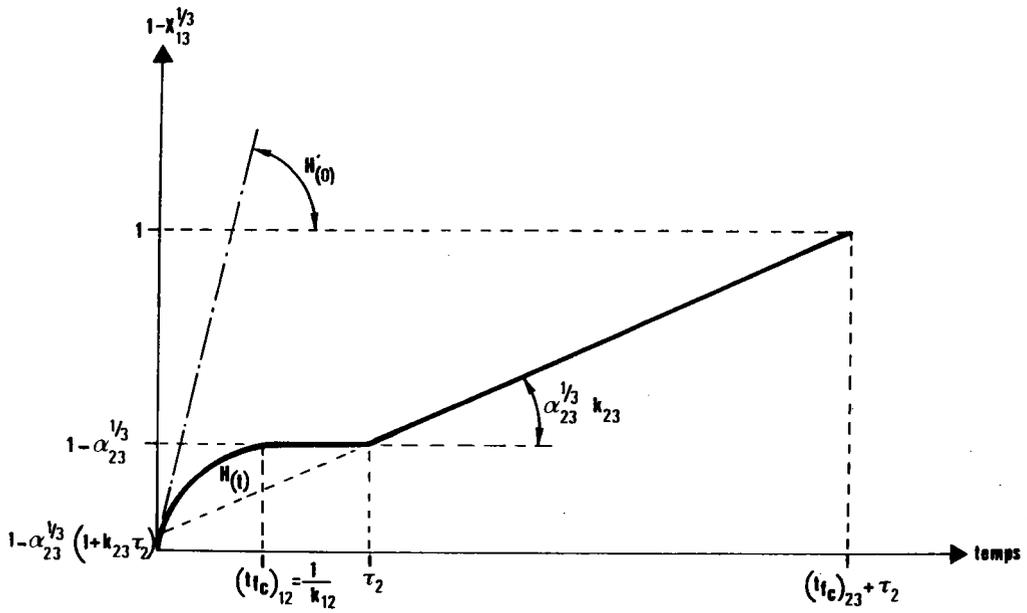


Figure 4.5. : Représentation schématique de la pénétration relative en fonction du temps, correspondant à une réaction double lorsque le temps de latence T_2 est supérieur à la durée de la première réaction $(t_{fc})_{12}$.

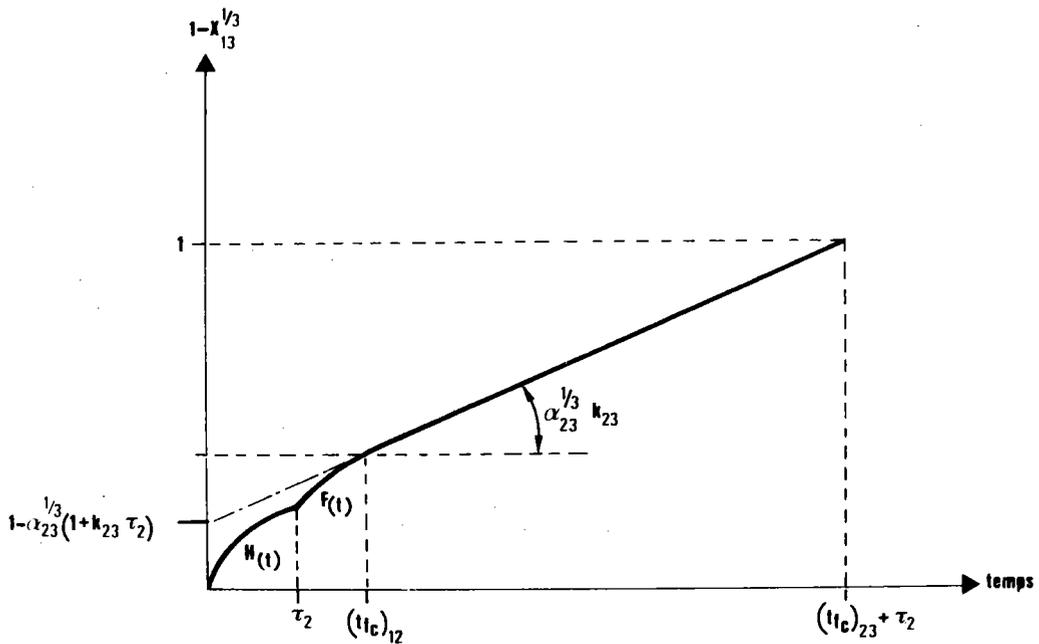


Figure 4.6. : Représentation schématique de la pénétration relative en fonction du temps, correspondant à une réaction double lorsque le temps de latence T_2 est inférieur à la durée de la première réaction.

B) $T_2 < t < (tf_c)_{12}$ Existence de deux fronts

A partir du temps T_2 , la deuxième réaction commence. Il y a alors couplage avec la première réaction et deux fronts réactionnels coexistent. La loi cinétique de la réaction {2-3} peut se mettre sous la forme :

$$1 - X_{23}^{1/3} = k_{23} (t - T_2) \quad (4.17.)$$

L'avancement de la réaction globale est alors donné par la relation :

$$X_{13} = \alpha_{12} X_{12} + \alpha_{23} X_{23} = \alpha_{12} (1 - k_{12}t)^3 + \alpha_{23} (1 - k_{23} (t - T_2))^3 = h(t) \quad (4.18.)$$

La pénétration relative correspondante a pour expression :

$$1 - X_{13}^{1/3} = 1 - h(t)^{1/3} = F(t) \quad (4.19.)$$

C) $(tf_c)_{12} < t \leq (tf_c)_{23} + T_2$ Existence d'un front

La première réaction est terminée ($X_{12} = 0$). Dans la particule il n'existe plus que le front réactionnel {2-3} correspondant à la deuxième réaction élémentaire. La pénétration relative est alors :

$$1 - X_{13}^{1/3} = 1 - \alpha_{23}^{1/3} + \alpha_{23}^{1/3} k_{23} (t - T_2) = 1 - \alpha_{23}^{1/3} (1 + k_{23} T_2) + \alpha_{23}^{1/3} k_{23} t \quad (4.16.)$$

La représentation schématique de la pénétration relative de la réaction en fonction du temps est donnée par la Figure 4.6. A partir de la valeur de

la pente à l'origine $H'(0)$ de la courbe représentant la pénétration relative de la première réaction, il est possible de calculer la valeur de sa constante cinétique k_{12} . La droite représentant la pénétration relative de la deuxième réaction (4.16.) permet, d'une part, à partir de la pente, de déterminer la constante cinétique k_{23} et, d'autre part, à partir de l'ordonnée à l'origine, de déterminer le temps T_2 nécessaire à l'activation de la deuxième réaction. Les Figures 4.5. et 4.6. montrent que lorsque les réactions sont successives ($T_2 \neq 0$), il n'est plus possible de définir un triangle standard. En effet, le troisième sommet est fonction du temps d'incubation.

III. APPLICATIONS

3.1.- Réaction hématite - magnétite - wüstite

Pour une wüstite, en supposant que l'écart à la stœchiométrie est nul, les valeurs des coefficients α_{12} et α_{23} sont respectivement égales à 1/3 et 2/3. La relation (4.9.) s'écrit :

$$1 - X_{HW}^{1/3} = 0.126 + (2/3)^{1/3} k_{MW} t \quad (4.20.)$$

La représentation graphique de cette fonction est une droite d'ordonnée à l'origine égale à 0.126 et dont la pente est égale à $(2/3)k_{MW}$.

La réaction (4.16.) s'écrit :

$$1 - X_{HW}^{1/3} = 0.126 + (2/3)^{1/3} k_{MW} (t - T_2) \quad (4.21.)$$

La représentation graphique de cette fonction est une droite, parallèle à la précédente, mais dont l'ordonnée à l'origine est décalée de la valeur $-(2/3)^{1/3} k_{MW} T_2$. Ce décalage est fonction du temps de latence T_2 de la deuxième réaction.

Dans le cas où l'écart (y) à la stœchiométrie est différent de zéro, les coefficients α_{MW} et α_{HM} ont pour expression :

$$\alpha_{MW} = \frac{2}{3} \times \frac{(1 - 4y)}{(1 - 3y)} \quad \text{et} \quad \alpha_{HM} = \frac{1-y}{3(1-3y)} \quad (4.22.)$$

3.2.- Réaction magnétite - wüstite - fer

Dans le cas d'une wüstite du type $Fe_{1-y}O$, les coefficients α_{MW} et α_{WF} sont donnés par les expressions :

$$\alpha_{MW} = \frac{1 - 4y}{4(1 - y)} \quad (4.23.)$$

et

$$\alpha_{WF} = \frac{3}{4(1 - y)} \quad (4.24.)$$

En considérant que la réduction va jusqu'au fer, la wüstite formée a un écart à la stœchiométrie constant et égal à 0.05, les valeurs de α_{MW} et α_{WF} sont respectivement égales à 0.21 et 0.79. La relation (4.9.) a pour expression :

$$1 - X_{MF}^{1/3} = 0.076 + (0.79)^{1/3} k_{WF} t \quad (4.25.)$$

La représentation graphique de cette fonction est une droite d'ordonnée à l'origine égale à 0.076 et dont la pente est égale à $(0.79)^{1/3} k_{WF}$.

La relation (4.16.) s'écrit :

$$1 - X_{MF}^{1/3} = 0.076 + (0.79)^{1/3} k_{MF} (t - T_2) \quad (4.26.)$$

Cette droite est parallèle à la précédente.

3.3.- Réaction hématite - magnétite - fer

Cette réaction a lieu seulement lorsque la température de réduction est inférieure à 570°C. Dans ce cas les coefficients $\alpha_{12} = \alpha_{HM}$, $\alpha_{23} = \alpha_{MF}$ ont pour valeurs 1/9 et 8/9. En portant ces valeurs dans la relation (4.9.), la pénétration relative de la réaction a pour expression :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 0.038 + (8/9)^{1/3} k_{MF} t \quad (4.27.)$$

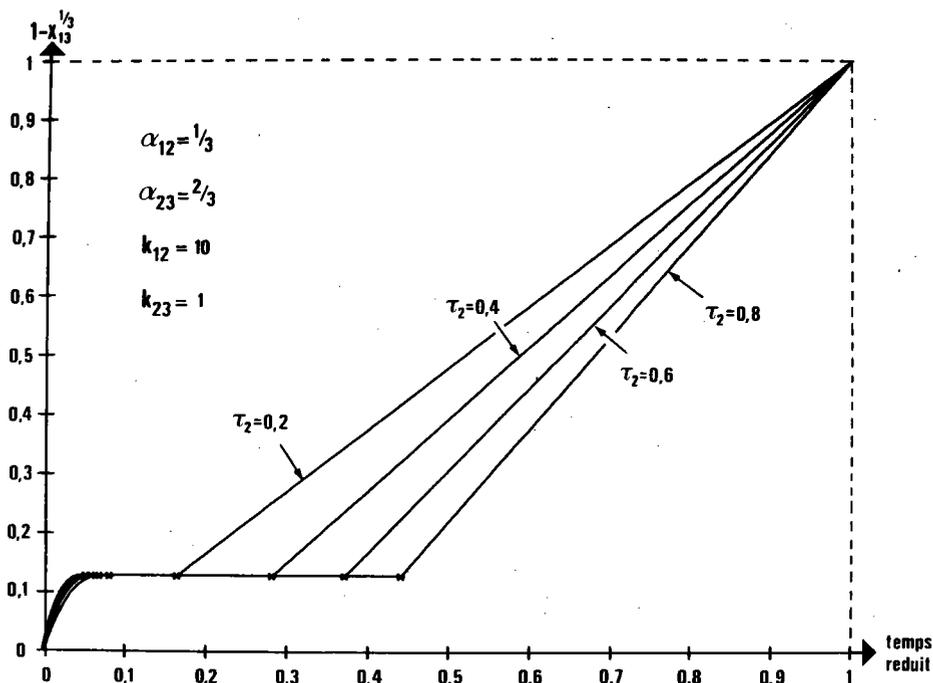


Figure 4.7. : Position des courbes pénétration relative correspondant à différentes valeurs du temps de latence T_2 , lorsque les réactions sont successives et disjointes. (Réaction double hématite-magnétite-wüstite ($y = 0$) et $T_2 < (tf_c)_{HM}$). Sur chaque courbe la 1ère étoile représente la fin de la réaction hématite-magnétite, la 2ème étoile le début de la réaction magnétite-wüstite.

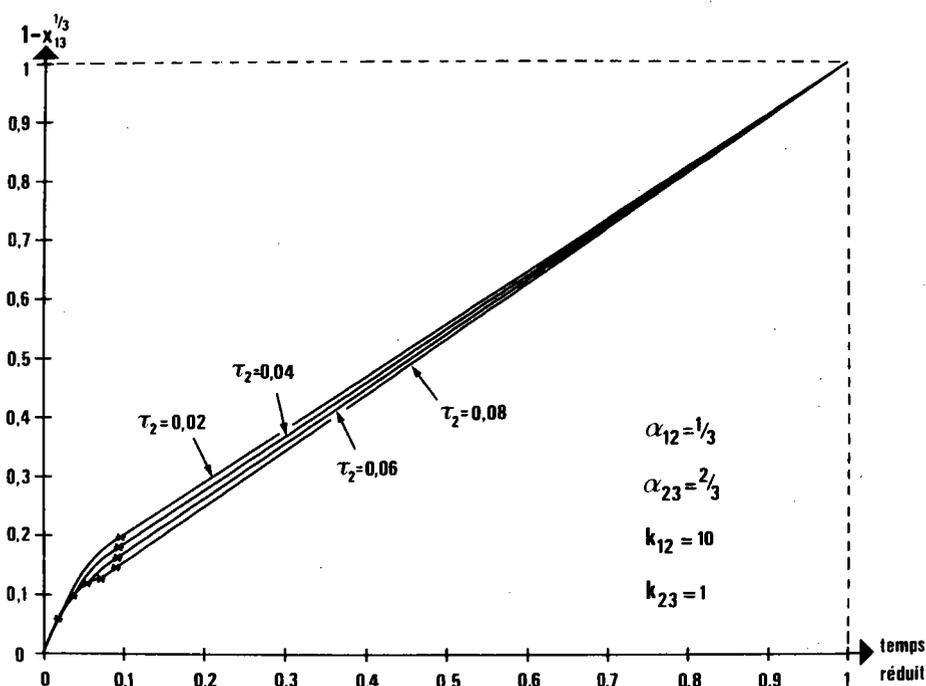


Figure 4.8. : Position des courbes pénétration relative correspondant à différentes valeurs du temps de latence T_2 , lorsque les réactions sont successives et imbriquées. (Réaction double hématite-magnétite-wüstite ($y = 0$) et $T_2 > (tf_c)_{HM}$). Sur chaque courbe la 1ère étoile représente le début de la réaction magnétite-wüstite, la 2ème étoile la fin de la réaction hématite-magnétite.

Cette fonction est représentée par une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à 0.038 et dont la pente a pour valeur $(\frac{8}{9})^{1/3} k_{MF}$.

De même, en tenant compte des valeurs des coefficients α_{ij} , l'équation (4.16.) devient :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 0.038 + (\frac{8}{9})^{1/3} k_{MF} (t - T_2) \quad (4.28.)$$

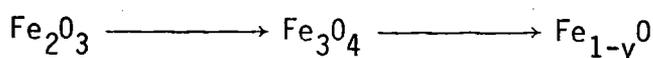
La représentation graphique de cette relation est une droite parallèle à la précédente, mais dont l'ordonnée à l'origine est décalée de la quantité $-(\frac{8}{9})^{1/3} k_{MF} T_2$.

Lorsque les réactions sont simultanées, les courbes représentant la pénétration relative sont inscrites dans un triangle appelé triangle réactionnel. Lorsque les réactions sont successives, ces courbes présentent soit un palier, si les réactions élémentaires sont disjointes ($tf_{c_2} < T_2$) (Figure 4.7), soit un décrochement si les réactions sont couplées ($tf_{c_2} > T_2$) pendant un intervalle de temps (Figure 4.8.). Les courbes représentant la pénétration risquent d'être proches l'une de l'autre puisque chacune comporte une partie linéaire de même pente, et leur différentiation peut être délicate (Figures 4.4. et 4.8.). Cependant l'ordonnée à l'origine permet de lever cette indétermination. En effet, quand il y a un temps de latence, la valeur de l'ordonnée à l'origine, fixe et définie avec précision (pour une valeur de y donnée) dans le cas des réactions simultanées ($T_2 = 0$), a une valeur inférieure à celle-ci, et fonction du temps de latence dans le cas où les réactions sont successives.

IV. VERIFICATION EXPERIMENTALE

Des poudres d'hématite ont été réduites par un mélange gazeux, dans des conditions de température et de pression telles que les réactions doubles étudiées précédemment puissent être observées.

A) La Figure 4.9. représente la courbe thermogravimétrique et la pénétration relative correspondant à la réaction :



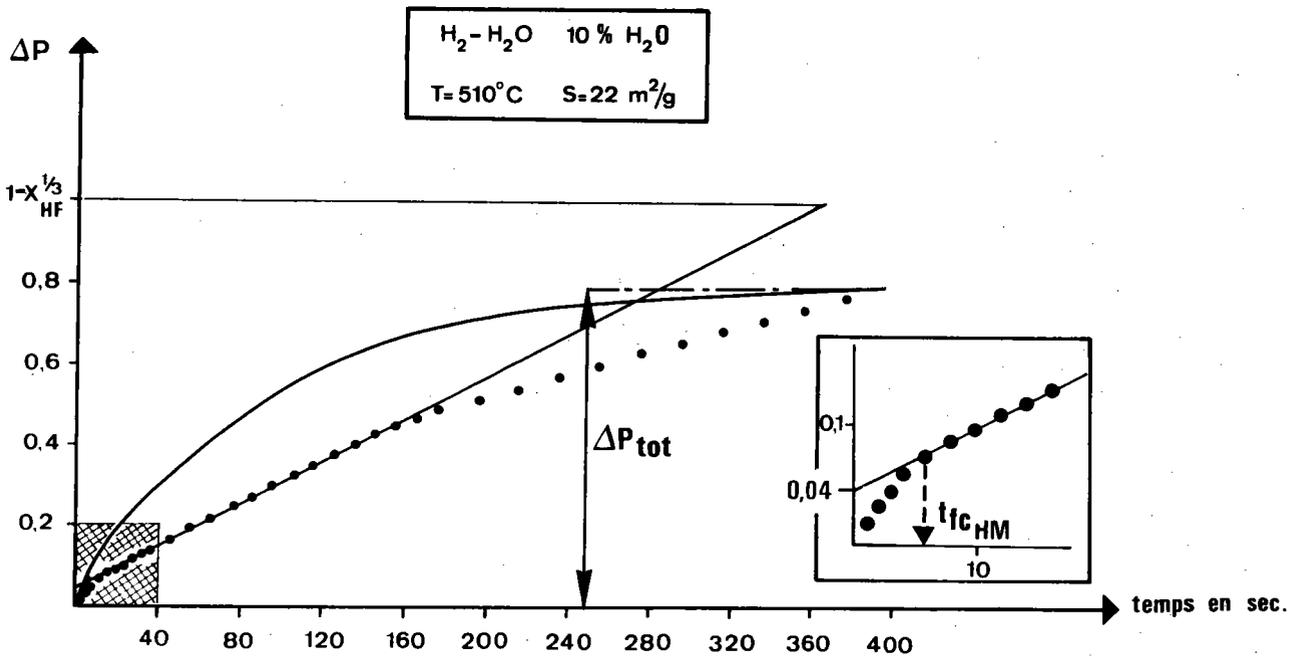


Figure 4.11. : Courbes thermogravimétrique et pénétration relative correspondante obtenues lors de la réduction d'hématite en fer par un mélange H_2/H_2O ($T < 570^\circ C$).

Cette fonction est représentée par une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à 0.038 et dont la pente a pour valeur $(\frac{8}{9})^{1/3} k_{MF}$.

De même, en tenant compte des valeurs des coefficients α_{ij} , l'équation (4.16.) devient :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 0.038 + (\frac{8}{9})^{1/3} k_{MF} (t - T_2) \quad (4.28.)$$

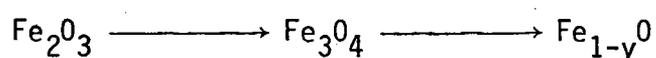
La représentation graphique de cette relation est une droite parallèle à la précédente, mais dont l'ordonnée à l'origine est décalée de la quantité $-(\frac{8}{9})^{1/3} k_{MF} T_2$.

Lorsque les réactions sont simultanées, les courbes représentant la pénétration relative sont inscrites dans un triangle appelé triangle réactionnel. Lorsque les réactions sont successives, ces courbes présentent soit un palier, si les réactions élémentaires sont disjointes ($tf_{C_2} < T_2$) (Figure 4.7), soit un décrochement si les réactions sont couplées ($tf_{C_2} > T_2$) pendant un intervalle de temps (Figure 4.8.). Les courbes représentant la pénétration risquent d'être proches l'une de l'autre puisque chacune comporte une partie linéaire de même pente, et leur différentiation peut être délicate (Figures 4.4. et 4.8.). Cependant l'ordonnée à l'origine permet de lever cette indétermination. En effet, quand il y a un temps de latence, la valeur de l'ordonnée à l'origine, fixe et définie avec précision (pour une valeur de y donnée) dans le cas des réactions simultanées ($T_2 = 0$), a une valeur inférieure à celle-ci, et fonction du temps de latence dans le cas où les réactions sont successives.

IV. VERIFICATION EXPERIMENTALE

Des poudres d'hématite ont été réduites par un mélange gazeux, dans des conditions de température et de pression telles que les réactions doubles étudiées précédemment puissent être observées.

A) La Figure 4.9. représente la courbe thermogravimétrique et la pénétration relative correspondant à la réaction :



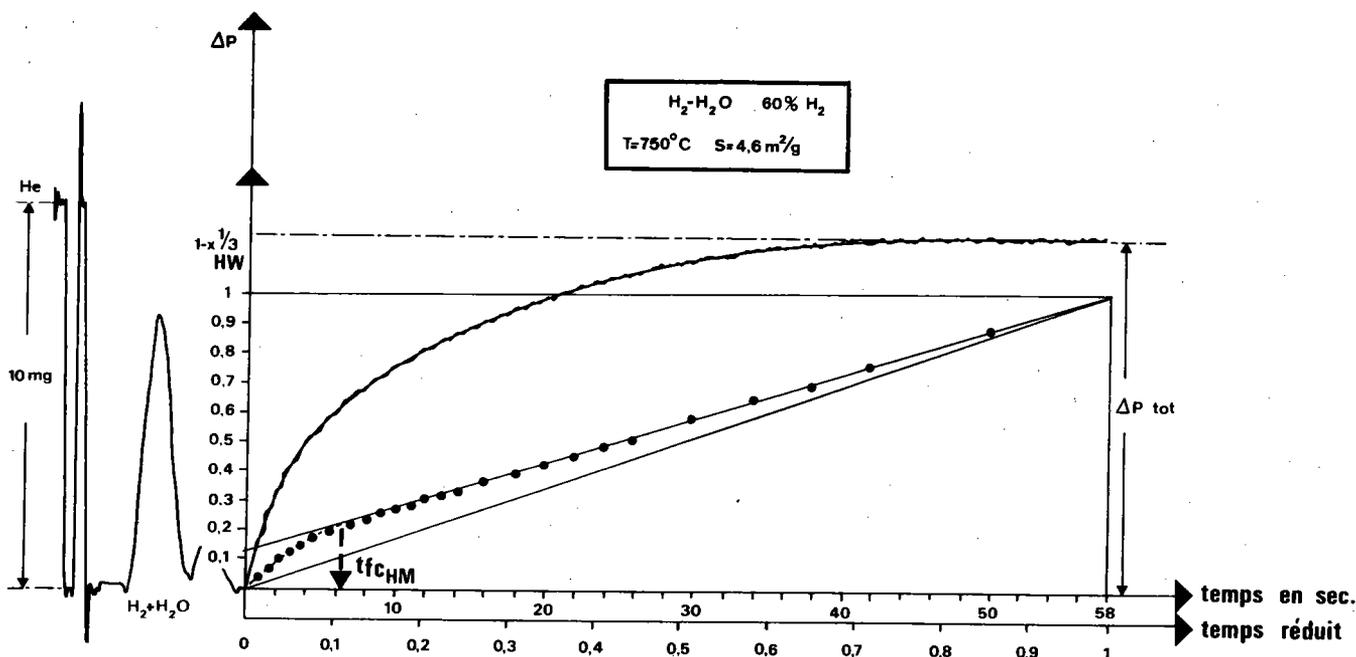


Figure 4.9. : Courbes thermogravimétrique et pénétration relative correspondante obtenues lors de la réduction d'hématite en wüstite par un mélange réducteur H_2/H_2O .

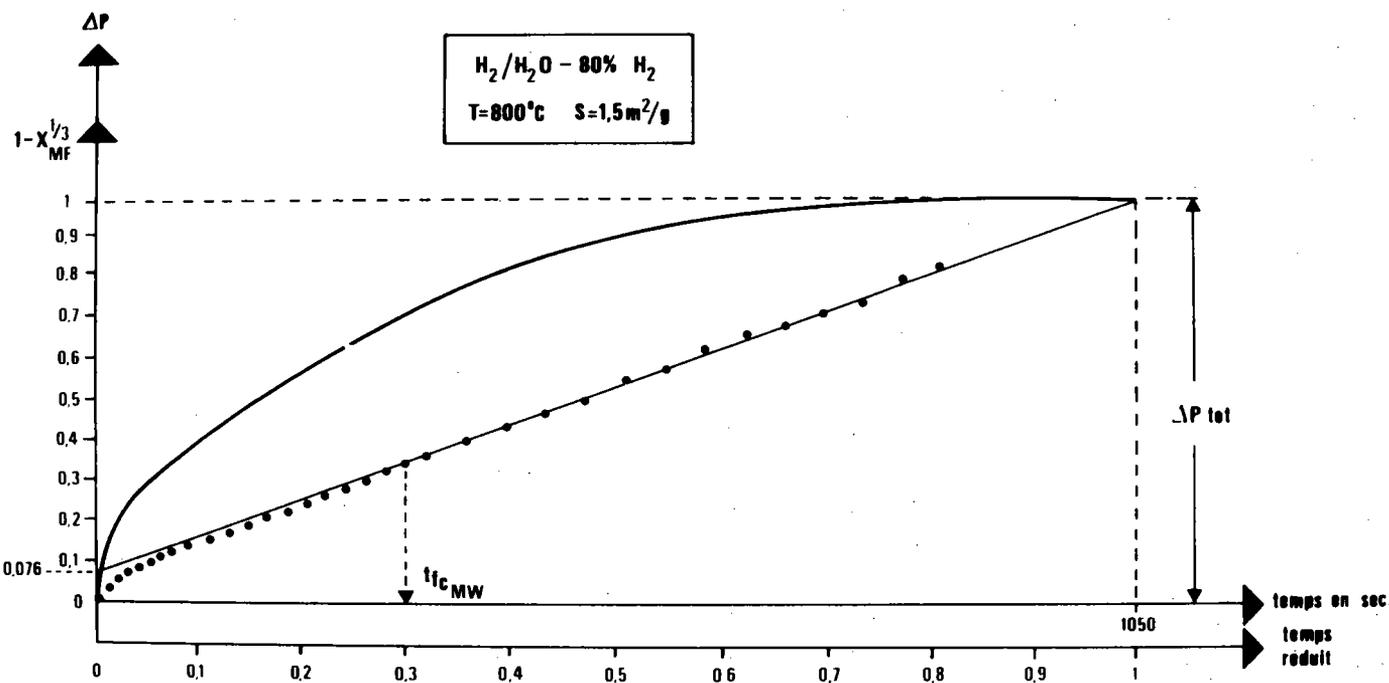
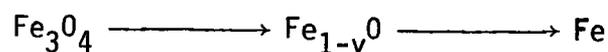


Figure 4.10. : Courbes thermogravimétrique et pénétration relative correspondante obtenues lors de la réduction de magnétite en fer par un mélange H_2/H_2O .

Cette réduction est faite sur une poudre de surface spécifique égale à $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ à 750°C avec une pression partielle d'hydrogène égale à $0,6 \text{ atm}$.

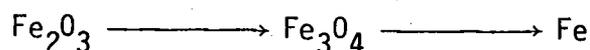
Sur la courbe représentant la pénétration relative, nous remarquons la présence des deux réactions élémentaires pendant les six premières secondes. Ce temps correspond au temps final de la réaction hématite - magnétite. Ensuite la pénétration est représentée par la droite prévue par l'équation (4.20.) passant par le point d'ordonnée à l'origine égal à 0.150 , calculé à partir de la relation (4.22.).

B) La Figure 4.10. représente la courbe thermogravimétrique et la pénétration relative correspondant à la réaction :



La poudre de magnétite utilisée a une surface spécifique de $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette poudre est réduite à 800°C par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ à 80% d'hydrogène. Lorsque la première réaction est terminée, la courbe pénétration relative suit la droite prévue par l'équation (4.25.), l'ordonnée à l'origine calculée à partir de la relation (4.26.) est égale à 0.076 .

C) La Figure 4.11. représente la courbe thermogravimétrique et la pénétration relative correspondant à la réaction :



La poudre d'hématite utilisée a une surface spécifique égale à $22 \text{ m}^2/\text{g}$. La température de réduction est égale à 510°C , la pression partielle d'hydrogène est prise égale à $0,9 \text{ atm}$. Nous constatons là encore que la courbe de pénétration relative suit la droite prévue par l'équation (4.27.) et que l'ordonnée à l'origine est égale à 0.04 .

Sur ces trois exemples, nous voyons que les courbes expérimentales

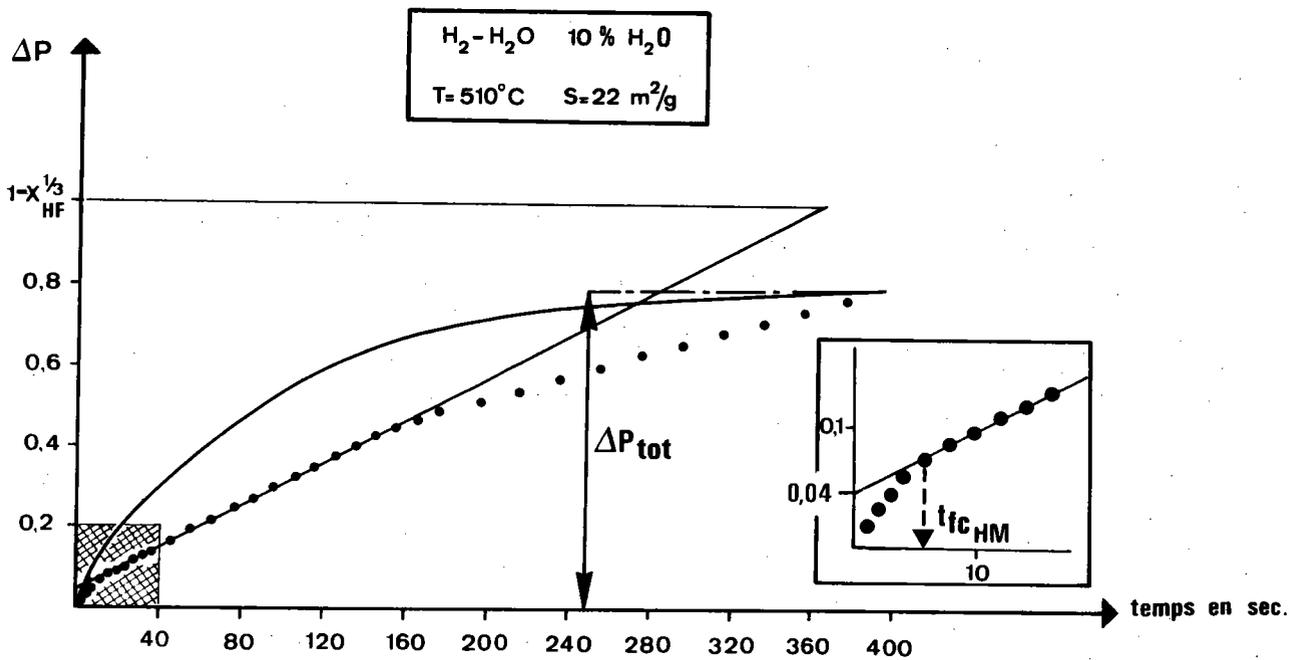


Figure 4.11. : Courbes thermogravimétrique et pénétration relative correspondante obtenues lors de la réduction d'hématite en fer par un mélange H_2/H_2O ($T < 570^\circ C$).

vérifient bien le modèle théorique de la réaction double. Les différentes réactions que nous avons observées expérimentalement sont simultanées. En effet, nous n'avons pas décelé de temps de latence, puisque les valeurs des ordonnées à l'origine correspondent exactement aux valeurs prévues pour les réactions simultanées.

D) Nous avons appliqué notre modèle aux travaux de VISWANATHAN /92/. Cet auteur réduit des poudres d'hématite en fer en utilisant l'hydrogène pur comme gaz réducteur. La température de travail est de 400°C. Nous sommes dans le cas de la réaction double hématite - magnétite - fer. Cet auteur observe une variation brutale de la pente de ses courbes thermogravimétriques (Figure 4.12.), qu'il explique en supposant que la réaction magnétite - fer ne débute que lorsque la réaction hématite - magnétite est terminée. Il suppose donc que les réactions sont successives.

Nous avons tracé, à partir de ces courbes thermogravimétriques expérimentales, les courbes pénétration relative correspondantes (Figure 4.13.). Nous constatons ainsi qu'en début de réaction nous avons la présence simultanée des deux fronts réactionnels et qu'ensuite seul l'interface magnétite - fer subsiste (partie linéaire). L'ordonnée à l'origine de cette droite est égale à 0.039, valeur qui correspond exactement à celle prévue lorsque les réactions sont simultanées. Ainsi le palier qui est présent sur les courbes thermogravimétriques de réduction présentées par VISWANATHAN ne correspond pas à un palier de latence. Les réactions ont bien lieu simultanément et non successivement.

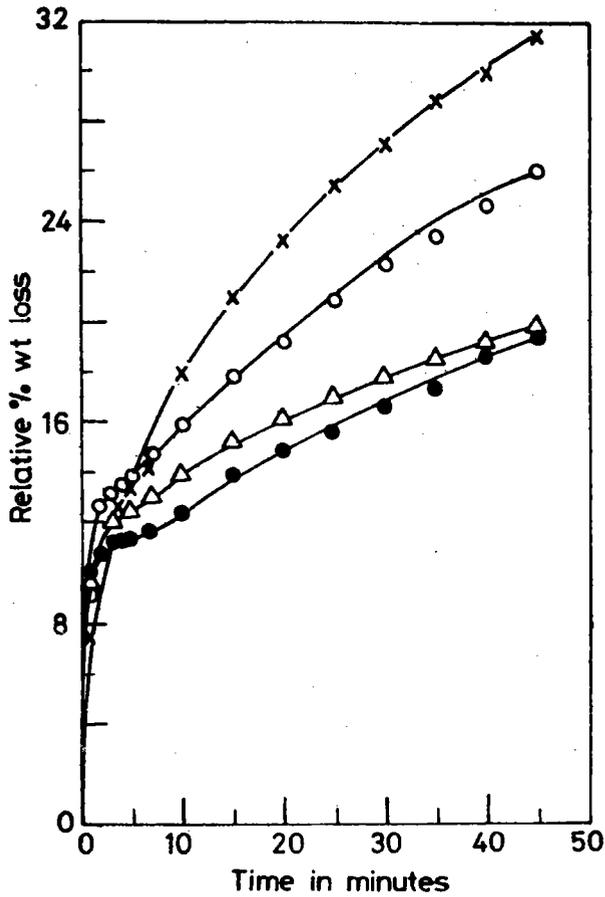


Figure 4.12. :

Courbes de réduction de poudre d'hématite en fer par l'hydrogène à 395°C présentées par VISWANATHAN / 92/.

- Hématite pure
- △ Hématite + poudre de fer "agée"
- × Hématite + poudre de fer "fraîche"
- Hématite + nickel.

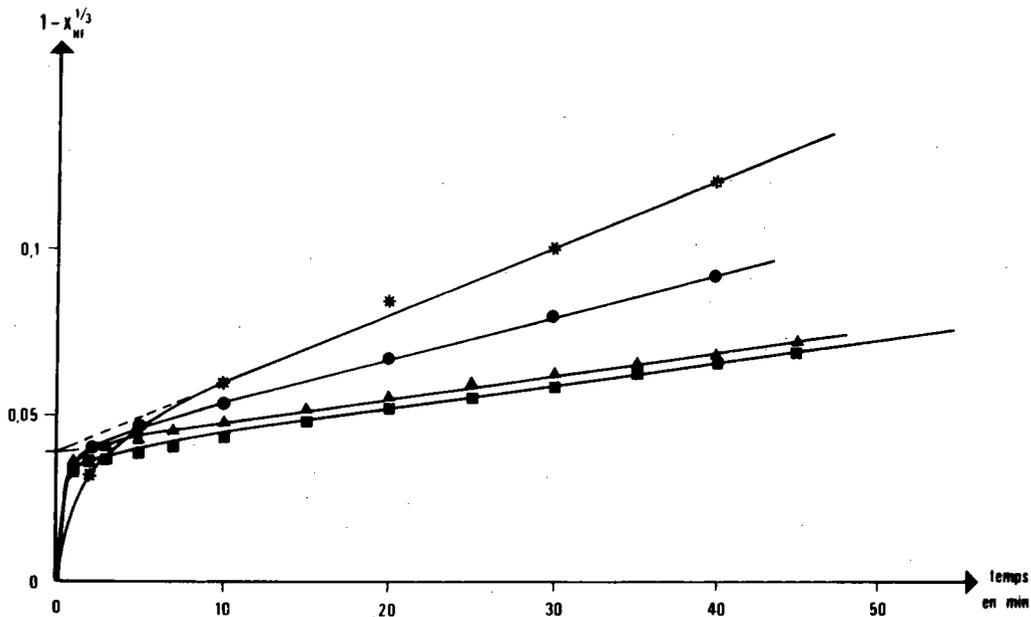


Figure 4.13. : Courbes pénétration relative correspondant aux courbes de réduction de la figure 4.12.

- hématite pure
- ▲ hématite + poudre de fer "agée"
- hématite + nickel
- * hématite + poudre de fer "fraîche"

DEUXIEME PARTIE

REACTION TRIPLE



Par analogie avec les réactions doubles, un modèle cinétique à trois interfaces réactionnels progressant chacun à une vitesse constante /93/ a été adopté (Figure 4.14.). Dans le cas général, les trois interfaces réactionnels propres à chacune des réactions élémentaires sont distincts. Leur vitesse de progression V_{ij} est donnée par la relation (4.1.) et l'épaisseur relative des couches réduites est donnée par la relation (4.2.). L'avancement global de la réaction triple peut donc s'exprimer en fonction des avancements partiels par :

$$(1 - X_{HF}) = \alpha_{HM} (1 - X_{HM}) + \alpha_{MW} (1 - X_{MW}) + \alpha_{WF} (1 - X_{WF}) \quad (4.29.)$$

où : $1 - X_{HF}$ est l'avancement global de la réaction hématite - fer

$1 - X_{HM}$ est l'avancement partiel dû à la réaction hématite \rightleftharpoons magnétite

$1 - X_{MW}$ est l'avancement partiel dû à la réaction magnétite - wüstite

$1 - X_{WF}$ est l'avancement partiel dû à la réaction wüstite - fer.

Les coefficients α_{ij} dépendent de la perte d'oxygène propre à chaque réaction élémentaire. Les valeurs de ces coefficients, en considérant l'écart à la stœchiométrie comme constant et égal à 0,05, puisque la réduction va jusqu'au fer, sont :

$$\alpha_{HM} = 1/9 \quad , \quad \alpha_{MW} = 0.187 \quad , \quad \alpha_{WF} = 0.702.$$

L'équation précédente s'écrit :

$$X_{HF} = 0,111 X_{HM} + 0,187 X_{MW} + 0,702 X_{WF} \quad (4.30.)$$

Puisque chaque réaction élémentaire obéit à la cinétique définie par la relation (4.2.), il est possible d'exprimer les quantités X_{ij} en fonction des constantes cinétiques k_{ij} . Dans ces conditions, la relation (4.30.) a pour expression :

$$X_{HF} = 0,111 (1 - k_{HM}t)^3 + 0,187 (1 - k_{MW}t)^3 + 0,702 (1 - k_{WF}t)^3 \quad (4.31.)$$

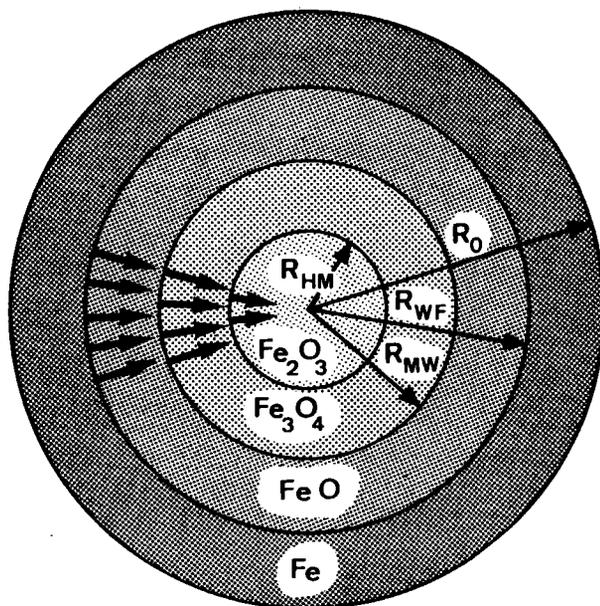


Figure 4.14. : Représentation schématique de la position des interfaces réactionnels dans une particule sphérique au cours de la réaction triple.

où k_{HM} , k_{MW} et k_{WF} sont respectivement les constantes cinétiques correspondant aux réactions élémentaires hématite - magnétite, magnétite-wüstite et wüstite - fer, lorsqu'elles évoluent en régime chimique au sein de la réaction triple. Comme précédemment nous étudierons en premier le cas où les temps de latence sont nuls.

I. REACTIONS SIMULTANÉES (temps d'incubation nuls)

1.1.- Etude de la pénétration relative

L'existence de fronts réactionnels distincts, ainsi que leur position, dépendent des vitesses de chacune des réactions élémentaires. Parmi les six possibilités mathématiques, seules quatre d'entre elles sont physiquement possibles car les interfaces suivent l'ordre de la séquence réactionnelle. Ainsi, par exemple, la vitesse V_{MW} du front réactionnel magnétite - wüstite ne peut être qu'au plus égale à la vitesse V_{HM} du front hématite - magnétite. Les différentes possibilités sont données dans le tableau 4.1.

Possibilités mathématiques	Possibilités physiques	Nombre d'interfaces
$V_{HM} > V_{MW} > V_{WF}$	$V_{HM} > V_{MW} > V_{WF}$	3
$V_{HM} > V_{WF} > V_{MW}$	$V_{HM} > V_{MW} = V_{WF}$	2 { les fronts M/W et W/F sont confondus }
$V_{WF} > V_{HM} > V_{MW}$		
$V_{MW} > V_{HM} > V_{WF}$	$V_{HM} = V_{MW} > V_{WF}$	2 { les fronts H/M et M/W sont confondus }
$V_{MW} > V_{WF} > V_{HM}$	$V_{HM} = V_{MW} = V_{WF}$	1 { les 3 fronts sont confondus }
$V_{WF} > V_{MW} > V_{HM}$		

Tableau 4.1. :

A) Premier cas : $V_{HM} > V_{MW} > V_{WF}$

C'est le cas le plus général pour lequel les fronts relatifs à chaque étape réactionnelle sont distincts. Suivant l'avancement de la réaction, trois périodes, fonction du nombre d'interfaces présents dans la particule, sont à envisager :

a) $0 < t < (t_{f_c})_{HM}$: présence de 3 fronts

Les trois fronts sont observés simultanément. La pénétration relative a pour expression, en tenant compte de la relation (4.31.) :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - \left[1 - At + Bt^2 - Ct^3 \right]^{1/3} = H(t) \quad (4.32.)$$

où A, B, et C sont uniquement fonctions des constantes cinétiques des réactions chimiques et données par les relations :

$$A = 3 (0,111 k_{HM} + 0,187 k_{MW} + 0,702 k_{WF})$$

$$B = 3 (0,111 k_{HM}^2 + 0,187 k_{MW}^2 + 0,702 k_{WF}^2)$$

$$C = 0,111 k_{HM}^3 + 0,187 k_{MW}^3 + 0,702 k_{WF}^3$$

La pente à l'origine est donnée par la dérivée de la fonction H(t) au temps $t = 0$, soit :

$$H'(0) = \frac{A}{3} = 0,111 k_{HM} + 0,187 k_{MW} + 0,702 k_{WF} \quad (4.33.)$$

b) $(t_{f_c})_{HM} < t < (t_{f_c})_{MW}$: présence de 2 fronts

Dans l'intervalle de temps considéré, seule la première réaction est terminée. En remplaçant X_{HM} par 0 dans l'expression (4.30.) et en reportant

la valeur obtenue par X_{HF} dans l'équation (4.32.), la pénétration relative s'écrit :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - (0,889 - A_1 t + B_1 t^2 - C_1 t^3)^{1/3} = K(t) \quad (4.34.)$$

avec : $A_1 = 3(0,187 k_{MW} + 0,702 k_{WF})$

$$B_1 = 3(0,187 k_{MW}^2 + 0,702 k_{WF}^2)$$

$$C_1 = 0,187 k_{MW}^3 + 0,702 k_{WF}^3$$

c) $(tf_c)_{MW} < t < (tf_c)_{WF}$: présence d'un front

Les deux premières réactions simples sont terminées ($X_{HM} = X_{MW} = 0$). Il n'y a plus qu'un seul interface correspondant au front wüstite - fer. La pénétration relative a pour expression :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 0,111 + 0,889 k_{WF} t \quad (4.35.)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite de pente égale à $0,889 k_{WF}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $0,111$. La représentation schématique de la pénétration relative en fonction du temps, durant toute la réduction, est donnée par la Figure 4.15.

B) Deuxième cas : $V_{MW} = V_{HM} > V_{WF}$

Dans ce cas, les deux interfaces correspondant aux réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite sont confondus et progressent à la vitesse V_{HM} . Deux périodes sont à considérer, l'une où les deux interfaces progressent dans la particule, l'autre où ne subsiste que l'interface correspondant à la dernière réaction qui est la plus lente.

a) $0 < t < (tf_c)_{MW} = (tf_c)_{HM}$: présence de 2 fronts

Il existe deux interfaces. Le premier est le siège de la réaction double

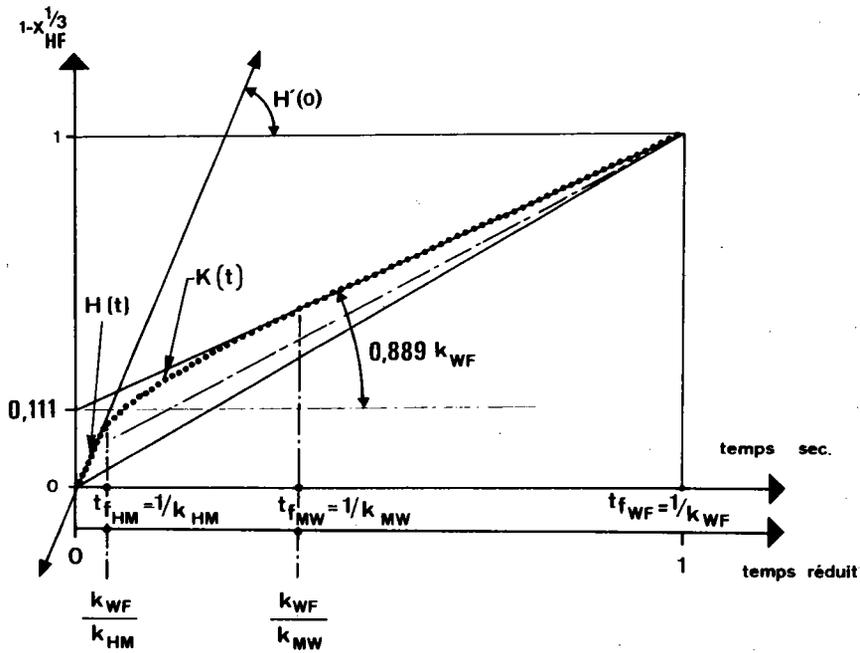


Figure 4.15. : Représentation schématique de la pénétration relative et du triangle réactionnel lorsque :

$$V_{HM} > V_{MW} > V_{WF} \text{ et lorsque } V_{MW} = V_{HM} > V_{WF}.$$

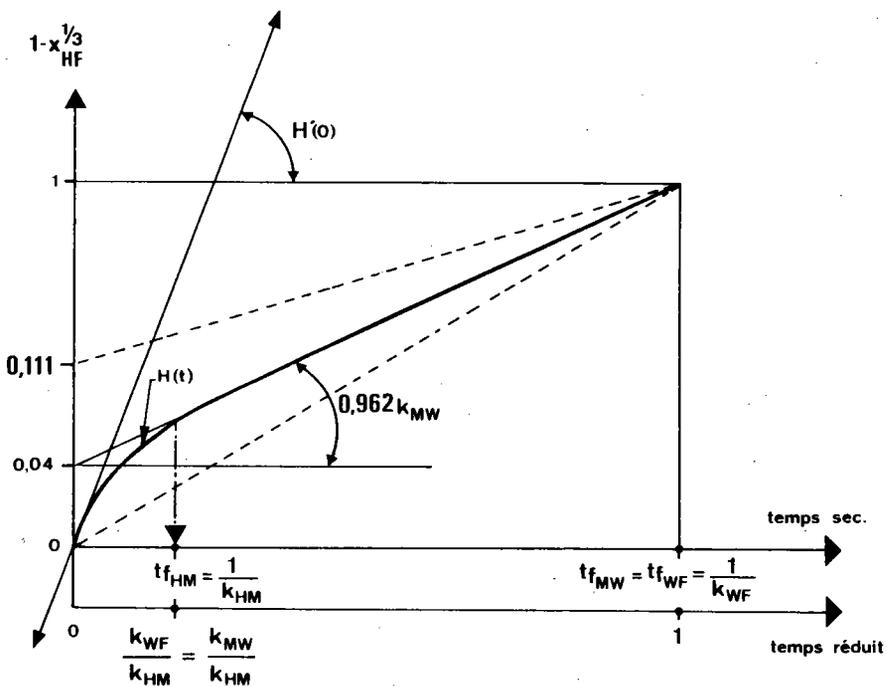


Figure 4.16. : Représentation schématique de la pénétration relative et du triangle réactionnel lorsque :

$$V_{HM} > V_{WF} = V_{MW}.$$

hématite - wüstite, le second celui de la réaction simple wüstite - fer. Les constantes cinétiques k_{HM} et k_{MW} des deux premières étant égales, la pénétration relative s'écrit :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - \left[1 - A_2 t + B_2 t^2 - C_2 t^3 \right]^{1/3} = H(t) \quad (4.36.)$$

avec : $A_2 = 3(0,298 k_{HM} + 0,702 k_{WF})$

$$B_2 = 3(0,298 k_{HM}^2 + 0,702 k_{WF}^2)$$

$$C_2 = 0,298 k_{HM}^3 + 0,702 k_{MW}^3$$

La pente à l'origine de cette courbe a pour valeur :

$$H'(0) = 0,298 k_{HM} + 0,702 k_{WF} \quad (4.37.)$$

b) $(t_{fc})_{MW} < t < (t_{fc})_{WF}$: présence d'un front

La réaction double hématite - wüstite est terminée et il n'existe plus qu'un front correspondant à l'interface wüstite - fer. La pénétration relative est représentée par la droite définie par la relation (4.35.). La courbe représentant la pénétration relative est analogue à celle représentée sur la Figure 4.15. Les points correspondant aux valeurs k_{WF}/k_{MW} et k_{WF}/k_{HM} sont confondus.

c) Troisième cas : $V_{HM} > V_{WF} = V_{MW}$

Les interfaces correspondant aux réactions simples wüstite - fer sont confondus et vont progresser avec la vitesse la plus lente, c'est-à-dire celle du front magnétite - wüstite. Comme précédemment deux périodes sont à envisager.

a) $0 < t < (t_{f_c})_{HM}$: Présence de 2 fronts

Il existe deux interfaces distincts. Les constantes cinétiques k_{MW} et k_{WF} des deux dernières réactions sont égales, puisque leurs fronts sont confondus. Dans ces conditions, la pénétration relative a pour expression :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - \left[1 - A_3 t + B_3 t^2 - C_3 t^3 \right]^{1/3} = H(t) \quad (4.38.)$$

avec : $A_3 = 3(0,111 k_{HM} + 0,889 k_{MW})$

$$B_3 = 3(0,111 k_{HM}^2 + 0,889 k_{MW}^2)$$

$$C_3 = 0,111 k_{HM}^3 + 0,889 k_{MW}^3$$

La valeur de la pente à l'origine est donnée par la relation :

$$H'(0) = 0,111 k_{HM} + 0,889 k_{MW} \quad (4.39.)$$

b) $(t_{f_c})_{HM} < t < (t_{f_c})_{WF} = (t_{f_c})_{MW}$: présence d'un front

La première réaction est terminée. Il n'existe plus qu'un seul interface, siège de la réaction double magnétite - fer. La pénétration relative s'écrit :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 0,038 + 0,962 k_{MW} t \quad (4.40.)$$

C'est l'équation d'une droite d'ordonnée à l'origine 0,038 et de pente égale à $0,962 k_{MW}$. La représentation schématique de la pénétration relative de la réaction globale est donnée par la Figure (4.16.).

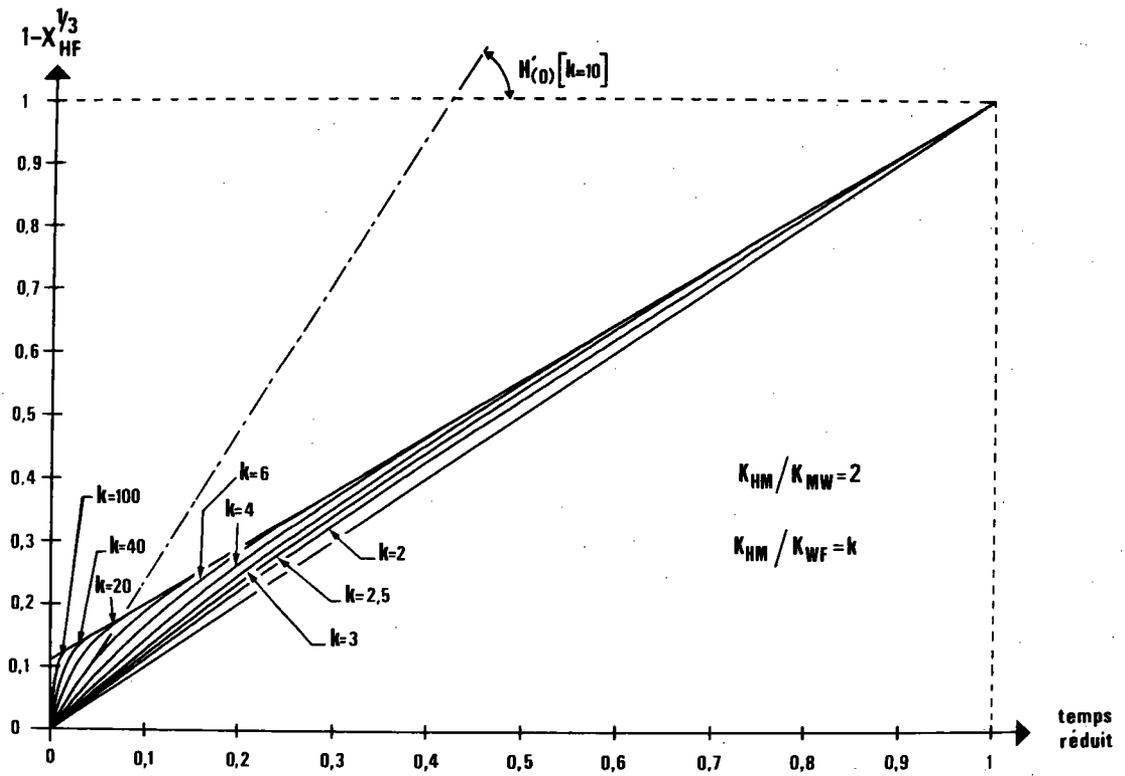


Figure 4.17. : Position des courbes pénétration relative correspondant à différentes valeurs des vitesses d'avancement des fronts dans le cas où le rapport $k_{HM}/k_{MW} = 2$ et $k_{WF} = 1$.

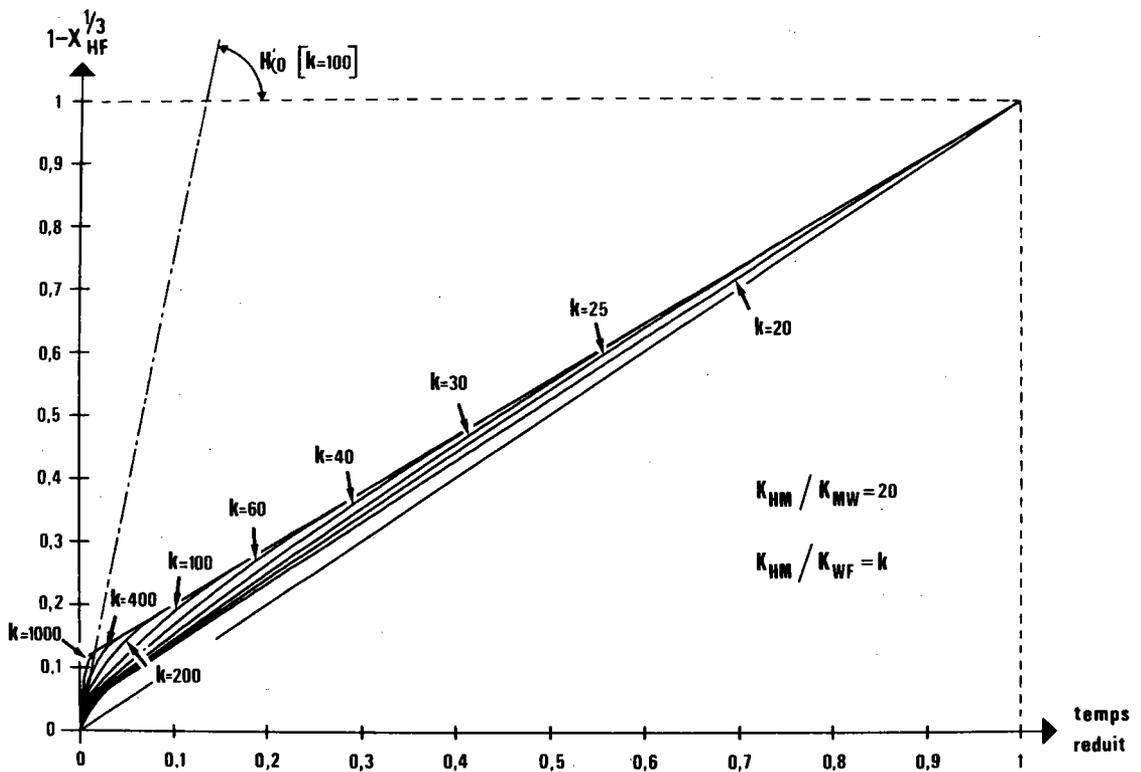


Figure 4.18. : Position des courbes pénétration relative correspondant à différentes valeurs des vitesses d'avancement des fronts dans le cas où le rapport $k_{HM}/k_{MW} = 20$ et $k_{WF} = 1$.

D) Quatrième cas : $V_{WF} = V_{MW} = V_{HM}$

Les vitesses d'avancements des trois interfaces réactionnels sont égales. Il n'existe donc qu'un seul front, siège de la réaction triple, lequel progresse à la vitesse V_{WF} du début à la fin de la réaction. La pénétration relative a pour expression :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = k_{HM}t = k_{MW}t = k_{WF}t \quad (4.41.)$$

C'est l'équation d'une droite passant par l'origine et le point de coordonnées $(1, 1/k_{WF})$. La pente de cette droite a pour valeur k_{WF} .

1.2.- Triangle réactionnel

L'étude de la pénétration relative montre que dans tous les cas, celle-ci est inscrite dans un triangle qui, en coordonnées réduites, a pour sommets les points de coordonnées $(0,0)$, $(1,1)$ et $(0,0.111)$. Il est alors possible, à partir de la position de la courbe pénétration relative dans le triangle réactionnel, de déterminer les constantes de vitesse de chaque réaction. A titre d'exemple, les Figures 4.17. et 4.18. donnent les différentes positions de la courbe pénétration relative calculées à partir de l'expression (4.32.).

Cependant, nous pouvons constater que les positions des courbes seules ne suffisent pas à déterminer les constantes réactionnelles. Il est nécessaire de considérer la pente à l'origine. Ainsi, la courbe correspondant à $k_{HM} = 10$ de la Figure 4.17. et $k_{HM} = 100$ de la Figure 4.18. sont pratiquement identiques. Par contre nous voyons que leur pente à l'origine $H'(0)$ diffère très nettement.

II. REACTIONS SUCCESSIVES

Comme nous l'avons fait pour les réactions doubles, nous allons étudier le cas où les réactions élémentaires au sein de la réaction triple sont successives. Nous avons à considérer deux temps de latence T_2 et T_3 correspondant

respectivement au temps d'incubation de la wüstite sur la magnétite (T_2) et au temps d'incubation du fer sur la wüstite (T_3).

Le temps T_2 est compté à partir de l'apparition de la magnétite, c'est-à-dire dès le début de la réduction. Le temps d'incubation T_3 du fer sur la wüstite est compté à partir de l'apparition de la wüstite c'est-à-dire que la réaction wüstite - fer ne débutera qu'à la date $t_2 = T_2 + T_3$. En effet, la wüstite ne commence à apparaître qu'à la date T_2 après le début de la réaction hématite - magnétite. Suivant la durée de ces périodes d'incubation, par rapport à la durée des différentes réactions élémentaires, plusieurs cas ont été envisagés.

2.1.- $T_2 > (tf_c)_{HM}$ et $T_3 > (tf_c)_{MW}$: Les trois réactions se font
séparément

La deuxième réaction ne débute que lorsque la première est entièrement terminée et la troisième ne débute que lorsque la deuxième est entièrement terminée. Tout se passe comme si, au sein de la réaction globale, chacune des réactions évoluait isolément.

L'apaisseur relative des couches réduites peut s'écrire :

* réaction hématite - magnétite : $1 - X_{HM}^{1/3} = k_{HM}t$ pour $0 < t < (tf_c)_{HM}$

* réaction magnétite - wüstite : $1 - X_{MW}^{1/3} = k_{MW}(t - T_2)$ pour $T_2 < t < (tf_c)_{MW}$

* réaction wüstite - fer : $1 - X_{WF}^{1/3} = k_{WF}(t - t_2)$ pour $t_2 = T_2 + T_3 < t < (tf_c)_{WF}$

L'avancement global $1 - X_{HF}$ de la réaction est donné par la relation (4.29.).

a) $0 < t < (tf_c)_{HM}$: existence d'un front

Dans cet intervalle de temps, seule la première réaction a lieu. Dans la particule il n'existe alors que le front correspondant à la réaction hématite - magnétite. En tenant compte du fait que l'avancement des fronts

des deux autres réactions est nul, l'équation (4.30.) s'écrit :

$$X_{HF} = \frac{1}{9} X_{HM} + 8/9 \quad \text{soit :}$$

$$X_{HF} = 1/9 (1 - k_{HM}t)^3 + 8/9 = f(t) \quad (4.42.)$$

La pénétration relative correspondante est donnée par :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - f(t)^{1/3} = F(t) \quad (4.43.)$$

b) $(tf_c)_{HM} < t < T_2$: existence d'un palier

La réaction hématite - magnétite est terminée ($X_{HM} = 0$). Les réactions magnétite - wüstite et wüstite - fer n'ont pas débuté. Dans ce cas, il n'y a aucune perte de poids et la pénétration relative est représentée par une droite parallèle à l'axe des temps et d'équation :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - (8/9)^{1/3} = 0,038 \quad (4.44.)$$

c) $T_2 < t < (tf_c)_{MW} + T_2$: existence d'un front

Dans cet intervalle de temps, seule la réaction magnétite - wüstite a lieu. Dans la particule il n'existe qu'un seul front réactionnel correspondant à l'interface magnétite - wüstite. La première réaction étant terminée, l'avancement du front ($1 - X_{HM}$) est égal à 1. L'avancement du front wüstite - fer ($1 - X_{WF}$) est nul puisque la réaction n'a pas débuté. L'équation (4.30.) s'écrit alors :

$$X_{HF} = 0,187 X_{MW} + 0,702 \quad \text{soit :}$$

$$X_{HF} = 0,187 \left[1 - k_{MW}(t-T_2) \right]^3 + 0,702 = g(t) \quad (4.45.)$$

La pénétration relative de la réaction dans cet intervalle de temps est :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - g(t)^{1/3} = G(t) \quad (4.46.)$$

$$d) (t_{fc})_{MW} + T_2 < t < t_2 = T_2 + T_3 :$$

existence d'un palier

Les deux premières réactions sont terminées ($X_{HM} = X_{MW} = 0$) et la troisième n'est pas commencée ($X_{WF} = 1$). Il n'y a pas de perte de poids et la pénétration relative est une droite parallèle à l'axe des temps d'équation :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - (0,702)^{1/3} = 0,111 \quad (4.47.)$$

$$e) t_2 < t < (t_{fc})_{WF} + t_2 : \text{existence d'un front}$$

Seule la réaction wüstite - fer existe. Les avancements des deux premières réactions sont égaux à 1. L'avancement de la réaction globale s'écrit :

$$1 - X_{HF} = 1 - 0,702 X_{WF} \text{ soit :}$$

$$X_{HF} = 0,702 \left[1 - k_{WF}(t-t_2) \right]^3 \quad (4.48.)$$

La pénétration relative de la réaction est donnée par l'expression :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 0,889 k_{WF} t + 0,111 - 0,889 k_{WF} (T_2 + T_3) \quad (4.49.)$$

Cette équation est celle d'une droite d'ordonnée à l'origine égale à $0,111 - 0,889 k_{WF} t_2$ et de pente égale à $0,889 k_{WF}$. Cette droite est parallèle à la droite d'équation (4.35.) et l'écart de l'ordonnée à l'origine est donné par la valeur $0,889 k_{WF} t_2$. La représentation schématique de la courbe pénétration relative pour la réaction globale est donnée par la Figure 4.19. pour des valeurs arbitraires des constantes cinétiques et des temps d'incubation.

2.2.- $T_2 < (t_{fc})_{HM}$ et $T_3 > (t_{fc})_{MW}$: Les réactions hématite - magnétite

et magnétite - wüstite sont imbriquées

La réaction magnétite - wüstite débute alors que la réaction hématite - magnétite n'est pas terminée. La réaction wüstite - fer commence seulement après que les deux premières réactions soient terminées.

a) $0 < t < T_2$: existence d'un front

Dans cet intervalle de temps, les réactions magnétite - wüstite et wüstite - fer n'ont pas commencé. La perte de poids de l'échantillon est due uniquement à la réaction hématite - magnétite et seul le front réactionnel correspondant existe. L'avancement de la réaction et la pénétration relative sont donnés par les relations (4.42.) et (4.43.).

b) $T_2 < t < (t_{fc})_{HM}$: existence de deux fronts

Les deux premières réactions existent simultanément. La dernière réaction n'a toujours pas débuté. La présence de deux fronts réactionnels existe dans la particule. L'équation (4.29.) s'écrit en tenant compte du fait que $X_{WF} = 1$:

$$X_{HF} = 1/9 X_{HM} + 0,187 X_{MW} + 0,702 \text{ soit :}$$

$$X_{HF} = \frac{1}{9} (1 - k_{HM}t)^3 + 0,187 \left[1 - k_{MW}(t-T_2) \right]^3 + 0,702 = l(t) \quad (4.50.)$$

En portant cette relation dans l'équation (4.43.), la pénétration relative s'écrit :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - l(t)^{1/3} = L(t) \quad (4.51.)$$

c) $(t_{fc})_{HM} < t < (t_{fc})_{MW} + T_2$ = existence d'un front

La première réaction est maintenant terminée ($X_{HM} = 0$) et la troisième

n'a pas encore commencé. Dans la particule, seul le front réactionnel correspondant à l'interface magnétite - wüstite existe. L'avancement de la réaction et la pénétration relative sont donnés respectivement par les relations (4.45.) et (4.46.).

d) $(t_{f_c})_{MW} + T_2 < t < t_2$: existence d'un palier

La valeur de $t_2 = T_2 + T_3$ est telle que la réaction wüstite - fer n'a toujours pas commencé. Les deux premières réactions étant terminées, la perte de poids de l'échantillon, qui est constitué uniquement de wüstite, est nulle. La pénétration relative présente alors un palier d'ordonnée égale à 0,111.

e) $t_2 < t < (t_{f_c})_{WF} + t_2$ = existence d'un front

La perte de poids de l'échantillon est due uniquement à la réaction wüstite - fer. La pénétration relative est donnée par la relation (4.49.). C'est une droite.

La représentation schématique de la pénétration relative en fonction du temps de la réaction globale est donnée par la Figure 4.20.

2.3.- $T_2 > (t_{f_c})_{HM}$ et $T_3 < (t_{f_c})_{MW}$: Les réactions magnétite - wüstite

et wüstite - fer sont imbriquées

Les réactions magnétite - wüstite et wüstite - fer ne commencent que lorsque la réaction hématite - magnétite est terminée.

a) $0 < t < (t_{f_c})_{HM}$: existence d'un front

La réaction hématite - magnétite évolue seule. La particule se réduit entièrement en magnétite. La pénétration relative est donnée par la relation (4.43.).

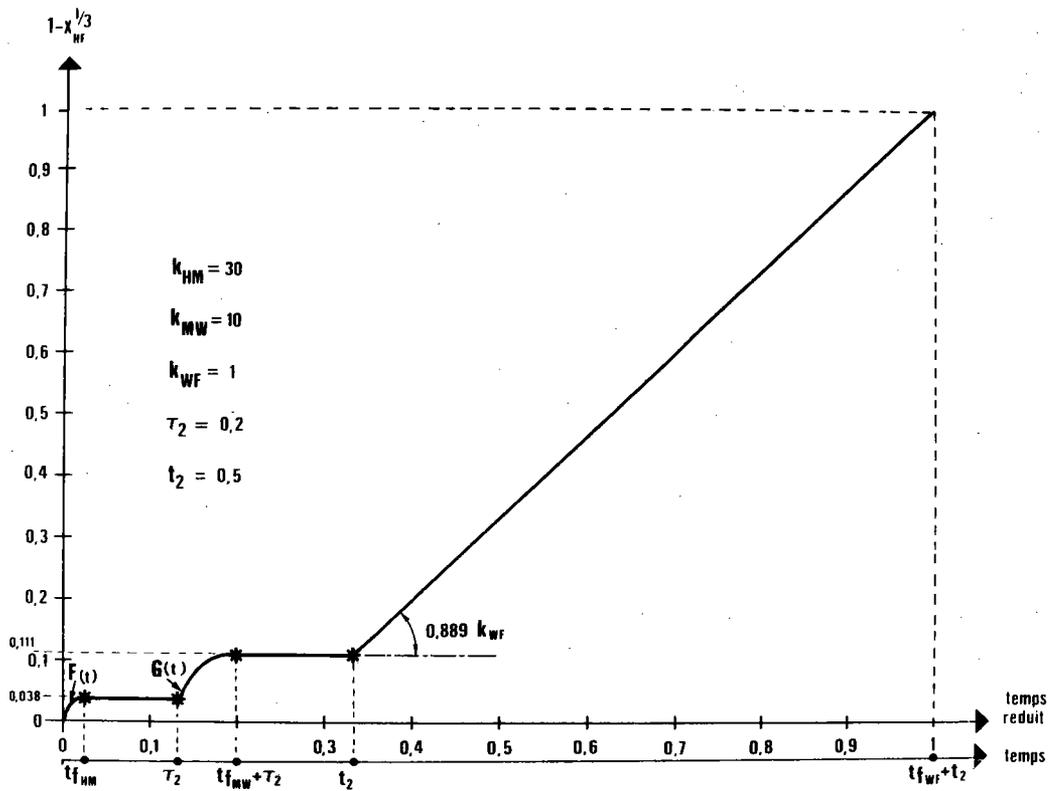


Figure 4.19. : Représentation schématique de la pénétration relative lorsque les trois réactions élémentaires se font séparément. Les intervalles entre chaque étoile correspondent aux domaines définis dans le paragraphe 2.1.

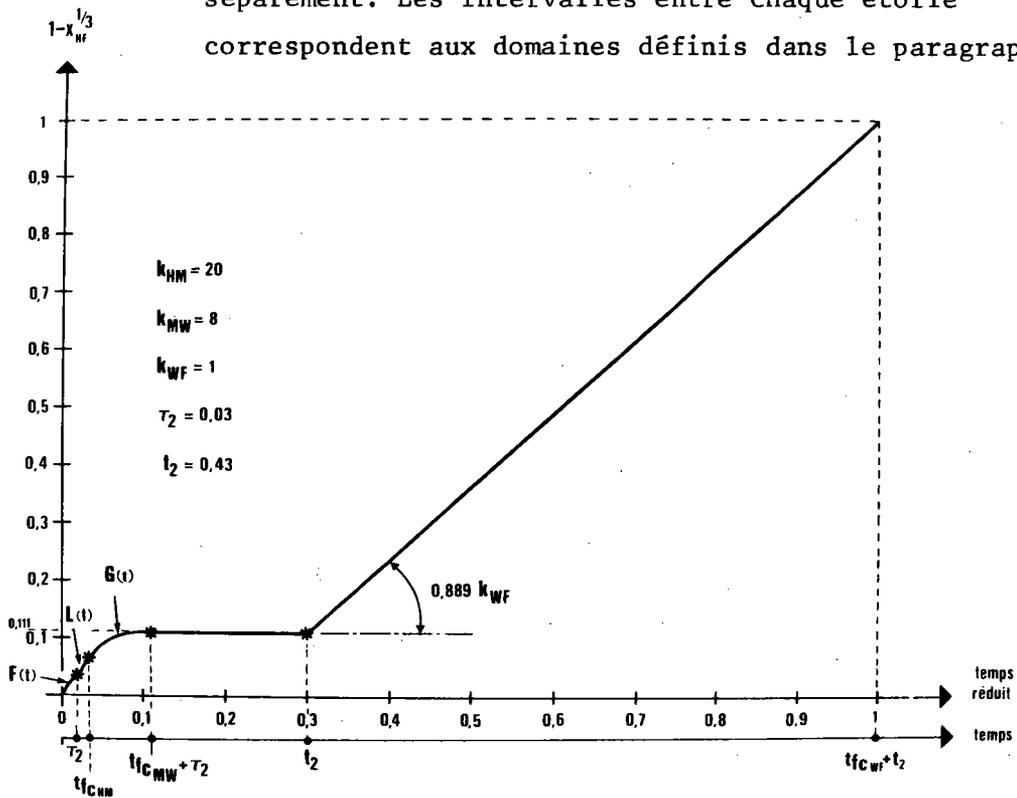


Figure 4.20. : Représentation schématique de la pénétration relative lorsque les réactions hématite-magnétite et magnétite-wüstite sont imbriquées. Les intervalles entre chaque étoile correspondent aux domaines définis dans le paragraphe 2.2.

b) $(t_{f_c})_{HM} < t < T_2$: existence d'un palier

La réaction hématite - magnétite est terminée. Les réactions suivantes n'ont pas encore débuté. La pénétration relative présente un palier parallèle à l'axe des temps et d'ordonnée égale à 0,038.

c) $T_2 < t < t_2$: existence d'un front

Le temps t_2 est tel que la réaction wüstite - fer n'a pas commencé. Dans ces conditions, le front présent dans la particule correspond à l'interface magnétite - wüstite. La pénétration relative est analogue à l'équation (4.46.).

d) $t_2 < t < (t_{f_c})_{MW} + t_2$: existence de deux fronts

Les réactions magnétite - wüstite et wüstite - fer existent simultanément. La première réaction étant terminée, l'avancement de la réaction est donné par l'expression :

$$1 - X_{HF} = \frac{1}{9} + 0,187 (1 - X_{MW}) + 0,702 (1 - X_{WF})$$

soit, en tenant compte des épaisseurs relatives de chaque couche réduite :

$$X_{HF} = 0,187 \left[1 - k_{MW}(t - T_2) \right]^3 + 0,702 \left[1 - k_{WF}(t - t_2) \right]^3 = m(t) \quad (4.52.)$$

et $1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - m(t) = M(t) \quad (4.53.)$

e) $(t_{f_c})_{MW} + t_2 < t < (t_{f_c})_{WF} + t_2$: existence d'un front

Les réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite sont terminées. Le front réactionnel correspond à la réaction wüstite - fer. La pénétration relative est une droite correspondant à la relation (4.49.).

La représentation schématique de la pénétration relative, en fonction du temps de la réaction globale, est donnée par la Figure 4.21.

2.4.- $T_2 < (tf_c)_{HM}$, $T_3 < (tf_c)_{MW}$ et $t_2 < (tf_c)_{HM}$: Les trois réactions
sont imbriquées

a) $0 < t < T_2$: existence d'un front

Seule la réaction hématite - magnétite a lieu au sein de la particule. La pénétration relative est donnée par l'expression (4.43.).

b) $T_2 < t < t_2$: existence de deux fronts

Comme dans notre hypothèse la valeur de $t_2 = T_2 + T_3$ est inférieure à la durée de la première réaction, les réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite évoluent ensemble. La dernière réaction n'a pas encore commencé. Dans la particule deux fronts réactionnels coexistent. La pénétration relative de la réaction est donnée par l'expression (4.51.).

c) $t_2 < t < (tf_c)_{HM}$: existence de trois fronts

Les trois réactions élémentaires évoluent simultanément. Trois fronts réactionnels distincts existent dans la particule. L'avancement de la réaction est donné par la relation (4.30.). En remplaçant l'épaisseur relative de chaque couche d'oxyde par leur expression en fonction des constantes cinétiques, cette expression devient :

$$X_{HF} = \frac{1}{9} \left[1 - k_{HM} t \right]^3 + 0,187 \left[1 - k_{MW} (t - T_2) \right]^3 + 0,702 \left[1 - k_{WF} (t - t_2) \right]^3 = n(t)$$

(4.54.)

La pénétration relative s'écrit alors :

$$1 - X_{HF}^{1/3} = 1 - n(t)^{1/3} = N(t) \quad (4.55.)$$

d) $(tf_c)_{HM} < t < (tf_c)_{MW} + T_2$: existence de deux fronts

La réaction hématite - magnétite est terminée. Dans la particule il existe deux fronts réactionnels. La pénétration relative est donnée par la relation (4.53.).

e) $(tf_c)_{MW} + T_2 < t < (tf_c)_{WF} + t_2$: existence d'un front

Les deux premières réactions sont terminées. Le front réactionnel existant dans la particule correspond à l'interface wüstite - fer. La pénétration relative est donnée par la droite d'équation (4.49.).

La représentation schématique de la pénétration relative correspondant à la réduction d'un échantillon d'hématite en fer en fonction du temps est donnée par la Figure 4.22.

2.5.- $T_2 < (tf_c)_{HM}$, $T_3 < (tf_c)_{MW}$ et $t_2 > (tf_c)_{HM}$: Les trois réactions sont imbriquées deux par deux

a) $0 < t < T_2$: existence d'un front

La réaction hématite - magnétite évolue seule au sein de la particule. La pénétration relative est donnée par l'expression (4.43.).

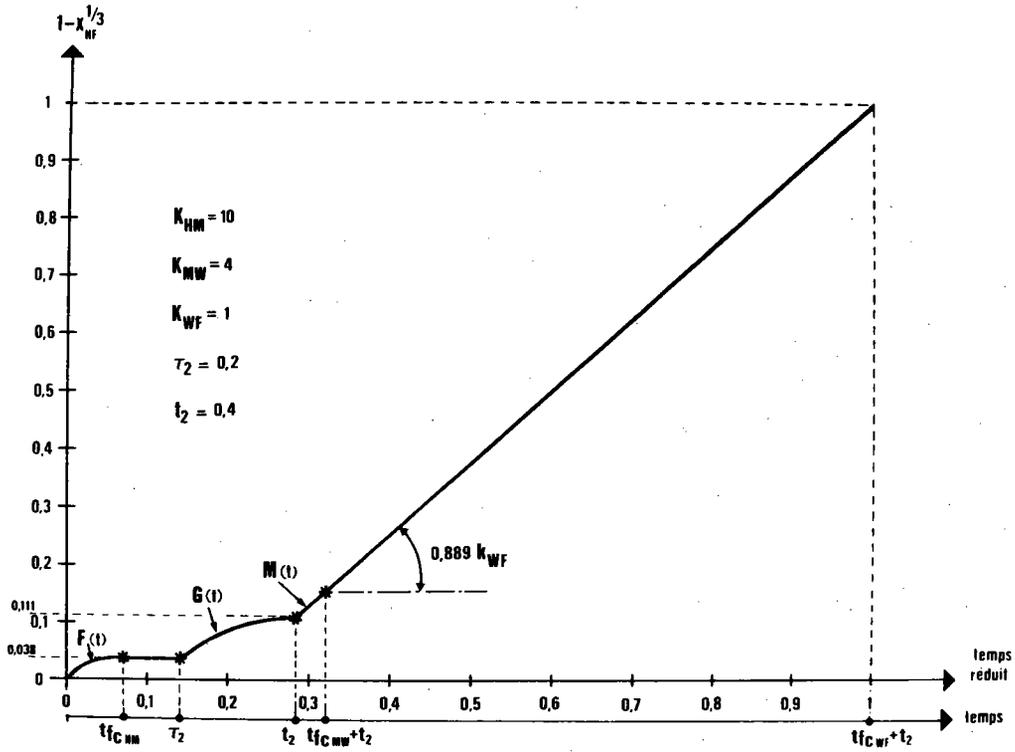


Figure 4.21. : Représentation schématique de la pénétration relative lorsque les réactions magnétite-wüstite et wüstite-fer sont imbriquées. Les intervalles entre chaque étoile correspondent aux domaines définis dans le paragraphe 2.3.

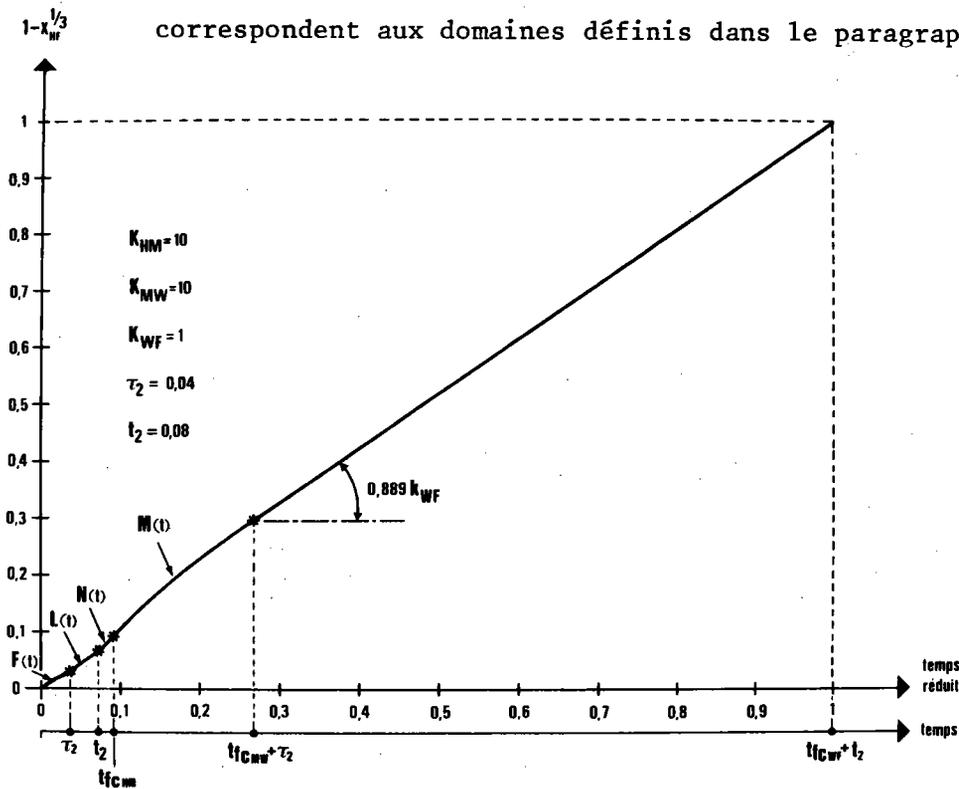


Figure 4.22. : Représentation schématique de la pénétration relative lorsque les trois réactions sont imbriquées. Les intervalles entre chaque étoile correspondent aux domaines définis dans le paragraphe 2.4.

b) $T_2 < t < (tf_c)_{HM}$: existence de deux fronts

Les réactions hématite - magnétite et magnétite - fer existent simultanément dans la particule. La réaction wüstite - fer n'a pas débuté. La présence de deux fronts, correspondant aux deux interfaces réactionnels, doit être observée. La pénétration relative, dans cet intervalle de temps, est donnée par la relation (4.51.).

c) $(tf_c)_{HM} < t < t_2 = T_2 + T_3$: existence d'un front

La réaction hématite - magnétite est terminée mais la réaction wüstite - fer n'est pas commencée. Un seul front réactionnel est présent dans la particule et correspond à l'interface de la réaction magnétite - wüstite qui seule existe. La pénétration relative est alors donnée par la relation (4.46.).

d) $t_2 < t < (tf_c)_{MW} + T_2$: existence de deux fronts

Les deux réactions magnétite - wüstite et wüstite - fer sont imbriquées et les fronts correspondants coexistent dans la particule. La pénétration relative est donnée par l'expression (4.53.).

e) $(tf_c)_{MW} + T_2 < t < (tf_c)_{MW} + t_2$: existence d'un front

Les deux premières réactions sont terminées et seule la réaction wüstite - fer se poursuit. Un seul front existe dans la particule et la pénétration relative est représentée par la droite d'équation (4.49.).

La représentation schématique de la pénétration relative correspondant à la réaction globale est donnée par la Figure 4.23.

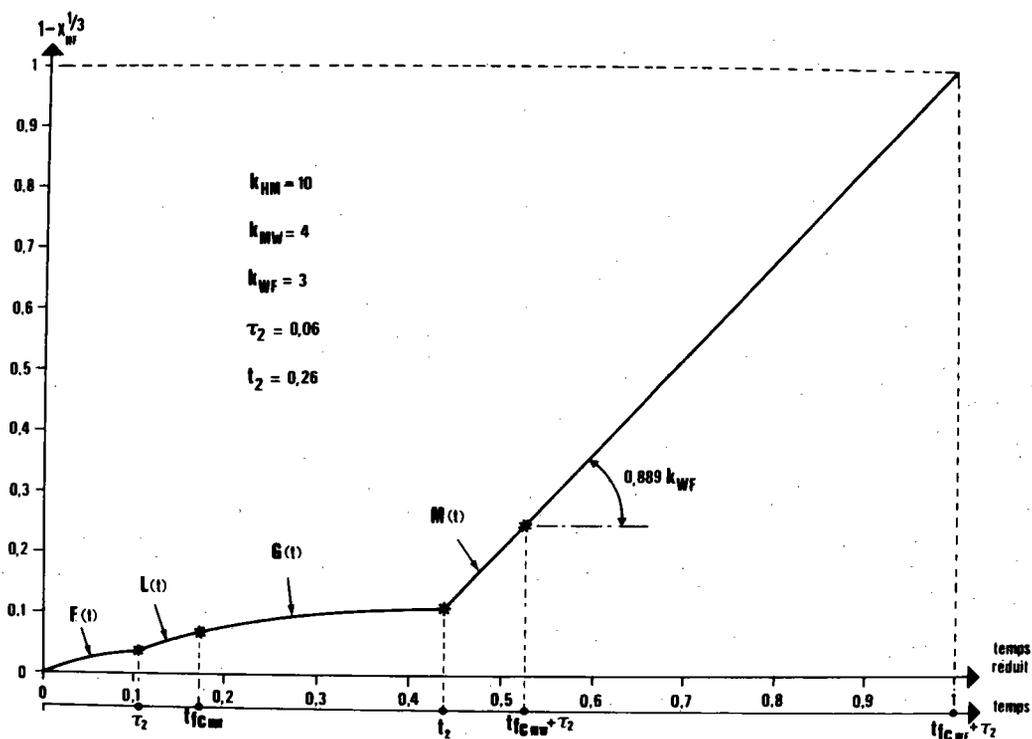


Figure 4.23. : Représentation schématique de la pénétration relative lorsque les trois réactions sont imbriquées deux par deux.

Les intervalles entre chaque étoile correspondent aux domaines définis dans le paragraphe 2.5.

2.6.- Comparaison des courbes

Si la réduction de l'hématite en fer se fait par réactions successives, les résultats obtenus montrent qu'il peut exister un ou deux paliers dans la courbe représentant la pénétration relative, suivant que les réactions simples sont imbriquées ou disjointes. La droite correspondant à la réaction wüstite - fer ne passe plus par le point fixe (0, 0,111), comme dans le cas où les réactions sont simultanées, mais par un point dont l'ordonnée à l'origine est fonction des temps d'incubation des réactions élémentaires. La valeur de cette ordonnée à l'origine permet d'évaluer les temps d'incubation.

La présence ou non de palier, et la position de cette ordonnée à l'origine, doivent permettre de différencier le cas où les réactions sont simultanées du cas où les réactions sont successives. Cependant, si les temps d'incubation sont faibles, par rapport aux temps de réaction, et, compte tenu des erreurs expérimentales, il sera difficile de faire la différence entre les deux processus. Dans ce cas les réactions peuvent être considérées comme quasi-simultanées.

Remarque

Dans ce paragraphe sur les réactions successives, nous n'avons traité que le cas où $V_{HM} > V_{MW} > V_{WF}$ car c'est le cas le plus fréquemment rencontré. Les autres cas (Tableau 4.1.) peuvent être possibles, y compris ceux que nous avons exclus lors de l'étude des réactions simultanées. Ainsi, par exemple, dans la possibilité $V_{HM} > V_{WF} > V_{MW}$, la vitesse du front wüstite - fer, V_{WF} , peut être effectivement plus rapide que celle du front magnétite - wüstite. En effet, si le temps d'incubation T_3 du fer est suffisamment grand, le front magnétite - wüstite durant ce temps de latence pourra progresser dans la particule et ne sera rattrapé qu'ultérieurement par le front wüstite - fer progressant plus rapidement.

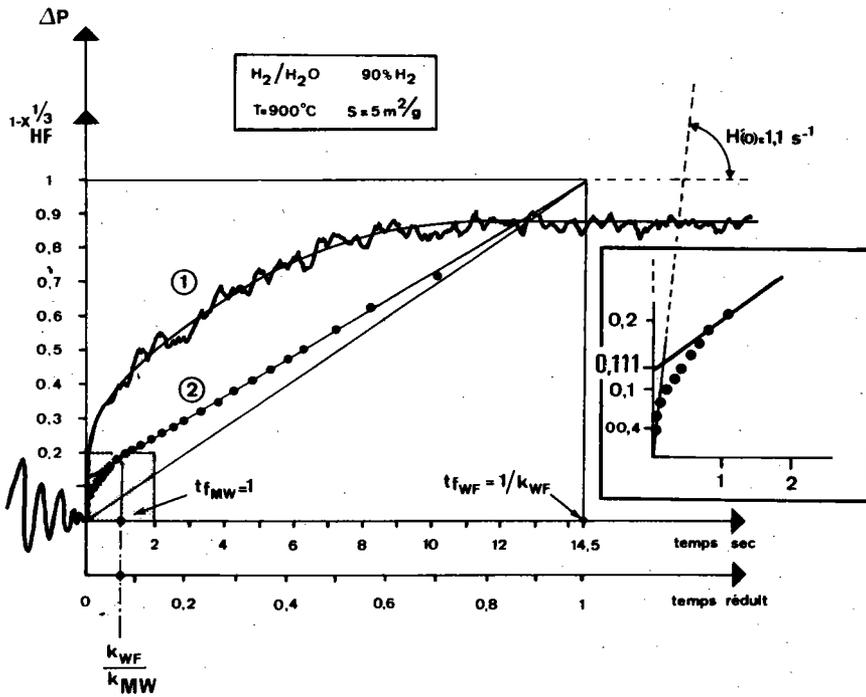


Figure 4.24. : Réduction de poudre d'hématite en fer par un mélange H_2/H_2O à $700^\circ C$.

(1) Courbe thermogravimétrique expérimentale.

(2) Pénétration relative déduite de la courbe thermogravimétrique.

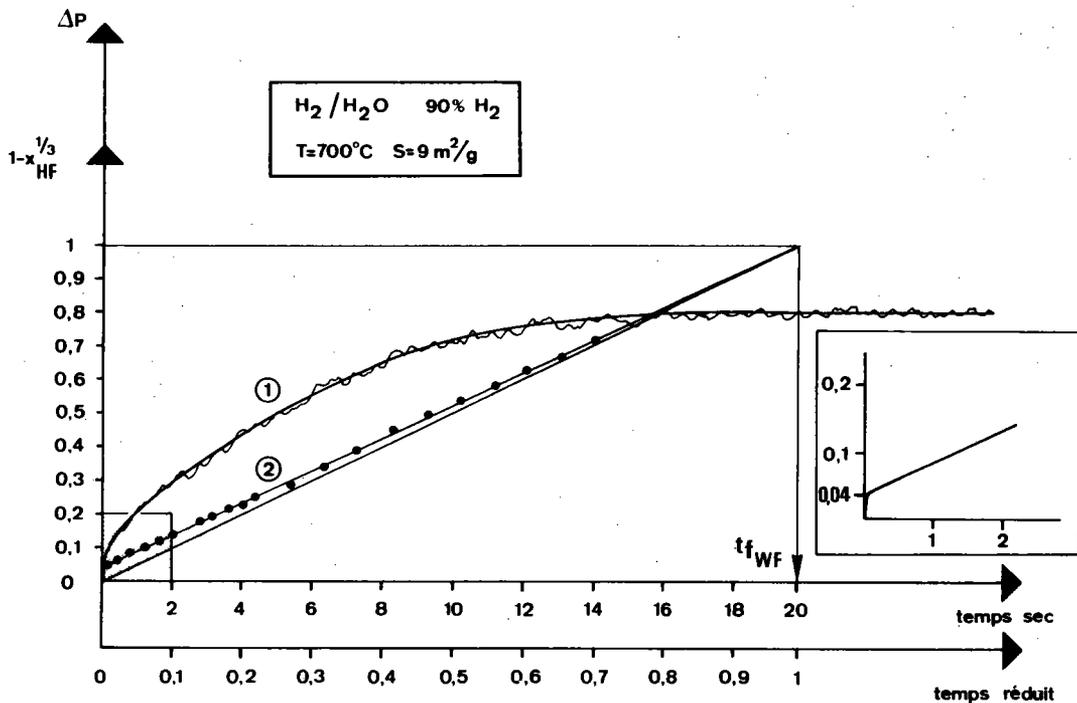


Figure 4.25. : Réduction de poudre d'hématite en fer par un mélange H_2/H_2O à $900^\circ C$.

(1) Courbe thermogravimétrique expérimentale.

(2) Pénétration relative déduite de la courbe thermogravimétrique.

III. VERIFICATION EXPERIMENTALE

Des poudres d'hématite synthétique de surfaces spécifiques différentes ont été réduites, par un mélange gazeux $H_2 - H_2O$, de telle manière que la réaction globale évolue en régime chimique. Nous avons fait varier la température de 600 à 900°C ainsi que le pourcentage du mélange réducteur, pour essayer de nous placer dans les divers cas possibles. D'après les résultats obtenus, il semble que les trois réactions élémentaires soient simultanées, c'est-à-dire que les temps d'incubation seraient négligeables. Nous n'avons pu mettre en évidence que le premier et le troisième cas, étudiés au paragraphe 1.1. (Figures 4.24. et 4.25.). Les deux autres cas semblent peu probables, car nous avons montré, lors de l'étude de la réaction simple, que la réaction hématite - magnétite est généralement plus rapide que les deux autres.

D'une manière générale, nous avons constaté que les courbes pénétration relative s'inscrivent bien dans le triangle réactionnel et que les ordonnées à l'origine de la partie linéaire de ces courbes sont bien celles théoriquement prévues. Le modèle cinétique dans lequel les interfaces progressent avec des vitesses constantes est donc bien vérifié.

IV. EXEMPLES DE DETERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES

A partir des courbes thermogravimétriques expérimentales et des courbes pénétration relative correspondantes, il est possible, grâce à notre modèle, de déterminer les constantes cinétiques réelles de chaque réaction élémentaire. lorsque celles-ci évoluent au sein de la réaction globale.

A : Figure 4.24.

Sur cette figure, nous constatons que la partie linéaire de la pénétration relative est une droite d'ordonnée à l'origine égale à 0,111, ce qui correspond aux cas 1 et 2 où la réaction wustite - fer est la plus lente. A partir du temps final de la réaction, nous pouvons déterminer la constante k_{WF} correspondant à la dernière réaction :

$$k_{WF} = \frac{1}{(tf_c)_{WF}} = \frac{1}{145} = 6.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La courbe $H(t)$ est tangente à la droite du triangle réactionnel au point d'abscisse égale à une seconde. Cette abscisse correspond au temps de la réaction magnétite - wüstite, c'est-à-dire :

$$(tf_c)_{MW} = \frac{1}{k_{MW}}$$

La constante de vitesse k_{MW} correspondant à cette réaction a donc pour valeur : $k_{MW} = 1 \text{ s}^{-1}$.

La valeur de la pente à l'origine $H'(0)$ est environ égale à $1,1 \text{ s}^{-1}$. Dans l'hypothèse du cas 1, et à partir de la relation (4.33.), nous pouvons calculer la constante k_{HM} correspondant à la réaction hématite - magnétite soit : $k_{HM} = 7.8 \text{ s}^{-1}$.

En nous plaçant dans l'hypothèse du cas 2, c'est-à-dire lorsque la vitesse de l'interface magnétite - wüstite est égale à celle de l'interface hématite - magnétite, il nous est possible, à partir des valeurs des constantes cinétiques et de la relation (4.37.), de retrouver la valeur de la pente à l'origine $H'(0)$, soit :

$$H'(0) = 0,298 + 0,702 \times 0,069 = 0,35 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est très éloignée de celle mesurée. Nous pouvons donc conclure que c'est le cas 1 que nous observons, c'est-à-dire que les trois fronts réactionnels sont distincts.

La surface spécifique de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ correspond à un rayon moyen des particules égal à $1,14 \times 10^{-5} \text{ cm}$. Les vitesses de progression des différents fronts, correspondant à une concentration de 90 % d'hydrogène et à une température de réduction de 900°C , sont alors déterminées par l'équation (4.1.). Les valeurs calculées sont respectivement :

$$V_{HM} = 8.9 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$$

$$V_{MW} = 1.14 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$$

$$V_{WF} = 0.073 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$$

B : Figure 4.25.

Nous remarquons sur cette figure que la partie linéaire de la pénétration relative correspond au cas 3. La réaction magnétite - wüstite est donc la plus lente.

La constante de vitesse $k_{MW} = k_{WF}$, déterminée à partir du temps final de réaction, est égale à $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. La vitesse de progression de l'interface correspondant est égale à :

$$V_{MW} = 3.1 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$$

La réaction hématite - magnétite étant très rapide, la détermination de la tangente à l'origine ne peut être qu'approximative. Il est alors peu raisonnable de donner une valeur numérique à la vitesse d'avancement V_{HM} du front hématite - magnétite. La seule information que nous pouvons donner est que cette vitesse est très élevée puisque la réaction est presque instantanée.

V. EVALUATION DES DIVERSES PHASES EN PRESENCE

Connaissant la vitesse des interfaces, nous pouvons déterminer à chaque instant la quantité des différents oxydes présents dans la particule.

5.1.-Calcul de la composition d'une particule

La visualisation des phases en présence dans nos poudres est très difficile du fait de la faible taille des particules. Cependant, il est possible, à partir de la perte de poids relative de chacune des réactions élémentaires, d'évaluer la quantité des différents oxydes à un instant donné de la réduction. Pour cela, il suffit de connaître à chaque instant le volume correspondant à chaque phase en présence.

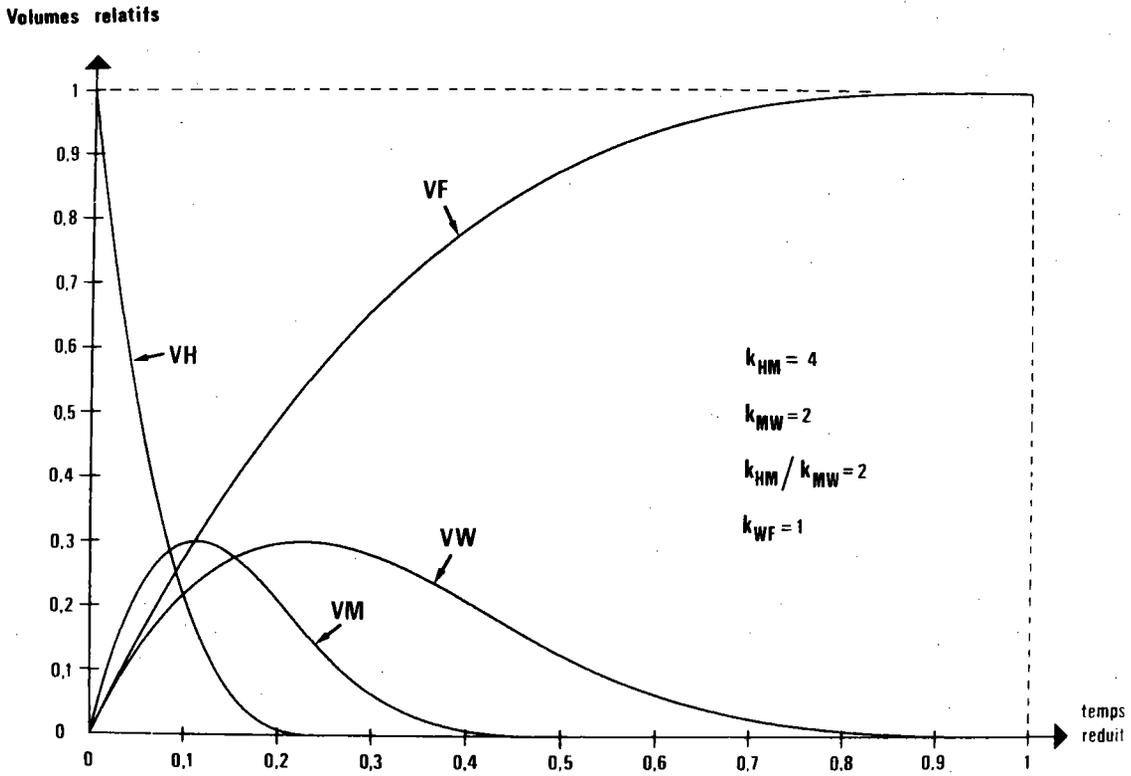


Figure 4.26. : Représentation schématique des volumes relatifs des phases en présence lors d'une réduction globale en fonction du temps réduit.

Dans l'hypothèse où les trois réactions sont simultanées (cas généralement rencontré), considérons une particule sphérique d'hématite de rayon R_0 . A un instant t de la réduction, le volume d'hématite restant à réduire est donné par $V_H = \frac{4}{3} \pi R_{HM}^3$ où R_{HM} est le rayon de l'interface hématite - magnétite. En tenant compte de la relation (4.2.) nous pouvons remplacer R_{HM} par son expression en fonction de la constante cinétique k_{HM} de la réaction chimique :

$$V_H = \frac{4}{3} \pi R_0^3 (1 - k_{HM}t)^3 \quad (4.56.)$$

En procédant de même pour les trois autres phases, nous obtenons les volumes correspondant à chacune d'elles, soit :

$$\text{volume de magnétite restant } V_M = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \left[(1 - k_{MW}t)^3 - (1 - k_{HM}t)^3 \right] \quad (4.57.)$$

$$\text{volume de wüstite restant } V_W = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \left[(1 - k_{WF}t)^3 - (1 - k_{MW}t)^3 \right] \quad (4.58.)$$

$$\text{volume de fer formé } V_F = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \left[1 - (1 - k_{WF}t)^3 \right] \quad (4.59.)$$

Sur la figure 4.26, nous avons représenté les volumes relatifs des phases en fonction du temps réduit. Les courbes représentatives de ces fonctions ont été calculées avec des constantes k_{ij} arbitraires, permettant une bonne visualisation graphique de ces différentes courbes. Nous remarquons qu'il y a présence effective des quatre phases, dès le début de la réduction, ce qui est normal puisque les réactions sont simultanées.

5.2.- Vérification expérimentale

Les temps de réduction de l'hématite par l'oxyde de carbone étant beaucoup plus grands que ceux obtenus par l'hydrogène, nous avons donc choisi l'oxyde de carbone comme agent réducteur.

Nous avons réduit en fer, par un mélange CO/CO_2 à 80 % de CO , une poudre d'hématite de surface spécifique égale à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, à une température de réduction de 800°C . A partir de la courbe pénétration relative (figure 4.27.) nous avons déterminé les durées des trois réactions simples et les constantes

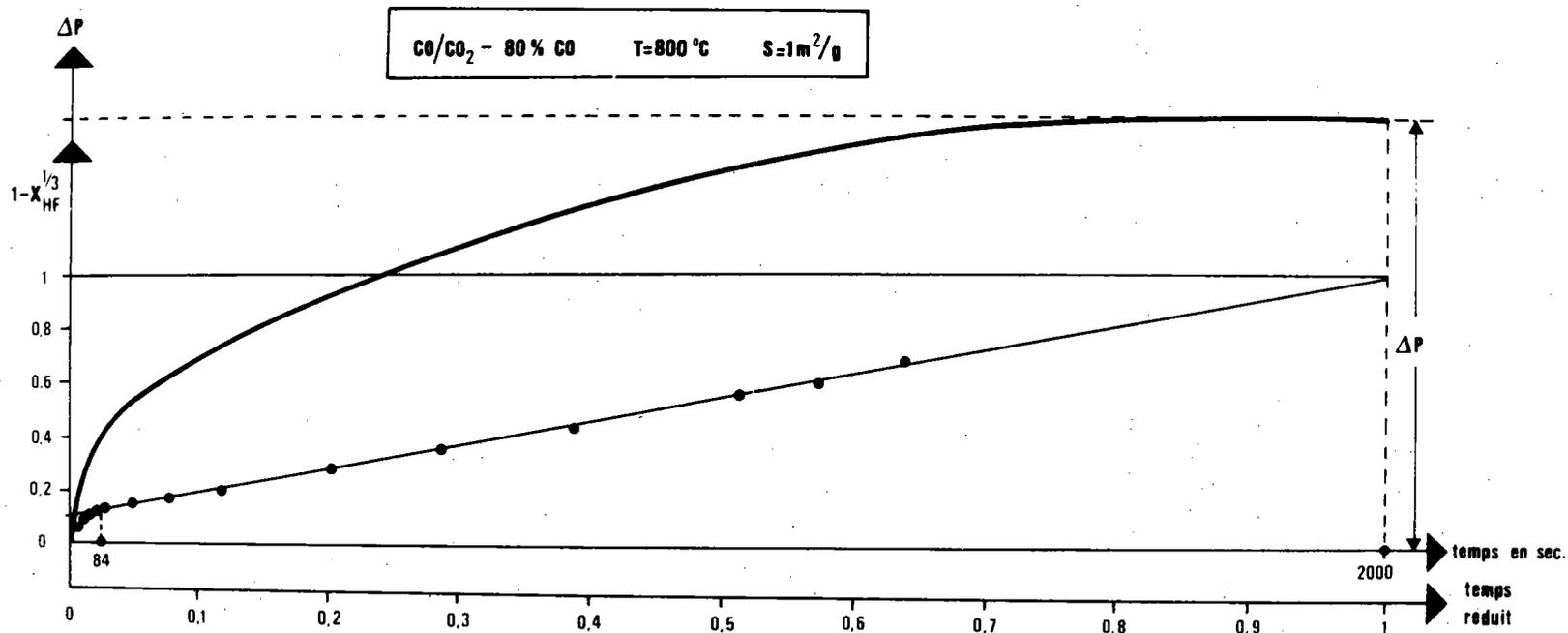


Figure 4.27. : Réduction d'une poudre d'hématite en fer par un mélange CO/CO₂ à 800°C.

La détermination des constantes cinétiques de chaque réaction élémentaire donne :

$$k_{WF} = \frac{1}{2000} \quad k_{MW} = \frac{1}{84} \quad k_{HM} = \frac{1}{20}$$

cinétiques correspondantes (§ 4.) soit :

$$k_{HM} = \frac{1}{20} \quad k_{MW} = \frac{1}{84} \quad k_{WF} = \frac{1}{2000}$$

Les valeurs de ces constantes, reportées dans les équations (4.57.), (4.58.) et (4.59), nous permettent de tracer la variation du volume de chaque phase en présence en fonction du temps (figure 4.28.). Nous avons ensuite, dans les mêmes conditions expérimentales, effectué des réductions partielles en faisant varier le temps de réduction. Sur chacune des poudres réduites ainsi obtenues, nous avons fait un cliché de diffraction aux rayons X (figures 4.29. a), b) et c)) et les intensités des raies diffractées ont été mesurées avec un photomètre. Les valeurs de ces intensités nous permettent de déterminer la fraction de chaque constituant présent dans la particule, en les comparant aux valeurs obtenues à partir des courbes d'étalonnage (Annexe II). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.2.

Nous pouvons constater, compte tenu des erreurs expérimentales des mesures, que les différents oxydes sont présents dans nos particules en cours de réduction, et que leurs pourcentages correspondent à ceux qui ont été calculés à partir des constantes cinétiques de la réaction triple.

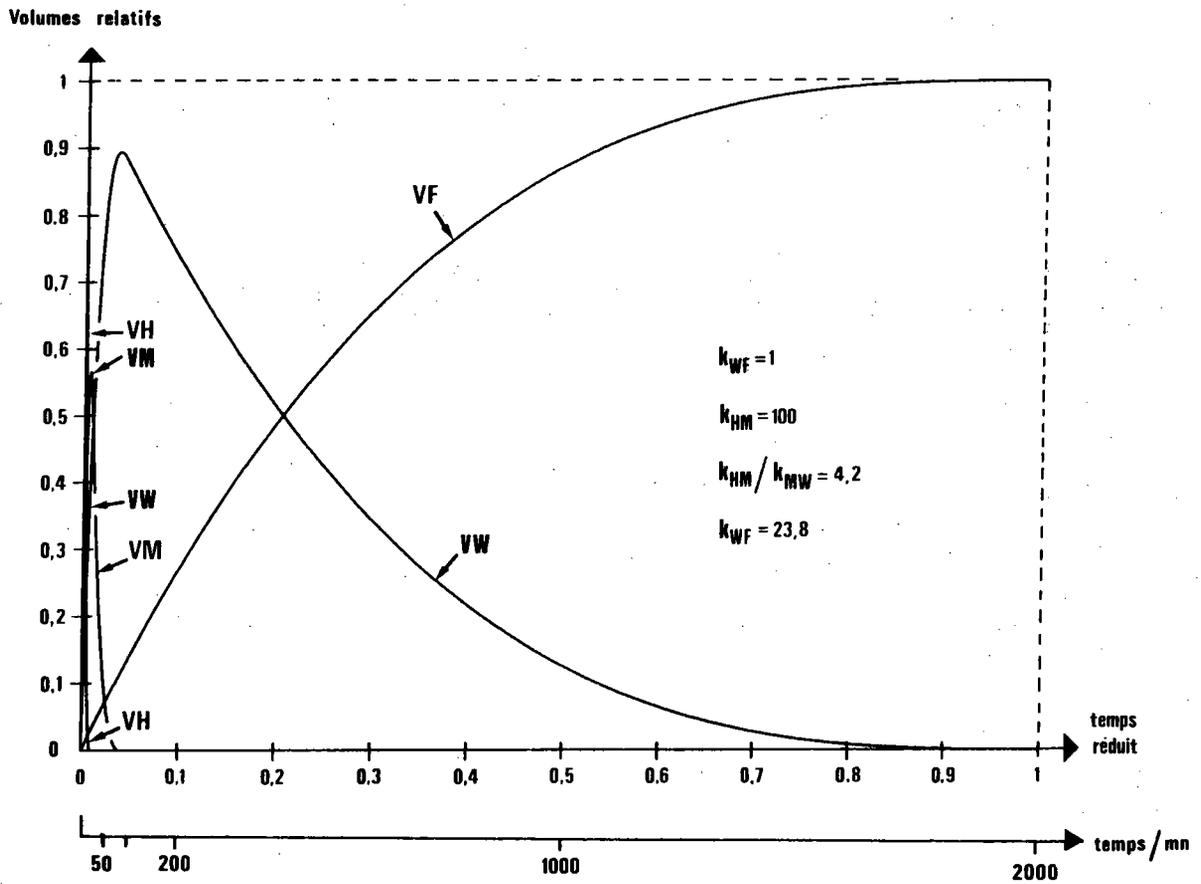


Figure 4.28. : Variation des volumes relatifs des phases en présence en fonction du temps réduit, obtenue à partir des constantes cinétiques calculées figure 4.27.

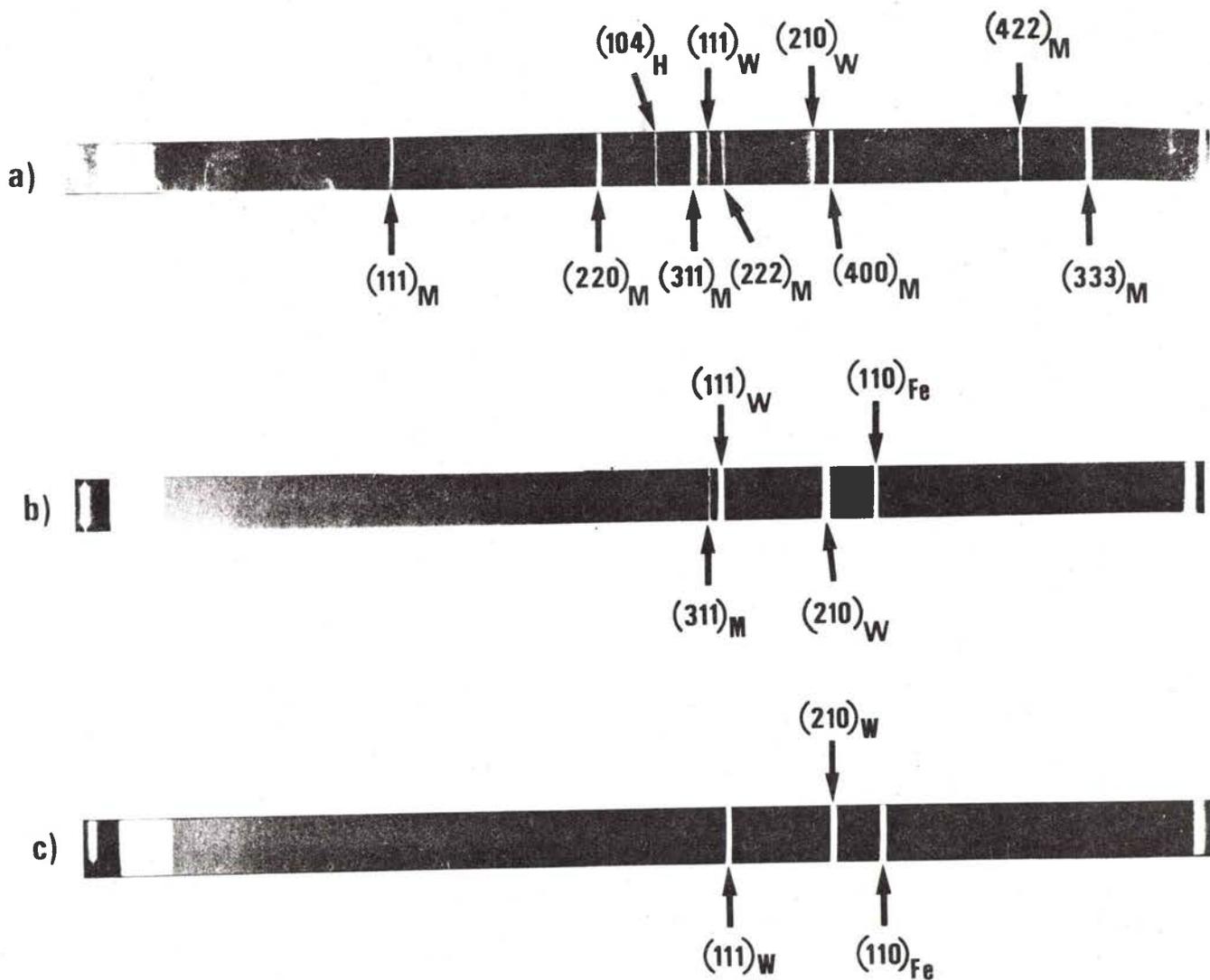


Figure 4.29. : Clichés de diffraction d'une poudre d'hématite partiellement réduite. Les temps de réduction sont respectivement :
a = 6 s. b = 40 s. c = 200 s.

Intensité des raies Temps de réduction	$I_{(311)_M}$	$I_{(200)_W}$	$I_{(110)_{Fe}}$	$\frac{I_{(200)_W}}{I_{(110)_F}}$	$\frac{I_{(200)_W}}{I_{(311)_M}}$	% de W déduit des courbes d'étalonnage	% de W déduit de la fig. 4.28
6 s	160	153			0.96	68	50
8 s	131	138			1.05	70	58
10 s	136.5	143			1.05	70	60
20 s	94	154			1.64	75	62
40 s		154	145	1.06		82	90
200 s		150	150	1		80	73

Tableau 4.2. : Pourcentage de wüstite dans les poudres d'hématite partiellement réduites en fer, déduit de l'analyse aux rayons X.

CONCLUSION

Le modèle réactionnel que nous avons établi à partir de la notion de fronts réactionnels progressant avec une vitesse constante, traduit bien, comme nous avons pu le vérifier expérimentalement, la cinétique de réduction des particules d'oxyde de fer.

L'existence même de ces interfaces n'a pu être prouvé expérimentalement car les particules réduites ont des dimensions beaucoup trop faibles pour pouvoir visualiser les fronts de réaction. Cependant une analyse aux rayons X permet de déterminer la présence des oxydes intermédiaires et d'évaluer leurs quantités respectives. Ces quantités sont celles prévues par le modèle cinétique à interfaces multiples, ce qui confirme indirectement la validité du modèle. Nos expériences, effectuées dans les conditions du régime chimique, et celles d'autres auteurs réduisant des poudres d'hématite, confirment également notre modèle.

L'étude de la courbe pénétration relative nous permet de savoir :

- s'il existe ou pas des temps d'incubation;
- s'il existe un ou plusieurs interfaces en cours de réduction,

Enfin, ce modèle permet de déterminer les constantes cinétiques réelles de chacune des réactions élémentaires lorsque celles-ci évoluent en régime chimique au sein de la réaction globale. Dans le chapitre suivant, nous allons appliquer ce modèle aux calculs de ces constantes cinétiques lorsque les réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite évoluent au sein de la réaction double hématite - wüstite.

CHAPITRE - V -

ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DOUBLE HÉMATITE-MAGNÉTITE-WÜSTITE
PAR LE MÉLANGE RÉDUCTEUR HYDROGÈNE-VAPEUR D'EAU

CHAPITRE V

ETUDE DE LA REDUCTION DOUBLE HEMATITE - MAGNETITE - WUSTITE PAR LE MELANGE REDUCTEUR HYDROGENE - VAPEUR D'EAU

INTRODUCTION

I. CONDITIONS OPERATOIRES

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 2.1.- Exemples de détermination de la durée expérimentale des réactions isolées
- 2.2.- Détermination de la durée théorique des réactions isolées
 - 2.2.1.- *Réaction hématisite - magnétite*
 - 2.2.2.- *Réaction magnétite - wüstite*
 - 2.2.3.- *Effet de couplage*

III. INFLUENCE DU COUPLAGE SUR LA REACTION HEMATITE - MAGNETITE

- 3.1.- Influence de la pression partielle d'hydrogène
- 3.2.- Influence de la surface spécifique
- 3.3.- Influence de la température

IV. INFLUENCE DU COUPLAGE SUR LA REACTION MAGNETITE - WUSTITE

- 4.1.- Influence de la pression partielle d'hydrogène
- 4.2.- Influence de la surface spécifique
- 4.3.- Influence de la température

V. DISCUSSION

CONCLUSION

INTRODUCTION

Lors de la réduction d'un minerai d'hématite, le phénomène le plus souvent étudié est la réduction de la wüstite en fer, parce que c'est au cours de cette étape qu'il y a la plus grosse perte de poids en oxygène. Les caractéristiques de la wüstite formée sont fonction du minerai de départ et des réductions précédentes. Pourtant, à notre connaissance, aucune étude cinétique portant sur la réaction hématite - wüstite n'a été faite.

Les premières observations faites sur la réaction double hématite - wüstite, montrent l'existence de deux fronts réactionnels distincts, c'est-à-dire que les réactions hématite - magnétite et magnétite - wüstite sont simultanées au sein de la particule.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'à partir de la courbe représentant la "pénétration relative" d'une réaction double, il est possible de déterminer la durée de réduction de chacune des réactions simples lorsque celles-ci évoluent en régime chimique.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord appliquer notre modèle réactionnel à l'étude cinétique des réactions simples hématite - magnétite et magnétite - wüstite évoluant au sein de la réaction double hématite - wüstite, puis déterminer leur influence relative.

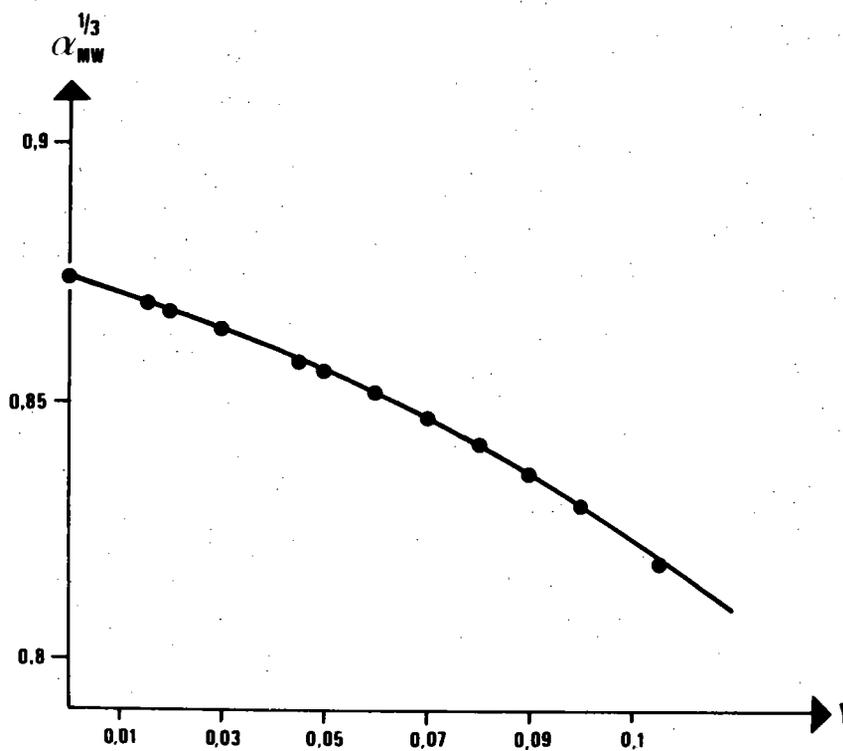


Figure 5.1. : Variation du coefficient $\alpha_{MW}^{1/3}$ en fonction de l'écart à la stoechiométrie.

I. CONDITIONS OPERATOIRES

Les poudres d'hématite de synthèse employées sont celles que nous avons utilisées lors de la réduction de l'hématite en magnétite (§ 2.11.). Ces poudres, dont les surfaces spécifiques varient de 0,33 à 9 m²/g sont dispersées dans de la laine de quartz. L'ensemble est suspendu dans le tube laboratoire d'une thermobalance. Le mélange réducteur H₂/H₂O est obtenu à partir du dispositif décrit au paragraphe 2.12. Les débits gazeux ont été choisis de telle manière que leurs valeurs maximales soient compatibles avec une bonne précision des mesures. Ces valeurs importantes, comprises entre 150 et 220 l/h sont suffisantes pour que la concentration puisse être considérée comme constante au voisinage des particules. En effet, même avec des vitesses de réaction plus grandes que celles que nous avons lors de l'étude des réactions simples, la valeur de la conductance de diffusion k_e dans la couche limite est suffisamment élevée pour qu'il n'y ait pas appauvrissement en gaz réducteur au voisinage des particules (§ 3, chap. II). Des essais de réduction avec des masses de poudre à réduire variables ont donné des durées de réduction sensiblement égales, confirmant ainsi cette hypothèse. Les températures des réductions ont été choisies entre 700 et 1000°C et les pressions partielles d'hydrogène entre 0,25 et 0,7 atm, valeurs compatibles avec celles déterminées à partir du diagramme d'équilibre (fig. 3.2.).

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour chaque réduction, à partir de la courbe thermogravimétrique, nous avons tracé la courbe pénétration relative correspondante. La variation du coefficient $\alpha_{MW}^{1/3}$, donné par la relation (4.22), en fonction de l'écart à la stoechiométrie, est représentée figure 5.1. Ce coefficient permet de déterminer la position du sommet du triangle réactionnel dont les coordonnées sont égales à $(0,1 - \alpha_{MW}^{1/3})$.

En fonction des conditions expérimentales nous avons constaté deux types de courbes :

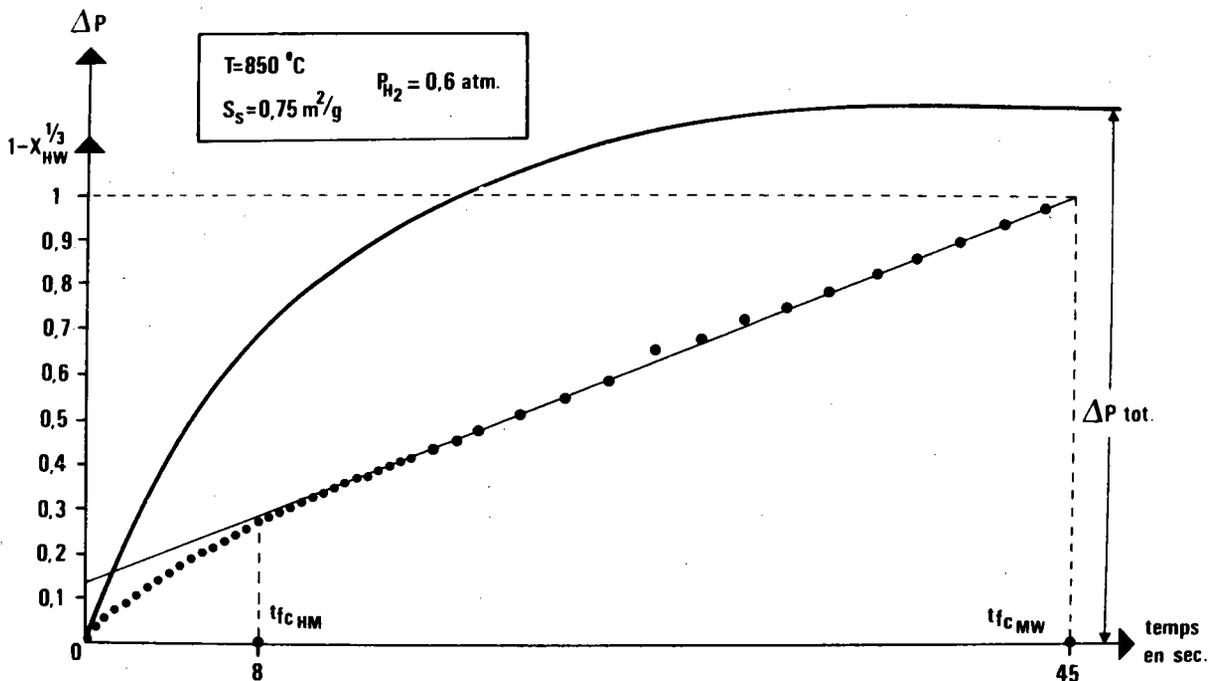


Figure 5.2. : Courbes thermogravimétrique et pénétration relative correspondant à la réduction de particules d'hématite de $S_S = 0,73\text{ m}^2/\text{g}$ en wüstite par un mélange H_2/H_2O à 850°C .

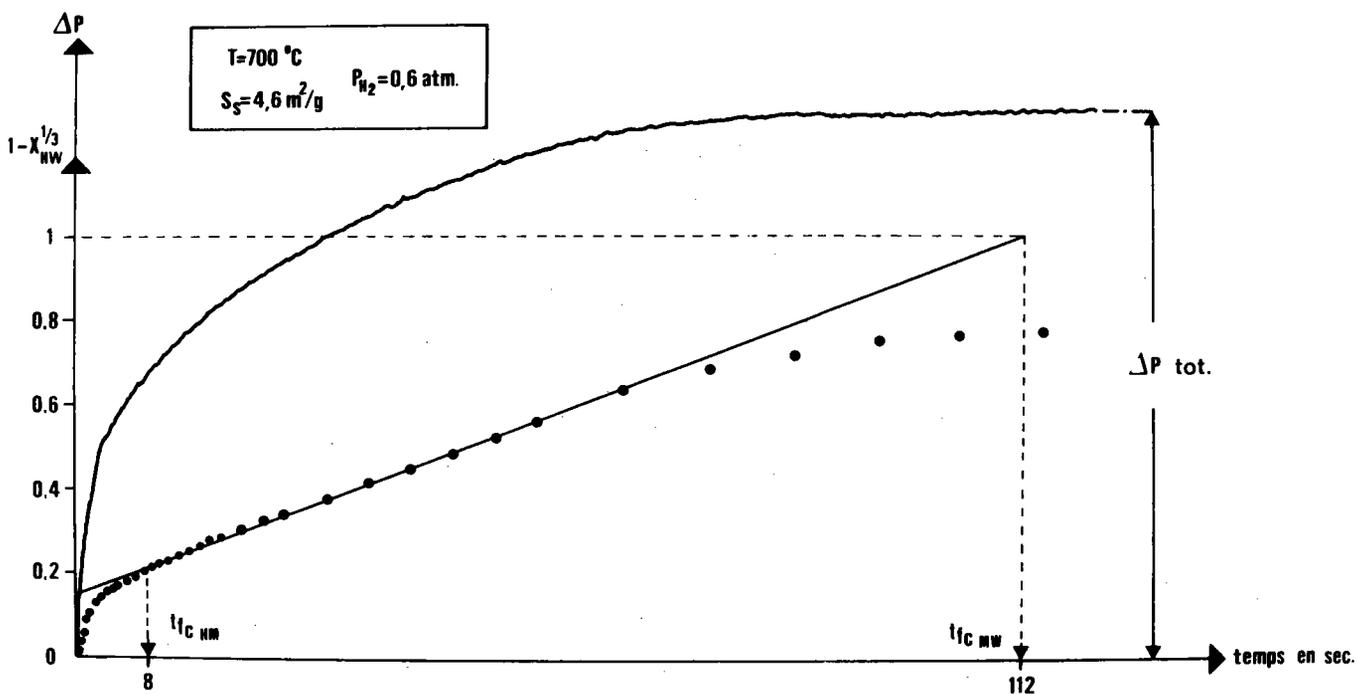


Figure 5.3. : Courbes thermogravimétrique et pénétration relative correspondant à la réduction de particules d'hématite de $S_S = 4,6\text{ m}^2/\text{g}$ en wüstite par un mélange H_2/H_2O à 700°C .

a) Pour la plupart des conditions expérimentales (surface spécifique, température, potentiel réducteur), la courbe pénétration relative s'inscrit dans le triangle réactionnel défini dans le chapitre précédent (§ 1.3). Nous constatons en effet que :

- la pénétration relative se confond rapidement avec la partie linéaire correspondant à la deuxième réaction;
- l'ordonnée à l'origine est celle qui est effectivement prévue lorsque les deux réactions sont simultanées,

Nous pouvons donc en déduire que la réaction globale évolue entièrement en régime chimique, que la première réaction est beaucoup plus rapide que la deuxième, et que les réactions sont simultanées.

b) Lorsque la surface spécifique, la température de réduction et la pression partielle d'hydrogène sont généralement inférieures à $5 \text{ m}^2/\text{g}$, 800°C et $0,5 \text{ atm}$, la partie linéaire correspondant à la réaction magnétite-wüstite s'écarte en fin de réaction du triangle réactionnel. Cependant, comme précédemment, l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire est bien celle définie théoriquement.

2.1.- Exemples de détermination de la durée expérimentale des réactions isolées

a) La courbe pénétration relative est inscrite dans le triangle réactionnel

La figure 5.2. représente la courbe thermogravimétrique, obtenue en réduisant en wüstite une poudre d'hématite de surface spécifique égale à $0,73 \text{ m}^2/\text{g}$ à une température de réduction égale à 850°C et un potentiel réducteur $(P_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2}^*)_{\text{HM}} = 0,6 \text{ atm}$, ainsi que la pénétration relative correspondante. La durée de chacune de ces réactions simples est déterminée en appliquant notre modèle réactionnel à deux fronts concentriques. Les temps de réduction correspondant aux réactions élémentaires hématite - magnétite et magnétite - wüstite sont respectivement :

$$(tf_c)_{\text{HM}} = 8 \text{ s.} \quad \text{et} \quad (tf_c)_{\text{MW}} = 45 \text{ s.}$$

b) La courbe pénétration relative s'écarte du triangle

La figure 5.3. représente la courbe thermogravimétrique et la pénétration relative correspondante, obtenues lors de la réduction en wüstite d'une poudre d'hématite de surface spécifique égale à $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ à une température de 700°C avec un potentiel réducteur $(P_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2}^*)_{\text{HM}} = 0,6 \text{ atm.}$

Nous pouvons constater qu'en fin de réaction la courbe pénétration relative diverge de la partie linéaire correspondant au régime chimique de la réaction magnétite - wüstite. Pour déterminer le temps final de cette réaction, nous prolongeons la partie linéaire jusqu'à son intersection avec l'horizontale correspondant à la perte de poids totale ($X_{\text{HW}} = 0$). L'abscisse de ce point d'intersection donne la durée de la réaction magnétite - wüstite, lorsqu'elle évolue entièrement en régime chimique. La durée de la réaction hématite - magnétite se détermine comme précédemment. Les temps de réduction ainsi déterminés sont respectivement :

$$(tf_c)_{\text{HM}} = 8 \text{ s.} \quad \text{et} \quad (tf_c)_{\text{MW}} = 112 \text{ s.}$$

2.2.- Détermination de la durée théorique des réactions isolées

Dans les chapitres II et III nous avons vu que les fronts réactionnels avançaient avec une vitesse constante. Lorsque les réactions élémentaires évoluent en régime chimique, il est possible de déterminer la durée des réactions respectives par la relation :

$$(tf_c)_{ij} = \frac{R_o}{B'_{ij}} \quad (5.1.)$$

où R_o est le rayon de la particule et B'_{ij} la vitesse d'avancement du front propre à la réaction (ij).

2.2.1.- Réaction hématisite - magnétite

Nous avons vu dans le chapitre II que cette réaction pouvait être du premier ou du deuxième ordre. Nous avons également remarqué que l'ordre tendait vers un pour les grandes surfaces spécifiques et les pressions partielles d'hydrogène élevées. Les conditions expérimentales et les surfaces spécifiques des poudres utilisées dans cette étude sur la réaction double sont telles que la réaction hématisite - magnétite doit être considérée comme étant de deuxième ordre.

La vitesse de progression B' du front réactionnel est calculée à partir de la relation :

$$B'_{HM} = \frac{h_{HM}}{mq_{HM}} (P_{H_2} - P_{H_2}^*_{HM})^2 \quad (5.2.)$$

où $(P_{H_2} - P_{H_2}^*_{HM})$ est le potentiel réducteur à l'interface hématisite - magnétite. A titre d'exemple, les durées théoriques de cette réaction calculées à partir des conditions expérimentales des réductions présentées sur les figures 5.2. et 5.3. sont respectivement :

$$(tf_c)_{HM} = 0,75 \text{ s. } \text{ à } 850^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad (tf_c)_{HM} = 0,9 \text{ s. } \text{ à } 700^\circ\text{C}$$

2.2.2.- Réaction magnétite - wüstite

La vitesse de progression du front réactionnel est calculée à partir de la relation:

$$B'_{MW} = \frac{k_{MW}}{mq_{MW}} (P_{H_2} - P_{H_2}^*_{MW}) \quad (5.3.)$$

où $(P_{H_2} - P_{H_2}^*_{MW})$ est le potentiel réducteur à l'interface magnétite-wüstite. Les valeurs des potentiels réducteurs correspondant aux conditions expérimentales indiquées figures 5.2. et 5.3. sont respectivement 0,35 et 0,14 atm.

Les durées théoriques sont alors :

$$(t_{f_c})_{MW} = 250 \text{ s. à } 850^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad (t_{f_c})_{MW} = 395 \text{ s. à } 700^\circ\text{C}$$

Sur ces deux exemples, la comparaison des valeurs théoriques calculées à partir des résultats des réactions simples et des valeurs expérimentales calculées à partir des réactions doubles, montre qu'il existe des différences importantes entre les vitesses de réactions. Ce phénomène a été observé pour toutes nos expériences. D'une manière générale nous pouvons signaler que :

- la réaction hématite - magnétite est plus lente lorsqu'elle évolue au sein de la réaction double que lorsqu'elle évolue seule;
- la réaction magnétite - wüstite est par contre plus rapide lorsqu'elle évolue au sein de la réaction double que lorsqu'elle évolue seule.

2.2.3.- Effet de couplage

Il ne fait alors aucun doute que la présence simultanée des deux réactions modifie leur comportement. Dans une particule en cours de réduction, les deux réactions étant proches dans l'espace et dans le temps, un effet de couplage entre elles doit certainement avoir lieu /14/. Ce couplage expliquerait les importantes variations observées. En effet, la présence d'une réaction supplémentaire peut entraîner des variations locales des conditions expérimentales ou un comportement différent des matériaux en cours de réduction.

Nous avons caractérisé les variations observées dans les vitesses de réaction par le paramètre Q_{ij} . Ce paramètre est égal au rapport entre la vitesse initiale V_{ij} de la réaction évoluant au sein de la réaction double et la vitesse initiale V'_{ij} de la réaction évoluant seule. Nous définissons aussi dans cette étude deux rapports Q_{HM} et Q_{MW} qui dépendent de l'effet de couplage des deux réactions. Nous avons alors étudié la variation de ces rapports en fonction des conditions initiales.

	$(P_{H_2} - P_{H_2}^*)$ atm	.25	.3	.35	.4	.45	.5	.55	.6	.65	.7
surface spécifique	$V_o \times \text{cm/s}$.15	.25	.33	.38	.5	.75	.3	.38	.5	.43
$S_s = 4,6 \text{ m}^2/\text{g}$	$V'o \times \text{cm/s}$	8.33	12	15.8	21.4	27.3	33.3	2.86	3.41	4	4.6
	$Q_{HM} = \frac{V_o}{V'o}$	0.018	0.021	0.021	0.017	0.018	0.023	0.105	0.111	0.125	0.093
$S_s = 0.73 \text{ m}^2/\text{g}$	$V_o \times \text{cm/s}$.11	.15	.2	.273	.033	.4	.17	.2	.21	.25
	$V'o \times \text{cm/s}$	1.3	1.88	2.5	3.3	4.23	5.17	.45	.54	.63	.75
	$Q_{HM} = \frac{V_o}{V'o}$	0.085	0.080	0.080	0.083	0.078	0.078	.38	.37	.33	.33
Température		900°C						700°C			

Tableau 5.1.: Variation du rapport Q_{HM} en fonction de la pression partielle d'hydrogène.

V_o = vitesse spécifique calculée au sein de la réaction double.

$v'o$ = vitesse spécifique calculée à partir des résultats de la réaction simple.

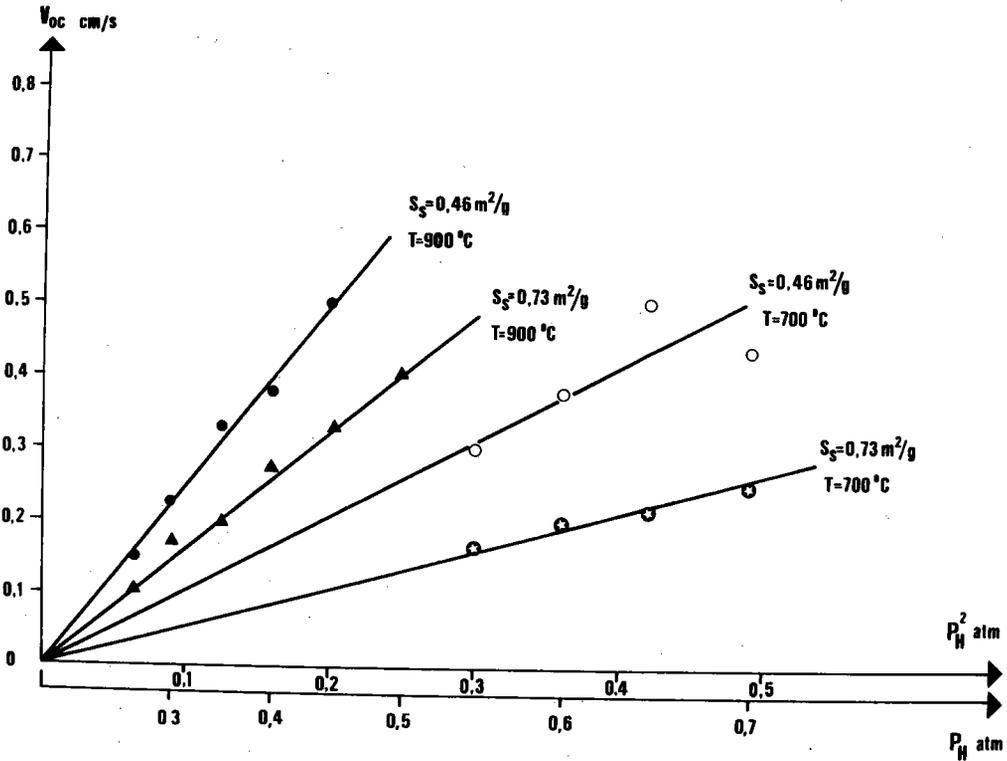


Figure 5.4. : Réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double hématite-wüstite. Variation de la vitesse spécifique en fonction du carré de la pression partielle d'hydrogène.

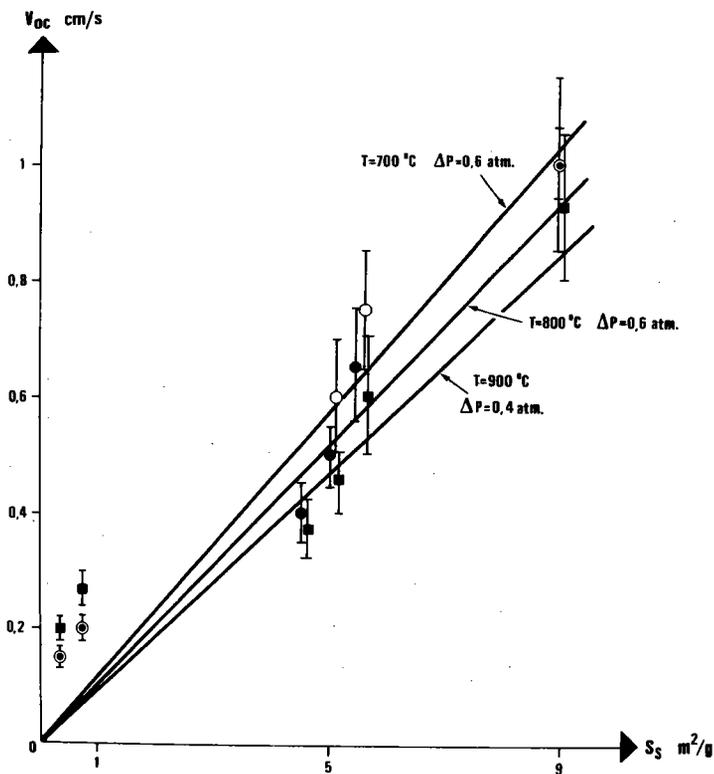


Figure 5.5. : Réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double hématite-wüstite. Variation de la vitesse spécifique en fonction de la surface spécifique.

III. INFLUENCE DU COUPLAGE SUR LA REACTION HEMATITE - MAGNETITE

3.1.- Influence de la pression partielle d'hydrogène

Pour une surface spécifique et une température données, nous avons étudié la variation de la vitesse spécifique de la réaction hématite \rightarrow magnétite au sein de la réaction double hématite \rightarrow wüstite en fonction du potentiel réducteur. Nous avons constaté que ces vitesses, déterminées à partir des courbes thermogravimétriques, sont proportionnelles au carré de la pression partielle d'hydrogène (figure 5.4.). La réaction chimique est donc du deuxième ordre, ce qui confirme cette hypothèse.

L'étude de la variation du rapport Q_{HM} en fonction de la pression partielle d'hydrogène (tableau 5.1.) montre que :

- sa valeur est toujours inférieure à un. Ainsi, la réaction est plus lente lorsqu'elle évolue au sein de la réaction double que lorsqu'elle évolue seule;

- sa valeur est constante pour une surface spécifique donnée et pour une température de réduction donnée;

- sa valeur diminue lorsque la température de réduction augmente pour une surface spécifique donnée.

3.2.- Influence de la surface spécifique

La vitesse spécifique initiale a été calculée pour des poudres de surfaces spécifiques différentes, lorsqu'elles sont réduites à température et potentiel réducteur constants. Sur la figure 5.5. nous voyons que cette vitesse est proportionnelle à la surface spécifique sauf pour les faibles valeurs de celle-ci. Nous remarquons également sur cette figure que, pour un même potentiel réducteur, la vitesse est plus faible à 900°C qu'à 800°C, ce qui est contradictoire avec les résultats obtenus lors de l'étude de la réaction simple.

Surface spécifique en m ² /g		0.33	0.73	4.6	5.1	5.6	9
T = 700°C (P _{H₂} - P _{H₂} [*]) _{HM} = 0.6 atm	V ₀ x 10 ⁻¹ cm/s	1.5	2	3.75	6	7.5	10
	V ₀ ' x 10 ⁻¹ cm/s	2.4	5.4	34	37.5	42.8	66
	Q _{HM} = $\frac{V_0}{V_0'}$.62	.37	.11	.16	.17	.15
T = 800°C (P _{H₂} - P _{H₂} [*]) _{HM} = 0.4 atm	V ₀ x 10 ⁻¹ cm/s	1.5	2	4	5	6.6	10
	V ₀ ' x 10 ⁻¹ cm/s	4.3	9.4	60	65	75	116
	Q _{HM} = $\frac{V_0}{V_0'}$.35	.21	.067	.077	.088	.086
T = 900°C (P _{H₂} - P _{H₂} [*]) _{HM} = 0.4 atm	V ₀ cm/s	.2	.273	.375	.46	.6	.85
	V ₀ ' cm/s	1.5	3.33	21.4	23.4	27	41
	Q _{HM} = $\frac{V_0}{V_0'}$.13	.08	.017	.019	.022	.020

Tableau 5.2. : Variation du rapport Q_{HM} en fonction de la surface spécifique.

La valeur et la variation du rapport Q_{HM} en fonction de la surface spécifique sont respectivement données par le tableau 5.2. et la figure 5.6. Nous constatons que ce rapport :

- est toujours inférieur à un;
- diminue et tend vers une valeur constante lorsque la surface spécifique augmente.

Remarque : Lorsque la surface est petite et la température de réduction faible, ce rapport augmente et doit tendre vers l'unité.

3.3.- Influence de la température

Pour des surfaces spécifiques différentes nous avons calculé le rapport Q_{HM} en fonction de la température (Tableau 5.3.). La figure 5.7. représente cette variation. Nous pouvons remarquer, sur cette figure, que ce rapport tend vers un par valeurs inférieures lorsque la température diminue, et ce d'autant plus rapidement que la surface spécifique est faible. Sur la figure 5.8. nous avons tracé, pour deux valeurs différentes de la surface spécifique, la variation de $\text{Log } Q_{HM}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous obtenons deux droites parallèles. La variation de ce rapport suit donc une loi d'Arrhenius du type :

$$Q_{HM} = A e^{\frac{\Delta E_Q}{RT}} \quad (5.4.)$$

soit

$$V_o = V'_o A e^{\frac{\Delta E_Q}{RT}} \quad (5.5.)$$

où A est une constante et ΔE_Q est l'énergie d'activation correspondant à la variation du rapport Q_{HM} .

En tenant compte de la relation (5.2.), qui donne la vitesse de progression du front hématite - wüstite lorsque cette réaction est seule, la vitesse de progression de ce même front évoluant au sein de la réaction double s'écrit :

Surface spécifique	$(P_{H_2} - P_{H_2}^*)_{HM}$	T°C	650	700	750	800	850	900	950
4.6 m ² /g	0.6 atm	V _o (cm/s)	.2	.375	.5		1		
		V _o ' (cm/s)	1.2	3.4	6.38		25		
	0.4 atm	V _o (cm/s)				.4	.5	.375	.75
		V _o ' (cm/s)				6	11.5	21.4	37.5
		$\bar{Q}_{HM} = \frac{V_o}{V_o'}$.167	.11	.78	.067	0.042	.017	.02
	0.73 m ² /g	0.6 atm	V _o (cm/s)	.15	.2	.23	.3	.375	
V _o ' (cm/s)			.187	.54	1	2.1	4.1		
0.4 atm		V _o (cm/s)				.2	.23	.273	.375
		V _o ' (cm/s)				.94	1.8	3.33	6
		$\bar{Q}_{HM} = \frac{V_o}{V_o'}$.8	.37	.23	.18	.11	.08	.06

Tableau 5.3. : Variation du rapport \bar{Q}_{HM} en fonction de la température.

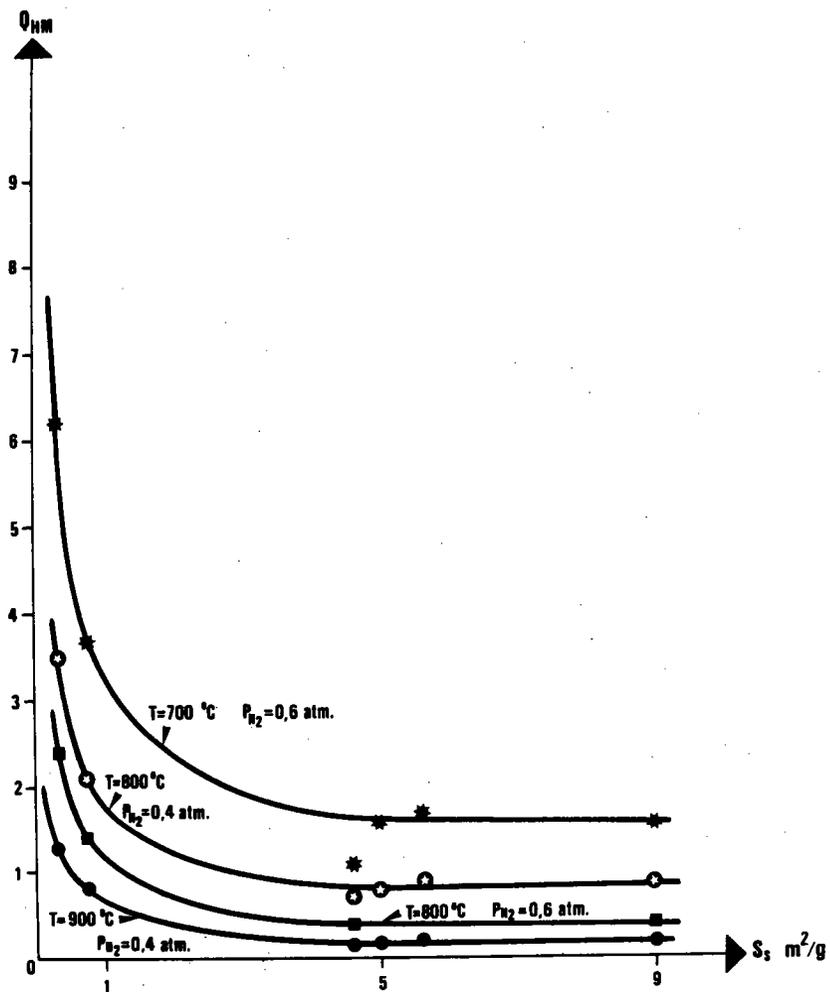


Figure 5.6. : Réaction hématisite-magnétite au sein de la réaction double hématisite-wüstite. Variation du rapport Q_{HM} en fonction de la surface spécifique.

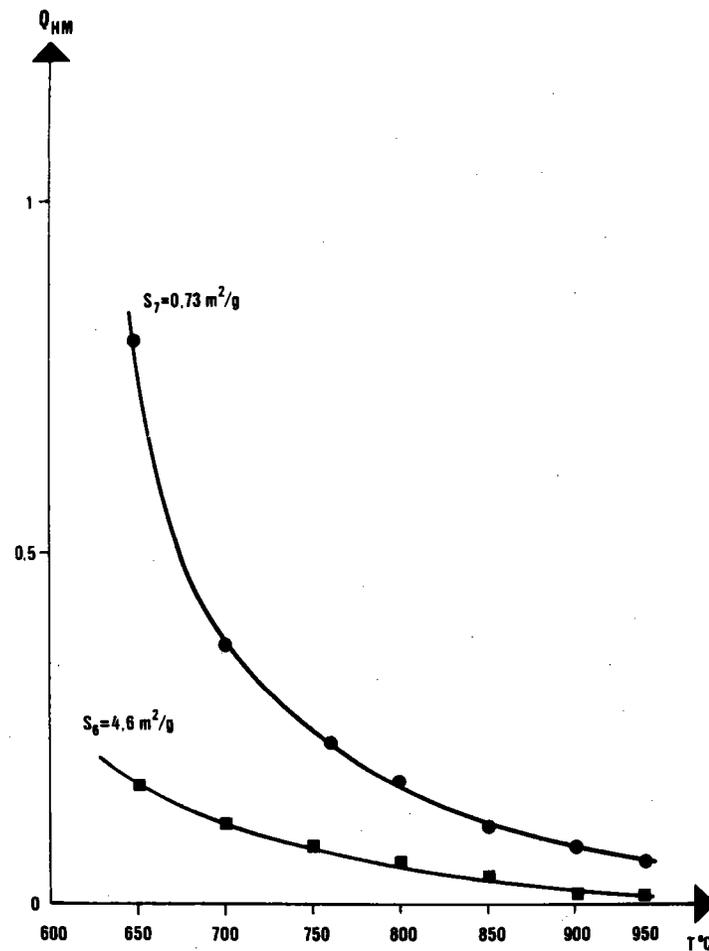


Figure 5.7. : Réaction hématisite-magnétite au sein de la réaction double hématisite-wüstite. Variation du rapport Q_{HM} en fonction de la température de réduction.

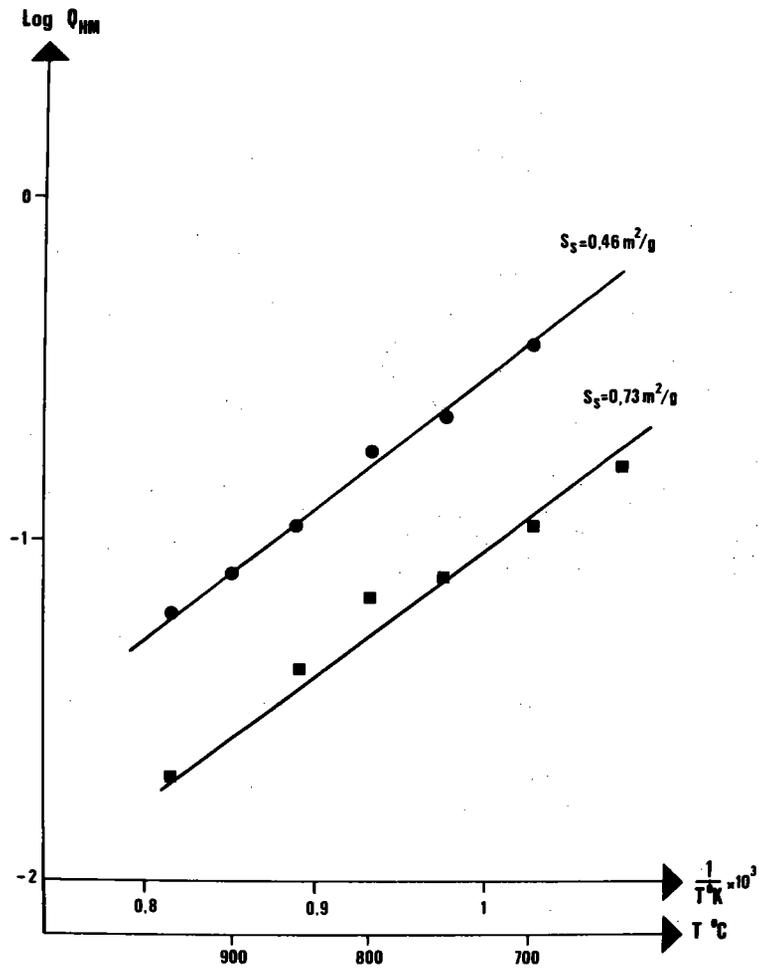


Figure 5.8. : Réaction hématite-magnétite au sein de la réaction double hématite-wüstite. Variation de $\text{Log } Q_{HM}$ en fonction de l'inverse de la température.

$$V_0 = \frac{h_{HM}}{mq_{HM}} (P_{H_2} - P_{H_2}^*)_{HM}^2 A \exp \left(\frac{-(\Delta E_{C_2} - \Delta E_Q)}{RT} \right)$$

soit encore

$$V_0 = K (P_{H_2} - P_{H_2}^*)_{HM}^2 \exp \left(\frac{-\Delta E_{C_{HM}}}{RT} \right) \quad (5.6.)$$

où $\Delta E_{C_{HM}}$ représente l'énergie d'activation de la réaction hématite-magnétite évoluant au sein de la réaction double. La valeur de ΔE_Q est déterminée à partir des pentes des droites de la figure 5.8. L'énergie d'activation de la réaction est alors :

$$\Delta E_{C_{HM}} = 32 - 17 = 15 \pm 1 \text{ k cal/mole.}$$

	$(P_{H_2} - P_{H_2})_{MW}^*$ $\times 10^2 \text{ atm}$	6	11.3	15.7	20.7	26	31	8.7	14	19	23
Surface spécifique	$V_0 \times 10^2 \text{ cm/s}$	2.3	5	8.33	10.3	12	1.5	1.15	2.68	3	3.85
4.6 m ² /g	$V_0' \times 10^2 \text{ cm/s}$	1.88	3.57	5	6.52	8.33	9.67	.47	7.6	1.03	1.25
	$Q_{MW} = \frac{V_0}{V_0'}$	1.22	1.4	1.66	1.58	1.44	1.54	2.45	3.52	2.91	3.08
0.73 m ² /g	$V_0 \times 10^2 \text{ cm/s}$	1.27	2	3.6	5	6.4	7.5	0.83	1.39	1.87	2.14
	$V_0' \times 10^2 \text{ cm/s}$.3	.56	.78	1.05	1.3	1.54	0.075	0.121	0.164	0.198
	$Q_{MW} = \frac{V_0}{V_0'}$	4.2	3.6	4.6	4.8	4.9	4.8	11	11.5	11.4	10.8
Température		900°C						700°C			

Tableau 5.4. : Variation du rapport Q_{MW} en fonction du potentiel réducteur au front réactionnel magnétite - wüstite.

V_0 = vitesse spécifique calculée au sein de la réaction double

V_0' = vitesse spécifique calculée à partir des résultats de la réaction simple magnétite - wüstite.

IV. INFLUENCE DU COUPLAGE SUR LA REACTION MAGNETITE - WUSTITE

4.1.- Influence de la pression partielle d'hydrogène

Les vitesses spécifiques expérimentales, déterminées à partir des mêmes courbes thermogravimétriques, sont directement proportionnelles au potentiel réducteur ($P_{H_2} - P_{H_2}^*$) (figure 5.9.). La réaction chimique est donc du premier ordre, comme dans le cas de la réaction simple.

Les valeurs du rapport Q_{MW} , calculées en fonction du potentiel réducteur à l'interface magnétite - wüstite, sont données dans le tableau 5.4. A partir de ce tableau nous pouvons remarquer que le rapport Q_{MW} est :

- indépendant du potentiel réducteur pour une surface spécifique et une température données;
- supérieur à 1. La réaction magnétite - wüstite est donc plus rapide au sein de la réaction double que lorsqu'elle évolue seule;
- tend vers 1 lorsque la température de réduction et la surface spécifique initiale augmentent.

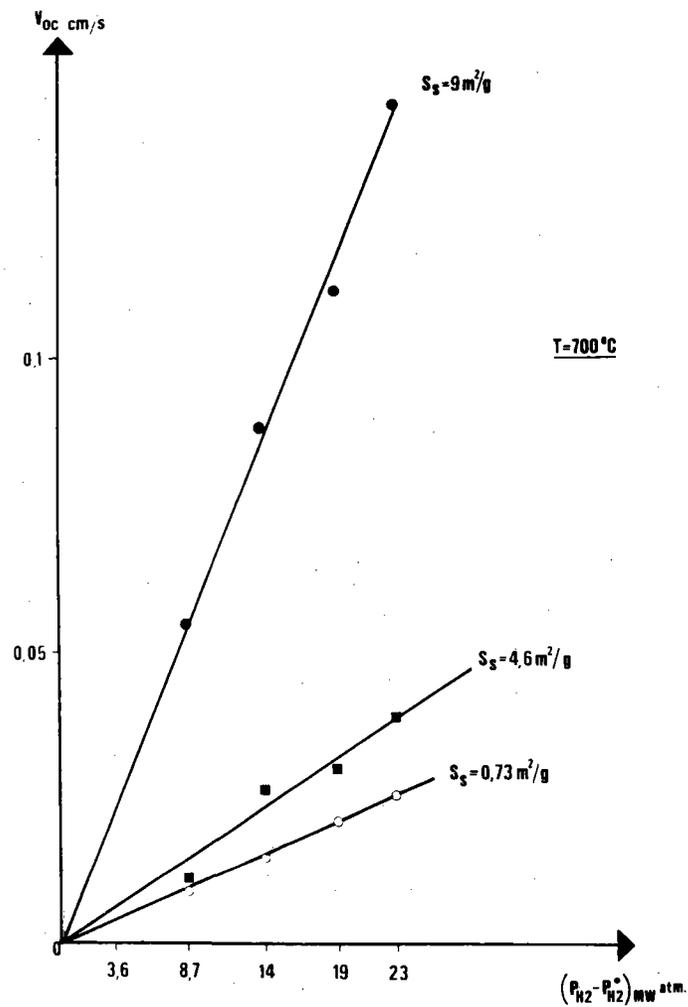
4.2.- Influence de la surface spécifique

La vitesse initiale expérimentale a été également calculée, pour des poudres de surfaces spécifiques différentes, lorsqu'elles sont réduites à une température constante. Les valeurs du rapport Q_{MW} ainsi que sa variation en fonction de la surface spécifique sont respectivement données dans le tableau 5.5. et la figure 5.10. Nous constatons que :

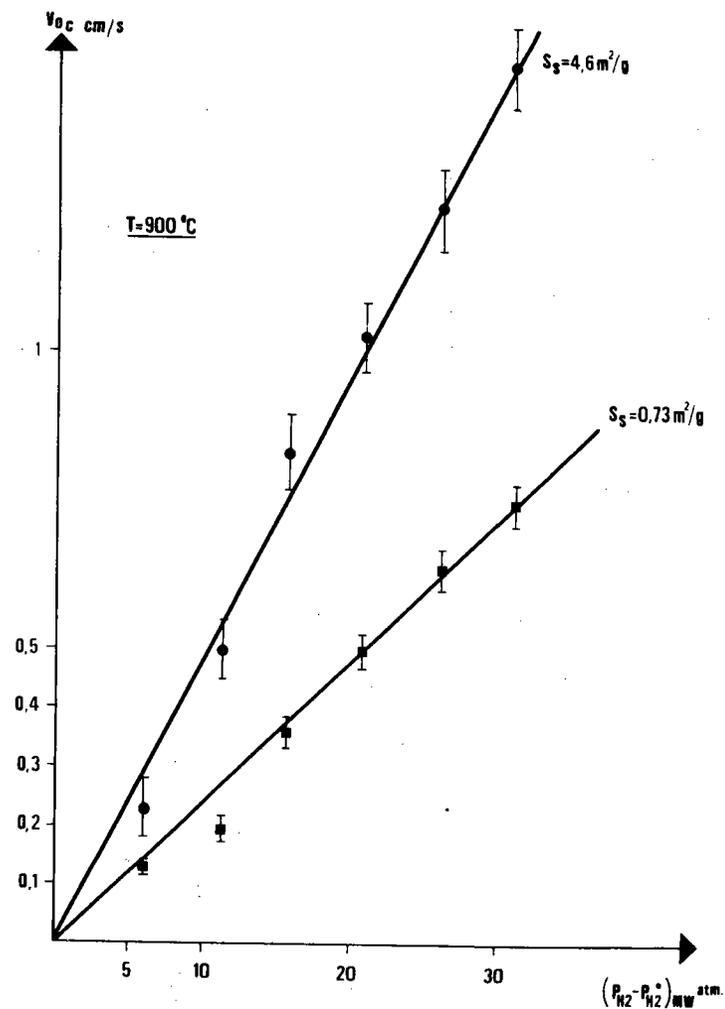
- le rapport diminue lorsque la température augmente. La vitesse de la réaction magnétite - wüstite au sein de la réaction double tend vers celle de la réaction simple;
- l'écart entre les vitesses augmente lorsque la surface spécifique initiale diminue. Ainsi, les grosses particules semblent davantage perturbées que les petites par le passage du front hématite - magnétite.

Surface spécifique m ² /g		0.33	0.73	4.6	5.1	5.6	9
T = 700°C (P _{H₂} - P _{H₂} [*]) _{MW} = 0.14 atm	V ₀ x 10 ² cm/s	0.86	1.39	2.68	4.68	6	8.8
	V ₀ ' x 10 ³ cm/s	0.55	1.21	7.6	8.45	9.8	15
	Q _{MW} = $\frac{V_0}{V_0'}$	15.6	11.5	3.52	5.5	6.1	5.9
T = 800°C (P _{H₂} - P _{H₂} [*]) _{MW} = 0.086 atm	V ₀ x 10 ² cm/s	0.79	1.25	3	3.75	4.28	6.7
	V ₀ ' x 10 ² cm/s	0.088	0.19	1.2	1.35	1.56	2.4
	Q _{MW} = $\frac{V_0}{V_0'}$	8.97	6.6	2.5	2.8	2.74	2.79
T = 900°C (P _{H₂} - P _{H₂} [*]) _{MW} = 0.207 atm	V ₀ x 10 ² cm/s	2.85	5	10.3	13.6	12	17
	V ₀ ' x 10 ² cm/s	0.47	1.05	6.52	7.14	8.3	12
	Q _{MW} = $\frac{V_0}{V_0'}$	6.05	4.8	1.58	1.9	1.45	1.42

Tableau 5.5. : Variation du rapport Q_{MW} en fonction de la surface spécifique.



(a)



(b)

Figure 5.9. : Réaction magnétite-wüstite au sein de la réaction double hématite-wüstite. Variation de la vitesse spécifique en fonction du potentiel réducteur $(P_{H_2} - P_{H_2}^*)_{MW}$.

(a) $T = 700^\circ C$

(b) $T = 900^\circ C$

4.3. Influence de la température

La durée de la réaction chimique magnétite - wüstite nous permet également de déterminer les valeurs de la constante cinétique k_{MW} à partir de la relation :

$$k_{MW} = \frac{R_0 \, m_{q_{MW}}}{(P_{H_2} - P_{H_2}^*)_{MW}} \cdot \frac{1}{(t_f)_c}_{MW} \quad (5.7.)$$

Le tableau 5.6. indique le mode de calcul de cette constante pour une surface spécifique et une température données. Le tableau 5.7. donne les valeurs de \bar{k}_{MW} en fonction de la température. La figure 5.11. montre que la variation de $\log \bar{k}_{MW}$ en fonction de $1/T$ suit une loi d'Arrhenius. Comme pour la réaction hématite - magnétite, les droites correspondant à des surfaces spécifiques de valeurs différentes sont parallèles entre elles. A partir de la pente de ces droites, nous pouvons calculer l'énergie d'activation de la réaction magnétite - wüstite lorsqu'elle évolue au sein de la réaction double hématite - magnétite - wüstite. Nous obtenons :

$$\Delta E_{c_{MW}} = 11.5 \pm 1 \text{ k cal/mole}$$

Remarque : Le potentiel réducteur à l'interface magnétite - wüstite est fonction de la pression partielle d'hydrogène à l'extérieur de la particule et de la température de réduction. Aussi nous n'avons pu tracer la variation du rapport Q_{MW} en fonction de la température pour un potentiel réducteur constant à l'interface réactionnel. Cependant, à partir de la figure 5.10., nous pouvons remarquer que pour une surface spécifique donnée, le rapport diminue lorsque la température augmente.

$T = 900^{\circ}\text{C}$ $S_s = 0.73 \text{ m}^2/\text{g}$	$(P_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2}^*)_{\text{MW}} \times 10^2 \text{ atm}$	6	11.3	15.7	20.7	26	31
	$(t f_c)_{\text{MW}}$	235	150	83	60	45	40
	$k_{\text{MW}} \times 10^{+7}$	1.24	1.03	1.34	1.40	1.49	1.41
	\bar{k}_{MW}	1.32×10^{-7}					

Tableau 5.6. : Calcul de la constante des vitesses \bar{k}_{MW} pour une température donnée.

T°C		650	700	750	800	850	900	950	1000
$\bar{k}_{\text{MW}} = 10^8$	$S_s = 4.6 \text{ m}^2/\text{g}$	1.316	1.58	2.3	2.55	3.65	4.61	6.25	6.56
	$S_s = 0.73 \text{ m}^2/\text{g}$		5.6	6.64	8.1	10.3	13.2	16	22.2

Tableau 5.7. : Variation de la constante \bar{k}_{MW} en fonction de la température.

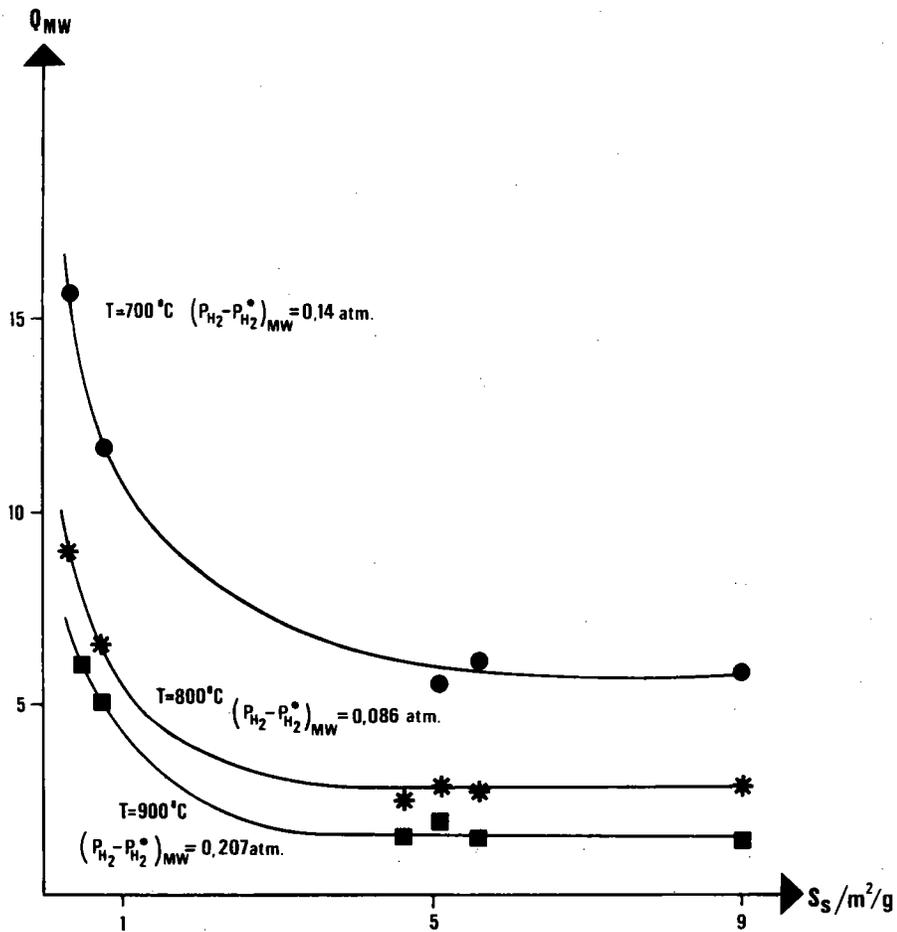


Figure 5.10. : Réaction magnétite-wüstite au sein de la réaction double hématite-wüstite. Variation du rapport Q_{MW} en fonction de la surface spécifique.

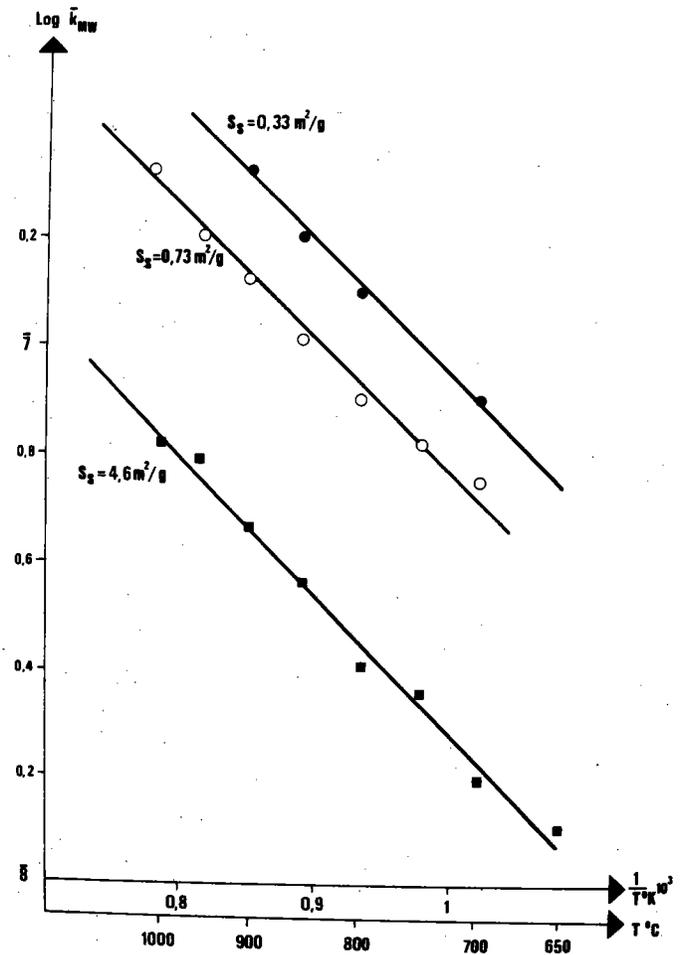


Figure 5.11. : Réaction magnétite-wüstite au sein de la réaction double hématite-wüstite. Variation de la constante de vitesse k_{MW} en fonction de l'inverse de la température.

V. DISCUSSION

Dans ce paragraphe, nous allons commenter les observations que nous avons faites au cours de la réaction double. Pour faciliter notre discussion nous avons regroupé dans le tableau 5.8. les résultats importants décrits précédemment.

	T ↗	Ss ↗	$(P_{H_2} - P_{H_2}^*)^2$		$(P_{H_2} - P_{H_2}^*)$		ΔE_c en k cal/mole	
			0,06	0,5	0,3	0,6	Seul	Double
$Q_{HM} < 1$	1 ↘	1 ↘	→				32	15
$Q_{MW} > 1 \approx 15$	15 ↘	1 ↘			→		22	11.5

Tableau 5.8. : Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux obtenus lors de la réaction hématite-magnétite-wüstite.

a) Lorsque les températures sont faibles et le rayon des particules grand, les réactions évoluent lentement. La vitesse de la réaction hématite - magnétite est sensiblement la même, qu'elle évolue seule ou non ($Q_{HM} \approx 1$). Dans ce cas, cette réaction n'est pas affectée par la réaction magnétite - wüstite et sa vitesse est proportionnelle au carré de la pression partielle d'hydrogène (Q_{HM} est constant). Ainsi, la concentration au front hématite - magnétite serait la même que la réaction évolue seule ou non. Cela indiquerait que le gaz réducteur a un accès aisé à l'interface réactionnel hématite - magnétite et que la couche de magnétite formée est perméable au gaz réducteur.

La vitesse de la réaction magnétite - wüstite, bien que lente (faible température) est beaucoup plus importante que celle observée lors de la réaction simple ($Q_{MW} \approx 15$). Cette augmentation de la vitesse est due soit à une réactivité plus grande, soit à une surface réactive plus importante de la magnétite. La couche de wüstite formée comme pour la réaction simple magnétite - wüstite permet au gaz d'atteindre l'interface réactionnel.

Nous pouvons donc supposer que la pression partielle au niveau de la réaction magnétite - wüstite est la même qu'à l'extérieur. Cette hypothèse est vérifiée d'une part par le fait que la vitesse spécifique $(Vc)_{MW}$ est proportionnelle au potentiel réducteur, et, d'autre part parce que la concentration au front hématite - magnétite est sensiblement la même que celle qui règne à l'extérieur. Dans ce cas les conditions expérimentales sont telles que l'ensemble de la couche de magnétite doit se réduire, le front réactionnel correspondant à la réaction magnétite - wüstite ne devrait pas exister. Cependant, tout se passe comme si la réduction avait lieu à un interface virtuel progressant à vitesse constante.

Nous avons montré qu'en régime chimique la vitesse est proportionnelle à la surface de l'interface réactionnel. Le fait que le rapport Q_{MW} soit supérieur à 1 indique que la surface réactionnelle de la magnétite est beaucoup plus importante que la surface déduite de l'interface virtuel. Cette constatation n'est pas étonnante puisque la zone de réaction s'étend à toute la couche de magnétite formée.

b) Lorsque la température est élevée, le phénomène observé est par contre différent, voire opposé. En effet dans ce cas la vitesse de la réaction magnétite - wüstite, qui a lieu au sein de la réaction double, tend vers celle de la réaction simple (Q_{MW} tend vers 1), tandis que la vitesse de la réaction hématite - magnétite est inférieure à celle prévue. La réaction magnétite - wüstite au sein de la réaction double évoluerait de la même manière que lorsqu'elle est seule. Dans ce cas la surface de l'interface réactionnel correspond à celle prise en considération dans notre modèle.

A ces températures élevées les vitesses de réaction sont grandes. Le ralentissement de la première réaction [$Q_{HM} < 1$] s'expliquerait alors par un appauvrissement en gaz réducteur à l'interface hématite - magnétite dû essentiellement à la consommation très élevée par la réaction magnétite - wüstite.

Aux températures élevées nous sommes donc en présence de deux interfaces, le premier disparaissant très rapidement. Par contre, aux basses températures, la première réaction a lieu à l'interface hématite - magnétite et la réaction magnétite - wüstite prend place dans toute la couche de magnétite formée.

c) Pour les températures intermédiaires, la zone réactionnelle de la deuxième réaction (magnétite - wüstite) diminue lorsque la température augmente pour tendre vers une interface à haute température (figure 5.12.). La vitesse de réduction peut être dans ce cas déduite de la vitesse de progression de l'interface réel hématite - magnétite et de celle d'un interface virtuel magnétite - wüstite représentant la zone de réduction magnétite - wüstite. Ceci explique la décroissance du rapport Q_{MW} . Cette zone, ainsi que le front hématite - magnétite, ont été effectivement observés lors de la réduction par l'oxyde de carbone de monocristaux d'hématite en wüstite /19/.

La variation de l'épaisseur de cette zone peut s'expliquer par la cinétique de réorganisation de la magnétite qui s'est formée après le passage du premier front réactionnel. En effet, lors de la réduction de monocristaux d'hématite, HEIZMANN /94/ a montré, en mesurant la "qualité épitaxiale" de la couche de magnétite issue de la réduction, que cette couche de magnétite se réorganise au cours du temps d'autant mieux que la température est élevée. En outre, des travaux sur la réduction et l'oxydation successives de monocristaux d'hématite, indiquent que la réactivité de l'hématite ou de la magnétite est directement liée à la qualité cristallographique de l'oxyde en cours de réaction.

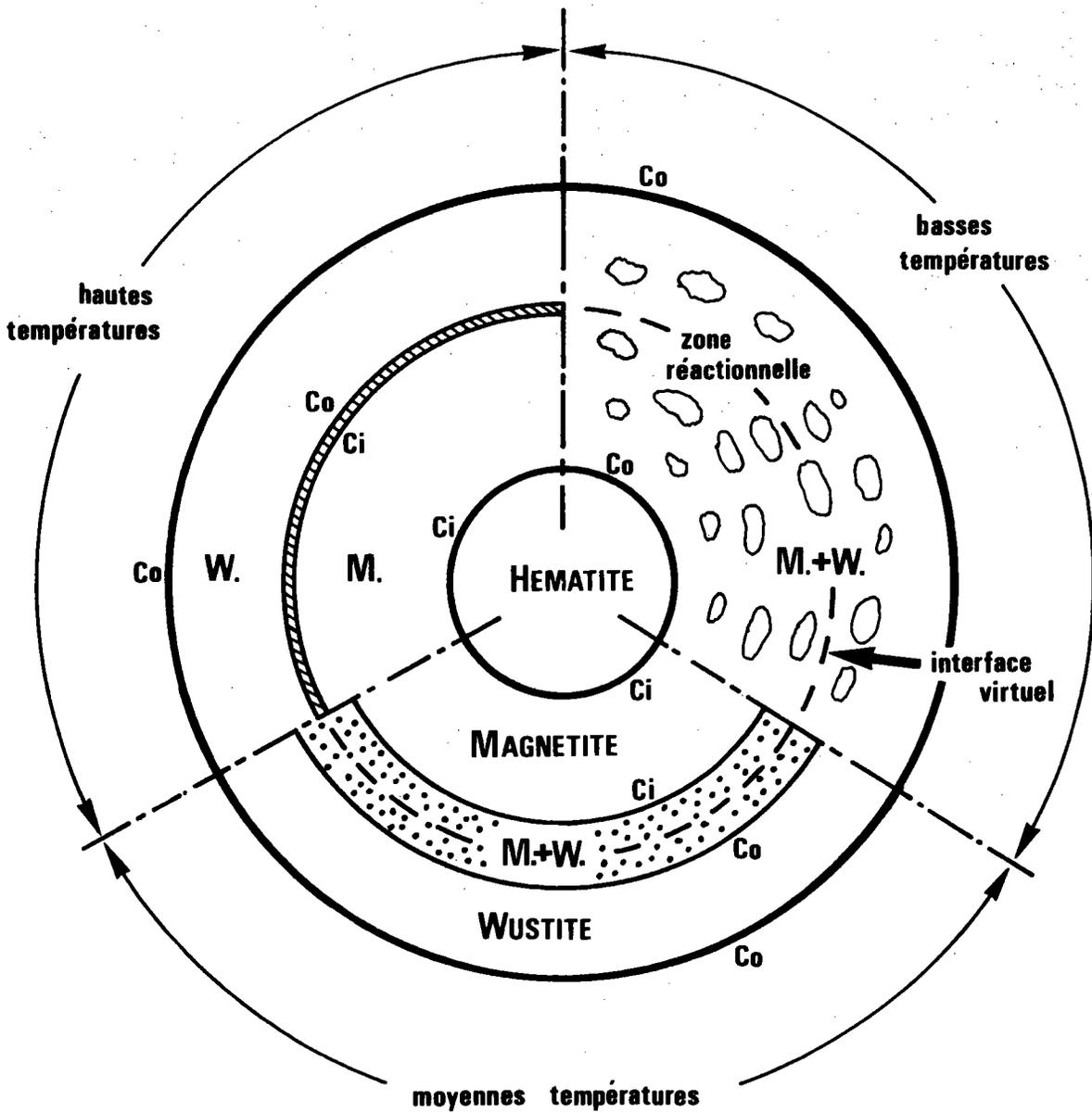


Figure 5.12. : Réaction double hématite-wüstite. Evolution en fonction de la température de la zone réactionnelle magnétite-wüstite.

CONCLUSION

Au cours de l'étude de la réaction double hématite - wüstite, nous avons pu étudier séparément les caractéristiques de chacune des réactions simples hématite - magnétite et magnétite - wüstite. La réaction hématite - magnétite a lieu à un interface bien défini, qui, en régime chimique, progresse à vitesse constante. Par contre, la réaction magnétite - wüstite a lieu dans une zone dont l'épaisseur est fonction des conditions expérimentales. Le modèle à deux interfaces distincts, que nous avons utilisé, décrit bien les phénomènes observés. Il en résulte donc que la zone réactionnelle magnétite - wüstite peut être assimilée à un interface virtuel progressant à vitesse constante.

Très récemment SASTRI /95/ en réduisant de l'hématite en fer à basse température ($T < 500^{\circ}\text{C}$) confirme notre modèle et indique que la cinétique est bien décrite à partir du triangle réactionnel, tant pour les oxydes purs que pour les minerais.

Ce modèle nous a permis de mettre en évidence l'influence mutuelle des deux réactions. La réaction hématite - magnétite perturbe l'édifice cristallin, accélérant ainsi la réaction magnétite - wüstite, et la grande vitesse de cette dernière ralentit la progression de la première réaction en l'étouffant.

CONCLUSION GENERALE

- CONCLUSION GENERALE -

Dans cette étude portant sur la réduction des oxydes de fer, nous avons établi un modèle réactionnel qui traduit bien, à partir de fronts réactionnels progressant à vitesse constante, la cinétique de réduction de grains d'oxyde de fer. Ce modèle permet, à partir de courbes expérimentales, de déterminer les constantes cinétiques réelles des réactions chimiques élémentaires évoluant au sein d'une réaction multiple. Les valeurs de ces constantes cinétiques déterminées expérimentalement sont, sans aucun doute, beaucoup plus proches de la réalité que celles obtenues par des méthodes d'essais et d'erreurs qui, compte tenu du nombre important de paramètres, risquent d'être très différentes des valeurs réelles.

La courbe représentant la pénétration relative s'inscrit toujours dans un triangle réactionnel dont l'un des sommets dépend de la réaction multiple considérée. Dans ce triangle, la position de cette courbe, qui dépend de la température, permet de déterminer les constantes cinétiques de chacune des réactions chimiques élémentaires. En outre, la position de cette courbe nous permet de savoir s'il existe un ou plusieurs interfaces en cours de réduction et si les réactions sont précédées ou non de temps d'incubation.

Ainsi grâce à ce modèle nous avons pu vérifier que les réactions élémentaires sont simultanées et non successives comme l'avaient suggéré certains auteurs.

Ce modèle a été particulièrement appliqué à la réaction double hématite-magnétite-wüstite pour laquelle ont été étudiées au préalable les réactions simples hématite-magnétite et magnétite-wüstite. Ceci nous a permis de comparer les cinétiques des réactions chimiques de chaque réduction élémentaire évoluant dans la réaction double aux cinétiques chimiques de ces mêmes réductions évoluant isolément. Ainsi nous avons montré que :

- la vitesse de progression du front hématite-magnétite est plus lente lorsque la réaction évolue avec la réaction magnétite-wüstite;
- la vitesse de progression du front magnétite-wüstite est par contre beaucoup plus rapide lorsque la réaction évolue avec la réaction hématite-magnétite.

La différence entre la vitesse de progression du front réactionnel magnétite-wüstite lorsque la réaction est seule, et la vitesse de progression de ce même front lorsque la réaction évolue au sein de la réaction hématite-magnétite-wüstite, s'amenuise lorsque la température de réduction augmente et que le rayon des particules diminue. Ceci s'explique par le fait qu'à basse température le réseau de la magnétite formée est fortement perturbé et que la réaction semble avoir lieu non plus à une interface mais dans une zone étendue. Par contre, aux températures élevées, le réseau cristallin de la magnétite se réorganise plus facilement et la réaction se fait sur une interface bien définie.

La réaction hématite-magnétite accélère la réaction magnétite-wüstite en perturbant le réseau cristallin. De ce fait, la réaction magnétite-wüstite, étant plus rapide au sein de la réaction double, consomme plus de gaz, ralentissant ainsi la progression de la réaction hématite-magnétite par "étouffement".

Lors de la réduction de l'hématite en wüstite, la réaction hématite-magnétite a toujours lieu à une interface bien définie, alors que la réaction magnétite-wüstite a lieu dans une zone réactionnelle dont l'épaisseur dépend des conditions expérimentales. Toutefois notre modèle à interfaces distincts décrit bien les phénomènes observés, et la zone réactionnelle magnétite-wüstite peut donc être assimilée à une interface virtuelle progressant en régime chimique à vitesse constante.

Le modèle que nous avons établi peut s'appliquer également aux autres réactions multiples rencontrées lors de la réduction des oxydes de fer et pour toutes réactions gaz-solide où apparaissent des produits intermédiaires. L'application de ce modèle nécessite de se placer dans des conditions expérimentales telles que les diffusions ne soient pas des processus limitatifs.

La prolongation de ce travail serait l'étude des réactions multiples lorsque celles-ci évoluent en régime mixte, afin de déterminer les constantes diffusionnelles propres à chacune des réactions élémentaires. Les constantes chimiques déduites du modèle présenté permettent d'aborder la cinétique de ces réactions multiples en connaissant préalablement une partie importante des paramètres qui régulent la cinétique de la réaction globale.

ANNEXE I

- CALCUL DE LA CONDUCTANCE DE DIFFUSION EXTERNE k_e -

I. CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION $D_{H_2 \rightarrow H_2O}$

II. CALCUL DU COEFFICIENT DE VISCOSITE

2.1.- Calcul de la viscosité d'un gaz

2.1.1.- *Viscosité de l'hydrogène*

2.1.2.- *Viscosité de la vapeur d'eau*

2.2.- Calcul de la viscosité d'un mélange gazeux

III. CALCUL DE LA MASSE MOLAIRE DU MELANGE $H_2 - H_2O$

IV. CALCUL DE LA VITESSE LINEAIRE

V. CALCUL DE LA CONDUCTANCE DE DIFFUSION EXTERNE k_e .

Pour un grain sphérique dans un écoulement stationnaire, la conductance de diffusion externe k_e est donnée par la relation (2.12), soit :

$$k_e = D^{2/3} \nu^{1/6} \left(\frac{u_m}{d_g} \right)^{1/2}$$

D = coefficient de diffusion dans la couche gazeuse en cm^2/s

$\nu = \frac{\mu}{\rho}$ = viscosité cinématique du fluide en stockes

μ = viscosité dynamique du fluide en poise

ρ = masse moléculaire du mélange g/cm^3

u_m = vitesse linéaire du gaz en cm/s

d_g = diamètre des grains en cm

k_e = conductance de diffusion externe en cm/s

I. CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION $D_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}}$

Le calcul du coefficient de diffusion du mélange gazeux dans la couche stagnante peut se ramener au calcul du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la vapeur d'eau.

Le coefficient de diffusion $D_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}}$ peut se calculer à partir de la loi proposée par L. ANDRUSSOW /96/ dont l'expression est donnée par

$$D_{ij} = \frac{7.92 \times 10^{-4} T^{1.78} (1 + (M_i + M_j)^{1/2})}{P (V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2 (M_i \times M_j)^{1/2}}$$

D_{ij} = coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j en cm^2/s

T = température en $^\circ\text{K}$

M_i, M_j = masses molaires des espèces gazeuses i et j en gr.

P = pression en atm.

V_i, V_j = volumes de l'atome de l'espèce i et de l'espèce j en Å^3

Si l'hydrogène est l'espèce i et la vapeur d'eau l'espèce j , les masses et les volumes atomiques sont respectivement :

$$M_{H_2} = 2 \quad V_{H_2} = 7.4$$

$$M_{H_2O} = 18 \quad V_{H_2O} = 14.8$$

La réduction se faisant dans une thermobalance, la pression totale est égale à 1 atm. La relation peut s'écrire :

$$D_{H_2 \rightarrow H_2O} = \frac{7,92 \cdot 10^{-4} (1 + \sqrt{2 + 18})}{(7,4^{1/3} + 14,8^{1/3})^2 \sqrt{2 \times 18}} T^{1,78} \quad \text{soit}$$

$$D_{H_2 \rightarrow H_2O} = 3,714 \cdot 10^{-5} T^{1,78}$$

Les valeurs des coefficients de diffusion, calculés à partir de cette relation, pour différentes températures, sont données dans le tableau A_{1.1} :

T°C	0	700	800	900	1000
$D_{H_2 \rightarrow H_2O}$ cm ² /s	0.805	7.74	9.21	10.8	12.48

Tableau A_{1.1} - Valeur du coefficient de diffusion $D_{H_2 \rightarrow H_2O}$

II. CALCUL DU COEFFICIENT DE VISCOSITE

2.1.- Calcul de la viscosité d'un gaz

La viscosité d'un gaz pur a été calculée à partir de la loi proposée par W. LICHT et D. STECHERT /97/ :

$$\mu = 6.30 \cdot 10^{-6} G \cdot f(\text{Tr})$$

G est une constante caractéristique de la substance définie par la relation :

$$G = \left(\frac{M^3 P_c^4}{T_c} \right)^{1/6}$$

f(Tr) est une fonction de la température réduite ($\text{Tr} = \frac{T}{T_c}$) indépendante de la substance, soit :

$$f(\text{Tr}) = \frac{(T/T_c)^{3/2}}{T/T_c + 0,8}$$

En tenant compte de ces expressions, la relation donnant la viscosité s'écrit :

$$\mu = 6,3 \times 10^{-6} \left[\frac{M^3 P_c^4}{T_c} \right]^{1/6} \times \frac{(T/T_c)^{3/2}}{(T/T_c + 0,81)}$$

μ = viscosité de l'espèce gazeuse en poise

T = température en °K

P_c = pression critique de l'espèce gazeuse en atm.

T_c = température critique de l'espèce gazeuse en °K

M = masse molaire

2.1.1.- Viscosité de l'hydrogène

Pour l'hydrogène, la masse molaire est égale à 2, les pressions et températures critiques étant respectivement égales à 12.8 atm et 34°K. La viscosité de l'hydrogène est alors calculée à partir de la relation :

$$\mu_{H_2} = 2,71 \times 10^{-5} \frac{(T/34)^{3/2}}{T/34 + 0,8}$$

Les valeurs de μ_{H_2} pour différentes températures sont indiquées dans le tableau A_{1.2}.

T°C	0	100	700	800	900	1000
$\mu_{H_2} \times 10^6$ poise	70	84	141	148	155	163

Tableau A_{1.2} - Viscosité de l'hydrogène

2.1.2.- Viscosité de la vapeur d'eau

La température critique de la vapeur d'eau est égale à 647 °K, sa pression critique est de 218,3 atm. La viscosité de la vapeur d'eau est calculée à partir de la relation :

$$\mu_{H_2O} = 3,3 \times 10^{-4} \frac{(T/647)^{3/2}}{T/647 + 0.8}$$

Le tableau A_{1.3} donne les valeurs de la viscosité pour différentes températures.

T°C	100	700	800	900	1000
$\mu_{H_2O} \times 10^6$ (poise)	105	264	286	308	329

Tableau A_{1.3} - Viscosité de la vapeur d'eau.

2.2.- Calcul de la viscosité d'un mélange gazeux

La viscosité d'un mélange constitué par deux espèces gazeuses a été calculée à partir de la relation de WILKE /98/ :

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + (Y_2/Y_1) \phi_{12}} + \frac{\mu_2}{1 + (Y_1/Y_2) \phi_{21}}$$

μ_m = viscosité du mélange gazeux en poise

$\mu_{1,2}$ = viscosité des espèces gazeuses 1,2

$Y_{1,2}$ = fraction molaire de l'espèce gazeuse 1,2

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + (\mu_1/\mu_2)^{1/2} \times (M_2/M_1)^{1/4} \right]^2}{2\sqrt{2} \left[1 + M_1/M_2 \right]^{1/2}}$$

$$\phi_{21} = \frac{\left[1 + (\mu_2/\mu_1)^{1/2} \times (M_1/M_2)^{1/4} \right]^2}{2\sqrt{2} \left[1 + M_2/M_1 \right]^{1/2}}$$

où M_1 et M_2 sont les masses molaires des espèces gazeuses 1 et 2.

Si l'hydrogène est l'espèce gazeuse notée 1 et la vapeur d'eau l'espèce gazeuse notée 2, les coefficients ϕ_{12} et ϕ_{21} s'écrivent :

$$\phi_{H_2/H_2O} = \frac{\left[1 + (\mu_{H_2}/\mu_{H_2O})^{1/2} \times 1,732 \right]^2}{2,98}$$

$$\phi_{H_2O/H_2} = \frac{\left[1 + (\mu_{H_2O}/\mu_{H_2})^{1/2} \times 0,577 \right]^2}{8,94}$$

Les valeurs de ces coefficients calculées pour les températures de réduction sont données dans le tableau A₁.4.

T°C	700	800	900	1000
$\mu_{H_2} \times 10^6$ poise	141	148	155	163
$\mu_{H_2O} \times 10^6$ poise	264	286	308	329
ϕ_{H_2/H_2O}	1.72	1.69	1.66	1.65
ϕ_{H_2O/H_2}	0.35	0.36	0.365	0.37

Tableau A₁.4 - Valeurs des coefficients ϕ_{H_2/H_2O} et ϕ_{H_2O/H_2} .

Connaissant les coefficients ϕ , nous pouvons calculer la valeur de la viscosité du mélange gazeux hydrogène - vapeur d'eau pour différentes compositions du mélange. Les résultats sont donnés dans le tableau A_{1.5}.

	y_{H_2}	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	
T°C	y_{H_2O}	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	$\bar{\mu}_m 10^4$ poise
700	$\mu_m \times 10^4$ poise	2,61	2,57	2,53	2,48	2,39	2,26	2,09	2,41
800	$\mu_m \times 10^4$ poise	2,81	2,77	2,72	2,65	2,55	2,41	2,21	2,59
900	$\mu_m \times 10^4$ poise	3,02	2,98	2,92	2,84	2,72	2,57	2,35	2,77
1000	$\mu_m \times 10^4$ poise	3,22	3,17	3,11	3,02	2,89	2,72	2,48	2,94

Tableau A_{1.5} - Valeur du coefficient de viscosité du mélange gazeux H₂/H₂O

III. CALCUL DE LA MASSE MOLAIRE DU MELANGE H₂ - H₂O

La masse molaire du mélange réducteur H₂ + H₂O peut être calculée à partir de la relation :

$$\rho_{H_2/H_2O} = \frac{T_0}{T_1 V_0} \left[\frac{x_{H_2}}{100} M_{H_2} + \frac{(1 - x_{H_2})}{100} M_{H_2O} \right]$$

ρ_{H_2/H_2O} = masse molaire du mélange gazeux H₂/H₂O en g/cm³

T₀ = température du zero absolu en °C

T₁ = température de travail en °C

x_{H₂} = quantité d'hydrogène contenu dans le mélange

M_{H₂} = masse molaire de l'hydrogène

M_{H₂O} = masse molaire de l'eau

Les valeurs de la masse molaire des différents mélanges gazeux utilisés sont donnés dans le tableau A₁.6.

x_{H_2} \ T°C	1	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0	
700	0.25	0.65	0.85	1.05	1.25	1.45	1.65	1.85	2.25	ρ_{H_2/H_2O} $\times 10^{+4}$ gr/cm ³
800	0.23	0.59	0.77	0.95	1.13	1.31	1.5	1.68	2.04	
900	0.21	0.54	0.71	0.87	1.04	1.2	1.37	1.58	1.87	
1000	0.19	0.5	0.65	0.8	0.96	1.11	1.26	1.41	1.72	

Tableau A₁.6 - Valeur de la masse molaire des mélanges réducteurs H + H₂O en fonction de la température.

IV. CALCUL DE LA VITESSE LINEAIRE

La vitesse linéaire d'écoulement du gaz dans un tuyau circulaire est calculée à partir de la relation :

$$u_m = \frac{4 \text{ Deb}}{\pi D^2}$$

u_m = vitesse linéaire d'écoulement en cm/s

Deb = débit du gaz en cm³/s

D = diamètre du tube en cm .

Le diamètre du tube laboratoire est égale à 2,5 cm. Le tableau A₁.7 donne les valeurs de u_m pour différents débits.

Débit l/h	50	100	150	200
u_m cm/s	2.83	5.66	8.45	11.32

Tableau A₁.7 - Valeurs de u_m pour différents débits gazeux.

V. CALCUL DE LA CONDUCTANCE DE DIFFUSION EXTERNE k_e

Tous les éléments entrant dans la relation (2.12) étant connus, nous pouvons calculer aisément la conductance k_e . Les valeurs calculées pour un diamètre moyen d'une particule égale à 10^{-5} cm, sont données dans le tableau A₁.8 pour les différentes températures de réduction et pour différents débits gazeux.

Tableau A₁.8 - Valeur de la constante de diffusion externe ke.

dg = 10 ⁻⁵ cm			% H ₂	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	ke x 10 ⁻³
			% H ₂ O	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	
T = 700°C D _{H₂} → H ₂ O = 7.74	u _m	2.83	kex10 ⁻³	2.53	2.45	2.39	2.34	2.28	2.24	2.20	2.35
		5.66		3.58	3.46	3.37	3.31	3.23	3.17	3.12	3.32
		8.49		4.38	4.24	4.13	4.05	3.96	3.88	3.81	4.06
		11.32		5.06	4.9	4.77	4.68	4.57	4.48	4.41	4.70
T = 800°C D _{H₂} → H ₂ O = 9.21	u _m	5.66	kex10 ⁻³	4.12	4	3.89	3.81	3.78	3.66	3.60	3.84
		8.49		4.50	4.36	4.25	4.16	4.07	4	3.93	4.18
		11.32		5.83	5.65	5.51	5.39	5.28	5.18	5.09	5.42
T = 900°C D _{H₂} → H ₂ O = 10.8	u _m	5.66	kex10 ⁻³	4.7	4.56	4.44	4.35	4.26	4.18	4.09	4.37
		8.49		5.13	4.98	4.85	4.74	4.65	4.57	4.47	4.77
		11.32		6.64	6.45	6.28	6.15	6.03	5.92	5.80	6.18
T = 1000°C D _{H₂} → H ₂ O = 12.48	u _m	5.66	kex10 ⁻³	5.29	5.14	5.01	4.9	4.81	4.72	4.64	4.93
		8.49		5.78	5.61	5.47	5.35	5.25	5.15	5.07	5.38
		11.32		7.48	7.27	7.09	6.93	6.80	6.68	6.57	6.97

ANNEXE II

DETERMINATION DES VOLUMES RELATIFS DES DIFFERENTS OXYDES
PRESENTS DANS UNE PARTICULE PARTIELLEMENT REDUITE

I. ETABLISSEMENT DES COURBES D'ETALONNAGE

II. APPLICATION AU MELANGE TERNAIRE WUSTITE - MAGNETITE - FER

2.1. Equations des mélanges

2.2. Vérification

L'intensité des raies diffractées sur un cliché DEBYE-SCHERRER est proportionnelle à la densité des plans réticulaires (h,k,l) en position de Bragg, donc à la quantité du produit diffractant quand l'échantillon est isotrope. Ainsi il est possible, à partir du cliché de diffraction d'un mélange de poudres de nature différente, de déterminer le volume respectif de chacune des phases en présence. Dans ce but, nous avons établi les courbes d'étalonnage de mélanges binaires magnétite-wüstite, wüstite-fer et fer-magnétite. Ces courbes sont ensuite utilisées pour déterminer la composition d'un mélange ternaire.

I. ETABLISSEMENT DES COURBES D'ETALONNAGE

Pour chaque mélange binaire, nous avons préparé une série d'échantillons contenant différents pourcentages de chaque composé. Sur chacun d'eux, nous avons fait un cliché Debye-Scherrer et mesuré, avec un photomètre, l'intensité des raies de chaque composé. Nous avons pris la raie [110] pour le fer, [200] pour la wüstite et [311] pour la magnétite. Pour chaque mélange binaire, nous avons tracé la variation du rapport de ces intensités en fonction du pourcentage d'une phase dans le mélange (figures A.2.1., A.2.2., 1.2.3.).

II. APPLICATION AU MELANGE TERNAIRE WUSTITE - MAGNETITE - FER

2.1.- Equations des mélanges

Soit x_1 , x_2 et x_3 les quantités relatives de fer, de wüstite et de magnétite contenues dans le mélange et tel que :

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (\text{A.2.1.})$$

Les courbes d'étalonnage des mélanges binaires permettent de déterminer le pourcentage de fer, par exemple, contenu dans le mélange ternaire. La quantité relative de fer par rapport aux phases fer-magnétite est :

$$\frac{x_1}{x_1+x_3} = b \quad (\text{A.2.2.})$$

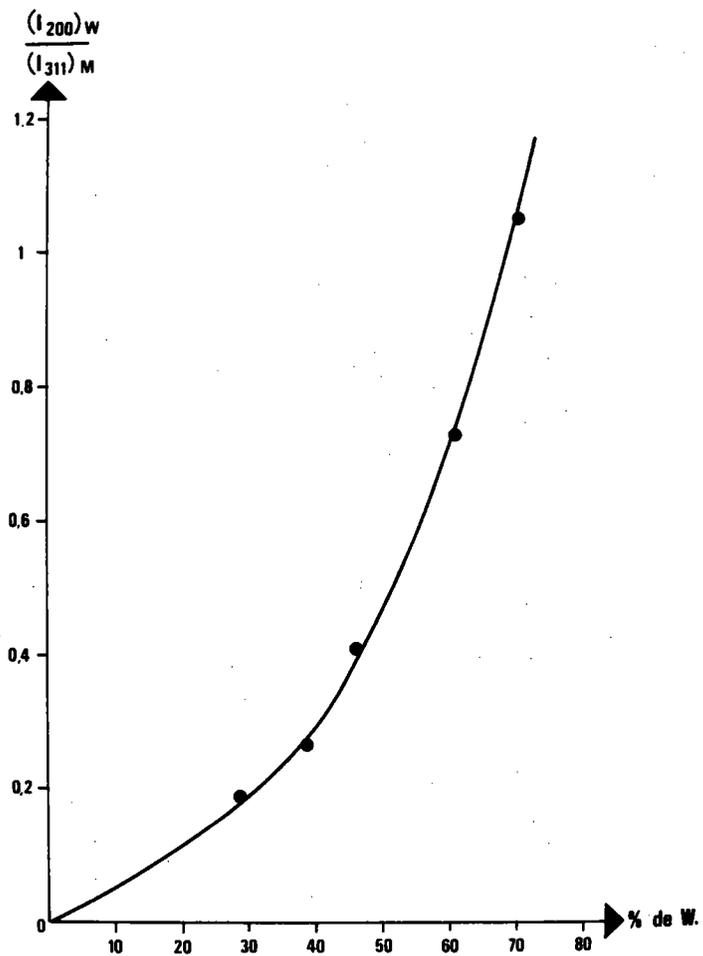


Figure A.2.1. : Courbe d'étalonnage du mélange magnétite-wüstite. Le rapport des intensités diffractées est tracé en fonction du pourcentage de wüstite présente dans le mélange.

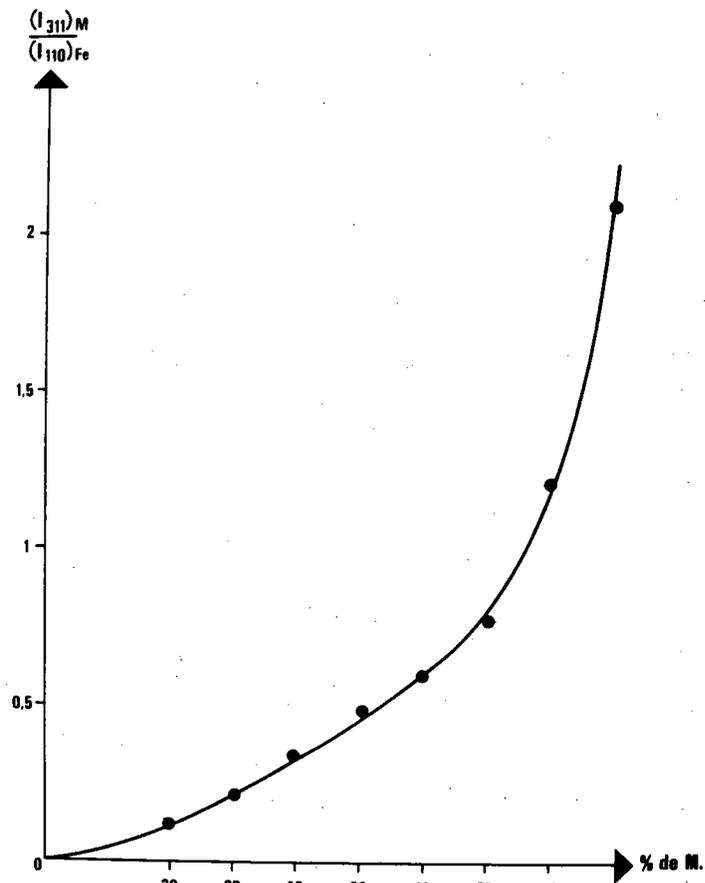


Figure A.2.2. : Courbe d'étalonnage du mélange magnétite-fer. Le rapport des intensités diffractées est tracé en fonction du pourcentage de magnétite présente dans le mélange.

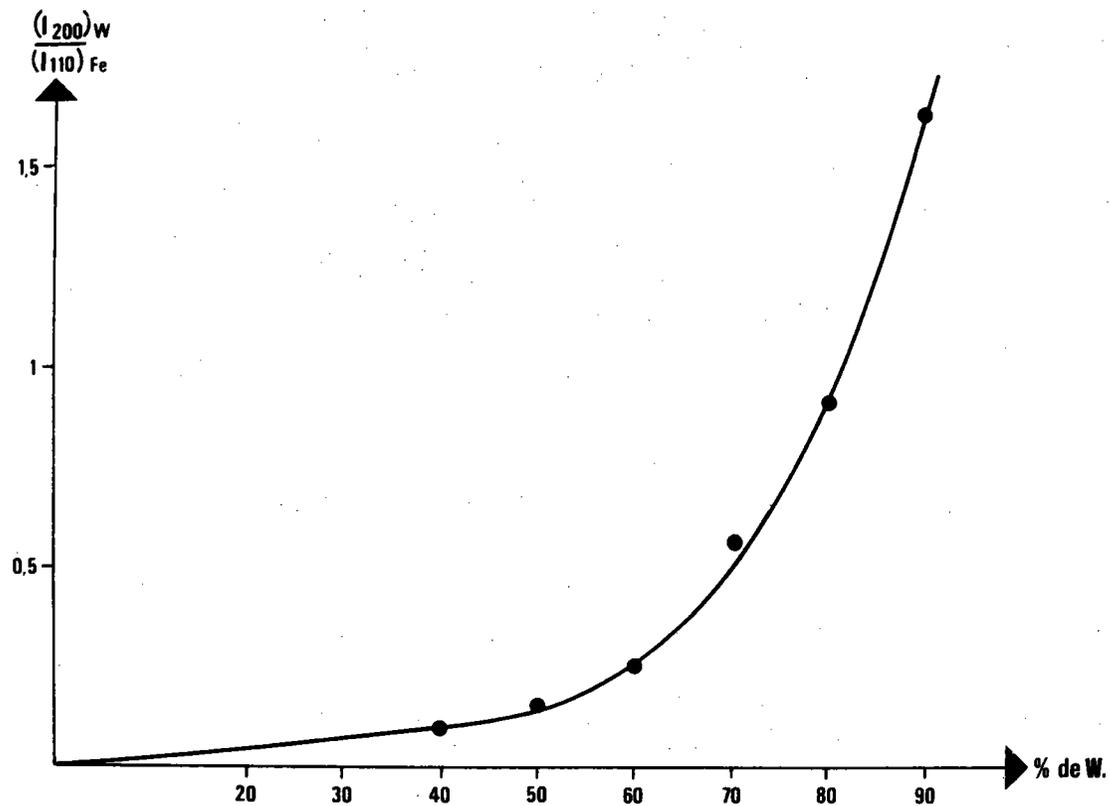


Figure A.2.3. : Courbe d'étalonnage du mélange wüstite-fer. Le rapport des intensités diffractées est tracé en fonction du pourcentage de wustite présente dans le mélange.

La quantité relative de fer par rapport aux phases fer-wüstite est :

$$\frac{x_1}{x_1+x_2} = a \quad (A.2.3.)$$

a et b sont des valeurs déduites des courbes d'étalonnages correspondantes. La résolution de ces trois équations donne les valeurs des quantités relatives de chaque phase présente dans le mélange ternaire. Soit :

$$x_1 = \frac{axb}{a(1-b)+b} \quad x_2 = \frac{b(1-a)}{a(1-b)+b} \quad x_3 = \frac{a(1-b)}{a(1-b)+b}$$

2.2.- Vérification

Pour vérifier ces expressions nous avons, à partir des clichés de diffraction de mélanges ternaires de composition connue, déterminé les quantités relatives des phases présentes dans le mélange (Tableau A.2.1.). Nous pouvons remarquer que ces quantités, ainsi évaluées, sont proches des quantités initiales contenues dans le mélange.

Remarque

Les valeurs des quantités relatives des phases, calculées à partir des courbes d'étalonnage magnétite-wüstite et magnétite-fer, pour les mêmes mélanges étalons, sont sensiblement les mêmes que celles calculées à partir des courbes d'étalonnages magnétite-fer et wüstite-fer (Tableau A.2.2.)

Composition des mélanges étalons	I (200) _W			a	I (311) _M		b	x ₁	x ₂	x ₃
	% fer (x ₁)	% wüstite (x ₂)	% magnétite (x ₃)		I (110) _{Fe}	I (110) _{Fe}				
1	10	10	80	0.3	0.38	1.98	0.11	9.	15	76
2	20	20	60	0.293	0.38	0.98	0.25	18	28	54
3	40	40	20	0.31	0.39	0.3	0.62	32	49	19

Tableau A.2.1. : Détermination des quantités relatives des phases en présence dans différents mélanges étalons à partir des courbes d'étalonnage wüstite-fer et magnétite-fer.

mélanges étalons	x ₁ % Fe	x ₂ % W	x ₃ % M
1	9	20	71
2	16	24	50
3	36	50	14

Tableau A.2.2. : Détermination des quantités relatives des phases en présence à partir des courbes d'étalonnage magnétite-fer et magnétite-wüstite.

LISTE DES SYMBOLES

- LISTE DES SYMBOLES -

B	constante de la réaction chimique
(B'_{ij})	vitesse de progression du front réactionnel de la réaction {ij}
D	coefficient de diffusion dans la couche gazeuse
ΔE_{c_1}	énergie d'activation de la réaction H - M lorsqu'elle est du premier ordre
ΔE_{c_2}	énergie d'activation de la réaction H - M lorsqu'elle est du deuxième ordre
$(\Delta E_c)_{ij}$	énergie d'activation de la réaction {ij}
P_{H_2}	pression partielle d'hydrogène à l'extérieur de la particule
$P_{H_2}^*$	pression partielle d'hydrogène à l'équilibre entre 2 oxydes intermédiaires
ΔP_{tot}	poids total d'oxygène à enlever
ΔP_r	poids d'oxygène restant à enlever au temps t
Q_{ij}	rapport de vitesse traduisant le couplage des réactions
R	constante des gaz parfaits
R_o	rayon initial de la particule
R_i	rayon de l'interface réactionnel

R_{ij}	rayon de l'interface réactionnel entre les solides i et j
S_s	surface spécifique
T	température
V_c	vitesse de la réaction chimique
V_{o_c}	vitesse spécifique initiale
V_{ij}	vitesse de progression du front ij
X_{ij}	$= \left(\frac{\Delta P_{tot}}{\Delta P_r} \right)_{ij}$
$1 - X_{ij}^{1/3}$	épaisseur relative de la couche réduite ou pénétration relative correspondant à la réaction {ij}
d_g	diamètre des grains
h_{HM}	constante de vitesse lorsque la réaction hématite-magnétite est du deuxième ordre
{i-j}	réaction élémentaire entre les solides i et j
k_{ij}	constante de vitesse de la réaction {i-j} lorsque les réactions sont du premier ordre
k_e	conductance de diffusion externe
m	masse de l'atome d'oxygène
q_{ij}	nombre d'atomes d'oxygène à enlever par unité de volume
$(t_{f_c})_{ij}$	temps final de la réaction {i-j} lorsqu'elle évolue en régime chimique

$t_2 = T_2 + T_3$	date à partir de laquelle la réaction wüstite-fer débute
u_m	vitesse linéaire d'écoulement du gaz
z_{ij}	épaisseur de la couche réduite lors de la réaction {i-j}
$\alpha = 1 - X_{ij}$	avancement de la réaction {i-j}
α_{ij}	coefficient dépendant de la perte d'oxygène propre à la réaction {i-j}
ν	viscosité cinématique du fluide
μ	viscosité dynamique du gaz
ρ	masse moléculaire du mélange
T_2	durée du temps d'incubation de la deuxième réaction
T_3	durée du temps d'incubation du fer sur la wüstite

BIBLIOGRAPHIE

- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

- /1/ TOKUDA M., YOSHIKOSHI M., OHTANI M.
Trans. ISIJ 13 (1973) 351
- /2/ DUTILLOY D., GHOSH P., RIST T.
Revue Métal. 61 (1964) 1044 . Revue Métal. 62 (1965) 15
- /3/ SASTRI V., VISWANATH R.P., VISWANATHAN B.
J. of Sc. et Indus. Rech. 40 (1981) 448
- /4/ KHANGAONKAR R.P., MISRA V.N.
J. of Sc. et Indus. Res. 35 (1976) 231
- /5/ HANSER P., BITSIANES G., JOSEPH T.
Trans AIME 19 (1960) 185
- /6/ Mc KEWAN W.
Trans AIME 218 (1960) 2
- /7/ EDSTROM J.
Jernk Ann. 141 (1957) 802
- /8/ WILHELEM P., ST. PIERRE G.
Trans. AIME 221 (1961) 1237
- /9/ SETH B.
J. of Iron Inst. (1969) 1104
- /10/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
Mém. Sci. Rev. Mét. 70 n° 9 (1973) 625
- /11/ SOHN H.Y.
7èmes Journées Internationales de Sidérurgie, Versailles,
vol. 3 (1978) 8

- /12/ MURAYAMA T., ONO Y., KAWAI Y.
Trans ISIJ 18 (1978) 579
- /13/ TRUSHENSKI S.P., KUN L., PHILBROOK W.
Metal trans. 5 (1974) 1149
- /14/ DELMON B.
Publication à paraître
- /15/ SWANN P., TIGHE P.
Metal trans. B 8 (1977) 479
- /16/ BURSILL L., WITHERS R.
J. of Appl. Cryst. 12 (1979) 287
- /17/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
J. of Appl. Cryst. 14 (1981) 270
- /18/ BOGDANDY L., ENGELL H.
"The reduction of iron ores".Springer Verlag (1971)
- /19/ BESSIERES A., BECKER P.
Mém. et Et. Sc. Rev. Métal. 77 (1980) 1021
- /20/ DELMON B.
Communication personnelle
- /21/ TURKDOGAN T., VINTERS S.
Metal Trans. 2 (1971) 3173
- /22/ DUPRE B., JEANNOT F., STEINMETZ P., GLEITZER Ch.
Congrès Inter. Haut-Fourneau, Arles (1980)
- /23/ TYLER R., WRIGHT J.
Trans. C of Inst.of Min. et Métal 88 (1978) C25
- /24/ WRIGHT J., TYLER R.
Trans AIME 264 (1978) 1776

- /25/ EZZ S., WILD R.
J. of Iron Steel (1960) 211
- /26/ JOSEPH T.
Trans. AIME 120 (1936) 72
- /27/ OLSSON R., Mc KEWAN W.
Metal Trans. 1 (1970) 1507
- /28/ SETH B., ROSS H.
Can. Met. Quart. 1 (1963) 15
- /29/ STRANGWAY P., ROSS H.
Can. Met. Quart. 4 (1965) 97
- /30/ VISWANATH R., VISWANATHAN B., SASTRI M.
Trans. Ind. Inst. Metal 30 (1977) 159
- /31/ GOUGEON M., MOUKASSI M., STEINMETZ P., DUPRE B., GLEITZER Ch.
Journées de cinétique hétérogène. Toulouse (1982)
- /32/ LEMAITRE J., DELANNAY F., VAN BERGE P.
J. of Mat. Sc. 17 (1982) 607
- /33/ BOLDYREV V.
An. Rev. Mater. Sci. 9 (1979) 465
- /34/ NABI G., LU W.K.
J. Iron Steel Inst. 211 (1973) 429
- /35/ OHTANI M., TOKUDA M., ONODA M., SASAKI A., MINE H.
Japon Soc. for prom. of Sc. 54 (1970) 1113
- /36/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BESSIERES J., BESSIERES A.
12è Congrès de l'Un. Int. de Cristallo. Ottawa (1981)
- /37/ BECKER P.
Thèse d'Etat 1978, Metz

- /38/ TAKAHASHI R., YAGI J., OMORI Y.
Trans ISIJ 14 (1974) 26
- /39/ WARNER N.
Trans AIME 230 (1964) 163
- /40/ SZEKELY J., EVANS J.
Trans. AIME 2 (1971) 1691
- /41/ SZEKELY J., EVANS J.
Trans. AIME 2 (1971) 1699
- /42/ PARK J.Y., LEVENSPIEL O.
Chem. Eng. Sci. 30 (1974) 1207
Chem. Eng. Sci. 32 (1974) 233
- /43/ DELMON B.
"Introduction à la cinétique hétérogène", publication de l'I.F.P. (1969)
- /44/ LU W.K.
Trans. Met. Soc. AIME 227 (1963) 203
- /45/ NABI G., LU W.K.
Ind. Eng. Chem. Fund. 13 (1974) 311
- /46/ LE GOFF P.
"Technique de l'ingénieur", Génie Chimique I (1965) J 1210
- /47/ Mc KEWAN W.
Trans. AIME 221 (1961) 140
- /48/ Mc KEWAN W.
Trans. AIME 224 (1962) 387
- /49/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
Mém. Sc. Rev. Mét. 69 (1972) 531

- /50/ BESSIERES A., BESSIERES J., HEIZMANN J.J., BARO R.
Mém. Sc. Rev. Mét. 73 (1976) 179
- /51/ EL RAHAIBY S.K., RAO Y.K.
Metal Trans. B 10B (1979) 257
- /52/ EL RAHAIBY S.K., RAO Y.K.
Trans ISIJ 20 (1980) 289
- /53/ LU W.K., BITSIANES G.
Trans AIME 236 (1966) 531. Can Met. Quart. 7 (1968) 3.
- /54/ BESSIERES A., HEIZMANN J.J., BESSIERES J., BARO R.
Mém. Sci. Rev. Métal. 74 (1977) 3
- /55/ EDSTROM J.
Jour. ISI 175 (1953) 289
- /56/ BOGDANDY L., SCHULZ H., STRANSKI I., WURZNER B.
B. Bunsenges 67 (1963) 958
- /57/ KAWASAKI E., SANSCRAINTE J., WALSH J.
A.I. Ch. E.J. 8 (1962) 48
- /58/ Mc KEWAN W.
"Kinetics of Reduction of Iron Ores", M.I.T. Press Cambridge (1965)
- /59/ THEMELIS N., GAUVIN W.
Trans AIME 221 (1961) 68
- /60/ QUETS J., WADSWORTH M., LEWIS J.
Trans. AIME 218 (1960) 545
- /61/ QUETS J., WADSWORTH M., LEWIS J.
Trans. AIME 221 (1961) 1186

- /62/ HEIZMANN J.J.
Thèse d'Etat n° A.O. 8.301 (1973)
- /63/ OLSON R., Mc KEWAN W.
Trans. AIME 236 (1966) 1518
- /64/ SETH B., TOSS H.
Trans. AIME 233 (1969) 180
- /65/ SPITZER R., MANNING F., PHILBROOK W.
Trans. AIME 233 (1966) 726
- /66/ SPITZER R., MANNING F., PHILBROOK W.
Trans. AIME 236 (1966) 1715
- /67/ TSAY T., RAY W., SZEKELY J.
J. AIC Chem. 22 (1976) 1064
- /68/ MURAYAMA T., ONO Y., KAWAI
Trans ISIJ 18 (1978) 581
- /69/ BRILL-EDWARDS H., DANIELL B., SAMUEL R.
J. ISI (1965) 361
- /70/ LU W.K.
7èmes Journées Int. de Sidérurgie, Versailles 3 (1978) 3
- /71/ BECKER P., BARO R.
J. Chim. Phys. 67 (1970) 195
- /72/ KUZENTSOV A.
Zhur Fiz. Klim 27 (1953) 1808
- /73/ HANSEN J., BITSIANES G., JOSEPH T.
Coke oven and raw mat. Conf. (1960) 185
- /74/ COLOMBO U., GAZZARRINI F., LANZAVECCHA
Mat. Sci. Ing. 2 (1967) 125

- /75/ NABI G., LU W.K.
Trans. AIME 242 (1968) 2471
- /76/ DOBOVISEK D., KOROUSIK B.
Rudarsks. Metal. Zbor 2 (1968) 127
- /77/ GABALLAH
Thèse d'Etat n° A.O. 12.918 (1976)
- /78/ YANAGIYA T., YAGI J., OMORI K.
Iron making and steel making 3 (1979) 93
- /79/ SRINIVASAN M., SHEASBY J.
Metal. Trans. B 12 B (1981) 178
- /80/ VISWANATH R., VISWANATHAN B., SASTRI V.
React. Kinetics et Cat. Let. 2 (1975) 51
- /81/ AL KAHTANY, RAO Y.
Iron Making and Steel Making 2 (1980) 49
- /82/ STRANGWAY P., ROSS H.
Trans. AIME 242 (1968) 1981
- /83/ LIEN H., EL MEHAIRY A., ROSS M.
J. ISI 209 (1971) 541
- /84/ ENGLISH B., ROBERTS D.
Inst. of Min. and Metal 87 (1978) C 113
- /85/ ULRICH K., BONNEN KAMP L., ENGELL H.
Arch. Eisenhüttenves 36 (1965) 611
- /86/ SZEKELY S., EVANS J.
Chem. Eng. Sci. 26 (1971) 1901

- /87/ FUNES F.
Thèse CNAM, Metz (1976)
- /88/ BESSIERES A.
Thèse d'Etat
- /89/ Mc KEWAN W.
Trans. AIME 212 (1958) 91
- /90/ VISWANATH R., VISWANATHAN B., SASTRI V.
Trans. J.I.M. 18 (1977) 149
- /91/ EL MOUJAID, RIST A.
Communication personnelle.
- /92/ VISWANATHAN B., VISWANATH R, SASTRI V.
Trans. Ind. Met. 32 (1979) 313
- /93/ RIST A., BONNIVARD G.
Rev. Met. 60 (1963) 23
- /94/ HEIZMANN J.J., BECKER P., BARO R.
Mém. Sc. Rev. Métal. 72 (1975) 285
- /95/ SASTRI V., VISWANATH R., VISWANATHAN B.
J. Hydrogen Energy 7 (1982) 951
- /96/ ANDRUSSOW L.
Z. Elect. Phy. Chem. 55 (1950) 566
- /97/ LICHT W., STECHERT D.
J. Phys. Chem. 48 (1944) 23
- /98/ WILKE C.
J. Chem. Phys. 18 (1950) 517

Une partie de ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

/99/ J. BESSIERES, A. BESSIERES, J.J. HEIZMANN
Mém. Sci. Rev. Métal. 75 (1978) 691

/100/ J. BESSIERES, A. BESSIERES, J.J. HEIZMANN
Int. Jour. Hydrogène Energie 5 (1980) 685

/101/ J. BESSIERES, A. BESSIERES, J.J. HEIZMANN
Rev. Sci. et Mém. Métal. 78 (1981) 93

/102/ J. BESSIERES, P. BECKER, A. BESSIERES, J.J. HEIZMANN
Rev. Sci. et Mém. Métal. 79 (1982) 41.